

Strukturänderungen jenseits des Gleichgewichts von der nm- bis zur μm -Skala

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Ruhr-Universität Bochum

vorgelegte

DISSERTATION

von

M. Sc. Chemie Niklas Osterloh

aus

Düsseldorf/Deutschland

Referent: Prof. Dr. Karina Morgenstern

Korreferent: Prof. Dr. Ulrich Köhler

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum unter der Anleitung von Prof. Dr. Karina Morgenstern angefertigt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Arbeit nur unter Verwendung der angegebenen Literatur angefertigt habe. Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität anderweitig als Prüfungsarbeit eingereicht.

Für meine phantastische Familie

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum von NaCl auf Cu(111) bei 30 K rastertunnelmikroskopisch untersucht. Die verästelte, dendritische Struktur der Inseln und die früh einsetzende Ausbildung einer zweiten Lage deuten auf diffusionsbegrenztes Wachstum durch Cluster hin. Diese Annahme wird durch atomar aufgelöste Bilder der ungeordneten NaCl-Cluster bestätigt. Im Vergleich mit bei Raumtemperatur gewachsenen NaCl-Inseln werden die Unterschiede in Bindungslänge und Winkel bestimmt. Für die bei Tieftemperatur gewachsenen NaCl-Inseln kann ein kristalliner Zustand mit verringerter Ordnung nachgewiesen werden.

Außerdem wurden Cu(111) und Ag(100) mit ultrakurzen Laserpulsen bei Fluenzen weit unterhalb des Ablationsgrenzwertes bestrahlt. Die Oberfläche vor und nach der Bestrahlung wurde mit einem Rastertunnelmikroskop abgebildet. Dabei wurden für beide Metalloberflächen weitreichende Strukturänderungen beobachtet und systematisch untersucht. Ag(100) und Cu(111) zeigen beide die Entstehung von Leerstellen und Adatomen auf der Oberfläche. Für Cu(111) wurde ein auf Adatom-Diffusion zurückzuführendes Inselwachstum beobachtet und systematisch untersucht. Eine neu entwickelte Methode zur Vergrößerung der Messreichweite des Rastertunnelmikroskops auf mehr als 8 μm ermöglichte es, die verschiedenen Strukturen innerhalb des Laserspots abzubilden. So konnte die Abhängigkeit verschiedener Oberflächenstrukturen von der lokalen Fluenz aufgezeigt werden und Regionen mit unterschiedlichem Wachstum nachgewiesen werden. Da die ursprüngliche Form der Terrassen auf Ag(100) und Cu(111) trotz Leerstellen- und Adatom-Bildung unverändert bleibt und im Fall von Cu(111) die Übergänge der Wachstumsregionen abrupt verlaufen, lassen sich die Strukturänderungen nur auf bisher unbekannte, nicht-adiabatische Prozesse zurück führen.

Abstract

In this thesis the growth of NaCl on Cu(111) at 30 K is investigated by scanning tunneling microscopy. The ramified, dendritic structure of the islands, as well as an early second layer-nucleation indicates diffusion-limited aggregation of clusters. This is confirmed by high resolution images of the highly disordered NaCl-clusters. A comparison with islands grown at room temperature reveals differences in bond angle and length. For the islands grown at low-temperature a crystalline state with reduced order is discovered.

Additionally Cu(111) and Ag(100) are illuminated with ultrashort laser pulses far below the ablation threshold. The surface changes are investigated by scanning tunneling microscopy. The investigation reveals far-reaching structural changes for both types of metal surfaces. On both, Ag(100) and Cu(111), adatoms and vacancies are created. For Cu(111) Cu-island growth, as a result of self-diffusion is observed and systematically investigated. A newly developed method improves the scanning range of the scanning tunneling microscope to up to 8 μm . Therefore an investigation across the surface of the laser spot is possible and the dependence of different structures across the laser spot on the local fluence is revealed. Since the original shape of the terraces of Ag(100) and Cu(111) is, despite the formation of vacancies and adatoms, unchanged, and because of the sudden onset of different growth region for Cu(111), the structural changes on the surface can be attributed to a non-adiabatic process, so far unknown.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iv
Abkürzungsverzeichnis	vi
1 Einleitung	1
1.1 Wachstum von NaCl auf Metalloberflächen bei Tieftemperatur	1
1.2 Metalloberflächen unter Bestrahlung von ultrakurzen Laserpulsen	3
2 Grundlagen	4
2.1 Rastertunnelmikroskopie	4
2.2 Interaktion von ultrakurzen Laserpulsen mit Metalloberflächen	6
2.3 Substratoberflächen	8
2.3.1 Ag(100)	8
2.3.2 Cu(111)	8
3 Experimentelle Methoden	9
3.1 Tieftemperatur-STM mit angekoppeltem Lasersystem	9
3.2 Erzeugung Ultrakurzer Laserpulse	10
3.3 Einkopplung des Laserstrahls in das STM und Messprinzip	11
3.3.1 Erweiterung der Messreichweite des STM	12
3.3.2 Bestimmung der absorbierten Fluenz	12
3.4 Präparation von Cu(111)	15
3.5 Präparation von Ag(100)	16
3.6 Präparation von NaCl auf Cu(111)	16
4 Ergebnisse und Diskussion	17
4.1 Wachstum von NaCl auf Cu(111) bei Tieftemperatur	17
4.2 Strukturänderungen der Ag(100)-Oberfläche, induziert durch ultrakurze Laserpulse unterhalb des Ablationsgrenzwertes	27
4.3 Strukturänderungen der Cu(111)-Oberfläche, induziert durch ultrakurze Laserpulse unterhalb des Ablationsgrenzwertes	32
4.3.1 Bestrahlung von Cu(111) mit ultrakurzen Laserpulsen	32

4.3.2	Untersuchung der lokalen Strukturänderungen innerhalb des Laser- spot	36
4.3.3	Bildung von Leerstellen auf Cu(111)	41
4.4	Entstehung der Zwischengitteratome und Leerstellen in Cu und Ag	43
5	Zusammenfassung und Ausblick	45
	Literaturverzeichnis	47
	Danksagung	55

Abkürzungsverzeichnis

Ag	Silber
Cu	Kupfer
CW	Dauerstrich-Modus
DLA	Diffusionsbegrenztes Wachstum
fcc	kubisch flächenzentriert
FWHM	Halbwertsbreite
I	Tunnelstrom
LEED	Niederenergetische Elektronenbeugung
ML	Monolage
NaCl	Natriumchlorid
SHG	Frequenzverdopplung
STM	Rastertunnelmikroskope
U	Tunnelspannung

1. Einleitung

Die chemischen Reaktionen, die in Alltag und Natur oder auch in der industriellen Anwendung auftreten, sind zumeist sehr komplex und kommen zudem in Umgebungen vor, die für viele Untersuchungsmethoden schwer zugänglich sind. So können bei Tieftemperaturen und im Ultrahochvakuum Vorgänge untersucht werden, die bei Raumtemperatur und bei Normaldruck unzugänglich sind. Will man also die Vorgänge in komplexen Systemen, wie den Einfluss von NaCl-Partikeln auf die Chemie der oberen Erdatmosphäre [1] oder in der Biologie, verstehen, dann müssen sie zu Modellsystemen vereinfacht werden, in denen dann Teilaspekte im Detail untersucht werden. Diese Modellsysteme wiederum müssen genau charakterisiert und verstanden werden, damit in ihnen gewonnene Schlüsse auf komplexere Systeme übertragen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wird NaCl auf Cu(111) aufgebracht und bei 30 K mithilfe eines Rastertunnelmikroskopes (engl. Scanning tunneling microscope, STM) untersucht. NaCl kann bei dieser Tieftemperatur keine Gleichgewichtsform ausbilden. In einem weiteren Teil der vorliegenden Arbeit werden die durch ultrakurze Laserpulse erzeugten Oberflächenänderungen auf Ag(100) und Cu(111) ebenfalls mittels eines STM analysiert. Diese Oberflächenänderungen sind auf den stark vom Gleichgewicht abweichenden Zustand der Metalloberflächen zurückzuführen, der durch die Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen erzeugt wird [2]. Die Interaktion von Metalloberflächen mit ultrakurzen Laserpulsen stellt aus unterschiedlichen Gründen ein interessantes Modellsystem dar. Zum einen sind Metalloberflächen, die Laserpulse absorbieren, die Grundlage für femtochemische Reaktionen. Hierbei werden Atome oder Moleküle, die auf der Oberfläche adsorbiert sind, über die angeregte Oberfläche zum Reagieren gebracht [3]. Zum anderen ist die Manipulation der Oberflächenstruktur, z.B. durch Nanoablation und Photolithographie, für viele praktische Anwendungen von Bedeutung [4, 5].

1.1 Wachstum von NaCl auf Metalloberflächen bei Tieftemperatur

Eine der grundlegendsten chemisch-physikalischen Vorgänge ist die Interaktion von NaCl mit Wasser. Sie ist von besonderer Bedeutung für biologische Systeme, aber auch für die Klimaforschung [1]. Dabei ist auf molekularer Ebene wenig über den genauen Ablauf des

Lösungsvorgangs bekannt. Theoretische Studien haben ergeben, dass der Auflösungsprozess von Salz mit einer Erhöhung der Dichte des umgebenden Wasser einhergeht; dabei verengt sich die erste Schicht der Hydratationshülle des Chlorid-Ions, und die Koordinationszahl des Natrium-Ions wird größer [6]. Wichtig ist festzuhalten, dass der Auflösungsprozess an den Defekten des NaCl-Kristalls [7] beginnt, also an Oberflächenatomen, die unterkoordiniert sind.

Dünne NaCl-Schichten auf Metalloberflächen dienen außerdem als Modellsystem für isolierende Dünnschichten, da sich die Bandlücke von NaCl schon bei wenigen Schichten der kristallinen Bandlücke annähert [8, 9]. Daher ist auch das Wachstum kristalliner NaCl-Schichten ausführlich untersucht, z.B. auf Ge(100)-Oberflächen durch niederenergetische Elektronenbeugung (engl. Low energy electron diffraction, LEED) [10]. Rastertunnelmikroskopische Messungen zeigen, dass NaCl-Schichten dabei über den Temperaturbereich von 150 K [11] bis Raumtemperatur [12] von Beginn an in Bilagen wachsen. Auf Cu(111) ist die Gitterfehlpassung für NaCl mit mehr als 10% beträchtlich, während die NaCl-Kristallstruktur fast perfekt auf die Cu(311)-Oberfläche passt. Daher führt das Wachstum von NaCl auf den ähnlichen Cu(211)- und Cu(532)-Oberflächen selbst bei Raumtemperatur zu einer Rekonstruktion der Oberflächen hin zu einer Cu(311)-Konfiguration [13, 14]. Zwischen dem NaCl-Kristall und Ag(111) gibt es lediglich eine Gitterfehlpassung von 2,7%; außerdem wächst das NaCl ebenfalls in NaCl(100)-Bilagen [15–17]. Verallgemeinernd kann man sagen, dass NaCl im Submonolagenbereich auf Metalloberflächen, wie Cu(111)[12], Ag(100)[18, 19], Ag(111)[15–17] und Au(111)[20–23], bei Raumtemperatur als rechteckige, unpolare (100)-terminierte Inseln in Bilagen-Höhe wächst. Das Wachstum und insbesondere die Gitterkonstante hängen dabei nicht von dem zugrunde liegendem Substrat ab, wobei sich die meisten dieser Studien auf perfekt kristalline gewachsene NaCl-Inseln beziehen.

