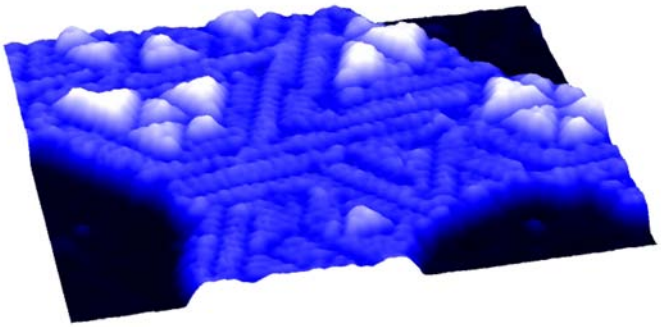
Dynamik von CO und D_2O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse



im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Michael Mehlhorn

Juli 2005

Titelbild: RTM-Bild eines facettierten Eisclusters mit pyramidalen Inseln auf Cu(111) in 3D-Ansicht ($30\,\mathrm{nm}\times40\,\mathrm{nm}$,1.7 V, 1.4 pA)

Erstgutachter: Prof. Dr. K.-H. Rieder
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Wolf

Abstract

In this thesis the concept and the experimental realisation of a combined **fs-laser low temperature scanning tunneling microscope** for investigations of dynamics in molecule-metal-systems on atomic scale is presented. With the highly reproducible focusing of the laserspot under the tunneling tip it is possible to analyse reaction rates and therefore to understand the underlying reaction paths.
The capability of this combination is demonstrated on the system **CO/Cu(111)**. Diffusion, dimer formation, and desorption are induced with fs-laser pulses . The diffusion is mediated through non-thermalized and thermalized electrons. In the electronic friction model this results in a diffusion barrier of (96±3)meV. The formation of dimers is also electron mediated and represents a basic step of a chemical reaction on surfaces, namely the adsorption of reactants on adjacent lattice sites. With the desorption of molecules from the edge of close packed CO-islands a dependence on the local environment could be directly identified for the first time.
Due to the high stability of the scanning tunneling microscope with tunneling currents in the low pA range the study of extremely sensitive molecule-metal-systems such as **D_2O on Cu(111)** is possible. In particular, different metastable structures occurring during thermally activated transition from amorphous to crystalline ice are investigated. The starting point are amorphous three dimensional ice clusters. Heating removes the pores from the clusters before the molecules are then rearranged in a hexagonal lattice. The amorphous solid water (ASW) as well as the resulting buckled hexagonal ice bilayers are imaged in real space for the first time. A further annealing of the bilayers results in faceted crystalline surface, on which pyramidal island are stabilized at higher temperatures. The thermodynamically most stable structures are nano-crystallites, which appear at the beginning of desorption.
The **dissociation of D_2O molecules in crystalline ice clusters on Cu(111)** is investigated as an example for a surfaces reaction induced by electrons from the tunneling tip. Two processes could be separated. The first is the dissociation of single water molecules in the cluster surface by electron attachment. The second process is the dissociation at the interface between dissociated and crystalline regions. This process is also mediated by electron injection into the conduction band.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird das Konzept und die experimentelle Umsetzung einer neuartigen **Kombination aus Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop und fs-Lasersystem** zur quantitativen Untersuchung der Dynamik an Molekül-Metall-Systemen auf atomarer Skala vorgestellt. Die sehr gut reproduzierbare Einkoppelung des fs-Lasers unter die Tunnelspitze erlaubt über die Auswertung von Reaktionsraten die Bestimmung von Anregungspfaden der durch fs-Laserpulse induzierten Oberflächenprozesse.
Am System **CO/Cu(111)** wird das Potential der aufgebauten Anlage demonstriert. Die Anregung mit fs-Laserpulsen führt zur Diffusion, Dimerbildung und Desorption der CO-Moleküle. Für die Diffusion werden zwei rein elektronische Anregungspfade gefunden: zum einen die Anregung über nicht-thermalisierte, direkt erzeugte Elektronen und zum anderen die Anregung über thermalisierte Elektronen. Die Modellierung der Anregung mittels Elektronischer Reibung ergibt eine Diffusionsbarriere von (96±3)meV. Die Bildung thermisch instabiler Dimere wird ebenfalls über eine elektronische Anregung vermittelt und stellt einen essentiellen Schritt einer chemischen Oberflächenreaktion dar, nämlich die Adsorption der Reaktanden auf direkt benachbarte Gitterplätze. Mit der Desorption von den Rändern dichtgepackter CO-Inseln wird erstmals direkt eine Adsorbatplatzabhängigkeit eines fs-laserangeregten Oberflächenprozesses beobachtet.
Die hohe Stabilität des RTM bis zu Tunnelströmen im sub-pA-Bereich erlaubt die Untersuchung von extrem empfindlichen Systemen, wie **D_2O/Cu(111)**. Untersucht wurden thermisch erzeugte Strukturen wie sie beim Übergang von amorphem zu kristallinem Eis entstehen. Ausgangspunkt sind poröse dreidimensionale amorphe Eiscluster. Das Heizen führt zum Schließen der Poren und zur Ordnung der Moleküle in ein hexagonales Gitter. Dabei werden die Phase ASW (Amorphous Solid Water) und die vertikal relaxierte Eisdoppellage erstmalig im Realraum abgebildet. Das Ausheilen der Kristallisierungsprozesse führt zu einer facettierten Oberfläche der Cluster auf denen sich bei höheren Temperaturen dreiseitige pyramidale Inseln stabilisieren. Die thermodynamisch stabilste Form sind 2.5 nm hohe Eiskristallite, die sich am Beginn der Desorption bilden.
Als Beispiel einer durch Tunnelelektronen induzierten Oberflächenreaktion wurde die **Dissoziation von D_2O-Molekülen in kristallinen Eisclustern auf Cu(111)** untersucht. Dabei werden zwei Prozesse separiert: Die Dissoziation einzelner Wassermoleküle an der Clusteroberfläche durch Elektronenanlagerung und die Dissoziation an der Grenzfläche zwischen dissoziierten und kristallinen Bereichen, die ebenfalls durch Injektion von Elektronen ins Leitungsband vermittelt wird.

Inhaltsverzeichnis

Abstract **iii**

Kurzfassung **v**

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **3**
2.1 Rastertunnelmikroskopie . . . 3
2.1.1 RTM-Theorie . . . 4
2.1.2 Spektroskopie . . . 7
2.1.3 Elektroneninduzierte Manipulation . . . 8
2.2 Photochemie mit fs-Laserpulsen . . . 9
2.2.1 Anregung des Substrates . . . 10
2.2.2 Adsorbatankopplung . . . 17
2.2.3 Adsorbatanregung durch nicht-thermalisierte Elektronen . . . 20
2.3 Elektroneninduzierte Prozesse mit Ortsauflösung . . . 21

3 Aufbau der Meßapparatur **25**
3.1 UHV-System . . . 25
3.1.1 Heliumbadkryostat . . . 30
3.1.2 RTM-Kopf . . . 32
3.1.3 Meßelektronik . . . 35
3.1.4 Entkopplung von äußeren Störquellen . . . 36
3.1.5 Schwingungsverhalten des RTM . . . 37
3.2 Optischer Aufbau . . . 40
3.3 Lasereinkopplung in das RTM . . . 43
3.3.1 Verbindung der Systeme und Einkopplung des Lasers ins Vakuum . 43
3.3.2 Optikringkonzept . . . 44
3.3.3 Bestimmung der Fokuslage . . . 47
3.3.4 Bestimmung der Fokusgröße . . . 49
3.4 Leistungsmerkmale der Anlage . . . 51

4 Eigenschaften und Präparation der untersuchten Systeme 55
4.1 Das Cu(111)-Substrat . . . 55
4.2 Wasser und Eis auf Metalloberflächen . . . 56
4.2.1 Das Wassermolekül . . . 56
4.2.2 Die Struktur von Eis . . . 57
4.2.3 Wasserdoppellagen auf hexagonalen Metalloberflächen . . . 61
4.2.4 Unterschiede zwischen H_2O und D_2O . . . 62
4.3 Kohlenmonoxid auf Cu(111) . . . 63
4.4 Probenpräparation . . . 64

5 Der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis auf Cu(111) 67
5.1 Amorphes Eis . . . 68
5.2 Kristallisierung durch Heizen . . . 71
5.2.1 Heizen bis zur Desorption - Überblick . . . 72
5.2.2 Heizen auf 125 K - Amorphous Solid Water . . . 74
5.2.3 Beginn der Kristallisierung . . . 76
5.2.4 Facettierung der Eisoberfläche . . . 79
5.2.5 Pyramidale Inseln . . . 85
5.2.6 Bildung von Eiskristalliten . . . 87
5.3 Zusammenfassung . . . 90

6 Elektroneninduzierte Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern 95
6.1 Anregung durch direkte Injektion ins Leitungsband . . . 96
6.2 Dissoziierte und kristalline Bereiche . . . 99
6.3 Modell der elektroneninduzierten Dissoziation . . . 103
6.4 Zusammenfassung . . . 104

7 Laserinduzierte Oberflächenprozesse von CO auf Cu(111) 107
7.1 Überblick . . . 108
7.2 Diffusion . . . 112
7.2.1 Ermittlung der Sprungrate von Einzelmolekülen . . . 112
7.2.2 Modellierung der Diffusion . . . 116
7.3 Dimerbildung und Desorption . . . 119
7.3.1 Dimerbildung . . . 119
7.3.2 Desorption . . . 121
7.4 Zusammenfassung . . . 121

Zusammenfassung und Ausblick 123

A Ergänzungen 125
A.1 Erzeugung kurzer Pulse und Frequenzvervielfachung . . . 125
A.2 Herleitung der Sprungrate für Einzelsprünge . . . 127

Literaturverzeichnis **129**

Abkürzungen **139**

Akademischer Lebenslauf **141**

Publikationen **143**

Danksagung **145**

Kapitel 1

Einleitung

Eines der großen Ziele der Oberflächenphysik ist das Verständnis elementarer Mechanismen, die während Oberflächenprozessen ablaufen. Von hoher wissenschaftlicher Relevanz sind diese Mechanismen in Bereichen wie Wachstum, Katalyse, Nanostrukturierung, Biologie, Biochemie, um nur einige zu nennen. Nur mit der Kenntnis der Elementarschritte ist eine Erweiterung auf komplexere Prozesse denkbar, die einen Weg zu konkreten Anwendungen ebnen.
Für ein Verständnis von Oberflächenprozessen wie Diffusion, Dissoziation, Agregatbildung und Desorption ist meist eine Ortsauflösung extrem hilfreich, wie sie nur mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) möglich ist. Mit dem RTM lassen sich mithilfe der elektroneninduzierten Manipulation aber auch Oberflächenprozesse auslösen und untersuchen [1, 2]. Eine andere viel verwendete Methode der Anregung einer Oberflächenreaktion ist der Einsatz von fs-Laserpulsen. Die Anwendung von fs-Laserpulsen zur Untersuchung von ultraschnellen Elektronentransfermechanismen ist seit den ersten Desorptionsexperimenten vor 15 Jahren in der Photochemie fest etabliert und hat sich zu einem weiten Forschungsfeld entwickelt [1, 3–5]. Durch die kurzen Pulse kommt es bei der Substratanregung zu einer klaren zeitlichen Trennung der maximalen elektronischen Anregungsdichten vom Heizen des Gitters. Die dadurch erzielten hohen Elektronentemperaturen führen zu einer effizienten elektroneninduzierten Adsorbatanregung und damit zu ähnlichen Prozessen wie bei der elektroneninduzierten Manipulation mit dem RTM. Bei der Interpretation der durch fs-Laserpulse ausgelösten Oberflächenreaktionen, die sich meist auf die Auswertung von Desorptionsraten bezieht, fehlt das Wissen darüber, welche Reaktionsschritte auf der Oberfläche vor der Desorption abgelaufen sind und unter welchen Voraussetzungen hinsichtlich der direkten Nachbarschaft der Reaktanden dies geschehen ist. Zwar ist es in jüngster Zeit am System O/Pt(111) gelungen durch fs-Laserpulse induzierte Diffusion mit rein optischen Methoden zu untersuchen [6, 7], aber auch hier wird wieder über eine Vielzahl von Einzelereignissen gemittelt, ohne klar zwischen Einzelmolekülen und Molekülgruppen unterscheiden zu können. Der einzige Weg, diese Prozesse zu separieren und deren Mechanismen zu verstehen, ist die Kombination der fs-Laseranregung mit einer Realraummethode. Die mit der höchsten Ortsauflösung ist die Rastertunnelmikroskopie. Die Verbindung der fs-Laseranregung mit der Rastertunnelmikroskopie eröffnet

den Zugang zu einzelnen Zwischenschritten einer durch fs-Laserpulse induzierten Oberflächenreaktion. Insbesondere kann die wichtige Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz und von der Umgebung der Reaktanden (Defekte, Koadsorbate) untersucht und verstanden werden. Die bislang einzige erfolgreiche Kombination dieser beiden Methoden ist Bartels et al. [8] im Jahr 2004 gelungen. Die Autoren zeigten am Beispiel der Diffusion und Desorption von CO/Cu(110) *qualitativ* die Möglichkeit auf, durch fs-Laserpulse induzierte Oberflächenprozesse abzubilden. Allerdings war es in diesem Aufbau nicht möglich, die Anregungspfade *quantitativ* zu verifizieren.
Das Ziel dieser Doktorarbeit ist es, eine Kombination beider Methoden zu realisieren, mit der quantitative Untersuchungen von Reaktionsraten und dadurch Rückschlüsse auf die Anregungspfade möglich sind. Zum Erreichen dieses Ziels ist deshalb ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (RTM) mit der Möglichkeit der fs-Lasereinkopplung konzipiert und aufgebaut worden. Untersuchungen am System CO/Cu(111) zeigen, daß das kombinierte fs-Laser Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop tatsächlich quantitative Untersuchungen ermöglicht.
Die für die Kombination mit dem Lasersystem notwendige hohe Stabilität des Rastertunnelmikroskops macht außerdem die Untersuchung von extrem empfindlichen Systemen wie Multilageneis auf Edelmetalloberflächen möglich. Trotz des großen Forschungsfeldes von Eis auf Oberflächen [9] gibt es bisher nur sehr wenige Realraumuntersuchungen von kristallinem Eis [10–13], da wegen der schwachen Bindungen bereits Tunnelströme von wenigen 10 pA bei Spannungen von wenigen 100 mV zu Veränderungen der Eisstrukturen führen. So ist die viel diskutierte Eisdoppellage bisher ein Modell ohne Kenntnisse der genauen Struktur im Realraum. In dieser Arbeit wird deshalb der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis (D_2O) auf Cu(111) umfassend untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei vor allem in den strukturellen Unterschieden, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen ergeben.
Als Beispiel einer durch Tunnelelektronen induzierten Reaktion wird Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Clustern untersucht. Da die Anregung durch Elektronenanlagerung, d. h. über eine elektronisch angeregte Energiehyperfläche erfolgt, werden Vergleiche mit der Anregung durch heiße Substratelektronen möglich, die durch fs-Laserpulse erzeugt wurden. Solche Systeme können somit zum Verständnis von Transfermechanismen beitragen.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut. In Kapitel 2 wird in die für das physikalische Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen eingführt. Es umfaßt die Behandlung der Rastertunnelmikroskopie, die fs-Laseranregung des Molekül-Metall-Systems und die Erläuterung der Kombination beider Methoden. Im Anschluß daran wird in Kapitel 3 die experimentelle Umsetzung der Kombination aus Tieftemperatur-RTM und fs-Lasersystem beschrieben. Nach der Vorstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme in Kapitel 4 folgt die umfassende Untersuchung des Übergangs von amorphem zu kristallinem Eis auf Cu(111) in Kapitel 5, die elektroneninduzierte Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern in Kapitel 6 und fs-laserinduzierte Oberflächenprozesse von CO/Cu(111) in Kapitel 7.

Kapitel 2

Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die physikalischen Grundlagen erläutert, die für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Im ersten Abschnitt wird die Rastertunnelmikroskopie behandelt. Angefangen mit einer phänomenologischen Beschreibung des Tunneleffektes sowie der technischen Ausführung werden theoretische Ansätze aufgezeigt, wie sie für die Untersuchung von Molekülen auf Metalloberflächen benutzt werden. Außerdem werden spektroskopische Möglichkeiten zur Untersuchung der elektronischen Struktur sowie zur Schwingungsuntersuchung von Einzelmolekülen vorgestellt. Abschließend wird die gezielte elektroneninduzierte Manipulation von Einzelmolekülen erläutert.
Im zweiten Abschnitt wird die Laseranregung des Metallsubstrates und die Ankopplung an Adsorbate vorgestellt. Im Rahmen des Zweitemperaturmodells zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung von Elektronen- und Phononentemperatur nach fs-Laseranregung, wird die Kopplung an das Wärmebad von Adsorbatschwingungen beschrieben, aus der sich die mit Hilfe des Rastertunnelmikroskopes bestimmte Reaktionsausbeute modellieren läßt. Wegen der tiefen Temperaturen mußten dafür üblicherweise verwendete Näherungen aufgegeben werden. Außerdem wird der Einfuß nicht-thermalisierter Elektronen und die Auswirkungen von Elektronentransport diskutiert.
Im letzten Abschnitt wird die Idee der Kombination beider Methoden erläutert.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Grundlage der Rastertunnelmikroskopie ist das quantenmechanische Tunneln von Elektronen durch das Vakuum zwischen zwei dicht beieinanderliegenden Elektroden. Eine Ortsauflösung auf atomarer Skala wird erreicht, wenn eine der Elektroden zu einer Spitze geformt idealerweise nur ein Atom am Ende trägt. Diese Spitze wird nun bis auf wenige Zehntel Nanometer an die andere Elektrode, die zu untersuchenden Probe, herangeführt. Die elektronischen Wellenfunktionen von Spitze und Probe, die im ungestörten Fall exponentiell ins Vakuum abfallen, beginnen nun zu überlappen. Dieser Überlapp ist gleichbedeutend mit einer endlichen Tunnelwahrscheinlichkeit von Elektronen zwischen den beiden Elektroden. Dies ist die physikalische Ursache des sich einstellenden Nettotunnelstroms von $\sim$nA bei einer Spannung von $\sim$V zwischen beiden Elektroden. Aufgrund

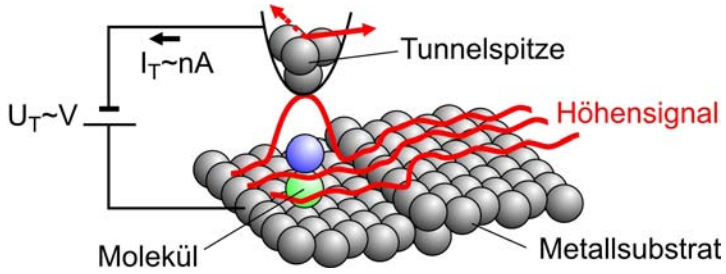


Abbildung 2.1: Abbildungsprinzip der Rastertunnelmikroskopie im Konstantstrommodus. Informationen über elektronische und strukturelle Eigenschaften der mit Adsorbaten bedeckten Metalloberfläche finden sich im Höhensignal der Tunnelspitze.

des exponentiellen Abfalls des Überlappes erhält man eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes I_T vom Abstand d der Elektroden [14]

$$I_T(z) \propto exp(-2\kappa d) \tag{2.1}$$

mit $\kappa = \sqrt{2m\,|E|\,/\hbar^2}$. Dieser Tunnelstrom stammt von elastisch tunnelnden Elektronen durch die Vakuumbarriere in unbesetzte Zustände der positiv geladenen Elektrode. Je nach Aussehen und Ausdehnung der Wellenfunktion der Probe ändert sich der Tunnelstrom beim Bewegen der Spitze entlang der Probenoberfläche und enthält damit Informationen über die lokale elektronische Struktur und damit auch über die lokale Oberflächenstruktur der Probe. Im meist benutzten Konstantstrommodus wird die Höhe der Spitze über der Probe so variiert, daß ein konstanter Tunnelstrom fließt. Die strukturellen Informationen der Probe finden sich dann im aufgezeichneten Höhensignal der Spitze. Abbildung 2.1 veranschaulicht dieses Prinzip. Im Experiment wird die Einstellung der Höhe, die wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstromes auf 1 pm genau erfolgen muß, mittels piezoelektrischer Keramiken, im Folgenden Piezos genannt, erreicht. Angeschlossen an einen Rückkoppelkreis, der mit dem verstärkten spannungsgewandelten Tunnelstromsignal gespeist wird, kann so der Tunnelstrom während des Abrasterns der Oberfläche konstant gehalten werden. Das Abrastern der Oberfläche geschieht ebenfalls mit Piezos. Mit einer Ausdehnung der Piezos im Bereich von 1 nm/V können somit Auflösungen auf sub-atomarer Längenskala erreicht werden. Einzig mechanische und elektronische Störeinflüsse sind dann noch die Auflösung begrenzende Faktoren. Weitere Details zum experimentellen Aufbau sind in Kapitel 3 beschrieben.

2.1.1 RTM-Theorie

Für das detaillierte physikalische Verständnis des elastischen Tunnelprozesses und damit für die Interpretation der dreidimensionalen Meßsignale ist eine umfassende dreidimensionale Betrachtung notwendig. Zur allgemeinen Beschreibung des Tunnelprozesses durch eine Barriere zwischen zwei Elektroden verwendete Bardeen [15] die zeitabhängige Störungstheorie. Dabei betrachtete er zuerst die beiden ungestörten Eigenfunktionen der Tunnelelektroden. Durch Störungstheorie erster Ordnung, durch die der Überlapp der

Wellenfunktionen der Tunnelelektroden eingeführt wird, können dann Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Zuständen der einen Elektrode (μ) und Zuständen der anderen Elektrode (ν) berechnet werden:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\Psi_\mu^* \overrightarrow{\nabla} \Phi_\nu - \Phi_\nu \overrightarrow{\nabla} \Psi_\mu^*) \overrightarrow{n}\, dS. \tag{2.2}$$

Integriert wird dabei über eine virtuelle Fläche S, die die beiden Systeme vollständig trennt und deren Normalenvektor $\overrightarrow{n}$ in Richtung des Übergangs zeigt.
Auf dieser Basis entwickelten Tersoff und Hamann [16, 17] eine Theorie der Rastertunnelmikroskopie zur Berechung des Tunnelsstroms I_T. Für die im Experiment gegebenen kleinen Tunnelspannungen und tiefen Temperaturen erhält man den einfachen Zusammenhang:

$$I_T = \frac{2\pi e^2 U_T}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \, \delta(E_\mu - E_F)\delta(E_\nu - E_F), \tag{2.3}$$

mit U_T der angelegten Tunnelspannung. Zur Berechnung der Übergangsmatrixelemente $M_{\mu\nu}$ setzten Tersoff und Hamann charakteristische Wellenfunktionen für Elektronen der Spitze und der Probe an. Für die Spitze nahmen sie zur Probe hin kugelsymmetrische, also s-artige, Wellenfunktionen an, für die Probe solche Wellenfunktionen, die sich parallel zur Oberfläche frei ausbreiten können und senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfallen. Mit der Annahme gleicher Austrittsarbeiten für Probe und Spitze läßt sich Gleichung 2.3 mithilfe von Gleichung 2.2 umformen. Für den Tunnelstrom ergibt sich:

$$I_T = \frac{32\pi^3 e^2 U_T \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar \kappa^4} D_t(E_F) \sum_\nu |\psi_\nu(\overrightarrow{r_0})|^2 \, \delta(E_\nu - E_F), \tag{2.4}$$

mit $\kappa = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$ als Abklinglänge aufgrund der Austrittsarbeit Φ, R als Krümmungsradius der Spitze, $\overrightarrow{r_0}$ als Zentrum der Krümmung, ψ_ν als Wellenfunktion der Elektronen in der Probe und $D_t(E_F)$ als Zustandsdichte der Spitze pro Volumen. Die Summe beschreibt hierbei die Wahrscheinlichkeit am Ort der Spitze ein Elektron aus der Probe mit der Energie E_F zu finden und wird oft als lokale Zustandsdichte (engl.: Local Density Of States-LDOS) bezeichnet

$$\rho(\overrightarrow{r_0}, E_F) = \sum_\nu |\psi_\nu(\overrightarrow{r_0})|^2 \, \delta(E_\nu - E_F). \tag{2.5}$$

In dieser Näherung mißt man somit im Konstantstrommodus die Kontur konstanter LDOS der Probe in einem bestimmten Abstand. Allerdings lassen sich sowohl atomare Auflösung auf Metalloberflächen als auch die Abbildung von Molekülen damit nicht beschreiben, da hier die Wechselwirkung zwischen Spitze und Substrat/Molekül und die Symmetrie der Spitzenzustände berücksichtigt werden müssen.
Die auf Metalloberflächen gemessene atomare Auflösung kann wegen der geringen Korrugation dieser Oberflächen nicht mit dem s-Wellen-Ansatz beschrieben werden. Durch

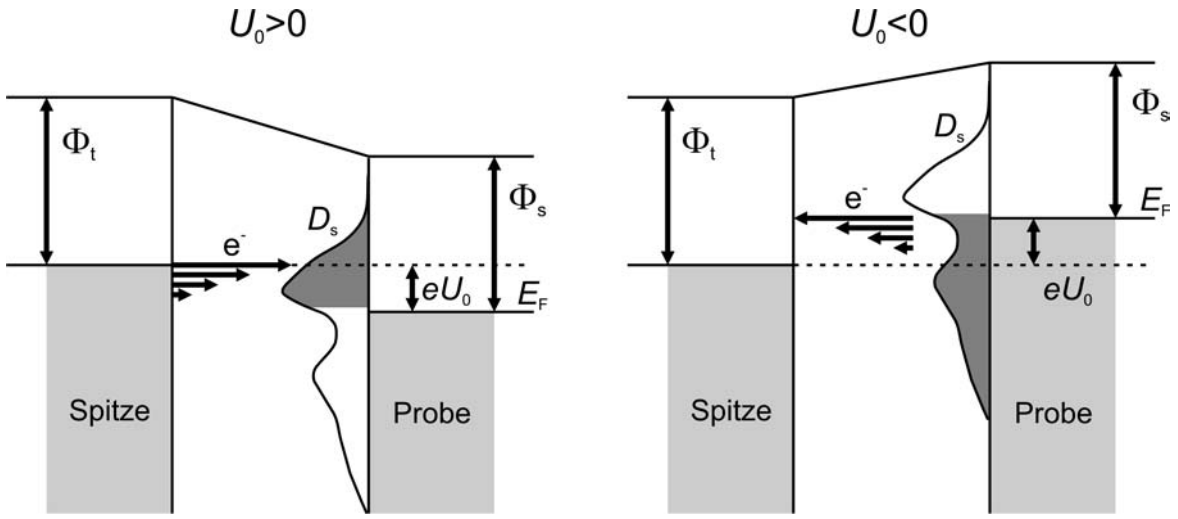


Abbildung 2.2: Energieniveauschema der Tunnelspektroskopie. Abhängig von der angelegten Probenspannung U_0 tunneln Elektronen (e^-) in unbesetzte bzw. aus besetzten Probenzuständen. Die Änderung des Tunnelstromes mit der Spannung ist dann ein direktes Maß für die lokale Zustandsdichte D_s bei der Energie eU_0. Φ_t, Φ_s : Austrittsarbeit von Spitze und Probe.

die Hinzunahme d-artiger Zustände gelingt es Chen et al. [14, 18] zumindest qualitativ atomare Auflösung zu berechnen. Die Korrugationsverstärkung in realen Tunnelbildern ist bis heute noch nicht im Detail verstanden und hat ihre Ursache in der Wechselwirkung von Spitze und Substrat, die bei dem dafür notwendigen Tunnelabstand nicht mehr zu vernachlässigen ist. Anschaulich läßt sich das durch das Anheben der Metallatome bei der Annäherung der Tunnelspitze verstehen. Der Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Abstand aus Gleichung 2.1 ist dann nicht mehr exponentiell, sondern linear.
Die Interpretation von Tunnelbildern von Molekülen adsorbiert auf Metallsubstraten ist in der oben beschriebenen Näherung eines nur schwach gekoppelten Systems ebenfalls nicht zu erklären, da man diese auch dann abbildet, wenn mit Spannungen zwischen den LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)- und HOMO (highest occupied molecular orbital)-Zuständen des adsorbierten Moleküls, also in der Bandlücke gemessen wird. Eine Möglichkeit dies zu verstehen und quantitativ zu verifizieren, ist die Berechnung einer Gesamtwellenfunktion für das System Spitze-Molekül-Metall unter Hinzunahme aller molekularen Valenzorbitale in der 'tight-binding'-Methode. Bei Sautet und Joachim [19, 20] wirkt dieses System als Defekt an dem ankommende Elektronen gestreut werden können. Aus der Streumatrix erhält man Transmissionskoeffizienten und damit eine Leitfähigkeit aus der sich bei Anlegen einer Spannung dreidimensionale Tunnelstromflächen berechnen lassen. Mit diesen läßt sich dann der Kontrast in Tunnelbildern erklären. Nieminen et al. [21, 22] berechnet mit 'tight-binding' ebenfalls eine Gesamtwellenfunktion und erhält mithilfe Green'scher Funktionen eine Streumatrix, die sich in Anteile für verschiedene Tunnelpfade zerlegen läßt. Der Kontrast im Tunnelbild ergibt sich dann aus der Interferenz dieser Anteile, nämlich aus der des Tunnelstromes durch das Molekül mit dem Tunnelstrom am Molekül vorbei direkt ins Substrat. Je nachdem unter welchen Winkel

das Molekül adsorbiert ist, sind am Tunneln unterschiedliche Orbitale beteiligt. So gelingt es ihm zum Beispiel den Kontrast von CO-Monomeren auf Cu(111) und die Kontrastinversion bei der CO-Dimer- und Trimerbildung durch Verkippung der Molekülachsen zu erklären [21, 23]. Ein weiteres Beispiel ist die Kontrastinversion bei der Abbildung von Wasserhexameren auf Ag(111) [24]. Dort bewirkt das elektrische Feld der Spitze ein Drehen von Bindungen innerhalb des Wassernetzwerkes. Je nach Feldstärke und Vorzeichen führt dies zu einer Inversion des Kontrastes. Ähnliche Phänomene werden auch im Rahmen dieser Arbeit bei der Untersuchung von Eis/Cu(111) beobachtet und dienen dort als Interpretationshilfen für die RTM-Bilder, siehe Abschnitt 5.2.4.

2.1.2 Spektroskopie

Mit dem RTM kann auch die lokale elektronische Struktur in der Nähe der Fermienergie untersucht werden (engl.: Scanning Tunneling Spectroscopy-STS). Dazu wird zur Tunnelspannung ein Wechselspannungssignal von ∼mV addiert. Diese Modulation bewirkt einen mit gleicher Frequenz modulierten Tunnelstrom. Mithilfe eines Lock-In-Verstärkers wird nun die Amplitude dieser Modulation, die bei kleinen Modulationsspannungen näherungsweise proportional zur Ableitung des Stromsignals nach der Spannung dI/dU ist, in Abhängigkeit der Tunnelspannung gemessen. Für positive Probenspannungen werden demnach die unbesetzten Zustände der Probe, für negative die besetzten Zustände der Probe spektroskopiert. In Abbildung 2.2 ist dies durch die grau gefüllten Bereiche der Zustandsdichte D_s der Probe dargestellt.
Durch Einführung einer mittleren konstanten Übergangswahrscheinlichkeit M(E,U) und Annahme konstanter Zustandsdichte der Spitze D_t läßt sich aus Gleichung 2.2 die Ableitung an der Stelle U_0 berechnen. Für die differentielle Leitfähigkeit ergibt sich:

$$\frac{dI(U_0)}{dU} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} D_s(E_F + eU_0) D_t(E_F) M. \tag{2.6}$$

Das mit dem Lock-In-Verstärker gemessene Signal $dI(U_0)/dU$ ist damit in erster Näherung proportional zur Zustandsdichte der Probe bei der Energie eU_0.
Mit dieser spektroskopischen Methode lassen sich auch inelastische Tunnelkanäle detektieren und damit Schwingungsspektroskopie an Einzelmolekülen betreiben (engl.: Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy-IETS). Abbildung 2.3 zeigt schematisch die erwartete Strom-Spannungskurve und die dazugehörige erste und zweite Ableitung und Abbildung 2.4 (a) das zugehörige Energieschema für positive Tunnelspannungen. Liegt bei einer bestimmten Energie eine Molekülschwingung $\hbar\omega$ so öffnet sich dort ein inelastischer Tunnelkanal. Durch die Erzeugung dieser Schwingung können nun mehr Elektronen zur Spitze bzw. Probe tunneln als ohne diesen zusätzlichen Kanal. Der Anstieg des Tunnelstroms mit der Spannung nimmt stärker ab bzw. zu (Abb. 2.3(a)). Im $dI(U_0)/dU$-Signal, welches mit Lock-In-Technik gemessenen wird, zeigen sich dann charakteristische Stufen bei den Energien der Molekülschwingungen (b). Durch numerische Ableitung erhält man dann an den charakteristischen Stellen Maxima an denen sich die Schwingungsenergien direkt ablesen lassen (c).

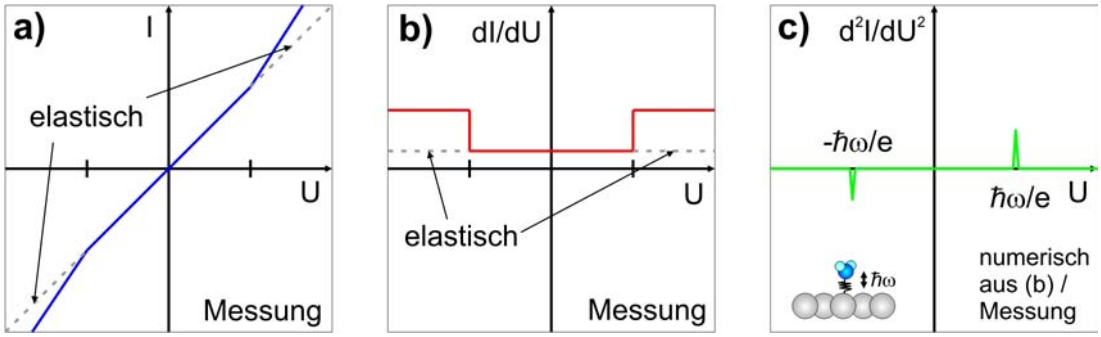


Abbildung 2.3: Spektroskopie molekularer Schwingungungen durch inelastisch tunnelnde Elektronen. a) Strom-Spannungskurve mit charakteristischen Anstiegsänderungen bei den Energien der Molekülschwingungen (übertrieben dargestellt). b), c) zugehörige Ableitungen der Strom-Spannungskurve, die mit Lock-In-Technik direkt gemessen werden können.

Bei geeigneten Meßbedingungen und -apparaturen läßt sich die Position der Molekülschwingungen durch Messen der zweiten Ableitung des Tunnelstromes nach der Spannung direkt bestimmen [25]. Auch mit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Apparatur sind solche direkten Messungen möglich. Kennt man die Schwingungsenergien so lassen sich auch d^2I/dU^2-Karten über Bereiche von einigen nm^2 vermessen. Dabei wird während der Aufnahme eines Tunnelbildes im Konstantstrommodus an jedem Messpunkt ein d^2I/dU^2-Signal bei der Energie eU aufgezeichnet. Zusammen mit der lokalen Information aus dem Tunnelbild lassen sich die Schwingungen innerhalb des Moleküls lokalisieren.

2.1.3 Elektroneninduzierte Manipulation

Bei der elektroneninduzierten Manipulation werden Oberflächenreaktionen wie zum Beispiel Diffusion, Umordnung von Molekülverbänden oder Schalten zwischen verschiedenen Isomeren über Schwingungsanregungen vermittelt. Inelastisch tunnelnde Elektronen werden dabei genutzt, diese Schwingungen direkt oder andere Schwingungen, die dann zu Schwingungen entlang der Reaktionskoordinate anharmonisch koppeln, anzuregen [13, 26–31]. Dazu wird die Spitze des Rastertunnelmikroskops über dem Molekül positioniert (Abbildung 2.4(b)). Bei abgeschaltetem Rückkoppelkreis wird die Tunnelspannung und damit die maximale Energie der tunnelnden Elektronen auf einen festen Wert mehrere Millisekunden lang eingestellt und dabei der Tunnelstrom aufgezeichnet. Für die einzelnen Oberflächenreaktionen ergeben sich dann charakteristische Stromverläufe. So verursacht ein Wegspringen des Moleküls unter der Spitze eine typische Stufe zu niedrigeren Tunnelströmen. Durch Aufnahme eines Tunnelbildes nach der Manipulation wird das Ergebnis der Manipulation überprüft.
Aus der Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der Tunnelspannung lassen sich Aussagen über die Schwellenergie der Oberflächenreaktion und damit über angeregte Primärschwingungen machen. Die Abhängigkeit der Reaktionsausbeute vom Tunnelstrom bei der Manipulation liefert die Ordnung der Prozesse und damit die Anzahl der beteiligten

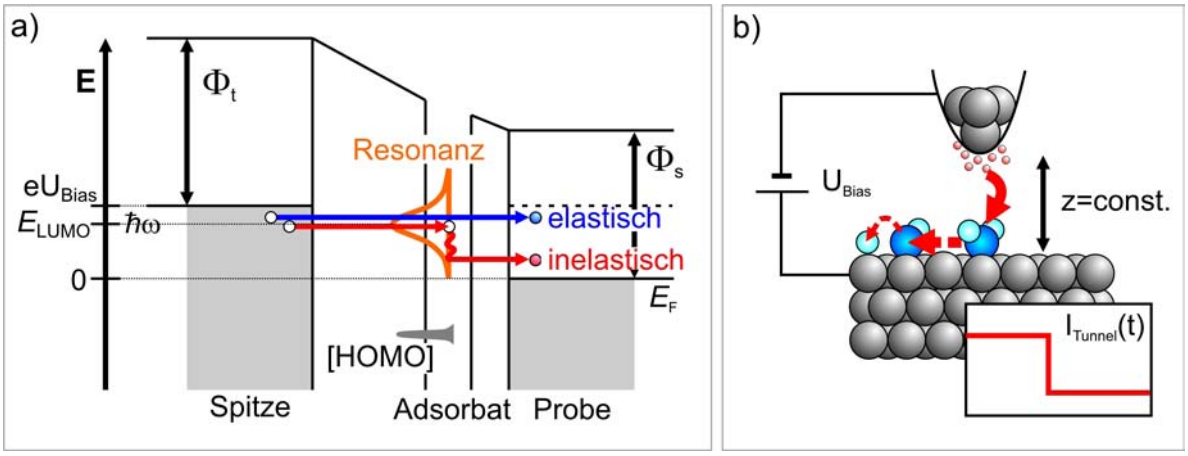


Abbildung 2.4: Elektroneninduzierte Manipulation von Molekülen mit dem RTM. a) Energieschema des Tunnelvorgangs in unbesetzte Probenzustände mit zusätzlichem inelastischem Tunnelkanal (Molekülorbital mit E_{LUMO} bzw. Molekülschwingung mit E=$\hbar\omega$). b) Anregungs- und Meßprinzip am Beispiel einer Diffusion mit Dissoziation.

Elektronen [32] (siehe Abschnitt 6.1). Der Mechanismus des Energietransfers vom Elektron zur Molekülschwingung und Kopplung an eine die Reaktion treibende Schwingung ist Gegenstand aktueller Forschung [32]. Abbildung 2.5(a) zeigt ein Modell dieser Anregung im Vergleich mit Modellen aus der Photochemie.
Erreicht die Energie der Tunnelelektronen Energien von unbesetzten Molekülorbitalen E_{LUMO}, so können Elektronen resonant durch diese Orbitale tunneln (Abb. 2.4(a)). Das durch die Anlagerung eines Elektrons an ein unbesetztes Molekülorbital elektronisch angeregte Molekül-Metall-System hat eine andere Gleichgewichtslage als im Grundzustand (Abb. 2.5(b)). Innerhalb der Lebensdauer des Elektrons im Molekülorbital (∼1-10 fs) wird deshalb Energie des Elektrons in kinetische Energie der Kerne transferiert. Der Übergang in den elektronischen Grundzustand erfolgt dann in einen schwingungsangeregten Zustand (Franck-Condon-Prinzip). Je nach Charakteristik der beteiligten Potentialhyperflächen von elektronisch angeregtem Zustand und Grundzustand kann der Übergang in den Grundzustand auch in einen Zustand oberhalb der Energiebarriere E_a erfolgen, was zur Reaktion führt. Ein Vergleich mit typischen durch fs-Laserpulse angeregten Prozessen wie DIET (Desorption Induced by Electronic Transition) oder, wenn mehrere elektronische Übergänge notwendig sind, DIMET (Desorption Induced by Multiple Electronic Transition) [33] wird dann möglich.

2.2 Photochemie mit fs-Laserpulsen

Durch Femtosekundenlaserpulse werden im Metallsubstrat angeregte Elektronen erzeugt, die Oberflächenprozesse von Adsorbaten induzieren können. Die dabei ablaufenden Prozesse und Möglichkeiten, daraus Reaktionsraten zu modellieren, werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Angefangen mit dem Zwei-Temperatur Modell (2TM), das von ei-

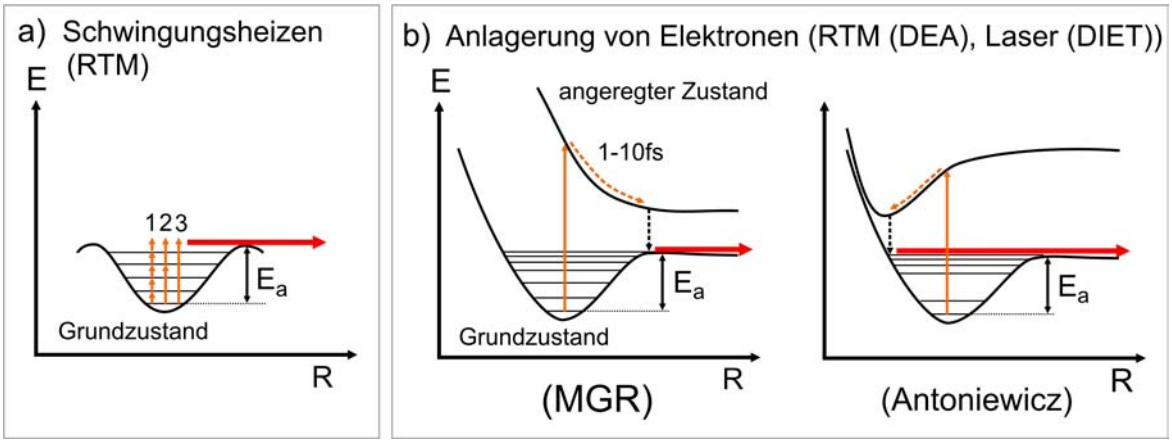


Abbildung 2.5: Modelle zu elektronenvermittelten Oberflächenreaktionen mit RTM und Laser. a) Heizen einer Adsorbatschwingung bis zur Überwindung der Energiebarriere durch inelastisch tunnelnde Elektronen (1: inkohärent in Einzelstufen, 2: kohärent in Mehrfachstufen, 3: Einzelelektronenanregung) (nach [32]). b) Überwindung der Energiebarriere durch einzelne Franck-Condon-Übergänge, entweder durch Anlagerung von Tunnelelektronen (DEA - Dissociative Electron Attachment) oder laserangeregte Substratelektronen (DIET); (links) Modell nach Menzel, Gomer und Redhead (MGR) [34, 35] mit stark repulsivem Charakter des elektronisch angeregten Zustandes; (rechts) Modell nach Antoniewicz [36] mit bindendem Potential.

ner thermischen Elektronenverteilung nach Laseranregung ausgeht und womit sich die zeitliche Entwicklung der Substratanregung beschreiben läßt, wird die Ankopplung an Adsorbatschwingungen diskutiert. Wegen der geringen Fluenzen im Experiment wird außerdem auf den Einfluß nichtthermalisierter Elektronen eingegangen.

2.2.1 Anregung des Substrates

Die Wechselwirkung von Photonen $h\nu$ mit dem Metall führt primär zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Aus den vorher fermiverteilten Elektronen entsteht eine nichtthermische Elektronenverteilung (Abb. 2.6(a)). Es bilden sich charakteristische Stufen der Breite $h\nu$ um die Fermienergie E_F aus, die sich, wie Rethfeld et al. durch die Auswertung von Stoßintegralen am Beispiel Aluminum zeigen [37], wegen der Wahrscheinlichkeit von Mehrphotonenprozessen auch jenseits von $E_F + h\nu$ fortsetzen. Durch Elektron-Elektron-Stöße thermalisieren diese Elektronen auf einer Zeitskala, die abhängig vom verfügbaren Phasenraum, einige 10 fs bis >1 ps betragen kann. Die Energieverteilung der Elektronen läßt sich dann wieder durch eine Fermiverteilung, jetzt bei einer höheren Temperatur als die des Substratgitters, beschreiben (Abb. 2.6(b)). Durch weitere Relaxationsprozesse, wie Elektron-Phonon-Streuung und thermische Diffusion kehrt das Metallsubstrat auf einer Zeitskale von mehreren ps wieder in einen thermischen Gleichgewichtszustand zurück.
Der verfügbare Phasenraum bei der Thermalisierung der Elektronen, der durch die Anzahl der vorhandenen Streupartner und Endzustände gegeben wird, ist von der absorbierten Fluenz und der elektronischen Struktur (Dispersion), d.h. der Zustandsdichte, im Bereich

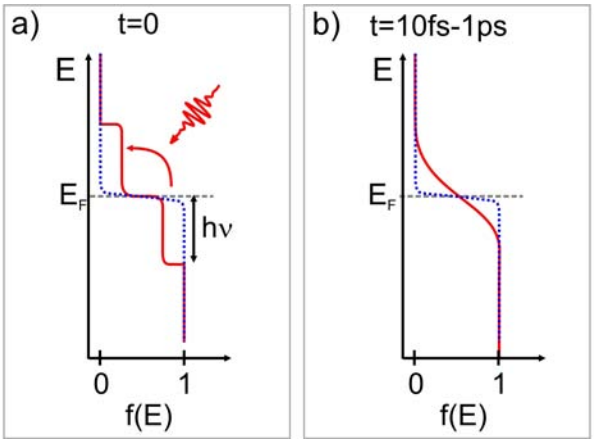


Abbildung 2.6: Thermalisierung einer durch fs-Laserschuß erzeugten Elektronenverteilung. a) Elektronenverteilung direkt nach der Anregung (durchgezogene Kurve), b) nach 10 fs-10 ps thermalisierte Elektronenverteilung (durchgezogene Kurve). Die gepunktete Kurve zeigt die Elektronenverteilung im thermischen Gleichgewicht vor der Anregung.

$\pm h\nu$ um die Fermienergie abhängig. Schwach dispergierende d-Bänder, die bei dem in dieser Arbeit verwendeten Cu(111) bei <-2 eV bzgl. E_F liegen, führen damit zu wesentlich kürzeren Thermalisierungszeiten als die stark dispergierenden s-p-Bänder im Bereich der Fermienergie. Bei Fluenzen von <1 mJ/cm^2, wie sie im Experiment momentan erreicht werden, ergeben sich somit Thermalisierungszeiten, die in den Bereich von 1 ps und damit in die Equilibrierungszeitskalen mit Phononen reichen. (Siehe dazu beispielsweise die Arbeiten von Fann et al. an Gold [38, 39]). Für die Beschreibung der Relaxationsprozesse zwischen Elektronen und Phononen führt die Annahme einer thermalisierten Elektronenverteilung zu Abweichungen in der Equilibrierungszeit. So ergeben sich für Aluminium (keine d-Bänder im betrachteten Bereich, quasi-freie s-Elektronen) wesentlich längere Equilibrierungszeiten, als mit einer thermischen Verteilung zu erwarten wäre [37]. Ähnliches wird auch für Au und Ag gefunden [40–43]. Eine mögliche Beschreibung der wahren elektronischen Verteilung innerhalb des Zwei-Temperatur-Modells kann zum Beispiel durch die Einführung einer zusätzlichen orts- und zeitabhängigen Anfangsverteilung erreicht werden [44]. Allerdings erschweren diese Änderungen die Modellierung der photochemischen Reaktionsraten. In der vorliegenden Arbeit kann die beobachtete Diffusion von CO auf Cu(111) trotzdem gut durch die Annahme einer thermischen Elektronenverteilung beschrieben und die Änderungen, die sich aus den veränderten Equilibrierungszeiten ergeben, diskutiert werden. Grund dafür ist, daß die benutzten Kopplungskonstanten zwischen Metallsubstrat und frustrierter Translation des CO-Moleküls bei ähnlichen absorbierten Fluenzen und unter der Annahme der strengen Gültigkeit des Zwei-Temperatur-Modells ermittelt wurden [45, 46]. Die Abweichung der angenommenen elektronischen Anfangsverteilung hat demnach nur geringen Einfluß auf die Modellierung der Reaktionsraten.
Einhergehend mit nicht-thermischen Elektronen spielt der ballistische Elektronen-Transport innerhalb der Thermalisierungszeit weg von der Oberfläche in den Festkörper eine entscheidende Rolle [47–49]. Das führt zu einer niedrigeren elektronischen Temperatur im oberflächennahen Bereich. Für angeregte Elektronen bis 2 eV lassen sich beispielsweise die Relaxationszeiten in Cu(111) gut mit der Theorie der Fermiflüssigkeit (freie Elektronen) beschreiben [47, 48], in die keine Transporteffekte eingehen. Die große Zahl von Stoßpartner verhindert hier einen ballistischen Nettotransport in den Festkörper, der größere Teil

der im oberflächennahen Bereich erzeugten Elektronen thermalisiert somit auch dort [49]. Vor allem der Zerfall von d-Löchern über Augerprozesse (Elektronenkaskaden) spielt bei Kupfer die entscheidende Rolle. Für größere Energien können sich wegen der kleineren Anzahl der Stoßpartner allerdings Abweichungen ergeben, denen zum Beispiel mit einer vergrößerten Eindringtiefe des Laserpulses Rechnung getragen werden kann. Auch diese Effekte sind bereits in den benutzten Kopplungskonstanten enthalten. Der Einfluß der Transporteffekte wird außerdem durch die um einen Faktor 10 größeren Fluenzen im Experiment im Vergleich zu den oben erwähnten 2PPE-Messungen herabgesetzt. Im folgenden wird deshalb von einer zur Laseranregung instantanen Thermalisierung der Elektronen ausgegangen.
Die zeitliche Entwicklung der Relaxationsprozesse zwischen dem Wärmebad der Elektronen (Fermi-Dirac-Statistik) und dem der Phononen (Bose-Statistik) läßt sich dann durch ein System gekoppelter Differentialgleichungen beschreiben, dem Zwei-Temperatur-Modell [50–53]. Die Trennung in zwei Subsysteme wird möglich, da die Laseranregung durch die kurzen Pulsdauern längst vorüber ist, bevor absorbierte Energie durch Elektron-Phonon-Streuung ins Phononenbad übergeht. Aus den Wärmeleitungsgleichungen der Subsysteme mit der Kopplung H und der Laseranregung S ergeben sich dann folgende Differentialgleichungen (DGL) für die elektronische T_{el} und phononische T_{ph} Temperatur:

$$\begin{array}{lcl} & \overset{\text{thermische Diffusion}}{} & \overset{\text{Elektron-Phonon-Kopplung}}{} \quad \overset{\text{optische Anregung}}{} \\ C_{el}(T_{el})\frac{\partial}{\partial t}T_{el} &= \frac{\partial}{\partial z}\left(\kappa_{el}\frac{\partial}{\partial z}T_{el}\right) - H(T_{el},T_{ph}) + S(z,t) \\ C_{ph}(T_{ph})\frac{\partial}{\partial t}T_{ph} &= \frac{\partial}{\partial z}\left(\kappa_{ph}\frac{\partial}{\partial z}T_{ph}\right) + H(T_{el},T_{ph}), \end{array} \tag{2.7}$$

mit C_x den spezifischen Wärmekapazitäten und k_x den Wärmeleitfähigkeiten. Die Beschränkung der Entwicklung in eine Raumkoordinate z als Abstand von der Oberfläche ist gerechtfertigt, da sich wegen der Größenverhältnisse zwischen RTM-Bild und Laserspot innerhalb des RTM-Bildes keine merklichen Temperaturgradienten parallel zur Oberfläche ausbilden.

Wärmekapazitäten

Die spezifische Wärmekapazität der Elektronen ergibt sich zu [54]:

$$C_{el}(T_{el}) = \gamma T_{el}, \tag{2.8}$$

mit γ der elektronischen Wärmekapazität (γ_{Cu}=98 $\mathrm{Jm^{-3}K^{-2}}$).
Für die spezifische Wärmekapazität der Phononen ergibt sich im Rahmen des Debye-Modells folgender Ausdruck [54]:

$$C_{ph}(T_{ph}) = 9Nk_B\frac{T}{\theta_D}^3\int_0^{\theta_D/T_{ph}}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx, \tag{2.9}$$

dabei ist N die Atomdichte (N_{CU}=8.5·10^{28} $\mathrm{m^{-3}}$) und θ_D die Debyetemperatur (θ_{Cu}=343 K).
Zur Vereinfachung der numerischen Lösung der gekoppelten DGL wird die phononische

Wärmekapazität aus der Approximation an experimentelle Daten ermittelt und als einfache temperaturabhängige Funktion $\tilde{C}_{ph}(T_{ph})$ eingeführt.

Wärmeleitfähigkeiten

Für die elektronische Wärmeleitfähigkeit κ_{el} gilt [54]:

$$\kappa_{el} = \frac{1}{3} v_F^2 \gamma \frac{T_{el}}{AT_{el}^2 + BT_{ph}} \tag{2.10}$$

mit der Fermi-Geschwindigkeit v_F und den Streuraten $\nu_{el}^{streu} = AT_{el}^2$ der Elektronen untereinander und $\nu_{ph}^{streu} = BT_{ph}$ der Elektronen mit Phononen, wobei A und B materialspezifische Konstanten sind [55]. Für $T_{el}, T_{ph} \ll 1eV/k_B$ gilt $\nu_{el}^{streu} \ll \nu_{ph}^{streu}$, die elektronische Wärmeleitfähigkeit wird dann nur noch begrenzt durch Elektron-Phonon-Streuung. Gleichung 2.10 vereinfacht sich zu:

$$\kappa_{el} = \frac{1}{3} v_F^2 \gamma \frac{T_{el}}{BT_{ph}} =: \kappa_0 \frac{T_{el}}{T_{ph}} \tag{2.11}$$

Dabei ist κ_0 materialspezifisch und bezieht sich auf die Ausgangstemperatur vor der Laseranregung. Die Annahme der Temperaturunabhängigkeit erweist sich in herkömmlichen Experimenten als sinnvoll (T≥100 K).Bei niedrigen Temperaturen weit unterhalb der Debyetemperatur θ_D ändert sich die elektronische Wärmeleitfähigkeit, die hauptsächlich begrenzt wird durch Elektron-Phonon-Streuung, jedoch stark mit der Gittertemperatur. Mit abnehmender Zahl von Phononen steigt die elektronische Wärmeleitfähigkeit zum beispielweise bei Kupfer von 397 $\mathrm{Jm^{-3}K^{-1}}$ bei 343 K(θ_D) über 482 bei 100 K und 1250 bei 50 K auf 11800 $\mathrm{Jm^{-3}K^{-1}}$ bei 10 K, der im Experiment gegebenen Anfangstemperatur. Die Konstante κ_0 wird deshalb zu einem temperaturabhängigen Parameter $\tilde{\kappa}(T_{ph})$ modifiziert. Die Wärmeleitung durch Phononen kann häufig gegenüber der elektronischen Wärmeleitung in Metallen vernachlässigt werden. Im mikroskopischen Bild ist die Wärmeleitfähigkeit proportional zur mittleren quadratischen Teilchengeschwindigkeit ($\kappa \propto \langle v^2 \rangle$ [56]). Bei typischen Schallgeschwindigkeiten von ≈10^3 m/s und Fermigeschwindigkeiten von ≈10^6 m/s [54] ergibt sich damit für Metalle:

$$\frac{\kappa_{ph}}{\kappa_{el}} \propto \frac{\langle v_{ph} \rangle^2}{v_F^2} \leq 1 \cdot 10^{-5}. \tag{2.12}$$

Für Temperaturen von 10-100 K ergibt sich jedoch eine Abweichung von dieser Abschätzung. Hier frieren die für die Relaxation und damit für den Wärmewiderstand des phononischen Systems hauptverantwortlichen Umklapp-Prozesse aus. Die phononische Wärmeleitfähigkeit hat hier ein Maximum. Berechnungen am Beispiel Cu zeigen allerdings, daß der Anteil der phononischen Wärmeleitfähigkeit bei ∼100 K seinen Maximalwert von ca. 3% der Gesamtwärmeleitung [57] hat und die Vernachlässigung somit immer noch gerechtfertigt ist, zumal die im Experiment erreichten Gittertemperaturen mit maximal 50 K weit unterhalb des Maximalwertes liegen.

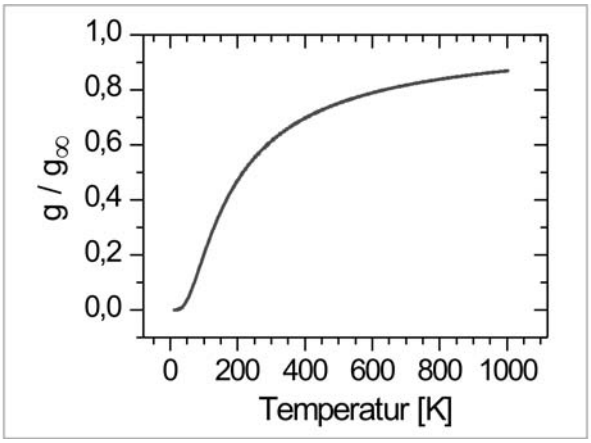


Abbildung 2.7: Berechnete Abweichung des exakten Wertes der Kopplungskonstante g vom Wert der Hochtemperaturnäherung g_∞ für Temperaturen bis 1000 K.

Elektron-Phonon-Kopplung

Der Term H in Gleichung 2.7 steht für die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Anschaulich führt dabei die zeitliche Änderung der Positionen der positiven Gitterionen zu periodischen Ladungsanhäufungen, die durch Elektronen räumlich abgeschirmt werden. Solche zeitabhängigen Änderungen der Wechselwirkungspotentiale im Hamilton-Operator des Systems führen zu einer inelastischen Kopplung zwischen Elektronen und Phononen, die Elektron-Phonon-Kopplung, die durch zeitabhängige Störungstheorie berechnet werden kann [58–60]. Nach [41, 50] ergibt sich $H(T_{el},T_{ph})$ zu:

$$H(T_{el}, T_{ph}) = f(T_{el}) - f(T_{ph}) \tag{2.13}$$

mit

$$f(T) = 4g_\infty\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx, \tag{2.14}$$

wobei g_∞ die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante bezeichnet.
In den Grenzfällen $(T_{el} - T_{ph}) \ll T_{ph}$ und $T_p h \gg \theta_D$ erhält man daraus die in der Literatur oft angegebene einfache Beziehung

$$H(T_{el}, T_{ph}) = g_\infty(T_{el} - T_{ph}). \tag{2.15}$$

Bei Temperaturen weit unterhalb der Debyetemperatur strebt die Elektron-Phonon-Kopplung kontinuierlich gegen Null, wie Abbildung 2.7 zeigt. Dort ist für Temperaturen bis 1000 K das Verhältnis der Hochtemperaturnäherung der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g_∞ zu dem mit den Gleichungen 2.13 und 2.14 berechneten Wert dargestellt. Die Benutzung von g_∞ würde bei Temperaturen von <1000K, wie sie im Experiment erreicht werden, vor allem im Bereich <300K zu großen Abweichungen in der Kopplungsstärke und damit im modellierten Energiefluß zwischen Elektronen und Phononen führen. Bei der numerischen Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen 2.7 wird deshalb der exakte Wert genommen, der sich bei der Temperatur einstellt.

Laseranregung

Bei einer eingestrahlten Fluenz F_0 wird die optische Anregung durch $S(z,t)$ beschrieben und setzt sich wie folgt zusammen:

$$S(z,t) = F_{abs} I_{puls}(t) I_{abs}(z). \tag{2.16}$$

Dabei bezeichnet $F_{abs} = (1-R)F_0$ die absorbierte Fluenz, wobei die Reflektivität R abhängig von der Polarisation und vom Einfallswinkel ist und aus den Fresnel'schen Formeln bestimmt wird. $I_{puls}(t)$ ist die Pulsform, die als gaussförmig angenommen wird

$$I_{puls}(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}, \tag{2.17}$$

mit $\Delta_{FWHM} = \sqrt{2\ln(2)}2\sigma$ der experimentell zugängliche Halbwertsbreite. $I_{abs}(z)$ bezeichnet die Dämpfung der Intensität des Strahlungsfeldes im Metall, die näherungsweise durch ein klassisches Lambert-Beer-Gesetz beschrieben werden kann:

$$I_{abs}(z) = \frac{e^{-\frac{z}{\tilde{\delta}}}}{\tilde{\delta}}. \tag{2.18}$$

Die optische Eindringtiefe δ, bei der die Intensität des Strahlungsfeldes $I \propto |E|^2$ auf 1/e abgefallen ist, steht mit dem Imaginärteil κ des komplexen Brechungsindex in Verbindung, $\delta = \lambda/4\pi\kappa$.
In Gleichung 2.18 ist der optischen Eindringtiefe noch ein Korrekturterm addiert, $\tilde{\delta} = \delta + \delta_{ball}$. Dieser Term berücksichtigt ballistische Transporteffekte, die sich vor der Thermalisierung der Elektronen abspielen und dazu führen, daß die in dz eingebrachte Energie auf große Bereiche δ_{ball} verteilt wird. Diese mittlere freie Weglänge von ∼100 nm stellt zwar eine grobe Mittelung dar, da die Relaxationszeit nach der Theorie der Fermiflüssigkeiten umgekehrt proportional zum Quadrat des Energieunterschied zur Fermieenergie ist, wird aber zum Beispiel durch experimentelle Ergebnisse an Gold bestätigt [61–63]. Da sich die Bandstruktur von Gold und Kupfer sehr ähnlich sind, wird auch dort ein Wert von 100 nm angenommen, was bei einer Fermigeschwindigkeit von 1.5 nm/fs einer Relaxationszeit von 60-70 fs entspricht. Relaxationszeitbestimmungen an Cu(111) mit 2PPE bestätigen dies [49]. Allerdings wird für die meisten in der Literatur beschriebenen Modellierungen kein solcher Korrekturterm angenommen. Da dieser dann implizit in den Literaturwerten der Kopplungsgrößen zwischen Substrat und Adsorbat enthalten ist, wird für die Modellierung der CO-Diffusion auf Cu(111) in dieser Arbeit ebenfalls kein Korrekturterm einbezogen.