Änderungen in der Kontinuität der Substratoberfläche führt aber zu kleineren Abweichungen vom perfekten kristallinen Wachstum, so kann es z.B. auf Ag(111) über Verunreinigungen zu Punktdefekten in der Struktur der NaCl-Inseln kommen [16]. Für das Wachstum von NaCl-Inseln über Stufenkanten hinweg zeigen hochauflösende STM-Bilder, dass die Wechselwirkung der NaCl-Inseln mit dem Dipol der Stufenkante zu einer Verformung der NaCl-Bilage und zur einer Rekonstruktion der Ag-Stufenkante führt [15, 24]. Außerdem ist das Gitter von Inseln auf den Terrassen mit einer Seitenlänge kleiner als 26 nm unidirektional verzerrt, um so die Gitterfehlpassung auszugleichen [17]. Alle Defekte beeinflussen dabei nicht nur die geometrische Struktur von NaCl, sondern auch seine elektronischen Eigenschaften [16, 17] und damit die Interaktion mit Adsorbaten. In dieser Arbeit wird das Wachstum von NaCl auf Cu(111) 30 K (Tieftemperatur) untersucht.

1.2 Metalloberflächen unter Bestrahlung von ultrakurzen Laserpulsen

Wenn Metalloberflächen mit ultrakurzen Laserpulse bestrahlt werden, stellt sich ein Zustand fernab des Gleichgewichts ein, der auf andere Weise nicht zu erreichen ist [2]. Die Photonen des Laserpulses werden nur von den Elektronen des Leitungsbandes des Metalls absorbiert, wodurch Elektronentemperaturen von mehreren tausend Kelvin erreicht werden, währenddessen die Temperatur des Gitters bzw. der Phononen unverändert bleibt. Im Fall von Cu oder Ag stellt sich erst nach einigen Pikosekunden wieder ein Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen ein. Dieser spezielle Nichtgleichgewichtszustand führt auch zu speziellen strukturellen Veränderungen. Ein besseres Verständnis dieses Systems ist deshalb von grundlegendem wissenschaftlichem Interesse [2, 25, 26].

Die Energien, die zu Strukturänderungen von verschiedenen Materialien benutzt werden, liegen normalerweise oberhalb des Ablationsgrenzwertes [4, 5, 27]. Für Ag und Cu liegt der Ablationsgrenzwert in einer Größenordnung von J/cm^2 , z.B. $1,7 \text{ J}/\text{cm}^2$ bei 800 nm für Cu oder $1,5 \text{ J}/\text{cm}^2$ bei 800 nm für Ag [27], beides bei einer Pulslänge von etwa 100 fs. In der Femtochemie auf Oberflächen werden erheblich niedrigere Fluenzen in einer Größenordnung von einigen mJ/cm^2 eingesetzt [3]. In der Beurteilung femtochemischer Reaktionen wurde deshalb die Oberfläche selber immer als unverändert angenommen [3, 28]. In neueren Studien wurden jedoch schon bei einer Fluenzen von $60 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ bei 400 nm in einem 150 nm dicken Cu(111)-Film strukturelle Änderungen beobachtet [29], also bei einer Fluenz, die nur etwa eine Größenordnung über den üblichen Fluenzen der Femtochemie liegt. Diese strukturellen Änderungen wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung untersucht, jedoch über eine Spotgröße von circa. 3 mm^2 gemittelt. Permanente Änderungen im Beugungsbild wurden als Rekristallisation nach einem Schmelzvorgang interpretiert [29]. Die genaue Natur der Strukturänderungen wurde allerdings nicht lokal aufgelöst untersucht.

In dieser Arbeit wird Rastertunnelmikroskopie verwendet, um den Effekt von ~ 50 fs, 400 nm Laserpulsen bei Fluenzen weit unterhalb des jeweiligen Ablationsgrenzwertes auf Ag(100)- bzw. Cu(111)-Oberflächen zu untersuchen.

2. Grundlagen

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird der quantenmechanischen Tunneleffekt genutzt, um eine leitende Oberflächen mithilfe einer präzise zu bewegenden Spitze im Realraum abzubilden (Abb. 2.1)[30]. Quantenmechanisch kann ein Elektron durch eine energetische Barriere tunneln, besitzt also eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit jenseits der Barriere (siehe Bildunterschrift Abb. 2.1). Wird nun eine Spannung angelegt, so können tunnelnde Elektronen in unbesetzte Zustände gelangen, und es fließt ein Strom. In einem STM wird die Spitze systematisch über die Oberfläche gefahren, um dann Punkt für Punkt (rastern) den Tunnelstrom zu messen. Die Spitze behält dabei entweder ihrer Höhe bei (Modus mit konstanter Höhe) oder die Höhe wird bei jedem Punkt so angepasst, dass ein zuvor festgelegter Tunnelstrom gemessen wird (Modus für konstanten Strom). Der Tunnelstrom I hängt dabei exponentiell mit dem Spitzenabstand d zusammen und ist deshalb sehr sensitiv:

$$I = k_1 \cdot U \cdot e^{k_2 \cdot \sqrt{\phi} \cdot d} \quad (2.1)$$

U ist dabei die angelegte Tunnelspannung, k_1 und k_2 Materialkonstanten und ϕ die Austrittsarbeit des Materials.

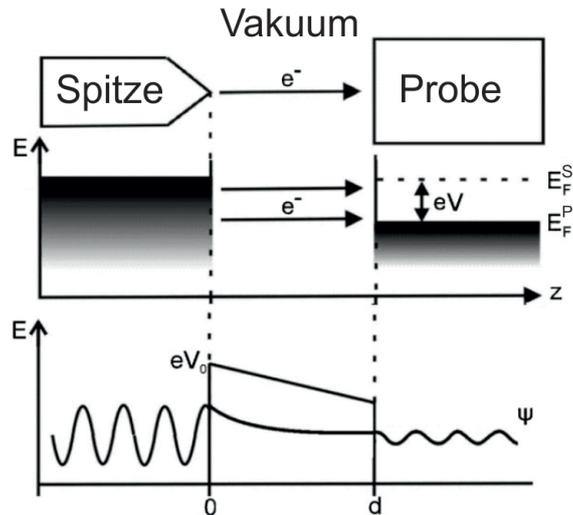


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Tunnelvorgangs zwischen Spitze und Probenoberfläche. Im unteren Abschnitt ist die Wellenfunktion Ψ eines Elektrons schematisch abgebildet. Innerhalb des Vakuums fällt die Amplitude exponentiell ab, da aber die Amplitude über die Distanz d bis zur Probenoberfläche nicht auf Null sinkt, hat das Elektron eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit größer Null in der Probe. Im mittleren Abschnitt sieht man die besetzten Zustände bis zu den jeweiligen Fermi-Niveaus grau eingezeichnet. Durch die angelegte Tunnelspannung U liegt das Fermi-Niveau der Spitze E_F^S energetisch höher, als das Fermi-Niveau der Probe E_F^P und aus den besetzten Zuständen der Spitze können Elektronen in die unbesetzten Zustände der Probe tunneln. Entnommen aus [30]

Wird die Tunnelspannung U konstant gemessen und bleibt die Austrittsarbeit gleich, so erhält man ein topographisches Bild der Oberfläche. Mithilfe bekannter Strukturen, wie Stufenhöhen auf Metalloberflächen, kann die vertikale Messung des STM kalibriert werden. Für eine laterale Kalibration wird zumeist eine atomar aufgelöste Gitterstruktur eines bekannten Substrates verwendet. Man muss allerdings beachten, dass diese Kalibrationen exakt nur für das Material gelten, an dem sie vorgenommen wurden. Für andere Strukturen, z.B. Moleküle auf einer Oberfläche, kann nur eine „scheinbare“ Höhe bzw. Breite angegeben werden.

2.2 Interaktion von ultrakurzen Laserpulsen mit Metalloberflächen

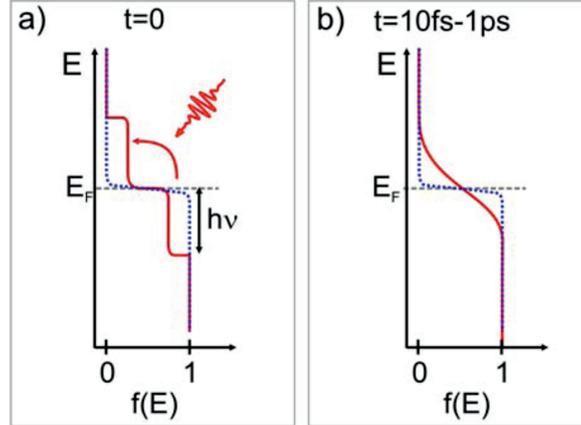


Abbildung 2.2: Fermi-Verteilung der Elektronen (a) während der Anregung durch einen ultrakurzen Laserpuls und (b) die Verteilung nach der Thermalisierung. Bild entnommen aus [28]

Wird eine Metalloberfläche mit ultrakurzen Laserpulsen bestrahlt, werden die Photonen von Elektronen aus dem Leitungsband absorbiert. Dies führt zu angeregten Elektronen und Löchern (Defektelektronen) in der elektronischen Bandstruktur des Metalls [3]. Die zuvor Fermi-verteilten Elektronen bilden eine gestufte Verteilung, wobei die Stufenhöhe der Anregungsenergie $h\nu$ entspricht (Abb. 2.2). Je nach Metall bilden diese angeregten Elektronen durch Stöße untereinander innerhalb von einigen Femto- bis Pikosekunden eine wieder „thermalisierte“ Fermi-Verteilung aus. Wegen der geringen Wärmekapazität des Elektronen erreicht diese Fermi-Verteilung leicht einer Temperatur > 1000 Kelvin. In diesem extremen Nichtgleichgewichtszustand liegen also „heiße“ Elektronen neben kalten Phononen vor. In einem Zeitrahmen von einigen Pikosekunden geben die Elektronen ihre Energie nach und nach über Stöße wieder an das phononische System ab, und es stellt sich wieder ein Gleichgewicht ein.