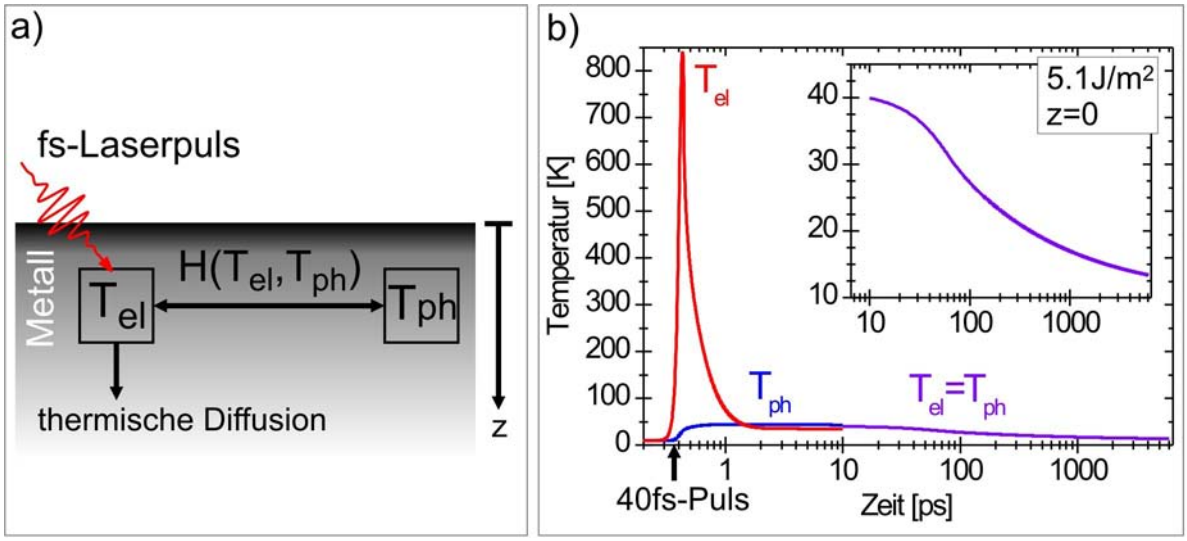


Abbildung 2.8: Zwei-Temperatur-Modell. a) Visualisierung der Zusammenhänge. b) Beispielmodellierung: Oberflächentemperaturen von Elektronen und Phononen von Cu nach Anregung mit 400 nm, 5.1 J/m^2, 40 fs bei einer Ausgangstemperatur von 10 K. Inset: vergrößerte Langzeitentwicklung des equilibrierten Metallsubstrates.

Angepaßtes Zwei-Temperatur-Modell

Aus den vorangegangenen Abschnitten ergibt sich für das im Rahmen dieser Doktorarbeit aufgebaute Experiment folgendes numerisch zu lösende System gekoppelter DGL:

$$\begin{aligned} \gamma \tfrac{\partial}{\partial t} T_{el} &= \tfrac{\partial}{\partial z}\left(\tilde{\kappa}_{el} \tfrac{\partial}{\partial z} T_{el}\right) - H(T_{el}, T_{ph}) + F_{abs} \tfrac{e^{-\left(\frac{t^2}{2\sigma^2} - \frac{z}{\delta}\right)}}{\tilde{\delta}\sigma\sqrt{2\pi}} \\ \tilde{C}_{ph}(T_{ph}) \tfrac{\partial}{\partial t} T_{ph} &= \tfrac{\partial}{\partial z}\left(\kappa_{ph} \tfrac{\partial}{\partial z} T_{ph}\right) + H(T_{el}, T_{ph}), \end{aligned} \tag{2.19}$$

In Abbildung 2.8(a) sind die durch die Gleichung repräsentierten Zusammenhänge grafisch dargestellt. Für kurze Zeiten wurden die gekoppelten DGL numerisch gelöst. Die Gültigkeit der Lösung verlangt, daß das Zeitintervall Δt kleiner sein muß, als die Dauer der Diffusion über ein Raumelement Δx. Zu große Zeitintervalle führen zur Verletzung der Energieerhaltung. Außerdem wurden die Startparameter so gesetzt, daß Temperaturen kleiner als die Anfangstemperaturen nicht auftraten. Die Kontinuität wurde durch Kontrolle der zeitlichen und räumlichen Temperaturverläufe überprüft. Für stabile Lösungen muß das räumliche Intervall ungefähr 1/10 der Eindringtiefe oder kleiner, und damit kleiner 1.5 nm sein. Als Δt ergeben sich damit Werte von <0.1 fs. Abbildung 2.8(b) zeigt eine Modellierung für eine absorbierte Fluenz von 5.1 mJ/cm^2 (momentaner Maximalwert) bei 400 nm und 40 fs für Cu ohne Korrektur der Eindringtiefe für z=0. Deutlich zu erkennen ist die klare zeitliche Trennung von elektronischer und phononischer Temperatur. Nach einigen ps haben beide Bäder ungefähr die gleiche Temperatur. Da die Wärmeleitung hauptsächlich durch die Elektronen getragen wird, ist die elektronische Oberflächentemperatur nach 1.5 ps kleiner als die phononische Oberflächentemperatur. Da sich beide

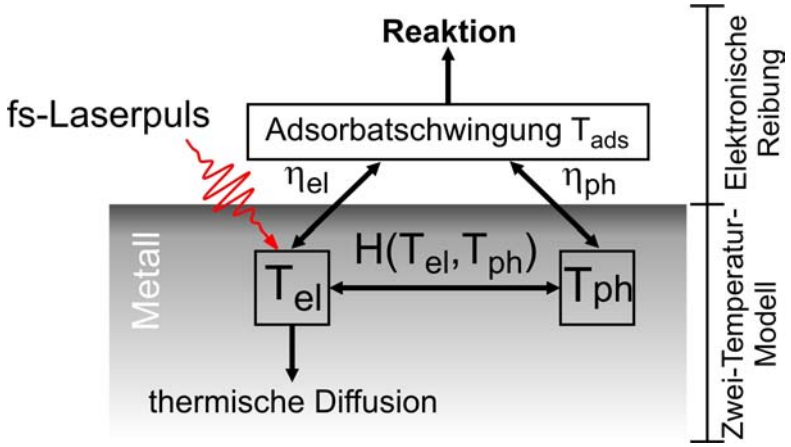


Abbildung 2.9: Schema der Adsorbatankopplung an ein fs-laserangeregtes Metallsubstrat im Modell der elektronischen Reibung.

Systeme nach einigen ps im thermischen Gleichgewicht befinden, wurde für die Langzeitentwicklung das Temperaturprofil T(z,10 ps) approximiert und als Anfangsbedingung in eine vereinfachte Wärmeleitungsgleichung gesetzt. Bereits nach wenigen ns hat das System seine Anfangstemperatur vor der Laseranregung erreicht. Die berechneten Transienten kurz nach der Laseranregung zeigen außerdem, daß im Experiment elektronische Temperaturen >800 K erreicht werden.

2.2.2 Adsorbatankopplung

Die für die Oberflächenreaktion relevante Schwingung ν_{ads} des Adsorbats läßt sich, ähnlich wie die Gitterschwingungen, als Wärmebad beschreiben. Für die mittlere Schwingungsenergie U_x eines Oszillators in einem Wärmebad der Temperatur T_x erhält man [64]:

$$U_x = \frac{h\nu_{ads}}{e^{h\nu_{ads}/k_B T_x} - 1}. \tag{2.20}$$

Für die Anregung der Adsorbatschwingung durch Elektronen, die zur Oberflächenreaktion führt, lassen sich nun je nach Anregungsprozess zwei Modelle benutzen. Das Modell der elektronischen Reibung [65–68] beschreibt den umgekehrten Prozess zur nichtadiabatischen[1] Anregung von Elektron-Loch-Paaren bei der Adsorption [69, 70] und ist damit nur für niederenergetische Anregungsprozesse geeignet. Mit den Kopplungsgrößen η_x zwischen Substrat (Elektronen und Phononen) und dem Adsorbat kommt man dann mit Gleichung 2.20 auf folgende Beziehung [64, 71]:

$$\frac{d}{dt}U_{ads} = \eta_{el}(U_{el} - U_{ads}) + \eta_{ph}(U_{ph} - U_{ads}). \tag{2.21}$$

wobei die Kopplungsgrößen die inversen Relaxationszeiten der Schwingung sind, die meist im Bereich von ps liegen. Abbildung 2.9 zeigt eine Visualisierung des Modells der elektron-

[1] Die Born-Oppenheimer-Näherung gilt hier nicht.

sichen Reibung. Die Kopplungsgrößen sind im Allgemeinen temperaturabhängig. Wegen der geringen Änderung der phononischen Temperatur kann η_{ph} immer als konstant angenommen werden. Auch η_{el} wird oft als konstant angenommen, theoretische Betrachtungen ergeben wegen der Temperaturabhängigkeit der Fermiverteilung allerdings folgenden Zusammenhang [46]:

$$\eta_{el}(T_{el}) = \frac{\eta_{el}^0}{1 - e^{-h\nu_{ads}/k_B T_{el}}} \tag{2.22}$$

mit η_{el}^0 einer Konstanten (Null-Temperatur-Wert).
Mit Kenntnis der zeitlichen Entwicklung der phononischen und elektronischen Oberflächentemperatur aus dem 2TM läßt sich aus Gleichung 2.21 die Adsorbattemperatur $T_{ads}(t)$ ermitteln. Mit der Anregungsenergie der Oberflächenreaktion E_a läßt sich damit die erwartete Reaktionsrate, die wegen der zeitabhängigen Adsorbattemperatur nun ebenfalls zeitabhängig ist, in einem Arrheniusgesetz beschreiben

$$R(t) = k_0 e^{-E_a/k_B T_{ads}(t)}, \tag{2.23}$$

mit k_0 dem präexponentiellen Faktor. Das Zeitintegral dieser Rate ergibt die gemessene Reaktionsausbeute Y (engl.: yield)

$$Y = \int R(t)dt. \tag{2.24}$$

Die exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Temperatur läßt demnach eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit erwarten. Für die laserinduzierte Diffusion kann aus dem von der thermischen Diffusion bekannten Zusammenhang für den Diffusionskoeffizienten D bei kleinen Bedeckungen $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ [72] folgende Reaktionsausbeute ermittelt werden:

$$Y \propto \int D(t)dt = \int D_0 e^{-E_d/kT_{ads}(t)}dt, \tag{2.25}$$

mit E_d der Energiebarriere für die Diffusion und $T_{ads}(t)$ der zeitlichen Entwicklung der Temperatur der frustrierten Translation. Mit $D = \langle r^2 \rangle = 1/4a^2\nu$ und $D_0 = 1/4a^2\nu_{attempt}$, wobei $\langle r^2 \rangle$ die mittlere quadratische Sprungweite, a den Gitterabstand und ν, $\nu_{attempt}$ Sprungrate und Versuchsfrequenz bezeichnen, ergibt sich dann

$$Y = \int \nu(t)dt = \nu_{attempt} \int e^{-E_d/kT_{ads}(t)}dt. \tag{2.26}$$

Mit der Anzahl der Sprünge pro Laserpuls und Molekül als Reaktionsausbeute können demnach bei bekannten Kopplungsgrößen $\nu_{attempt}$ und E_d ermittelt werden, wobei für unabhängige Einzelereignisse $\nu_{attempt}$ in der Größenordnung von 10^{12}-10^{13} liegt. Im Temperaturbereich von wenigen 10 K kann die geringe Temperaturabhängigkeit gegenüber der des Exponentialterms vernachlässigt werden. Diffusionenergie und Versuchs-Frequenz sind damit die beiden einzigen Fitparameter und lassen sich aus der Modellierung fluenzabhängiger Messungen bestimmen. Bei unbekannten Kopplungsgrößen müssen diese durch zusätzliche Zwei-Puls-Korrelations-Experimente ebenfalls durch Anfitten ermittelt

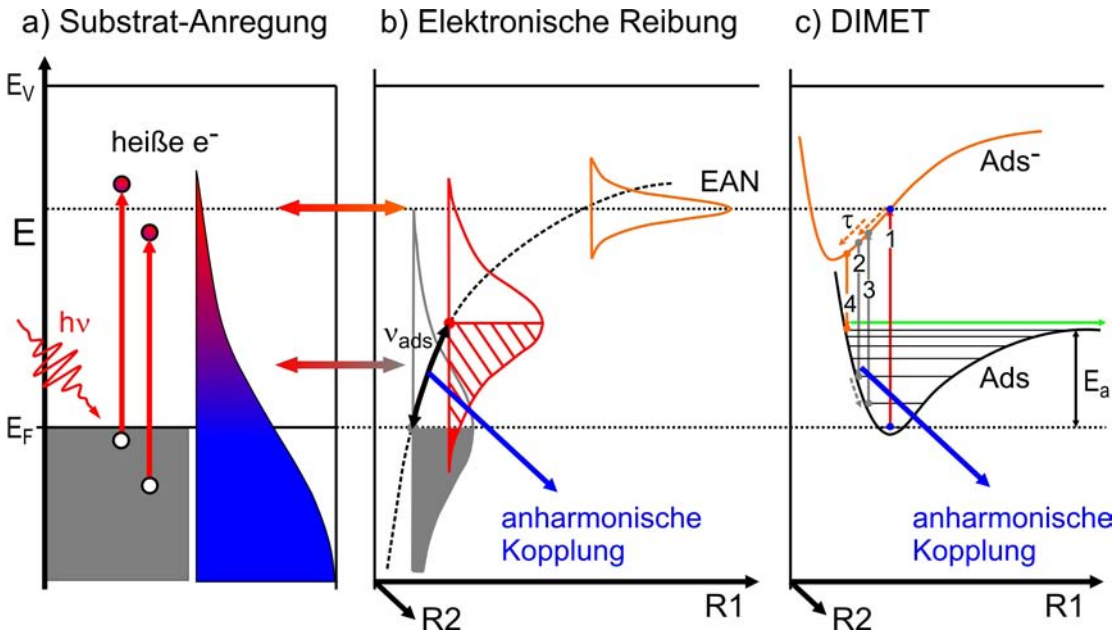


Abbildung 2.10: Ankopplung des Adsorbates an das durch einen fs-Laserpuls angeregte Substrat am Beispiel eines Elektronenaffinitätsniveaus (EAN). a) Substratanregung mit angeregten Elektronen (nicht-thermalisierte oder thermalisierte Elektronen), b) Adsorbatankopplung im Modell der Elektronischen Reibung entlang der Reaktionskoordinate $R1$ (Abstand Molekül-Metall), c) Adsorbatankopplung im DIMET-Modell. Zusätzliche Pfeile in (b) und (c) symbolisieren die anharmonische Kopplung zu anderen Adsorbatschwingungen entlang der Reaktionskoordinate $R2$.

werden.
Bei sehr hohen elektronischen Temperaturen beschreibt das DIMET-Modell [33] den Anregungsprozess. Der Energieeintrag ins Adsorbat erfolgt hier über hochangeregte Adsorbatzustände, also zum Beispiel antibindende Potentialflächen durch das ionisierte Adsorbat. Auch dieses Modell läßt sich mit der Gleichung 2.21 beschreiben [67]. Wegen der hohen elektronischen Temperatur ($\hbar\nu_{ads}/k_BT_{el} \ll 1$, klassischer Grenzfall) wird Gleichung 2.20 für das elektronische Bad zu $U_x = k_BT_x$. Aus Gleichung 2.21 ergibt sich dann unter der Vernachlässigung des phononischen Anteils folgender Ausdruck für die Adsorbattemperatur:

$$\frac{d}{dt}T_{ads} = \eta_{el}(T_{el} - T_{ads}). \tag{2.27}$$

Daraus läßt sich dann erneut eine arrheniusartige Beziehung für die Reaktionsrate ableiten

$$R(t) = \eta_{el}\frac{E_a}{k_BT_{ads}(t)}e^{-E_a/k_BT_{ads}(t)}. \tag{2.28}$$

Das Zeitintegral dieser Rate ist dann wieder die Reaktionsausbeute.

Zur Visualisierung der vorgestellten Modelle von Elektronischer Reibung und DIMET sind beide in Abbildung 2.10 dargestellt. Dabei wurde der Übersicht halber eine Reaktionskoor-

dinate $R1$ gewählt, mit der sich laserinduzierte Desorption beschreiben läßt. Die angeregte Adsorbatresonanz ist dann beispielsweise ein Elektronenaffinitäts-Niveaus(EAN). Die Anregung der in dieser Arbeit untersuchten Diffusion erfolgt über einen weiteren Schritt, die anharmonische Kopplung der angeregten Adsorbat-Subtrat-Schwingung zur frustrierten Translation vor der Desorption und ist als zusätzlicher Pfeil entlang der Reaktionskoordinate $R2$ für beide Modelle in Abbildung 2.10(b),(c) symbolisiert.
Bei der elektronischen Reibung führt ausgehend von der Anregung des Substrates die Änderung der elektronischen Besetzung zu einer Kernbewegung ν_{ads} des Adsorbats, da das EAN, durch die Adsorption abgesenkt und verbreitert, ebenfalls mit Substratelektronen besetzt ist. Durch die Schwingung fließt nun abwechselnd ein widerstandsbehafteter Strom vom EAN zum Substrat und zurück, wobei der Widerstand die Dämpfung und damit die Stärke der Kopplung zum Substrat beschreibt. Beim DIMET-Modell reicht die Energie der im Substrat erzeugten Elektronen aus, das EAN direkt zu besetzten. Durch einen Franck-Condon-Übergang geht das Adsorbat in den elektronisch angeregten Zustand Ads^-, dessen Gleichgewichtslage wegen der auf das negativ geladene Adsorbat erhöhten Bildkraft näher am Substrat liegt. Diese Bildkraft sorgt während der Relaxationszeit τ dafür, daß die Energie des Elektrons in die Kernbewegung fließt. Ein erneuter Franck-Condon-Übergang führt dann auf ein schwingungsangeregtes Niveau im Grundzustand. Reicht die Anregungsdichte im Substrat aus, so können innerhalb der Relaxationszeit der Schwingung mehrere solcher Übergänge stattfinden, die Schwingung wird weiter geheizt und die Aktivierungsenergie der Reaktion E_a kann überwunden werden. Beide Anregungen sind sowohl durch thermische Elektronen als auch durch nicht-thermischen Elektronen induzierbar.

2.2.3 Adsorbatanregung durch nicht-thermalisierte Elektronen

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits beschrieben, nimmt die Lebensdauer nicht-thermalisierter Elektronen bei Fluenzen $<1\,\mathrm{mJ/cm^2}$ bis in den Bereich von ps zu. Eine Adsorbatanregung über diese Elektronen wird damit relevant. Abbildung 2.11 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Die durch die Laseranregung erzeugte nicht-thermische Elektronenverteilung (a) führt zu deutlich höheren Elektronendichten im Bereich der Adsorbatresonanz, als nach der Thermalisierung (b). Eine Oberflächenreaktion, die darüber vermittelt wird, kann deshalb effizienter getrieben werden, als durch die Verteilung nach der Thermalisierung. Ein Beispiel dafür ist die O_2 und CO_2 Desorption bei der Koadsorption von O und CO auf Pt(111) in einem DIET-Prozess [73, 74]. In [73] wird bei höheren Fluenzen ein Übergang zu DIMET und damit zur Anregung über thermalisierte Elektronen beobachtet. Für den DIET-Prozeß außerdem charakteristisch sind Schwellenergien der anregenden Photonen.
Bei dem untersuchten System CO/Cu(111) mit Photonen der Energie 3.1 eV eröffnet deshalb die direkte Population des antibindenden $2\pi^\star$-Orbital des CO einen möglichen Anregungspfad [75–77]. Ein möglicher DIET-Prozeß wird dann über einen durch die Bildkraft näher am Substrat gebundenes elektronisch angeregtes CO-Molekül nach dem Antoniewicz-Modell [36] getrieben, Abbildung 2.5 (b).

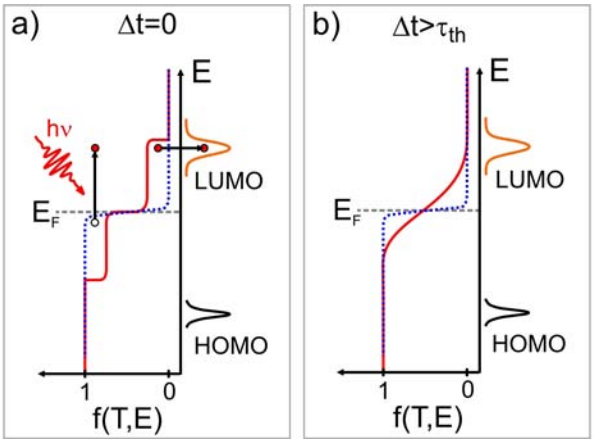


Abbildung 2.11: Einfluß nichtthermalisierter Elektronen auf Oberflächenreaktionen. a) Elektronenverteilung f(T,E) direkt nach der Laseranregung mit erhöhter Elektronendichte im Bereich der Adsorbatresonanz. b) Elektronenverteilung f(T,E) nach der Thermalisierungszeit τ_{th}. Die Elektronendichte reicht nicht aus, um effektiv an die Resonanz zu koppeln. Die gepunktete Kurve zeigt die Elektronenverteilung im thermischen Gleichgewicht vor der Anregung.

2.3 Elektroneninduzierte Prozesse mit Ortsauflösung

In den Abschnitten 2.1 und 2.2 wurden Möglichkeiten aufgezeigt, wie man einerseits mit Tunnelelektronen aus der Spitze eines RTMs Oberflächenreaktionen an einzelnen Adsorbaten auslösen und abbilden kann. Andererseits wurden Mechanismen erläutert, die durch fs-Laseranregung des Metallsubstrates ebenfalls zu elektronisch induzierten Oberflächenreaktionen führen. Zusammen mit der atomar bzw. molekular aufgelösten Abbildung der Adsorbate durch Rastertunnelmikroskopie eröffnet die Kombination beider Methoden Wege zum Verständnis der an einer Reaktion beteiligten Einzelprozesse. Das Prinzip dieser sogenannten Vorher-Nachher-Experimente wird in Abbildung 2.12 gezeigt. Eine mit Molekülen präparierte Metalloberfläche wird vor der Laseranregung mit RTM auf atomarer Längenskala charakterisiert (a). Im nächsten Schritt erfolgt die Anregung mit einer festgelegten Anzahl von fs-Laserpulsen einer festen Fluenz (b). Um den Einfluß der Tunnelspitze auf die Laseranregung zu verhindern und somit eine quantitative Auswertung der erzielten

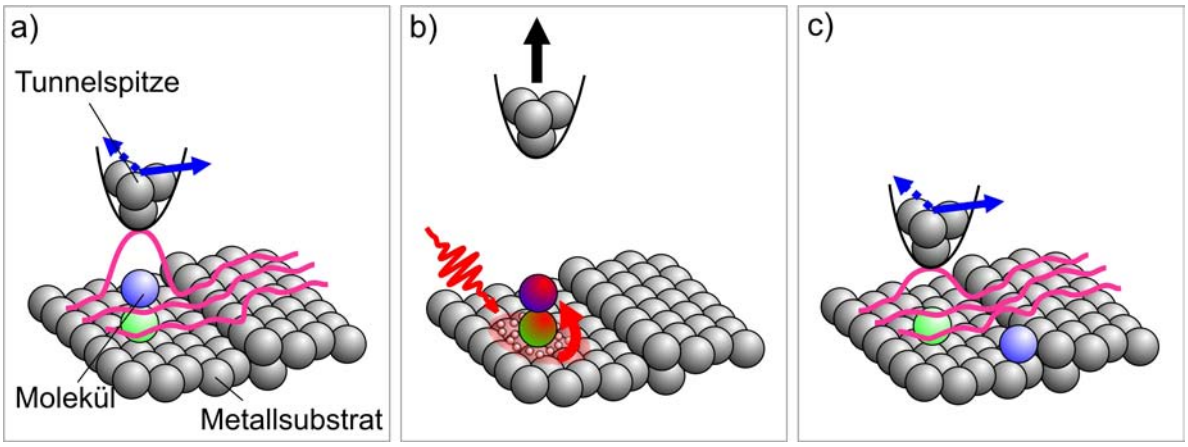


Abbildung 2.12: Prinzip der Kombination aus RTM und fs-Laser. a) Charakterisierung des Molekül-Metall-Systems mit RTM. b) Zurückziehen der Tunnelspitze und fs-Laseranregung, c) Charakterisierung des durch fs-Laseranregung veränderten Molekül-Metall-Systems.

Reaktionsraten zu ermöglichen, wird die Tunnelspitze während der Laseranregung von der Metalloberfläche wegbewegt. Durch die Annäherung der Tunnelspitze an die selbe Stelle wie vor der Anregung wird das Ergebnis dieser Anregung für jedes einzelne Molekül wieder mit dem RTM charakterisiert (c). Diese ortsaufgelöste Untersuchung ermöglicht die direkte Detektion von Oberflächenreaktionen, die mit der Detektion der desorbierenden Spezies in herkömmlicher fs-Photochemie nur indirekt oder gar nicht beobachtet werden können [33, 73, 78–87]. Erwähnt sei hier allerdings, daß in jüngster Zeit ein Weg aufgezeigt wurde, wie durch die Kombination von fs-Laseranregung und SHG (engl.: Second Harmonic Generation) die fs-Dynamik der Diffusion von O/Pt(111) untersucht werden kann [6, 7]. Allerdings wird auch hier wieder über eine Vielzahl von Einzelereignissen gemittelt. So kann beispielsweise der Einfluß direkt benachbarter Adsorbate auf die Diffusion nicht untersucht werden.
Die ortsaufgelöste Untersuchung fs-laserinduzierter Oberflächenprozesse eröffnet ebenfalls einen Weg zum Verständnis von Katalysereaktionen, bei denen der Adsorptionsplatz und die Umgebung (Defekte) die entscheidende Rolle spielt. Eine solche Reaktion kann dann Schritt für Schritt verfolgt werden. Aber auch Aussagen über Anregungspfade der einzelnen Reaktionsschritte sind zugänglich. So kann für jeden Einzelprozess einer Oberflächenreaktion eine Reaktionsrate bestimmt werden. Durch Variation der Laserfluenz können dann Anregungspfade modelliert und verstanden werden.
Eine zusätzliche Möglichkeit die beteiligten Elementarprozesse zu verstehen, ist ein Vergleich beider Anregungsarten, der mit Tunnelelektronen aus der Spitze und der mit Substratelektronen durch Laseranregung. Das Ziel ist dabei, durch Gemeinsamkeiten und Unterschiede die Elementarprozesse zu verstehen. So ist zum Beispiel bis heute nicht verstanden, wie RTM-induzierte Reaktionen, die über Schwingungen vermittelt werden, im Detail ablaufen. Für die Laseranregung existieren allerdings zahlreiche Modelle.

Spitzeneffekte

Für eine quantitative Analyse der Reaktionsraten, die die Basis des Verständnisses der Elementarprozesse ist, muß ein Spitzeneinfluß während der Lasereinwirkung ausgeschlossen werden. Für die Vielzahl der zum Teil äußerst komplexen Abläufe, die sich durch den Einfluß der Spitze ergeben, sei an dieser Stelle auf Grafström [88] und Referenzen verwiesen.
Im vorgestellten Vorher-Nachher-Experiment kommen im Wesentlichen die Feldverstärkung durch die Spitze und die thermische Ausdehnung der Spitze durch Laserbestrahlung in Betracht.

Eine Verstärkung des eingestrahlten Laserfeldes zwischen Tunnelspitze und Probe kann durch die Erhöhung des Abstandes Spitze-Metalloberfläche auf >200 nm ausgeschlossen werden. Die Feldverstärkung erreicht zwar mehrere Größenordnungen, ist aber auf maximal wenige 10 nm im Bereich der Spitze beschränkt [89, 90].

Thermischen Effekten muß ebenfalls Rechnung getragen werden, weil diese dazu führen können, daß sich der Abstand Probe-Spitze unter Laserbestrahlung soweit verkleinert, daß Feldverstärkung wieder eine Rolle spielt. Gerstner et al. [91] berechneten diese thermischen Effekte mittels finiter Elemente und kommen bei Raumtemperatur auf eine Spitzenausdehnung von wenigen Zehntel nm pro J/m^2 absorbierter Fluenz pro Puls. Grafström et al. [92] ermitteln, daß die Spitze bis zu einer Repititionsrate von 1 kHz dem eingestrahlten Laserlicht folgen kann, wobei die thermische Ausdehnung der Spitze stark von der Repetionsrate abhängt. Eine höhere Repititionsrate hat eine Aufsummierung eingebrachter Wärme und damit größere Ausdehnungen zur Folge. Wegen der tiefen Temperaturen ergibt sich allerdings aus beiden Artikeln für die in Kapitel 3 vorgestellte Anlage eine thermische Ausdehnung der Wolframspitze von maximal wenigen nm, was sich im Experiment auch zeigt (4 nm bei 5.1 J/m^2, 400 nm). Durch Wegbewegen der Spitze um mindestens 200 nm hat die thermische Ausdehnung der Spitze somit ebenfalls keinen Einfluß auf die laserangeregte Oberflächenreaktion.

Ein weiteres Problem könnten Interferenzeffekte an der Probenoberfläche sein, die sich aus Mehrfachreflexionen zwischen Probe und Spitze ergeben. Die Quantität dieser Effekte ist allerdings schwierig zu erfassen, da diese empfindlich von der Einfallsgeometrie und Beschaffenheit der Spitzenoberfläche abhängt. Um den Einfluß auf die untersuchte Stelle klein zu halten, wird die Spitze deshalb zusätzlich zur Bewegung vom Substrat weg um >1 µm senkrecht zum Lasereinfall zur Seite gebogen.

Kapitel 3

Aufbau der Meßapparatur

Zur Untersuchung von laserangeregten Oberflächenprozessen an Einzelmolekülen ist im Rahmen dieser Doktorarbeit ein hochstabiles Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop mit optischem Zugang aufgebaut worden. Dabei sind in Design und Aufbau folgende Aspekte besonders berücksichtigt worden:

- Laserfoki im Bereich weniger µm zur Minimierung thermischer Aufheizeffekte und Maximierung der möglichen Vorher-Nachher-Experimente,
- kleine Relativbewegung des Laserspotes bezüglich der Tunnelspitze während des Experimentes (klein gegen die Fokusgröße) zur quantitativen Auswertung der Reaktionsraten
- und freier optischer Zugang des Laserstrahls zur Minimierung der Pulsverlängerung durch Dispersion.

Als erstes wird die Ultrahochvakuum(UHV)-Anlage beschrieben und das darin integrierte Tieftemperatur(TT)-Rastertunnelmikroskop(RTM) vorgestellt. Im Anschluß wird auf das fs-Lasersystem eingegangen und die für das Experiment wichtige Kombination beider Systeme erläutert. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die sichere Einkopplung des Laserstrahls und die Bestimmung der für die quantitative Auswertung wichtigen Laserfluenz gelegt. Zum Schluß werden die Leistungsmerkmale der Anlage zusammengefaßt und ein Ausblick zu weiteren Optimierungen gegeben.

3.1 UHV-System

Das UHV-System besteht im wesentlichen aus einer Hauptkammer und zwei Nebenkammern und ist in Abbildung 3.1 als Zeichnung dargestellt. Die Hauptkammer wird durch ein eingeschweißtes Plattenventil in zwei Teile getrennt, die Präparationskammer (rechte Hälfte) und die RTM-Kammer (linke Hälfte). An der Präparationskammer befinden sich die beiden ebenfalls mit Plattenventilen abgetrennten Nebenkammern. Die eine (Aufsicht, unten links) ist die sogenannte Ladekammer, die andere (Aufsicht, unten rechts)

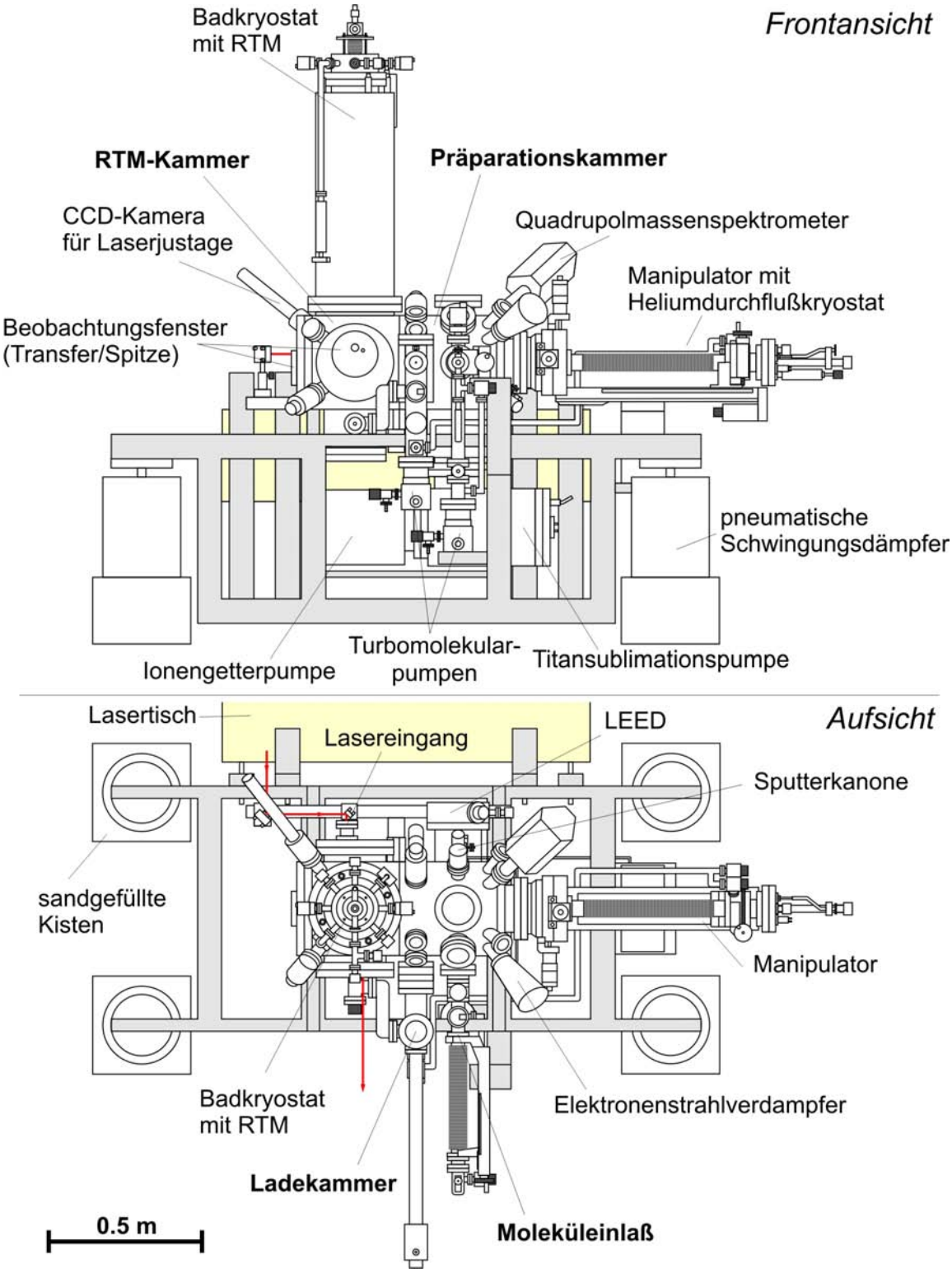


Abbildung 3.1: Zeichnung der UHV-Anlage in der Frontansicht (oben) und Aufsicht (unten). Gezeigt ist ebenfalls die Position des optional angeschraubten Lasertisches (Aufsicht oben).

der Moleküleinlaß. Die Anlage ist auf ein Aluminiumgestell aufgeschraubt, das auf pneumatischen Schwingungsdämpfern gelagert wird. Als Basis für die Hauptkammer wurde ein in der Arbeitsgruppe bereits verwendetes Kammerdesign (*Vab*) gewählt und leicht modifiziert [93–95]. Der Aufbau der Anlage entstand unter der Mitwirkung von Heiko Gawronski, und ist in seiner Diplomarbeit bereits grundlegend beschrieben worden [96].

Die Präparationskammer wird durch eine Kombination aus Ionengetterpumpe (*Varian, VacIon Plus 300*), Titansublimationspumpe (*Vab*) und Turbomolekularpumpen, die sich an den Nebenkammern befinden, gepumpt. Sie ist mit einer Reihe, für die Präparation notwendigen Komponenten ausgestattet. Dazu zählen eine Sputterkanone (*Specs, IQE11A/35*) zum Ionenätzen der Metallproben, ein LEED[1]-System (*Omicron, SPECTALEED*), ein Quadrupolmassenspektrometer (*Pfeiffer Vacuum, QMS 200*), ein Elektronenstrahlverdampfer (*Omicron, EFM3*) für metallische Filme, Feindosierventile zur Dosierung von Gasen und den Nebenkammern. Der Basisdruck während der Präparation liegt mit $<5{\cdot}10^{-10}$mbar unterhalb der Meßbarkeitsgrenze der benutzten Bayard-Alpert-Meßröhre (*Varian, 580 Nude*). Abbildung 3.2 zeigt ein Restgasspektrum der Präparationskammer.

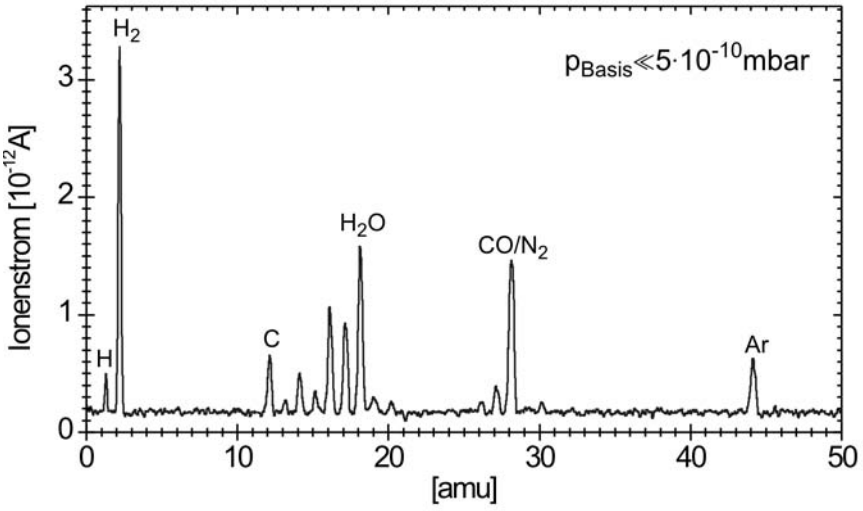


Abbildung 3.2: Restgasspektrum der Präparationskammer bei einem Basisdruck von $<5{\cdot}10^{-10}$ mbar.

Für den Transfer zwischen den einzelnen Präparationsschritten und zur Positionierung vor die Komponenten sowie für den Transfer zum RTM ist ein mit flüssigem Helium kühlbarer Manipulator angebracht (*Vab*) (Abbildung 3.1 rechts). Die Proben lassen sich damit innerhalb eines Zylinders von 400 mm Länge und 50 mm Durchmesser inklusive Rotation bewegen. Die dafür notwendige differentiell gepumpte Drehdurchführung wird über eine der Nebenkammern regelmäßig abgepumpt.
Mit dem Durchflußkryostat des Manipulators können Probentemperaturen von minimal

[1]Low Energy Electron Diffraction

17 K (Manipulatoraufsatz 13 K) erreicht werden. Die Temperatur wird am Kryostat, unmittelbar an der Aufnahme des Probenhalters mit einer Siliziumdiode (*LakeShore, DT-471-SD*) und einem NiCr-Ni-Thermopaar gemessen. Die Temperaturmessung am Ort der Probe erfolgt durch die Eichung des dort angebrachten NiCr-Ni-Thermopaares anhand von Meßreihen, bei denen anstelle der Probe eine auf einen Kupferblock gelötete Siliziumdiode (*LakeShore, DT-471-SD*) angebracht ist . Durch die Erwärmung der Probe während des Transfers in das RTM steigt die Minimaltemperatur auf 25 K, Einzelmolekülpräparationen sind somit immer noch möglich.

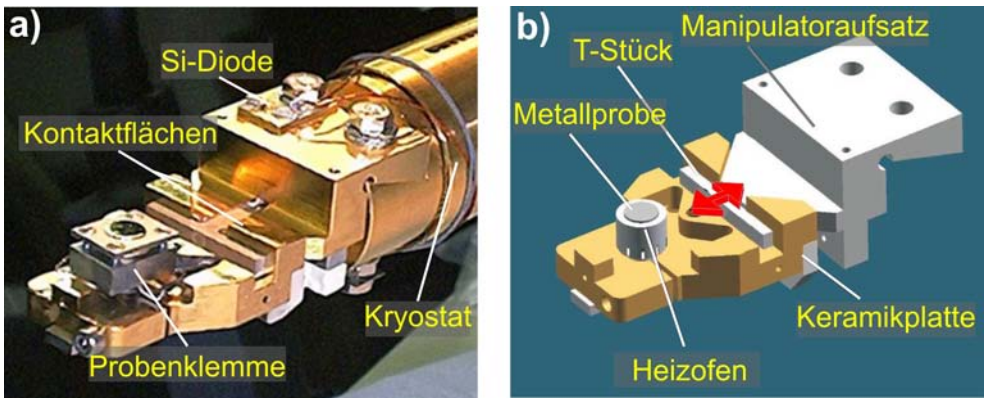


Abbildung 3.3: Probenhalter für Metallproben. a) Fotografie und b) Zeichnung eines verwendeten Probenhalters, angepresst an den Durchflußkryostaten des Manipulators.

Zur Aufnahme und Kontaktierung der Probenhalter ist der Manipulatorkopf mit einem vergoldeten Kupferaufsatz versehen. Das Grunddesign der Probenhalter ist aus Kompatibilitätsgründen den in der Arbeitsgruppe Rieder bereits existierenden RTMs angepasst. Eine Fotografie und eine schematische Zeichnung zeigt Abbildung 3.3. Der Grundkörper besteht aus vergoldetem Kupfer. Die metallischen Proben haben die Form eines Hütchens (Ø6 bzw. 8 mm) und werden mit einer Kappe aus Tantalblech (b) bzw. mit einer Molybdänklemme (a) auf ein Molybdänheizofen (*Heat Wave*) gepresst. Mit 3 A Filamentstrom bei 6 V werden so Probentemperaturen bis zu 1000 K erreicht. Die Temperaturmessung erfolgt dabei mit einem NiCr-Ni-Thermopaar. Der dünnwandige Fuß des Heizofens sorgt für Temperaturentkopplung. Die Temperatur des Manipulatorkopfes steigt beim Heizen der Proben über 800 K innerhalb von 15 min auf maximal 330 K an. Die Aufnahme der Probenhalters an den Manipulator erfolgt durch Anpressen der Kontaktflächen (Abb. 3.3(a)) mithilfe eines T-Stückes (b). Dieses T-Stück läst sich mit einem Zugmechanismus bewegen. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über CuBe-Kontaktfedern an die mit Silber bedampften Keramikplatten der Probenhalter (Abb. 3.3(b)).
Zur sauberen Aufbewahrung von Proben und Tunnelspitzen ist in der Präparationskammer eine Probengarage installiert. Sie trägt bis zu fünf magnetisch gehaltene Tunnelspitzen, die Spitzengabel für den Transfer der Tunnelspitzen und bis zu vier Probenhalter. Mithilfe einer Lineardurchführung wird diese direkt vor den Manipulator bewegt.
Das Schleusen der Proben und Tunnelspitzen erfolgt, ohne das Vakuum in der Präparationkammer brechen zu müssen, über die Ladekammer. Diese wird gepumpt durch eine

Kombination aus Turbomolekularpumpe (*Boc Edwards, EXT70H*) und ölfreier Vorvakuumpumpe (Scrollpumpe *Varian, TriScroll300*) und ist bestückt mit einem magnetischen Transferstab (*Vacuum Generators, ZMLRM204*). Die Druckmessung erfolgt mit einer Kaltkathode (*Pfeiffer, IKR251*). Der Basisdruck liegt unterhalb der Meßbarkeitsgrenze von $<5{\cdot}10^{-9}$mbar.
Im Moleküleinlaß erfolgt die Säuberung und Vorbereitung der in fester und flüssiger Form vorliegenden Moleküle. Diese Nebenkammer wird ebenfalls durch eine Kombination aus Turbomolekularpumpe (*Pfeiffer Vacuum, TMU071P*) und ölfreier Vorvakuumpumpe (Membranpumpe *Pfeiffer, MVP015*) gepumpt. Die Separierung erlaubt die Verwendung von toxischen Molekülen, ohne die Präparationskammer zu kontaminieren. Zur Vermeidung des Spaltens der Moleküle erfolgt die Druckmessung wieder mit einer Kaltkathode. Der Basisdruck liegt unterhalb der Messbarkeitsgrenze von $<5{\cdot}10^{-9}$mbar. Je nach der Art des Aufdampfens der Moleküle wird der Moleküleinlaß mit unterschiedlichen Komponenten bestückt. Erfolgt das Aufdampfen aus dem Dampfdruck der Moleküle bei Raumtemperatur bzw. darunter, wird eine Kombination aus Reagenzglas, Feindosierventil, z-Verschiebung und einem direkt vor dem Feindosierventil angebrachten langen Edelstahlrohr benutzt. Auf dem Übersichtsbild der UHV-Anlage sind diese Komponenten zu sehen (Abb. 3.1 (unten rechts)). Die Öffnung des Edelstahlrohres wird beim Aufdampfen bis auf 3 cm an die Probe gefahren. Bei einem Partialdruck von $1{\cdot}10^{-8}$-$1{\cdot}10^{-7}$ mbar direkt an der Probe bleibt der Kammerdruck dabei $\leq 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Für Einzelmoleküluntersuchungen im Bereich $\leq$1% einer Monolage genügen dann wenige Sekunden Aufdampfzeit. Auch für die in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellten Eisinseln werden nur wenige Minuten benötigt. Für Moleküle, die wegen ihres bei Raumtemperatur geringen Dampfdrucks in einem Ofen verdampft werden müssen, wird die Einheit aus Reagenzglas, Feindosierventil mit Edelstahlrohr und z-Verschiebung abgenommen und durch eine Knudsenzelle [97] ersetzt.
Der linke Teil der Hauptkammer, die RTM-Kammer, ist mit einem Heliumbadkryostat (*CryoVac*) bestückt. Der Kryostat trägt das RTM und wird in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Mehrere Beobachtungsfenster und in die Kammer integrierte Spiegel (Si-Wafer) ermöglichen den sicheren Transfer der Proben und Spitzen zwischen Präparationskammer und RTM, sowie die Positionierung der Tunnelspitze bezüglich der Probe. Im Meßbetrieb ist das Vakuum der RTM-Kammer vom Rest der Anlage abgetrennt. Die kalten Wände des Kryostaten wirken dabei als effektive Kryopumpe. Bei einem typischen Druck von $<7{\cdot}10^{-11}$mbar, ist der Druck im Inneren des Kryostaten am Ort der Probe mehrere Zehnerpotenzen besser, was an der Sauberkeit der Probe auch nach mehreren Meßwochen zu erkennen ist. Die Druckmessung erfolgt mit einer Bayard-Alpert-Meßröhre (*Varian, UHV-24*). Zur Verminderung von Temperaturstrahlung ist diese bezüglich des Kryostaten nach außen versetzt in einem Rohr platziert.
Für das Einkoppeln des Lasers wurde auf der Seite des Lasertisches ein zusätzlicher, drehbarer Flansch für das Lasereingangsfenster (Saphir) angebracht. An einem weiteren Beobachtungsfenster ist eine CCD-Kamera installiert. Diese erlaubt während der Lasereinkopplung die Beobachtung des Laserspotes auf der Probe bezüglich der Tunnelspitze aus einem Winkel von ungefähr 25° bezüglich der Probenoberfläche.

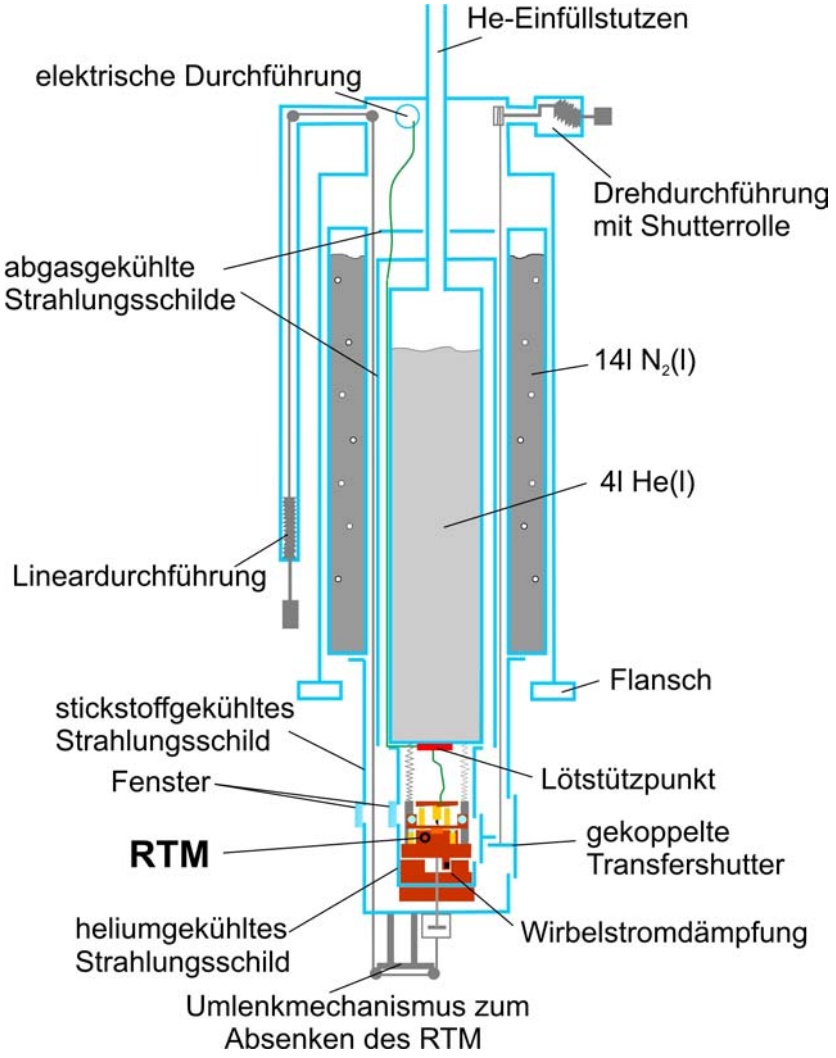


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung des Heliumbadkryostaten an dessen heliumgefülltem Reservoir das RTM hängt.

3.1.1 Heliumbadkryostat

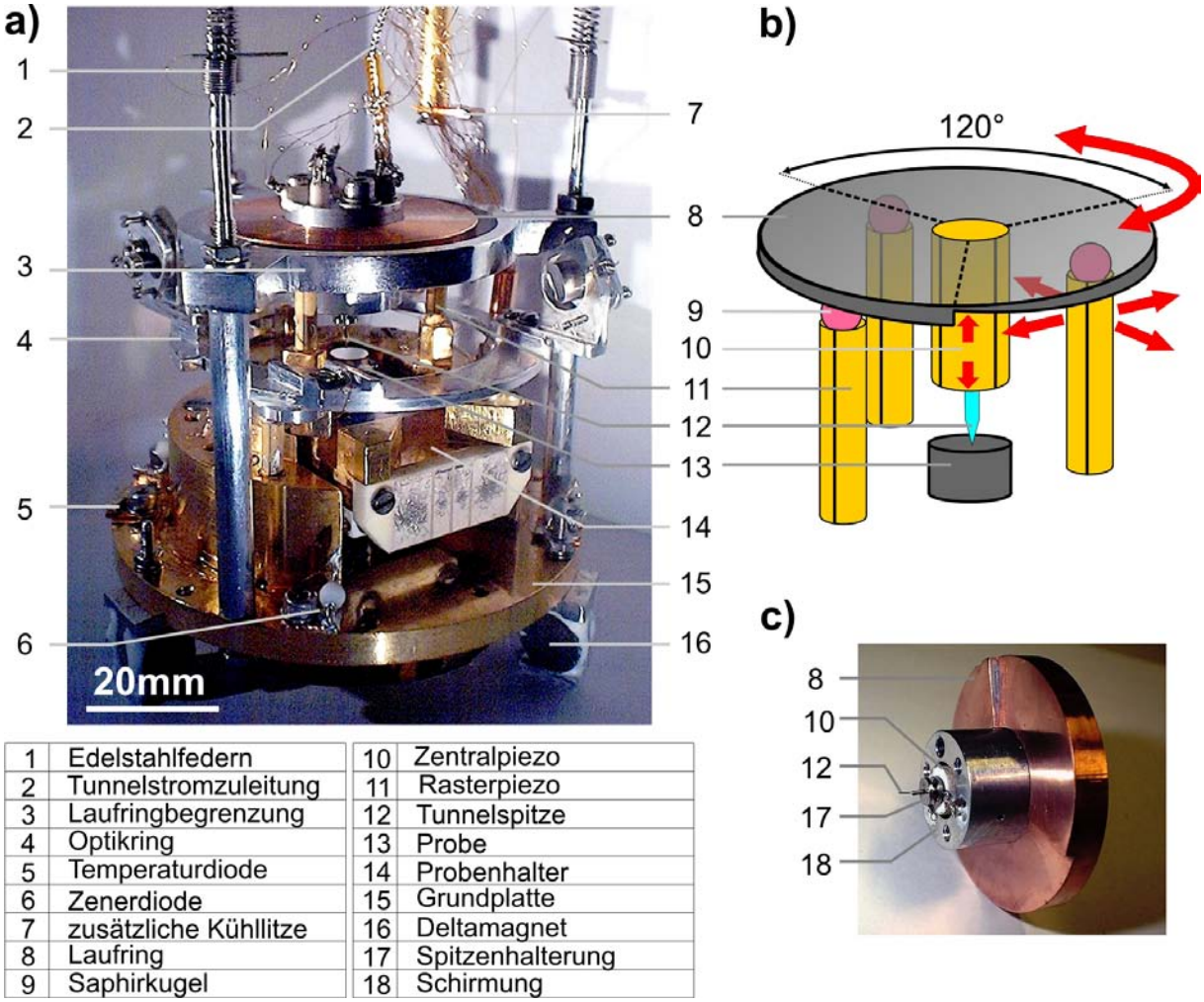
Der Heliumbadkryostat wurde von der Firma *CryoVac* speziell für TT-RTM angefertigt und ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt.
Er besteht aus einem Heliumreservoir mit 4 l Fassungsvermögen und einem umgebenden Stickstoffreservoir mit 14 l Fassungsvermögen. Das Heliumreservoir ist über abgasgekühlte Strahlungsschilde zusätzlich zum Stickstoffreservoir und zum He-Einfüllstutzen thermisch isoliert. Dadurch werden Standzeiten von 65 h erreicht. Die Standzeit des Stickstoffreservoirs beträgt konstruktionsbedingt nur knapp 40 h.
Das Einkühlen des Kryostaten beginnt mit einer Füllung beider Tanks mit flüssigem

Stickstoff. Hat das RTM eine Temperatur von ungefähr 80 K erreicht, wird aus dem inneren Teil der flüssige Sticktoff herausgepresst und flüssiges Helium eingefüllt. Der gesamte Einkühlvorgang dauert ca. 15 h. Danach kann die Probe ins RTM transferiert und nach weiteren 1-2 h gemessen werden.
Am Boden der Kühlmittelreservoirs sind zylinderförmige Strahlungsschilde aus elektropoliertem Reinstaluminium angeschraubt. Innerhalb des heliumgekühlten Strahlungsschildes befindet sich das RTM. Zum Einkühlen wird das RTM über einen Zugmechanismus mit einer Lineardurchführung auf eine vergoldete Kupferablage am Boden des Heliumschildes gepresst. Mit dem gleichen Zugmechanismus wird das RTM auch in Transferstellung gebracht. Während des Meßbetriebs hängt das RTM an drei Edelstahlfedern. Schwingungen gegen die Ablage werden dabei effektiv durch Wirbelströme gedämpft (Abbschnitt 3.1.4). Die in diesem Zustand tiefste Temperatur beträgt ungefähr 5 K im separaten RTM-Betrieb und 7 K im kombinierten Betrieb mit geöffneten Laserzugängen.
Für den Transfer sind in die Strahlungsschilde rechteckige Öffnungen geschnitten und mit kaptongelagerten Toren, im Folgenden Shutter genannt, versehen worden. Diese Shutter sind im geschlossenen Zustand mechanisch und damit auch thermisch entkoppelt. Das verhindert das Einkoppeln äußerer Störungen und eine Wärmebrücke zwischen den beiden Schilden, die zu erhöhtem Heliumverbrauch führt. Die Shutter lassen sich mit einem dünnen Stahlseil, welches über eine Drehdurchführung auf eine Shutterrolle gewickelt wird, koppeln und gemeinsam öffnen.
Zur Beobachtung des Transfers und zur Kontrolle der Position der Tunnelspitze sind die Schilde mit kreisrunden Öffnungen versehen, welche zur Minimierung von Strahlungsverlusten mit Fenstern aus Duranglas abgedeckt sind.
Für die Lasereinkopplung gibt es ebenfalls kreisrunde Öffnungen in den Schilden, die entweder nicht (Lasereingang) oder mit Saphirfenstern (Laserausgang, Spotbeobachtung mit CCD-Kamera) abgedeckt sind. Diese Öffnungen lassen sich mit kombinierten Shuttern auf die gleiche Weise öffnen wie die Shutter für den Transfer.
Die elektrischen Zuleitungen für die Ansteuerung der Piezos, für die Temperaturmessung, die Tunnelspannung und die RTM-Heizung sind über fünf 10-polige Durchführungen ins Vakuum geführt. Von den Durchführungen führen dünne kaptonisolierte Edelstahldrähte (Ø75 µm) zum Boden des Heliumreservoirs. Edelstahl wurde wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit gewählt, da diese Drähte eine Wärmebrücke zwischen Raumtemperatur und tiefen Temperaturen sind. Diese Drähte sind zur Minimierung von elektrischen Störeinflüssen teilweise in versilberter Kupferisolation und teilweise in dünnen Edelstahlrohren an den abgasgekühlten Strahlungsschilden entlanggeführt und enden auf einem Lötstützpunkt. Der Lötstützpunkt ist an den Boden des Heliumreservoirs angeschraubt und besteht aus einer vergoldeten Kupferplatte auf dem bei tiefen Temperaturen gut wärmeleitende, mit Goldkontakten bedampfte Keramiken aufgelötet sind (*LakeShore*). Die Zuleitungen sind dort mechanisch abgefangen, werden vorgekühlt und sind als kaptonisolierte Kupferdrähte (Ø50-75 µm) zum RTM geführt.
Das auf elektrische Störeinflüsse empfindlichste Signal, der Tunnelstrom, wird über ein separates teflonisoliertes Koaxialkabel aus Edelstahl (Ø500 µm) direkt vom RTM zu einer BNC-Durchführung geführt.

3.1.2 RTM-Kopf

Innerhalb des heliumgekühlten Strahlungsschildes des Badkryostaten befindet sich mit dem Meßkopf des Rastertunnelmikroskopes der eigentliche Ort des Experiments.
Basis für den in dieser Arbeit aufgebauten RTM-Kopf bildet ein modifizierter Besocke-Meßkopf [98–100], wie er bereits mehrfach in der Arbeitsgruppe Rieder Verwendung findet und in diversen Arbeiten detailiert beschrieben wurde [93, 94]. Die Einkopplung der fs-Laserstrahlung erforderte eine wesentliche Umgestaltung der Komponenten. Außerdem ist die Stabilität weiter verbessert worden, um auch im kombinierten Meßbetrieb von Tunnelmikroskop und fs-Laser hohe Auflösung zu erzielen.
In Abbildung 3.5(a),(c) sind Fotografien des Meßkopfes und nochmals separat des Laufrings gezeigt. Zur Verdeutlichung des Grundprinzips ist in (b) zusätzlich eine vereinfachte Zeichung des Meßkopfes dargestellt. Anhand dieser Abbildung wird im Folgenden der Aufbau und das Meßprinzip vorgestellt.
Eine dreisegmentige Rampe (8) aus Kupfer, Laufring genannt, trägt den Zentralpiezo[2] (10), über den die Höhe der Tunnelspitze (12) geregelt wird. Eine Schirmung aus Aluminum (18) sorgt für die Abschirmung von Störfeldern. Die 120°-Segmente des Laufringes besitzen eine Steigung von 2° und dienen der unten beschriebenen Spitzenannäherung. Der Laufring liegt auf drei Saphirkugeln (9) auf, die in die sogenannten Rasterpiezos[3] (11), einem Piezodreibein, geklebt sind. Durch synchrones Anlegen von Sägezahnspannungen an die Rasterpiezos läßt sich der Laufring und damit die Tunnelspitze relativ zum Piezodreibein bewegen. Für die Positionierung der Spitze inklusive der Spitzenhöhe wird die Trägheit des Laufringes beim Anlegen von Sägezahn-Spannungspulsen ausgenutzt (Slip-Stick-Technik). Je nach Ansteuerung der Piezos kann der Laufring entlang horizontaler Vorzugsrichtungen bewegt oder rotiert werden (Pfeile in (b)). Die Bewegung in horizontaler Richtung wird dabei durch einen Ring (3) auf den Probendurchmesser (6 mm) begrenzt, um ein Herunterkippen des Laufringes vom Piezodreibein zu verhindern. Die Steigung der Rampen dient bei einer Rotation des Laufringes dazu, die Höhe der am Zentralpiezo angebrachten Tunnelspitze um maximal 0.75 mm zu variieren und so die Grobannäherung der Spitze an die Probe zu ermöglichen, die mithilfe eines Fernrohres kontrolliert wird. Die weitere Annäherung der Spitze bis zum Tunnelkontakt erfolgt automatisch und wird vom Meßprogramm gesteuert. Dabei Wechseln sich ein Rotationsschritt nach unten mit einem Maximalauslenken und -zusammenziehen des Zentralpiezos ab, bis der Tunnelkontakt hergestellt ist. Das Abrastern der Probe während der Aufnahme von Tunnelbildern geschieht durch Anlegen von Dreiecksspannungen in der Geometrie der horizontalen Bewegung. Die Dreiecksspannungen sind so gewählt, daß es zu keinem Rutschen des Laufringes kommt. Die Kombination aus Rastern mit dem Piezodreibein und Höhenregelung der Spitze mit dem Zentralpiezo hat sich erfahrungsgemäß als die beste erwiesen und wird bei den in der Arbeitsgruppe Rieder aufgebauten RTM fast ausschließlich verwendet. Die Vorteile dieser

[2] Staveley Sensors, EBL#2, Länge 0.5", Ø0.5", Wandstärke 0.02"
[3] Staveley Sensors, EBL#2, Länge 0.5", Ø0.25", Wandstärke 0.02"



1	Edelstahlfedern	10	Zentralpiezo
2	Tunnelstromzuleitung	11	Rasterpiezo
3	Laufringbegrenzung	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 3.5: RTM-Meßkopf. a) Fotografie des kompletten RTM-Meßkopfes, b) Vereinfachte Zeichnung des zugrundeliegenden modifizierten Besocke-Meßkopfes, c) Fotografie des verwendeten Laufringes mit Tunnelspitze.