Dieser Vorgang kann durch das Zwei-Temperatur-Modell beschrieben werden [3]. Quantitativ werden diese beiden Temperaturen und ihre zeitliche Entwicklung durch die folgenden gekoppelten Differentialgleichungen beschrieben:

$$C_{el}(T_{el}) \frac{\partial}{\partial t} T_{el} = \frac{\partial}{\partial z} (\kappa_{el} \frac{\partial}{\partial z} T_{el}) - H(T_{el}, T_{ph}) + S(z, t) \quad (2.2)$$

$$C_{ph}(T_{ph}) \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} (\kappa_{ph} \frac{\partial}{\partial z} T_{ph})}_{\text{thermische Diffusion}} + \underbrace{H(T_{el}, T_{ph})}_{\text{Elektron-Phonon-Kopplung}} + \underbrace{\quad}_{\text{optische Anregung}} \quad (2.3)$$

C_{el} ist hierbei die elektronische Wärmekapazität und C_{ph} die Wärmekapazität der Phononen, κ_{el} bzw. κ_{ph} ist die Wärmekapazität der Elektronen bzw. Phononen. Da ein STM-Bild mit $\sim 0,01 \mu\text{m}^2$ deutlich kleiner ist als der vom Laser bestrahlte Bereich mit $\sim 150 \mu\text{m}^2$,

wurde das Gleichungssystem vereinfacht und nur die vertikale Diffusion (Z-Richtung) von Elektronen und Phononen berücksichtigt. Für den Term der thermischen Diffusion wird die elektronische Wärmeleitfähigkeit κ_{el} wie folgt bestimmt:

$$\kappa_{el} = \frac{1}{3} \nu_F^2 \gamma \frac{T_{el}}{A(T_{el}^2) + B(T_{ph}^2)} \quad (2.4)$$

γ ist dabei die materialabhängige spezifische Wärmekapazität ($\gamma_{Cu} = 96,8 J/(m^3 K^2)$; $\gamma_{Ag} = 64,3 J/(m^3 K^2)$) [31], ν_F ist die Fermi-Geschwindigkeit ($\nu_{F,Cu} = 1,57 \times 10^6 m/s$, $\nu_{F,Ag} = 1,39 \times 10^6 m/s$) [32], A beschreibt die Streurrate zwischen den Elektronen ($A_{Cu} = 1,2 \times 10^7 (K^2 s)^{-1}$, $A_{Ag} = 1,1 \times 10^7 (K^2 s)^{-1}$) [33]. Für den Nichtgleichgewichtsfall kann die Gleichung 2.4 wie folgt umgeformt werden:

$$\kappa_{el,NGG} = \frac{1}{3} \nu_F^2 \gamma \frac{T_{el}}{A(T_{el}^2 - T_{ph}^2) + \frac{1}{3} \nu_F^2 \gamma \frac{T_{ph}}{\kappa_{el,GG}}} \quad (2.5)$$

$\kappa_{el,GG}$ für $T_{el} = T_{ph}$ wird dabei aus der Literatur entnommen [34]. Um die Wärmekapazitäten C_{ph} zu erhalten, wird von der Wärmekapazität des Kristalls im Gleichgewicht die errechnete elektronische Wärmekapazität $C_{el} = \gamma T_{el}$ abgezogen.

Der Elektron-Phonon-Kopplungsterm wird als Differenz zweier Kopplungsparameter ausgedrückt [35]:

$$H(T_{el} - T_{ph}) = f(T_{el}) - f(T_{ph}) \quad (2.6)$$

Wobei für den Kopplungsparameter $f(T)$ gilt:

$$f(T) = 4G \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \quad (2.7)$$

Die Elektronen-Phononen-Kopplungskonstante G ($G_{Cu} = 1 \times 10^{17} W/(m^3 K)$, $G_{Ag} = 0,3 \times 10^{17} W/(m^3 K)$) [35, 36] und die Debye-Temperatur θ_D ($\theta_{Cu} = 343 K$, $\theta_{Ag} = 225 K$) gehen dabei ein [31]. Für den Term der optischen Anregung gilt:

$$S(z, t) = \frac{2}{\sqrt{\frac{\pi}{\log(2)}}} \frac{F}{t_{FWHM}} \alpha \exp(-4 \log(2) (t/t_{FWHM})^2 - z\alpha) \quad (2.8)$$

F ist die absorbierte Fluenz, t_{FWHM} die Pulsdauer und α^{-1} die optische Eindringtiefe. Die Anregung von Adsorbaten auf einer Metalloberfläche durch ultrakurzen Laserpulse kann also auf zwei Wegen geschehen (wenn sich eine direkte Anregung ausschließen lässt): Zum einen eine nicht-adiabatische Anregung durch die heißen Elektronen, zum anderen eine adiabatische Anregung über die Phononen, nachdem sich die beiden Systeme equilibriert haben.

2.3 Substratoberflächen

2.3.1 Ag(100)

Der Ag-Kristall besitzt eine kubisch flächenzentrierte Einheitszelle (engl. face centered cubic, fcc) mit einer Gitterkonstante von 0,4079 nm [37]. Die (100)-orientierte Oberfläche besitzt also ein quadratisches Gitter, und Stufen haben eine Höhe von 0,204 nm. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Ag-Adatoms auf dieser Oberfläche beträgt 0,4 eV [38], während die Leerstellendiffusion an der Oberfläche eine Aktivierungsenergie von 0,47 eV hat [39].

2.3.2 Cu(111)

Bei dem Cu-Kristall handelt es sich ebenfalls um einen fcc-Kristall, er besitzt dabei eine Gitterkonstante von 0,3597 nm [37]. Die Cu(111)-Oberfläche hat also eine hexagonale Struktur, und die Stufenhöhe beträgt 0,208 nm. Die Selbstdiffusion von Cu-Adatomen auf dieser Oberfläche hat eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie verglichen mit der Selbstdiffusion auf Ag(100); sie beträgt nur 0,04 eV [40]. Die Leerstellendiffusion hingegen ist im Vergleich mit der Situation auf Ag(100) mit einer Aktivierungsenergie von 0,66 eV deutlich erschwert [41].

3. Experimentelle Methoden

3.1 Tieftemperatur-STM mit angekoppeltem Lasersystem

Alle Experimente wurden in speziellem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (STM) durchgeführt. Das STM ist vom Besocke-Typ und befindet sich in einer Ultrahochvakuum-Kammer. Es ist von zwei Schilden umgeben, die durch einen Flüssigstickstoff- bzw. Flüssighelium-Cryostaten gekühlt werden; dadurch kann das STM auf etwa 8 K abgekühlt werden. Der Basisdruck der Kammer beträgt $\leq 2 \times 10^{-10}$ mbar. Das STM besitzt die Möglichkeit, mithilfe von Spiegel Laserstrahlen in die Tunnelregion der STM-Spitze in einem Einfallswinkel von 65° zu fokussieren (Abb. 3.3). Diese Spiegel sind auf einem Ring angebracht, der auf Piezokeramiken mit Saphirkugel liegt. Dieser Aufbau ermöglicht es, den Fokuspunkt des Lasers auf der Oberfläche genauso wie die Spitze zu verschieben.

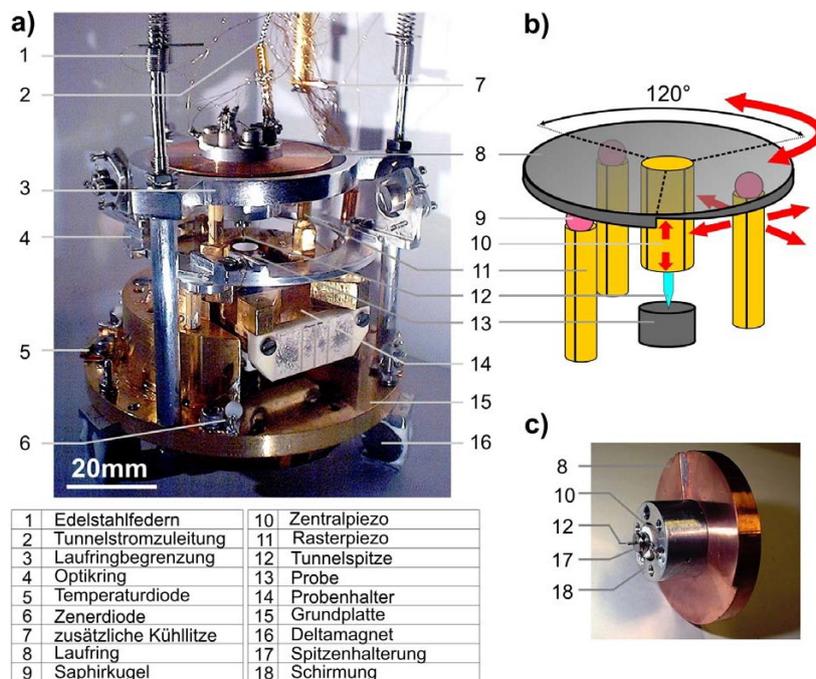


Abbildung 3.1: Aufbau des STM-Messkopfes, (a) STM-Messkopf, (b) schematische Darstellung des Aufbaus der STM-Rampe, (c) Fotografie der STM-Rampe mit Spitze; Bild entnommen aus [28].

3.2 Erzeugung Ultrakurzer Laserpulse

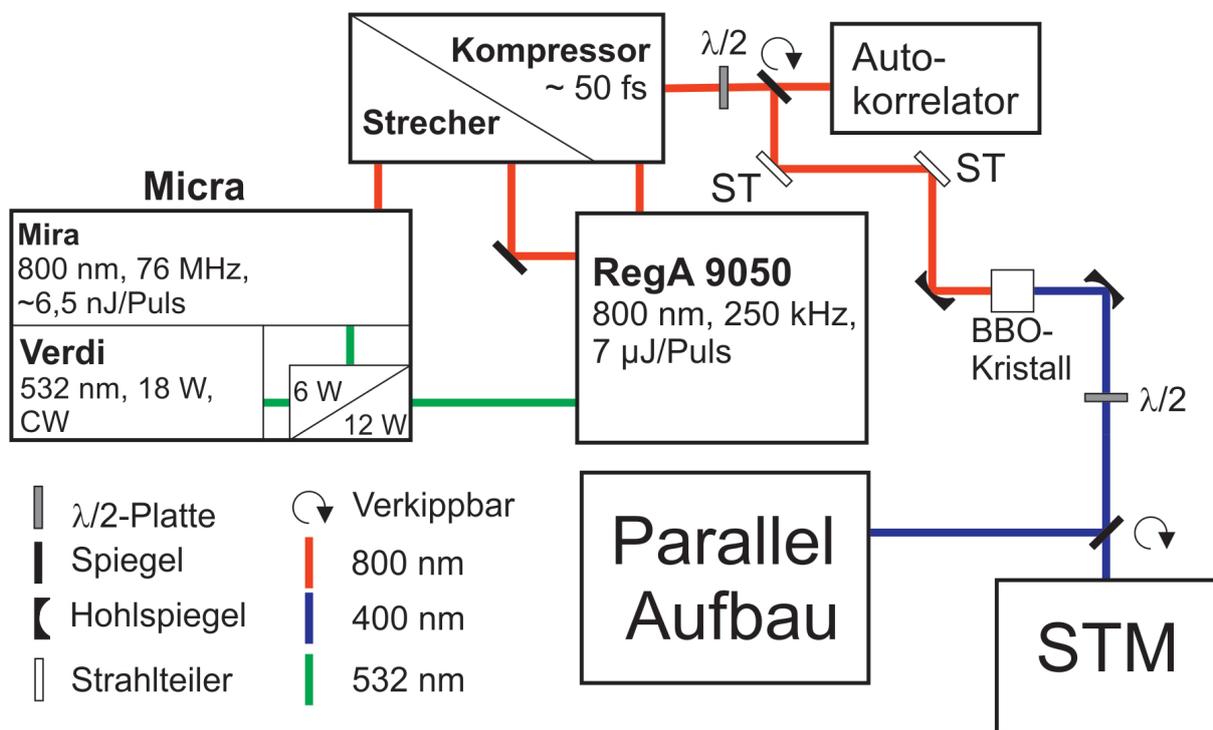


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Laser-Aufbaus.