Kombination bestehen in einer geringeren Bildverzerrung, da sich durch die Verwendung von drei Piezos Abweichungen der realen von der idealen Piezogeometrie ausgleichen lassen. Außerdem kann eine einmal festgestellte Orientierung des Substrates auf jede folgende Präparation dieses Substrates angewendet werden, da sich die relative Orientierung der Probe nur um $\pm 2°$ verändert. Durch Anlegen von Offsetspannungen (± 180V) an die Rasterpiezos lassen sich Tunnelbilder auf einem Probenausschnitt von 1.6 µm Kantenlänge (5) aufnehmen. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Piezokonstanten vergrößert sich dieser Ausschnitt bei 300 K auf über 5 µm.
Das Piezodreibein ist in eine vergoldetete Kupferplatte eingeklebt, gegen die von unten der Probenhalter (14) gepresst wird. Das geschieht über einen Stempel aus Edelstahl, der mit einer Feder ausgestattet über den in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Zugmechanismus bewegt werden kann. An diesem Stempel sind in einem Keramikblock gelagerte kleine

Edelstahlschrauben angebracht. Die auf diese Schrauben aufgelöteten Kontaktfedern aus CuBe sorgen für eine elektrische Kontaktierung der Probenhalter, über die die Tunnelspannung angelegt wird.
Unter der Piezoplatte befindet sich ein weiterer vergoldeter Kupferblock, der als Abstandshalter zwischen Stempel und Piezoplatte und zur Lagerung der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Mechanik zur Lasereinkopplung dient. Basis des Meßkopfes bildet die vergoldete Grundplatte (15) auf der die eben beschriebenen Teile fest aufgeschraubt sind, um guten Temperaturkontakt zwischen den einzelnen Komponenten zu gewährleisten. Vor der Vergoldung, die im wesentlichen zur Reflexion von aufheizender Strahlung dient, wurden die Komponenten mit Diamantpaste verschiedener Körnung poliert. Dies dient besseren Wärmekontakten und höherer Reflektivität.
Zur Temperaturmessung ist auf der Grundplatte eine Siliziumdiode (5) (*LakeShore, DT-471-SD*) aufgeschraubt. Zum Heizen sind auf der Grundplatte vier symmetrisch angeordnete paarweise in Reihe geschaltete Zenerdioden (6) (*BZT 03-C120*) angebracht. Mit einer Heizleistung von mehreren Watt läßt sich die Temperatur des RTMs und damit der Probe variieren. Stabiler Tunnelbetrieb wurde bislang bis zu Temperaturen von 120 K getestet. Ein Vergleich zu den anderen RTM in der Arbeitsgruppe Rieder, die mit dem gleichen Prinzip geheizt werden, läßt mit der maximal möglichen Heizleistung von 4 W eine Temperatur von >200 K erwarten. Da das RTM in seinem Grunddesign nicht auf variable Temperaturen optimiert wurde, sorgen vor allem die unterschiedlichen Materialien für größeren Temperaturdrift. Ein für hochauflösende Messungen notwendiges thermisches Gleichgewicht wird bei Temperaturen >70 K deshalb erst nach 5-6 h erreicht. Ein trotz guter thermischer Entkopplung signifikanter Anstieg des Heliumverbrauchs und die thermisch bedingte Verlängerung der Edelstahlfedern[4], an denen das RTM hängt (1), begrenzen ebenfalls die maximal erreichbare Temperatur. Die Verlängerung der Edelstahlfedern führt zwischen 200 K und 300 K zu einem mechanischen Kontakt zum Boden des Heliumtankes und den damit verbundenen Stabilitätseinbußen. Dies begrenzt die Meßtemperatur des RTM auf <200 K.
Als Tunnelspitzen werden wegen der günstigeren optischen und thermischen Eigenschaften im Gegensatz zu anderen häufig verwendeten Spitzenmaterialien (Pt/Ir) geätzte Wolframspitzen verwendet (Abschnitt 4.4). Die Spitzen sind, geklemmt in dünne Edelstahlröhrchen, in einer zylinderförmigen Halterung aus Nickel befestigt (17). Diese Halterung wird im Magnetfeld eines Deltamagneten, der eingeklebt in eine geschirmte Keramik am unteren Ende des Zentralpiezos sitzt, fixiert. Dieses Prinzip erlaubt den *in situ* Austausch von Tunnelspitzen. Der Spitzenwechsel ist aufgrund des Platzbedarfs des Optikringes für die Lasereinkopplung der kritischste Teil im Umgang mit dem RTM. Durch die Möglichkeit des Spitzenwechsels sind auch Messungen an Halbleiterproben möglich. Außerdem kann der Wechsel im Zuge der Experimente mit dem Laser notwendig sein, wenn das vordere Ende Spitze durch einen sogenannten Tip-Crash verbogen oder durch intensiven Laserbeschuß angeschmolzen wurde. Der Spitzenwechsel ermöglicht ebenfalls die Modifikation der optischen Eigenschaften der Spitze durch Bedampfen mit metallischen Filmen.

[4]Durch die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten werden die Federn weicher.

3.1.3 Meßelektronik

Abbildung 3.6 zeigt schematisch die Meß- und Regelelektronik des RTMs. Die Regelung des RTMs erfolgt komplett digital. Herzstück der Meß- und Regelelektronik bildet eine (Digital-)Signal-Prozessor-Karte (*Innovative Integration, PC32 DSP-Karte*), die bestückt mit vier 16-Bit A/D- und vier 16-Bit D/A-Wandlern den Austausch zwischen Meßprogramm und RTM steuert. Die vom PC vorgegebenen Signale für die Bewegung der Piezos (X,Y,Z) werden von der DSP-Karte kommend über einen Hochspannungsverstärker (*VTS-CreaTec*) mit Verstärkungsstufen von 1, 3, 10 und 30 an die Piezos weitergegeben. Zur Vermeidung von Erdschleifen sind die Kanäle des HV-Verstärker durch Optokoppler galvanisch voneinander getrennt.

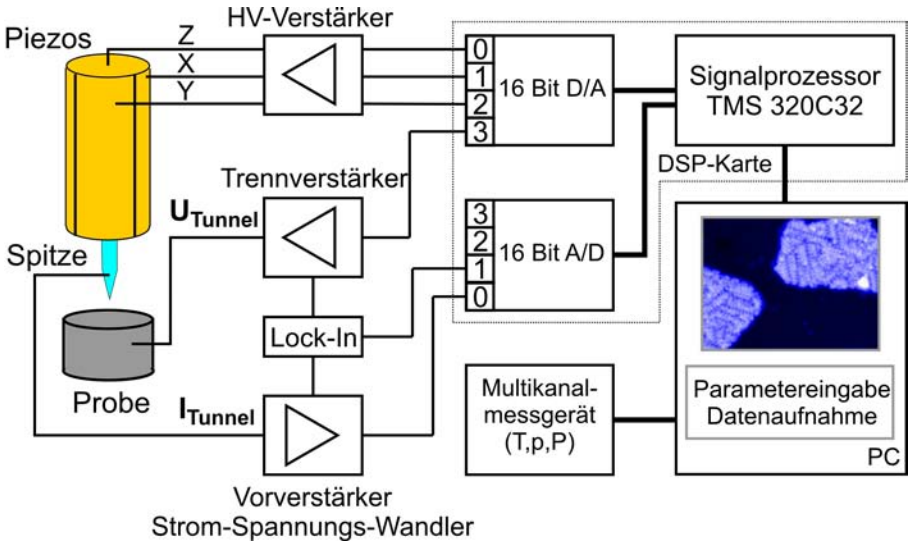


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Meß- und Regelelektronik.

Über den vierten D/A-Wandler wird die Tunnelspannung (±10 V) ausgegeben und über einen Trennverstärker an die Probe im RTM geführt. Der Trennverstärker sorgt für die galvanische Trennung von der Tunnelstrommasse und erlaubt im Spektroskopiemodus eine Modulationsspannung auf die Tunnelspannung zu addieren.
Der Tunnelstrom wird direkt an der BNC-Durchführung am He-Badkryostaten verstärkt, spannungsgewandelt und an einen der A/D-Wandler weitergegeben. Der für die Verstärkung verwendete Vorverstärker (*Femto, DLPCA 100*) verfügt über variable Verstärkungsstufen von 10^3 bis 10^{11} V/A, die direkt über das Meßprogramm einstellbar sind. Zur Kontrolle des spannungsgewandelten Tunnelstroms und der Höhenregelung der Spitze ist ein digitales Speicheroszilloskop (*Gould Nicolet, 465*) fest in die Meßstrecke integriert.
Die verbleibenden drei A/D-Wandler werden zum Beispiel für das Einlesen des dI/dU- bzw. d^2I/dU^2-Signals vom Lock-In-Verstärker (*Scientific Instruments, SR830*) verwendet und ebenfalls über das Meßprogramm aktiviert.
Das Meßprogramm wurde von Gerhard Meyer in der Programmiersprache Delphi geschrieben. Über das Meßprogramm wird der Rückkoppelkreis für die Regelung des Spitzenab-

standes berechnet und in den Signalprozessor eingelesen. Alle anderen für die Messungen notwendigen Parameter wie beispielsweise Rastergeschwindigkeit, Bildgröße, Tunnelstrom und Tunnelspannung werden ebenfalls über das Meßprogramm gesetzt. Darüber hinaus verfügt es über eine Vielzahl von Routinen für diverse Manipulationstechniken und zur Tunnelspektroskopie. Zur Datenaufbereitung wird es ebenfalls genutzt.
Die Aufzeichnung von Daten wie Temperatur, Druck und Heizleistung erfolgt über ein Multikanalmessgerät(*Agilent Technologies, HP34970A mit HP34901A*). Die Daten können ebenfalls mit dem Meßprogramm eingelesen werden.
Zur Rauschunterdrückung dienen zwei passive 10 kHz Tiefpassfilter zwischen HV-Verstärker und Zentralpiezo und zwischen Vorverstärker und DSP-Karte. Sie dämpfen störende hochfrequente Anteile im Tunnelstrom, ohne den Meßbetrieb zu behindern.

3.1.4 Entkopplung von äußeren Störquellen

Entscheidend für die Auflösung des Rastertunnelmikroskopes ist die Entkopplung von äußeren Störquellen, insbesondere Gebäudeschwingungen, Schall, thermische Drift und elektrische Einkopplungen. Dies wird folgendermaßen gewährleistet.
Um die Amplituden der Bodenvibrationen klein zu halten, wurde für das RTM ein Labor im niedrigsten Stockwerk auf festem Boden gewählt. Die Entkopplung des RTM von den verbleibenden mechanischen Störungen erfolgt durch mehrere Stufen. In der ersten Stufe werden Bodenvibrationen durch vier sandgefüllten Kisten, in denen pneumatischen Schwingungsdämpfer (*Newport*) stehen, im Bereich $\geq$2 Hz wirksam gedämpft. Dennoch notwendige Verbindungen zwischen Kammer und Labor, wie beispielsweise die Zuleitungen zum RTM und die He-Rückführung sind soweit möglich über Aufhängungen an Gummiseilen entkoppelt. Alle Teile an und in der UHV-Kammer, die über Schall zum Schwingen gebracht werden könnten, sind ebenfalls mechanisch in Form diverser Stützen und kompaktem Design abgefangen. Die Turbomolekularpumpen werden während der Messung ausgeschaltet und die Vorpumpen vom UHV-System abgetrennt.
Die zweite Isolationsstufe bildet der Heliumbadkryostat (siehe Abschnitt 3.1.1). Der innere, heliumgekühlte Teil des Kryostaten ist nur über ein dünnwandiges Edelstahlrohr mit der UHV-Kammer verbunden (He-Einfüllstutzen in Abbildung 3.4, Seite 30). Dadurch werden Schallwellen durch siedenden Stickstoff und äußeren Störungen effektiv gedämpft. Diese Aufhängung verursacht jedoch gelegentlich eine Pendelschwingung des Kryostaten, die bei ungefähr 1.5 Hz liegt. Die einzige Möglichkeit der Dämpfung ist eine zusätzliche Wirbelstromdämpfung zwischen Heliumkaltschild und Stickstoffkaltschild, wie sie in [94] beschrieben wird. Das führt aber zur Einkopplung der vom siedenden Stickstoff ausgehenden Schallwellen. Messungen im Bereich weniger pA und sub-pA sind dann nicht mehr möglich. Diese Schwingung wirkt sich allerdings nicht auf die Tunnelstabilität aus, da sie vom Rückkoppelkreis abgefangen wird. Der physikalische Inhalt der Tunnelbilder wird somit nicht verändert. Lediglich im Spektroskopie-Modus ist bei ausgeschaltetem Rückkoppelkreis ein Oszillieren des Stromsignals im Bereich weniger % zu beobachten und damit irrelevant für die erzielte Auflösung.

Die dritte und letzte Stufe der Entkopplung bildet die Aufhängung des Meßkopfs an drei Edelstahlfedern, die zur weiteren Verminderung des Einkoppelns von Schallwellen kryostatseitig an Teflonhalterungen befestigt sind. Schwingungen des RTMs an diesen Federn werden durch eine im Vergleich zu den Vorgängermodellen verbesserte Wirbelstromdämpfung zum Boden des Heliumschildes gedämpft. Dafür wurden sechs sternförmig angeordnete Deltamagnete (Abb. 3.5 (16)), die unter der Grundplatte des Meßkopfes befestigt sind, sechs plane vergoldete Kupferflächen am Boden des Heliumschildes gegenübergestellt. Da elektrische Zuleitungen zum RTM unvermeidbar sind, sind diese zur Vermeidung mechanischer Einkopplungen zum einen durch sehr dünne Kabel realisiert, zum anderen bewußt chaotisch vom Boden des Heliumreservoirs zum RTM geführt. Außerdem sind alle Zuleitungen zum Laufring einschließlich die zur Tunnelspitze am Laufring nochmals mechanisch abgefangen. Dadurch werden über die Zuleitungen einkoppelnde Schwingungen nicht direkt an den Zentralpiezo und damit in die Tunnelstrecke weitergegeben.
Die geringe thermische Drift von 30 pm/h (5 K)[5] wird zum einen durch das Design des Meßkopfes erreicht, der wegen seiner Symmetrie wenig empfindlich auf Störeinflüsse durch thermische Schwankungen ist [98,99]. Zum anderen werden diese Schwankungen durch das Design des Badkryostaten, das Verschließen der UHV-Beobachtungsfenster zum RTM, durch guten Wärmekontakt zwischen den einzelnen Komponenten des RTM-Meßkopfes, durch das Vorkühlen der Zuleitungen am Boden des Heliumtanks und durch das zusätzliche Kühlen des Meßkopfes über eine Litze aus zehn einzelnen, spiralförmig verlegten Silberdrähten (Ø 150 µm) gemindert.
Zur Minimierung elektrischer Störeinflüsse wurden, soweit es die benutzten elektrischen Geräte zuließen, Erdschleifen verhindert und eine sternförmige Masse aufgebaut. Über diesen Massepunkt ist die gesamte Anlage inklusive aller Geräte mit einer dicken Kupferlitze (Ø 10 mm) über die Masseleitung des Gebäudetraktes geerdet.

Insgesamt führt diese Entkopplung zu einer vertikalen Auflösungen von <1 pm entlang und ∼1 pm parallel zur Rasterrichtung (<2 pm in Kombination mit dem Lasersystem). Hochauflösende Messungen sind bis <1 pA Tunnelstrom möglich. Außerdem können Molekülschwingungen für Tunnelströme ≥10 pA direkt gemessen werden (d^2I/dU^2). Weitere Details sind in Abschnitt 3.4 zusammengefaßt.

3.1.5 Schwingungsverhalten des RTM

Da das RTM von äußeren Anregungsquellen weitestgehend entkoppelt ist, muß nun noch sichergestellt sein, daß im Meßbetrieb keine Eigenschwingung des Meßkopfes angeregt wird.
Eigenschwingungen des Meßkopfes inklusive der angebauten mechanischen Bauteile und die Tendenz, diese während der Messung anzuregen, lassen sich durch gezielte Anregung von Piezoelektroden mit sinusförmigen Wechselspannungssignalen von wenigen mV (rms) ermitteln. Die Antwort des Meßkopfes auf die Anregung wird mit Lock-In-Technik an nicht direkt angeregten Piezoelektroden gemessen. Durch Vergleich der Kombinationen

[5] Dies entspricht einem Atomabstand in 10 h.

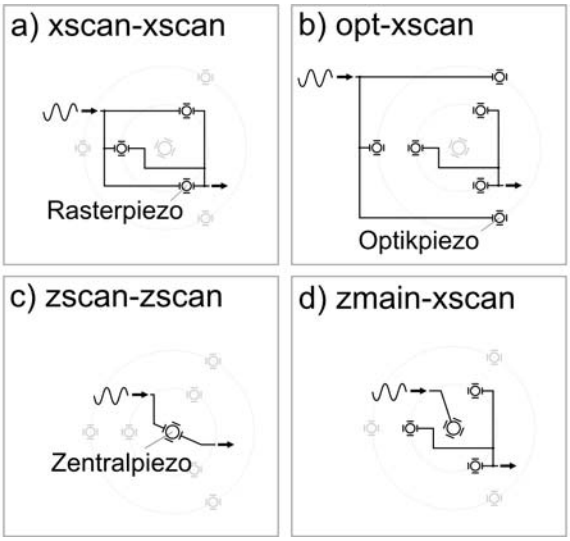


Abbildung 3.7: Anschlußgeometrien zum Test des Schwingungsverhaltens des Meßkopfes.

von Anregung und Abfrage kann zugleich auf die Art der Schwingung geschlossen werden, die resonant angeregt wurde. Inbesondere kann die mechanische Kopplung der Schwingungen verschiedener Piezos ermittelt werden. Abbildung 3.7 zeigt eine Auswahl von Anschlußgeometrien, um die im Meßbetrieb vorkommenden periodischen Bewegungen zu simulieren. Die Richtung der Pfeile zeigt die Anregung. Gleiche Geometrien mit entgegengesetzter Anregungsrichtung sind nicht gezeigt und werden im Folgenden als invers bezeichnet. Mit (a) und (d)(invers) läßt sich die Rasterbewegung während der Aufnahme eines Tunnelbildes simulieren. Durch eine leicht veränderte Anschlußgeometrie läßt sich ebenfalls die Antwort des Meßkopfes auf die Bewegung des Laufringes während der Spitzenannäherung ermitteln (nicht gezeigt). Das Messen periodischer Strukturen wie beispielsweise atomare Auflösung kann durch (d) simuliert werden. Damit kann auch das Schwingungsverhalten des Meßkopfes beim Anlegen der zur Spektroskopie notwendigen Modulationsspannung untersucht werden. Diese führt, solange der Rückkoppelkreis geschlossen ist, zu periodischen Spitzenbewegungen. Die dritte wichtige Charakteristik ist speziell bei diesem Aufbau die Antwort des Meßkopfes am Piezodreibein des Optikringes beim Anregen des Zentralpiezos ((d) mit Abgriff an den Optikpiezos), der RTM-Piezos ((b) und (b)invers) und der Optikpiezos selbst ((a) für Optikpiezos). Anschlußgeometrie (c) wird zum Messen des Schwingungsverhaltens des Zentralpiezos verwendet. Die Anregung der inneren Elektrode und Abfrage an den äußeren Elektroden dient zusätzlich der Simulation der Messung periodischer Strukturen.
Abbildung 3.8 zeigt eine Auswahl gemessener Kurven unter Messbedingungen bei 5 K. Vielfache von 50 Hz sind dabei meßbedingt und keine Resonanzen der Mechanik.
Schwingungsmoden, deren Zuordnung durch Vergleich verschiedener Anregungsgeometrien möglich ist, sind gekennzeichnet. So konnten den beiden Piezodreibeinen Rotationsschwingungen (R), Translationsschwingungen (T) und vertikale Streckschwingungen (V) zugeordnet werden. Die niedrigste Resonanzfrequenz des Meßkopfes liegt demnach bei ca. 655 Hz und ist einer Rotationsschwingung der Piezos um die Symmetrieachse zuzuordnen (Abb. 3.8(a) obere Kurve). Der auf den Rasterpiezos nicht genau mittig liegende

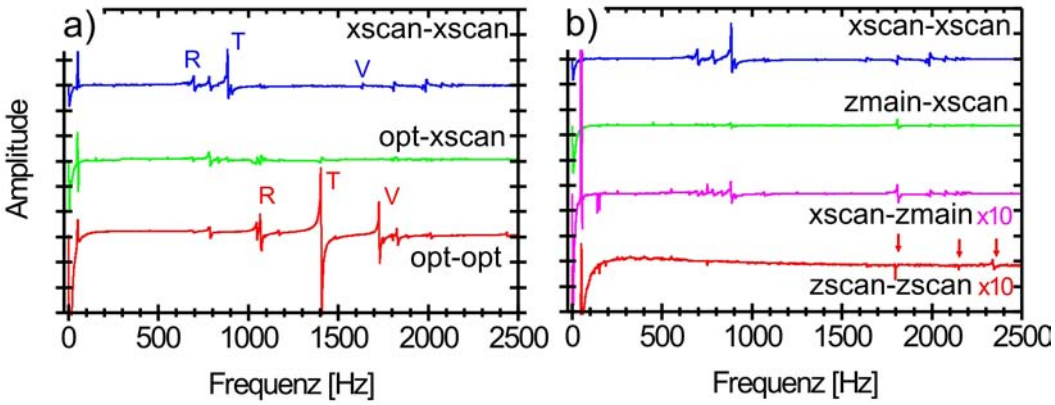


Abbildung 3.8: Schwingungen des Meßkopfes als Funktion der anregenden Frequenz für verschiedene Anregungs- und Abfragegeometrien (Bezeichnungen siehe Abbildung 3.7), Anregungsamplitude 5 mV (rms). a) Vergleich der Anregung des Optikdreibeins mit der Anregung des RTM-Dreibeins. Zuordnung der Schwingungsmoden (Rotation(R), Translation(T), Vertikal(V)) Niedrigste Eigenfrequenzen sind 655 Hz für RTM-Dreibein (oben) und 1045 Hz für das Optikdreibein (unten). b) Der Vergleich von oberer Kurve aus (a) mit Anregung- und Abfrage am Zentralpiezos. Resonanzfrequenzen liegen jenseits von 1500 Hz (Pfeile), die Auslenkungen bei weniger als ein Zehntel im Vergleich zu denen des RTM-Dreibeins.

Laufring führt dabei zu drei Frequenzen pro Mode. Für die Opitkpiezos ergibt sich mit 1045 Hz eine wesentlich höhere niedrigste Resonanzfrequenz (untere Kurve). Das liegt zum einen an dem im Vergleich zum Laufring wesentlich leichteren Optikring, zum anderen an den kürzeren Piezos (∼80%).
Die niedrigste Resonanzfrequenz des Zentralpiezos liegt bei ungefähr 1.8 kHz ((b) untere Kurve) und damit wegen des doppelten Durchmessers und des freien Endes mehr als doppelt so hoch wie die niedrigste Frequenz der Piezodreibeine. Die Amplituden des Signals, die unter gleichen Meßbedingungen ein direktes Maß für die Antwort sind, sind sehr viel kleiner. Zu beachten ist hier, daß die beiden unteren Kurven in Abbildung 3.8 um einen Faktor 10 vergrößert dargestellt sind.

Die Resonanzfrequenzen begrenzen die Rastergeschwindigkeit bzw. die Variabilität der Meßparameter. So ergibt sich zum Beispiel bei atomarer Auflösung von 30 Atomen pro Zeile (ca. 10 nm) eine obere Grenze der Zeilenfrequenz von ca. 10 Hz [6]. Bei 512 Zeilen dauert ein Tunnelbild somit mindestens 50 s. Ebenso wird die Geschwindigkeit der Bewegung des Optikringes und des Laufringes über die Resonanzen begrenzt. Die Wiederholrate der Sägezahnspannungspulse muß somit kleiner als 650 Hz sein. Die Trägheit der beiden Ringe begrenzt die maximal ohne Rutschen der Ringe mögliche Wiederholrate allerdings bereits auf 300-400 Hz. Besondere Vorsicht ist bei der Wahl der Frequenz der Modulationsspannung im Spektroskopie-Modus geboten. Durch die Resonanzfrequenzen und die mechanische Kopplung der Moden sollten Frequenzen ab 650 Hz vermieden oder anhand

[6] Eine Zeile entspricht einer Bewegung der Spitze von links nach rechts und wieder zurück

der Resonanzkurven aus Abbildung 3.8 einzeln ausgewählt werden. Im Meßbetrieb haben sich Modulationsfrequenzen im Bereich 250-550 Hz bewährt.
Durch eine kleinere Laufringmasse und kürzere Rasterpiezos ließen sich die Resonanzfrequenzen noch erhöhen. Die kleinere Laufringmasse kann allerdings wegen des geringen Anpressdrucks zu Schwingungen des Laufringes gegen die Saphirkugeln (*rattle mode*) im Bereich ab 500 Hz führen [101]. Der momentane Scanbereich von maximal 1.6 µm und die Notwendigkeit der Maximalauslenkung für die Rotationsbewegung des Laufringes macht eine Verkürzung der Piezos ebenfalls nicht zweckmäßig.

3.2 Optischer Aufbau

Der gesamte optische Aufbau befindet sich auf einem Lasertisch (*Newport,* 1.2×2.4 m) auf pneumatischen Schwingungdämpfern. Eine Flowbox, die von einem Zelt aus transparenten PVC-Streifen umgeben ist, sorgt für staubfreien Laserbetrieb.
Kernstück des optischen Aufbau ist ein fs-Oszillator der Firma *Femtolasers* (*Femtosource scientific XL*). Spezifiziert ist der Oszillator mit sub-20fs-Pulsen (FWHM) der Zentralwellenlänge 796 nm mit einer Pulsenergie >30 nJ bei 10.67 MHz Repititionsrate. In der momentanen Justierung liegen die Pulslängen je nach Bandbreite der Mode zwischen 26 fs und 30 fs bei 50 nm bzw. 40 nm Bandbreite (FWHM). Das Starten der Modenkopplung und damit das Pulsen des Lasers erfolgt durch eine äußere Störung des im kontinuierlichen Modus laufenden Laserresonators und wird hier durch einen beweglichen Schlitten, auf dem einer der Resonatorspiegel montiert ist, erzeugt. Details zur Erzeugung ultrakurzer Pulse sind im Anhang zu finden.
Bei einer Fokussierung auf 10-20 µm können Fluenzen von einigen mJ/cm^2 erreicht werden. Somit es auch ohne Verstärkersystem möglich, Oberflächenreaktionen effizient zu induzieren, die durch heiße Substratelektronen ausgelöst werden. Der dadurch sehr kompakte optische Aufbau ist in Abbildung 3.9 dargestellt.
Als Lasermedium wird das weitverbreitete Ti:Sa[7] verwendet. Ti:Sa besitzt ein breites mit ∼3.2 µs (300 K) [102] langlebiges vibronisches Fluoreszenzband zwischen 650-1130 nm [103], mit einem Verstärkungsmaximum bei 800 nm. Die große Bandbreite ermöglicht die Erzeugung ultrakurzer Pulse (Anhang). Durch die spektral vollständig separarierte und ebenfalls sehr breitbandige Absorption (Maximum∼500 nm) kann eine Vielzahl von Pumpquellen genutzt werden, um die für den Laserbetrieb notwendige Besetzungsinversion zu erzeugen. Bei unserem System geschieht das durch einen diodengepumpten Festkörperlaser (*Coherent, Verdi V-5*), der den Ti:Sa-Kristall mit maximal 5 W bei 532 nm kontinuierlich pumpt.
Die im Vergleich zu herkömmlichen Ti:Sa-Oszillatoren wesentlich höheren Einzelpulsenergien werden durch einen in die Resonatorstrecke integrierten Teleskopaufbau erreicht. Das Teleskop besteht im wesentlichen aus zwei sphärischen Spiegeln zwischen denen der Laserstrahl auf dem Mantel eines Zylinders im Uhrzeigersinn acht mal hin und her läuft

[7] Titan-Saphir, 0.05-0.25 Gewichtsprozent Ti^+-Dotierung von Al_2O_3

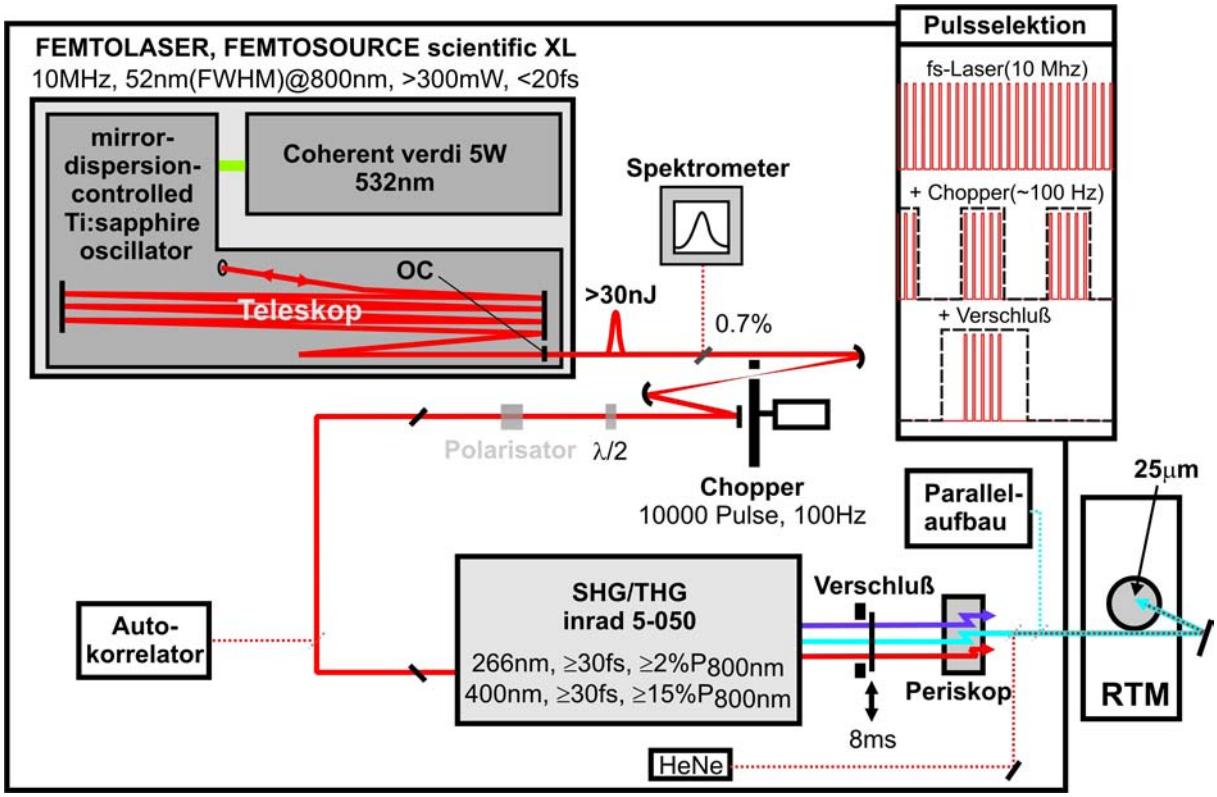


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus. Gestrichelte Strahlverläufe sind vorübergehend oder nur zeitweise. Dargestellt ist außerdem die Pulsselektion, einer Kombination aus synchronisiertem Chopper und Verschluß. Der Helium-Neon(HeNe)-Laser dient zur Justierung unter die Tunnelspitze.

bis er ausgekoppelt und am Auskoppelspiegel (OC) des Resonators reflektiert wieder in den Ti:Sa-Kristall zurückläuft. Ein umlaufender Puls braucht somit die achtfache Zeit bis er die Besetzungsinversion im Ti:Sa Kristall wieder entleeren kann. Dadurch wird zwar die Repetitionsrate abgesenkt (∼10 MHz statt 80 MHz), die Einzelpulsenergie erhöht sich aber idealerweise auf den achtfachen Wert (real: 4-6fach). Die Kompression zu sauberen sub-30fs-Pulsen erfolgt nach dem zweiten Endspiegel (Auskoppelspiegel) durch Mehrfachreflexion an dispersiven („gechirpten“) Spiegeln. Diese Spiegel sind mit mehreren dielektrischen Schichten bedampft, die jeweils für unterschiedliche Wellenlänge hochreflektierend sind. Durch unterschiedlich lange Wege der jeweiligen Wellenlängenbereiche der Pulse lassen sich diese formen bzw. komprimieren. Eine Vorkompression der durch dispersive Materialien, wie Verdopplerkristall, $\lambda/2$-Platte, Strahlteiler und Lasereingangsfenster, entstehenden Pulsverformung ist darüber ebenfalls in Grenzen möglich.
Zur Bestimmung der Bandbreite des Laserpulses wird ein Gitterspektrometer (*Oriel, MS125, 77411*) mit einer Diodenzeilenkamera (*Hamamatsu*) benutzt. Bei einer festen Spaltbreite von 350 µm beträgt die Auflösung des Spektrometers in Kombination mit der Diodenzeile 0.15 nm über den gesamten spektralen Bereich von 200-1250 nm, der durch Drehen des Gitters durchfahren werden kann.

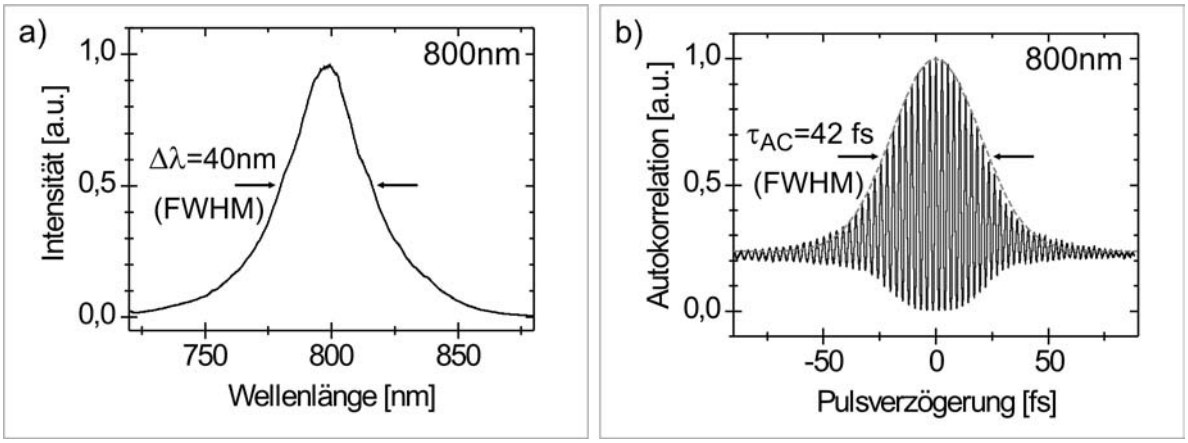


Abbildung 3.10: Pulscharakterisierung der Fundamentalwellenlänge (800 nm). a) Spektrum mit Angabe der Bandbreite $\Delta\lambda$. b) Interferometrische Autokorrelation mit Angabe der Halbwertsbreite τ_{AC}.

Zur Bestimmung der Pulsdauer der 800 nm-Pulse wurde ein mobiler (interferometrischer) Autokorrelator (*Femtolasers*) als Leihgabe der AG Wolf benutzt. Abbildung 3.10 zeigt ein Spektrum (a) der für die laserinduzierte Diffusion aus Kapitel 7 benutzten Oszillatorjustierung und ein zugehöriges Autokorrelationssignal (b). Bei einer Bandbreite von $\Delta\lambda_{800nm}$=40 nm erhält man unter der Annahme eines gaußförmigen fourierlimitierten Pulses aus der Halbwertsbreite τ_{AC} der einhüllenden Funktion des Autokorrelationssignals eine zeitliche Länge von $\tau_{800nm}=\tau_{AC}/\sqrt{2}$=30 fs (FWHM). Die zeitliche Länge des frequenzverdoppelten Pulses (400 nm) am Ort der Probe wird wie allgemein üblich aus den Pulscharakteristika der fundamentale Wellenlänge (800 nm), der mit dem Spektrometer bestimmten Bandbreite für blaues Licht ($\sim$7 nm) und durch Simulation des Durchganges durch das Lasereingangsfenster in die UHV-Kammer zu τ_{400nm}=(40$\pm$5) fs (FWHM) bestimmt.
Um die im Substrat deponierte Energie und damit die Effizienz elektronischer Prozesse zu maximieren, werden die Pulse wegen der höheren Absorption frequenzverdoppelt. Die Verdoppler-/Verdreifacher-Einheit (*Inrad,5-50*) arbeitet mit einer Effizienz von maximal 15% für die Verdopplung (400 nm) und 2% für die Verdreifachung (266 nm). Die Dicke des aktiven Mediums (0.2 mm BBO[8]) führt dort zu zeitlicher Verlängerung der Pulse auf 35 fs bei $\sim$10 nm Bandbreite. Zur Erläuterung der Frequenzvervielfachung siehe Anhang.
Die Synchronisation eines Choppers (*HMS,220, 220A*) mit zweischlitziger Scheibe, über die die Pulszahl festgelegt wird und eines elektronischen Shutters (*Thorlabs*), der genau einen Pulszug durchläßt (Inset in Abb. 3.9), ermöglicht den Beschuss des Systems Molekül/Metall mit einer definierten Pulszahl und so die Durchführung des im Modellexperiment dargestellten Messzenarios aus Abschnitt 2.3.
Durch den Einsatz einer λ/2-Platte (und eines Polarisator)[9] lassen sich verschiedene Flu-

[8] β-Bariumborat

[9] Nicht notwendig bei Frequenzverdopplung, da im Verdopplerkristall Licht nur einer Polarisation frequentverdoppelt wird.

enzen am Ort der Spitze einstellen. Aus der Fluenzabhängigkeit der Oberflächenprozesse lässt sich etwas über die Transfermechanismen lernen.
Zur Kontrolle von Polarisation und Laserleistung am Ort der Probe wurde auf dem Lasertisch ein zu den optischen Komponenten innerhalb des Vakuums identischer Parallellaufbau aufgebaut. Für die Bestimmung der Fluenz und Details der Einkopplung in das RTM sei auf den nachfolgenden Abschnitt verwiesen.

3.3 Lasereinkopplung in das RTM

Zentrales und gleichzeitig wichtigstes Ziel dieser Arbeit ist die stabile und reproduzierbare Einkopplung des in Abschnitt vorgestellten fs-Lasers unter die Spitze des in Abschnitt erläuterten hochstabilen RTMs. Die Stabilität und Auflösung des RTM soll sich dabei nicht signifikant verschlechtern.
Im Folgenden wird die erfolgreiche Umsetzung dieser Kombination im Detail vorgestellt und die für die quantitative Auswertung der laserinduzierten Reaktionsraten wichtige Bestimmung der Laserfluenz erläutert.

3.3.1 Verbindung der Systeme und Einkopplung des Lasers ins Vakuum

Da die Lage des Fokus sehr empfindlich auf die relative Bewegung beider Systeme ist, werden diese bei Experimenten mit dem Laser zu einem Gesamtsystem fest verschraubt. Dafür sind an der dem RTM zugewandten Seite des Lasertisches M14-Gewindebohrungen angebracht. Über diese wird der Lasertisch mit acht Gewindestangen fest mit dem Kammergestell des RTMs verbunden. Zusätzlich werden zwischen Lasertisch und Kammergestell Stützen montiert, die ein Durchbiegen der Verbindung verhindern. Das Kammergestell ist gegen Verzerrungen senkrecht zur Verbindung mit Verstärkungswinkeln abgestützt. Zur effektive Entkopplung von Bodenvibrationen werden die acht pneumatischen Schwingungsdämpfer der Gesamtanlage so verbunden, daß es drei aktiv geregelte Zentren an gegenüberliegenden Außenseiten der Gesamtanlage gibt. Beim Verbinden beider Systeme reicht es aus, die Tunnelspitze nur manuell mit der Offsetspannung am HV-Verstärker aus dem Tunnelkontakt zu bewegen (100-200 nm). Hochauflösende Messungen in Kombination sind dann nach maximal 2 h wieder möglich.
Das Einkoppeln des Lasers in die UHV-Kammer erfolgt kollinear zu einem Helium-Neon-Laser über einen Periskopaufbau. An den Kaltschilden des Badkryostaten befinden sich kombinierte Shutter, die im geöffneten Zustand den Weg des Lasers innerhalb der Kammer bis zur Probe frei von dispersivem Material halten. Außerdem werden Beobachtungsfenster geöffnet, durch die zum einen der Laserstrahl aus den Schilden geführt wird und zum anderen eine Beobachtung der beleuchteten Probe mit einer CCD-Kamera möglich wird. Gleichzeitig werden die Beobachtungsfenster für Transfer und Spitzenannäherung

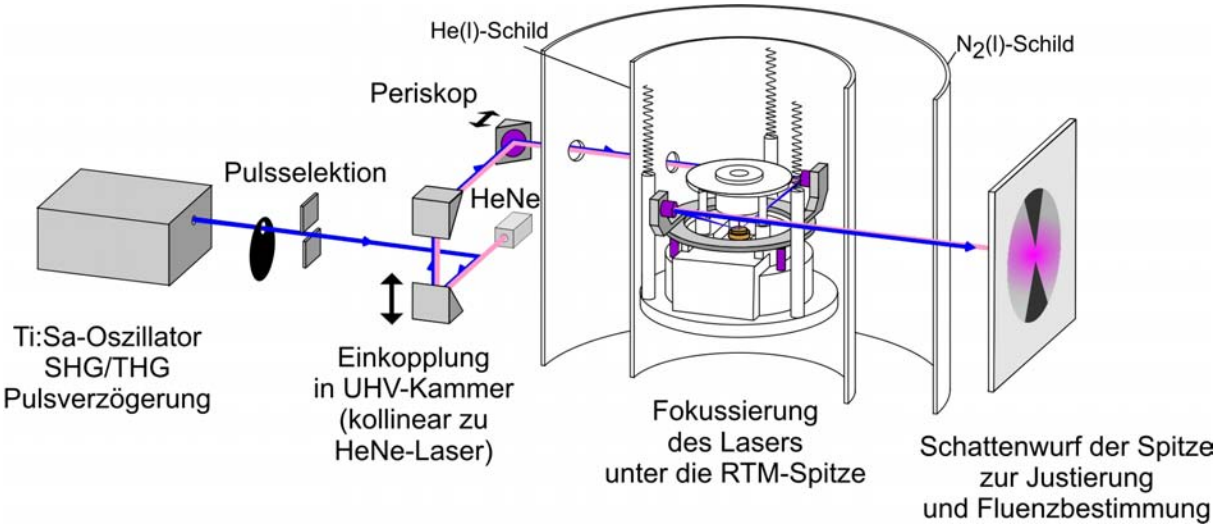


Abbildung 3.11: Skizze der Kombination des fs-Lasersystems mit dem Tieftemperatur-RTM.

geschlossen. Zur Entkopplung von äußeren Störungen wird das Shutter am Heliumschild magnetisch in einer festen Position offengehalten, während das Shutter am Stickstoffschild über ein dünnes Stahlseil aufgewickelt auf eine Aluminiumrolle und entkoppelt vom Heliumschild an einer Drehdurchführung gehalten wird. Die magnetisch gehaltene Stellung wird über einen Sensor kontrolliert.
In Abbildung 3.11 ist eine Skizze des kombinierten Aufbau beider Systeme dargestellt. Die Fokussierung des Lasers unter die Tunnelspitze wird in Abschnitt 3.3.2 und die Bestimmnung der Fokuslage und Fluenz mithilfe des Schattenwurfes der Tunnelspitze wird in den Abschnitten 3.3.3 und 3.3.4 behandelt.

3.3.2 Optikringkonzept

Die Fokusierung des Lasers unter die Tunnelspitze geschieht über den sogenannten Optikring. Abbildung 3.12 zeigt den RTM-Meßkopf mit Optikring und schematisch den Verlauf des Laserstrahls bezüglich der Tunnelspitze und der Probe.
Der Optikring ist aus Aluminium gefertigt und wird, ähnlich wie der Laufring des RTM, ebenfalls auf einem Piezodreibein[10] auf Saphirkugeln gelagert. Er befindet sich im heliumgekühlten Strahlungsschild, auf der Grundplatte des RTMs. Die dadurch kleine effektive Brennweite (33 mm) der auf dem Optikring angebrachten off-axis-Parabolspiegel (Ø6 mm)[11] erlaubt Foki im Bereich weniger µm. Damit werden zum einen die für elektronisch angeregte Oberflächenprozesse notwendigen Fluenzen erreicht. Zum anderen liegt die mögliche Anzahl unabhängiger Vorher-Nachher-Experimente auf den verwendeten Proben (Ø6 mm) bei mehreren tausend. Mithilfe von selbstkonstruierten Spiegelhaltern (Abb. 3.12(c)) wurden die Parabolspiegel vor dem Einbau ins Vakuum so justiert, daß der Strahlverlauf

[10] Staveley Sensors, EBL#2, Länge 10 mm, Wandstärke 0.02", Ø0.125"
[11] Sonderanfertigung der Firma *Kugler*

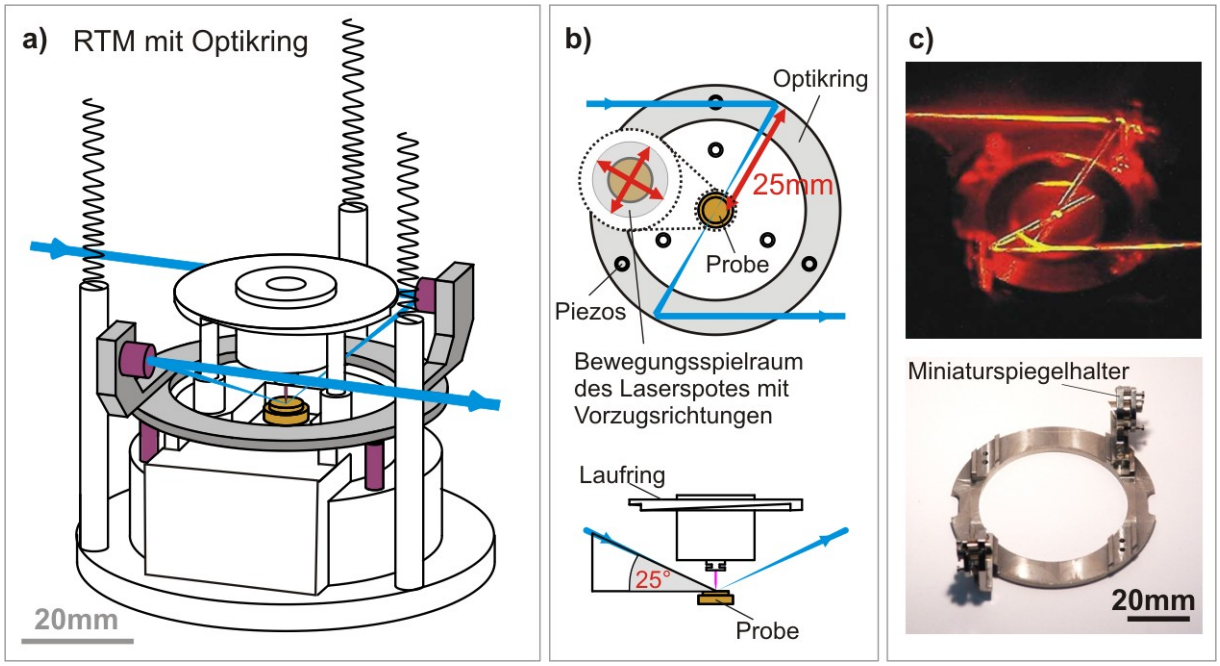


Abbildung 3.12: Optikringkonzept. a) 3D-Bild des RTMs mit Optikring, der bestückt mit zwei off-axis-Parabolspiegeln den Laserstrahl unter die Spitze fokussiert. b) Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) des Strahlverlaufes bezüglich der Probe und der Tunnelspitze. c) Fotografien des Strahlenverlaufes bei der Strahljustierung am Optikring vor Einbau ins Vakuum (oben) und des Optikringes des Parallelaufbaues.

symmetrisch und die Lage des Fokus zentrisch auf einer Testprobe ist.
Der Einfallswinkel zur Probenoberfläche ist so gewählt, daß er nahe dem (Quasi-)Brewsterwinkel der untersuchten metallischen Substrate liegt. Im Quasibrewsterwinkel wird für p-polarisiertes Licht der größtmögliche Anteil an Laserstrahlung absorbiert und damit das Maximum an Energie im Metallsubstrat deponiert.
Die Polarisation am Ort der Probe wurde am Parallelaufbau auf dem Lasertisch bestimmt. Der p-polariserte Anteil beträgt 97% des gesamten einfallenden blauen Laserlichtes. Doppelbrechung durch Verspannung bei Aufschrauben des UHV-Fensters, die zur Vergrößerung der elliptischen Polarisation führen, sind dabei nicht berücksichtigt. Mit dem Parallelaufbau wird ebenso der an der Probe ankommende Anteil des Laserlichtes bestimmt. Dieser beträgt ∼60 % des Laserlichtes vor dem letzten Spiegel vor der UHV-Kammer.
Der nichtabsorbierte Teil des Laserlichtes trifft nach der Reflexion an der Probenoberfläche auf einen zweiten off-axis-Parabolspiegel, der das Laserlicht aus der Kammer auf eine für die Justierung und die Bestimmung der Fokusgröße notwendige Mattscheibe wirft. Durch diesen Aufbau werden weiterhin thermische Aufheizungseffekte der Kaltschilde und des RTM verhindert (thermische Drift, Abdampfen von Adsorbaten von kalten Wänden).
Die Bewegung des Ringes erfolgt unabhängig vom RTM wieder mit Slip-Stick-Technik. Dafür wird das Piezodreibein mit den in Abschnitt 3.1.2 bereits erwähnten Sägezahn-

spannungspulsen abhängig von der Ansteuergeometrie rotiert oder in eine Vorzugsrichtung bewegt. Der Ring und damit der Laserspot auf der Probe läßt sich so innerhalb eines Kreises von 8 mm Durchmesser frei bewegen. An der Unterseite des Optikringes befinden sich drei flache Teller, durch deren Ränder die Bewegung des Optikringes auf diesen Wert begrenzt ist und ein Herunterkippen vom Piezodreibein verhindert wird.
Die Sägezahnpulsfolgen werden in einer Steuerbox erzeugt, in einem zum RTM ähnlichen Hochspannungsverstärker verstärkt und zum Piezodreibein weitergegeben. Die Steuerbox besteht im wesentlichen aus flexibel einstellbaren Funktionsgeneratoren mit Zählwerk und wurde in Zusammenarbeit mit dem Elektroniklabor des Fachbereiches (M. Luft) entwickelt. Sie ermöglicht ein Bewegen des Laserspots entlang der auf die Probe projizierten Einfallsrichtung des Lasers und senkrecht dazu (Abb. 3.12 (b)). Der Spot kann somit entlang der Spitzenachse und senkrecht zur Spitzenachse, entlang des Spaltes zwischen Spitze und Probe bewegt werden. Mithilfe des Zählwerkes wird der Spot mit einer Reproduzierbarkeit von ± 1 µm innerhalb eines Koordinatensystems bewegt. Die Skalierung des Koordinatensystems ergibt sich aus der Anzahl der pro Schritt generierten Sägezahnpulse. Die absoluten Längen berechnen sich aus den Piezolängen und Konstanten im Abgleich mit den RTM-Piezos und werden bei der Bestimmung der Fokusgröße direkt geeicht (Abschnitt 3.3.4).
Der Optikring ist mit einer Litze aus zehn spiralförmig verlegten Silberdrähten (Ø150 µm) direkt mit der Grundplatte des RTMs verbunden. Dadurch erfolgt die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen RTM und Optikring nach Laserbeschuß schneller und verkürzt damit die Zeit, in der thermische Drift die Aufnahme der Tunnelbilder nach Laserbeschuß merklich stört. Die Temperatur des Optikringes wird mithilfe einer Si-Diode (*LakeShore,DT-471-SD*) überwacht. Die Anzahl der in einem Vorher-Nachher-Experiment anregenden Pulse wird zur Verminderung von Aufheizeffekten in mehreren Pulsfolgen auf die Probe geschossen. Bei der laserinduzierten Diffusion von CO/Cu(111) wurden beispielsweise $2.5{\cdot}10^8$ Pulse (1.7 nJ/Puls Maximalenergie, 400nm) in bis zu 125 Pulsfolgen (0.2 s) aufgeteilt, die alle 10 s auf die Probe durchgelassen wurden. Selbst bei 60 s Dauerbeleuchtung (6×10^8 Pulse, 1.5 nJ/Puls, 400 nm) erhöht sich die Temperatur des Optikringes nur kurzzeitig um lediglich 1 K.

Um den Einfluß der Tunnelspitze auf die Laseranregung zu minimieren, der sich aus der thermischen Ausdehnung unter Laserbeschuß ($\sim$4 nm bei 1.5 nJ Pulsenergie, 400 nm), durch Feldverstärkung und Schatten- bzw. Interferenzeffekte ergibt, wird die Spitze während der Justierung und den Laserpulsfolgen im Experiment maximal zurückgezogen und im Experiment zusätzlich maximal wegbewegt. Dafür werden nur die Offsetspannungen am HV-Verstärker verstellt. Die Rückkehr zu den ursprünglichen Offsetspannungen garantiert dann, daß der gleiche Probenausschnitt vor und nach der Laseranregung im Tunnelbild gemessen wird. Für den Zentralpiezo und damit die Spitze sind das $\sim$200 nm bei -300 V Offsetspannung bezüglich der Einstellung bei Tunnelkontakt, für die schnelle und langsame Rasterrichtung $\geq$1 µm. Wegen des damit verbundenen Kriechens der Piezos bei Rückkehr zu ursprünglichen Einstellungen, inbesondere in die schnelle und langsame Rasterrichtung, liegt die Dauer eines Vorher-Nachher-Experimentes bei derzeit 45 min.

Beim kombinierten Betrieb beider Systeme zeigt sich zum einen, daß trotz der zum stabilen Betrieb des Lasersystems notwendigen Geräte wie Flowbox, Laserkühlgerät und Klimaanlage hochauflösendes Messen mit lediglich 1-2 pm Rauschen möglich ist. Zum anderen erwärmt sich das RTM bei Experimenten mit dem Lasers trotz der offenen Lasershutter auf weniger als 8 K. Die Temperatur der Probe liegt bei 1-2 K höheren Werten [104]. Dennoch bleiben die Vorteile eines Tieftemperatur-RTM erhalten (Abschnitt 3.4).

3.3.3 Bestimmung der Fokuslage

Einer der schwierigsten und für das Gelingen des Experimentes zugleich essentiellen Punkte ist die sichere Bestimmung der Fokuslage. Um den nur wenige µm großen Spot unter die von außen nicht zugängliche Tunnelspitze zu justieren sind mehrere Möglichkeiten gefunden und auf ihre Reproduzierbarkeit getestet worden. So wurde das thermisch bedingte Oszillieren des Tunnelstroms unter Beleuchtung mit gepulstem Justierlaser [92] ebenso getestet wie die Messung des von Spitze und Probe diffus gestreuten Lichtes in Richtung des einfallenden Strahles auf eine CCD-Kamera [89]. Die sicherste und zugleich sehr gut reproduzierbare Methode ist allerdings die Justierung mit Hilfe der sogenannten Schattenwurftechnik (Abbildung 3.13).
Die Justierung des Lasers unter die Spitze erfolgt in erster Linie mit einem Helium-Neon-Justierlaser, dessen Strahllage mit der des fs-Lasers vorher abgeglichen wird. Beide Strahltaillen[12] werden dabei so verschoben, daß sie auf der Position des ersten off-axis-Parabolspiegels des Optikringes liegen. Dies wird über die Abstandsänderung der letzten vorangegangenen Fokussieroptiken erreicht (Justierlaser: Teleskopaufbau, fs-Laser: Fokussierung in den Verdopplerkrsitall). Zugleich werden die Divergenzen soweit möglich angepaßt. Dies ist über einen Teleskopaufbau im Strahlengang des Justierlasers verwirklicht, mit dem sich die Divergenz je nach Brennweitenverhältnis der Streu- und Sammellinse variieren und damit der Divergenz des fs-Lasers anpassen läßt. Der Abgleich der Strahllagen und das Anpassen und Ausmessen der Divergenzen garantieren die Präzision der Justierung beim Wechsel auf den fs-Laser und werden genutzt, um bei der Bestimmung der Fokusgröße und damit der Laserfluenz zwischen Justierlaser und fs-Laser umzurechnen.
Die Grobjustierung des Laser auf das untere Ende der Tunnelspitze erfolgt mithilfe der Justierspiegel außerhalb des Vakuums und durch Bewegen des Optikringes. Zur Beobachtung wird eine CCD-Kamera verwendet, die bei geöffneten Lasershuttern die Position des diffus gestreuten Laserstrahles bezüglich Probe und Tunnelspitze mißt. Die Feinjustierung erfolgt unter Beobachtung des Schattenwurfs der Spitze im ausgehenden Strahl auf einer Mattscheibe außerhalb des Vakuums. In Abbildung 3.13(a) ist das Prinzip dargestellt. Der einfallende Laserstrahl trifft die Tunnelspitze und wird an der Probe reflektiert. Trifft der Laserstrahl erst die Spitze und dann die Probe, so ist im ausgehenden Strahl der Schatten des beleuchteten Teils der Spitze vor der Reflexion an der Probe zu erkennen.

[12] In der gauß'schen Strahlenoptik die Position, bei der der Strahl am schmalsten und damit die Abbildung des letzten vorangegangenen Fokus im Strahlverlauf ist.

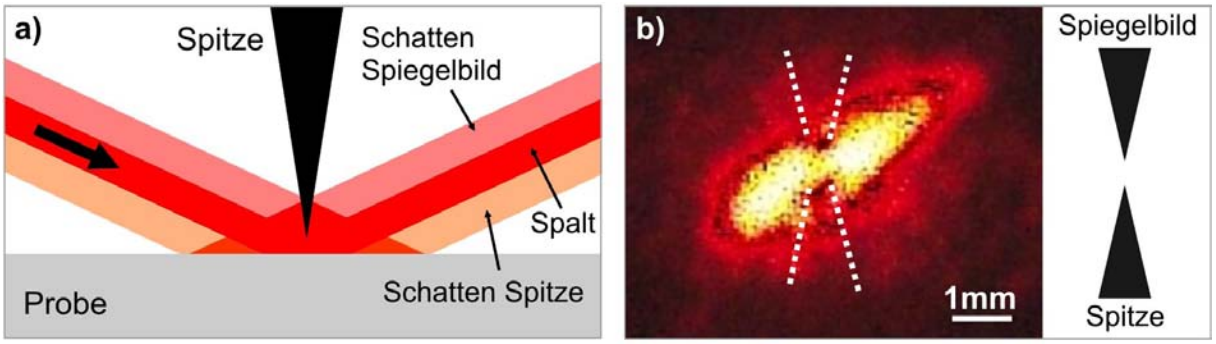


Abbildung 3.13: Schattenwurftechnik zur Justierung des Lasers unter die RTM-Spitze. a) Prinzip der Schattenwurftechnik, b) Fotografie des Mattscheibenbildes, auf das justiert wird. Die Positionen der Schatten sind durch gepunktete Linien verdeutlicht.

Trifft der Laserstrahl erst die Probe und dann die Spitze so ist es der beleuchtete Teil der Spitze nach der Reflexion (Spiegelbild). Der Laserspot ist genau dann auf die Probe unter die Tunnelspitze justiert, wenn ein Teil des Laserlichtes vor der Reflexion an der Probe und ein Teil des Laserlichtes nach der Reflexion an der Probe die Spitze trifft. Auf der Mattscheibe sind dann sowohl beide Schatten (der Spitze und des Spiegelbilds) als auch der Spalt zwischen Spitze und Probe zu erkennen. Abbildung 3.13 zeigt eine Fotografie des Laserspotes auf der Mattscheibe. Durch gepunktete Linien wird die Position beider Schatten verdeutlicht. Wegen der Reflexion an der Probenoberfläche wird der Schatten der Spitze im Vergleich zur Darstellung in (a) um 180° gedreht.
Bei der Feinjustierung müssen jedoch auch Beugungseffekte berücksichtigt werden. Um die Beugungserscheinungen verstehen zu können, muß die Form der Tunnelspitze bestimmten Qualitätsanforderungen genügen. So eignet sich zum Beispiel eine makroskopisch stumpfe Spitze nach der Durchführung verschiedener Techniken zum Formen der Spitze noch sehr gut zum atomar aufgelösten stabilen Tunneln. Das Beugungsbild dieser Spitze, daß entscheidend zum reproduzierbaren Gelingen der Lasereinkopplung beiträgt ist allerdings völlig unsymmetrisch und erschwert das Einkoppeln. Außerdem führen makroskopisch krumme Spitzen zu unkontrollierbaren Nah- und Fernfeldeffekten unter Laserbestrahlung, die die quantitative Auswertung laserangeregter Reaktionen unmöglich macht. In Zusammenarbeit mit M. Raschke vom Max-Born-Institut Berlin wurde deshalb die in [105] beschriebene Technik zum Spitzenätzen benutzt, welche in Abschnitt 4.4 erläutert wird. Ein symmetrisches Beugungsbild läßt sich mithilfe der Steuerbox zur gezielten und reproduzierbaren Bewegung des Lasers entlang der Spitze jedoch sehr gut verstehen. Die Position des Fokus unter der Spitze entspricht dann dem Hauptmaximum, wie es vereinfacht bei der Beugung am Spalt (zwischen Probe und Spitze) auftritt.

Die hohe Stabilität der Einkopplung zeigt sich in der Tatsache, daß sich während der Justierung keine Fluktuationen im Beugungsbild zeigen, die auf ein Schwingen des RTMs gegen die Strahleinkopplung hindeuten. Die gezielte Bewegung des Laserspots bezüglich der Tunnelspitze kann zur Abschätzung dieser Stabilität benutzt werden. Die kleinste im

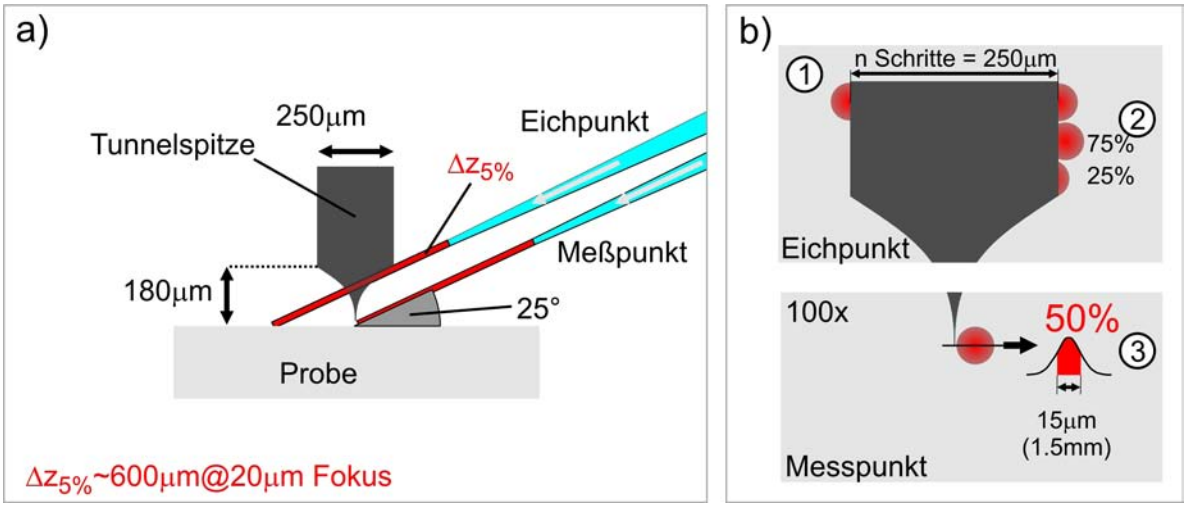


Abbildung 3.14: Bestimmung der Fokusgröße durch Schattenwurftechnik. a) Meßanordnung. b) Bilder auf der Mattscheibe. (1) Eichung der Spotbewegung mit Spitzenbreite am Spitzenschaft (Eichpunkt). (2) Bestimmung der Spotbreite am Eichpunkt. (3) Anfitten einer Gaußfuntkion am Meßpunkt. Die Größe des Spots entspricht wegen der Tiefenschärfe mit 5% Genauigkeit der Spotgröße am Eichpunkt.

Schattenwurf/Beugungsbild gut sichtbare Spotbewegung beträgt 1-1.5 µm. Gleiches ergibt sich auch für eine Bewegung des Laufringes und damit der Spitze relativ zum Fokus. In einem Zeitraum von 8 h sind keine signifikanten Änderungen der Form und Position des Schattenwurfs/Beugungsbilds feststellbar. Die Stabilität der Fokuslage kann somit auf $\ll$2 µm abgeschätzt werden. Im Vergleich zu typischen Fokusgrößen von 15x35 µm^2 ist die Spotbewegung und eine damit verbundene Fluenzveränderung vernachlässigbar.

3.3.4 Bestimmung der Fokusgröße

Für die quantitative Auswertung laserangeregter Prozesse ist die Kenntnis der absorbierten Fluenz zwingend notwendig.
Durch den Parallelaufbau werden Laserleistung und Anteil an p-polarisiertem Licht am Ort der Probe gemessen. Zur Bestimmung der Fluenz wird außerdem die Spotgröße auf der Probe benötigt. Eine Abschätzung ist mit der für die Grobjustierung angebrachten CCD-Kamera möglich. Der Spot läßt sich damit 50-150 fach vergrößern. Durch die Eichung der CCD-Kamera auf die bekannte Probengröße (Ø6 mm) läßt sich die lange Achse des elliptischen Spots zu $\sim$(30$\pm$10) µm bestimmen. Wegen der gut reproduzierbaren Spitzenbewegung basiert die wesentlich präzisere Methode wieder auf der Schattenwurftechnik (Abb. 3.14). Grundlage ist die Eichung der Optikringbewegung mit dem Durchmesser des Spitzenmaterials (250 µm). Der Eichpunkt wird so gewählt, daß der Laserstrahl den Schaft der Spitze trifft. Durch die Steuerbox ist es möglich den Laserstrahl senkrecht zur Einfallsrichtung zu bewegen. Durch das eingebaute Zählwerk wird die Anzahl der Doppelschritte bestimmt, um von einem Rand des Spitzendrahtes zum anderen zu gelangen

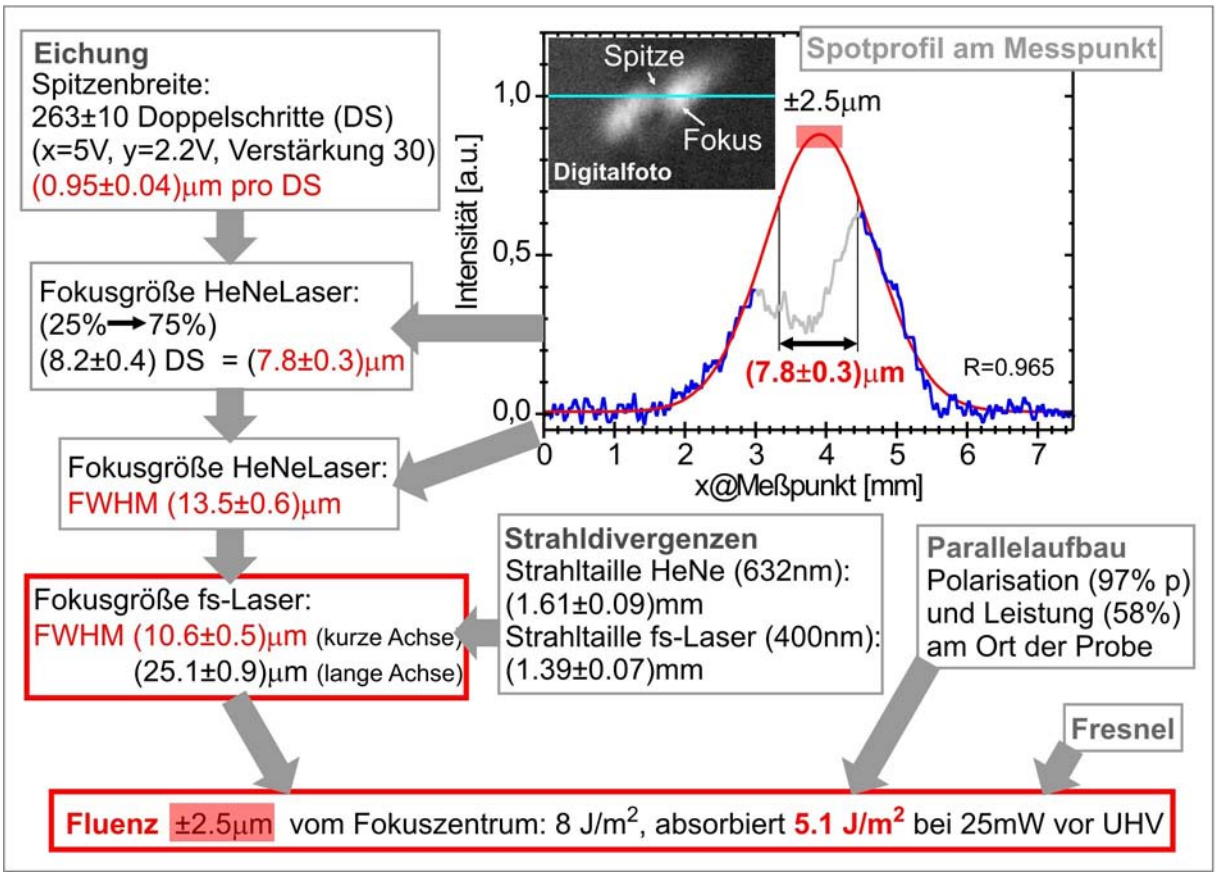


Abbildung 3.15: Flußdiagramm zur Bestimmung der Fluenz für die Messungen am CO/Cu(111) aus Kapitel 7 (2.5 nJ pro 400 nm-Puls vor UHV-Kammer (Maximalwert)).

(Abb. 3.14(b)1). Bei dem im Flußdiagramm zur Fluenzbestimmung gezeigten Beispiel (Abb. 3.15) entspricht dann ein Doppelschritt einer Distanz von (0.95±0.04) µm. Mit dieser Eichung wird die Spotgröße am Eichpunkt bestimmt (Abb. 3.14(b)2). Aus der Anzahl der Doppelschritte, die nötig sind um 25% des Laserlichtes und 75% des Laserlichtes durch die Spitze zu verdecken wird eine Breite von knapp 8 µm ermittelt (Flußdiagramm). Fehler durch Streulicht, die entstehen, weil der Spitzendraht keine scharfe Kante ist, sind wegen der kleinen Spiegel zu vernachlässigen. Die Größe des Fokus am Eichpunkt ist wegen einer Tiefenschärfe $\Delta z_{5\%}$ von ∼600 µm bei 20 µm Fokusgröße mit der Größe am Meßpunkt identisch (Abb. 3.14(a)). Bei bekannter Länge des geätzten Teils der Spitze (hier: 180 µm) liegen beispielweise ∼300 µm zwischen Eich- und Meßpunkt im Vergleich zur projizierte Tiefenschärfe von ∼550 µm. Am Meßpunkt wird von dem wenige 10 µm neben der Spitze platzierten Spots ein Digitalbild aufgenommen und daran eine Gaußfuntkion approximiert (Abb. 3.14(b)3). Aus dem so bestimmten Spotprofil für die kurze Achse des elliptischen Fokus läßt sich mit der am Eichpunkt ermittelten Spotbreite die Halbwertsbreite zu (13.5±0.6) µm bestimmen (Flußdiagramm).

Aus Sicherheitsgründen (direkte Beobachtung des Strahlprofils) wurde die Fokusgröße des Justierlasers bestimmt und dann mithilfe Gauß'scher Strahlenoptik mit den vorher bestimmten Strahldivergenzen auf den fs-Laser umgerechnet. Im gezeigten Beispiel ergeben sich dann (10.6±0.5) µm Halbwertsbreite für den fs-Laserspot in der kurzen Achse. Die lange Achse ergibt sich aus dem festen Einfallswinkel zu (25.1±0.9) µm, was gut mit der Abschätzung mithilfe der CCD-Kamera von (30±10) µm übereinstimmt. Aus der Polarisation und Leistung am Ort der Probe und den Fresnelschen Formeln läßt sich so eine absorbierte Fluenz von 5.1 J/m^2 ermitteln. Wegen der abgeschätzten Genauigkeit der Justierung von ±1-1.5 µm, wurde dafür der Bereich ±2.5 µm um das Spotmaximum in die Rechnung einbezogen. Die Änderung des Bereiches auf ±1 µm bzw. ±5 µm um das Spotmaximum führen zu Abweichungen von 5 bzw. 15%.

3.4 Leistungsmerkmale der Anlage

Im folgenden Abschnitt werden zusammenfassend die wichtigsten Merkmale der aufgebauten Meßapparatur aufgezeigt. Begonnen wird dabei mit dem RTM im separaten Betrieb. Danach wird auf den kombinierten Betrieb und abschließend auf weitere Verbesserungen eingegangen.

RTM

Mit dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen RTM lassen sich dichtgepackte Metalloberflächen, deren Korrugation im Tunnelbild nur wenige pm beträgt, atomar auflösen. Die vertikale Auflösung senkrecht und parallel zur Richtung der einzelnen Bildzeilen beträgt im separaten RTM-Betrieb 1 pm und besser. Die Stabilität des RTM wurde soweit verbessert, daß hochauflösende Messungen bis zu Tunnelströmen von wenigen pA und sub-pA möglich sind, und damit auch schwach gebundene Moleküle oder mehrere Lagen dicke Isolatorfilme untersucht werden können (Kapitel 5). Im Bereich weniger pA wird immerhin noch eine vertikale Auflösung von ≤3 pm erreicht.
Durch die verbesserte Stabilität kann Tunnelspektroskopie ebenfalls bis in den Bereich einiger pA, und damit bei einer Größenordnung kleineren Tunnelströmen als den Vorgängermodellen, betrieben werden. Die direkte Messung der zweiten Ableitung des Tunnelstromes gegen die Tunnelspannung (IETS) ist dadurch möglich und kann als Standard verwendet werden. Abbildung 3.16 verdeutlicht dies am Beispiel eines dissoziierten D_2O-Clusters auf Ag(111). Die Bilder hat mir H. Gawronski freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
Bei der Messung der differentiellen Leitfähigkeit sind Modulationsspannungen von ≤1 mV und damit eine Energieauflösung von ≤1 meV möglich.
Durch die geringe thermische Drift ist ebenfalls die Messung von dI/dU-Karten und als Verbesserung zu den Vorgängermodellen auch die Messung von Karten des d^2I/dU^2-Signals möglich. Durch den Vergleich mit dem topographischen Bild ist dann eine direkte Lokalisierung der Schwingung im Molekül möglich. Abbildung 3.17 zeigt zwei Beispiele solcher Karten an einem 1,3-Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$)-Dimer auf Au(111), wie sie erst

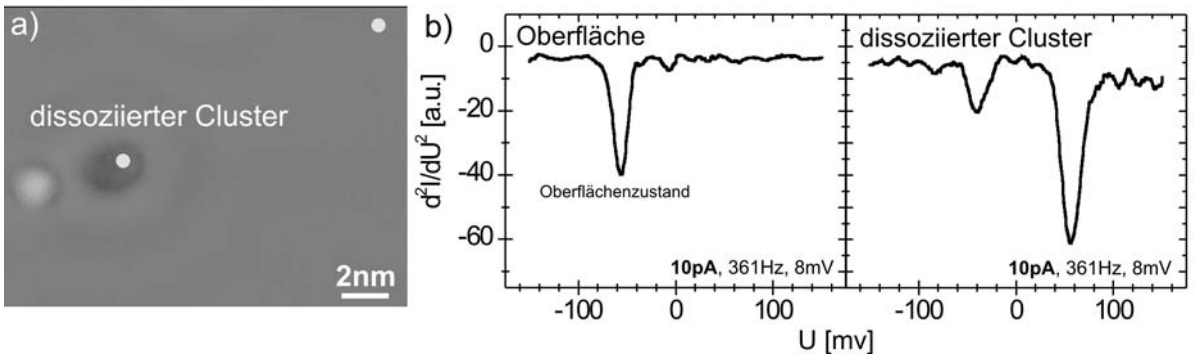


Abbildung 3.16: Direkte Messung des d^2I/dU^2-Signals am Beispiel eines dissoziierten D_2O-Clusters auf Ag(111). a) RTM-Bild mit markierten Messpunkten (0.08 V, 20 pA). b) d^2I/dU^2-Signale über der Oberfläche und dem Cluster bei 10 pA (Modulation: 361 Hz, 8 mV)(H. Gawronski)

kürzlich von H. Gawronski gemessen wurden. Die Interpretation der Daten steht allerdings noch aus.
Ebenfall möglich ist die Elektroneninduzierte Manipulation von Einzelmolekülen. Beispiele der an dieser Apparatur gemessenen Systeme sind das Schalten (Isomerisierung) von Azobenzolen und die Isomerisierung von substituierten Benzolen, die in den Arbeiten von J. Henzl [97] und V. Simic-Milosevic [106] behandelt werden.

Kombinierter Betrieb

Im kombinierten Meßbetrieb treten zusätzliche Störquellen auf, die die Stabilität und Auflösung des RTM beeinflußen. Dazu zählen vor allem mechanische Störungen durch die Stromversorgung des Lasers und durch Geräte wie Klimaanlage, Flowbox und Laserkühlgerät, die für den stabilen Laserbetrieb notwendig sind. Abbildung 3.18 zeigt ein Tunnelbild von 0.03 Monolagen CO auf Cu(111) im kombinierten fs-Laser-RTM-Betrieb. Durch das geöffnete Lasershutter steigt die RTM-Temperatur auf von 5 auf 6.5 K, die

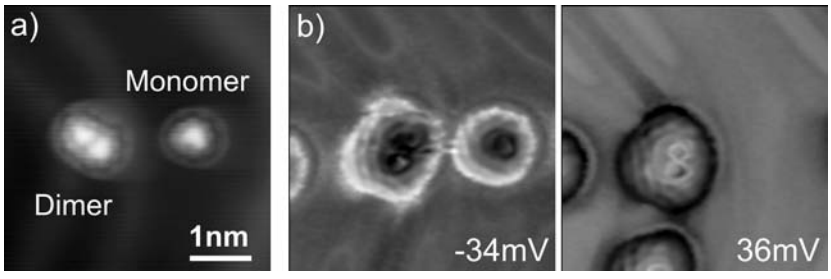


Abbildung 3.17: Messung von d^2I/dU^2-Karten am Beispiel 1,3-Dichlorbenzol auf Au(111). a) RTM-Bild eines Dimers und Monomers (0.06 V, 15 pA), b) d^2I/dU^2-Karte für -34 mV und 36 mV (Modulation: 361 Hz, 8 mV). (H. Gawronski)

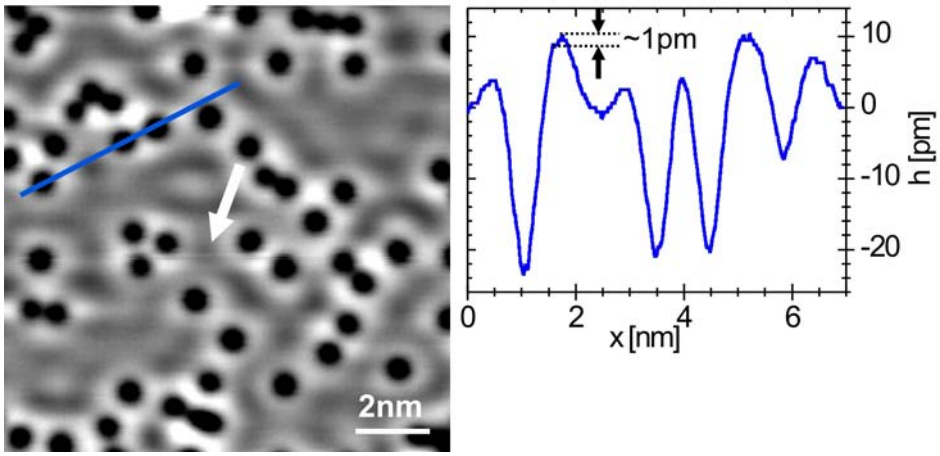


Abbildung 3.18: Kombinierter fs-Laser-RTM-Betrieb. a) RTM-Bild von 0.03 ML CO auf Cu(111) gemessenen unter Meßbedingungen der kombinierten Methoden (30 pA,0.36 V,6.5 K). Der Pfeil kennzeichnet ein typisches Störsignal verzerrter Rasterlinien durch zügiges Betreten des Labors. b) Höhenprofil. Erzielte vertikale Auflösung 1-2 pm.

Probentemperatur liegt bei 1-2 K höheren Werten und bleibt während des gesamten Laserbetriebes, auch nach 5 min Dauerbeleuchtung mit $3{\cdot}10^9$ Pulsen mit 2.5 nJ/Puls (Maximalwert) noch unter 10 K. Die zusätzlichen Störquellen verlangsamen den Messbetrieb bei einer z-Auflösung von immerhin noch 1-2 pm um einen Faktor 2. Statt 1.5 min werden nun 3 min für ein RTM-Bild in obiger Größe benötigt. Außerdem führen die Bewegung der PVC-Streifen des Laserzeltes, ausgelöst durch zügigen Laboreintritt, zu Luftbewegungen die ins Tunnelsignal einkoppeln können. Das zeigt sich dann als verzerrte Rasterlinien im Tunnelbild, wie durch einen Pfeil in Abbildung 3.18 markiert wurde. Wegen der guten Dämpfung klingt diese Störung allerdings innerhalb 5 Rasterlinien (<2 s) wieder vollkommen ab.
Durch das im Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Optikringkonzept wird mithilfe der dort ebenfalls eingeführten Schattenwurftechnik der Laser sicher und sehr gut reproduzierbar unter die Tunnelspitze fokussiert. Die Präzision der Einkopplung liegt bei ±1-1.5 µm, die Stabilität der Einkopplung wurde zu ≪2 µm abgeschätzt. Es werden Foki von ungefähr 10 µm×25 µm erzielt. Damit werden für Kupfer absorbierte Fluenzen bis zu 5.1 J/m^2 erreicht (400 nm).
Mit der erreichten Stabilität des RTM im kombinierten Messbetrieb ist ein Studium laserangeregter Oberflächenprozesse mit einer Auflösung auf sub-atomare Skala möglich. Die ersten erfolgreichen Messungen sind Diffusion, Dimerbildung und Desorption von CO/Cu(111), die in Kapitel 7 ausführlich behandelt werden.

Weitere Verbesserungen

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen ein hochstabiles RTM mit einem fs-Laser so zu verbinden, daß laserinduzierte Oberflächenreaktion an Einzelmolekülen quantitativ

untersucht werden können.
Dennoch sind für die Zukunft einige Optimierungen geplant.
Um an empfindlichen Systemen wie Wasser auf Metalloberflächen flexibler messen und Spektroskopie betreiben zu können, ist der Test eines speziellen noch rauschärmeren Vorverstärkers (*FEMTO*) mit 10^{12} Verstärkung geplant.
Der Kreis möglicher laserinduzierter Oberflächenreaktionen kann durch weitere Optimierung des Lasersystems vergrößert werden. Mit einer Verbesserung der SHG-Effizienz durch bessere Fokussierung sollte eine Erhöhung der Fluenz bis zu einem Faktor 3-5 möglich sein. Der Aufbau eines einfachen Verstärkers mit 10-100 facher Verstärkung wird ebenfalls in Betracht gezogen.
Höhere Fluenzen machen dann auch Zweipulskorrelationsexperimente möglich (und damit den Zugang zu fs-Dynamik), bei denen man bedingt durch den Aufbau der Verzögerungsstrecke die Hälfte der Laserleistung durch Reflexionsverluste einbüßt.
Die Zweipulskorrelation eröffnet ebenfalls Zugang zur direkten Bestimmungen der zeitlichen Länge der frequenzverdoppelten Pulse. Über die Tunnelspitze werden dabei die durch Laserbeschuß erzeugten Photoelektronen eingesammelt. Die Signalstärken liegen momentan bei maximal eingestrahlter Leistung von 15 mW auf Cu(111) bei mehreren 100 pA. Der Spitzenabstand beträgt dabei ca. 200 nm, die Vorspannung wenige mV. Da für die Erzeugung dieser Photoelektronen zwei Photonen notwendig sind (Austrittsarbeit 4.9 eV), ist die Höhe des Photostromes in Abhängigkeit der Pulsverzögerung ein direktes Maß für die Autokorrelation und damit für die zeitliche Pulslänge.
Außerdem soll die Umstellung auf digitales Einlesen des Spotprofils anstelle der Mattscheibe die direkte Charakterisierung des fs-Laserspotes ermöglichen.
Zur Bestimmung der zeitlichen Pulslänge der Fundamentalwellenlänge wird ein einfacher Autokorrelator aus einer Verzögerungsstrecke und einer speziellen GaAsP-Photodiode aufgebaut. In Kombination mit dem vorhandenen Spektrometer ist dann eine Erweiterung der Strahlcharakterisierung möglich (Frequency-Resolved Optical Gating).
Um den möglichen Spitzeneinfluß bei Laserbeschuß studieren zu können, ist ein Neuaufbau der Laufringes vorgesehen. Damit soll der maximale Hub der Spitze von derzeit 200 nm auf mehrere µm gesteigert werden, ohne die Leistungsmerkmale des RTMs merklich zu verschlechtern. Durch günstigere Eigenschaften (weniger Kriechen bei Anlegen einer Spannung) soll das dafür notwendige zusätzlichen Piezoelement die Zeit zwischen Vorher-Nachher-Experimenten auf wenige Minuten verkürzen. Die Untersuchung des Einflußes der Spitzenhöhe über einem einzelnen Molekül während des Laserschusses wird damit ebenfalls zugänglich.
Der größere Spitzenhub verhindert auch das derzeit notwendige Hochrotieren der Spitze während des Heliumfüllens und ermöglicht so das Messen am gleichen Probenausschnitt nach dem Füllvorgang.

Kapitel 4

Eigenschaften und Präparation der untersuchten Systeme

Im folgenden Kapitel werden grundlegende Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme vorgestellt und deren Präparation erläutert.
Begonnen wird mit dem Substrat, der (111)-Oberfläche von Kupfer (Abschnitt 4.1). In Abschnitt 4.2 wird auf die Eigenschaften von Wasser und Eis inbesondere hinsichtlich des Übergangs von amorphem zu kristallinem Eis eingegangen. Kohlenmonoxid auf Cu(111) wird in Abschnitt 4.3 behandelt. Abschließend wird die Präparation der Systeme vorgestellt und die für das Gelingen der optischen Einkopplung wichtige Präparation der Tunnelspitze erläutert.

4.1 Das Cu(111)-Substrat

Kupfer ist ein kubisch-flächenzentrierter (fcc) Kristall. Die Cu(111)-Oberfläche ist dessen dichtgepackteste Netzebene. Abbildung 4.1 zeigt die Einheitszelle des fcc-Gitters. Die Gitterpunkte, die zu unterschiedlichen 111-Ebenenen gehören, sind in verschiedenen Grautönen dargestellt. Die Kantenlänge a der Einheitszelle (Gitterkonstante) beträgt bei Raumtemperatur 0.361 nm [54]. Der Abstand zum nächsten Nachbarn in der (111)-Oberfläche ist demnach $a/\sqrt{2}$=0.255 nm, der Netzebenenabstand $d_{Cu(111)}$=$a/\sqrt{3}$ und damit 0.208 nm. Die dichtgepackten Atomreihen werden mit $\left[01\bar{1}\right]$, $\left[1\bar{1}0\right]$ und $\left[\bar{1}01\right]$ bezeichnet ($\langle 110\rangle$).
Die wegen ihrer Form und Symmetrie die Bindung an Adsorbate und damit die Reaktivität am stärksten beeinflussenden d-Elektronenorbitale (3d) sind vollständig besetzt und liegen 2-5 eV unterhalb der Fermienergie. Das erklärt die geringen Bindungsstärken zu Adsorbaten und die geringe Reaktivität von Kupfer. Die auf die (111)-Oberfläche projizierte Volumenbandstruktur von Kupfer hat entlang Γ-L eine Bandlücke. Dort kann sich wegen des Symmetriebruches der Oberfläche ein teilweise besetzter Shockley-Oberflächenzustand ausbilden [107, 108]. Der Oberflächenzustand hat annähernd parabolische Dispersion (2D quasi-freies Elektronengas). Er fällt ins Volumen exponentiell ab. Die Unterkante liegt bei 450 meV unterhalb der Fermienergie E_F. Wegen der Lokalisierung an

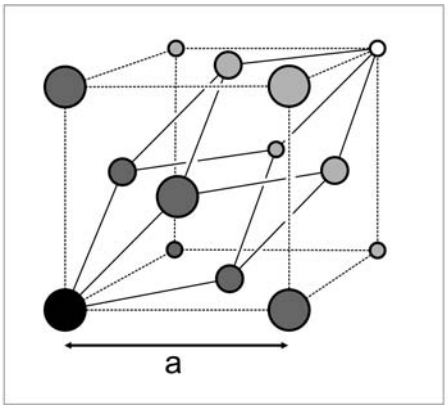


Abbildung 4.1: Einheitszelle des kubisch-flächenzentrierten (fcc)-Gitters. Zusätzlich ist die Elementarzelle dargestellt (durchgezogene Linie). Gitterpunkte einer Grautönung liegen jeweils auf derselben 111-Netzebene.

der Oberfläche können zum einen durch optische Anregung effizient Elektronen in energetisch höher liegende Zustände im Bereich der Oberfläche angeregt werden, die dann an Adsorbatzustände koppeln [109]. Zum anderen wird das Oberflächenzustandsband im Tunnelprozess populiert bzw. depopuliert. Die parallel zur Oberfläche frei beweglichen Elektronen werden an Adsorbaten und Defekten gestreut und bilden Interferenzmuster (stehende Wellen), die im Tunnelbild direkt sichtbar sind [110, 111]. Die Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberläche beträgt 4.94 eV [112].

4.2 Wasser und Eis auf Metalloberflächen

Im folgenden Abschnitt wird in die strukturellen Eigenschaften von Wasser und Eis eingeführt. Angefangen beim Wassermolekül wird die Bildung von Wassernetzwerken über Wasserstoffbrücken erläutert. Die für niedrige Drücke und Temperaturen bis 150 K relevanten Phasen werden vorgestellt und das Modell der Eisdoppellage wird behandelt.

4.2.1 Das Wassermolekül

Das Wassermolekül besitzt gewinkelte Geometrie mit einem Bindungswinkel H-O-H von 104.5° und einem O-H-Bindungsabstand von 96 pm (Abb. 4.2(a)). Im elektronischen Grundzustand hat Wasser die Konfiguration $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$.
Die Bindungsverhältnisse lassen sich in erster Näherung durch Linearkombination der Atomorbitale des Sauerstoffs $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ und des Wasserstoffs $(1s)^2$) verstehen. Durch die sp^3-Hybridisierung der Sauerstofforbitale kommt es zur Ausprägung einer tetraedrischen Symmetrie der Wellenfunktionen. Zwei der Orbitale sind direkt an den Bindungen zum Wasserstoff beteiligt, die anderen beiden sind mit zwei Elektronen besetzt und nicht an der Bindung beteiligt („lone-pairs“). Die hohe Elektronenaffinität des Sauerstoffes führt allerdings dazu, daß dort fast die gesamte Ladungsdichte lokalisiert ist und die Protonen nur zu einer leichten Verzerrung dieser Ladungsverschiebung führen. Im Fernfeld gleicht diese Verteilung einem Dipolfeld der Stärke 1.85 D (Abb. 4.2(b)). Allerdings ist die sp^3-Hybridisierung nur eine einfache Näherung. Die sich aus dem Überlapp der

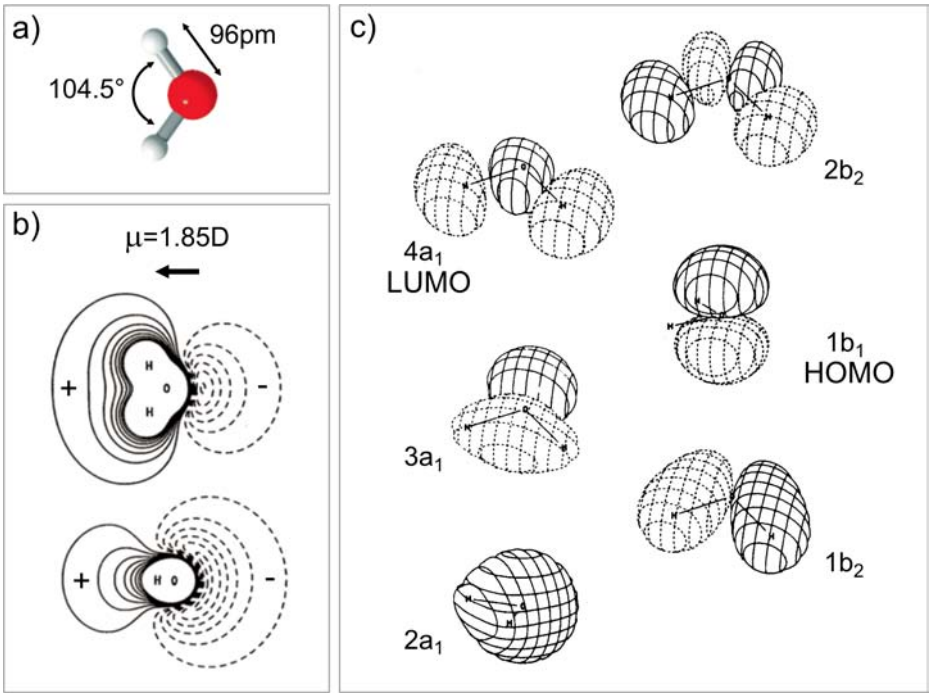


Abbildung 4.2: Aufbau des Wassermoleküls: a) Geometrie (aus [113]); b) elektrostatisches Potential, das im Fernfeld in das eines Dipols übergeht [114]; c) Molekülorbitale mit Angabe des HOMO und LUMO (nach [115])

Atomorbitale ergebenden exakten Molekülorbitale sind in Abbildung 4.2(c) dargestellt. Ihre Charakteristik läßt sich nicht mehr klar den Hybrid-Orbitalen der einfachen Näherung zuordnen, allerdings haben $2b_2$, $4a_1$, $3a_1$, $1b_2$, $2a_1$ überwiegend den Charakter von H-Hybriden und $2b_2$, $1b_1$, $3a_1$ den von „lone-pair"-Orbitalen [114].
Das energetisch am tiefsten liegende unbesetzte Molekülorbital (LUMO) ($4a_1$) hat eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Protonen jenseits der Bindung zum Sauerstoffatom. Elektronenanlagerung an dieses Orbital öffnet somit einen effektiven Dissoziationspfad (siehe Kapitel 6).

4.2.2 Die Struktur von Eis

Durch die elektrostatische Verteilung können sich gerichtete Bindungen, sogenannte Wasserstoffbrücken mit einer Länge von 0.197 nm ausbilden. Die Richtung der Bindung und die Ausbildung von Strukturen auf tetraedrischer Basis (Abb. 4.3) läßt sich einfach aus der Symmetrie der Molekülorbitale verstehen. In erster Näherung mischen das im wesentlichen an den „lone-pairs" des Sauerstoffatoms lokalisierte sehr kompakte HOMO-Orbital ($1b_1$) mit dem weit ausgedehnten LUMO-Orbital an den Wasserstoffatomen ($4a_1$). Allerdings läßt sich die Ausbildung dieser Bindungen nicht allein durch elektrostatische Anziehung erklären, da die räumliche Ausdehnung der Molekülorbitale zu einem Überlapp von allen Molekülorbitalen der bindungsbildenden Moleküle und damit zwangsläufig zu Pauli-

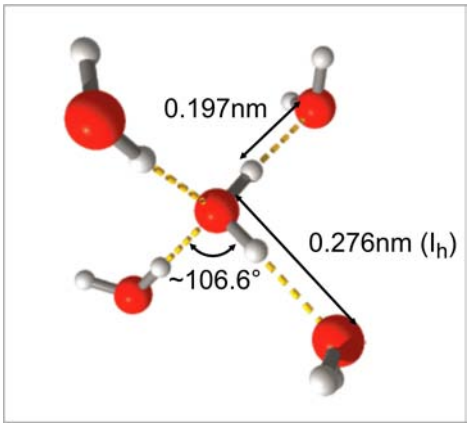


Abbildung 4.3: Tetraedrische Anordnung der Wassermoleküle durch Bildung von Wasserstoffbrücken zu 4 nächsten Nachbarn.

Abstoßung führt. Diese Abstoßung wird durch Ladungstransfer weg vom O-Atom und H-Atom der Wasserstoffbrücke hin zu den besetzten $1b_1$-Orbitalen der Moleküle herabgesetzt, wie Röntgenuntersuchungen und DFT-Rechnungen zeigen [116]. Ebenso wird die Anhäufung von Ladung zwischen O und H beobachtet, die allerdings wesentlich kleiner ist als die Ladungsverschiebung innerhalb der Moleküle. Die besetzten Molekülorbitale $1b_2$, $3a_1$ und $1b_1$ mischen im Eiskristall zu Valenzbändern, die unbesetzten Molekülorbitale $4a_1$ und $2b_2$ zu einem breiten Leitungsband [116–118]. Bei ungeordneten Eisphasen verwaschen allerdings die klaren Kanten der sich ausbildenden Bänder durch lokale Potentialschwankungen. Die Brillouinzonen sind dann nicht mehr scharf definiert und es bildet sich eine in die Bandlücke hineinreichende Zustandsdichte, Urbach-Flanke genannt [119, 120].
Derzeit sind für Wasser 13 stabile kristalline und zahlreiche metastabile Phasen bekannt [121]. Durch das Aufbringen auf Oberflächen unterhalb der Desorptionstemperatur ($\leq$150-180 K) im Niederdruckbereich vereinfacht sich allerdings das komplexe Phasendiagramm auf die schematische Darstellung in Abbildung 4.4.

Amorphes Eis

Amorphes Eis bildet sich auf Oberflächen bei Temperaturen $\leq$110 K und ist die wohl häufigste Form von Wasser im Universum. Die bei diesen Temperaturen fast vollständig ausgefrorene Diffusion verhindert ein langreichweitiges Ausrichten der Wassermoleküle, so daß sie über Wasserstoffbrücken ungeordnet miteinander vernetzt werden. Trotz lokaler Ähnlichkeit zur geordneten Phase I_h (siehe unten), wird keine langreichweitige Ord-

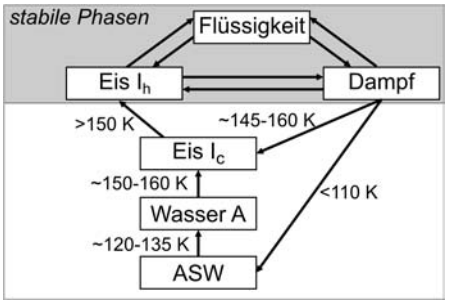


Abbildung 4.4: Vereinfachtes Phasendiagramm von Wasser für den Niederdruckbereich (modifiziert nach [121])

nung der Sauerstoffatome beobachtet. Röntgen und Neutronenbeugung zeigen vielmehr, daß jedes Wassermolekül im Mittel von 3.9 statt 4 über Wasserstoffbrücken gebundenen nächsten Nachbarmolekülen umgeben ist [122]. Eine Abweichung in den O-O-O-Bindungswinkeln von 8° läßt im Abstand von 1 nm bereits keinerlei Korrelation mehr erkennen.
Amorphes Eis wird oft als Modellsystem für Wasser verwendet, man spricht auch von *Amorphous Solid Water* (ASW). ASW entspricht dabei einer eingefrorenen Konfiguration des Wasser, bei der die zeitliche Mittelung über Fluktuationen in flüssigem Wasser der räumlichen Mittelung in amorphem Eis gleichgesetzt werden kann. [121]. Gestützt wird diese Annahme durch den Vergleich des Diffusionsverhaltens von ASW und flüssigem Wasser, das am Glasübergang ineinander übergeht und durch die empirischen Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung ($D(T) = D_0 \cdot exp(-E/(T-T_0))$, T_0 Glasübergangstemperatur) beschrieben werden kann [123].

Der Übergang zu kristallinem Eis

Ab 120 K kommt es zum Anstieg der Moleküldiffusion innerhalb des Eises [123, 124]. Aus dem Glas wird eine ultraviskose Flüssigkeit. Der Übergang wird Glasübergang genannt und bei Temperaturen zwischen 124 und 136 K beobachtet [124–128]. Die Diffusion steigt bis zum Einsetzen der Kristallisierung bei ∼150 K um etwa 6 Größenordnungen im Vergleich zu kristallinem Eis [123, 128–130]. Diese stark unterkühlte Flüssigkeit wird als *Wasser A* bezeichnet.

Hexagonales Eis I_h

Das in der Natur, d. h. bei Normaldruck oder kleiner, ausschließlich vorkommende kristalline Eis, aus dem zum Beispiel auch Schneeflocken aufgebaut sind, ist das hexagonale Eis I_h. Auf Oberflächen bildet es sich durch Heizen der amorphen Phase auf $\geq$ 150 K. Die Umorientierung der Wassermoleküle führt zu einer Anordnung der Sauerstoffatome in einem hexagonalen Gitter, was aus der elektrostatischen Verteilung zwischen den Wassermolekülen resultiert und in Abbildung 4.5(a) als Modell dargestellt ist. Jedes „lone-pair"-Orbital des Sauerstoffes bildet darin eine Wasserstoffbrücke mit einem wasserstoffabgesättigtem Hybridorbital. Jede Wasserstoffbrückenbindung senkt die Energie des Gesamtsystems um ungefähr 0.2 eV gegenüber dem freien Molekül [131, 132]. Der O-O-Abstand beträgt ungefähr 0.275-0.276 nm bei 10-273 K, die in Abbildung 4.5 (c) gezeigte Einheitszelle der am energetisch günstigsten angenommenen I_h(0001)-Oberfläche ist entsprechend 0.449-0.453 nm lang. Die in Abbildung 4.5(a) dargestellte Struktur entspricht allerdings der idealisierten Struktur bei der in der (0001)-Ebene jedes zweite Sauerstoffatom eines symmetrischen Hexamers ein unabgesättigtes Wasserstoffatom trägt. Im Realfall einzig zwingend ist die Anordnung der Sauerstoffatome auf dem hexagonalen Gitter und daß aus je einem „lone-pair"-Orbital des Sauerstoff und einem Wasserstoffhybridorbital eine Wasserstoffbrücke gebildet wird (Eisregeln nach Bernal, Fowler und Pauling [133, 134]).

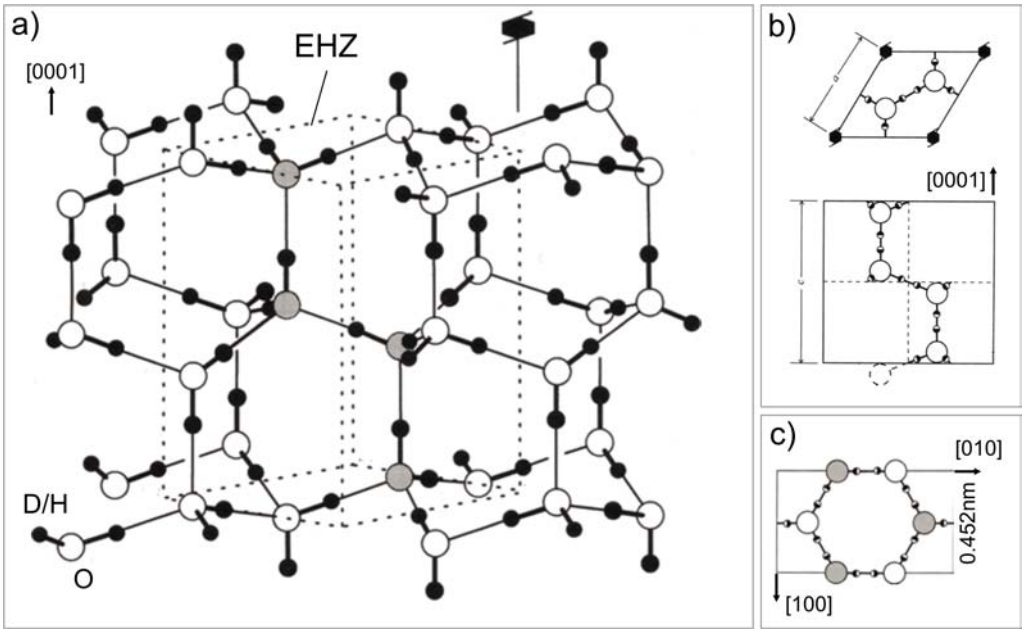


Abbildung 4.5: Kristallstruktur von hexogonalem Eis I_h: a) 3D-Strukturmodell mit primitiver Einheitszelle der O-Strukur (gestrichelt). Die Sauerstoffatome der 4-atomigen Basis sind grau hinterlegt. b) Aufsicht und Seitenansicht der primitiven Einheitszelle. Die nach den Eisregeln zulässigen Protonen-Positionen sind durch halbgefüllte Kreise symbolisiert. c) Oberflächeneiheitszelle der energetisch günstigsten (0001)-Oberfläche. Die grau hinterlegten Sauerstoffatome liegen in einer parallelen Ebene unter den weißen (nach [121]).

Die im Phasendiagramm noch erwähnte kubische Phase ist dem hexagonal dichtgepacktem Eis sehr ähnlich. Der Unterschied besteht in der Stapelreihenfolge der Netzebenen. Ähnlich wie beim Unterschied zwischen hcp- bzw. fcc-Gitter lautet sie ABABAB bei I_h(0001)-Ebenen bzw. ABCABC bei I_c. Da es energetisch kaum Unterschiede gibt, der Übergang zwischen beiden Phasen schleichend ist und beide Phasen im RTM-Bild nicht unterscheidbar ist, wird I_h in Anlehnung an die Konventionen in der Literatur als Synonym für beide Phasen verwendet.

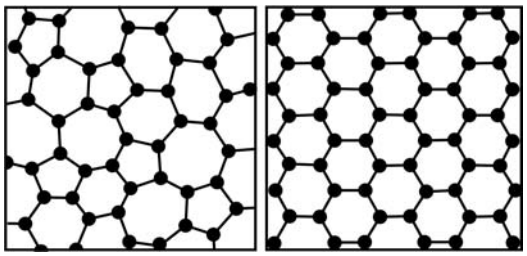


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Unterschiedes zwischen amorphem (links) und kristallinem Eis (rechts). Schwarz gefüllte Kreise symbolisieren die Position der Sauerstoffatome im Netzwerk.

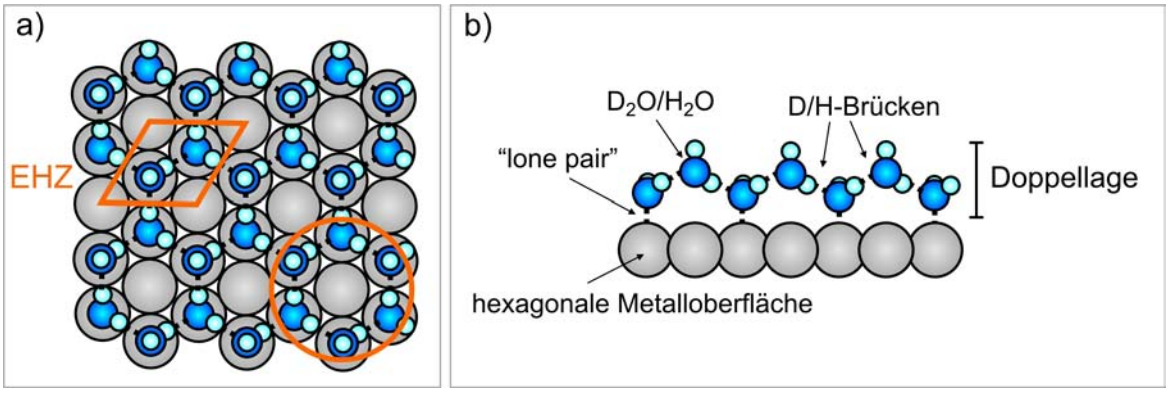


Abbildung 4.7: Modell der Eisdoppellage auf hexagonalen Metalloberflächen: a) Aufsicht mit primitiver Einheitszelle (EHZ) und zyklischem Hexamer (Kreis). Entspricht der $I_h(0001)$-Oberfläche aus Abb. 4.5; b) Seitenansicht mit Bindung zum Substrat über die „lone-pair "-Orbitale der Sauerstoffatome und Bindung zu den nächsten Nachbarn über Wasserstoffbrücken.

4.2.3 Wasserdoppellagen auf hexagonalen Metalloberflächen

Auch auf hexagonalen Metalloberflächen adsorbiert je nach Präparationstemperatur amorphes oder kristallines Eis. Die amorphe Phase bildet sich bei Adsorption $\leq$110 K und ist bezüglich der kristallinen Phase, die sich zwischen 140 und 170 K und damit wenige Kelvin unterhalb der Desorptiontemperatur ausbildet, metastabil. Der Unterschied zwischen beiden Phasen liegt, wie bereits beschrieben, in der langreichweitigen Ordnung der Sauerstoffatome und ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt. Bei Ausbildung dieser langreichweitigen Ordnung läßt sich dafür das Modell der Eisdoppellage einführen, welches durch theoretische und experimentelle Daten bestätigt wird [9, 114, 135, 136]. Betrachtet man die (0001)-Fläche im hexagonalen Eiskristall (Abb. 4.5(c)), so paßt diese sehr gut auf hexagonale Metalloberflächen (Abb. 4.7). Dabei bildet sich in der Aufsicht(a) eine typische Wabenstruktur aus zyklischen Wasserhexameren (Kreis) aus. In diesen Hexameren sind die unteren drei Wassermoleküle über die „lone-pair"-Orbitale des Sauerstoffes on-top zum Metall, die oberen drei über Wasserstoffbrücken gebunden (b). Die Eisdoppellage bildet demnach eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R 30°-Überstruktur bezüglich des Metallsubstrates mit einer Basis aus zwei Molekülen.
Die Bindung zum Metall ist mit einem Ladungstransfer des besetzten „lone-pair"-Orbitals ($1b_1$,$3a_1$) des Wassermoleküls in unbesetzte Metallzustände an der Fermikante verbunden [136–139]. Die Adsorption ist damit bevorzugt auf on-top Plätzen, d. h. Plätzen erniedrigter Ladungsdichte im Metall, zu erwarten und wird theoretisch auch bestätigt [135, 136]. Der Ladungstransfer vom Sauerstoffatom zum Metall führt gleichzeitig zu einer Verstärkung der H-Brückenbindungen im Wassernetzwerk. Das Dipolmoment des Wassermoleküls und die Wechselwirkung zwischen unbesetzten Wasserorbitalen und besetzten Metallzuständen spielen hingegen eine untergeordnete Rolle.
Wegen der unterschiedlichen Gitterfehlanpassungen der einzelnen Metalloberflächen und den unterschiedlichen Bindungsenergien pro Wassermoleküle von 0.1-0.5 eV [137] werden

verschiedene bevorzugte Doppellagenstrukturen auf Metalloberflächen diskutiert. Zu der in Abbildung 4.7 gezeigten sogenannten „H-up“-Struktur, gibt es noch die „H-down“, bei der die freien Wasserstoffe zum Substrat gedreht sind (Pt [140], Au, Ag). Eine dritte Struktur wird für das reaktivere Übergangsmetall Ru diskutiert, die teilweise dissoziierte Doppellage. Dort sind die freien Wasserstoffe von den Wassermolekülen abgespalten und in der Mitte der Hexamer direkt zum Metall gebunden [141]. Die beiden letzten Strukturen bilden flache Doppellagen. Die „H-up“-Strukur kommt der idealen $I_h(0001)$-Netzebene am nächsten und ist die für Cu(111) energetisch günstigste [135].
Bei Cu(111) ist die Bindungsenergie der Eisdoppellage an das mit 0.24 eV pro Molekül kleiner als der Energiegewinn durch Bildung zweier Wasserstoffbrücke. Die gleichzeitig sehr niedrigen Diffusionsbarrieren von Wassermolekülen auf Metalloberflächen von nur einigen 10 meV (20-30 K) begünstigt die Bildung von dreidimensionalen Eisinseln (Cluster). So weisen zum Beispiel die Untersuchungen von Gahl et al. [142, 143] trotz der geringen Gitterfehlanpassung von knapp 2% auf dreidimensionales Wachstum hin. Dort wird erst bei einer Bedeckungen zwischen 2 und 3 Doppellagen ein vollständige Bedeckung der Kupferoberfläche beobachtet.

Generell läßt sich formulieren, daß sowohl über die Struktur als auch die strukturellen Eigenschaften des Phasenüberganges von Eis auf Metalloberflächen keine detaillierten Kenntnisse existieren und viele Annahmen in die Interpretation der beobachteten Phänomene eingehen. Durch die Stabilität des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten RTM, das Messungen bis in den sub-pA-Bereich erlaubt, ist es nun möglich am Modellsystem Eis auf Kupfer zerstörungsfrei die strukturellen Details der Eisphasen zwischen ∼90 K und ∼155 K zu studieren.

4.2.4 Unterschiede zwischen H_2O und D_2O

Strukturelle Unterschiede zwischen Eis aus H_2O und D_2O zeigen sich in unterschiedlichen Gitterkonstante von weniger als einem zehntel Promille. Die Struktur von Eis aus Wasser und schwerem Wasser auf Metallen unterscheidet sich im Allgemeinen ebenfalls nur unwesentlich. Zwar sind in den Anfängen der detaillierten Strukturuntersuchungen von Eis auf Metallen Unterschiede gefunden worden, die zum Beispiel auf eine teilweise dissoziierte Eisdoppellagen bei H_2O auf Ru(0001) hindeuten [144, 145]. In neuester Zeit konnten diese Unterschiede allerdings den Veränderungen durch Wechselwirkungen mit Elektronen oder Strahlung während der Experimente eindeutig zugeordnet werden [146]. Die teilweise dissoziierte Phase existiert zwar im genannten Beispiel, bildet sich aber erst durch Dissoziation als Konkurrenzprozess zur Desorption beim Heizen der Eisschicht. Bei D_2O liegt das Einsetzen der Dissoziation oberhalb der Desorptionstemperatur und wird deshalb nicht beobachtet. Das läßt sich in erster Näherung leicht verstehen, da wegen der größeren Masse des Protons die Schwingung entlang der Reaktionskoordinate der Dissoziation energetisch höher liegt, wohingegen die Schwingung zwischen Sauerstoff und Metall, die zur Desorption führt, kaum Isotopenunterschiede aufweist.
Wegen der unterschiedlichen Schwingungsenergien bestehen beim Übergang von der amor-

phen zur kristallinen Phase nur kleine Unterschiede zwischen beiden Isotopen. Diese zeigen sich eventuell in veränderten Temperaturen der einzelnen Heizschritte, spielen aber bei der Verallgemeinerung der Strukturen auf Eis adsorbiert auf Metalloberflächen keine Rolle. Die Verwendung von D_2O ist außerdem für die Kontrolle der Desorption mit dem Massenspektrometer während dieser Heizschritte von Vorteil, weil das Signal nicht vom Restgas der Präparationskammer beeinflußt wird.

4.3 Kohlenmonoxid auf Cu(111)

CO ist ein lineares Molekül. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ist das bindende 5σ-Orbital, das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) das antibindende $2\pi^\star$-Orbital. Die Wechselwirkungen mit der Metalloberfläche werden über diese beiden Orbitale bestimmt. Sowohl das 5σ- als auch das $2\pi^\star$-Orbital haben eine größere Ladungsdichte auf der Seite des Kohlenstoffs, so daß CO mit dem Kohlenstoff zum Metall hin adsorbiert. Durch diese Ladungsverschiebung hat das CO ein Dipolmoment von 0.1 D und adsorbiert senkrecht zur Metalloberfläche. Der dominante Beitrag zur Cu-CO-Bindung kommt allerdings nicht wie bei Übergangsmetallen vom Überlapp mit den d-Bändern (Blyholder-Modell) [147], sondern wird entscheidend vom Überlapp mit den sp-Bändern [148, 149] bestimmt. 2PPE-Messungen zeigen, daß die Bindung bei Cu(111) vom Überlapp des $2\pi^\star$-Orbital mit einem besetzten Subtrat-Orbital mit π-Symmetrie bestimmt wird [75, 150]. Das vom $2\pi^\star$-Orbital stammende Cu-CO-Orbital wird im 2PPE-Prozess effizient populiert und hat sein Zentrum bei 3.5 eV (FWHM 0.8 eV) [75]. Durch das Absenken und Verbreitern des Orbitals bei der Adsorption ist das Orbital im Grundzustand teilweise mit Elektronen besetzt ($\sim$8% [151]). Auch fs-Laser induzierte Oberflächenprozesse werden über dieses Orbital getrieben. Da wir mit Photonenenergien von 3.1 eV arbeiten, können somit auch Einelektronenprozesse wichtig werden. Eine elektronische Anregung durch fs-Laserpulse führt zum Heizen der CO-Cu-Schwingung (Abschnitt 2.2.2). Wegen der Ladungsverschiebung im CO-Molekül führt eine elektronische Anregung und Relaxation ebenfalls zu Kernbewegungen entlang der C-O Verbindungsachse (CO-Streckschwingung). Durch anharmonische Kopplung zu niederenergetischen Schwingungen wie der frustrierten Translation kann so zum Beispiel die Diffusion getrieben werden.
CO adsorbiert bis zu einer Bedeckung von 0.44 Monolagen (ML) in on-top-Position [152], wobei allerdings von theoretischer Seite der dreifach koordinierte Brückenplatz ermittelt wird [153, 154]. Bei $\leq$0.33 ML bildet CO eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°-Überstruktur [152, 155]. Direkt benachbarte on-top-Adsorptionsplätze werden wegen der repulsiven Wechselwirkung (Dipolmomente und Pauli-Abstoßung) bei der Adsorption $\geq$15 K nicht eingenommen, können durch Manipulation mit dem RTM bei niedrigen Temperaturen allerdings erzeugt werden [93, 156, 157], wobei die Molekülachsen um 7°-10° zur Oberflächennormalen verkippen [151, 158, 159]. Die Diffusion von CO-Einzelmolekülen auf Kupfer beginnt bei $\geq$40 K [93, 160].

4.4 Probenpräparation

Das in dieser Arbeit verwendete Substrat Cu(111) ist elektrochemisch poliert und wurde vor dem Aufbringen der Adsorbate in mehreren Sputter-Heiz-Zyklen präpariert. Dabei wurde die Probe für 30 min einem Ne^+-Ionen-Beschuss von 1.3 keV und 2 µA bei $3{\cdot}10^{-5}$ mbar Ne-Partialdruck ausgesetzt und anschließend für 10 min auf 870 K geheizt, um entstandene Defekte auszuheilen. Der Restgasdruck während der Sputter- und zum Ende der Ausheilprozedur betrug dabei $<1{\cdot}10^{-9}$ mbar.

Das Aufbringen des Wassers geschieht aus der Gasphase über ein 6×1.5 mm Edelstahlrohr, dessen Öffnung bis 30 mm an die Probe bewegt wird (Moleküleinlaßsystem aus Abschnitt 3.1). Die Reinheit des D_2O wurde mithilfe NMR auf besser als 98% bestimmt. Das schwere Wasser wird vor dem Aufbringen im Moleküleinlaßsystem weiter gereinigt. Dafür werden durch Einfrieren des Wasser mit flüssigem Stickstoff darin gelöste Gase freigesetzt und abgepumpt. Um den Anteil des auf die Probe adsorbierten D_2O möglichst hoch zu halten, wurden die Wände der Präparationskammer und des Moleküleinlaßsystems vor Aufbringen der Moleküle mehrere Minuten mit D_2O gesättigt. Dadurch werden Austauschreaktionen mit H_2O während des Aufdampfens minimiert. Bei einem Partialdruck von $5\text{-}8{\cdot}10^{-7}$ mbar im Moleküleinlaß steigt der Druck nach Öffnen des Ventils zur Präparationskammer um $1{\cdot}10^{-9}$ mbar. Aus den RTM-Messungen ergibt sich damit eine Adsorptionsrate von ungefähr 0.4 Doppellagen pro Minute und somit Aufdampfzeiten von 20 s bis zu 7 min für 0.13 bis 6 Doppellagen.
Während des Aufdampfprozesses wird die Temperatur des heliumgekühlten Manipulators und damit die der Probe über den Helium-Durchfluß auf 88 K eingestellt (Si-Diode, Abschnitt 3.1, S. 28). Bei der Untersuchung des Phasenüberganges zu kristallinem Eis wurde die Probe aus dem RTM transferiert und in die Präparationskammer vor das Massenspektrometer gefahren (Abstand 20 cm). Dort wurde die Probe mit einer Heizrate von 2 K/s und unter Kontrolle der Wasseranteile im Massenspektrum auf die jeweilige Ausheiltemperatur gebracht (NiCr-Ni-Thermopaar, Abschnitt 3.1, S. 28) und anschließend auf ∼20 K gekühlt und wieder im RTM abgesetzt.

Das Aufbringen des Kohlenmonoxids geschieht über ein Feindosierventil aus dem Hintergrund bei Partialdrücken von $1{\cdot}10^{-9}$ mbar. Bei einer Dosierzeit von typischerweise 10 s ergeben sich somit Bedeckungen von ∼0.01 Monolagen. Die Probentemperatur beträgt dabei ∼20 K. Die exakte Bestimmung der Bedeckung erfolgte wieder mithilfe des RTM.

Spitzenpräparation

Wie in Abschnitt 3.3.3 bereits erläutert, muß die Form der Spitze für die Lasereinkopplung bestimmten Qualitätsanforderungen genügen. Als Material wurde wegen der günstigen optischen und thermischen Eigenschaften unter Laserbestrahlung und wegen der gut reproduzierbaren Spitzenform Wolfram verwendet. In Zusammenarbeit mit M. Raschke vom

Max-Born-Institut (MBI), der eine umfassende Untersuchung zur Reproduzierbarkeit von Spitzenformen, hergestellt durch unterschiedliche Ätztechniken, durchgeführt hat, wurde die in [105] beschriebene Technik ausgewählt. Sie basiert auf dem Ätzen von Spitzen in einer 1 molaren Lösung von NaOH mit 12 V Gleichspannung. Als Elektroden dienen der Spitzendraht (Wolfram,Ø250 µm) und eine Edelstahlelektrode in Form eines Zylindermantels in dessen Symmetrieachse der Spitzendraht in die Lösung eingetaucht wird. Der für die Spitzenform kritischste Parameter dieser Technik ist Abschaltung der Ätzspannung, kurz bevor der Draht vollständig durchgeätzt ist. Das wird durch eine höchstempfindliche Komparatorschaltung mit Ansprechzeiten im Bereich weniger Nanosekunden realisiert. Die entsprechende Elektronik wurde uns vom Elektroniklabor des MBI zur Verfügung gestellt.
Zur Verbesserung der Stabilität während der Tunnelmessungen und zur Entfernung von der während des Ätzens entstandenen Oxidschicht wurden die Spitzen vor dem Transfer ins Rastertunnelmikroskop in der Präparationskammer drei Stunden mit Ne^+-Ionen gesputtert.

Kapitel 5

Der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis auf Cu(111)

Im folgenden Kapitel werden thermisch erzeugte Strukturen von D_2O auf Cu(111) vorgestellt. Angefangen bei amorphen Eisclustern bis zu mehreren Doppellagen Bedeckung wird der Übergang zu kristallinen Strukturen gezeigt. Im Zuge der Kristallisierung bilden sich abhängig von der Ausheiltemperatur verschiedene dreidimensionale Strukturen, denen mithilfe hochauflösender Messungen Strukturmodelle zugeordnet werden. Der Beginn der Kristallisierung zeigt sich in der Ausbildung einer hexagonalen Ordnung innerhalb der Cluster. Das Ausheilen dieser Prozesse führt zu facettierten Clustern auf denen sich bei Erhöhen der Temperatur dreiseitige pyramidale Inseln definierter Größe stabilisieren. Thermodynamisch stabil sind allerdings über 2 nm hohe Eiskristallite, die sich erst am Beginn der Desorption >145 K bilden.

Die zerstörungsfreie Untersuchung von Eisstrukturen auf Oberflächen ist wegen der geringen Bindungsenergien und der effizienten Dissoziationspfade besonders schwierig. So führen Aufladungseffekte und Schwingungsanregungen des Wassernetzwerkes, wie sie durch Wechselwirkung mit Elektronen hervorgerufen werden, schnell zu Veränderungen der Strukturen. Bei Elektronenenergien von einigen eV bis einigen 100 eV, wie sie bei LEED-Untersuchungen Anwendung finden, kommt es wegen der großen Streuquerschnitte der Elektronen bereits für sehr niedrige Dosen zu elektroneninduzierten Prozessen. So führen im System Eis auf Ruthenium bereits ∼2 Elektronen pro Molekül zur Dissoziation und damit verbundenen strukturellen Änderungen [144–146, 161]. Harnett et al. [162] berichten außerdem von elektroneninduzierter Clusterbildung von Eis auf Pt(111) bei nur 0.02 Elektronen pro Wassermolekül. RTM-Untersuchungen an Eis auf Cu(111) und Au(111) zeigen eine effektive Ankopplung an Molekülschwingungen für Elektronenenergien ab 100 - 200 meV, die zu Diffusion, Clusterbildung und Clusterumordnung führen [12, 13, 163, 164]. Elektronenenergien >3 eV führen schließlich zur Dissoziation der Cluster [12]. Es ist deshalb notwendig, bei wenigen 100 mV Tunnelspannung zu arbeiten. In diesem Bereich erfolgt das Tunneln in der Bandlücke des Eises. Durch die dort sehr geringe elektronische Zustandsdichte weicht der Höhenunterschied der Spitze zwischen unbedecktem Metallsub-

strat und Wasserschicht (scheinbare Höhe) stark von der geometrischen Höhe der Wasserschichten ab. So beträgt beispielweise die scheinbare Höhe der in Abschnitt 5.1 gezeigten amorphen Cluster bei 2.1 Doppellagen Bedeckung 0.5 nm (∼200 meV). Ihre geometrische Höhe ist allerdings fast viermal so hoch (∼1.8 nm). Der Spitzenabstand über unbedeckten Metalloberflächen beträgt ungefähr 1 nm bei 1 nA Tunnelstrom und 1 V Tunnelspannung. Durch die logarithmische Abhängigkeit des Abstandes vom Tunnelstrom führt eine Stromänderung von einer Größenordnung zu einer Abstandsänderung von nur 0.1 nm. Um den Unterschied von 1.3 nm zwischen scheinbarer und geometrischer Höhe der Cluster auszugleichen, muß der Tunnelstrom somit im Bereich von pA bis sub-pA liegen.