Um ultrakurze Laserpulse für die Bestrahlungsexperimente zu erzeugen, wurde eine Kombination aus einem Micra-System und einem RegA 9050-System der Firma Coherent genutzt (Abb. 3.2). Der im Micra-System verbaute Verdi-Laser (es handelt sich dabei um einen Dioden gepumpten Laser) erzeugt eine kontinuierliche Dauerstrich-Laserstrahlung (engl. continuous wave, CW) mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 18 W. 6 W dieser Leistung werden genutzt, um den Ti:Sa-Kristall des Mira-Seedlasers zu pumpen. Dieser erzeugt Laserpulse mit Breitbandspektrum bei einer mittleren Wellenlänge von 800 nm und einer Wiederholungsrate von 76 MHz. Diese Laserpulse werden im Pulsaufweiter (engl. stretcher) soweit verlängert, dass sie weiter verstärkt werden können, ohne das Verstärkermedium (der Ti:Sa-Kristall des RegA) zu zerstören. Die verbleibenden 12 W der Verdi-Leistung werden genutzt, um den Ti:Sa-Kristall des regenerativen Verstärkers (engl. regenerative amplifier, RegA) zu pumpen. Im RegA werden die Pulse auf 7 μJ pro Puls bei einer Rate von 250 kHz verstärkt, um schließlich im Kompressor auf eine Pulslänge von etwa 50 fs komprimiert zu werden. Die Dauer der Laserpulse wurde in einem pulseCheck-Autokorrektor der Firma ape bestimmt. Ein spezieller Aufbau aus einer $\lambda/2$ -Platte und zwei Strahlteilern ermöglicht es, die Leistung der Laserpulse stufenlos einzustellen. Über die $\lambda/2$ -Platte kann dabei die Polarität des Laserslichts eingestellt werden, während die beiden Strahlteiler nur den *s*-Anteil des Laserstrahl reflektieren und der *p*-Anteil transmittiert wird. Anschließend kann die Polarisation mit einer weiteren

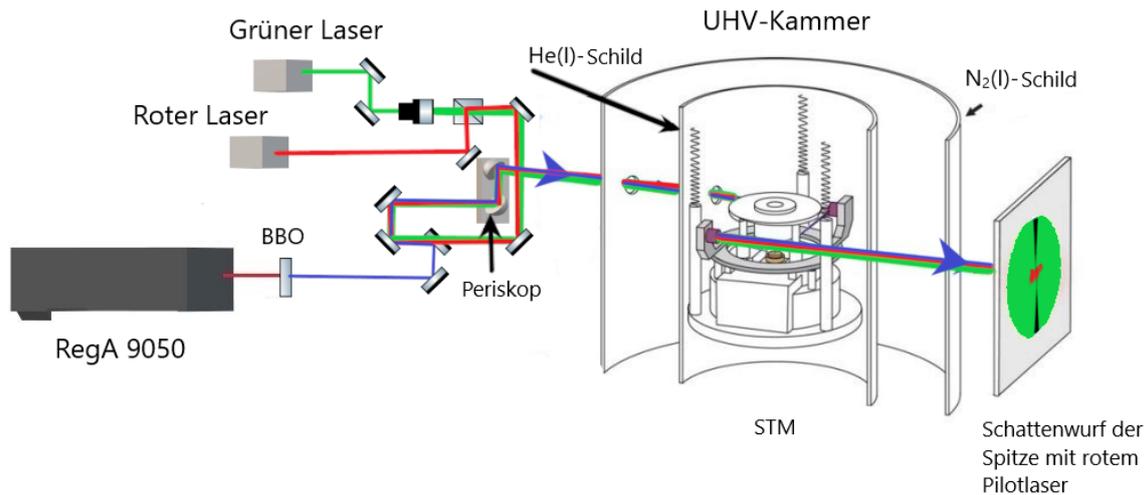


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Einkopplung der Laser in das STM. (Bild zu Verfügung gestellt von Prashant Srivastava)

$\lambda/2$ -Platte wieder auf p -Polarisation gedreht werden. Mithilfe eines Beta-Barium-Borat-Kristalls (BBO-Kristall) wird die Frequenz der Laserpulse auf 400 nm verdoppelt; um die Effizienz der Umwandlung zu verbessern, wird der Strahlengang durch Hohlspiegel auf den BBO-Kristall fokussiert. Dieser Teil des Aufbau wird aufgrund des zugrunde liegenden physikalischen Effekts (Frequenzverdopplung) SHG (engl. Second harmonic generation, SHG) genannt. Die Pulsdauer des frequenzverdoppelten Pulses direkt an der Probe wurde durch ein *in-situ*-Autokorrelationsexperiment auf $(46,7 \pm 0,7)$ bestimmt [42]. Ein Parallelaufbau, in dem der Strahlengang durch dieselbe Umgebung geführt wird wie im STM, ermöglicht es, die Leistung des Laserstrahl an der Probe genau zu bestimmen (Abb. 3.2). Im selben Aufbau wurde der Anteil der p -Polarisation mit 97% gemessen.

3.3 Einkopplung des Laserstrahls in das STM und Messprinzip

Um den Effekt der Laser-Bestrahlung auf einer Oberfläche mittels STMs untersuchen zu können, muss den Laserstrahl direkt unter die STM-Spitze fokussiert werden. Dies geschieht mit Hilfe zweier Pilot-Laser. Diese Justage-Laser sind beide kollinear zum Strahlengang des Hauptlasers; der rote Laser besitzt dabei einen kleinen Strahldurchmesser von einigen Millimetern, während der grüne Pilotlaser mithilfe zweier Linsen aufgeweitet werden kann (Abb. 3.3). Der aufgeweitete Laser führt zu einem Schattenwurf der Spitze nach dem Wiederaustritt aus der Kammer, mit dessen Hilfe der zweite Pilot-Laserpunkt genau unter die Spitze fokussiert werden kann. Um nun ein Bestrahlungsexperiment durchzuführen, wird die Oberfläche zuerst durch das STM abgebildet. Anschließend wird die Spitze zurückgefahren (200 nm senkrecht von der Oberfläche weg und $\sim 1,4 \mu\text{m}$ parallel

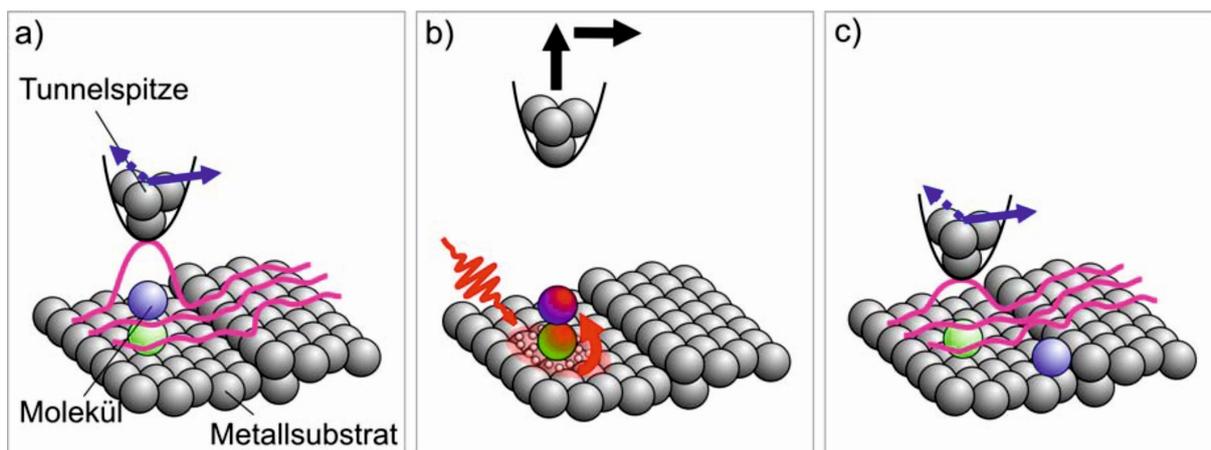


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Messprinzips. Bild entnommen aus [28])

zur Oberfläche), und die Oberfläche wird durch den Laser bestrahlt (Abb. 3.4). In einem letzten Schritt wird die STM-Spitze an dieselbe Stelle der Oberfläche zurückgebracht und erneut ein STM-Bild aufgenommen. Für alle in dieser Arbeit präsentierten Experimente wurde, um eine Erwärmung der Oberfläche zu verhindern, die Beleuchtungszeit von 40 s in 10 Intervalle aus 4 s unterteilt. Zwischen diesen Intervallen lagen jeweils Pausen von 20 s. Durch die Pulsfrequenz des Lasersystems bedeutet das eine Bestrahlung mit 10^7 Pulsen.

3.3.1 Erweiterung der Messreichweite des STM

Nachdem die STM-Spitze mit Hilfe der Rampe an die zu untersuchende Stelle gebracht wurde, ist der Bereich, der gemessen werden kann, auf $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ beschränkt. In einem neu entwickeltem Verfahren wurde diese Reichweite um etwa eine Größenordnung vergrößert. Dabei wird, nachdem der ursprüngliche Messbereich abgebildet wurde, die Rampe durch den Slip-Stick-Mechanismus um etwa 400 nm verschoben. So kann eine Serie von überlappenden Bildern aufgenommen werden, und der abzubildende Bereich wird erheblich vergrößert. Beschränkt wird diese verbesserte Messreichweite nur durch die unvermeidbare leichte Verkippung der Probenoberfläche im Bezug auf die Bewegungsebene der Rampe. Durch die laterale Verschiebung der Rampe vergrößert oder verkleinert sich der Abstand zwischen der STM-Spitze und der Oberfläche. Da die Spitze aber nur um 200 nm ein- bzw. ausgefahren werden kann, kann die Rampe nicht über diesen Punkt hinaus verschoben werden.

3.3.2 Bestimmung der absorbierten Fluenz

Um die absorbierte Fluenz¹ für ein bestimmtes Substrate bei einer gegebenen Laserleistung bestimmen zu können, muss die bestrahlte Fläche der Probe und die Energie des

¹Im weiteren Verlauf wird die absorbierte Fluenz nur als Fluenz bezeichnet

Lasers pro Puls an der Probenoberfläche bekannt sein. Die Leistung an der Probenoberfläche wird dabei in einem Parallelaufbau bestimmt (siehe Abschn. 2.2). Welcher Anteil dieser Leistung absorbiert wird, hängt vom Material und vom Einfallswinkel ab. Bei einem Einfallswinkel von 65° wird 76% der Leistung im Falle von Cu bzw. 18,1% im Falle von Ag absorbiert [43]. Durch die bekannte Pulsfrequenz des Lasers erhält man die absorbierte Energie pro Puls. Diese absorbierte Energie pro Puls wird normalerweise auf die Fläche bezogen, die von mindestens 13,5% ($\frac{1}{e^2}$) der Maximalintensität des Lasers bestrahlt wird. Dieser Wert ergibt sich aus der Intensitätsverteilung des Gaußstrahls.

$$\frac{I(x)}{I_0} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}w} e^{(-2\frac{x^2}{w^2})} \quad (3.1)$$

I ist die lokale Intensität, I_0 die Gesamtintensität und w ist die Breite der Verteilung für die Höhe $\frac{1}{e^2}$.