5.1 Amorphes Eis

Zur Untersuchung der amorphen Phase wurden Bedeckungen von 0.13 bis ∼6 Doppellagen D_2O auf Cu(111) bei 88 K adsorbiert und anschließend bei 5 K untersucht. Bei dieser Meßtemperatur ist jegliche Diffusion ausgefroren. Die Angaben zur Bedeckung und Höhenangaben erfolgen wegen der Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten in Einheiten von Doppellagen (BL, engl.: bilayer), deren Flächendichte bezogen auf Einzelmoleküle 2/3 der Flächendichte Cu-Atome in der 111-Netzebene beträgt. Zwei Doppellagen haben im Eiskristall einen Abstand von ∼0.36 nm.
Abbildung 5.1 zeigt Übersichtsbilder bei verschiedenen Bedeckungen mit Höhenprofilen. Deutlich zu erkennen sind dreidimensionale Eiscluster. Deren Durchmesser vergrößert sich von 3-4 nm bei 0.13 BL, über 6-7 nm bis 1.4 BL zu 20 nm bei 2.1 BL. Bei 1.4 BL ist bereits Perkolation bis 80 nm Breite zu beobachten, bei 2.1 BL ist kaum noch unbedecktes Kupfersubstrat zu finden (<5 %). Innerhalb der Cluster gibt es keine Strukturen, die auf eine langreichweitige Ordnung schließen lassen. Beim Vergleich der Höhenprofile der Cluster fallen immer wiederkehrende scheinbare Höhen auf. Die niedrigsten drei liegen bei ungefähr 0.15, 0.22 und 0.28 nm. Noch deutlicher zeigt sich diese Häufung im Höhenhistogramm eines Clusters aus der Präparation von 0.82 BL (Abb. 5.2(a)).
Die geometrische Höhe der Eiscluster läßt sich bestimmen, indem man die Abhängigkeit der scheinbaren Höhe von der Tunnelspannung untersucht. Das Ergebnis einer solchen Spannungsreihe ist in Abbildung 5.2(b) gezeigt. Solange man in der Bandlücke des Eises tunnelt, ändert sich die scheinbare Höhe kaum. Nähert man sich der Unterkante des tiefsten unbesetzten Orbitals (LUMO, $4a_1$) steigt die lokale Zustandsdichte, da Elektronen direkt durch das Orbital tunneln. Die nun gemessenen Höhen entsprechen weitestgehend der wahren Höhe der Eiscluster. Zwischen 2.5 und 3.5 V Tunnelspannung steigt die scheinbare Höhe der Cluster von 0.4 auf 1.1 nm, was einer Höhe von 3 BL entspricht. Der relativ breite Übergangsbereich zum (Quasi-)Leitungsband zeigt direkt die Auswirkung des nur lokal geordneten amorphen Clusters (siehe Abschnitt 4.2.2). Je nach Molekülorientierung und lokalem Überlapp der Molekülorbitale ist der Übergang ausgeschmiert. Den drei häufigsten gefundenen Höhen aus Abbildung 5.2(a) und damit allen häufig auftretenden Höhen aus Abbildung 5.1 lassen sich durch Vergleich mit den so bestimmten wahren

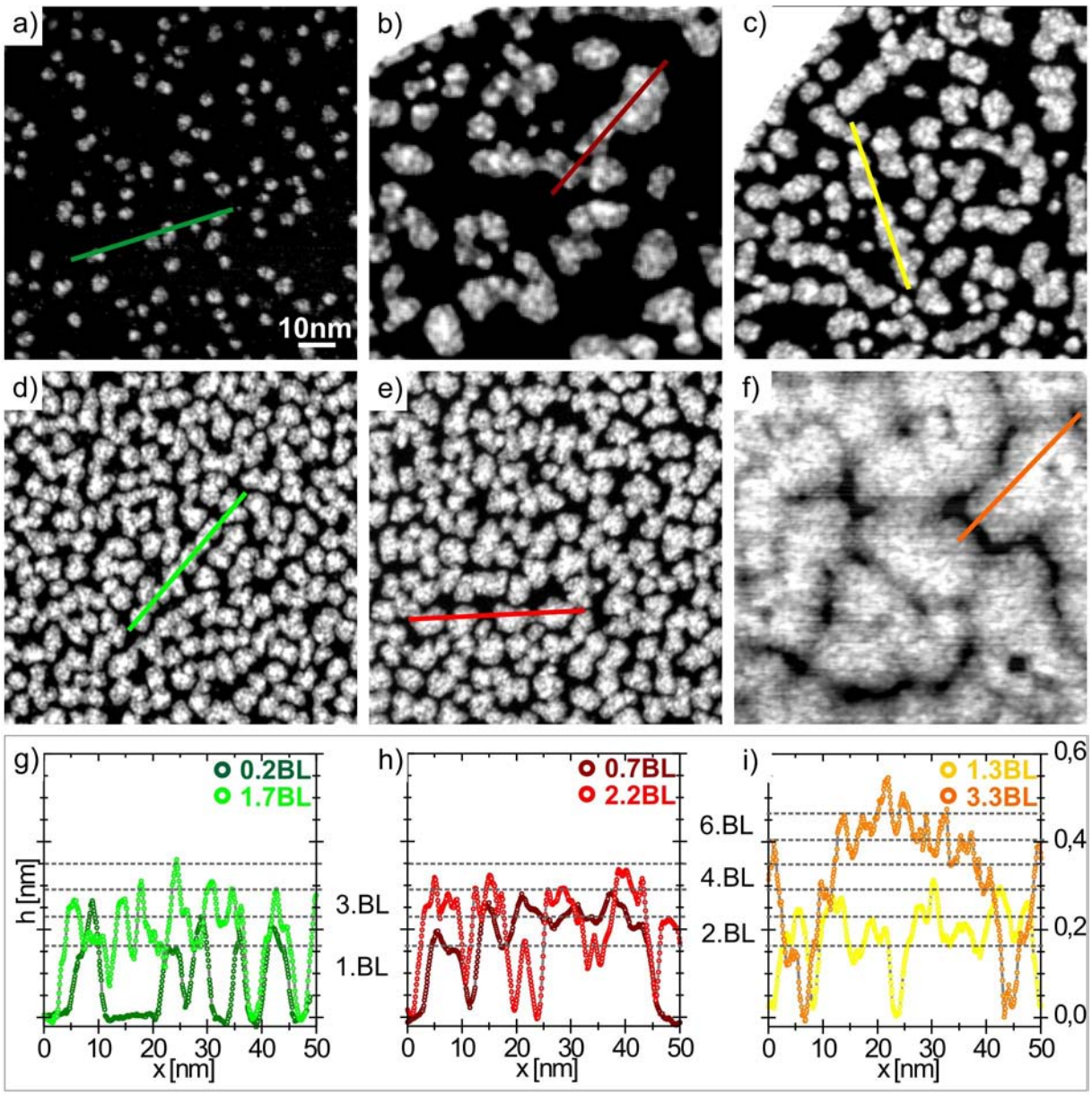


Abbildung 5.1: Übersichtsbilder amorpher Eiscluster bei verschiedenen Bedeckungen auf Cu(111) ((a)-(f)) und zugehörige Höhenprofile ((h)-(i)). Horizontale Linien markieren die Höhen denen Höhen von Eisdoppellagen zugeordnet werden können. a) 0.13 BL, 0.14V, 8 pA; b) 0.45 BL, 0.1 V, 6.6 pA; c) 0.82 BL, 0.31 V, 1 pA; d) 1.1 BL, 0.21 V, 1.1 pA; e) 1.4 BL, 0.14 V, 1.1 pA; f) 2.1 BL,0.18 V, 0.85 pA.

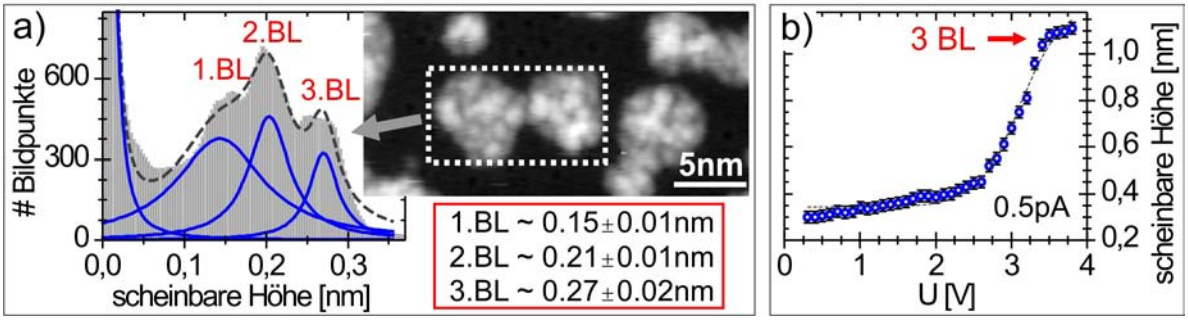


Abbildung 5.2: Zuordnung scheinbarer Clusterhöhen. a) Häufigkeitsverteilung der amorphen Eiscluster im RTM-Bild (0.31 V, 1 pA) bei 0.82 BL Bedeckung mit multiplem Gauss-Fit. b) Änderung der scheinbaren Höhe eines amorphen Eisclusters mit der Tunnelspannung.

Höhen einzelne Doppellagen zuordnen. Diese sind in den Höhenprofilen in Abbildung 5.1 als gestrichelte Linien eingezeichnet.
Mit der Kenntnis der Clusterhöhe und unter der Annahme, daß sich innerhalb der Cluster ein komplettes Wassernetzwerk ausbildet, kann aus dem Volumen eine durchschnittliche Anzahl der Molekülen pro Cluster bestimmt werden. Die daraus bestimmte Anzahl von Molekülen wird an die in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Porosität angepaßt. Bei 0.13 BL ergeben sich ∼100 Wassermoleküle pro Cluster (3 BL hoch). Bis zu 1.1 BL Bedeckung erhöht sich die Zahl der Moleküle auf ∼300 (4 BL hoch)und bei 1.4 BL bestehen die Cluster bereits aus 500 Molekülen. Die über 6 BL hohen Cluster bei 2.1 BL Bedeckung werden aus bis zu 6500 Molekülen aufgebaut. Die Inseln wachsen demnach überwiegend lateral und den auf den Inseln erkennbaren einzelnen hellen Punkten sind keine einzelnen Wassermoleküle, sondern Netzwerkfragmente aus einer kleineren Zahl von Molekülen zuzuordnen.
Das eben beschriebene dreidimensionale Inselwachstum bis 2.1 BL wandelt sich bei höheren Bedeckungen. Nachdem alle Inseln perkoliert sind und die Kupferoberfläche bedeckt ist wachsen geschlossene Eisschichten durch Stufenpropagation. In Abbildung 5.3 sind Übersichtsbild und Höhenprofil für ∼6 BL Bedeckung gezeigt. Die Stufenhöhe von 0.25 nm

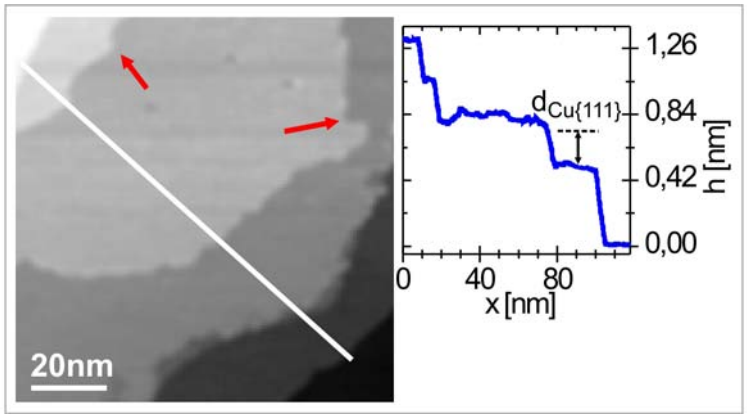


Abbildung 5.3: Übersichtsbild und Höhenprofil einer geschlossenen Eisschicht bei einer Bedeckung von ∼6 BL. Pfeile markieren für Eis typische spitze Stufenformen. (1 V, 0.5 pA)

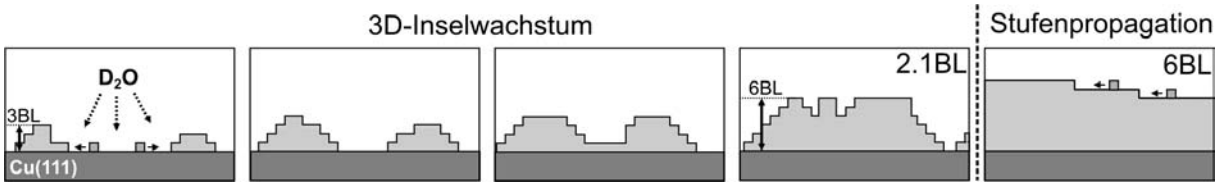


Abbildung 5.4: Wachstumsmodell von Eis auf Cu(111) bei 88 K.

entspricht scheinbaren Höhen amorpher Eisschichten. Zur Verdeutlichung ist die etwas geringere Höhe von Kupferstufen (0.21 nm) in das Höhenprofil eingezeichnet ($d_{Cu(111)}$). Die Stufen haben teilweise spitzwinklige Kanten (Pfeile). Die Stufen des Kupfersubstrat haben wegen der hohen Ausheiltemperatur (>800 K) während der Sputter-Heiz-Zyklen allerdings glatte Kanten. Auch die spitzen Formen weisen deshalb auf Eisstufen hin, der Eisfilm wächst nun durch Stufenpropagation. Aus den Terrassenbreiten lassen sich Diffusionslängen von bis zu 40 nm ableiten. Allerdings konnte auf den geschlossenen Eisschichten wegen der Notwendigkeit geringer Ströme und der Wechselwirkung der Schicht mit der Tunnelspitze keine Auflösung erzielt werden.
Zusammenfassend ergibt sich das in Abbildung 5.4 skizzierte Wachstumsmodell. Die hohe Mobilität der Einzelmoleküle auf der Kupferoberfläche und die zur Bindungsenergie zum Substrat vergleichbare Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken im Netzwerk führt bis zu 2.1 BL Bedeckung zu dreidimensionaler Inselbildung. Bis zum vollständigen Zusammenwachsen der Inseln werden Höhen von über 6 BL (>2 nm) erreicht. Bei ∼2.5 BL ist das Kupfersubstrat vollständig bedeckt und bis 6 BL füllen sich die Lücken zwischen den Inseln. Es bilden sich geschlossene Eisschichten, die durch Stufenpropagation weiterwachsen.

5.2 Kristallisierung durch Heizen

Wie in Abschnitt 4.2 bereits erläutert, findet bei Temperaturen >120 K der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis statt. Bei ∼150 K setzt die Desorption der Wassermoleküle ein. Um die beiden Phasen klar trennen zu können, werden als erstes Strukturen vorgestellt, wie sie beim direkten Heizen der im vorangegangenen Abschnitt behandelten amorphen Eiscluster auf die Desorptionstemperatur gefunden werden. Ein detailliertes Verständnis der kristallinen Strukturen und der Prozesse während des Übergangs zu kritallinem Eis wird in den darauf folgenden Abschnitten diskutiert.
Die Schichten werden mit einer Rate von 2 K/s geheizt und anschließend wieder mit dem RTM bei 5 K untersucht. Da sich die Probe nach dem Heizen innerhalb weniger Sekunden auf <20 K abkühlt, ist sofort jegliche Diffusion eingefroren. Die abgebildeten Strukturen sind damit Momentaufnahmen der bei der Heiztemperatur stabilen Strukturen. Die Genauigkeit der Messung der absoluten Temperatur beträgt dabei ±3 K, die der Temperaturdifferenzen ±1 K. Die Beschränkung auf Bedeckungen von <1.5 BL ist dabei zwingend notwendig, da nur dann unbedecktes Cu-Substrat zum Säubern der Tunnelspitze und damit stabiles Tunneln möglich ist.

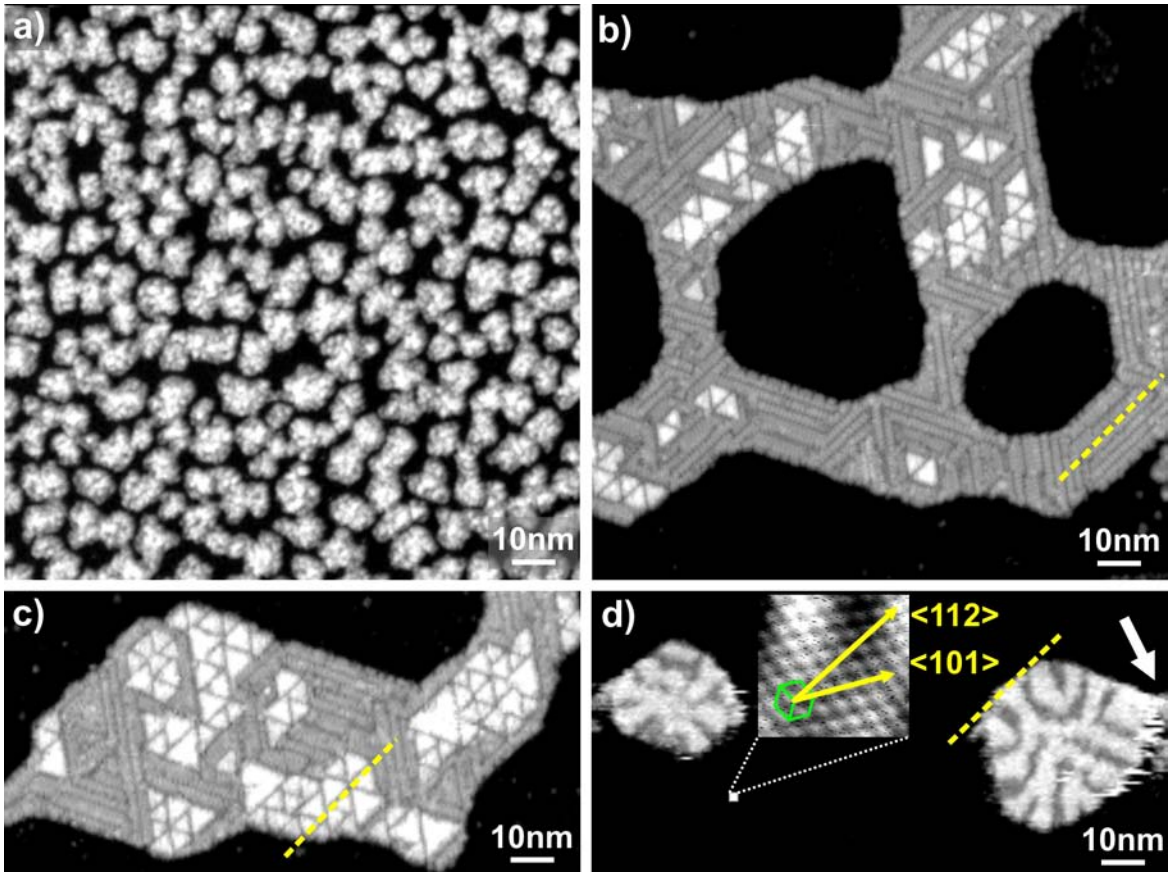


Abbildung 5.5: Kristallisierung amorpher Eisinseln: a) 1.4 amorphe Doppellagen adsorbiert bei 88 K (0.14 V, 1.1 pA). b) Kristallisiertes Eis nach 5 min Heizen auf 143 K mit Streifenstruktur und pyramidalen Eisinseln (1.45 V, 1.4 pA). c),d) nach Heizen bei 147 K: c) Vergrößerung der Ansammlungen pyramidaler Inseln zu Lasten des kristallinen (2.07 V, 1.5 pA). d) Bildung kompakter über 2.5 nm hoher Eiskristallite (2.07 V, 1.5 pA) und atomare Auflösung des Substrates (0.03 V, 1.8 nA). Gestrichelte Linien in (b), (c) und (d) zeigen Vorzugsrichtungen.

Die Bedeckung wird zum einen anhand der dosierten Menge an Wasser und zum anderen anhand von RTM-Bildern ermittelt. Bei der Auswertung der RTM-Bilder wird mithilfe der Cluster-Volumina unter der Annahme eines dichten Wassernetzwerkes die Bedeckung errechnet. Im Zuge der Heizserien zur Untersuchung des Übergangs von amorphem zu kristallinem Eis wird allerdings eine Porosität der amorphen Cluster von ∼40% festgestellt (Abschnitt 5.2.2). Diese Porosität geht nachträglich in die Bedeckungseichung ein.

5.2.1 Heizen bis zur Desorption - Überblick

Abbildung 5.5(a) und (b) zeigt Übersichtsbilder von 1.4 BL amorphem Eises auf Cu(111) vor und nach dem Kristallisieren. Um alle Kristallisierungsprozesse abzuschließen, wurde die Schicht ca. 5 min auf 143 K, dem Beginn der Desorption der amorphen Schich-

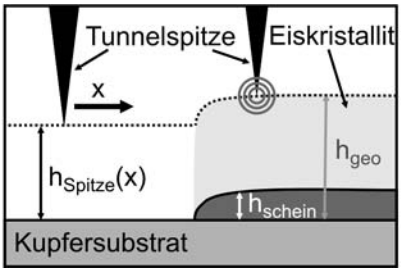


Abbildung 5.6: Zusammenstoß der Tunnelspitze mit Eiskristalliten, wenn die Höhe der Spitze über dem Kristallit in den Bereich der wahren Höhe des Kristallites kommt.

ten, geheizt. Deutlich zu erkennen ist der vollkommene Wandel der vorher gleichmäßigen Verteilung dreidimensionaler amorpher Eiscluster zu geordneten kristallinen Strukturen. Charakteristisch ist dabei zum einen die sich ausbildende Streifenstruktur in den Richtungen $[\bar{2}11]$, $[1\bar{2}1]$ und $[11\bar{2}]$, wie der Inset in der atomaren Auflösung des Kupfersubstrates in (d) verdeutlicht. Zum anderen bilden sich auf diesem Film Ansammlungen von dreiseitigen pyramidalen Inseln, im folgenden Pyramidenbündel genannt. Deren Seitenkanten folgen ebenfalls den um 30° zu den dichtgepackten Reihen der Kupferatome gedrehten Richtungen. Werden diese kristallinen Schichten am Beginn der Desorption der krsitallinen Schichten geheizt, so vergrößert sich der Teil des kristallinen Filmes mit Pyramidenbündeln zu Lasten des kristallinen Filmes ohne Pyramidenbündel (Abb. 5.5(c)). Es entstehen noch höhere Eisstrukturen (d). Die Begrenzungskanten dieser Eiskristallite verlaufen wieder entlang der Vorzugsrichtungen der Streifen.
Die geometrischen Höhen der kristallinen Strukturen werden wieder mithilfe von Spannungsreihen ermittelt. Für den streifenbildenden Film ergeben sich 2-3 BL, für die pyramidalen Inseln 4-5 BL über dem Kupfersubstrat. Die Kristallite sind über 2.5 nm (7-8 BL) hoch und sind deshalb bei Tunnelspannungen von bis zu 2.5 V selbst mit Tunnelströmen <1 pA nicht mehr im Detail auflösbar. Ihre scheinbaren Höhen betragen bei 2.5 V mit 0.75 nm weniger als ein Drittel ihrer geometrischen Höhen. Das führt dazu, daß der Abstand der Spitze zum Kupfersubstrat über dem Kristallit in den Bereich der geometrischen Höhe der Türme kommt (Abb 5.6). Es gilt dann $h_{geo} \geq h_{Spitze} + h_{schein}$. Bewegt sich die Spitze nun über den Eiskristallit, so führt die Wechselwirkung der Spitze mit den Molekülen der Eisoberfläche zu Strukturveränderungen bzw. die Spitze bewegt sich innerhalb der obersten Schichten. Dies zeigt sich im Tunnelbild an ausgeschmierten Streifen entlang der Rasterrichtung und ist in Abbildung 5.5(d) durch einen Pfeil gekennzeichnet. Aufgenommen bei 1.5 pA und ∼2 V ergeben sich zwei Möglichkeiten den Abstand zu vergrößern, entweder den Tunnelstrom verringern oder die Tunnelspannung zu erhöhen. Eine weitere Verringerung des Stromes ist aus Stabilitätsgründen nicht möglich. Durch das Erhöhen der Tunnelspannung kann der Spitzenabstand zwar vergrößert werden, gleichzeitig steigt aber die Dissoziationswahrscheinlichkeit. Ab 2.7 V reicht die Elektronenenergie aus, direkt durch das Leitungsband des Eises zu tunneln. Dieses wird aus den antibindenden Molekülorbitalen gebildet. Elektronenanlagerung kann somit zur Dissoziation führen (engl.: dissociative electron attachment, DEA), die in Kapitel 6 ausführlich behandelt wird. Wegen der hohen Feldstärken tragen außerdem Tunnelkanäle aus einem größerem Umkreis um die Tunnelspitze zum Signal bei und mindern so die laterale Auflösung.
Die durch die kristalline Ordnung größere Bindungsenergie im Wassernetzwerk zeigt sich

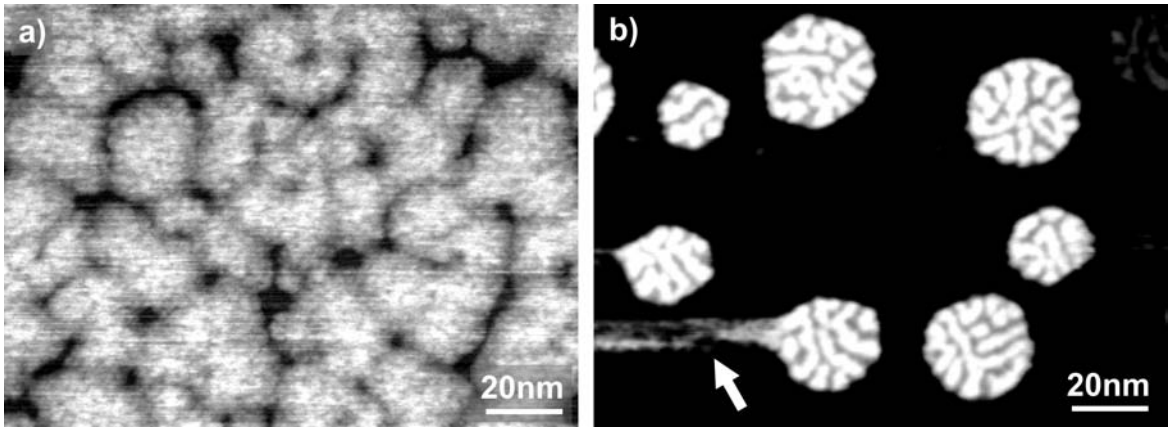


Abbildung 5.7: Direkte Erzeugung von Eiskristalliten durch kurzes Heizen (2 s) von 2.4 BL amorpher Eiscluster auf 155 K.(a) nach Adsorption bei 88 K (0.18 V, 0.85 pA); b) nach Heizen (1.3 V, 0.55 pA).

hier bereits in den Tunnelparametern, bei denen zerstörungsfreies Messen möglich ist. Führten bei den amorphen Clustern Spannungen und damit Elektronenenergien von wenigen 100 meV zu strukturellen Veränderungen, können bei den kristallinen Strukturen bis zu 2.5 V benutzt und damit bei Strömen von wenigen pA die 1.7 nm hohen pyramidalen Strukturen zerstörungsfrei abgebildet werden. Die effektive Ankopplung der tunnelnden Elektronen an Schwingungsresonanzen im Wassermolekül und zwischen benachbarten Wassermolekülen und zum Substrat führt hier wegen der festen Einbindung der Moleküle ins Netzwerk zu keiner massiven Umordnung. Die stärkere Einbindung führt ebenso zu einem niedrigeren Dampfdruck im Vergleich zu den amorphen Strukturen, die sich im Anstieg der Desorptionstemperatur um 4 K auf 147 K zeigt, bei der die Strukturen in Abbildung 5.5(c) und (d) erzeugt wurden.
Die Eiskristallite lassen sich auch erzeugen, indem amorphe Schichten kurz (<2s) einige K über die Desorptionstemperatur geheizt werden. Abbildung 5.7 zeigt Übersichtsbilder einer Präparation für 2.1 BL, die auf 155 K geheizt werden. Das Ergebnis ist eine Verteilung von Eiskristalliten unterschiedlicher Durchmesser. Die runderen Strukturen lassen sich dabei mit der höheren Heiztemperatur erklären. Das Ergebnis sind aber auch hier wieder kompakte Eiskristallite, die trotz der anderen Präparation und unterschiedlicher Durchmesser gleiche geometrische Höhen von 7-8 BL haben. Die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze zeigt sich auch hier wieder in ausgeschmierten Streifen (Pfeil).

5.2.2 Heizen auf 125 K - Amorphous Solid Water

In Abschnitt 4.2 wurde die oft als Modellsystem für Wasser benutzte amorphe Phase ASW (engl.: Amorphous Solid Water) beschrieben und eine auf Beugungsexperimenten basierende Vorstellung der Struktur aufgezeigt. In diesem Abschnitt wird die direkte Beobachtung dieser Phase im Realraum vorgestellt.

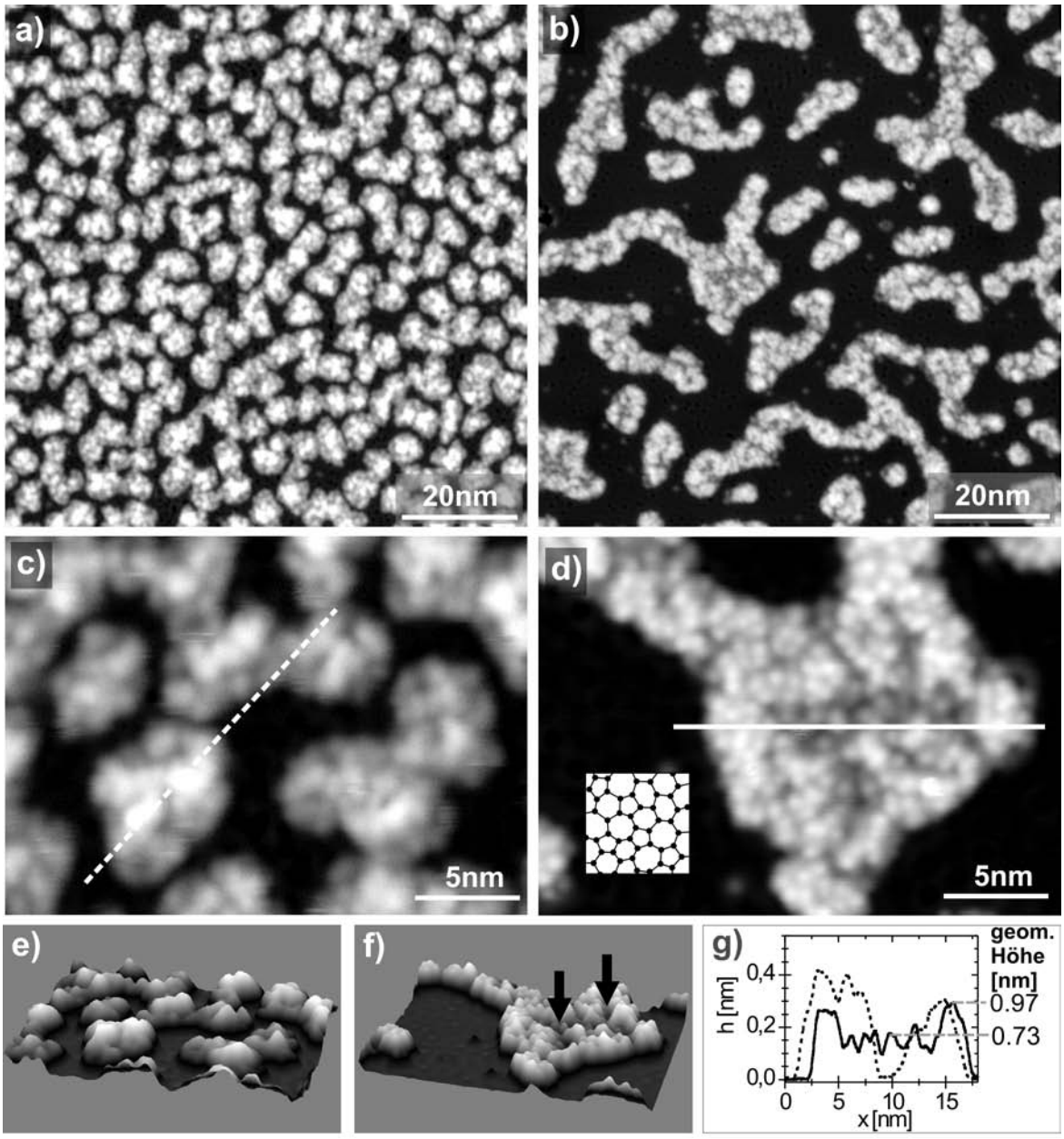


Abbildung 5.8: Bildung von kompakten amorphen Eisclustern durch Heizen auf 118 K. a)(0.21 V, 1.1 pA), b) (0.14 V, 8.6 pA) Übersichtbilder von 1.6 BL scheinbarer bzw. 1 BL wahrer Bedeckung. c),d) Detailbilder. Inset: Modell von ASW. e),f) 3D-Darstellung der Detailbilder. g) Vergleich der Höhenprofile von c) und d) mit Angabe der geometrischen Höhen.

Zur detaillierten Untersuchung des Übergangs von amorphen zu kristallinen Strukturen wurden 1 BL amorphe Eiscluster bei 88 K auf Cu(111) aufgebracht. Bei diesen Temperaturen bilden sich allerdings keine kompakten Cluster. Die wie in Abschnitt 5.1 aus dem Volumen der Cluster bestimmte scheinbare Bedeckung liegt bei ∼1.6 BL und damit 60% über dem wahren Wert. Als erste Heiztemperatur wird 118 K gewählt, da in Eis bei dieser Temperatur der Glasübergang gerade noch nicht erfolgen sollte und Heizen zu niedrigeren Temperaturen nichts an der Grundstruktur der amorphen Eiscluster ändert, wie Heizexperimente an kleinen Clustern gezeigt haben. Abbildung 5.8 zeigt RTM-Bilder der bei 88 K aufgebrachten und auf 118 K kurz geheizten Schicht. Vergleicht man die Übersichtsbilder (a) und (b), so fällt auf, daß nach dem Heizen wesentlich weniger Kupfersubstrat vom Eis bedeckt ist. In die vergrößerten Ausschnitte (c) und (d) sind die Positionen der Höhenprofile eingezeichnet, die in (g) miteinander verglichen werden. Die bei 118 K stabilen Eisstrukturen sind demnach wesentlich flacher. Angegeben sind ebenfalls die entsprechenden geometrischen Höhen. Die durchschnittliche Höhe der Cluster verringert sich somit um 1 BL auf ca. 2-3 BL. Die aus dem Volumen der Cluster ermittelte Bedeckung liegt bei 1 BL im Vergleich zu 1.6 BL vor dem Heizen auf 118 K. Die bei 88 K adsorbierten Cluster bestehen somit zu etwa 40% aus Poren. Vergleicht man die dreidimensionalen Ansichten der Bildausschnitte beider Schichten (e) und (f), so fallen innerhalb der geheizten Cluster deutlich niedrigere Bereiche auf (Pfeile). Die bei 88 K aufgebrachten Cluster sind aber nahezu gleichmäßig gewölbt.
Die durch das Heizen erhöhte Mobilität der Wassermoleküle führen zu einer Umorientierung innerhalb der Cluster und ist ein erstes Anzeichen des Glasüberganges, der in Abschnitt 5.2.4 abschließend diskutiert wird. Energetisch ungünstige Koordinationen mit $\ll$4 wasserstoffverbrückten nächsten Nachbarn innerhalb eines Clusters (Porenränder) verschwinden. Aus den niedrigeren Bereichen der Clusteroberfläche (Pfeile) läßt sich somit die Verteilung dieser Poren erkennen. Qualitativ ähnliche Ergebnisse zeigen Messungen von mehreren 10 BL dicken amorphen Schichten auf Pt(111) [165]. Aus der Menge des in Poren adsorbierten Stickstoffes wird dort die Porosität in Abhängigkeit von der Aufdampftemperatur und von der Art und der Temperatur des Aufdampfens untersucht. Unter den hier benutzten Bedingungen sollte sich demnach nur eine geringe Restporosität ergeben. Die hier aus Tunnelbildern direkt gefolgerte Porosität von ∼40% steht damit im Widerspruch zu diesen Ergebnissen. Eine mögliche Erklärung ist die höhere Geschwindigkeit der Wassermoleküle bei der Adsorption, die in [165] aus einem Molekularstrahl aufgebracht werden.
Durch Heizen auf 118 K bilden sich somit kompakte amorphe Inseln, deren Erscheinungsbild sehr der Vorstellung von ASW (Abschnitt 4.2) ähnelt, wie der Inset im Bildauschnitt von Abbildung 5.8(d) zeigt. Es ist damit zum ersten Mal gelungen, diese Phase im Realraum abzubilden.

5.2.3 Beginn der Kristallisierung

Die nächste grundlegende Veränderung zeigt sich beim Heizen auf 130 K. Bereits wenige Sekunden genügen, damit an Stufenkanten adsorbierte Cluster periodische hexagonale

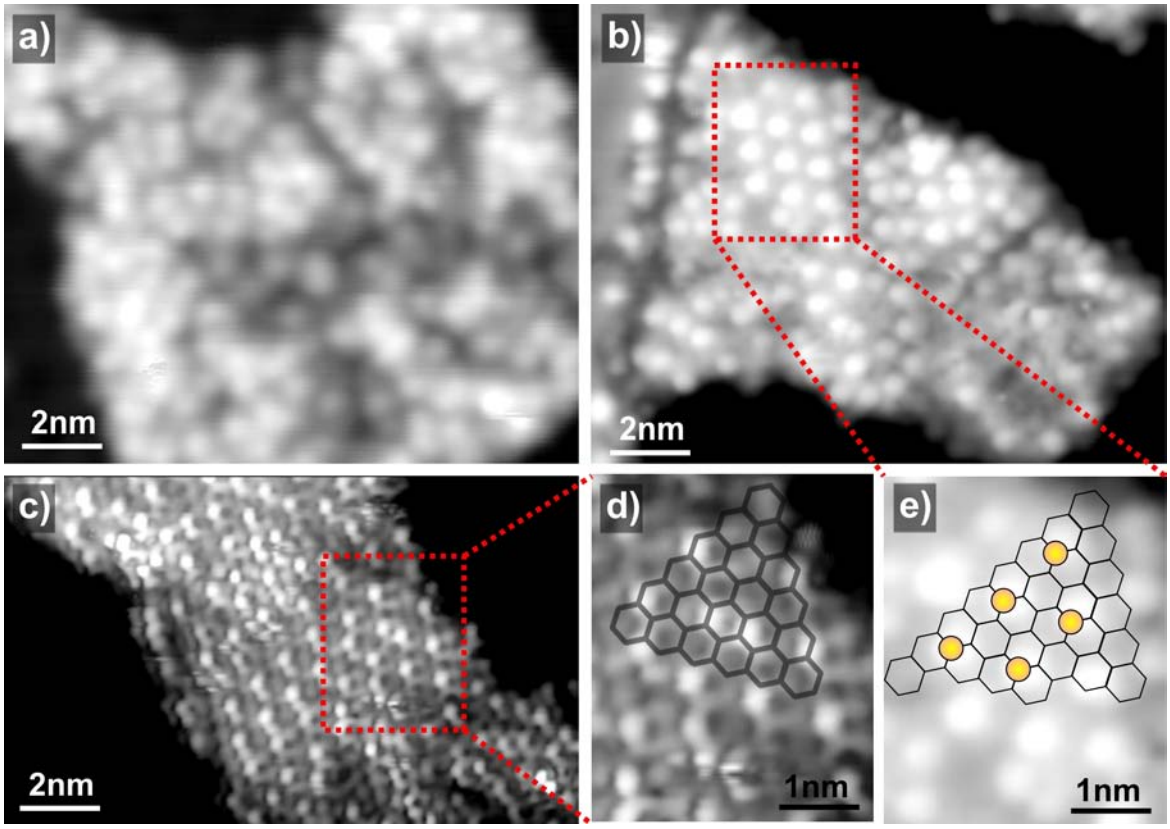


Abbildung 5.9: Beginn der Kristallisierung der Eiscluster durch Heizen auf 130 K. a) Ausschnitt aus einem bei 118 K stabilen amorphen Eiscluster (0.14 V,8.6 pA). b) Durch kurzes Heizen (<2 s) auf 130 K umgeordneter an eine Stufenkante adsorbierter Cluster (0.17 V, 4.8 pA). c) Ausschnitt eines auf der Terrasse adsorbierten Clusters nach 5 min Heizen auf 130 K (0.16 V, 2.1 pA). d), e) Vergrößerte Ausschnitte mit periodischen Strukturen. Wabenmuster symbolisiert Eisdoppellage, Kreise sind zusätzliche Moleküle.

Strukturen zeigen. In Abbildung 5.9(a),(b) und (e) ist dieser Unterschied dargestellt. Im Vergleich zur amorphen Struktur bei 118 K (a) zeigt ein auf 130 K geheizter Cluster Ordnung (b), die durch eine (2×2)-Überstruktur zur Eisdoppellage erklärt werden kann (e). Durch 5 minütiges Ausheilen der Kristallisierungsprozesse bei 130 K beginnen auch die Cluster, die auf Terrassen adsorbiert sind, zu kristallisieren. Abbildung 5.9(c) zeigt einen Ausschnitt eines solchen Clusters. In der Vergrößerung des markierten Teilbereiches (d) ist hier sogar das Wabenmuster der Eisdoppellage zu erkennen. Diese hohe Auflösung wird wahrscheinlich begünstigt durch ein Wassermolekül an der RTM-Spitze, welches lateral sehr viel sensitiver auf den lokalen Einfluß der Molekülorbitale auf die Wellenfunktion der tunnelnden Elektronen ist. So gelingt es, die Eisdoppellage und damit das Gitter des hexagonalen Eises direkt sichtbar zu machen. Die freie Eisdoppellage, Grundlage der meisten experimentellen und theoretischen Betrachtungen zum Thema *Eis auf Metalloberflächen* wird allerdings nicht beobachtet. Auf diesen Schichten stabilisieren sich periodische Anordnungen von Wassermolekülen. Die häufigsten drei sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

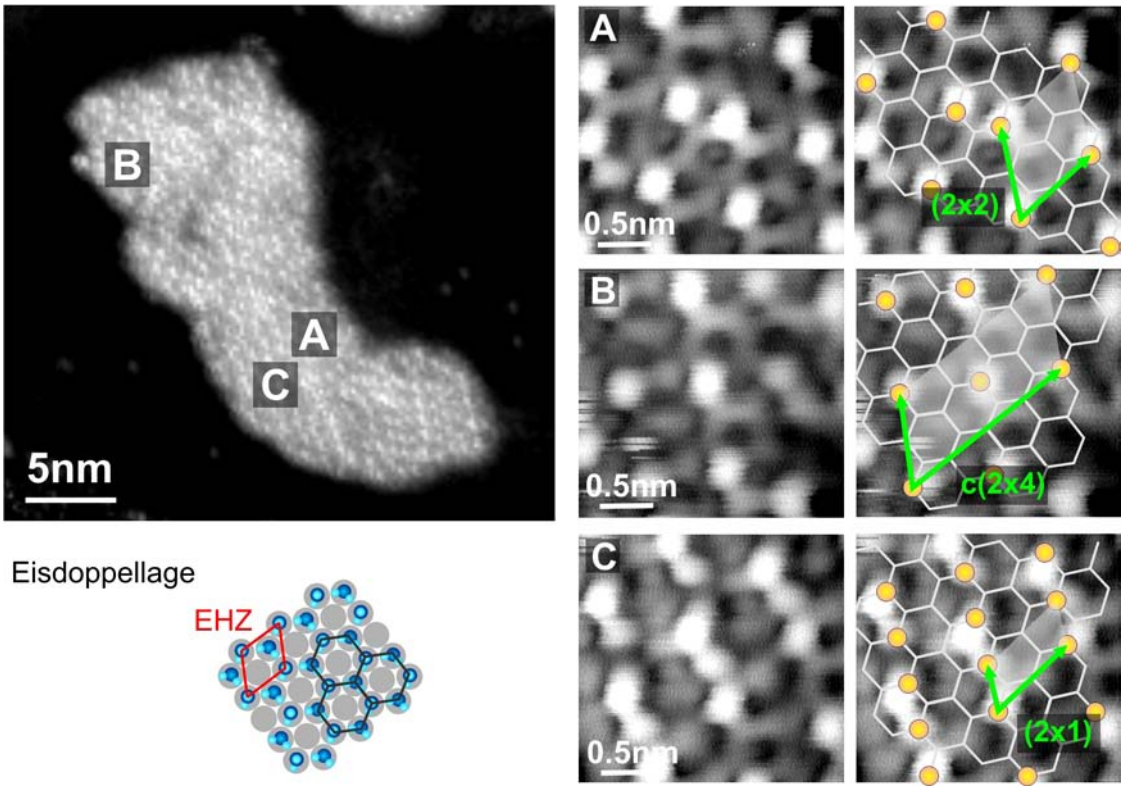


Abbildung 5.10: Identifizierung periodischer Strukturen auf kristallinen Eisclustern. Die drei häufigsten periodischen Strukturen auf einem bei 130 K für 5 min geheizten Eiscluster (Bereiche A, B, C)(0.11 V, 2.1 pA). (unten links) Modell der Eisdoppellage auf hexagonaler Metalloberfläche mit eingezeichneter Wabenstruktur und Einheitszelle.

Zu der eben schon erwähnten (2×2)-Überstruktur (Bereich A) gibt es die c(2×4) (Bereich B) - und die (2×1)-Überstruktur (Bereich C). Letztere wird sich im weiteren Verlauf der Kristallisierung als stabilste immer wiederkehrende Form zeigen. Aus den verschiedenen Überstrukturen schließen wir, daß die Bildung einer zusätzlichen Doppellage nicht durch laterales Wachstum entsteht, sondern durch zunehmende Verdichtung von c(2×4) über (2×2) zu (2×1) und schließlich zur Doppellage.
Aus der Bedeckung und den scheinbaren Höhen von ∼0.2 nm für die obere und 0.27 nm für die periodischen Strukturen auf dieser Doppellage läßt sich auf zwei komplette kristalline Doppellagen schließen, auf denen diese periodische Strukturen angeordnet sind. Das beschriebene Wachstum bezieht sich somit auf das Wachstum von Eis auf Eis und nicht auf das Substrat.
Im perfekten Eiskristall liegt der Höhenversatz zwischen dem unteren und dem oberen Teil einer Doppellage bei ungefähr 91 pm. Aus TDS-Messungen ist bekannt [166, 167], daß Multilagen von Eis auf Kupfer Desorptionskinetik nullter Ordnung zeigen. Die erste Doppellage ist somit nicht stärker gebunden als die oberen Lagen. Zusammen mit der geringen Gitterfehlanpassung von Kupfer und Eis (<2%) sollte sich somit Eis auf Kupfer annähernd wie Festkörpereis I_h anordnen und diese vertikale Relaxation zeigen. Mithilfe

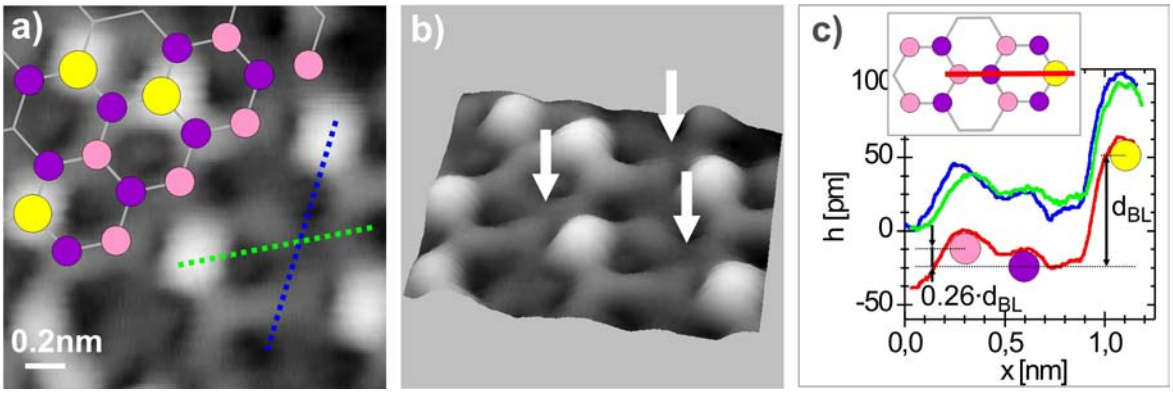


Abbildung 5.11: Abschätzung der vertikalen Relaxation der Eisdoppellage. a) Teilbereich aus Abbildung 5.10 (A). b) 3D-Bild. Pfeile zeigen Positionen der Relaxation. c) Höhenprofile aus a) zur Bestimmung der Relaxation. Inset zeigt Lage des Höhenprofils im Modell.

der hochauflösenden Messungen läßt sich diese Relaxation abschätzen. Abbildung 5.11(a) zeigt dazu einen Teil des Bereiches (A) aus Abbildung 5.10. Legt man über die periodischen Strukturen das Gitter der Doppellage, wobei hellere Kreise einer Größe den oberen Teil, dunklere Kreise den unteren Teil einer Doppellage kennzeichnen, lassen sich die Stellen an denen vertikale Relaxation zu beobachten sein sollte, identifizieren. In der dreidimensionalen Ansicht (b) sind die betreffenden Stellen mit Pfeilen gekennzeichnet. Deutlicher wird es wenn man Höhenprofile entlang ausgezeichneter Richtungen vergleicht (c). Im Inset ist der Verlauf der Höhenprofile aus (a) nochmals im Strukturmodell gezeigt. Die Mittelung der Höhenprofile ist der Übersicht halber nach unten verschoben. Ebenso sind die Positionen der Wassermoleküle im Strukturmodell als Kreise eingezeichnet. Aus den sich ergebenden Höhenunterschieden läßt sich eine zum Abstand der Doppellage d_{BL} relative vertikale Relaxation von 0.26±0.03 berechnen. Ausgehend von I_h ergibt sich daraus eine vertikale Relaxation von (95±11) pm, was gut zum Wert in ungestörtem Eis von 91 pm paßt. Damit ist es erstmalig gelungen, die viel zitierte und als Modell oft benutzte Eisdoppellage abzubilden.
Zusammen mit der Kenntnis typischer Größen von einzelnen Wassermolekülen in Tunnelbildern [13] lassen die eben gezeigten Messungen eine direkte Zuordnung zwischen zugrundeliegenden kristallinen Strukturen und periodischen Anordnungen zu. Jeder einzelne helle Punkt im Tunnelbild kann damit im Folgenden einem einzelnen Wassermolekül zugeordnet werden, das auf kristallinen Doppellagen gebunden ist.

5.2.4 Facettierung der Eisoberfläche

Die Umordnungsprozesse die bei 130 K zur Ausbildung der langreichweitigen Ordnung führen, lassen sich durch 15 minütiges Heizen abschließen. Das Ergebnis sind vollkommen kristallisierte Eiscluster. Abbildung 5.12 zeigt exemplarisch den Unterschied zwischen den kompakten amorphen Eisclustern (ASW) bei 118 K ((a),(c)) und den kristallisierten Clustern, die durch Ausheilen bei 130 K entstehen ((b),(d)). Der in Eis beobachtete Übergang

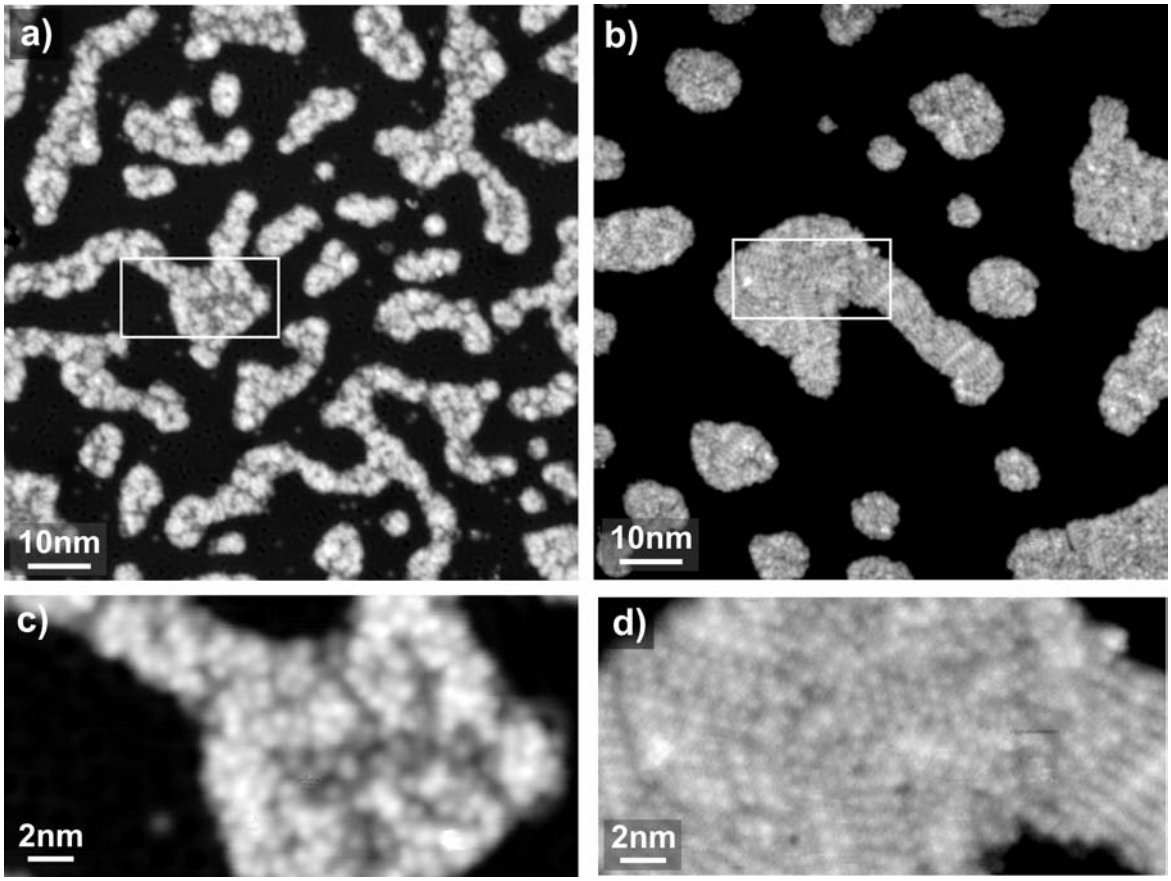


Abbildung 5.12: Übergang von kompakten amorphen Eisclustern (stabil bei 118K) zu kristallisierten Eisclustern durch Ausheilen bei 130 K. a) Übersichtsbild des amorphen Eises (0.14 V, 8.6 pA). b) Übersichtsbild des kristallinen Eises (0.15 V, 2.5 pA). c), d) Ausschnitte aus a) und b).

von einem Glas zu einer ultraviskosen Flüssigkeit (Glasübergang) wird hier nicht direkt beobachtet, kann aber anhand der Ergebnisse diskutiert werden. Die hohe Diffusivität, durch die die ultraviskose Flüssigkeit (*Wasser A*) gekennzeichnet ist, führt hier bereits zur Kristallisierung der Eiscluster. Die für den Eiskristall perfekte hexagonale Struktur des Cu(111)-Substrates mit nur geringer Gitterfehlanpassung bildet den Wachstumskeim kristalliner Eisschichten an der Grenzfläche Eis-Kupfer. Diese kristallinen Schichten an der Grenzfläche führen zu einer ∼100 mal schnelleren Kristallisierung ungeordneter Eisschichten, wie bereits bei Pt(111) mit einer viel größeren Gitterkonstante gemessen wurde [168]. Der Temperaturbereich der ultraviskosen Flüssigkeit (Wasser A), der sich in ungestörtem Eis von ∼120 K bis zur Kristallisierung bei ∼150 K erstreckt, beschränkt sich hier durch den Einfluß der Grenzfläche zum Kupfersubstrat auf nur wenige K. Aus den Ausheiltemperaturen bei denen die hohe Mobilität zu dieser Kristallisierung führt, wird eine obere Grenze der Glasübergangstemperatur zu (129±2) K ermittelt, die konsistent mit Literaturangaben ist (124 K-136 K). Die genaue Bestimmung der Übergangstemperatur ist aus

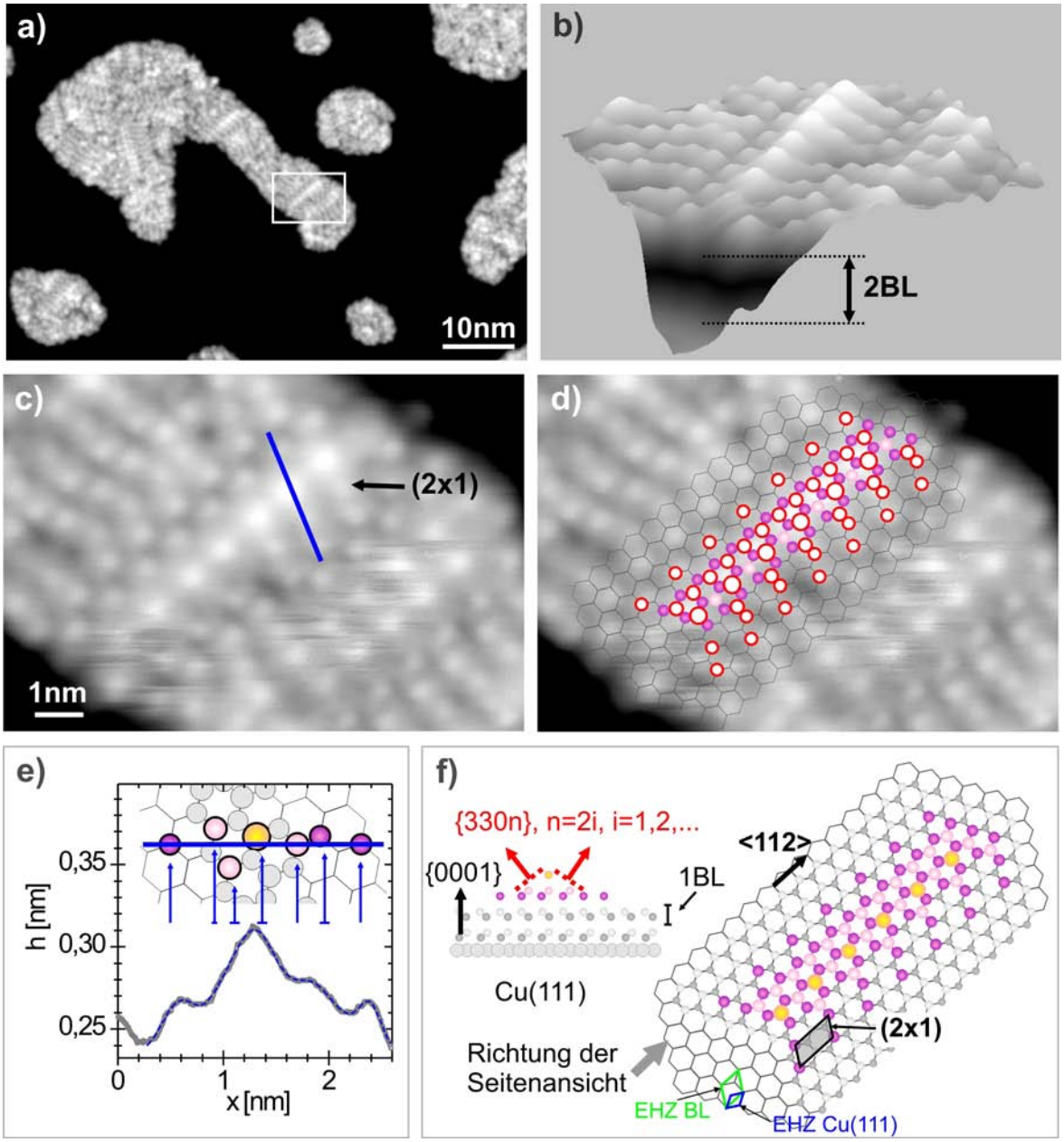


Abbildung 5.13: Facettierung der Eisoberfläche - Strukturmodell. a) Kristallisierter Eiscluster (0.18 V, 2.5 pA). b) 3D-Ansicht des in a) markierten Ausschnittes. c) Aufsicht, d) wie c) mit Kontstruktion der Facettierung durch Aufbau auf der Eisdoppellage. e) Höhenprofil im Vergleich zu den Molekülpositionen im Modell. f) Strukturmodell in der Aufsicht und Seitenansicht mit indizierter Facette.

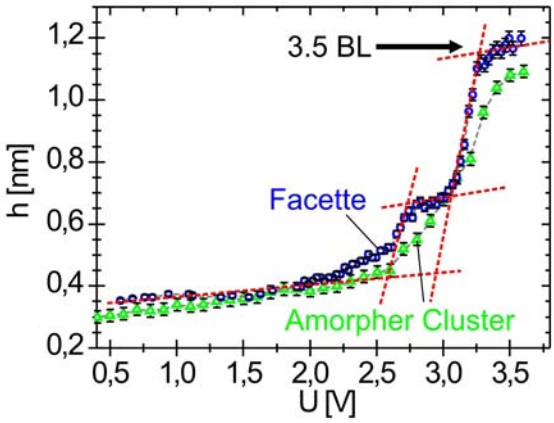


Abbildung 5.14: Vergleich von Spannungsreihen über einem amorphen Cluster (0.5 pA) und über einer Facette (1.8 pA).

den strukturellen Änderungen nicht zu ermitteln, da sich der Unterschied zwischen ASW und Wasser A auf auf die Diffusivität und nicht auf die Struktur bezieht.
Für die vollständig kristallisierten Cluster (Abb. 5.12) läßt sich mithilfe des Modells der Doppellage und der Kenntnis, daß einzelne Erhebungen im Topografiebild Einzelmoleküle sind, ein Strukturmodell ableiten. Abbildung 5.13(a) zeigt einen solchen Cluster. Im dreidimensionalen Ausschnitt (b) erkennt man periodische Strukturen gebildet aus Eisfacetten, deren Basis eine lokale (2×1)-Überstruktur ist. Mithilfe der Wabenstruktur der Eisdoppellage, die orientiert entlang der bekannten Hochsymmetrierichtungen von Cu(111) aufgelegt wird, kann jetzt durch Höhenprofile diese Facettierung verstanden werden (d). Die den Tunnelkontrast beeinflussenden Moleküle der obersten Lage sind in (d) zur Vereinfachung der Zuordnung als weiß gefüllte Kreise dargestellt, außerdem sind die Kreise größer dargestellt je höher die Moleküle bezüglich des Kupfersubstrates liegen. Auch hier findet sich, wie am Beginn der Kristallisierung, eine (2×1)-Periodizität sowohl auf dem Kamm des Daches als auch an den Ausläufern der Facetten. In Bild (e) ist das Profil der in (c) eingezeichnete Linie quer zum Dach gezeigt. Entsprechend dem abgeleiteten Modell wird der Tunnelkontrast entlang dieser Linie durch sieben Moleküle beeinflußt. Dabei ergeben sich höhere Intensitäten je näher das Molekül zur Linie und je höher das Molekül im Eisgitter lokalisiert ist. Die sieben Erhebungen sind deshalb als ausgeprägte Maxima oder Schultern im Profil zu erkennen und können mit gaußförmigen Intensitätsverläufen approximiert werden. Die Pfeile kennzeichnen Positionen dieser Anpassung. Der Vergleich mit den Positionen aus dem Modell zeigt eine sehr gute Übereinstimmung und bestätigt das aufgestellte Strukturmodell.
In Bild (e) sind ebenfalls die scheinbaren Höhe dieser Strukturen bezüglich des Substrats zu erkennen. Die scheinbare Höhe von 0.25 nm der Schicht unter der Facette entspricht im Vergleich zu den in Abschnitt 5.1 ermittelten geometrischen Höhen von amorphen Clustern mindestens 2 Doppellagen. Aus der Spannungsreihe an einer Facettenstruktur (Abb. 5.14) ergibt sich eine geometrische Höhe von ungefähr (1.18 ± 0.02) nm. Mit dem Abstand der Doppellagen in Eis von 0.36 nm und der Höhe der ersten Doppellage von ungefähr 0.31 nm[1] ergibt sich so eine Gesamthöhe von ungefähr 3.5 BL. Unter der Facet-

[1]Rechnungen an Wasserhexameren auf Cu(111) von A. Michaelides, Fritz-Haber-Institut, Berlin

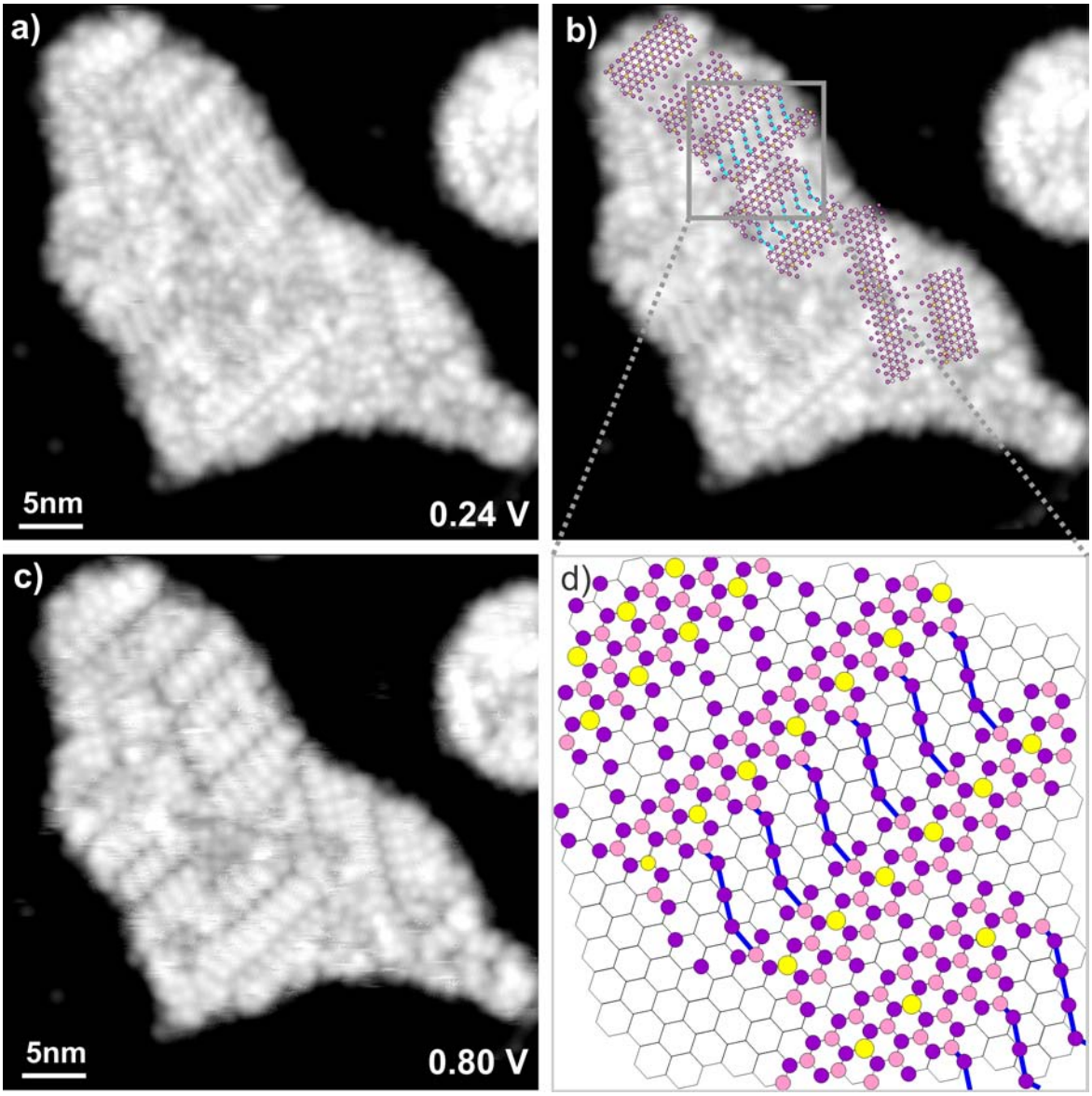


Abbildung 5.15: Identifizierung der Streifenstruktur. a) Kristallisierter Cluster (0.24 V, 3 pA). b),d) Zuordnung von Facettenstrukturen mithilfe des in Abbildung 5.13 gefundenen Strukturmodells. c) Gleicher Cluster, abgebildet bei 0.8 V.

tenstruktur befinden sich somit noch zwei komplette Doppellagen kristallinen Eises. Alle gefundenen Facetten lassen sich mit $\{330n\}(n = 2i, i = 1, 2, ...)$ bezüglich des hexagonalen Eiskristalls indizieren (Abb. 5.13(f)).
Aus der Spannungsreihe in Abbildung 5.14 ist ebenfalls zu erkennen, daß der Anstieg der scheinbaren Höhe an der Unterkante des Leitungsbandes in zwei Stufen erfolgt, bei 2.8 V und bei 3.3 V. Dies kann seine Ursache haben in der unterschiedlichen Struktur des Eiskristalls an der Oberfläche (Facette mit „offener“Oberflächenstruktur) und innerhalb der Schicht (zwei vollständig kristalline Doppellagen), die zu lokal unterschiedlichen Band-

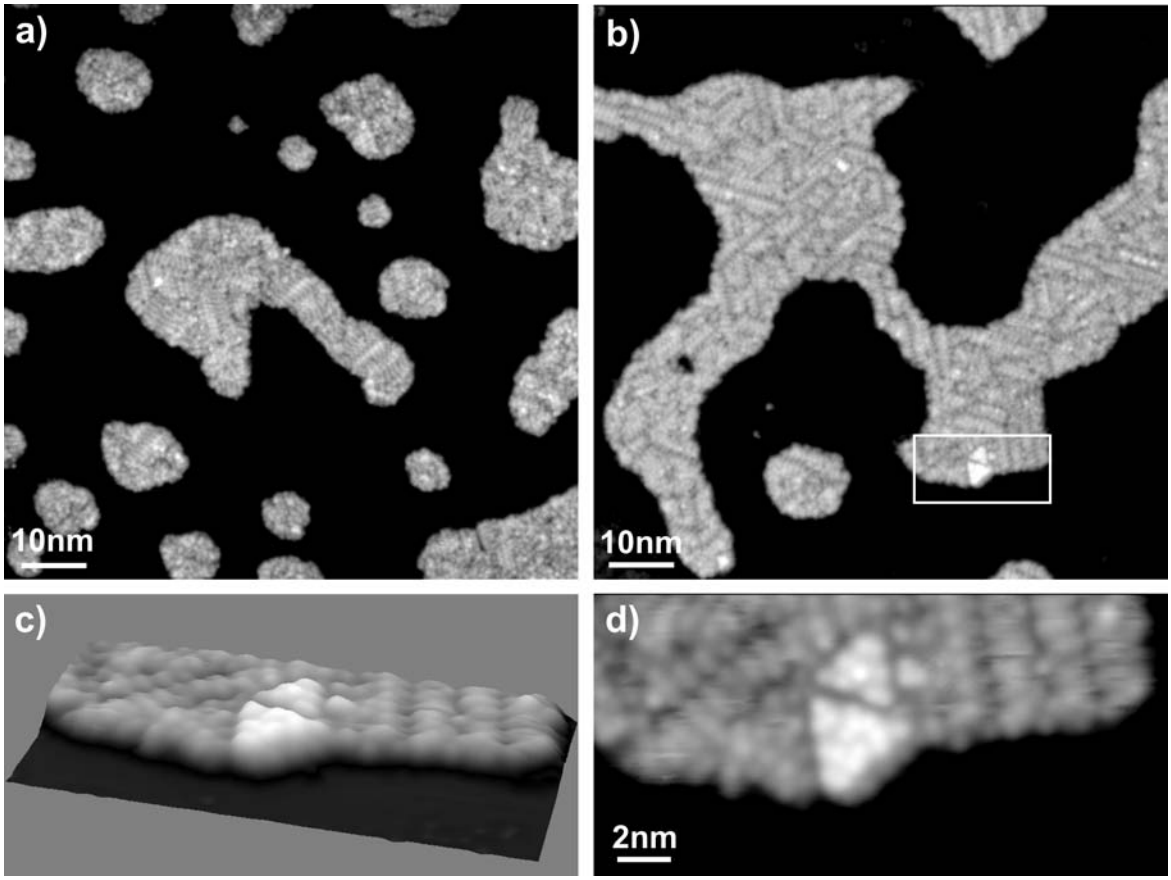


Abbildung 5.16: Beginn der Pyramidenbildung durch Heizen auf 145 K. a), b) Übersichtsbilder vor und nach dem Heizen (0.18 V, 2.5 pA bzw. 0.38 V, 3.8 pA). c), d) Vergrößerter Ausschnitt der pyramidalen Inseln aus (b)(0.38 V. 3.8 pA).

strukturen führen. Im Vergleich zu der ebenfalls gezeigten Spannungsreihe an amorphen Clustern aus Abbildung 5.2(b) ist der Anstieg der einzelnen Stufen wegen der langreichweitigen Ordnung wie erwartet sehr viel steiler (<300 mV), als der Anstieg bei den amorphen Clustern (∼1 V) (Abschnitt 4.2.2).
Mit dem Strukturmodell aus Abbildung 5.13(f) läßt sich jetzt die Struktur beliebiger kristalliner Cluster herleiten. Abbildung 5.15(a) zeigt einen solchen vollständig kristallisierten Cluster, dessen Oberflächenstruktur mithilfe des aufgestellten Modells hergeleitet wurde ((b),(d)). Die Streifenmuster der in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten kristallinen Schichten können nun ebenfalls der Facettierung zugeordnet werden, wie ein Vergleich der Tunnelbilder bei verschiedenen Tunnelspannungen zeigt ((a),(c)). Eine Dachstruktur erscheint bei 0.8 V als klar getrennter Streifen. Wie in Abschnitt 2.1.1, Seite 6 bereits beschrieben, drehen sich Wasserdipole, die weniger als 3 Bindungspartner haben, im Feld der Spitze um ihre Bindungen. Damit ändert sich der Weg des Elektrons durch das Molekül und damit auch der Kontrast im Tunnelbild, der sich aus der Interferenz der Ströme durch das Molekül und am Molekül vorbei berechnen läßt [24]. In den Randbereichen und auf

dem Kamm der Dachstrukturen kommt es bei höheren Spannungen und damit höhren Feldstärken zum Drehen der Moleküle um ihre Wasserstoffbrückenbindungen und damit zur Kontraständerung. Die Dachstrukturen erscheinen flacher und sind durch dunklere Bereiche klar getrennt.

5.2.5 Pyramidale Inseln

Zwischen 130 K und 145 K bleiben die Strukturen der Eiscluster stabil. Die nächste Veränderung ihrer Oberflächenstruktur erfolgt bei Temperaturen von 145 K und somit kurz unterhalb der Desorptionstemperatur für kristalline Schichten (Abb. 5.16). Auf dem facettierten Film stabilisieren sich pyramidale Inseln ((c),(d)), wie sie schon bei der Einführung in den Übergang von amorphem zu kristallinem Eis in Abschnitt 5.2.1 gezeigt wurden. Außer der Bildung dreiseitiger pyramidaler Inseln ist dieser Temperaturübergang durch erneute Perkolation der Cluster gekennzeichnet. Aus den vorher kleinen Einzelclustern (a) werden nun zusammmenhängende große Inseln (b). Die Form der sich bildenden Inseln ist ein Hinweis darauf, daß sich die Cluster bei Temperaturen um 145 K als Ganze über die Kupferoberfläche bewegen und zu großen Inseln zusammenwachsen.
Auch für die pyramidalen Inseln läßt sich mithilfe des Modells der Eisdoppellage ein Strukturmodell finden. In Abbildung 5.17 wird das anhand einer pyramidalen Insel mit einer Basislänge von ∼14 Eiswaben demonstriert. Die Strukturen auf der Oberfläche lassen sich wieder der (2×1)-Überstruktur bezüglich der Doppellage zuordnen. Durch Auflegen des Doppellagengitters und Kenntnis der wahren Höhe (4-5 BL) läßt sich der Pyramidenstumpf aufbauen (b). Je höher die Schicht, desto größer sind die Kreise dargestellt, die die Positionen der Sauerstoffatome symbolisieren. Die Moleküle der obersten Lage sind wieder durch weiß gefüllte Kreise hervorgehoben. In (d) wird nur das Modell gezeigt. Die durch die Seitenflächen gebildeten Facetten lassen sich mit {1102} indizieren und sind in die Seitenansicht eingezeichnet. Die Projektionen der Flächennormalen der Facetten verlaufen in dieselben Richtungen wie die der Facettenstrukturen aus Abbildung 5.13.
In Abbildung 5.18 ist auf der Basis des Strukturmodells die Struktur der beiden pyramidalen Inseln aus Abbildung 5.16(c) dargestellt. Ihre Basislängen betragen 6 bzw. 10 Eiswaben.
Eine Untersuchung der Häufigkeit der pyramidalen Inseln ist in Abbildung 5.19(c) gezeigt. Einbezogen wurden hierfür auch Pyramidenbündel aus der am Anfang des Kristallisierungsüberganges gezeigten Präparation. Demnach lassen sich alle Inseln in die eben vorgestellten drei Größentypen einteilen. Mit 64% am häufigsten sind dabei Pyramidenstümpfe mit 10 Eiswaben Basislänge, gefolgt von kleinen Inseln mit 6 Waben Basislänge (15%), die zum Teil als komplette Pyramiden vorkommen. Mit 15% Häufigkeit werden Inseln mit 14 Waben Basislänge gefunden. Die Existenz von nur 3 stabilen Inseltypen kann strukturelle bzw. elektronische Ursachen haben. Sie kann beispielsweise die Konsequenz der energetisch besonders günstigen, immer wieder beobachteten (2×1)-Überstruktur und der Instabilität der freien Eisdoppellage sein. Damit lassen sich zumindest geradzahlige Kantenlängen erklären. Ebenso möglich ist der Einfluß der bisher nicht berücksichtigten Anordnung der Wasserstoffatome im Netzwerk, die entscheidend zur topografischen und

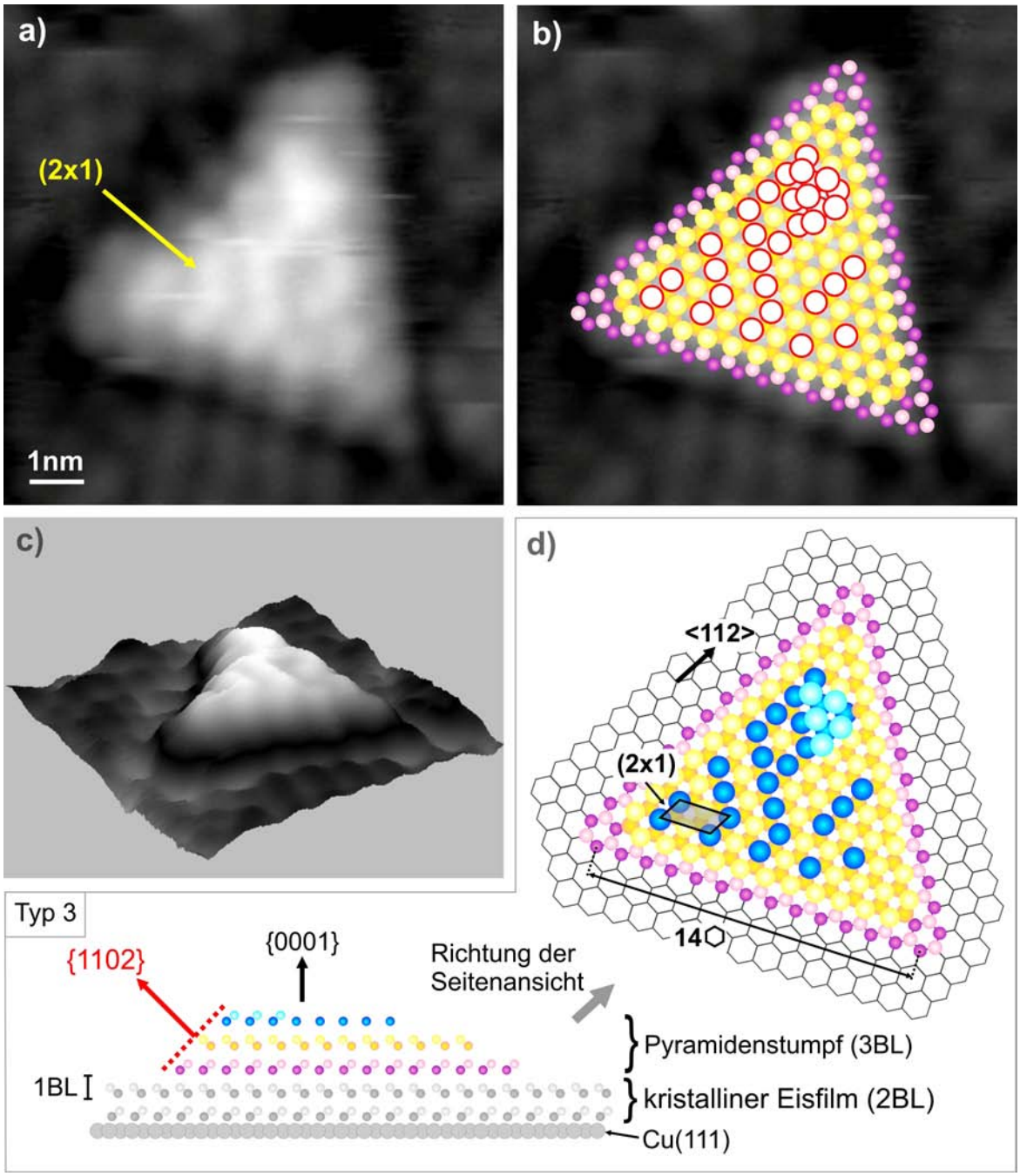


Abbildung 5.17: Strukturbestimmung für pyramidale Eisinseln. a) Pyramidenstumpf (Typ 3) mit Kantenlänge von 14 Eiswaben (1.73 V, 1.4 pA). b) Zusammensetzung der Insel mithilfe der Eisdoppellage. c) 3D-Bild. d) Strukturmodell mit Indizierung der Facetten und Kanten.

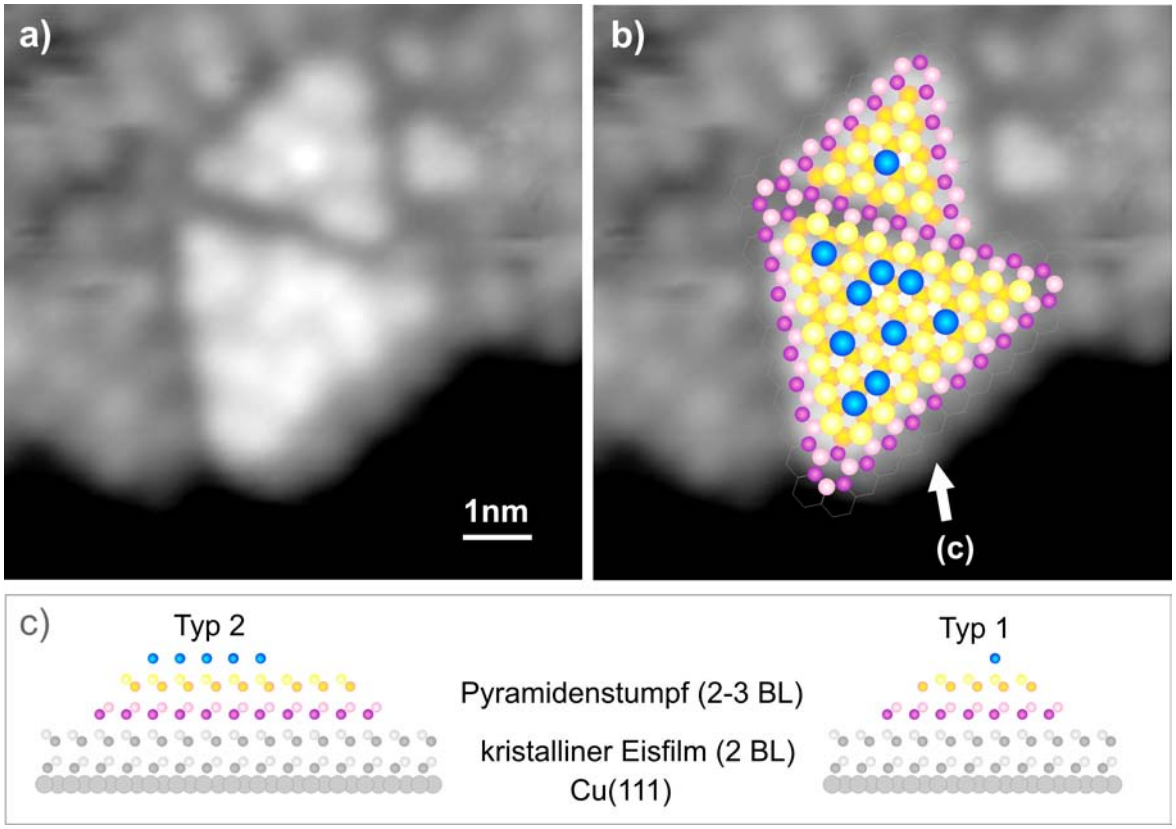


Abbildung 5.18: Strukturmodell pyramidaler Inseln vom Typ 1 und 2. a) Bildausschnitt aus Abbildung 5.16 (0.38 V, 3.8 pA). b) Konstruktion der Pyramiden mithilfe der Eisdoppellage. c) Modelle der Seitenansicht.

elektronischen Struktur beiträgt, und mit RTM-Messungen nicht ermittelt werden kann. Zum Verständnis dieser Größenselektion werden theoretische Untersuchungen zu Eismultilagen benötigt. Diese sind mit den heutigen Ansätzen und Algorithmen wegen des immensen Rechenaufwandes unmöglich. Bereits bei Clustern mit nur 6-9 Molekülen werden an Parallelrechner mehrere Monaten benötigt (A. Michaelides, Fritz-Haber-Institut Berlin). Die beobachteten Strukturen bestehen aber teilweise aus mehreren hundert Molekülen. Eine abschließende Diskussion wäre reine Spekulation.

5.2.6 Bildung von Eiskristalliten

Wurden bisher im Zuge des schrittweisen Heizens Strukturen ohne Materialverlust erzeugt, erfolgt der letzte Schritt erst mit dem Beginn der Desorption (T≥147 K). Abbildung 5.20 zeigt diese durch kurzes Heizen (2 s) auf 149 K erzeugten Veränderungen . Aus den vorher perkolierten Clustern mit kleinen Pyramidenbündeln (a) bilden sich separate Cluster, die von Pyramidenbündeln bedeckt sind (b) und über 2 nm hohe Eiskristallite (c)(Umrahmung). Der in (b) umrandete Cluster befindet sich gerade am Übergang zwischen einem pyramidenbedeckten Cluster und einem Eiskristallit. Zur Verdeutlichung

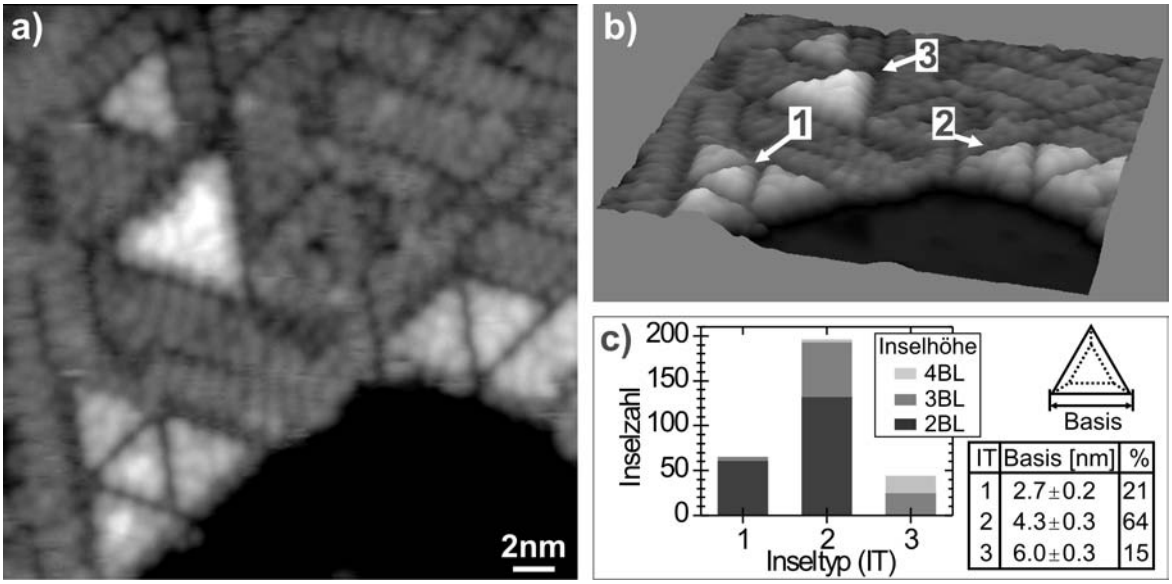


Abbildung 5.19: Größenverteilung der pyramidalen Inseln. a) Ansammlung von Pyramidenstümpfen (1.73 V, 1.4 pA). b) 3D-Bild mit exemplarischer Kennzeichung der häufigsten Typen. c) Größenverteilung von ca. 300 Pyramiden.

der Höhenverhältnisse ist dieser Cluster in Abbildung 5.21(a) vergrößert dargestellt. In (c) und (d) sind um 180° gedrehte dreidimensionale Bilder dieses Clusters bei 1.77 V und 2.9 V Tunnelspannung gezeigt. Sie spiegeln die scheinbaren Höhenverhältnisse bei „normalen“ Tunnelspannungen und bei Tunnelspannungen wieder, bei denen die Tunnelelektronen Energien knapp unterhalb der Unterkante des Leitungsbandes haben. Die scheinbaren Höhen entsprechen zwar bei 2.9 V nur ungefähr 2/3 der geometrischen Höhen, lassen aber auf die wahren Höhenverhältnisse schließen. Deutlich wird in Abb. 5.21(c),(d) auch das anhand Abbildung 5.6 bereits diskutierte Abbildungsproblem bei der RTM-Untersuchung der Eiskristallite, deren geometrische Höhe von ∼2.5 nm um einen Faktor 3.3 größer ist, als ihre scheinbare Höhe bei zerstörungsfreien Tunnelparametern.
Mit der Kenntnis der wahren Höhe läßt sich aus dem Cluster in (a) ein Eiskristallit aufbauen, der die gleiche Größe hat wie bereits ausgeheilte Eiskristallite unter diesen Präparationsbedingungen ((b) und Abb. 5.20(c)). Der Aufbau der Kristallite erfolgt somit aus nahezu dem gesamten Material eines Einzelclusters, dessen Volumen die Grundfläche der Eiskristallite bestimmt.
Anhand des zum Vergleich gezeigten kompletten Eiskristallits (b) läßt sich auch für die Struktur der Kristallite ein Modell finden (Abb. 5.22). Gut zu erkennen sind die glatten Begrenzungskanten, die wieder in ⟨112⟩-Richtungen verlaufen und in (d) markiert sind. Außerdem lassen Umrisse von Pyramidenstümpfen der drei in Abschnitt 5.2.5 vorgestellten Großen auf pyramidale Inseln im oberen Teil des Turmes schließen. Aus den geometrischen Höhen der dunklen Bereiche innerhalb des Turmes (5 BL), die der Höhe der pyramidalen Inseln aus Abschnitt 5.2.5 enspricht und der Gesamthöhe (7-8 BL) läßt sich das in (e) skizzierte Strukturmodell aufstellen. Auf einer 5 BL dicken kristallinen Eis-

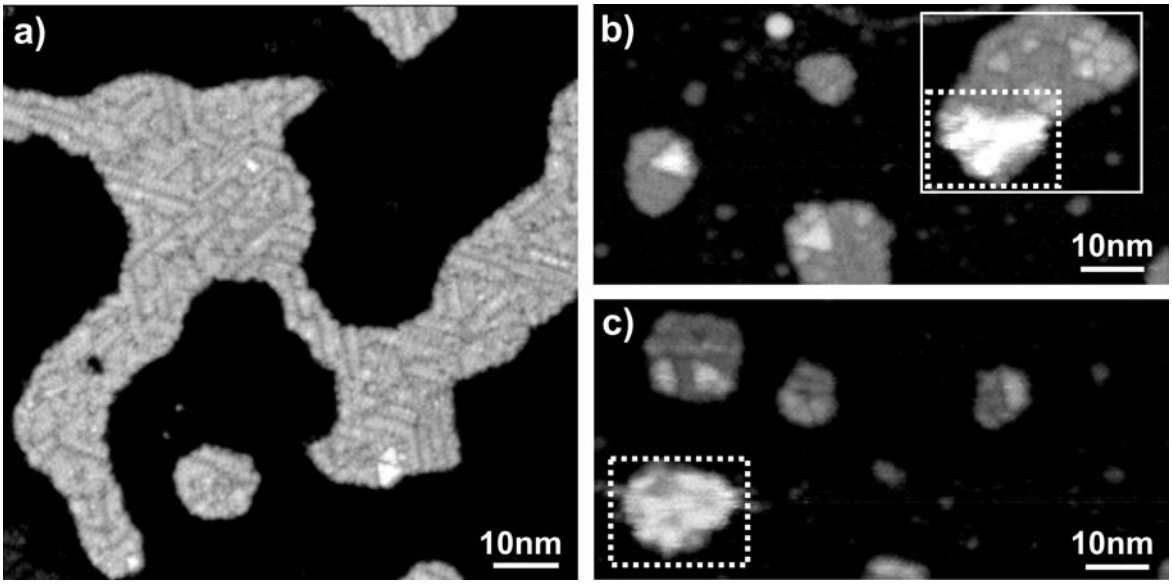


Abbildung 5.20: Bildung von Eiskristalliten durch kurzes Heizen auf 149 K. a) Übersichtsbild vor dem Heizen (0.38 V, 3.8 pA). b), c) Übersichtsbilder nach dem Heizen (0.38 V, 3.8 pA). Eiskristallite sind durch Rahmen gekennzeichnet.

schicht ordnen sich wieder pyramidale Inseln vom Typ 1-3 an.
Hier zeigt sich die nächste Größenselektion stabiler Eisstrukturen. Das Höhenwachstum der Eiskristallite verläuft in festen Stufen von 2-3 BL (∼0.9 nm). Aus der bei den pyramidalen Inseln in Abschnitt 5.2.5 aufgezeigten Selektion der Basislängen errechnet sich ein um den Faktor 2 größerer Wert von ∼1.8 nm (4 Waben). Damit entspricht die Höhe ungefähr ganzzahligen Vielfachen der Gitterperiodizität von Eis I_h. Die Basislänge läßt sich, wie in Abschnitt 5.2.5 bereits erwähnt, durch die Periodizität der (2×1)-Überstruktur erklären, wobei 4 Waben allerdings der doppelten Periodizität entsprechen. Überraschend ist hier wieder der Faktor 2 zwischen beiden Größenselektionen, ein Hinweis darauf, daß diese Selektion elektronisch bedingt ist.

Im Zuge der Untersuchung der Kristallisierung wurden drei unterschiedliche Wege aufgezeigt, die zu den Eiskristalliten führen. Abbildung 5.23 stellt Grundflächen und Höhen aus diesen drei Präparationen gegenüber. So bilden sich die Kristallite sowohl bei direktem Heizen von amorphen Clustern am Beginn der Desorption(B), bei direktem Heizen oberhalb der Desorptionstemperatur (C) und durch Heizen bereits vollständig kristallisierter Eisstrukturen am Beginn der Desorption (A). Die Höhen der Kristallite (Oberkante) und der Unterlage (Plateau), auf der sich pyramidale Inseln bilden, sind unabhängig von der Anfangsbedeckung und von der Art der Präparation. Lediglich die Grundfläche der Kristallite ändert sich mit der Bedeckung und der Art der Präparation, wobei größere Grundflächen bei höheren Bedeckungen und direktem Heizen konsistent sind mit der Beobachtung, daß die Grundfläche vom Material der Einzelcluster bestimmt wird, aus denen sich die Kristallite bilden. Mit diesen Kristalliten ließen sich Bedeckungen von ∼5 BL ap-

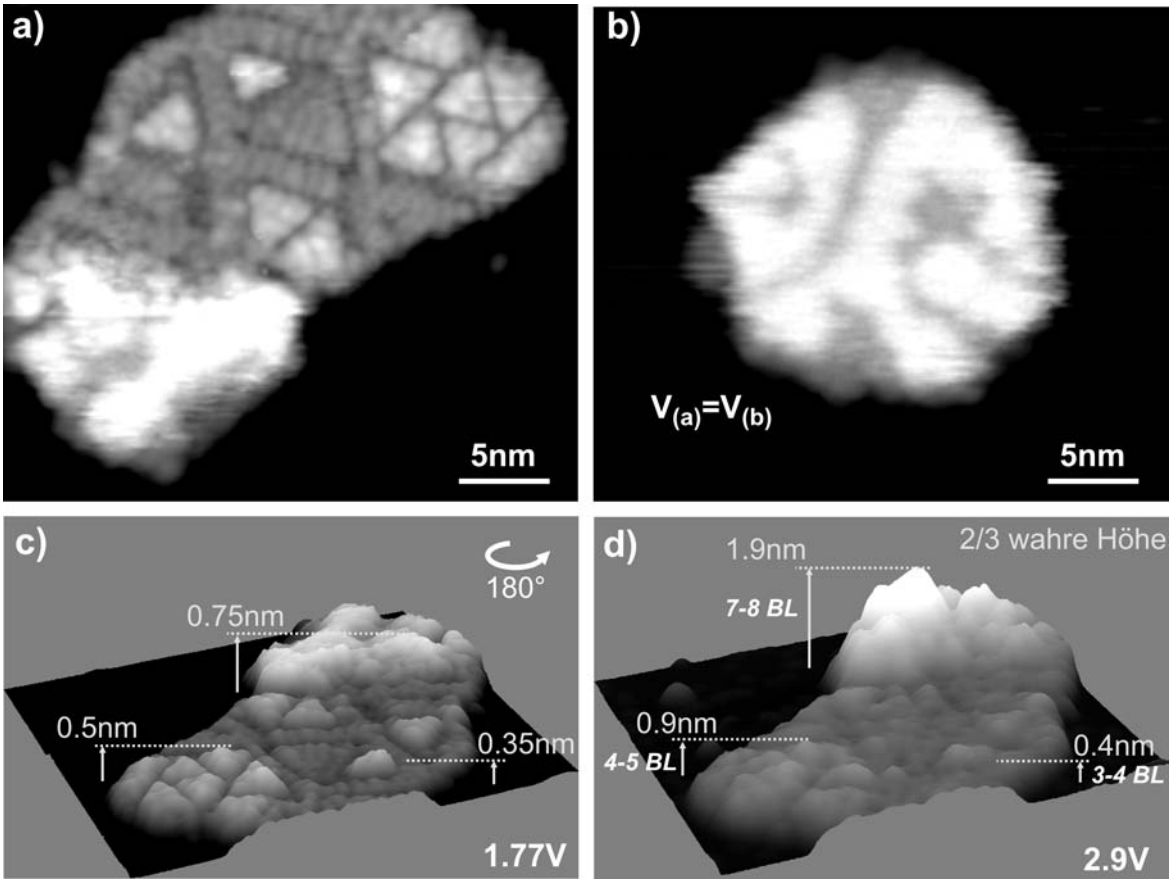


Abbildung 5.21: Größenverhältnis in teilweise zum Kristallit aufgebautem Eiscluster. a) Eiscluster aus Abbildung 5.20(b) (1.77 V, 1.4 pA). b) Kompletter Eisturm gleichen Volumens (1.64 V, 0.8 pA). c), d) Um 180° gedrehte 3D-Bilder von (a) mit Angabe der scheinbaren und wahren Höhen (1.4 pA bzw. 0.8 pA).

proximieren, bei denen die Kristallite nicht perkolieren. Wir schließen daraus, daß sich ähnlich wie bei den amorphen Clustern bei größerer Bedeckung Kristallite sehr viel größerer Grundfläche stabilisieren. Mit Tunnelströmen von wenigen 100 fA ist allerdings mit den hier gefundenen Kristalliten die Grenze der Rastertunnelmikroskopie erreicht.

5.3 Zusammenfassung

Der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis (D_2O) ist hier erstmalig umfassend im Realraum untersucht worden. Dafür wurden Bedeckungen von 0.13 bis 6 Doppellagen D_2O bei 88 K auf Cu(111) aufgebracht. Durch Heizen auf definierte Temperaturen und anschließendes schnelles Abkühlen wurden Momentaufnahmen thermodynamisch metastabiler Strukturen untersucht.
Bei 88 K werden bis 2.1 Doppellagen Bedeckung dreidimensionale Cluster beobachtet die kinetsch limitiert bis zu 6 Doppellagen hoch sind und aus bis zu 6500 Molekülen bestehen.

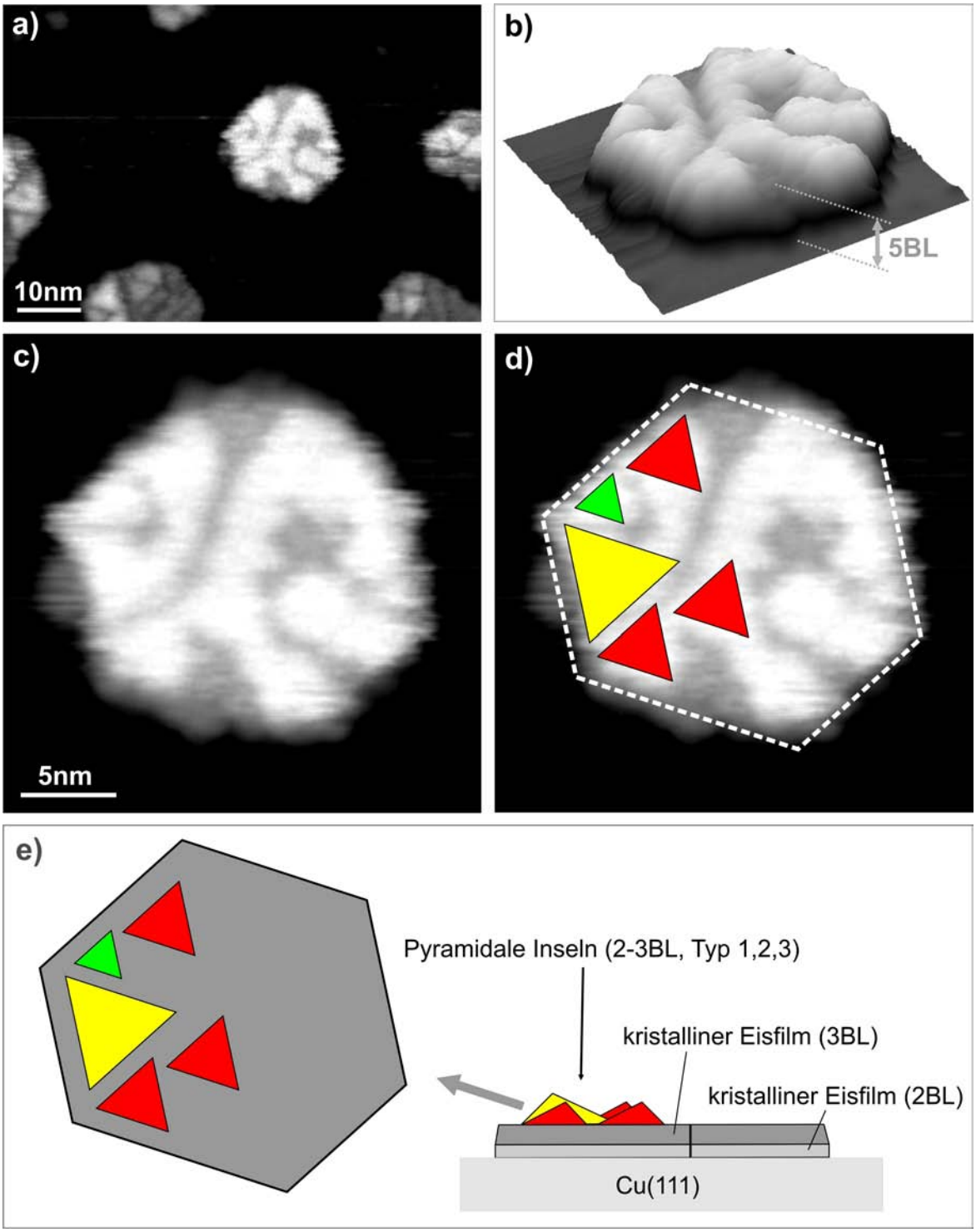


Abbildung 5.22: Strukturmodell für die Eiskristallite. a) Übersichtbild (1.64 V, 0.8 pA). b) 3D-Bild des Turmes aus (a) mit angezeigter Höhe (1.64 V, 0.8 pA). e) Strukturmodell anhand charakteristischer Merkmale aus (c) und (d).

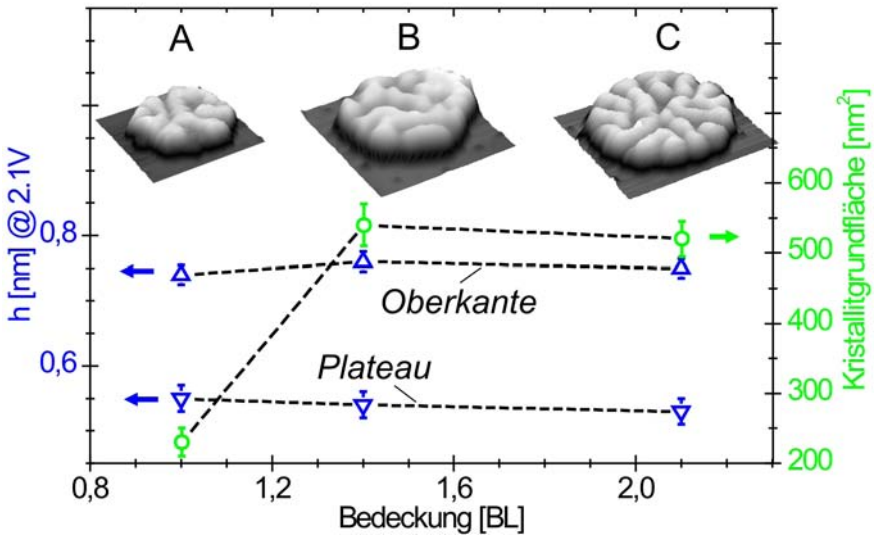


Abbildung 5.23: Scheinbare Höhen (linke Achse) und mittlere Grundflächen (rechte Achse) von Eiskristalliten unterschiedlicher Präparation und Bedeckung. (1.5 pA, 2.1 V)

Das Volumen der Cluster besteht zu etwa 40% aus Poren und es wird, wie für amorphe Strukturen erwartet, keine Ordung beobachtet. Bei ungefähr 120 K führt die Mobilität der nicht vierfach koordinierten Moleküle (Porenränder) zu Umordnungen innerhalb der Cluster und zum Schließen der Poren. Tunnelbilder der sich dann ergebenden kompakten amorphen Cluster ähneln sehr der Modellvorstellung von ASW und sind damit die ersten Realraumabbildungen dieser aus Beugungsmethoden abgeleiteten Struktur.
Bei 130 K zeigen an Stufenkanten adsorbierte Cluster hexagonale Strukturen, die sich durch längere Ausheilzeiten auch in Clustern ausbilden, die auf Terrassen adsorbiert sind. Begünstigt durch ein Wassermolekül an der Spitze wird dabei ein Auflösung erreicht, durch die die Wabenstruktur der Eisdoppellage direkt abgebildet werden kann. Mithilfe dieser Auflösung kann eine vertikale Relaxation der Doppellage abgeschätzt werden, die der des Festkörpereis I_h entspricht. Die Grenzfläche zum Kupfersubstrat wirkt wegen der geringen Gitterfehlanpassung von <2% als idealer Wachstumskeim. Dadurch werden Kristallisierungsprozesse beschleunigt und die ultraviskose Phase (120-150 K) als Fortsetzung der flüssigen Phase fast vollkommen unterdrückt. Die freie Eisdoppellage wird nicht beobachtet, sie ist bedeckt von periodischen Überstrukturen (c(2×4), c(2×2), c(2×1)) aus denen auf die Bildung der nächsten Doppellage geschlossen werden kann. Bei 130 K bestehen die Cluster aus zwei kompletten kristallinen Doppellagen auf denen sich bis zu 2 Doppellagen hohe Facetten der Indizes $\{330n\}(n = 2i, i = 1, 2, ...)$ ausbilden.
Der nächste Schritt der Veränderung vollzieht sich beim Heizen auf 145 K, ohne daß Wassermoleküle im Massenspektrometer beobachtet werden. Auf den 2 kompletten Doppellagen bilden sich neben den Facetten dreiseitige pyramidale Inseln mit {1102}-Facetten, die eine Selektion in drei Basislängen zeigen.
Die thermodynamisch stabilste Form kristallinen Eises bildet sich jedoch erst am Beginn der Desorption bei >147 K. Aus dem Großteil der Moleküle eines Clusters bilden

sich auch bei unterschiedlichen Präparationen Eiskristallite mit einer Grundfläche von bis zu $\sim$500 nm^2 und einer bei allen Präparationen konstanten Höhe von 8 Doppellagen (>2.5 nm). Auf diesen Kristalliten lassen sich dreieckige Strukturen erkennen, die sich den größenselektierten pyramidalen Inseln zuordnen lassen. Die kristallinen Strukturen zeigen damit auch vertikal eine Größenselektion. Zusammen mit der lateralen Selektion der pyramidalen Inseln kommen wir zu dem Schluß, daß diese Größenselektion elektronisch bedingt wird.

Die Untersuchung des Übergangs von amorphem zu kristallinem Eis bestätigen zum einen die von Gahl et al. [142, 143] anhand der fs-Elektronendynamik vermuteten strukturellen Unterschiede und erleichtert damit die Interpretation dieser Daten. Zum anderen lassen die verschiedenen Zwischenphasen weitere Veränderungen in der Elektronendynamik im Verlauf des Übergangs vermuten, die im Rahmen der Doktorarbeit von J. Stähler (AG Wolf) momentan untersucht werden.

Kapitel 6

Elektroneninduzierte Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern

In diesem Kapitel wird die in Abschnitt 2.1.3 beschriebene elektroneninduzierte Manipulation genutzt, um Wassermoleküle in *kristallinen* Eisclustern durch Injektion von Elektronen ins Leitungsband zu dissoziieren.
Mit elektroneninduzierter Manipulation wurden von Morgenstern et al. [12] an kleinen *amorphen* Eisclustern Kristallisierung und die darauf folgende Dissoziation der Moleküle induziert. Die Cluster dissoziieren dabei erst dann, wenn die Kristallisierung bereits abgeschlossen ist. Die Spannungsreihen an amorphen und kristallinen Clustern aus Kapitel 5 geben bereits einen Hinweis auf die Existenz der Unterkante des Leitungsbandes von Eis bei $\sim$3 V. Ähnliche Werte wurden auch in 2PPE-Messungen an Eisfilmen auf Cu(111) gemessen [142, 143, 169, 170]. Das Leitungsband von Eis entsteht aus den antibindenden Molekülorbitalen $4a_1$ und $2b_2$ [116–118] (Abb. 4.2, S. 57), wobei ein Verlust der vierfachen Koordination, wie zum Beispiel in Wasser, wieder zu einer Lokalisierung von (antibindenden) Zuständen entlang der OH-Bindung führt [118] und einen möglichen Dissoziationspfad durch Elektronenanlagerung (DEA) eröffnet.
Bei der hier vorgestellten Untersuchung der Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern werden zwei Prozesse beobachtet, die direkte Dissoziation von Einzelmolekülen an der Clusteroberfläche und die indirekte Dissoziation an der Grenzfläche zwischen dissoziierten und kristallinen Bereichen.
An diesem Beispiel wird die Vergleichbarkeit von Oberflächenprozessen induziert durch Elektronen aus der Tunnelspitze eines RTM und durch heiße Substratelektronen einer fs-Laseranregung deutlich. Beide Anregungsarten beginnen mit der direkten Anlagerung eines Elektrons an ein LUMO-Orbital des Adsorbats. Der Vergleich solcher Systeme ist deshalb der Schlüssel zum Vergleich von Elektronentransfermechanismen in den beiden Anregungsarten.

Das Kapitel ist wie folgt aufgebaut. In Abschnitt 6.1 wird die elektroneninduzierte Dis-

soziation anhand einer Anregungsserie vorgestellt. Aus den Dissoziationsraten wird die Ordnung der Anregung und die Schwellspannung ermittelt. Unterschiede zwischen dissoziierten und kristallinen Bereichen werden in Abschnitt 6.2 aufgezeigt. Aus den Ergebnissen aus Abschnitt 6.1 und Abschnitt 6.2 wird in Abschnitt 6.3 dann ein Anregungsmodell entwickelt.

6.1 Anregung durch direkte Injektion ins Leitungsband

Die Untersuchung der elektroneninduzierten Dissoziation wird an kristallinen Eisclustern durchgeführt, wie sie durch Heizen von amorphen Clustern auf 137 K entstehen (Abschnitt 5.2.4). Damit ist im Gegensatz zur Dissoziation von amorphen Clustern [12] eine Trennung der Dissoziation von der Kristallisierung möglich. Die elektroneninduzierte Anregung wurde bei Strömen von 0.1-1.6 nA und Spannungen (Elektronenenergien) zwischen 2.5(e)V und 4.0(e)V durchgeführt. Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, wird die Tunnelspitze dabei über den Cluster bewegt, die Höhenregelung der Spitze wird ausgeschaltet und die Tunnelspannung auf einen Wert zwischen 2.5 und 4.0 V gesetzt. Die Elektronen tunneln dabei von der Tunnelspitze durch den kristallinen Eisfilm zum Kupfersubstrat. Bei einer Anregungsdauer zwischen 0.2 und 0.8 s ergeben sich Strom-Zeit-Kurven, aus denen sich die Anregungsrate ermitteln läßt. In Abbildung 6.1 ist exemplarisch eine Serie dargestellt. In (a) sind auf dem rechten Cluster die Positionen der Tunnelspitze markiert, an denen mit der angegebenen Spannung (2.7-3.7 V) und einem Strom von (0.35±0.05) nA für die Dauer von 0.72 s angeregt wird. Bild (b) zeigt die sich ergebenden Strom-Zeit-Kurven für 2.9 und 3.5 V. Aus Vorexperimenten wurde für die Anregung eine Schwelle von 3 nA ermittelt, bei der sich erste Veränderungen im Tunnelbild über dem Cluster zeigen. Für 2.9 V ist diese Schwelle markiert und ergibt eine Rate von ungefähr $1{\cdot}10^{-9}$ veränderten Molekülen pro Elektron. Im Zuge der Anregung steigt der Tunnelstrom um einen Faktor >30. Aus der Strom-Zeit-Kurve für 3.5 V läßt sich hingegen keine Rate ermitteln, hier steigt der Tunnelstrom simultan zum Setzen der Anregungsenergie auf fast das 100fache des Anregungsstroms. Im weiteren Verlauf nimmt der Strom allerdings wieder ab und erreicht bei 0.55 s den Wert des Ausgangsstroms von 0.35 nA, die Anregung ist zu diesem Zeitpunkt bereits vollständig abgeschlossen. Das Ergebnis der Anregungsserie ist in Bild (c) dargestellt. Der Eiscluster hat im Umkreis von bis zu 4.5 nm um die jeweilige Stelle der Anregung ein scheinbares Loch. Bezüglich der Eisoberfläche ergeben sich negative scheinbare Höhen von mehreren 100 pm. Außerdem ist eine für den Anregungsprozess charakteristische Schwellenspannung zu erkennen. Während sich das Erscheinungsbild des Clusters an der Stelle der Anregung mit 2.7 V und 2.8 V (obere zwei Anregungspunkte) nicht verändert hat, sind sichtbare Veränderungen erst bei einer Anregung mit 2.9. V zu erkennen. Die Schwellenspannung liegt somit bei ungefähr 2.9 eV. Sie wird im weiteren Verlauf diese Abschnitts noch präziser ermittelt. Auf dem linken Cluster in Abbildung 6.1(c) wurde an den markierten Stellen zwischen -2.5 V und -4.0 V mit dem gleichen Strom und für die gleiche Dauer angeregt. Die Elektronen tunneln nun von

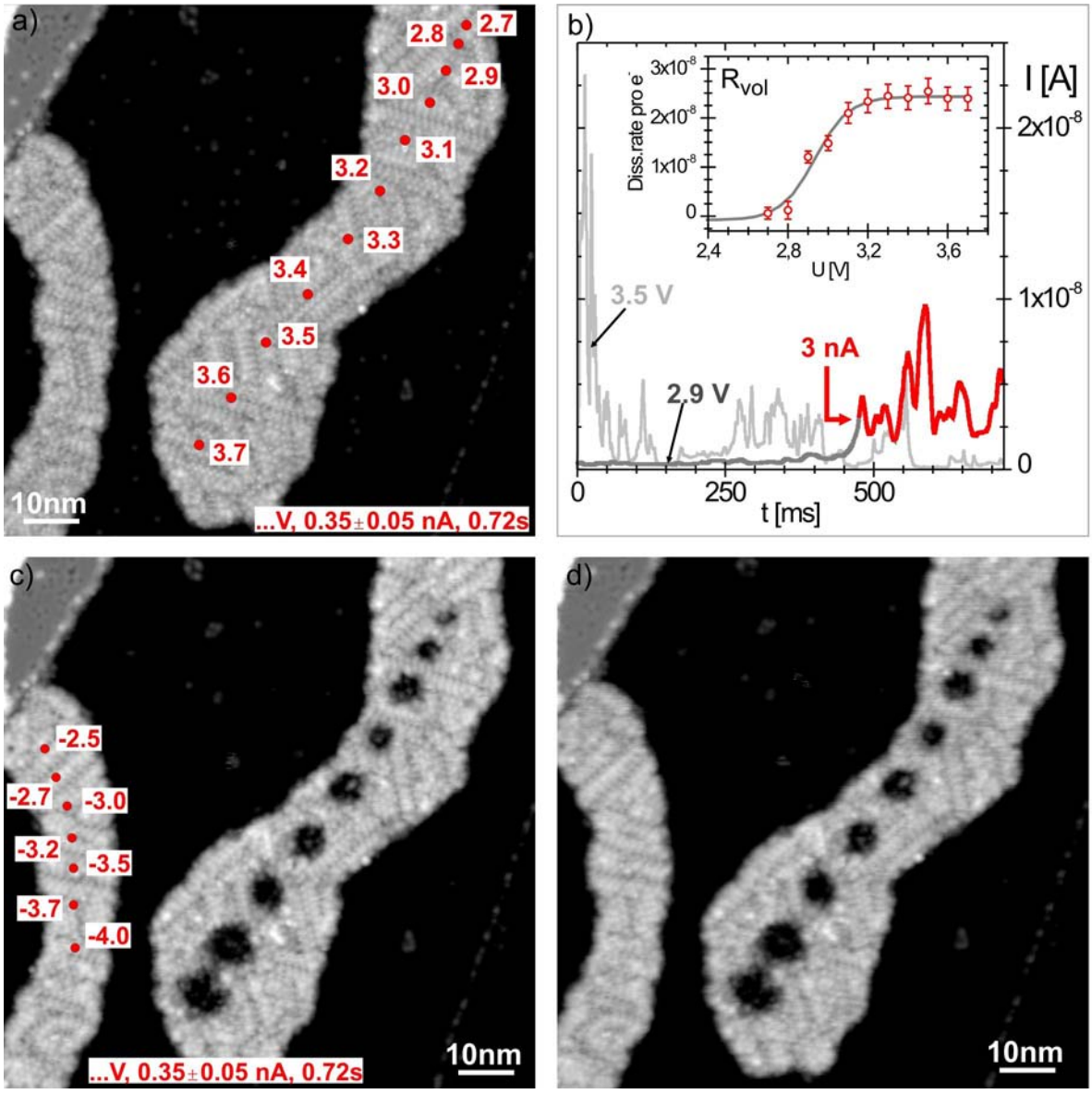


Abbildung 6.1: Dissoziation kristalliner Eiscluster auf Cu(111). a) Facettierte, vollständig kristalline Eiscluster. Anregungspunkte mit Parametern sind markiert. b) Strom-Zeit-Kurven für 2.9 V und 3.5 V. Inset: Aus dem Volumen der dissoziierten Bereiche ermittelte Dissoziationsrate R_{vol}. c) Ergebnis der Anregung. Anregungspunkte in negative Stromrichtung am benachbarten Cluster sind markiert. d) Ergebnis der Anregung. (Tunnelparamter 2.7 pA, 0.4 V)

besetzten Zuständen des Kupfersubstrates an der Fermienergie durch den Eiscluster in unbesetzte Spitzenzustände. Es ergeben sich keine Veränderungen in Strom-Zeit-Kurven und Tunnelbild (d). Diese starke Asymmetrie zwischen positiven und negativen Tunnelspannungen deutet auf eine Anregung hin, die durch die Anlagerung eines Elektrons in ein Molekülorbital bzw. in ein Band induziert wird.
Aus Abschnitt 5.2.4 ist die Struktur und die wahre Höhe der kristallinen Eiscluster bekannt. Aus dem Volumen der dissoziierten Bereiche läßt sich die Anzahl der dissozierten Moleküle und aus der Fläche unter der Strom-Zeit-Kurve die Anzahl der durch den Cluster getunnelten Elektronen ermitteln. Die für diese Serie daraus erhaltenenen Anregungsraten pro Elektron sind in Bild (b) im Inset gezeigt. Ab einer Spannung von 3.3 V zeigt die so ermittelte Rate R_{vol} Sättigungswerte von $2.5{\cdot}10^{-8}$ pro Elektron. R_{vol} dient der Separation der bei der Anregung ablaufenden Prozesse und wird in Abschnitt 6.3 diskutiert.
Zur Auswertung der aus den Zeiten bis zum Erreichen des charakteristischen Schwellenstroms ermittelten Raten wird ein Verfahren verwendet, mit dem sich durch inelastisch tunnelnde Elektronen induzierte Oberflächenreaktionen beschreiben lassen [26–32]. Das zugrundeliegende Modell ist eine Anregung von Schwingungen entlang der Reaktionskoordinate durch tunnelnde Elektronen. Je nach Tiefe des Potentials sind dabei unter Umständen mehrere Elektronen notwendig, die die Schwingung bis zur Überwindung der Potentialschwelle schrittweise anheizen (Abschnitt 2.1.3, Abb. 2.5(a)). Für die Reaktionsrate R gilt dann $R \propto I^n_{Tunnel}$, mit I_{Tunnel} dem Tunnelstrom und n der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen. Aus der doppelt logarithmischen Auftragung der Rate nach dem Anregungsstrom folgen somit Geraden, deren Anstieg direkt die Anzahl der beteiligten Elektronen angibt. Wird die Reaktion über eine Anlagerung eines Elektrons in ein Orbital getrieben, so läßt sich das aus der Photochemie bekannte MGR- [34, 35] bzw. Antoniewicz-Modell [36] zuhilfe nehmen, welches durch Misewich et al [33] auf multiple elektronische Anregung erweitert wurde (Abschnitt 2.1.3, Abb. 2.5 (b) und (c)). Das Pendant zum Tunnelstrom ist die absorbierte Laserfluenz, für die Reaktionsrate ist es die Reaktionsausbeute. Einelektronenprozesse führen zu einem linearen Zusammenhang zwischen Fluenz und Ausbeute. Es existiert eine Schwellenenergie. Bei nichtlinearer Abhängigkeit sind mehrere Elektronen beteiligt, wobei hier die Anzahl wegen der Komplexität der Anregung nicht dem Exponenten entspricht.
Zur Ermittlung des Exponenten n wurden vier Spannungen im Bereich der Schwellenspannung gewählt: 2.9, 3.0, 3.1 und 3.2 V. Abbildung 6.2(a) zeigt die doppelt logarithmische Auftragung der Anregungsrate R_{zeit} gegen den Tunnelstrom. Für jede Spannung wurden bis zu 100 Anregungszeiten ausgewertet. Jeder Punkt repräsentiert damit mindestens 10 Einzelzeiten. Als Anstieg ergibt sich für alle vier Spannungen $\sim$1. Es ist damit nur ein Elektron an der Anregung eines Moleküls beteiligt.
Aus der Auftragung der Rate gegen die Tunnelspannung für einen festen Tunnelstrom läßt sich die Schwellenspannung ermitteln, die bei direkter Schwingungsanregung die Energie der Schwingung und bei Elektronenanlagerung die Energie der Unterkante des Leitungsbandes/des Orbitals ist. In Abbildung 6.2(b) ist dies für I_{Tunnel}=(0.65$\pm$0.08) nA dargestellt. Dafür wurden über 300 Einzelanregungen ausgewertet. Die logarithmische Auftragung der Raten wurde gewählt, um besser zwischen den beiden Bereichen unterhalb und