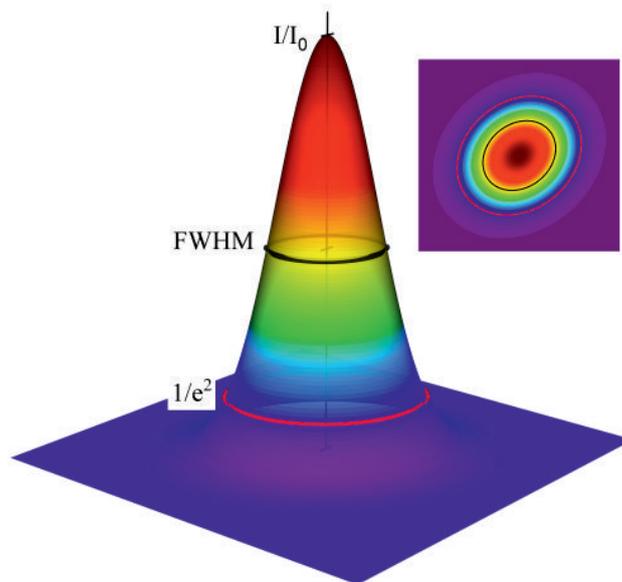


Abbildung 3.5: Gaußverteilte Laser-Intensität. Der rote bzw. schwarze Ring stellt die Höhe der Verteilung bei $\frac{1}{e^2}$ bzw. auf Höhe der Halbwertsbreite (engl. Full width half maximum, FWHM) dar.

Um die Fläche des Laserspots *in situ* zu bestimmen, wurden die Photoelektronen, die bei einer Beleuchtung mit dem Laser erzeugt werden, mithilfe der STM-Spitze und des Tunnelstrom-Verstärkers aufgezeichnet. In einem ersten Schritt muss dafür die Schrittweite der STM Rampe kalibriert werden. Dies wird erreicht indem man den austretenden Pilotlaser beobachtet und dann mit dem ungeätztem Teil der STM Spitze ($250 \mu\text{m}$ breit) durch den Strahlengang fährt [28]. Die Anzahl der benötigten Schritte, geteilt durch die Breite, ergibt die Schrittweite (hier $255 \mu\text{m}$ pro Schritt). Eine Ag(100)-Oberfläche wurde nun mit dem Laser beleuchtet und die Spitze in X- und Y-Richtung durch den Laser-

spot gefahren. Dabei wurden die an den jeweiligen Stellen emittierten Photoelektronen aufgezeichnet (Abb. 3.6).

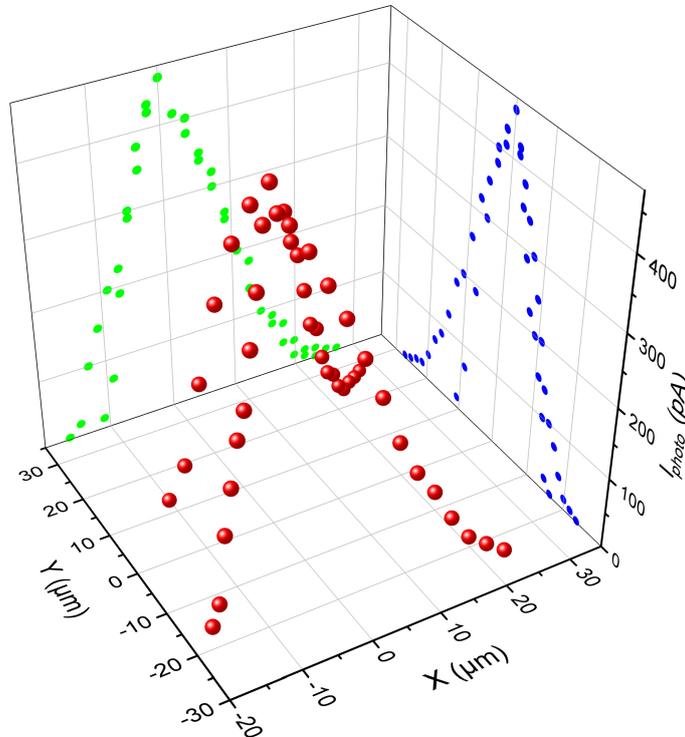


Abbildung 3.6: Photoelektronen-Signal des Laserspots. Der Koordinatenursprung wurde an die Stelle des maximalen I_{photo} -Werts gelegt. Die grünen bzw. blauen Punkte stellen die Projektion des Datenpunkte in die XZ- bzw. YZ-Ebene dar.

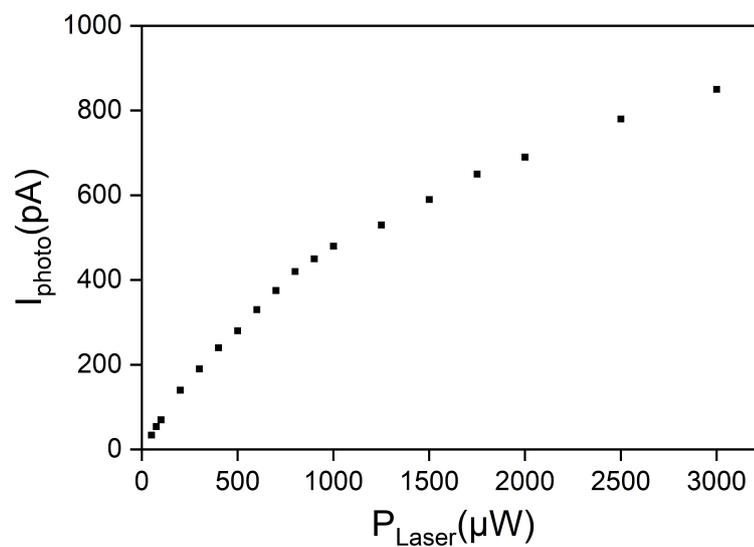


Abbildung 3.7: Zusammenhang zwischen dem Photoelektronen-Signal I_{Photo} und der Laserleistung P_{Laser} .

Um den Zusammenhang zwischen dem Photoelektronen-Signal I_{photo} und der Laserleistung zu bestimmen, wurde die Laserleistung variiert und jeweils der maximale Photoelektronen-Signal I_{photo} gemessen (Abb. 3.7). Mithilfe dieses Zusammenhangs kann man nun aus der Verteilung des Photoelektronen-Signals über dem Laserspot die Leistungsverteilung innerhalb des Laserspots erhalten. In die so errechnete Leistungsverteilung kann Gl. 3.1 angefitet werden, und man erhält die Breite und Länge der Verteilung. Für den beleuchteten Bereich erhält man durchschnittlich $A_{Laserspot} = (13,5 \pm 0,6) \mu\text{m} \times (11,0 \pm 0,6) \mu\text{m}$ bzw. $A_{Laserspot} = (470 \pm 24) \mu\text{m}^2$. Für die absorbierte Fluenz gilt dann:

$$F_{abs} = \frac{E_{abs,Puls}}{A_{Laserspot}} \quad (3.2)$$

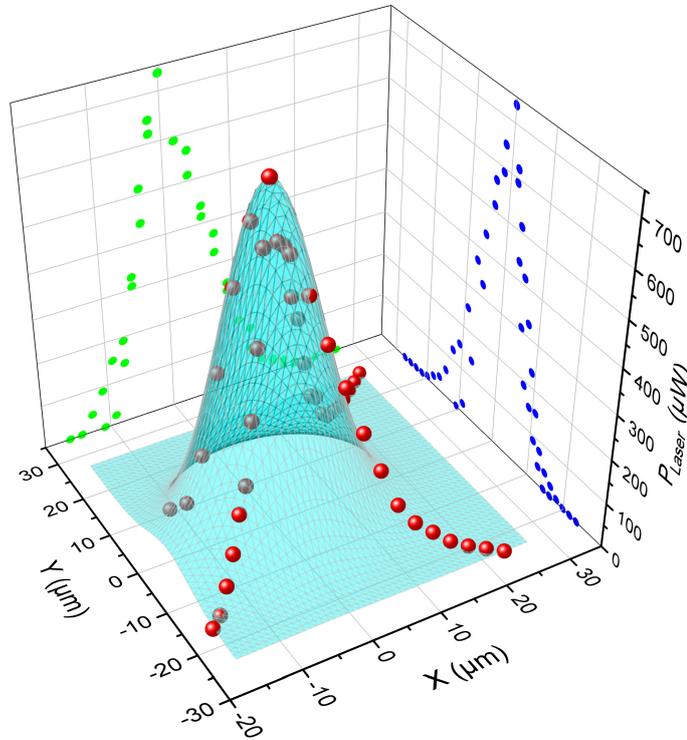


Abbildung 3.8: Errechnete Leistungsverteilung des Laserspots. Die hellblaue Glocke stellt die angefitet Intensitätsverteilung aus Gl. 3.1 dar. Die grünen bzw. blauen Punkte stellen die Projektion des Datenpunkte in die XZ- bzw. YZ-Ebene dar.

3.4 Präparation von Cu(111)

Der Cu(111)-Einkristall der Firma Mateck wurde für 45 min mit Ne^+ -Ionen gesputtert, dabei wurde eine Sputterspannung von 1,3 keV angelegt und bei eine Neon-Druck von 3×10^{-5} mbar 1,5 μA Sputterstrom gemessen, anschließend wurde für 5 min bei 650 °C geheizt. Dieser Zyklus wurde bis zu $10 \times$ wiederholt, dabei wurde der Fortschritt immer wieder

mit Hilfe des STM überprüft. Anschließend lag die Bedeckung mit Verunreinigungen unter 0,1% ML.

3.5 Präparation von Ag(100)

Der Ag(100)-Einkristall wurde wiederholt zwischen 30 und 55 min mit Ne⁺-Ionen gesputtert (1,3 keV, 1,5 bis 2,1 μ A bei einem Druck von 3 bis 5×10^{-5} mbar). Anschließend wurde die Probe für 5 bis 10 min auf 530 bis 650 °C geheizt. Nachdem die Probe auf etwa 100 K herabgekühlt worden war, wurde sie, bevor sie ins STM gebracht wurde, noch mit einem milden Sputterstoss (0,5 keV, 0,014 μ A, 3s) präpariert. Direkt im Anschluss wurde die Probe auf etwa 50 K gekühlt und in das STM transferiert.

3.6 Präparation von NaCl auf Cu(111)

Zuerst wurde die Cu(111)-Oberfläche durch wiederholtes Sputtern mit Ne⁺-Ionen (1,3 keV, bei einem Druck von 3×10^{-5} mbar) für 3 bis 60 min und anschließendem Heizen bei 550 bis 650 °C präpariert. Dann wurden 0,2 ML NaCl mit Hilfe eines Elektronenstrahl-Verdampfers (Typ EFM3 der Firma Omicron) für 3 min bei einer Aufdampftrate von etwa 0,07 ML/min auf die 30 K kalte Oberfläche aufgedampft. Anschließend wurde die Probe sofort im STM auf 5 K abgekühlt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Wachstum von NaCl auf Cu(111) bei Tieftemperatur

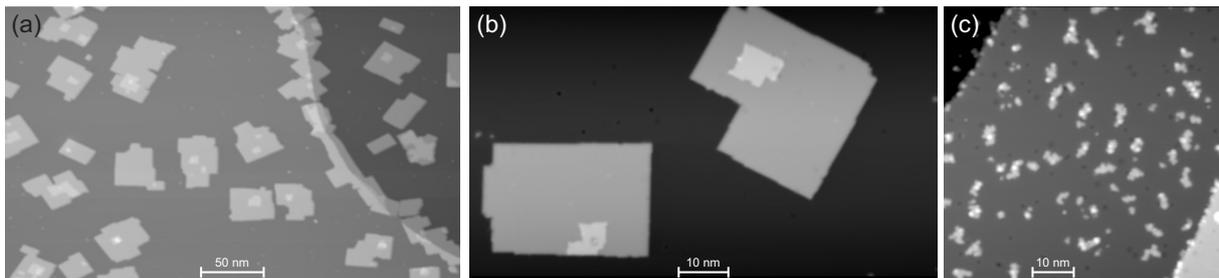


Abbildung 4.1: Wachstum von NaCl bei (a,b) Raumtemperatur auf Ag(111), 500 mV, 20 pA: (a) Übersichtsbild, (b) Detailaufnahme im gleichen Maßstab wie (c), (c) Tieftemperatur (30 K) auf Cu(111), -397 mV, 0,1 nA.

Das Wachstumsverhalten von NaCl auf Ag(111) bei Raumtemperatur wurde in verschiedenen Studien untersucht [15–17]. Dort wurde mit Hilfe von atomar aufgelösten STM-Messungen gezeigt, dass NaCl bei Raumtemperatur als hoch geordnete, (100)-terminierte NaCl-Inseln wachsen. Die Inseln wachsen dabei in einer rechteckigen Form mit nicht-polaren Stufenkanten. Die scheinbare Höhe dieser Inseln, gemessen bei einer angelegten Spannung zwischen -2 und 2 V, beträgt (353 ± 45) nm; dies entspricht dem Wachstum in Bilagen. Schon bei einer Bedeckung von 0,2 ML begann sich bei den meisten Inseln eine dritte Lage auszubilden. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Inseln beträgt etwa 50 nm, was auf die hohe Mobilität der NaCl-Moleküle zurückzuführen ist (Abb. 4.1a).

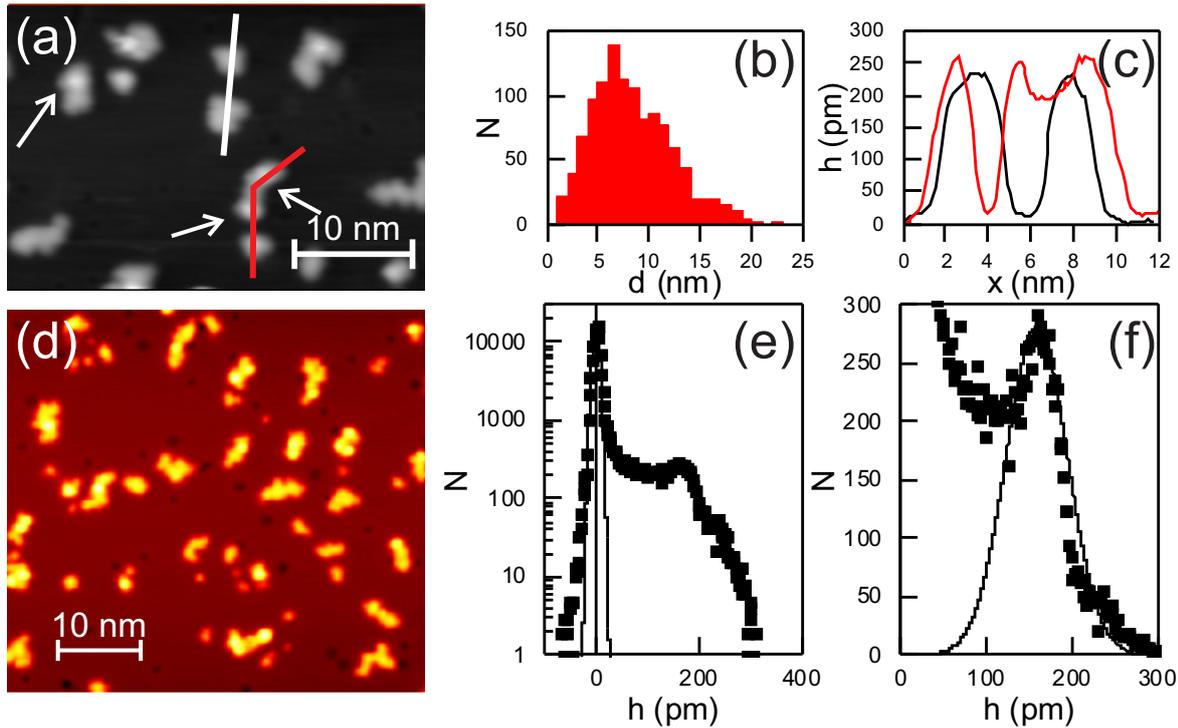


Abbildung 4.2: Tieftemperatur-Wachstum von NaCl auf Cu(111): (a,d) STM-Bilder. (a) Die Pfeile zeigen die kreisförmigen Erhebungen in der zweiten Schicht an; 313 mV, 27 pA; (d) -396 mV, 0,1 nA; (b) Histogramm des Abstands d zwischen den einzelnen Clustern (in verschiedenen Bildern gemessen); (c) das in (a) markierte Höhenprofil; (e) Pixel-Histogramm der scheinbaren Höhe h aus Bild (d), aufgetragen in einer halblogarithmische Skala; die senkrechte Linie markiert $h = 0$ pm; die durchgezogene Linie stellt den Fit der Oberfläche $h = 0$ pm mit einer Gauß-Funktion dar; (f) Vergrößerter Ausschnitt des Histogramms aus (e) mit einer angefitteten Gauß-Funktion für den Peak der Inselhöhe.

Nach dem Aufbringen von NaCl auf Cu(111) bei Tieftemperatur zeigt sich sofort ein völlig anderes Bild. Zum einem sind die Insel jetzt von einer unregelmäßigen, verästelten Form, zum anderen ist die Inseldichte höher und die Inselgröße geringer (Abb. 4.1c, 4.2a,b). Die Inseldichte schwankt an verschiedenen Stellen der Oberfläche zwischen $0,72 \cdot 10^{-2}/nm^2$ und $2,48 \cdot 10^{-2}/nm^2$. Durchschnittlich beträgt der Abstand zwischen den Inseln jetzt 8,3 nm bei einem Medianwert von 7,7 nm (Abb. 4.2b).

Trotz ihrer unregelmäßigen Form haben die meisten Inseln eine einheitliche Höhe (Abb. 4.2c); viele Inseln zeigen dabei zusätzlich bis zu zwei aufgesetzten kreisförmigen Erhebungen (Abb. 4.2a). Dieses Ergebnis wird durch die Auswertung eines Pixel-Histogramms des STM-Bilds aus Abb. 4.2d bestätigt (Abb. 4.2e,f). Die Cu(111)-Oberfläche wird dabei als 0 pm festgelegt. Fittet man das Maximum, das sich aus den Pixeln der Inseln ergibt, mit einer Gauß-Funktion an, so ergibt sich ein Wert von (156 ± 5) pm (Abb. 4.2f). Die angelegte Spannung, die die scheinbare Höhe stark beeinflusst, betrug hier -396 mV. Die scheinbare Höhe ist dabei deutlich geringer als die üblichen Werte für die Höhe von Bilagen-Inseln. Vergleichbare Werte für NaCl auf Cu(100) [44] oder Ag(111) betragen 280 bzw. 350 pm, die angelegte Messspannung betrug hier ebenfalls einige hundert mV. Daraus lässt sich

folgern, dass die bei Tieftemperaturen gemessenen Inseln größtenteils aus Monolagen bestehen. Ein weiterer Peak bei 245 pm kann dem Beginn der Ausbildung einer weiteren Lage zugeordnet werden (Abb. 4.2f).

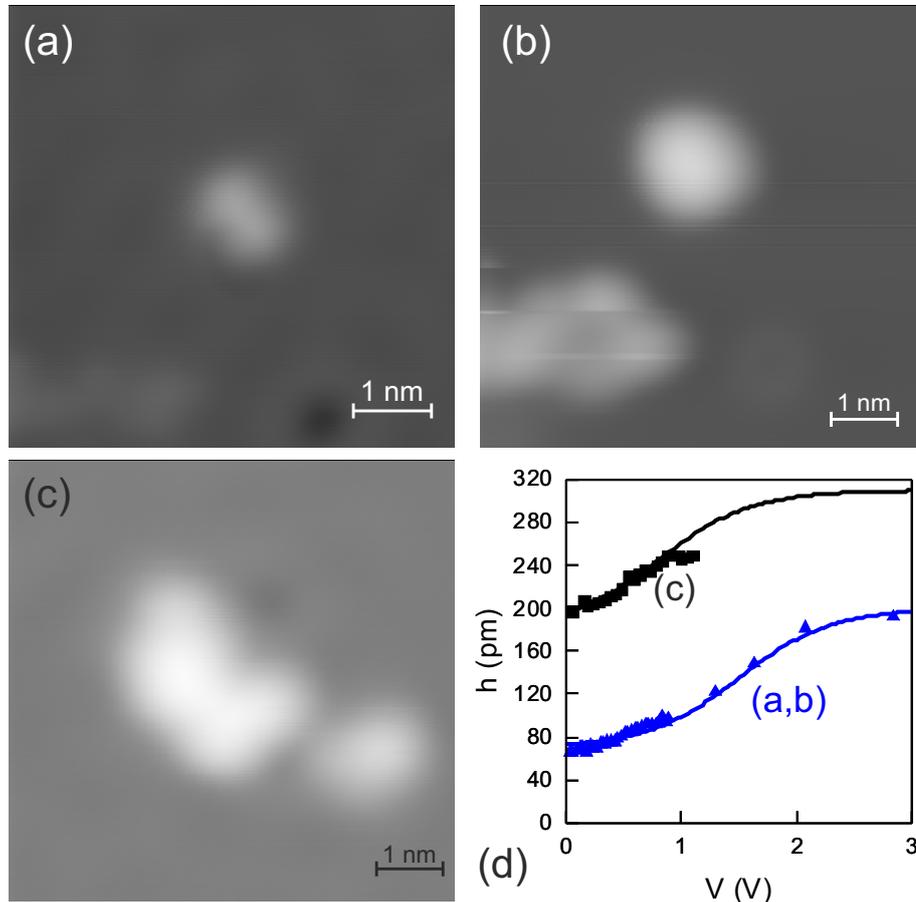


Abbildung 4.3: Scheinbare Höhe von NaCl-Clusters auf Cu(111): (a-c) STM-Bilder: (a) Insel von $1,16 \text{ nm}^2$ Größe, 90 mV, 0,33 nA; (b) dieselbe Inseln aus (a) bei höherer Spannung, 2,836 V, 0,33 nA; (c) Insel von $4,46 \text{ nm}^2$ Größe, 90 mV, 19pA; (d) scheinbare Höhe h vs. angelegte Messspannung V ; ermittelt durch eine angefittet Gauß-Funktion in den Pixelhistogrammen einer bei ansteigenden Spannungen aufgenommenen Serie von STM-Bildern der beiden Inseln aus (a,b) (blaue Dreiecke) und aus (c) (schwarze Quadrate).

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde die reale Höhe der Insel mit einer spektroskopischen Methode, der *apparent height spectroscopy* (deut.: Spektroskopie der scheinbaren Höhe), abgeschätzt. Hierbei wird die reale Höhe einer isolierenden Struktur auf einem leitenden Substrat dadurch bestimmt, dass die scheinbare Höhe systematisch bei zunehmender Messspannung gemessen wird. Die ansteigende Messspannung muss dabei das Ende der Bandlücke des Isolators überschreiten, so dass in ein Molekülorbital bzw. im vorliegenden Fall in das Leitungsband getunnelt wird [45]. Dabei wird die scheinbare Höhe, wie oben beschrieben, mittels des Pixelhistogramms bestimmt. Allerdings wird die Struktur vieler Inseln bei höheren Spannung verändert bzw. die Insel wird komplett zerstört; dies gilt insbesondere für größere Inseln. Es können also nur Inseln für die spektroskopi-

sche Messung verwendet werden, die ihre Form beibehalten. Diese zumeist kleineren Inseln werden während der Messung zwar verschoben, ändern aber ihre Struktur und Höhe nicht. Kleine Inseln werden jedoch in STM-Messungen systematisch niedriger angezeigt; daher können diese Inseln nur dazu dienen, das prinzipielle Verhalten der scheinbaren Höhe der NaCl-Inseln bei niedriger und hoher Spannung aufzuzeigen (Abb. 4.3d) und nicht dazu verwendet werden, die reale Höhe zu bestimmen.