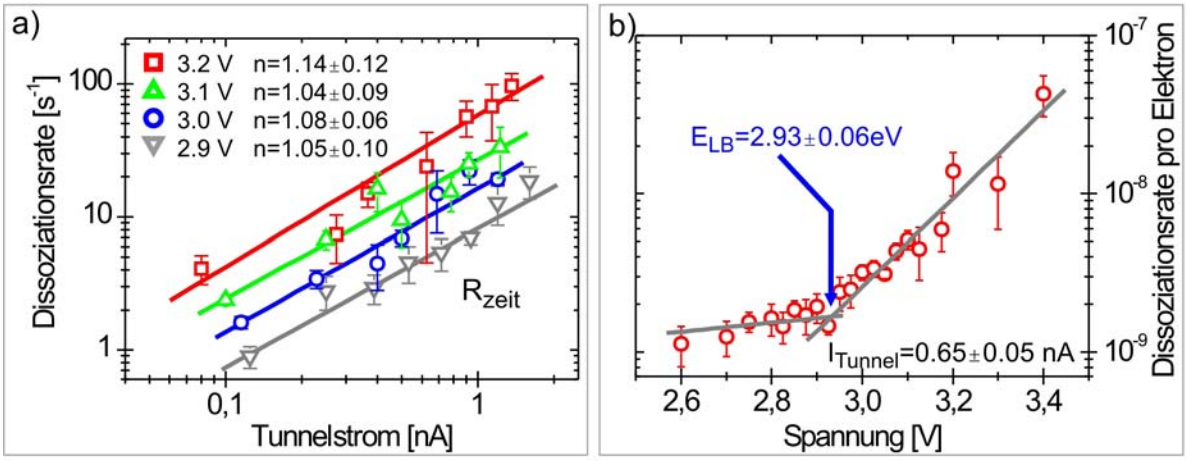


Abbildung 6.2: Identifizierung der Anregungsart und Schwellenenergie der Anregung. a) Doppelt logarithmische Auftragung der Dissoziationsrate gegen den Tunnelstrom für 2.9, 3.0, 3.1 und 3.2 V Anregungsspannung. Anstieg n ergibt direkt die Zahl der beteiligten Elektronen. b) Logarithmische Auftragung der Dissoziationsrate gegen die Spannung für (0.65±0.08) nA ergibt Unterkante des Leitungsbandes zu E_{LB}=(2.93±0.1) eV.

oberhalb der Schwellenspannung unterscheiden zu können. Auffällig ist, daß die Rate nicht sättigt. Das liegt an der Breite des Leitungsbandes in das angeregt wird. Diese beträgt mehr als 1 eV [116–118]. Somit kann die Oberkante des Leitungsbandes aufgrund der effizienten Anregung verbunden mit einem Stromanstieg über mehrere Größenordnungen nicht ermittelt werden. Durch lineare Regression in den Bereichen unter- und oberhalb der vermeintlichen Schwelle ergeben sich zwei Geraden, aus deren Schnittpunkt sich die Schwellenspannung und damit die Unterkante des Leitungsbandes in kristallinem Eis zu (2.93±0.06) eV bestimmen läßt.
Zur Diskussion der Einzelprozesse der Anregung in Anlehnung an den Unterschied der Dissoziationsrate aus Abbildung 6.1(b)(Inset) und Abbildung 6.2(a) sei auf Abschnitt 6.3 verwiesen. Dafür notwendige elektronische Eigenschaften werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

6.2 Dissoziierte und kristalline Bereiche

In Abbildung 6.3 werden die unterschiedlichen Abbildungseigenschaften beider Spezies gezeigt, die auf signifikante Unterschiede in der elektronischen Struktur schließen lassen. An den in (a) mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen wurde mit den angegebenen Spannungen zwischen 2.7 und 3.6 V und einem Strom von 0.4 nA angeregt. Bild (b) zeigt das Ergebnis bei ähnlichen Tunnelparametern wie in (a). Die durch die Anregung veränderten Bereiche erscheinen wieder als kraterähnliche Vertiefungen. Bilder (c) und (d) zeigen denselben Cluster bei höheren Tunnelspannungen. Erkennt man bei 1.4 V noch die Umrisse der tiefer erscheinenden Bereiche, so haben diese bei 2.4 V zum Teil sogar größere

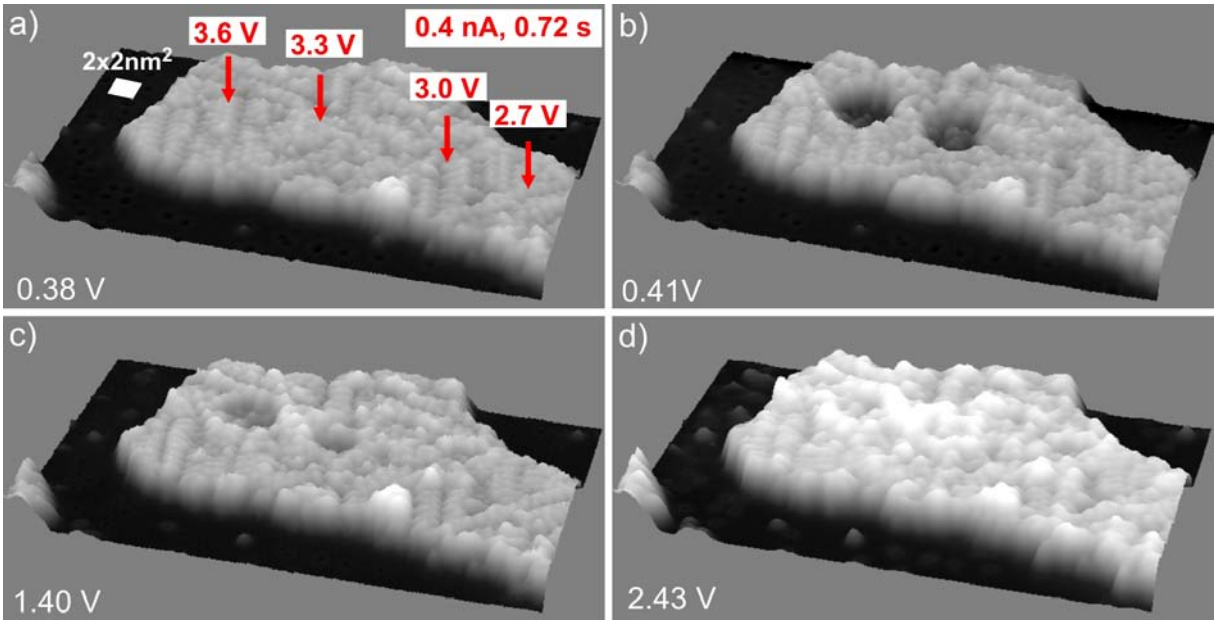


Abbildung 6.3: 3D-Bilder teilweise dissoziierter Cluster. a) Cluster vor der Dissoziation mit Kennzeichnung der Anregungspunkte. b) Tunnelbild bei ähnlichen Tunnelparametern wie in (a) nach der Anregung. c) und d) Tunnelbilder bei höheren Tunnelspannungen. (3 pA)

scheinbare Höhen. Durch die Elektroneninduzierte Manipulation wird demnach nicht, wie man aus Abbildung (b) vermuten könnte, Material abgedampft, sondern wie in [12] die Struktur der Cluster verändert. Die Moleküle werden also höchstwahrscheinlich dissoziiert. Die veränderte elektronische Struktur der dissoziierten Bereiche führt zu veränderten Leitfähigkeiten und demnach zu anderen scheinbaren Höhen. Eine ausgeprägte Bandlücke wird durch ein mehrere 100 meV tiefer liegendes Band/Orbital begrenzt. In Abbildung 6.4 sind diese Beobachtungen in einer Spannungsreihe zusammengefaßt. Dafür wurden die scheinbaren Höhen zwischen 0.4 und 2.5 V von kristallinen Bereichen (Kreise), dissoziierten Bereichen (Dreiecke) und Randbereichen (Quadrate) ausgemessen. In (a) sind die Absolutwerte, in (b) die mittleren Relativwerte im Vergleich zu den kristallinen Bereichen aufgetragen und die zugehörigen Tunnelbilder mit der Markierung der Meßpunkte eingefügt. Wie in Abbildung 6.4 (a) deutlich zu erkennen ist, ändert sich bis 2.0 V nichts an der scheinbaren Höhe der kristallinen Bereiche (Facettenkamm: 0.35 nm scheinbare, 1.2 nm wahre Höhe), die der dissoziierten Bereiche nimmt hingegen von wenigen 10 pm bei 0.4 V auf bis zu dem Zehnfachen bei 2.0 V zu. Ab 2.0 V nimmt die scheinbare Höhe beider Bereiche zu. Die relativen Höhen in (b) verdeutlichen diesen Trend. Ab 2.0 V erfolgt der weitere Anstieg praktisch parallel. Eingetragen ist ein zusätzlicher Messpunkt bei 2.75 V einer anderen Serie, aus dem zu erkennen ist, daß sich die relativen Höhenunterschiede dann auf weniger als 0.1 nm beschränken.
Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mit dem RTM wird üblicherweise Tunnelspektroskopie verwendet. Die direkte Messung von dI/dU an Wasser/Eis ist wegen der schwachen Bindungen sehr schwierig und auf wenige 100 meV um die Fermiener-

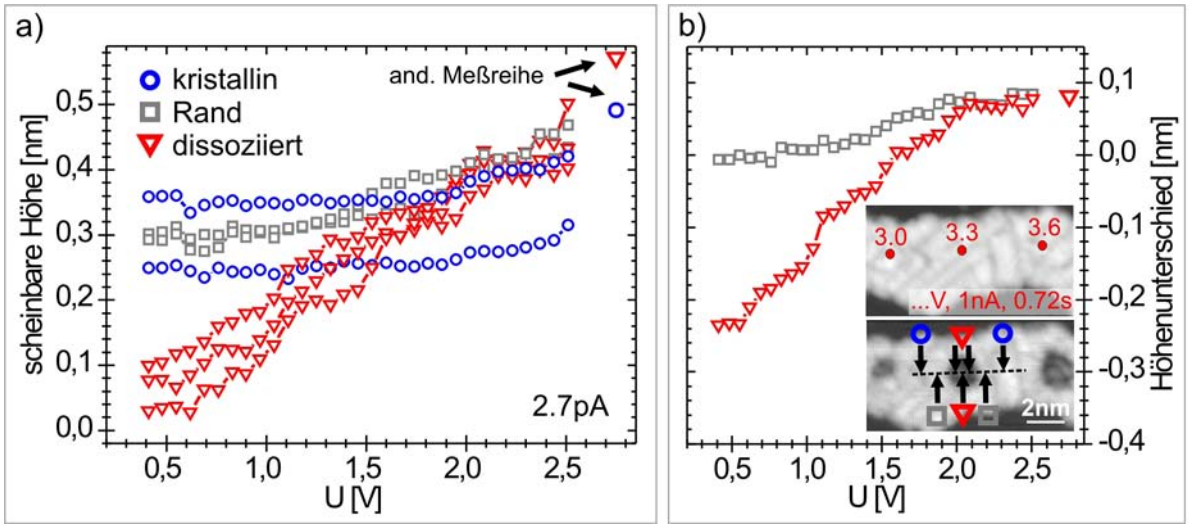


Abbildung 6.4: Spannungsreihe von kristallinen Bereichen (Kreise), dissoziierten Bereichen (Dreiecke) und Randbereichen (Quadrate). a) Absolutwerte der scheinbaren Höhen; b) Im Vergleich zu kristallinen Bereichen mittlere Relativwerte für Randbereiche und dissoziierte Bereiche. Inset: Tunnelbilder mit Angabe der Anregungs- und Meßpunkte (0.38 V, 2.7 pA).

gie beschränkt. Vor allem an den Randbereichen der Cluster führen Tunnelströme von wenigen 10 pA - 100 pA, die für ausreichende Signalstärke benötigt werden, schnell zum schwingungsvermittelten Abspalten von Wassermolekülen. Außerdem ist durch die geringe scheinbare Höhe der kristallinen Schichten bei kleinen Tunnelspannungen der Spitzenabstand zum Kupfersubstrat über den Clustern in der Größenordnung der wahren Höhe, was die Wechselwirkung zwischen Spitze und Molekül noch verstärkt (siehe Abschnitt 5.2.1, Abb. 5.6).
Abbildung 6.5 vergleicht die Spektren über kristallinen Bereichen (gestrichelt) und dissoziierten Bereichen (durchgezogen) zwischen -200 und +200 mV. Im oberen Graphen sind die I-U-Kurven und im unteren die gemessenen zugehörigen dI/dU-Kurven angegeben, die sich aus der Mittelung aus bis zu 10 qualitativ gleichen Spektren ergeben. Eingezeichnet sind ebenfalls die Spektren über der sauberen Oberfläche, die keine eigene Struktur haben und so eine saubere Spitze anzeigen. Es zeigen sich vollkommen gegensätzliche Verläufe. Mit den unterschiedlichen Leitfähigkeit für >-40 mV lassen sich beispielsweise die Kontrastunterschiede in den Tunnelbildern erklären.
Für die Diskussion der elementaren Prozesse der Dissoziation wichtiger und bereits in den Spannungsreihen aus Abbildung 6.4(a) deutlich zu unterscheiden sind die Bereiche der Unterkante des Leitungsbandes (bzw. LUMO). Dafür wurden Serien von I-U-Kurven zwischen 0 und 2.5 bzw. 3 V gemessen. Abbildung 6.6 zeigt diesen Vergleich. Die Kurven ergeben sich aus der Mittelung von ungefähr 30 Einzelkurven. Die Messung bis zu mehreren V ist möglich, da die Aufnahmedauer eines I-U-Sprektrums nur 0.5 s beträgt, im Gegensatz zu >120 s für dI/dU-Spektren. Deutlich zu erkennen ist der bei mehreren 100 mV zu kleineren Spannungen verschobene steile Anstieg an der Unterkante des Lei-

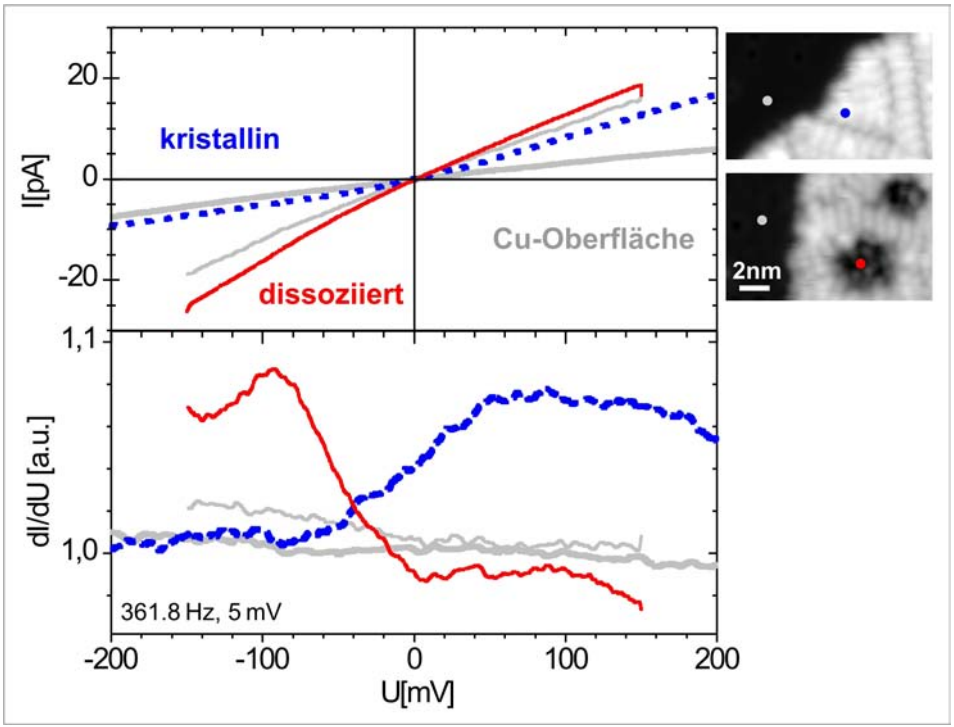


Abbildung 6.5: Strom-Spannungskurven zwischen -200 mV und +200 mV und die dazugehörigen dI/dU-Kurven von kristallinen Bereichen (gestrichelt) und dissoziierten Bereichen (durchgezogen) mit Vergleichsspektren über sauberer Oberfläche (hell). Die Positionen der Spektren sind oben links in den Tunnelbildern angezeigt. (2 pA, 0.38 V).

tungsbandes/Orbitals in den dissoziierten Bereichen. Hingewiesen sei hier auf die unterschiedlichen Absolutwerte der Tunnelströme die einen quantitativen Vergleich erschweren. Dieser Unterschied ergibt sich wegen der vollkommen unterschiedlichen Leitfähigkeiten und ist eine Folge der Spektroskopiertechnik. Zur Aufnahme eines Spektrums wird die Spitze unter zerstörungsfreien Tunnelbedingungen (∼0.5 V, ∼2pA) über die zu spektroskopierende Stelle bewegt, die Höhenregelung ausgeschaltet und dann die Startspannung des Spektrums gesetzt. Verglichen mit den scheinbaren Höhen aus Abbildung 6.4(a), die umgekehrt in erster Näherung ein Maß für den Tunnelstrom bei fester Spitzenhöhe sind, ergeben sich vollkommen unterschiedliche Ströme. So steigt die scheinbare Höhe der dissoziierten Bereiche bis 2.5 V um 0.5 nm. Die logarithmische Abhängigkeit der Spitzenhöhe vom Tunnelstrom führt dann in erster Näherung zu einem Anstieg des Stromes um 5 Größenordnungen, wohingegen bei den kristallinen Bereichen nur eine Größenordnung zu erwarten ist.
Durch Veränderung der Spitzenhöhe nach dem Ausschalten der Regelung lassen sich diese Unterschiede in Grenzen ausgleichen. Zum direkten Vergleich wurden beiden Kurven exponentielle Verläufe angepaßt. Um nun den energetischen Unterschied der Lage der Bandkante zu ermitteln, wurde die in Abschnitt 6.1 bestimmte Unterkante von ∼2.93 eV für die kristallinen Bereiche als Referenz benutzt. Die Unterkante des Leitungsbandes des

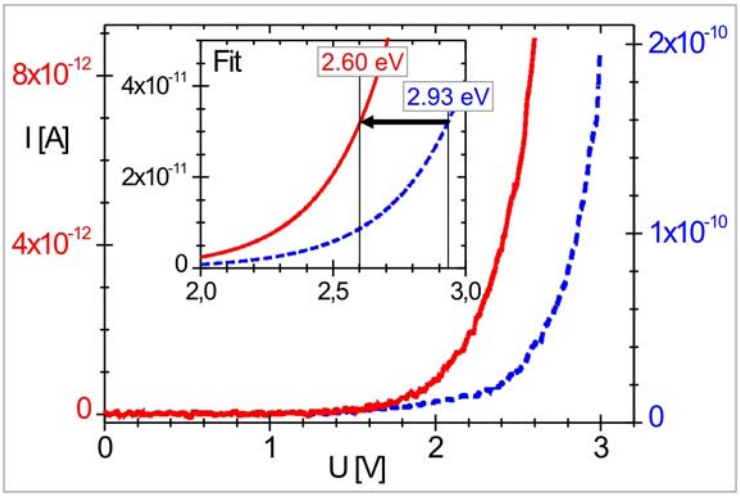


Abbildung 6.6: Strom-Spannungskurven über kristallinen Bereichen (gestrichelt) und dissoziierten Bereichen (durchgezogen) in der Nähe der Unterkante des Leitungsbandes. Inset: Abschätzung der Kante für die dissoziierten Bereiche.

dissoziierten Bereiches ergibt sich dann aus der Differenz der angepaßten Exponentialfunktionen am Referenzwert zu (2.60 ± 0.06) meV (Inset in Abbildung 6.6).

6.3 Modell der elektroneninduzierten Dissoziation

In Abschnitt 6.1 wurden für die Dissoziation von kristallinen Eisclustern auf zwei unterschiedlichen Wegen spannungsabhängige Dissoziationsraten ermittelt. Die eine Rate R_{vol} wurde aus dem dissoziierten Volumen und der bei der Anregung durch den Cluster getunnelten Elektronen ermittelt (Abb. 6.1 Inset in (b)). Die andere Rate R_{zeit} ergibt sich aus den Zeiten bis zum Einsetzen der Dissoziation und ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Der Prozess, der sich mit R_{zeit} beschreiben läßt, kann mit der Anlagerung eines Elektrons in ein antibindendes Orbital des Wassermoleküls verstanden werden. Die Ausbildung einer dafür notwendigen Lokalisierung im kristallinen Eis ergibt sich aus den Messungen von Cavalleri et al. [118]. Dort wird diese Lokalisierung an Wasser gezeigt und aus der Erniedrigung der Koordination im Vergleich zu Festkörpereis geschlossen. Alle Wassermoleküle auf der Oberfläche der Eiscluster haben ebenfalls eine erniedrigte Koordination. Die Moleküle auf dem Kamm einer Facette und in den Randbereichen sind sogar nur über eine statt vier Wasserstoffbrücken an den Cluster gebunden (Abschnitt 5.2.4).
Vergleicht man allerdings die Spannungsabhängigkeit von R_{vol} und R_{zeit}, so ergeben sich zwei wesentliche Unterschiede. Abbildung 6.7(a) zeigt nochmals R_{vol}. Es wurden weitere Messpunkte aus anderen Anregungsserien eingefügt, die den Verlauf bestätigen. In (b) sind beide Raten gezeigt. Der Übersicht wegen ist der Verlauf R_{vol} als gestrichelt Kurve dargestellt. Der erste Unterschied ist der zu niedrigeren Spannungen verschobene Anstieg von R_{vol}, der zweite ist die Sättigung, während R_{zeit} nicht sättigt. Um das zu verstehen, wird der in Abschnitt 6.2 ermittelte energetische Unterschied der Unterkante der Leitungsbänder von $\sim$300 meV benutzt. Nähert man an R_{zeit} eine Exponentialfunktion und verschiebt diese um $\sim$300 mV zu niedrigeren Spannungen, so kann dadurch der Anstieg von R_{vol} beschrieben werden (Abb. 6.7). R_{vol} wird demzufolge von Prozessen be-

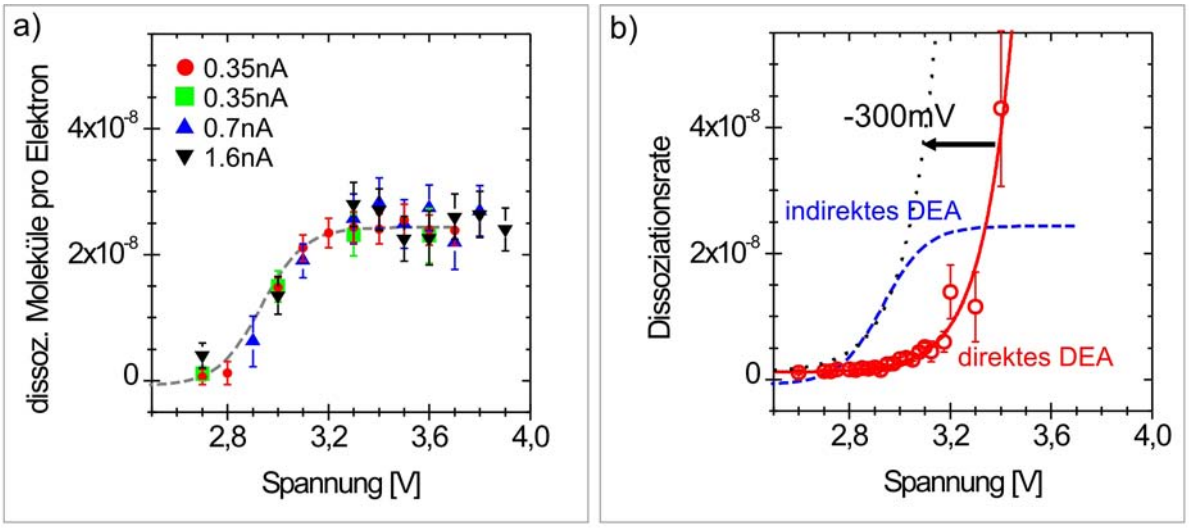


Abbildung 6.7: Vergleich der spannungsabhängigen Dissoziationsraten. a) Aus dem dissoziierten Volumen bestimmte Dissoziationsrate R_{vol} aus Abbildung 6.1(b) mit zusätzlichen Meßpunkten, b) R_{vol} repräsentiert durch Kurve (gestrichelt) im Vergleich zur Dissoziationsrate aus den Anregungszeiten R_{zeit}. Der Anstieg von R_{vol} wird durch eine um 300 mV verschobene an R_{zeit} angepaßte Exponentialfunktion beschrieben.

stimmt, die über die dissoziierten Bereiche vermittelt werden. Die Sättigung von R_{vol} läßt sich mit der unterschiedlichen Bestimmung der Rate verstehen. Wie in Abbildung 6.1(b) für eine Anregungsspannung von 3.5 V gezeigt, läßt sich dort R_{zeit} nicht bestimmen, da der Schwellstrom simultan zum Setzen der Anregungsspannung erreicht wird. Ab Spannungen von ∼3.5 V ist somit keine Aussage über eine mögliche Sättigung mehr möglich. Unabhängig von diesen Anregungszeiten läßt sich R_{vol} aus den dissoziierten Volumina auch für größere Spannungen bestimmen.
Für die hier vorgestellte elektroneninduzierte Dissoziation ergeben sich somit zwei Prozesse. Der eine ist die Dissoziation von Einzelmolekülen an der Oberfläche der Cluster durch die Anlagerung in ein antibindendes Orbital (DEA). Der andere ist die Dissoziation an der Grenzfläche zwischen bereits dissoziierten Molekülen/Bereichen und kristallinen Bereichen, die durch Injektion ins Leitungsband der dissoziierten Bereiche erfolgt.

6.4 Zusammenfassung

Die elektroneninduzierte Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern auf Cu(111) wurde hier mit dem RTM untersucht.
Durch die Auswertung der Dissoziationsraten und der elektronischen Struktur konnten die dabei ablaufenden Prozesse verstanden werden. Der erste ist die Dissoziation von einzelnen Wassermolekülen an der Oberfläche der Cluster durch Anlagerung an ein antibindendes Orbital. Als Unterkante des Leitungsbandes bzw. Orbitals wurde (2.93±0.06) eV ermittelt.

Der zweite Prozesse wird über die erzeugte dissoziierte Spezies ebenfalls über Injektion ins Leitungsband vermittelt und ist die Dissoziation an der Grenzfläche zum kristallinen Bereich. Das Leitungsband der dissoziierten Spezies beginnt bereits bei $\sim$2.6 eV oberhalb der Fermienergie.
Die dissoziative Elektronenanlagerung von D_2O/Cu(111) ist damit ein Beispiel für einen Verknüpfungspunkt zwischen den mit dem RTM ausgelösten Oberflächenprozessen und denen, die durch laserangeregte Substratelektronen ausgelöst werden, und kann mit dem MGR-Modell beschrieben werden.

Kapitel 7

Laserinduzierte Oberflächenprozesse von CO auf Cu(111)

Im folgenden Kapitel werden durch fs-Laserpulse induzierte Oberflächenprozesse von CO auf Cu(111) vorgestellt und damit die Leistungsfähigkeit der in Kapitel 3 beschriebenen Kombination von fs-Laser und RTM aufgezeigt. Nachdem Bartels et al. [8] am System CO/Cu(110) gezeigt haben, daß durch fs-Laserpulse induzierte Diffusion und Desorption ortsaufgelöst untersucht werden kann, gelingt es hier zum ersten Mal, durch eine quantitative Auswertung zum einen elektronische von thermischen Prozessen klar zu trennen und zum anderen Anregungspfade der durch fs-Laserpulse ausgelösten Diffusion zu finden. Anhand der elektronisch induzierten CO-Dimerbildung wird außerdem ein essentiell wichtiger Schritt einer chemischen Reaktion visualisiert. Ebenso wird die Desorption von Rändern dichtgepackter CO-Inseln beobachtet, deren Ursache wahrscheinlich Feldverstärkung an der direkt benachbarten Cu-Stufenkante ist.

Das System Kohlenmonoxid auf Kupfer wurde ausgewählt, da es experimentell gut verstanden ist. So gibt es zahlreiche Untersuchungen zur Struktur, zur thermischen Diffusion und zu gezielter Manipulation und Abbildungseigenschaften mit RTM, die durch theoretische Untersuchungen untermauert [21, 23] oder im Falle des Adsorptionsplatzes kontrovers diskutiert werden [151, 153, 154]. Ebenso sind die für die Modellierung der Laseranregung notwendigen Kopplungsgrößen zur Ankopplung der Adsorbatschwingungen an die Elektronen und Phononen des Substrats mit optischen Methoden bereits ermittelt worden [45, 46]. Außerdem wurden unter anderem anhand der durch fs-Laser induzierten Desorption von CO und anderen zweiatomigen Molekülen Modelle für Anregungsszenarien bei fs-Laser-Anregung etabliert [33, 73, 79–82]. Das System CO/Cu ist damit ein Modellsystem mit dem sich viele elementaren Prozesse, die bei Oberflächenreaktionen ablaufen, verstehen lassen.

Das Kapitel ist folgendermaßen aufgebaut. Begonnen wird mit einem Überblick über die Prozesse, die durch die Laseranregung induziert werden (Abschnitt 7.1). Im Anschluß daran wird in Abschnitt 7.2 die elektronisch induzierte CO-Diffusion im Detail behandelt.

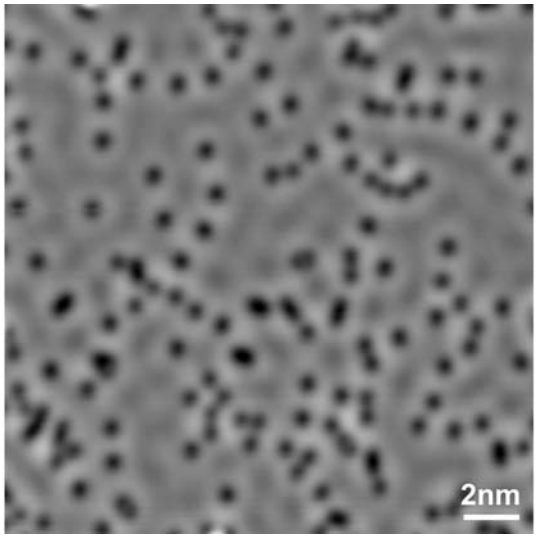


Abbildung 7.1: RTM-Bild von 0.05 ML CO/Cu(111) vor der Laseranregung (0.25 V, 90 pA).

Dort werden mithilfe der Modellierung der Laseranregung aus Abschnitt 2.2 Anregungspfade diskutiert. Abschließend wird die Bildung von CO-Dimeren als erster Schritt einer chemische Verbindung aufgezeigt und die Desorption diskutiert (Abschnitt 7.3).

7.1 Überblick

Zur Untersuchung laserinduzierter Prozesse am System CO/Cu(111) wurden 0.03-0.05 ML CO bei 20 K auf Cu(111) aufgebracht und bei einer Probentemperatur von $\leq$10 K (offene Lasershutter) vor und nach dem Laserbeschuß untersucht. Abbildung 7.1 zeigt ein RTM-Bild dieser Präparation vor der Laseranregung mit einer lokalen Bedeckung von $\sim$0.05 ML. CO-Einzelmoleküle erscheinen auf Cu(111) als Vertiefungen [21].
Wegen der größeren Absorption und höherer Wahrscheinlichkeit elektronischer Prozesse ($2\pi^\star$-Orbital von CO bei 3.5 eV) wird mit 400 nm angeregt, was einer Photonenenergie von 3.1 eV entspricht. Die zeitlichen Pulslänge beträgt dabei $\sim$40 fs (FWHM). Die dann absorbierte Fluenz wurde mit der in Abschnitt 3.3.4 vorgestellten Methode ermittelt und beträgt in den Vorher-Nachher-Experimenten 1.6-5.1 J/m^2. Zum Abgleich der Fluenzen zwischen verschiedenen Serien und zwischen Vorher-Nachher-Experimenten einer Serie werden Photoelektronen benutzt, die im Cu-Substrat erzeugt und mit der Tunnelsspitze aufgesammelt werden. Wegen der Austrittsarbeit von 4.94 eV bei Cu(111) werden diese durch Zwei-Photonen-Prozesse über Zwischenzustände angeregt. Der gemessene Photostrom in der Größenordnung einiger 100 pA ist damit sehr empfindlich (quadratisch) von der absorbierten Fluenz abhängig.
Die Anzahl der Laserpulse in einem Vorher-Nachher-Experiment, die ausreicht, um Oberflächenprozesse zu induzieren, wurde in Vorexperimenten zu $\sim 2.5 \cdot 10^8$ ermittelt ($\widehat{=}$25 s Dauerbeleuchtung). Zur Minimierung von Aufheizungseffekten werden die Pulsfolgen in bis zu 125 Pulszüge mit je $2 \cdot 10^6$ Pulsen aufgeteilt, die im Abstand von 10 s auf den Bereich

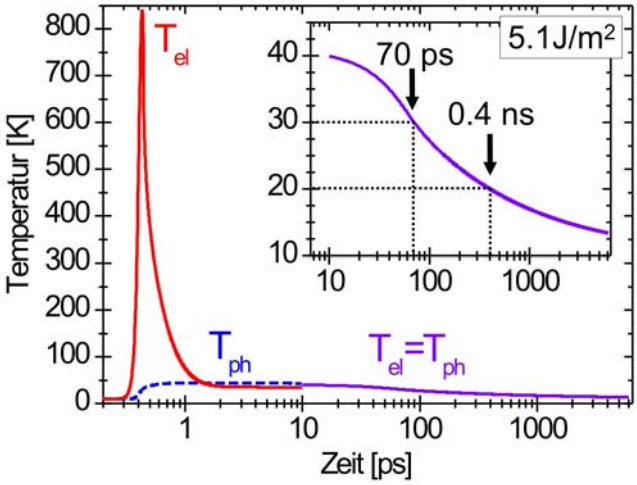


Abbildung 7.2: Zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperatur nach Anregung mit der Maximalfluenz von 5.1 J/m^2 (400 nm, 40 fs (FWHM)), halblogarithmisch. Ab 10 ps sind elektronische Temperatur T_{el} und phononische Temperatur T_{ph} im thermischen Gleichgewicht und werden als eine Temperatur weiter modelliert. Inset: Vergrößert dargestellte Langzeitentwicklung bis 6 ns mit Angabe von Abkühlzeiten für $\leq$30 K und $\leq$20 K.

der Probe unter der Tunnelspitze durchgelassen werden. Es muß dabei sichergestellt sein, daß die Oberflächentemperatur wieder den Ausgangswert ($\leq$10 K) erreicht hat, bevor die nächste Anregung erfolgt. Bei einer Repetitionsrate von 80 MHz sind das 100 ns. Dies kann mithilfe des Zwei-Temperatur-Modells abgeschätzt werden (Abschnitt 2.2). Abbildung 7.2 zeigt die modellierten Transienten der elektronischen und phononischen Temperatur an der Kupferoberfläche nach Anregung mit der Maximalfluenz von 5.1 J/m^2 ($\sim$1.7 nJ Pulsenergie). Um eine obere Grenze der Temperaturen zu modellieren, wurde die Eindringtiefe des Laserpulses auf die optische Eindringtiefe von $\sim$15 nm reduziert. Der Korrekturterm von zusätzlichen 100 nm, der sich in erster Näherung aus dem ballistischen Transport von angeregten Elektronen bis zum Einstellen einer fermiartigen Verteilung ergibt (Thermalisierung), führt im Experiment dann zu niedrigeren als den berechneten Temperaturen. In Abbildung 7.2 zeigt sich eine deutliche Trennung von elektronischer und phononischer Temperatur innerhalb der ersten 1.5 ps. Die elektronische Temperatur steigt innerhalb der ersten 100 fs nach der Anregung auf >800 K, während das Gitter kalt bleibt. Danach equilibrieren beide Wärmebäder und lassen sich ab $\sim$3 ps durch eine Temperatur beschreiben. Diese Temperatur liegt hier und damit im gesamten Experiment bei < 45 K. Zur Modellierung der Langzeitentwicklung wurde das Temperaturprofil bis 20 µm Tiefe zum Zeitpunkt 10 ps nach der Anregung als Randbedingung benutzt. Die Beschreibung des Wärmetransportes vereinfacht sich nun zur Lösung nur einer Wärmeleitungsgleichung. Die sich daraus ergebende Transiente bis 6 ns ist ebenfall in Abbildung 7.2 gezeigt. Danach hat sich die Oberfläche bereits nach 6 ns wieder auf ihre ursprüngliche Temperatur abgekühlt. Zusammen mit der Aufteilung der Pulse in 125 Pulszüge erfolgt die Einzelpulsanregung somit

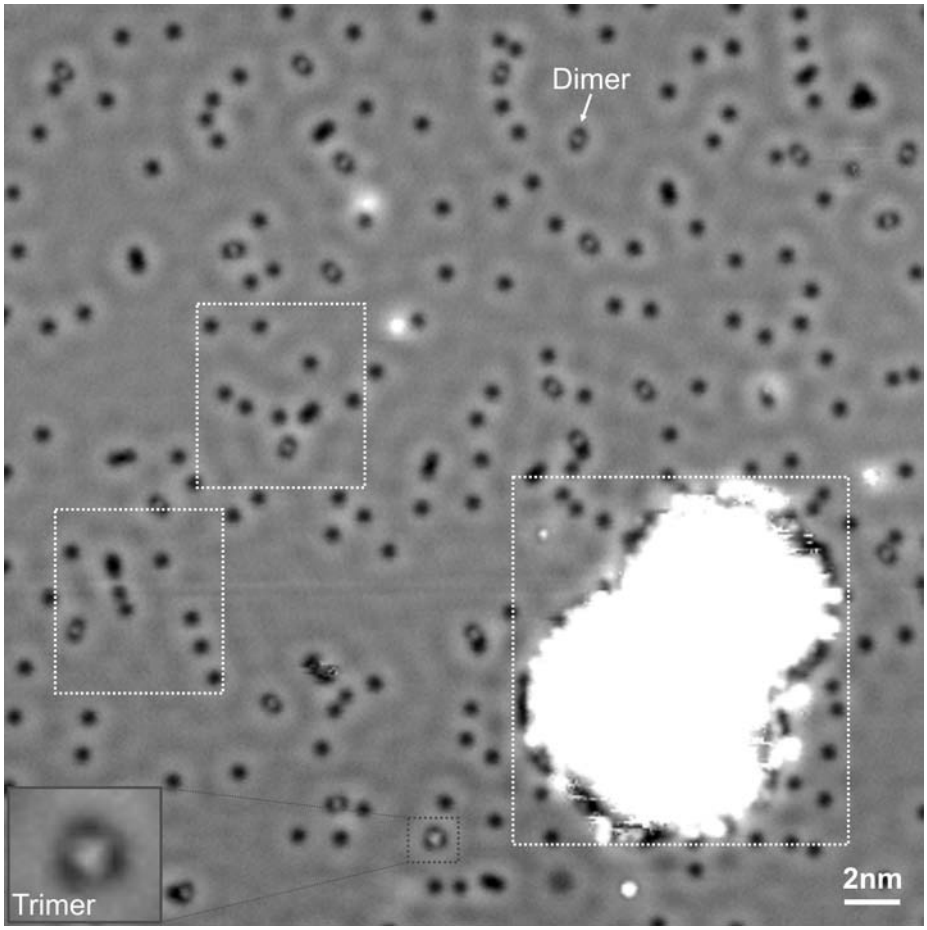


Abbildung 7.3: RTM-Bild aus einer Serie zur Untersuchung von laserinduzierten Oberflächenreaktionen am System CO/Cu(111). Weiß umrandete Bereiche werden in Abbildung 7.4 mit einer weiteren Laseranregung verglichen. Die helle Insel ist ein mit CO-Molekülen aufgefüllter Sputterschaden. Der Pfeil markiert einen erzeugten Dimer, Box und Inset einen Trimer. Der Einfluß der Tunnelspitze auf die Position der Moleküle kann aufgrund der kleinen Spannungen und Ströme ausgeschlossen werden. (0.24 V, 35 pA)

immer unter gleichen Bedingungen, den Anfangsbedingungen vor der Laseranregung.
Zur Minimierung des Spitzeneinflusses wird die Spitze während der Beleuchtung um 200 nm zurück und >1 µm zur Seite (senkrecht zur Einfallsrichtung des Lasers) bewegt. Wegen des Kriechens der Piezos dauert so ein Vorher-Nachher-Experiment allerdings ca. 45 min.
Abbildung 7.3 zeigt ein RTM-Bild aus einer Serie fluenzabhängiger Messungen bei einer lokalen Bedeckung von 0.03 ML. CO-Einzelmoleküle erscheinen im Tunnelbild wieder als Vertiefungen. Auffällig sind im Vergleich zu Abbildung 7.1 Dimere (Pfeil) und der Trimer (Inset linke untere Ecke), die an einer Kontraständerung gut zu erkennen sind. Zwischen den Positionen der Moleküle erscheinen jetzt Erhöhungen. Bei CO-Molekülen auf direkt benachbarten Adsorptionsplätzen kommt es wegen der repulsiven Wechselwirkung zum

Verkippen die Molekülachsen [151, 158, 159]. Damit ändert sich der Weg der Elektronen durch die Moleküle. Die den Kontrast bestimmende Interferenz dieses Stroms mit dem Strom am Molekül vorbei führt dann zur Änderung des Kontrastes [23]. Diese repulsive Wechselwirkung verhindern ein Entstehen von Dimeren und Trimeren bei der Adsorption aus der Gasphase (Abschnitt 4.3 und Abb. 7.1).
Im rechten unteren Teil des RTM-Bildes ist eine dichtgepackte CO-Insel zu sehen, die durch Auffüllen eines Sputterschadens entstanden ist. Sie dient unter anderem der Orientierung beim Ermitteln der Sprungweiten im Vorher-Nachher-Experiment.
Zur Verdeutlichung der beobachteten Prozesse zeigt Abbildung 4.3 die eingerahmten Bild-

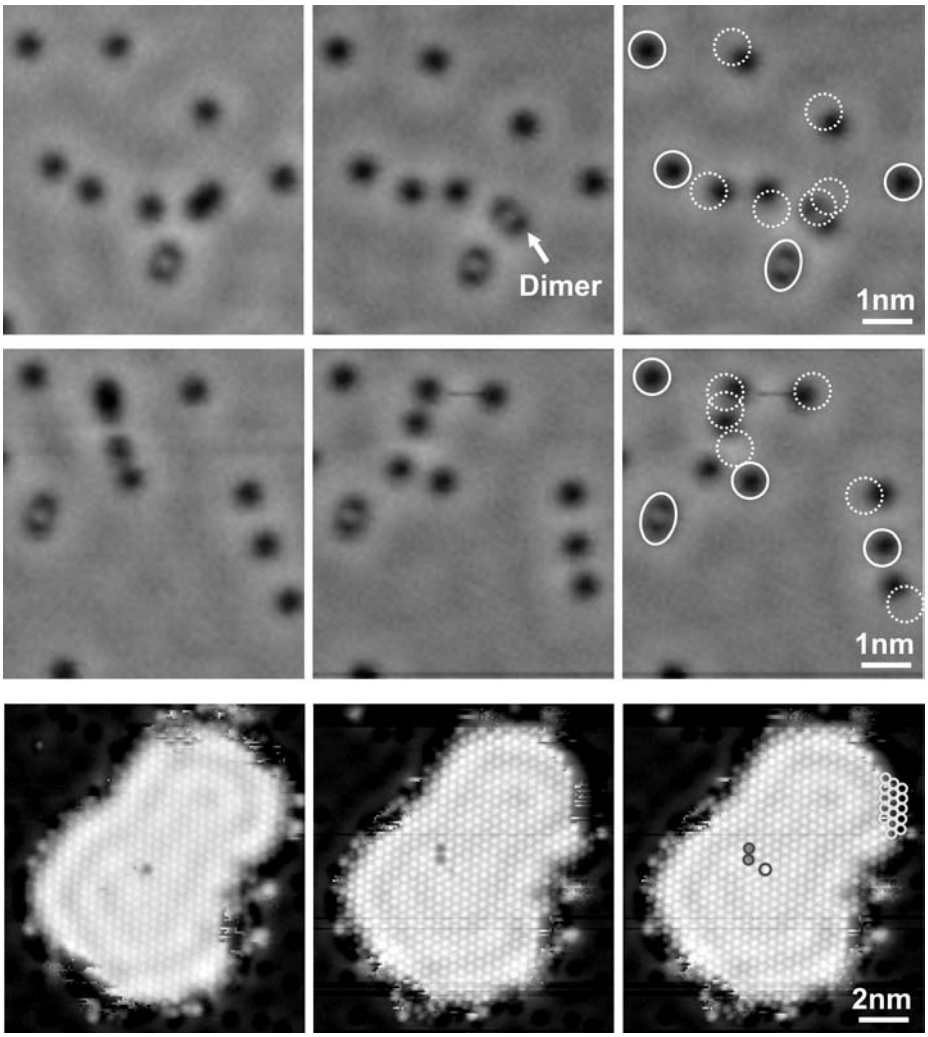


Abbildung 7.4: Laserinduzierte Prozesse. Links: Ausschnitte aus Abbildung 7.3, Mitte: jeweils folgendes Bild nach erneuter Laseranregung mit $4.4\,\mathrm{J/m^2}$, 400nm. Deutlich zu erkennen ist die Diffusion, Dimerbildung und in der unteren Reihe die Desorption von einer dichtgepackten CO-Insel. Rechts: Vergleich des Bildes nach der Laseranregung mit Positionen der Moleküle vor dieser Anregung. Durchgezogene Umrandungen für nicht diffundierte Moleküle, gestrichelte für diffundierte (0.24 V, 35 pA).

ausschnitte von Abbildung 7.3 zum dortigen Zeitpunkt der Serie (links) und nach der folgenden Laseranregung bei einer absorbierten Fluenz von 4.4 J/m^2(Mitte). In der rechten Spalte wurden die Positionen der Moleküle vor der Laseranregung markiert, wobei für nicht gesprungene Moleküle durchgezogene Ellipsen und für gesprungene Moleküle gestrichelte Ellipsen verwendet wurden. Durch die Laseranregung springt demnach mehr als jedes zweite Molekül. Im oberen Bildausschnitt wird ebenso die Bildung eines Dimers beobachtet. Er entsteht aus zwei Molekülen, die vor der Anregung im energetisch bevorzugten Abstand von $\sqrt{3}$a adsorbiert sind.
Im unteren Teil der Abbildung 7.4 ist die dichtgepackte CO-Insel vor und nach der Laseranregung gezeigt. Aus dem Vergleich beider Bilder (rechts) sind Desorption vom Inselrand (und von der Inselmitte), sowie Diffusion einer Inselleerstelle über mindestens zwei Positionen zu erkennen.

Durch fs-Laseranregung werden somit Diffusion, Dimerbildung und Desorption von CO auf Cu(111) beobachtet. Die laserinduzierte Diffusion wird in Abschnitt 7.2 im Detail behandelt. Mithilfe der Modellierung von Substrat- und Adsorbattemperaturen werden Anregungspfade aufgezeigt. In Abschnitt 7.3 wird die Dimerbildung behandelt und die Desorption diskutiert.

7.2 Diffusion

Zur quantitativen Auswertung der Diffusion werden nun die Positionen der CO-Moleküle vor und nach der Laseranregung bestimmt und aus der Differenz die Sprungweiten ermittelt. Mit diesen Sprungweiten kann die Diffusion dann modelliert werden und es können Anregungspfade bestimmt werden.

7.2.1 Ermittlung der Sprungrate von Einzelmolekülen

Zur Bestimmung der Gitterplätze der einzelnen CO-Moleküle wurden die Positionen mit einem von J. Repp geschriebenen Programm bestimmt [104]. Dieses Programm approximiert eine symmetrische Gaußfunktion an die Höhenverteilung um die Molekülposition. Die erreichte Genauigkeit liegt bei ±50 pm und damit bei 20% der Gitterkonstante von Cu(111). Bei unsymmetrischen Intensitätsverläufen, wie bei dicht aneinanderliegenden Molekülen, wurden die gefitteten Moleküle auf ein hexagonales Gitter aufgelegt und die gitterkonformen Positionen aus den gefitteten Positionen ermittelt. Zur Bestimmung der Sprungweiten wurden die RTM-Bilder in 10×10 nm^2 große Teile zerlegt, um Fehler durch die in RTM-Bildern immer vorhandene leichte Verzerrung klein zu halten. Für die Deckungsgleichheit der untersuchten Oberflächenbereiche wurde zum einen die Position von Defekten, wie die dichtgepackte CO Insel aus Abbildung 7.3, zum anderen die Positionen der sich durch Laseranregung nicht bewegenden Dimere im Umkreis von ≤10 nm genutzt. Aus der Differenz der Postionen vor und nach der Anregung wurden schließ-

lich die Sprungweiten ermittelt. Da CO bei kleiner Bedeckung nur den on-top Adsorptionsplatz einnimmt, wird aus den Sprungvektoren aller Moleküle das hexagonale Gitter der Cu(111)-Oberfläche gebildet. Für eine quantitative Auswertung der fluenzabhängigen Sprungraten wurden die Sprungvektoren mithilfe eines Computerprogrammes festen Gitterplätzen zugeordnet.
Die hier untersuchte Diffusion beschränkt sich wegen der Vergleichbarkeit mit anderen Messungen und wegen der zur Modellierung notwendigen Datenmengen auf Einzelmoleküle. Ausgewertet werden Tunnelbilder, auf denen ungefähr 350 Moleküle zu finden sind. Für kleine Abstände zum nächsten Nachbarn (NN) wird die Diffusion allerdings stark vom Paarpotential bestimmt [171]. Um eine möglichst große Zahl von Molekülen für die Auswertung verwenden zu können, wird deshalb aus der Abstandsverteilung der Moleküle $g(d)$ das Paarpotential abgeschätzt und daraus der für die Behandlung als Einzelmolekül notwendige Mindestabstand zum NN ermittelt. Das Paarpotential beschreibt die Wahrscheinlichkeit in einem bestimmten Abstand d bei einer bestimmten Temperatur T ein weiteres Molekül zu finden. Für dieses Paarpotential $E(d)$ gilt somit [171–173]:

$$E(d) = -kT \ln \frac{g(d)}{P(d)}, \tag{7.1}$$

wobei $P(d)$ ein Korrekturfaktor ist, der sich aus der endlichen Bildgröße und der mit dem Abstand linear ansteigenden Gitterplatzzahl ergibt [171]. Er berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit, daß sich innerhalb eines Radius d um das Molekül ein Molekül außerhalb des Bildes befindet. Für $P(d)$ gilt:

$$P(d) = d \cdot \left(1 - \frac{d(4a - 4d + \pi d)}{\pi a^2}\right), \tag{7.2}$$

wobei a die Seitenlänge des quadratischen Bildes bezeichnet. Wäre die Bildgröße unendlich, so wird $P(d)$ zu d. Die Abstandsverteilung wird dann nur noch mit d gewichtet. Schwierig auf die Laseranregung zu übertragen ist die in Gleichung 7.1 enthaltene Temperatur, die sich während der Laseranregung mit der Zeit ändert. Für die Abschätzung einer oberen Grenze der Potentialstärke kann aber die aus den Modellierungen zur Adsorbatankopplung maximal erreichte Adsorbattemperatur von 50 K genommen werden (Abschnitt 7.1). Abbildung 7.5 (a) zeigt eine Abstandsverteilung bis zu 10 nm, wie sie aus einem RTM-Bild mit ∼350 Molekülen bestimmt wurde. In diesem Histogramm sind ca. 8700 Abstände enthalten. Durch Linien sind die Verteilungen angedeutet wie sie für unendlich große Bilder (gestrichelt) und endlich große Bilder (gepunktet) zu erwarten sind. Allerdings zeigen sich hier Oszillationen mit ungefähr der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$=1.5 nm (Pfeile), die auf den Einfluß der Elektronen im Oberflächenzustandsband auf die Verteilung der Adsorbate schließen lassen [171, 174]. In Abbildung 7.5 (b) wurde die Abstandsverteilung mit der Korrektur für endlich große Bilder gewichtet. Im Inset ist das mit Gleichung 7.1 ermittelte Paarpotential gezeigt. Deutlich zu erkennen ist ein Minimum bei sehr kleinen Abständen, das auf die Dimerbildung zurückzuführen ist. Das abgeschätzte Paarpotential beschreibt hier nicht die Wechselwirkung zwischen thermisch

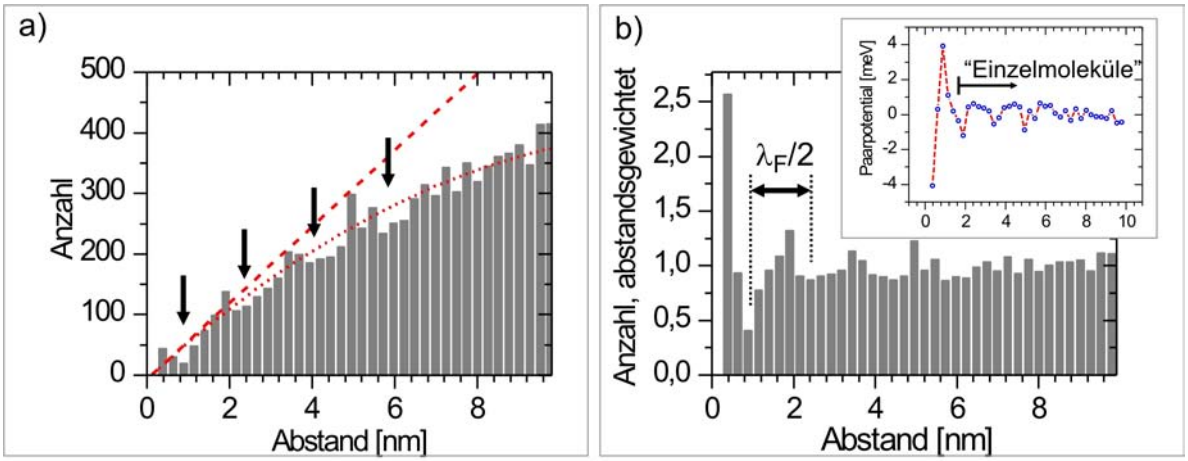


Abbildung 7.5: Ermittlung von Mindestabständen zum nächsten Nachbarn für die Behandlung als Einzelmolekül nach Laseranregung. a) Oszillierende Abstandsverteilung bis 10 nm (8700 Abstände). Gezeigt sind Wichtungskurven für unendlich große RTM-Bilder (gestrichelt) und endlich große (gepunktet). Pfeile zeigen Minima der Oszillationen. b) Verteilung aus a), gewichtet mit der Kurve für endlich große RTM-Bilder. Der Abstand der Oszillation entspricht der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$ von Kupfer. Inset: Aus der Verteilung bestimmtes Paarpotential. Bereich für die Behandlung als Einzelmolekül ist angegeben.

angeregten Adsorbaten [171, 174, 175], sondern die Wechselwirkung zwischen laserangeregten Adsorbaten. Da die Wechselwirkungsenergie ab dem zweiten Minimum weniger als 1.5 meV beträgt und für thermische Diffusion von CO-Einzelmolekülen Diffusionsenergien von $\geq$97 meV ermittelt wurden, werden alle Moleküle, deren Abstand vor und nach der Laseranregung größer als 1.8 nm ist, als Einzelmoleküle in die Auswertung einbezogen. Auch bei der Untersuchung der langreichweitigen Wechselwirkung bei Diffusion von Cu/Cu(111) und Cu/Ag(111) werden Energien $\leq$1 meV ermittelt [171,175], was die Richtigkeit der Abschätzung bestätigt. Die sich im folgenden ergebenden Verteilungen von Sprungweiten enthalten somit Sprünge von durchschnittlich 120-150 Molekülen.

Unter der Annahme, daß ein Molekül pro Anregung mit n Laserpulsen nur maximal einen Sprung macht, ließe sich die Sprungrate pro Laserpuls ν_{puls} mit Poisson-Statistik unabhängiger Einzelereignisse aus folgendem Zusammenhang ermitteln:

$$m = m_0 e^{-\nu_{puls} n}, \tag{7.3}$$

wobei m die Anzahl der Moleküle ist, die nach der Anregung nicht gesprungen sind, und m_0 die Gesamtzahl der Moleküle bezeichnet. Aus der Auswertung für Fluenzen von 1.6-5.1 J/m^2 ergibt sich dann die in Abbildung 7.6 (Quadrate) dargestellte Fluenzabhängigkeit. Da zwischen den ausgewerteten RTM-Bildern $2.5{\cdot}10^8$ Einzelanregungen (Pulse) liegen und sich bei Fluenzen $\geq$4.4 J/m^2 weit über 50% der Moleküle bewegen, müssen auch Mehrfachsprünge in Betracht gezogen werden. Durch die Zuordnung zu festen Gitter-

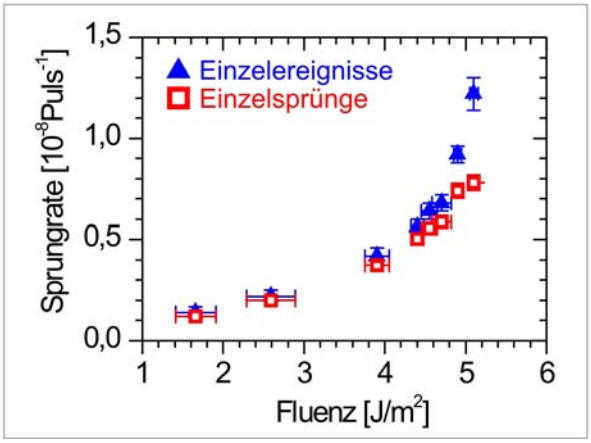


Abbildung 7.6: Fluenzabhängigkeit der Sprungraten pro Laserpuls für die Annahme von Einzelereignissen (offene Quadrate) und Einzelsprüngen (gefüllte Dreiecke).

plätzen, kann die Sprungverteilung in die nächsten Gitterplätze aufgeteilt werden. Abbildung 7.7 zeigt eine solche Verteilung für 5.1 J/m^2 absorbierte Fluenz. Durch einen aus der thermischen Diffusion bekannten Ansatz [176] kann diese Verteilung unter der Annahme von konstanten Einzelsprungweiten über einen Gitterabstand simuliert und daraus die Sprungrate pro Laserpuls ermittelt werden. Dabei wird die Sprungrate pro Zeit bei einer festen Temperatur durch die Rate pro Laserpuls ν_{puls} bei einer festen Fluenz ersetzt. Für die Wahrscheinlichkeit nach x Laserpulsen ein Adsorbat am Platz mn zu finden ergibt sich:

$$P_{mn} = e^{-\overline{N}} \cdot \sum_{i=-\infty}^{\infty} I_{|m+i|}(\overline{N}/3) \cdot I_{|n+i|}(\overline{N}/3) \cdot I_{|i|}(\overline{N}/3) \tag{7.4}$$

mit I_p der modifizierten Besselfunktion erster Art und p. Ordnung, $\overline{N}$ der mittleren Anzahl von Sprüngen nach x Laserpulsen. Die Herleitung ist in Anhang A.2 zu finden. Durch Einsetzen angenommener Sprungraten und numerisches Lösen der Summe ergibt sich die daraus resultierende Verteilung der Sprungweiten auf die nächsten 10 Gitterplätze. In Abbildung 7.7 ist zu der experimentell ermittelten Verteilung die dazu simulierte Verteilung gezeigt. Die Abweichungen ergeben sich hier vor allem durch die Beteiligung von Sprüngen über mehr als einen Gitterplatz. Wie in [177–179] gezeigt wird, läßt sich eine Verteilung zu der verschiedene Einzelsprungweiten beitragen, ebenfalls simulieren. Wegen der dafür zu kleinen Datenmenge und den wegen der Bewegung entlang der drei Vorzugsrichtungen sehr komplexen Summen, wird an dieser Stelle auf die Simulation verzichtet. Stattdessen kann die wahre Sprungrate durch den Vergleich zu der aus Gleichung 7.3 ermittelten Rate für Einzelereignisse angenähert werden. Dafür wurden die aus Gleichung 7.4 ermittelten fluenzabhängigen Raten ebenfalls in Abbildung 7.6 eingezeichnet (Dreiecke). Der Vergleich zeigt, daß beide Raten für Fluenzen $\geq$4.5 J/m^2 merklich voneinander abweichen. Die Abweichungen sind plausibel, da man bei der Annahme von Einzelereignissen Mehrfachsprünge vernachlässigt, also zu kleine Werte erhält. Die Annahme von Mehrfachsprüngen über eine feste Distanz von einem Gitterplatz hat zu große Werten zur Folge, da hier weitere Einzelsprünge vernachlässigt werden. Die tatsächliche Sprungrate liegt somit zwischen den ermittelten Werten. Im Folgenden wird deshalb mit einer mittleren Rate weiter gerechnet, die sich aus dem Mittelwert der Raten bei fester Fluenz ergibt.