Für kristalline Inseln ist bekannt, dass der Beginn des Leitungsbandes bei +3 V liegt [16]. Bei dieser Spannung entspricht die scheinbare Höhe der kristallinen Inseln in etwa ihrer geometrischen Höhe. Der Verlauf des „Scheinbare Höhe“-Spektrums in Abbildung 4.3d deutet daraufhin, dass der Beginn des Leitungsbandes für die bei Tieftemperaturen gewachsenen NaCl-Inseln etwas niedriger liegt. Ein Spektrum für eine etwas größere Insel zeigt zu Beginn einen ähnlichen Verlauf. Bis zu einer Spannung von 1 V ist die scheinbare Höhe auf 250 pm angestiegen (Abb. 4.3d). Extrapoliert man diesen Verlauf auf Basis des Verlauf der kleineren Inseln weiter, dann erhält man einen Wert von ca. 310 pm (Abb. 4.3d). Dieser Wert entspricht in etwa der geometrischen Höhe einer kristallinen NaCl-Monolage von 320 pm. Die „Scheinbare Höhe“-Spektroskopie bestätigt also die Annahme, dass die Insel größtenteils die Höhe einer Monolage besitzen.

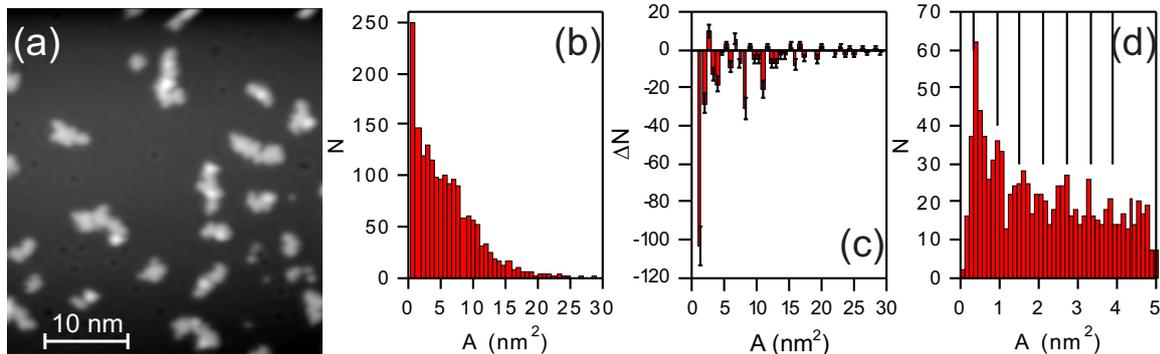


Abbildung 4.4: Tieftemperatur-Wachstum von NaCl auf Cu(111): (a) STM-Bilder, 138 mV, 52 pA; (b) Histogramm der scheinbaren Inselfläche A , erhalten aus verschiedenen Bildern mit Seitenlängen zwischen 36,3 und 72,5 nm, sowie einer Auflösung von 512 x 512 Pixeln; (c) Abweichungen zwischen benachbarten Klassen des Histogramms aus (b); (d) Anfangsbereich des Histogramms aus (b) mit geringerer Klassengröße; die senkrechte Linien liegen 0,6 nm auseinander, beginnend bei 0,3 nm, und dienen als Orientierungshilfe.

Um die Mechanismen besser zu verstehen, die zur Ausbildung der lateralen Form der Inseln geführt haben, wurden die Flächen der einzelnen Inseln bestimmt¹. Die größten Inseln sind $\approx 30 \text{ nm}^2$ groß (Abb. 4.4b). Die durchschnittliche Größe beträgt dabei $5,4 \text{ nm}^2$, und der Median dieser breiten Verteilung liegt bei nur $4,5 \text{ nm}^2$. Der niedrige Median zeigt an, dass die Anzahl der Inseln mit zunehmender Fläche immer stärker sinkt. Solch eine Verteilung der Inselgrößen widerspricht der klassischen Wachstumstheorie [46]. Die

¹Bei der Bestimmung von Flächen mithilfe eines STM ist zu beachten, dass die ermittelten Werte, aufgrund der Wechselwirkung mit der STM-Spitze, obere Grenzwerte für die realen Inseln beschreiben.

klassische Wachstumstheorie nimmt an, dass einer Nukleationsphase eine Wachstumsphase folgt, bei der die ursprünglichen Nuklei unbeweglich bleiben und zu Inseln anwachsen. Die entsprechende Inselgrößen-Verteilung würde also ein klares Maximum besitzen, das sich in der Wachstumsphase zu größeren Inselgrößen verschiebt. Aber genau so ein Maximum fehlt hier (Abb. 4.4b).

Außerdem ändert sich die Anzahl der Inseln mit verschiedenen Größen nicht kontinuierlich. Um dies zu verdeutlichen, werden in Abbildung 4.4c die Änderungen zwischen den einzelnen Klassen des Histogramms aus Abbildung 4.4b aufgetragen. Die stärksten Änderungen sind bei $5,2 \text{ nm}^2$, $8,8 \text{ nm}^2$ und 12 nm^2 zu beobachten. Betrachtet man das Histogramm aus Abbildung 4.4b bei verkleinerter Klassengröße (aufgetragen bis 5 nm^2), dann wird eine periodische Anordnung von Maxima sichtbar. Die Verteilung oszilliert mit einer Periode von $0,6 \text{ nm}^2$. Hier ist zu berücksichtigen, dass die Größe eines einzelnen Pixels mehr als eine Größenordnung kleiner als die Periode der Oszillation ist; Messartefakte können also ausgeschlossen werden.

Diese Verteilung der Inselgrößen im Histogramm lässt auf ein Wachstumsszenario schließen, in dem Kristallisationskeime und kleine Inseln mobil bleiben und sich zu größeren Inseln vereinigen, man spricht von Smoluchowski-Reifung [47]. In diesem Szenario diffundieren kleinste Einheiten mit einer Größe von $0,6 \text{ nm}^2$ und formen größere Inseln, die dann selber mobil sind und weitere, noch größere Inseln formen. Dieser Reifungsvorgang führt dazu, dass die Dichte an Clustern unter die Nukleationsdichte sinkt. Als Folge bilden sich während der Wachstumsphase weitere Inseln aus; im Histogramm der Inselgrößen drückt sich das in einem fehlendem Maximum aus. Computersimulationen, die eine Mobilität der Insel während des Wachstums berücksichtigten, zeigen tatsächlich einen größeren Anteil an kleinen Inseln, als man nach der klassischen Wachstumstheorie erwarten würde [48] und bestätigen die Erklärung der hier beobachteten Verteilung der Inselgrößen (Abb. 4.4b). Der hier vorliegende Fall kann also als weiteres Beispiel für Abweichungen von der klassischen Wachstumstheorie gesehen werden. Diese Abweichung lässt sich auf das Nichtzutreffen von vereinfachenden Annahmen zurückführen, in diesem Fall die Annahme von stationären Nuklei und Inseln [49, 50].

Auf Bildern der verästelten Inseln in einer höheren Auflösung sind die kleinen, mobilen Cluster zu erkennen (Abb. 4.5). Die Inseln bestehen aus zufällig angeordneten Ansammlungen kleinerer Untereinheiten (Abb. 4.5a-g). Um die Größe der Untereinheiten abzuschätzen, wurde der Abstand von der Mitte einer Untereinheit zur nächsten gemessen. Der durchschnittliche Abstand beträgt $(0,96 \pm 0,27) \text{ nm}$, wobei der Median ebenfalls bei $0,96 \text{ nm}$ liegt (Abb. 4.5h); das passt zu einem Gauß-verteilten Histogramm. Ein Radius von $0,48 \text{ nm}$ entspricht einer Fläche von $0,7 \text{ nm}^2$ für diese Untereinheiten, ein Wert der gut zu den zuvor ermittelten Periode der Inselgrößenverteilung von $0,6 \text{ nm}^2$ passt (Abb. 4.4d). Daraus lässt sich folgern, dass kleine Cluster mit einer Größe von etwa $0,6$ bis $0,7 \text{ nm}^2$ während der Wachstumsphase bei 30 K mobil sind. Diese Cluster wachsen zusammen und formen größere Inseln; diese größeren Inseln liegen aber nicht in ihrer Gleichgewichtsform

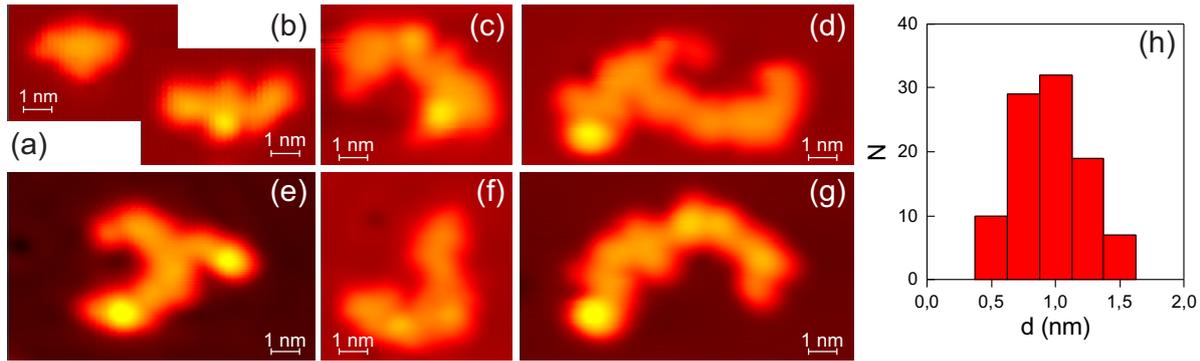


Abbildung 4.5: Verästelte NaCl-Cluster, bei Tieftemperatur auf Cu(111) gewachsen: (a-g) STM-Bilder; (h) Histogramm des Abstandes der Erhebungen innerhalb eines Clusters. STM-Parameters: (a,b) 744 mV, 0,33 nA (c) 138 mV, 52 pA (d) -89 mV, 1,8 nA (e) 138 mV, 52 pA (f) -96 mV, 4,5 pA (g) -1,511 V, 0,33 nA.

vor. Die Verästelung der Inseln ist Ausdruck dieser Nicht-Gleichgewichtsform (Abb. 4.5d-g).

Allgemein wird Wachstum, das auf einem „hit-and-stick“-Mechanismus beruht und zu verästelten Inseln führt, als „diffusionsbegrenzt Wachstum“ (engl.: Diffusion Limited Aggregation; DLA) bezeichnet [51, 52]. Allerdings bezieht sich dieses Modell nur auf einzelne Atome, die als beweglich angenommen werden, und nicht wie im vorliegenden Fall auf größere Einheiten.