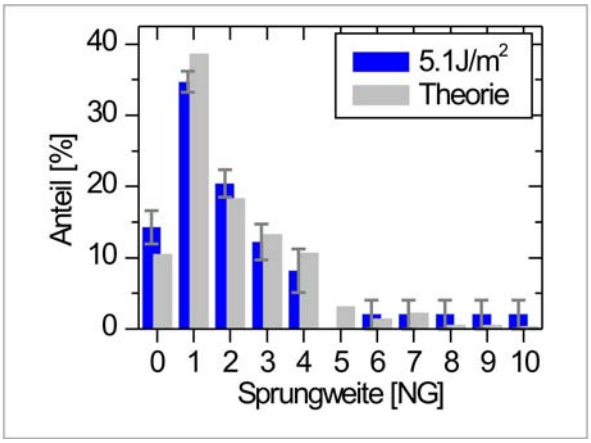


Abbildung 7.7: Vergleich einer tatsächlich beobachteten Sprungweitenverteilung mit der dazu theoretisch simulierten Verteilung für Einzelsprünge. x-Achse: Sprungweiten zu den nächsten Gitterplätzen (NG)

7.2.2 Modellierung der Diffusion

Für die Modellierung der ermittelten fluenzabhängigen Sprungrate aus Abbildung 7.8 werden mithilfe des 2TM für jede Fluenz die Transienten berechnet (Abschnitt 2.2). Daran wird dann mit Gleichung 2.21 die zeitliche Entwicklung der Adsorbattemperatur T_{ads} ermittelt. Die für die Diffusion relevante Schwingung ist die frustrierte Translation, deren Energie mit Heliumstreuung zu $h\nu$=4 meV ($\widehat{=}$46.5 K) ermittelt wurde [180]. Die Kopplungsgrößen sind ebenfalls bekannt und wurden mit zeitaufgelöster Infrarot-Spektroskopie bei ähnlichen Fluenzen wie hier ermittelt [45,46]. Aus der Frequenzverschiebung und Verbreiterung der angeregten CO-Streckschwingung wurde dort die zeitliche Entwicklung der Population der daran anharmonisch gekoppelten frustrierten Translation errechnet. Für die Kopplungsgrößen werden deshalb die dort bestimmten η_{ph}=280 GHz (τ_{ph}=3.67 ps) und $\eta_{el}(T_{el})$ aus Gleichung 2.22 (S. 18) mit η_{el}^0=25 GHz (τ_{el}^0=40 ps) verwendet. Mit Gleichung 2.26 kann dann durch Anpassung der Versuchsfrequenz $\nu_{attempt}$ und der Diffusionenergie E_d die Sprungrate pro Laserpuls modelliert werden. Allerdings läßt sich die Fluenzabhängigkeit aus Abbildung 7.8 damit nicht modellieren. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Integranden steigt die modellierte Fluenz sehr viel schneller als die experimentell ermittelte Fluenz ($\leq$4 J/m^2). Auch physikalisch sinnvolle Änderungen der Kopplungskonstanten ändern daran nichts.
Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, können auch nichtthermische Elektronen zur Reaktion führen. Durch die Verwendung von Photonen mit $h\nu$=3.1 eV kann das $2\pi^\star$-Orbital des CO-Moleküls effizient populiert werden. Durch anharmonische Kopplung der dadurch angeregten Schwingung kann die frustrierte Translation angeregt und somit die Diffusion getrieben werden. Dieser Einelektronen-Prozess führt dann zu einer linearen Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der Fluenz. Wird nun in Abbildung 7.8 eine durch die ersten beiden Sprungraten repräsentierte Gerade gelegt, kann ein solcher Anregungspfad in erster Näherung modelliert werden. Ein exakter Ansatz könnte eine durch den Laserpuls direkt erzeugte Verteilung der direkt angeregten Adsorbatschwingung sein, die dann anharmonisch zur frustrierten Translation koppelt. Allerdings hätte man dann weitere freie Parameter. Deshalb wird hier die einfache Näherung verwendet. Die mit elektronischer Reibung dann noch zu modellierende Fluenzabhängigkeit ergibt sich aus der Differenz der

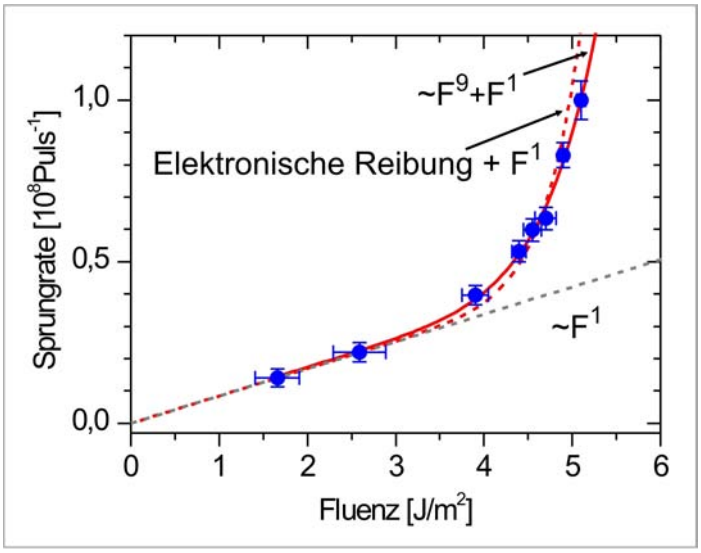


Abbildung 7.8: Modellierung der fluenzabhängigen mittleren Sprungrate. Mittlere Sprungrate pro Laserpuls (Kreise). Die Gerade verdeutlicht den Anregungspfad über nichtthermische Elektronen (F^1). Durchgezogene Kurve kennzeichnet den zusätzlichen nichtlinearen Anteil (F^9) der durch elektronische Reibung modelliert wurde (gestrichelte Kurve).

experimentell ermittelten und der durch die Gerade repräsentierten Fluenzen. Die Fluenzabhängigkeit läßt sich dann durch ein Potenzgesetz approximieren $Y \propto F^n$. Für n ergibt sich 9 ± 0.8 und damit eine stark nichtlineare Fluenzabhängigkeit (durchgezogene Kurve). Ähnlich hohe Werte wurden auch bei fs-Laser induzierter Diffusion von O/Pt(111) [6, 7] ermittelt. Ein erneuter Versuch der Modellierung mit elektronischer Reibung führt trotz der einfachen Näherung zu erstaunlich guter Übereinstimmung. Die Summe aus dem linearen und modellierten Anteil der Fluenzabhängigkeit ist in Abbildung 7.8 als gestrichelte Kurve dargestellt. Für die Versuchsfrequenz und die Diffusionsenergie ergeben sich aus der Modellierung folgende Werte:

$$\nu_{attempt} = 10^{12.6 \pm 0.25} s^{-1} \qquad \text{und} \qquad E_d = (96 \pm 3) meV.$$

Die Versuchsfrequenz liegt in dem für unabhängige Einzelereignisse erwarteten Bereich von 10^{12}-$10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$. Abbildung 7.9 vergleicht die zeitliche Entwicklung der Adsorbattemperatur T_{ads} und der Gittertemperatur T_{ph} für $5.1\,\mathrm{J/m^2}$ und zeigt die sich aus der Temperaturabhängigkeit ergebende zeitabhängige Diffusionsrate. Hier ist bereits gut zu erkennen, daß die Sprungrate nicht durch die Gittertemperatur bestimmt wird.
Die laserinduzierte Diffusion von CO/Cu(111) läßt sich damit durch zwei Anregungspfade beschreiben. Durch die direkte Anregung des $2\pi^\star$-Orbitals des CO durch nichtthermische Elektronen, die die Diffusion für $\leq 4\,\mathrm{J/m^2}$ dominiert und die Ankopplung an das Substrat durch elektronische Reibung, die zu einer stark nichtlinearen Fluenzabhängigkeit führt.

Im Anregungspfad über die elektronische Reibung lassen sich nun noch thermische und elektronische Prozesse diskutieren. Die Trennung von thermischen und elektronischen Pro-

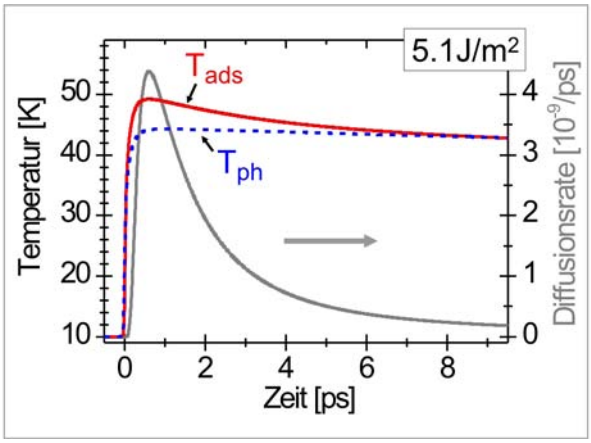


Abbildung 7.9: Transienten des Wärmebades von Phononen und Adsorbat (frustrierte Translation) sowie der zeitabhängigen Diffusionsrate bei der Anregung mit 5.1 J/m^2.

zesse geschieht üblicherweise mittels 2-Puls-Korrelationsexperimenten. Die im Vergleich zur Temperatur der Adsorbatschwingungen (46.5 K) wesentlich niedrigere Substrattemperatur im RTM (10 K) erlaubt noch eine andere Methode, die hier Anwendung findet. Dazu werden wieder die in Abbildung 7.2 gezeigten Transienten für die Maximalfluenz ohne Korrekturterm verwendet. Eine Abschätzung kann mithilfe der für die Laseranregung umgeformten Gleichung 2.26 der Reaktionsausbeute Y als Anzahl der Sprünge pro Puls erfolgen:

$$Y = \int \nu(t)dt = \nu_{attempt} \int e^{-E_d/kT_{ads}(t)}dt. \tag{7.5}$$

Dabei beschreibt ν(t) die Anzahl der Sprünge eines Moleküls pro Zeiteinheit bei fester Temperatur und ist wegen der sich zeitlich ändernden Adsorbattemperatur T_{ads} (frustierte Translation) ebenfalls zeitabhängig. $\nu_{attempt}$ ist die Versuchsfrequenz und liegt bei $\sim 10^{12}$-10^{13}s^{-1}. E_d ist die Diffusionsenergie. Diese wurde bereits zu (96±3) meV ermittelt und liegt auf anderen Cu-Oberflächen zwischen 97 (Cu(110)) und 140 meV (Cu(211)) [93,160]. Für die Abschätzung wird die Adsorbattemperatur der phononischen Temperatur T_{ph} gleichgesetzt. Für deren Zeitentwicklung wird die Transiente in Abbildung 7.2 von 0 bis 6 ns benutzt. Bei 5.1 J/m^2 absorbierter Fluenz ergibt sich eine Sprungrate von $\sim 6 \cdot 10^{-9}$ pro Puls, von der bereits die durch nichtthermische Elektronen induzierte Rate abgezogen wurde. Wäre die Diffusion nur durch die Temperatur des Gitters bestimmt, ergibt die Auswertung von Gleichung 7.5 eine viel zu kleine Diffusionsenergie von ∼85 meV. Mit der ermittelten Diffusionsenergie von 96 meV ergeben sich $3.3 \cdot 10^{-10}$ Sprünge pro Molekül und damit 6% der experimentell ermittelten. Benutzt man bei der Modellierung des 2TM den Korrekturterm, mit dem der ballistsiche Elektronentransport berücksichtigt wird, kommt man zu einer Diffusionsenergie von 77 meV und einer thermisch induzierten Rate von $\sim 2 \cdot 10^{-11}$. Der Anteil an thermisch induzierten Sprüngen kann damit auf <0.5% abgeschätzt werden. Damit wird auch die durch elektronische Reibung bestimmte Sprungrate fast ausschließlich elektronisch getrieben.

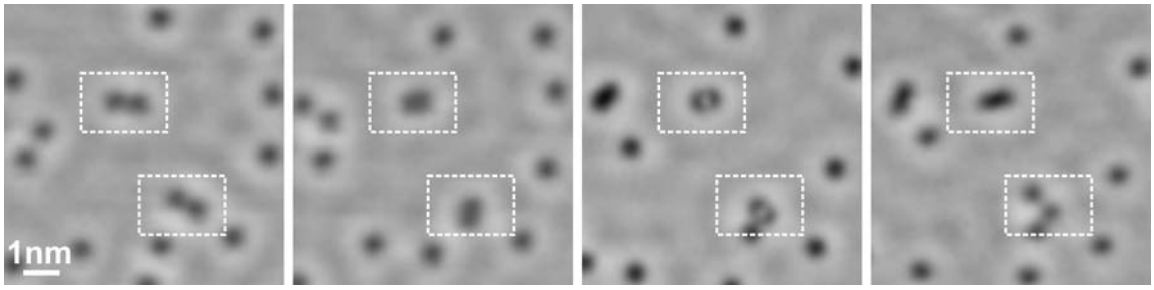


Abbildung 7.10: Bildung und Zerfall von CO-Dimeren durch fs-Laseranregung. Serie von Vorher-Nachher-Bildern. Boxen umranden zwei sich bildende und wieder zerfallende Dimere (0.24 V, 35 pA).

7.3 Dimerbildung und Desorption

Neben der Diffusion wurden laserinduzierte Dimerbildung und Desorption beobachtet, die im Folgenden diskutiert werden.

7.3.1 Dimerbildung

Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, adsorbieren CO-Moleküle bei Bedeckungen bis zu 0.33 ML und Temperaturen $\geq$15 K in einem Minimalabstand von $\sqrt{3}a$ (a=0.255 nm), sie sind dann auf zweitnächste Nachbarn des Cu-Substrates adsorbiert. Gleiches wurde auch hier nach Adsorption bei 20 K festgestellt (Abb. 7.1). Es finden sich keine Dimere (und Trimere). Nur durch Manipulation mit dem RTM war es bisher möglich, CO-Moleküle auf direkt benachbarte on-top Adsorptionsplätze zu bringen und somit diese Dimere (und Trimere) zu erzeugen [93, 156, 157]. Allerdings sind diese Dimere instabil und insbesondere auf Cu(211) ab 32 K nicht mehr erzeugbar. Da die Bindung der CO-Moleküle wegen der dichteren Packung auf Cu(111) wesentlich niedriger ist (2/3 von Cu(211) [151, 153]), zerfallen die Dimere bereits bei niedrigeren Temperaturen. Der Vergleich der für Einzelmoleküle ermittelten Diffusionenergie von $\sim$96 K (Abschnitt 7.2) mit der entlang dichtgepackter Reihen bei Cu(211) von $\sim$140 K [93] ergibt ebenfalls einen Faktor von 2/3. Daraus läßt sich eine Temperatur von $\geq$21 K abschätzen, ab der bei Cu(111) keine Dimere mehr stabil sind. Die Dimere werden somit eindeutig durch die fs-Laseranregung erzeugt. Abbildung 7.10 zeigt nochmal die Bildung und den Zerfall zweier Dimere im Verlauf einer Serie von Vorher-Nachher-Experimenten. Zwischen den einzelnen Bildern variiert die eingestrahlte Fluenz von 3.9-5.1 J/m^2. Die Bildung erfolgt aus den Positionen der zweitnächsten Nachbarn (Bild 2 nach Bild 3).
Auffällig ist generell, daß die Anregung der Moleküle in Ensembles sehr viel effizienter verläuft und dort oft große Sprünge beobachtet werden. Auf den für die Einzelmoleküldiffusion ausgewerteten Tunnelbildern haben sich nach insgesamt $1.5{\cdot}10^9$-Pulsen ungefähr 35 Dimere gebildet. Jedes fünfte Molekül ist dann in einem Dimer adsorbiert. Dabei wird beobachtet, daß der energetisch günstigste Abstand von $\sqrt{3}a$ Ausgangspunkt dieser Bildung ist. Trägt man den Anteil der Moleküle, die diesen Abstand einnehmen, gegen die

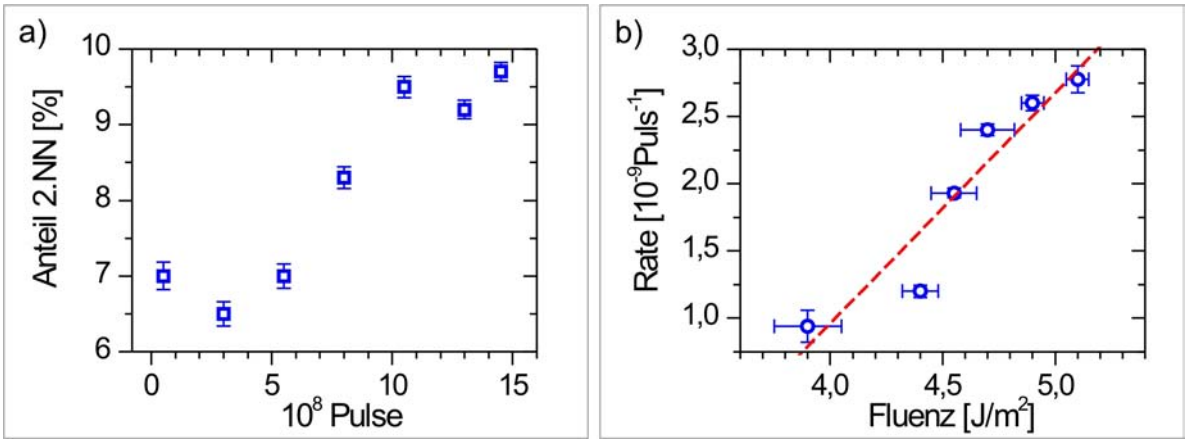


Abbildung 7.11: Bildung von dichteren Strukturen. a) Anteil an Abständen von $\sqrt{3}a$ im Laufe einer Anregungsserie. b) Rate der Dimerbildung in Abhähgigkeit der Fluenz.

Anzahl der Laserpulse auf, so zeigt sich ein eindeutiger Trend hin zu dichteren Strukturen (Abb. 7.11(a)), wie beispielweise die energetisch günstigste $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°-Überstruktur. Ähnliches wurde bereits mit RTM aus der Bildung von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°-Inseln beobachtet, die sich trotz kleiner Bedeckung (0.11 ML) bilden [155]. Daraus wurde auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen geschlossen, die zur Absenkung der Diffusionsenergie führt. Die gleichen Beobachtungen wurden auch bei der CO-Diffusion von Einzelmolekülen und Ensembles auf Cu(110) [160] und Cu(211) [93] gemacht. Die abgesenkten Diffusionsbarrieren in Molekülensembles führt somit für kleine Abstände (<1 nm) vermehrt zum Verdichten der Strukturen. Dem entgegen wirkt die repulsive Paarwechselwirkung, die sich bereits in der Gasphase zeigt. Dort beträgt der minimale Abstand zwischen CO-Molekülen 0.34 nm [181] und ist damit wesentlich größer als die Gitterkonstante von Cu(111) mit a=0.255 nm.
Auch für die Dimerbildung läßt sich der elektronische Anregungspfad bestimmen. In Abbildung 7.11 ist die Dimerbildung in Abhängigkeit von der absorbierten Fluenz gezeigt. Berücksichtigt wurden dabei alle Dimere, die durch die Anregung neu erzeugt wurden, bezogen auf die Moleküle, die vor der Anregung in einem Abstand von $\sqrt{3}a$ adsorbiert waren. Der Anteil der Dimere steigt linear mit der absorbierten Fluenz, was auf eine Einelektronenanregung durch nichtthermalisierte Elektronen schließen läßt. Über den weiteren Verlauf nach der Anregung kann ohne theoretische Betrachtungen keine genaue Aussage gemacht werden. Denkbar wäre eine Absenkung der Potentialbarriere zur Dimerbildung während der elektronischen Anregung, die ein Bewegen auf die andere Seite der Barriere ermöglicht. Die Relaxationszeit des angeregten $2\pi^\star$-Orbitals beträgt allerdings nur 0.8-5 fs [76]. Ein Heizen der frustrierten Translation infolge dieser kurzzeitgen elektronischen Anregung zur Überwindung der Diffusionsbarriere erscheint ebenso möglich. Allerdings ist der Einfluß des repulsiven Paarpotentials auf diese Barriere unbekannt.
Die Effizienz der Dimerbildung ist vergleichbar mit der Einzelmoleküldiffusion durch Anregung mit nichtthermalisierten Elektronen und liegt bei durchschnittlich einem Drittel der dort beobachteten Sprungrate pro Puls. Die weiten Sprünge in Molekülensembles

lassen auf eine starke repulsive Wechselwirkung schließen. Die Dimerbildung könnte demnach der erste Schritt der durch fs-Laseranregung induzierten Desorption von CO bei einer Bedeckung von $\geq 1/3$ ML sein [79]. Die Experimente zur fs-Laserdesorption wurden zwar bei $\sim$100 K durchgeführt, d. h. Dimere sind dann thermisch nicht stabil. Allerdings läßt sich die Zerfallsrate leicht abschätzen. Wie aus den Ergebnissen für Cu(211) bereits abgeschätzt, sind Dimere auf einer Zeitskala von RTM-Messungen ab 20 K nicht mehr stabil. Sie zerfallen also mit einer Rate von $\sim 1\,\mathrm{s}^{-1}$. Aus dem Verhältnis der Temperaturen erhält man damit eine Rate von $0.2\,\mathrm{ns}^{-1}$. Die elektronische Anregung und die daraus folgende Desorption laufen allerdings auf sehr viel kürzeren Zeitskalen bis zu einigen ps ab. Die Dimerbildung ist somit ein möglicher Zwischenzustand auf dem Weg zur Desorption. In [79] wird außerdem berichtet, daß für Bedeckungen $<1/3$ ML kaum noch Desorption zu beobachten war. Dies läßt sich mit der hier beobachteten Diffusion erklären, die bei kleiner Bedeckung als Konkurrenzprozess an Bedeutung gewinnt.

Die elektronisch induzierte Bildung von Dimeren trotz einer Energiebarriere läßt sich auch auf anderen Systeme anwenden. Allgemein ist sie ein unverzichtbarer Schritt einer chemischen Reaktion. Voraussetzung für den Ablauf einer chemischen Reaktion ist die Adsorption der Reaktanden auf direkt benachbarten Adsorptionsplätzen, was hier am Beispiel der CO-Dimerbildung erstmals visualisiert wird.

7.3.2 Desorption

Die beobachtete Desorption vom Rand der dichtgepackten CO-Insel in Abbildung 7.3 und 7.4 kann mit der niedrigen Fluenz der Laseranregung nicht erklärt werden, da die Schwingungsenergie der dafür relevanten Cu-O-Streckschwingung mit 42.8 meV [182] mehr als 10 mal höher liegt als die der frustrierten Translation und dafür die modellierte elektronische Anregung nicht ausreicht. Eine thermische Anregung kommt wegen der niedrigen erreichten Gitterenergien ebenfalls nicht in Frage. Ein mögliches Szenario ist die in Abschnitt 7.3.1 beschriebene Dimerbildung, über die in einem nächsten Schritt die Desorption ablaufen kann. Wahrscheinlicher ist allerdings der Einfluß der direkt benachbarten Cu-Stufenkante. Diese Inhomogenität kann zu einer Feldverstärkung des anregenden Laserfeldes im Umkreis weniger Nanometer führen, die je nach Material und Form der Inhomogenität mehrere Größenordnungen betragen kann [183].
Die hier beobachtete Desorption bestätigt die in Abschnitt 2.3 motivierte Adsorbatplatzabhängigkeit von Oberflächenreaktionen, die somit in dieser Arbeit auf atomarer Längenskala erstmals mit der Kombination von RTM und fs-Laser-Anregung untersucht werden konnte.

7.4 Zusammenfassung

Durch fs-Laserpulse induzierte Oberflächenprozesse sind in dieser Arbeit am Beispiel CO/Cu(111) erstmals mit dem RTM quantitativ untersucht worden. Bei Fluenzen von

1.6 J/m^2 bis 5.1 J/m^2 wurden Diffusion, Dimerbildung und Desorption beobachtet. Im Vergleich zu den ersten ortsaufgelösten Messungen fs-Laserinduzierter Oberflächenprozesse von Bartels et al. [8] gelingt es hier eindeutige Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Transfermechanismen zu ziehen.
Aus der Fluenzabhängigkeit konnten für die Diffusion von Einzelmolekülen zwei Anregungspfade gefunden werden. Der eine, dominant bis $\sim$4 J/m^2, ist die elektronische Anregung des $2\pi^\star$-Orbitals des CO mit nicht-thermalisierten Elektronen. Relaxation und anharmonische Kopplung zur frustrierten Translation führen schließlich zur Diffusion. Der andere wurde mit elektronischer Reibung modelliert. Es ergibt sich eine Diffusionsenergie von (96$\pm$3) K und eine Versuchsfrequenz von $10^{12.6\pm0.25}\,\mathrm{s}^{-1}$. Auch dieser Anregungspfad wird hauptsächlich durch elektronische Anregung bestimmt.
Die effiziente Erzeugung von Dimeren wurde trotz der repulsiven Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen beobachtet. Damit gelingt es, einen essentiellen Schritt einer fs-Laser induzierten chemischen Reaktion zu visualisieren, nämlich die Adsorption der Reaktanden auf direkt benachbarte Adsorptionsplätze. Die Dimererzeugung kann ebenfalls auf eine Anregung mit nicht-thermalisierten Elektronen zurückgeführt werden.
Für die Desorption von den Rändern einer dichtgepackten CO-Insel kommt lokale Feldverstärkung an einer direkt benachbarten Cu-Stufenkante als Ursache in Frage. Somit ist es zum ersten Mal gelungen, eine Adsorbatplatzabhängigkeit eines fs-laserinduzierten Oberflächenprozesses direkt abzubilden.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Kombination aus Tieftemperatur-RTM und fs-Lasersystem zur quantitativen Untersuchung von fs-laserangeregten Oberflächenprozessen konzipiert und aufgebaut. Besonderes Augenmerk lag dabei auf einer stabilen reproduzierbaren Lasereinkopplung bei gleichzeitig hoher Auflösung des RTM. Am Beispiel CO/Cu(111) wurde die Leistungsfähigkeit dieser neuartigen Verbindung demonstriert. Die Anregung mit fs-Laserpulsen bis 1.7 nJ Pulsenergie führt zur Diffusion, Dimerbildung und Desorption von CO-Molekülen (Abb. 7.4, S. 111). Aus der Fluenzabhängigkeit der Reaktionsraten sind Anregungspfade für die Einzelmoleküldiffusion und die Bildung von thermisch instabilen Dimeren ermittelt worden. Beide Prozesse sind vorwiegend durch Elektronen getrieben. Bei der Diffusion ergeben sich zwei Anteile. Der eine ist die Anregung über nichtthermalisierte Elektronen und bis $4\,\mathrm{J/m^2}$ dominant. Für Fluenzen $\geq 4.5\,\mathrm{J/m^2}$ dominiert hingegen die Anregung, die über elektronische Reibung mit einer starken nichtlinearen Fluenzabhängigkeit beschrieben wurde. Aus der Modellierung wurde eine Versuchsfrequenz von $10^{12.6\pm0.3}\,\mathrm{s^{-1}}$ und eine Diffusionsenergie von $(96\pm3)\,\mathrm{meV}$ ermittelt (Abb. 7.8, S. 117). Am Beispiel der Dimerbildung, die durch Einelektronenprozesse bestimmt wird, ist in dieser Arbeit ein essentiell wichtiger Schritt einer chemischen Reaktion demonstriert worden, nämlich die Adsorption von Reaktionspartnern auf direkt benachbarten Gitterplätzen (Abb. 7.10, S. 119). Eine Adsorbatplatzabhängigkeit einer fs-laserinduzierten Oberflächenreaktion zeigt sich zum ersten Mal direkt bei der Desorption vom Rand einer dichtgepackten CO-Insel.
Durch die hohe Stabilität des RTM bis in den Bereich von $<1\,\mathrm{pA}$ Tunnelstrom ist der Übergang von amorphem zu kristallinen Eis auf Cu(111) umfassend untersucht worden. Bei 88 K adsorbieren dreidimensionale amorphe Cluster, die bei 2 BL Bedeckung bereits 1.8 nm hoch sind (Abb. 5.1, S. 69). Durch schrittweises Heizen dieser Strukturen bis zur Desorption bei 147 K wurden die verschiedenen Zwischenphasen untersucht. So ist erstmals die Phase Amorphous Solid Water (ASW)(Abb. 5.8, S. 75) und die vertikal relaxierte Eisdoppellage (Abb. 5.9, S. 77) im Realraum abgebildet worden. Auf der Unterlage von zwei kompletten Eisdoppellagen stabilisieren sich im Verlauf der einzelnen Heizschritte kristalline Strukturen, deren molekulare Anordnung exakt bestimmt wurde. Angefangen mit einfachen, periodischen Überstrukturen wurde eine Facettierung der Eisoberfläche (Abb. 5.13, S. 81) und die Bildung dreiseitiger Pyramidenstümpfe beobachtet (Abb. 5.17, S. 86). Dies ist insofern interessant, da sich die meisten theoretischen Betrachtungen aufgrund mangelnder experimenteller Daten auf die geschlossene Doppellage beziehen. Die thermodynamisch stabilste Form sind 2.5 nm hohe Nanokristallite, die sich am Beginn der

Desorption bilden (Abb. 5.7, S. 74).
Durch elektroneninduzierte Manipulation konnten Wassermoleküle in Eisclustern dissoziiert werden (Abb. 6.1, S. 97). Dabei ist es gelungen, zwei Prozesse zu separieren (Abb. 6.7, S. 104): Der erste ist die Dissoziation einzelner Wassermoleküle an der Clusteroberfläche durch Elektronenanlagerung. Der zweite ist die Dissoziation an der Grenzfläche zwischen dissoziierten und kristallinen Bereichen, der ebenfalls über die Injektion von Elektronen ins Leitungsband vermittelt wird. Für die Unterkante der Leitungsbänder von Eis wurde dabei $\sim$2.93 eV und für die der dissoziierten Bereiche $\sim$2.6 eV ermittelt. Systeme, die durch direkte Anlagerung von Elektronen in Molekülorbitale manipuliert werden können, sind der Schlüssel beim Vergleich der Anregungen über Elektronen aus der Tunnelspitze und über fs-laserangeregte Elektronen aus dem Substrat.

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit realisierte Apparatur vereint somit die Faszination, fs-laserinduzierte Oberflächenreaktionen im Realraum auf atomarer Skala zu verfolgen und zu verstehen, mit der Möglichkeit Molekül-Metall-Systemen zu untersuchen, die aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber den allermeisten Oberflächenmethoden bisher nicht experimentell zugänglich waren.

Die erfolgreiche Umsetzung der ortsaufgelösten Untersuchung von fs-laserinduzierten Oberflächenprozessen eröffnet für die Zukunft auch den Weg zu zeitaufgelösten Messungen. Durch den Aufbau eines 2-Puls-Korrelationsexperimentes, kann dann nicht nur die fluenzabhängige Reaktionsausbeute sondern auch die Dynamik der einzelnen Prozesse studiert werden. Dies wird den Einblick in eine Vielzahl von Metall-Molekül-Systemen erlauben. Zur Verkürzung der Dauer eines Vorher-Nachher-Experimentes und den Ausschluß sämtlicher Spitzeneffekte ist dann allerdings die Implementierung eines zusätzlichen Piezos im RTM-Kopf erforderlich. Dieser nicht unerhebliche Umbau wird im Rahmen der Doktorarbeit von Heiko Gawronski durchgeführt werden.
Um über die Abbildung hinaus auch direkte dI/dU- bzw. d^2I/dU^2-Spektroskopie an hochempfindlichen Systemen durchführen zu können, ist der Einsatz eines noch rauschärmeren Vorverstärkers unverzichtbar. Eine derzeit laufende Entwicklung der Firma *FEMTO* könnte dies ermöglichen.

Anhang A

Ergänzungen

A.1 Erzeugung kurzer Pulse und Frequenzvervielfachung

Im Folgenden wird auf die für die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse wichtigen Aspekte eingegangen und das Prinzip der Frequenzvervielfachung erklärt.

Erzeugung kurzer Pulse im Laseroszillator

Im Laserresonator der Länge L werden über das gesamte Verstärkungsspektrum des Lasermediums mit Brechungsindex n stehende longitudinale Resonatormoden der Wellenlängen $\lambda = 2nL/i (i = 1, 2, \ldots, n)$ ausgebildet. Zwischen diesen Moden gibt es zunächst keinerlei Phasen -und Amplitudenbeziehung. Erzwingt man allerdings eine feste Phasenbeziehung, so überlagern sich die Moden konstruktiv, sie koppeln. Die zeitliche Breite des entstehenden Pulses ist dann umgekehrt proportional zur Breite des modengekoppelten Spektrums. Zum Erreichen dieser Überlagerung wird beim hier verwendeten Oszillator *scientific XL* der optische Kerr-Effekt ausgenutzt, man spricht dann von Kerr-Lens-Modelocking. Als Kerr-Effekt wird dabei die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindexes n bezeichnet, wie sie bei hohen Intensitäten I im Ti:Sa auftritt,

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(\omega, t). \tag{A.1}$$

Die Intensitätsunterschiede über das räumlichen Strahlprofil führen so zur Ausbildung einer räumliche Brechungsindexverteilung, deren Wirkung mit der einer Linse vergleichbar ist. Diese sogenannte Kerr-Linse führt zu einer Verengung des Strahlprofils (Selbstfokussierung). Zusätzlich ist der Brechungsindex über die Intensität des Laserpulses zeitabhängig. Die zeitlichen Pulsflanken werden weniger stark gebrochen als die Pulsspitze mit höherer Intensität. Durch Einbringen einer Blende in den Resonator (an einer dafür geeigneten Stelle) lassen sich die zeitlichen Pulsflanken niederer Energie ausblenden. Der Puls wird dadurch bei jedem Umlauf im Resonator kürzer bis sich ein Gleichgewicht zwischen Pulsverkürzung (im Frequenzbild die Erzeugung und Vernichtung zusätzlicher gekoppelter

Moden durch Selbstphasenmodulation), Dispersionsverbreiterung und Verstärkungsbegrenzung des Lasermediums einstellt.
Das Starten der Modenkopplung erfolgt durch eine äußere Störung des im kontinuierlichen Modus laufenden Laserresonators und wird beim *scientific XL* durch einen beweglichen Schlitten, auf dem einer der Resonatorspiegel montiert ist, erzeugt.

Frequenzvervielfachung

Bei der Erzeugung von frequenzverdoppelten Pulse wird der nichtlineare Anteil der dielektrischen Suszeptibilität χ des mit dem Laserlicht wechselwirkenden Mediums ausgenutzt. Dieser wird relevant, wenn die elektrischen Feldstärken des Lichtes im Medium vergleichbar mit den lokalen Feldern (Kristallfeldern) werden. Zu der bei niedrigen Feldstärken harmonischen Elektronenbewegung in der Frequenz der Anregung kommen nun anharmonische Anteile, denen durch eine Feldstärkeabhängigkeit von $\chi(E)$ Rechnung getragen wird. Verdeutlichen läßt sich dies, wenn man die makroskopische Polarisation P in eine Reihe entwickelt

$$P(E) = \epsilon_0 \chi(E) E = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \ldots, \tag{A.2}$$

mit ϵ_0 der Elektrischen Feldkonstante. Die $\chi^{(1)}$ sind dabei nichtlineare Suszeptibilitäten n-ter Ordnung und Tensoren (n+1)-ter Stufe, E und P zeitabhängige Vektoren. Setzt man nun als anregendes Feld E zum Beispiel eine einfache Kosinusschwingung $E = Acos(\omega t)$ ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} A cos(\omega t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} A^2 cos^2(\omega t)\right] \\ &= \frac{\epsilon_0}{2} \chi^{(2)} A^2 + \epsilon_0 \chi^{(1)} A cos(\omega t) + \frac{\epsilon_0}{2} \chi^{(2)} A^2 cos(2\omega t) \\ &= P^{(0)}(0) + P^{(1)}_{\omega}(t) + P^{(2)}_{2\omega}(t). \end{aligned} \tag{A.3}$$

Neben einem Beitrag von der fundamentalen anregenden Frequenz enthält die Polarisation nun noch einen konstanten Anteil und einen Anteil bei der doppelten Frequenz der fundamentalen, der gerade vom Quadrat der elektrischen Feldstärke abhängt. Vom Kristall wird somit Licht der anregenden und der doppelten anregenden Frequenz abgestrahlt. Eine effiziente Umwandlung der eingestrahlten in die verdoppelte Frequenz setzt eine über einen längeren Weg gleiche Phase voraus, die Brechungsindizes müssen entlang einer ausgezeichneten Richtung im Kristall gleich sein. Diese Bedingung, die sogenannte Phasenanpassung, wird für ausgezeichnete Richtungen in doppelbrechenden Kristallen erfüllt, in denen dann die Fundamentale als ordentlicher und die Verdoppelte als außerordentlicher Strahl mit gleichen Brechungsindizes propagieren. Ein für diesen Prozess geeignetes Material ($\chi^{(2)} \neq 0$) ist das oft verwendete BBO ($\beta - Bariumborat$), das auch in der hier benutzten Einheit Verwendung findet. Mischt man die Fundamentale mit der frequenzverdoppelten Welle in einem weiteren dafür geeigneten Kristall (LBO - *Lithium-Triborat*) so kommt es dort wegen $\chi^{(2)} \neq 0$ unter geeigneter Phasenanpasssung zur Erzeugung der Summenfrequenz, nicht ganz korrekt als Frequenzverdreifachung bezeichnet. Die sich ergebenden Wellenlängen liegen bei 800 nm (1.55 eV Photonenenergie) für die fundamentale

Strahlung, 400 nm (3.1 eV) frequenzverdoppelt und 266nm(4.66 eV) frequenzverdreifacht.

A.2 Herleitung der Sprungrate für Einzelsprünge

In Abschnitt 7.2.1 wird eine Formel für die Ermittlung der Sprungrate verwendet, die von einem Ansatz für thermische Diffusion ausgeht [176]. Dabei wird die Sprungrate pro Zeit bei einer festen Temperatur durch die Rate pro Laserpuls ν_{puls} bei einer festen Fluenz ersetzt. Nach n Laserpulsen hat das Adsobat im Mittel $\overline{N}$ Einzelsprünge gemacht. In einer Dimension hat es dann durchschnittlich $\overline{N}/2$ Einzelsprünge in jede Richtung zurückgelegt. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Adsorbat k Sprünge in eine Richtung macht, wird durch die Poisson-Verteilung beschrieben:

$$P_k = \frac{e^{-(\overline{N}/2)}(\overline{N}/2)^k}{k!}. \tag{A.4}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Adsorbat m Sprünge mehr in die eine Richtung als in die andere Richtung gemacht hat, ergibt sich dann unabhängig von der Reihenfolge zu:

$$P_m = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{e^{-(\overline{N}/2)}(\overline{N}/2)^{i+m}}{(i+m)!} \cdot \frac{e^{-(\overline{/}2)}(\overline{N}/2)^i}{i!} = e^{-\overline{N}} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\overline{N}/2)^{2i+m}}{(i+m)!} = e^{-\overline{N}} \cdot I_m\left(\overline{N}\right), \tag{A.5}$$

mit I_m der modifizierten Besselfuntkion erster Art und m. Ordnung. Diese Wahrscheinlichkeit gilt für beide Richtungen. Damit beide Richtungen gleichzeitig beschrieben werden, kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit $|m|$ statt m einsetzt werden. Für große $\overline{N}$ kann die Wahrscheinlichkeit dann mit einer Gaußverteilung beschrieben werden. Da $\overline{N}$ bei der hier vorgestellten laserinduzierten Diffusion von Vorher- zu Nachher-Bild allerdings nur wenige Sprünge umfaßt, wird Gleichung A.5 weiterbenutzt und auf hexagonale Gitter erweitert. Dazu werden die drei Symmetrierichtungen zunächst als unbhängig voneinander betrachtet. Für jede der Richtungen gilt somit Gleichung A.5 mit der Erweiterung auf negative Werte. Da man aber auf unterschiedlichem Weg, durch nacheinander Bewegen entlang der drei Symmetrierichtungen zu gleichen Plätzen gelangen kann, muß über alle diese unterschiedlichen Möglichkeiten summiert werden. Außerdem kommt die Möglichkeit hinzu, daß das Adsorbat im Kreis diffundiert. Das entspricht der Bewegung mit der gleichen Anzahl von Schritten in allen drei Richtungen. Die Reihenfolge der Einzelschritte spielt wieder keine Rolle und durch Summierung über alle Bewegungen mit gleicher Schrittzahl in alle drei Richtungen wird jede mögliche dieser redundanten Bewegung erfaßt. Seien m,n,o die ganzzahligen Sprungweiten bezüglich des Ursprungs in alle drei Richtungen, dann ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit nach n Laserpulsen ein Adsorbat am Platz mno zu finden:

$$P_{mno} = e^{-\overline{N}} \cdot \sum_{i=-\infty}^{\infty} I_{|m+i|}(\overline{N}/3) \cdot I_{|n+i|}(\overline{N}/3) \cdot I_{|o+i|}(\overline{N}/3) \tag{A.6}$$

Für die Bezeichnung eines Gitterplatzes vom Ursprung sind nur zwei Variablen notwendig. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird deshalb $o = 0$ gesetzt. Mit Hilfe dieser Formel wird dann die für die laserinduzierte Diffusion von CO/Cu(111) bestimmte Sprungweitenverteilung simuliert und so die Sprungrate bestimmt.

Literaturverzeichnis

[1] W. Ho, J. Phys. Chem. **100**, 13050 (1996).

[2] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer und K.-H-Rieder, Phys. Rev. Lett. **85**, 2777 (2000).

[3] W. Ho und F. M. Zimmermann, Surf. Sci. Rep. **22**, 127 (1995).

[4] *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*, *Advanced series in physical chemistry Vol.5*, Hrsg. L. Dai und W. Ho (World Scientific Publishing Co., Singapore, River Edge, London, 1995).

[5] E. Hasselbrink, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97**, 1692 (1993).

[6] K. Stépán, J. Güdde und U. Höfer, Phys. Rev. Lett. **94**, 236103 (2005).

[7] K. Stépán, M. Dürr, J. Güdde und U. Höfer, 2005, eingereicht bei Sur. Sci.

[8] L. Bartels, F. Wang, D. Möller, E. Knoesel und T. F. Heinz, Science **305**, 648 (2004).

[9] M. A. Henderson, Surf. Sci. Rep. **46**, 1 (2002).

[10] J. J. Cerda, A. Michalides, M. Bocquet, P. Feibelman, T. Mitsui, M. Rose, E. Fomine und M. Salmeron, Phys. Rev. Lett. **93**, 6101 (2004).

[11] M. Morgenstern, T. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **77**, 703 (1996).

[12] K. Morgenstern und K.-H. Rieder, Chem. Phys. Lett. **358**, 250 (2002).

[13] K. Morgenstern und K.-H. Rieder, J. Chem. Phys. **116**, 5746 (2002).

[14] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, New York, 1993).

[15] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).

[16] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).

[17] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).

[18] C. J. Chen, Scanning Microscopy **7**, 793 (1993).

[19] P. Sautet und C. Joachim, Phys. Rev. B **38**, 12238 (1988).

[20] P. Sautet und C. Joachim, Chem. Phys. Lett. **185**, 23 (1991).

[21] J. Nieminen, E. Niemi und K.-H. Rieder, Surf. Sci. Lett. **552**, 47 (2004).

[22] J. Nieminen, S. Lahti, S. Paavilainen und K. Morgenstern, Phys. Rev. B **66**, 165421 (2003).

[23] E. Niemi und J. Nieminen, Chem. Phys. Lett. **397**, 200 (2004).

[24] K. Morgenstern und J. Nieminen, J. Chem. Phys. **120**, 10786 (2004).

[25] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, Rev. Sci. Instrum. **70**, 137 (1999).

[26] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, Science **279**, 1907 (1998).

[27] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson und B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **78**, 4410 (1997).

[28] Y. Kim, T. Komeda und M. Kawai, Phys. Rev. Lett. **89**, 126104 (2002).

[29] Y. Kim, T. Komeda, M. Kawai, P. N. J. Persson und H. Ueba, Science **295**, 2055 (2002).

[30] Y. Kim, T. Komeda und M. Kawai, Surf. Sci. **502**, 12 (2002).

[31] J. I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad und H.-P. Rust, Nature **423**, 525 (2003).

[32] H. Ueba, Surf. Rev. Lett. **10**, 771 (2003).

[33] J. A. Misewich, T. F. Heinz und D. M. Newns, Phys. Rev. Lett. **68**, 3737 (1992).

[34] P. A. Redhead, Can. J. Phys. **42**, 886 (1964).

[35] D. Menzel und R. Gomer, J. Chem. Phys. **11**, 3311 (1964).

[36] P. R. Antoniewicz, Phys. Rev. B **21**, 3811 (1980).

[37] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek und G. Simon, Phys. Rev. B **65**, 214303 (2002).

[38] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom und J. Bokor, Phys. Rev. B **46**, 13592 (1992).

[39] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom und J. Bokor, Phys. Rev. Lett. **68**, 2834 (1992).

[40] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik und A. Lagendijk, Phys. Rev. B **45**, 5079 (1992).

[41] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik und A. Lagendijk, Phys. Rev. B **51**, 11433 (1995).

[42] N. D. Fatti, R. Bouffanais, F. Vallee und C. Flytzanis, Phys. Rev. Lett. **81**, 922 (1998).

[43] N. D. Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos und F. Vallee, Phys. Rev. B **61**, 16956 (2000).

[44] M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl und M. Wolf, Appl. Phys. A **00**, 1 (2003).

[45] J. P. Culver, M. Li, R. M. Hochstrasser und A. G. Yodh, Surf. Sci. **368**, 9 (1996).

[46] J. P. Culver, M. Li, Z.-J. Sun, R. M. Hochstrasser und A. G. Yodh, Chem. Phys. **205**, 159 (1996).

[47] E. Knoesel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf und G. Ertl, Surf. Sci. **368**, 76 (1996).

[48] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **76**, 535 (1996).

[49] E. Knoesel, A. Hotzel und M. Wolf, Phys. Rev. B **57**, 12812 (1998).

[50] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz und L. V. Tanatarov, Sov. Phys. JETP **4**, 173 (1957).

[51] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich und T. L. Perelman, Sov. Phys. JETP **39**, 375 (1974).

[52] B. Allen, Phys. Rev. Lett. **59**, 1460 (1987).

[53] S. I. Anisimov und B. Rethfeld, Proc. SPIE **3093**, 192 (1996).

[54] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, New York, 1986).

[55] X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee und M. C. Downer, Phys. Rev. B **50**, 8016 (1994).

[56] H. Ibach und H. Lüth, *Solid State Physics* (Springer Verlag, Berlin, 1995).

[57] R. Berman, *Thermal Conduction in Solids* (Oxford University Press, Oxford, 1976).

[58] J. H. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, Oxford, 1960).

[59] G. Grimvall, *The Electron-Phonon-Interaction in Metals* (North-Holland, Amsterdam, 1981).

[60] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory* (Springer Verlag, Berlin, 1996).

[61] T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G. O. Smith, C. Suarez und W. E. Bron, Phys. Rev. B **48**, 15488 (1993).

[62] J. Hohlfeld, J. G. Müller, S.-S. Wellershof und E. Matthias, Appl. Phys. B **64**, 387 (1997).

[63] M. Aeschlimann, M. Bauer und S. Pawlik, J. Chem. Phys. **205**, 127 (1996).

[64] F. Budde, T. F. Heinz, A. Kalamarides, M. M. Loy und J. A. Misewich, Surf. Sci. **283**, 143 (1993).

[65] D. M. Newns, T. F. Heinz und J. A. Misewich, Progress in Theoretical Physics Supplement **106**, 411 (1991).

[66] M. Head-Gordon und J. Tully, J. Chem. Phys. **103**, 10137 (1995).

[67] M. Brandbyge, P. Hedegard, T. F. Heinz, J. A. Misewich und D. M. Newns, Phys. Rev. B **52**, 6042 (1995).

[68] C. Springer und M. Head-Gordon, Chem. Phys. **205**, 73 (1996).

[69] B. N. J. Persson und M. Persson, Solid State Commun. **36**, 175 (1980).

[70] B. B. J. Persson und R. Ryberg, Phys. Rev. Lett. **54**, 2119 (1985).

[71] T. A. Germer, J. C. Stephenson, E. J. Heilweil und R. R. Cavanagh, J. Chem. Phys. **101**, 2521 (1994).

[72] R. Gomer, Rep. Prog. Phys. **53**, 917 (1990).

[73] D. G. Busch und W. Ho, Phys. Rev. Lett. **77**, 1338 (1996).

[74] S. Deliwala, R. J. Finlay, J. R. Goldman, T. H. Her, W. D. Miether und E. Mazur, Chem. Phys. Lett. **242**, 617 (1995).

[75] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel und D. Velic, Phys. Rev. B **59**, 5926 (1999).

[76] L. Bartels, G. M. and. K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel und M. Wolf, Phys. Rev. Lett. **80**, 2004 (1998).

[77] L. Bartels, M. Wolf und G. M. and. K.-H. Rieder, Chem. Phys. Lett. **291**, 573 (1998).

[78] M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf und G. Ertl, Science **285**, 1042 (1999).

[79] J. . Prybyla, H. W. K. Tom und G. D. Aumiller, Phys. Rev. Lett. **68**, 503 (1992).

[80] F.-J. Kao, D. G. Busch, D. Cohen, D. Gomes da Costa und W. Ho, Phys. Rev. Lett. **71**, 2094 (1993).

[81] J. A. Misewich, A. Kalamarides, T. F. Heinz und U. H. und M. M. Loy, J. Chem. Phys. **100**, 736 (1994).

[82] L. M. Struck, L. J. Richter, S. A. Buntin, R. R. Cavanagh und J. C. Stephenson, Phys. Rev. Lett. **77**, 4576 (1996).

[83] F. Budde, T. F. Heinz, M. M. Loy, J. A. Misewich, F. de Rougement und H. Zacharias, Phys. Rev. Lett. **66**, 3024 (1991).

[84] F.-J. Kao, D. G. Busch, D. Cohen, D. Gomes da Costa und W. Ho, Phys. Rev. Lett. **70**, 4098 (1993).

[85] D. N. Denzler, C. Hess, R. Dudek, S. Wagner, C. Frischkorn und M. Wolf, Phys. Rev. Lett. **91**, 226102 (2003).

[86] T.-H. Her, R. Finlay, C. Wu und E. Mazur, J. Chem. Phys. **108**, 8595 (1998).

[87] G. Eichorn, M. Richter, K. Al-Shamery und H. Zacharias, Chem. Phys. Lett. **289**, 367 (1998).

[88] S. Grafström, J. Appl. Phys. **91**, 1717 (2002).

[89] M. Raschke, Max-Born-Institut Berlin, 2004, persönliche Mitteilung.

[90] R. Esteban, R. Vogelgesang und K. Kern, o 47.1, DPG Früjahrstagung Berlin, 2005.

[91] V. Gerstner, A. Thon und W. Pfeiffer, J. Appl. Phys. **87**, 2574 (2000).

[92] S. Grafström, P. Schuller, J. Kowalski und R. Neumann, J. Appl. Phys. **83**, 3453 (1998).

[93] S. Zöphel, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2000.

[94] K. F. Braun, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2001.

[95] K. Schaeffer, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 1997.

[96] H. Gawronski, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2003.

[97] J. Henzl, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2005.

[98] K. Besocke, Surf. Sci. **181**, 145 (1987).

[99] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke und M. Teske, Rev. Sci. Instrum. **60**, 1200 (1989).

[100] G. Meyer, Rev. Sci. Instrum. **67**, 2960 (1996).

[101] S. Behler, M. K. Rose, D. F. Ogletree und M. Salmeron, Rev. Sci. Instrum. **68**, 124 (1997).

[102] P. F. Moulton, Proceedings of the IEEE **80**, 348 (1992).

[103] P. M. W. French, Rep. Prog. Phys. **58**, 169 (1995).

[104] J. Repp, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2002.

[105] J. B. Ibe, P. P. Bey, Jr., S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian und R. J. Colton, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3570 (1990).

[106] V. Simic-Milosevic, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2005.

[107] W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).

[108] F. Forstmann, Z. Physik **235**, 69 (1970).

[109] A. Hotzel, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 1999.

[110] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler, Nature **363**, 524 (1993).

[111] Y. Hasegawa und P. Avouris, Phys. Rev. Lett. **71**, 1071 (1993).

[112] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC-Press, Boca Raton, 1999).

[113] R. Ludwig, Angew. Chem. Intl. Ed. **40**, 1808 (2001).

[114] P. A. Thiel und T. E. Madey, Surf. Sci. Rep. **7**, 211 (1987).

[115] W. L. Jorgensen und L. Salem, *The Organic Chemists Book of Orbitals* (Academic Press, New York, 1973).

[116] A. Nilsson, H. Ogasawara, M. Cavalleri, D. Nordlund, M. Nyberg, P. Wernet und L. G. M. Petterson, J. Chem. Phys. **122**, 154505 (2005).

[117] S. Myneni, Y. Luo, Å. Näslund und M. Cavalleri, J. Phys.: Condens. Matter L **14**, 213 (2002).

[118] M. Cavalleri, H. Ogasawara, L. G. M. Petterson und A. Nilsson, Chem. Phys. Lett. **364**, 363 (2002).

[119] T. Goulet, A. Bernas, C. Ferradini und J.-P. Jay-Gerin, Chem. Phys. Lett. **170**, 492 (1990).

[120] A. Bernas, C. Ferradini und J.-P. Jay-Gerin, Chem. Phys. **222**, 151 (1997).

[121] V. F. Petrenko und R. W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, New York, 1999).

[122] J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper und D. T. Bowron, Phys. Rev. Lett. **88**, 225503 (2002).

[123] R. S. Smith, Z. Dohnalek, G. A. Kimmel, K. P. Stevenson und B. D. Kay, Chem. Phys. **258**, 291 (2000).

[124] R. Souda, Phys. Rev. Lett. **93**, 235502 (2004).

[125] M. Fisher und J. P. Devlin, J. Phys. Chem. **99**, 11584 (1995).

[126] Y. P. Handa und D. D. Klug, J. Phys. Chem. **92**, 3323 (1988).

[127] G. P. Johari, A. Hallbrucker und E. Mayer, Nature **330**, 552 (1987).

[128] R. S. Smith und B. D. Kay, Nature **398**, 788 (1999).

[129] F. E. Livingston, J. A. Smith und S. M. George, J. Phys. Chem. A **106**, 6309 (2002).

[130] R. S. Smith und B. D. Kay, Surf. Rev. Lett. **4**, 781 (1997).

[131] H. P. Bonzel, C. P. Helms und S. Kelemen, Phys. Rev. Lett. **35**, 1237 (1975).

[132] G. Broden, G. Pirug und H. P. Bonzel, Surf. Sci. **72**, 45 (1978).

[133] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).

[134] J. D. Beranl und R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).

[135] A. Michaelides, A. Alavi und D. A. King, Phys. Rev. B **69**, 113404 (2004).

[136] S. Meng, E. G. Wang und S. Gao, Phys. Rev. B **69**, 195404 (2004).

[137] A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. de Andres und D. A. King, Phys. Rev. Lett. **90**, 216102 (2003).

[138] A. Michaelides, A. Alavi und D. A. King, J. Am. Chem. Soc. **125**, 2746 (2003).

[139] V. A. Ranea, A. Michaelides, R. Ramirez, J. A. Verges, P. L. de Andres und D. A. King, Phys. Rev. B **69**, 205411 (2004).

[140] H. Ogasawara, B. Brena, D. Nordlund, M. Nyberg, A. Pelmenschikov, L. G. M. Pettersson und A. Nilsson, Phys. Rev. Lett. **89**, 276102 (2002).

[141] P. J. Feibelman, Science **295**, 99 (2002).

[142] C. Gahl, U. Bovensiepen, C. Frischkorn, K. Morgenstern, K.-H. Rieder und M. Wolf, Surf. Sci. **532**, 108 (2003).

[143] C. Gahl, U. Bovensiepen, C. Frischkorn und M. Wolf, Phys. Rev. Lett. **89**, 107402 (2002).

[144] G. Held und D. Menzel, Phys. Rev. Lett. **74**, 4221 (1995).

[145] G. Held und D. Menzel, Surf. Sci. **327**, 301 (1995).

[146] K. Andersson, A. Nikitin, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson und H. Ogasawara, Phys. Rev. Lett. **93**, 196101 (2004).

[147] G. Blyholder, J. Chem. Phys. **68**, 2772 (1964).

[148] P. Avouris, P. S. Bagus und C. J. Nelin, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **38**, 269 (1986).

[149] P. S. Bagus und G. Pacchioni, Surf. Sci. **278**, 427 (1992).

[150] T. Hertel, E. Knoesel, E. Hasselbrink, M. Wolf und G. Ertl, Surf. Sci. Lett. **317**, 1147 (1994).

[151] M. Gajdos, A. Eichler, J. Hafner, G. Meyer und K.-H. Rieder, Phys. Rev. B **71**, 035402 (2005).

[152] R. Raval, S. F. Parker, M. E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard und M. A. Chester, Surf. Sci. **203**, 353 (1988).

[153] M. Gajdos und J. Hafner, 2004, eingereicht bei Surf. Sci.

[154] M. Gajdos, A. Eichler und J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter 16 **16**, 1141 (2004).

[155] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder, Surf. Sci. Lett. **432**, 621 (1999).

[156] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta und D. M. Eigler, Science **298**, 1381 (2003).

[157] S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer und K.-H. Rieder, Chem. Phys. Lett. **310**, 145 (1999).

[158] M. Persson, Phil. Trans. R. Soc., Lond. A **362**, 1173 (2004).

[159] H. Kato, M. Kawai und J. Yoshinobu, Phys. Rev. Lett. **82**, 1899 (1999).

[160] B. G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust und A. M. Bradshaw, Science **278**, 257 (1997).

[161] S. Haq, C. Clay, G. R. Darling, G. Zimbitas und A. Hodgson, 2005, eingereicht bei.

[162] J. Harnett, S. Haq und A. Hodgson, Surf. Sci. **528**, 15 (2003).

[163] K. Morgenstern, H. Gawronski, M. Mehlhorn und K.-H. Rieder, J. Mod. Opt. **51**, 2813 (2004).

[164] H. Gawronski, K. Morgenstern und K.-H. Rieder, 2005, eingereicht bei Eur. J. Phys. D.

[165] K. P. Stevenson, G. A. Kimmel, Z. Dohnalek, R. S. Smith und B. D. Kay, Science **283**, 1505 (1999).

[166] B. J. Hinch und L. H. Dubois, Chem. Phys. Lett. **181**, 10 (1991).

[167] B. J. Hinch und L. H. Dubois, J. Chem. Phys. **96**, 3262 (1991).

[168] Z. Dohnalek, R. L. Ciolli, G. A. Kimmel, K. P. Stevenson, R. S. Smith und B. D. Kay, J. Chem. Phys. **110**, 5489 (1999).

[169] U. Bovensiepen, C. Gahl und M. Wolf, J. Phys. Chem. B **107**, 8706 (2003).

[170] C. Gahl, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2004.

[171] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer und K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **85**, 2981 (2000).

[172] T. T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **31**, 1207 (1973).

[173] T. T. Tsong, Rep. Prog. Phys. **51**, 759 (1988).

[174] N. Knorr, H. Brune, M. Epple, A. Hirstein, M. A. Schneider und K. Kern, Phys. Rev. B **65**, 115420 (2002).

[175] K. Morgenstern und K.-H. Rieder, New Journal of Physics **7**, 139 (2005).

[176] G. Ehrlich, J. Chem. Phys. **44**, 1050 (1966).

[177] T. R. Linderoth, S. Horch, E. Lægsgaard, I. Stensgaard und F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **78**, 4978 (1997).

[178] J. D. Wrigley, M. E. Twigg und G. Ehrlich, J. Chem. Phys. **93**, 2885 (1990).

[179] D. C. Senft und G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. **74**, 294 (1995).

[180] J. Braun, A. P. Graham, F. Hofmann, W. Silvestri und J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **105**, 3258 (1996).

[181] A. D. Buckingham und P. W. Fowler, Can. J. Chem. **63**, 2018 (1985).

[182] C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, B. N. J. Persson und A. I. Volokitin, Surf. Sci. Lett. **317**, 1141 (1994).

[183] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1998).

Abkürzungen

ASW	Amorphous Solid Water
BL	Bilayer
DEA	Dissociative Electron Attachment
DIET	Desorption Induced by Electronic Transition
DIMET	Desorption Induced by Multiple Electronic Transition
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IETS	Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MGR	Menzel-Gomer-Redhead
ML	Monolayer
NG	Nächster Gitterplatz
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NN	Nächter Nachbar
RTM	Rastertunnelmikroskop
SHG	Second Harmonic Generation
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
UHV	Ultrahochvakuum
2PPE	Zwei-Photonen-Photoemission
2TM	Zwei-Temperatur-Modell

Akademischer Lebenslauf

Michael Mehlhorn

geboren am 28.12. 1975 in Stollberg/Sachsen

Chronologie

seit 04/05	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover in der Abteilung Oberflächen von Prof. Dr. K. Morgenstern
06/00-03/05	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentalphysik der Freien Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K.-H. Rieder
05/00	Abschluß des Studiums als Diplom-Physiker, Note „sehr gut“
11/98-11/99	Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen in der Abteilung von Prof. Dr. J. P. Toennies
10/94-05/00	Studium der Physik an der Georg-August-Universität Göttingen
06/94	Abitur am Gymnasium Stollberg, Note „sehr gut“

Publikationen

Artikel

- K. Morgenstern, H. Gawronski, M. Mehlhorn und K.-H. Rieder, *Local investigation of electron-induced processes in water metal systems*, Journal of Modern Optics **51**, 2813 (2004).

Vorträge

- *Femtosekundenlaser-Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop*, M. Mehlhorn, K. Morgenstern und K.-H. Rieder, Frühjahrstagung der DPG, Dresden, 2003.

- *Rastertunnelmikroskopische Untersuchung des Übergangs von amorphem zu kristallinem Eis auf Cu(111)*, M. Mehlhorn, K. Morgenstern und K.-H. Rieder, Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 2005.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. K.-H. Rieder für die Möglichkeit an diesem ambitionierten Projekt innerhalb seiner Arbeitsgruppe arbeiten zu können, für die dabei erhaltene Unterstützung und die Betreuung der daraus entstandenen Doktorarbeit bedanken.
Prof. Dr. M. Wolf danke ich für die vielen jederzeit möglichen Diskussionen, die ins Projekt eingebrachten Ideen und die Begutachtung dieser Arbeit.
Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Projektes *fs-Laser-Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop*, allen voran Prof. Dr. K. Morgenstern, die von Anfang an trotz einiger Stolpersteine unterstützend hinter dem Projekt stand und von deren Erfahrung im Bereich der Rastertunnelmikroskopie ich sehr profitiert habe. Mein Dank geht speziell an Heiko Gawronski, den ich schon während seiner Diplomarbeit begleiten durfte und mit dem so manche Hürde im Alltag eines Experimentalphysikers gemeistert wurde. Außerdem danke ich Violeta Simic-Milosevic und Jörg Henzl für die Zusammenarbeit im Labor und das angenehme Arbeitsklima.
Allen weiteren auch ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Rieder gilt mein Dank für die vielen Anregungen und die freundliche Arbeitsatmosphäre. Für das kritische Korrekturlesen meiner Arbeit bedanke ich mich besonders bei Dr. Katharina Franke und Dr. Wolfgang Theis. Angelika Scheffler und Christian Roth danke ich für die Unterstützung bei der Bewältigung des Bürokratismus und der Aufklärung technischer Ungereimtheiten.
Großer Dank gilt den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Wolf insbesondere Alexander Grujic und Tobias Kampfrath, deren Anregungen und Unterstützung mich aus so manchem „optischen Labyrinth“ geleitet haben. Außerdem danke ich Julia Stähler, Dr. Uwe Bovensiepen und Dr. Cornelius Gahl für die fruchtvollen Diskussionen über den Kristallisierungsübergang von Eis auf Metalloberflächen und die daraus entstandene Idee der detailierten RTM-Untersuchung.
Der Abteilung Feinwerktechnik danke ich für die gute wenn auch nicht immer reibungsfreie Zusammenarbeit bei der Fertigung der RTM-Einzelteile. Bei Herrn Michael Prüfer bedanke ich mich für die Betreuung der Studentenwerkstatt, in der ich so manche Abende und Wochenenden verbracht habe. Den Mitarbeitern des Elektroniklabors danke ich für die jederzeit schnelle Hilfe.
Für den Erfahrungsaustausch und die Bereitstellung der Elektronik zum Ätzen der Tunnelspitzen geht mein Dank an Dr. Markus Raschke vom Max-Born-Institut Berlin.
Meiner Frau Simone und unseren beiden Kindern Mia und Linn bin ich ganz besonders

dankbar für ihre fortwährende Unterstützung, ihre Ausdauer und ihr Verständnis für die oft unkonventionellen Arbeitszeiten.