Bei Sulfiden wurden größere bewegliche Cluster untersucht und auch theoretisch beschrieben [53–55]. Allerdings gibt es einige Unterschiede zum vorliegenden Fall: Die Cu_3S_3 - [53] und Cu_2S_3 -Cluster [54] auf Cu(111) und Co_3S_4 -Cluster auf Au(111) [55] sind zwar größer als ein Atom, ihre Größe liegt aber immer noch unter der Größe der NaCl-Cluster. Außerdem wurden die Sulfid-Partikel bei Raumtemperatur aufgebracht, so dass sich eine Gleichgewichtsform ausbilden konnte. Anders als bei den hier beobachteten NaCl-Clustern können die beweglichen Sulfid-Cluster so in die kristalline Struktur der Insel, auf die sie treffen, eingebaut werden.

NaCl wächst bei Tieftemperatur (30 K) also in einem neuen Wachstumsszenario, das als auf Clustern basierendes, durch Diffusion begrenztes Wachstum bezeichnet werden kann. Im Vergleich zu bei Raumtemperatur gewachsenen NaCl-Inseln haben die Inseln bei tiefen Temperaturen einen deutlich erhöhten „Fläche zu Umfang“-Quotienten und bieten so mehr Angriffsfläche für die Interaktion mit Molekülen, insbesondere während des Lösungsprozesses mit Wasser [7].

Es bleibt aber die Frage, ob die Insel auf molekularer Ebene geordnet (kristallin) oder ungeordnet (amorph) sind. Um diese Frage zu klären, werden die atomar aufgelösten Bilder kristalliner Inseln, die bei Raumtemperatur gewachsen wurden, mit atomar aufgelösten Bildern verglichen, die bei tiefen Temperaturen gewachsen wurden. Cl^- -Ionen werden bei diesen atomar aufgelösten Bildern von NaCl-Inseln als Erhebung dargestellt [11, 56]. Da das NaCl-Gitter von bei Raumtemperatur gewachsenen Inseln unabhängig vom Substrat dieselbe Geometrie aufweist, können die bei tiefen Temperaturen auf Cu(111) gewach-

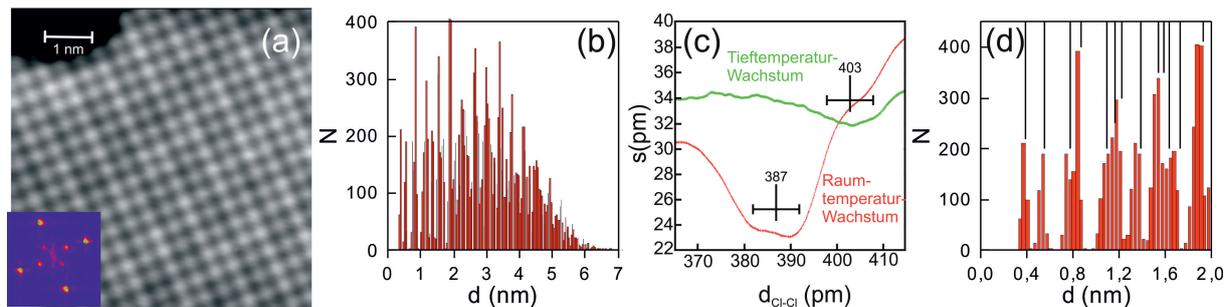


Abbildung 4.6: Atomar aufgelöste, bei Raumtemperatur auf Ag(111) gewachsene NaCl-Insel: (a) STM-Bild; bei der dunkeln Region links oben handelt es sich um das Ag(111)-Substrat, 1 nA, 2 V; Einschub: Schnelle Fourier-Transformation des Bildes; (b) Histogramm der Abstände d zwischen den Chlorid-Ionen; (c) Standardabweichung σ der Abstände zwischen nächsten-Nachbarn zu verschiedenen, angenommenen Gitterkonstanten d_{Cl-Cl} ; einmal für bei Raumtemperatur gewachsenen Inseln (rot) und einmal für bei tiefen Temperaturen gewachsenen Inseln (grün); (d) Vergrößerung des Histogramms in (b) für kleine Abstände; die senkrechten Linien stellen die Abstände für ein perfektes Gitter mit der aus (c) bestimmten Gitterkonstante von 0,387 nm dar (Details siehe Text).

senen Inseln mit kristallinen Insel auf Ag(111) verglichen werden. In den Bildern wurde die Mitte jeder Erhebung – also eines Cl^- -Ions – bestimmt und dadurch zwei Werte errechnet: Zum einen der Abstand eines Ions zu allen anderen und zum anderen der Winkel Verbindungslinien zwischen den Ionen.

Die kristalline Inseln ist in Abbildung 4.6a atomar aufgelöst dargestellt, wodurch die kristalline Gitterstruktur deutlich zu erkennen ist. Mit Hilfe einer Schnellen Fourier-Transformation lässt sich die periodische Anordnung in den reziproken Raum übertrage. Das so erhaltene Bild zeigt eine deutlich ausgeprägtes Muster, typisch für ein periodisches Gitter (Abb. 4.6a Einschub). Das Histogramm der gemessenen Abstände zeigt ebenfalls deutliche, regelmäßige Maxima, wie man es für ein kristallines Gitter erwarten würde. Um die Gitterkonstante abzuschätzen, wurde die Abweichung des nächsten-Nachbarn von seiner idealen Position bestimmt, dabei wurde die Gitterkonstante für das ideale Gitter zwischen 365 und 415 pm variiert. Die Standardabweichung der nächsten Nachbarn wurde dann gegen die angenommene ideale Gitterkonstante geplottet (Abb. 4.6c). Für die kristallinen, bei Raumtemperatur gewachsenen Inseln ergibt sich ein Minimum bei (387 ± 5) pm. Nimmt man diese Gitterkonstante als Grundlage und vergleicht sie mit den gemessenen Abständen des Histogramms, dann korrelieren die errechneten Abstände gut mit den gemessenen Abständen (Abb. 4.6d). Die hier bestimmte Gitterkonstante passt ebenfalls zu den bei anderen Messungen bestimmten Gitterkonstanten von (393 ± 9) pm [15, 16], (394 ± 12) pm [17], (389 ± 6) pm und (383 ± 7) pm [57]. Die Gitterkonstante kann als typisch für bei Raumtemperatur gewachsenes NaCl betrachtet werden; sie ist dabei unabhängig von der Symmetrie oder Gitterkonstante der Metalloberfläche, wie Ergebnisse für Cu(111) [12], Ag(100) [18, 19], Ag(111) [15–17] und Au(111) [20–23] zeigen.

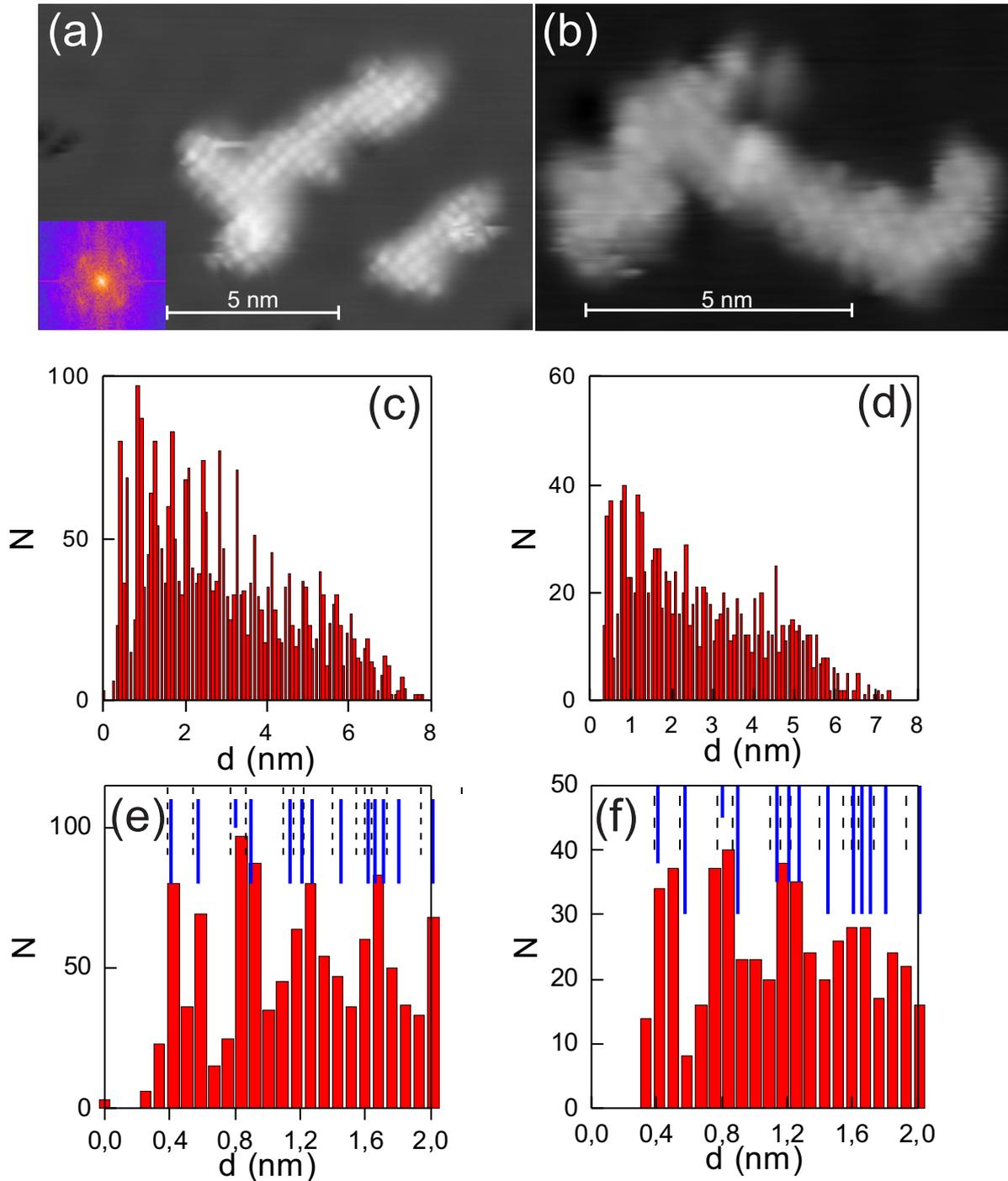


Abbildung 4.7: Atomar aufgelöste, bei Tieftemperatur auf Cu(111) gewachsene NaCl-Insel: (a,b) STM-Bilder; Einschub: Schnelle Fourier-Transformation des Bildes mit einer logarithmischen Skala; (a) -96 mV, 0,33 nA; (b) -89 mV, 2,1 nA; (c,d) Abstands-Histogramm der Chlorid-Ionen der Inseln aus (a) bzw. (b); (e,f) Vergrößerung der ersten 2,0 nm der Histogramme aus (c,d); die dünne, gestrichelte Linie und die dicke, durchgezogene Linie stellen die Abstände für ein Gitter mit einer Gitterkonstante von 387 bzw. 403 pm dar.

Es ist erheblich schwieriger, atomare Auflösung für die bei niedrigen Temperaturen gewachsenen Inseln zu erreichen. Der Grund dafür ist die starke Wechselwirkung mit der STM-Spitze bei den Tunnelparametern, die für eine atomare Auflösung benötigt werden.

Dies ist ein Hinweis auf eine schwache Wechselwirkung mit der Oberfläche und einen geringen Einfluss der Oberfläche auf das Wachstum. Die bei Raumtemperatur auf Ag(111) gewachsenen Inseln richten sich in mindestens einer Richtung nach dem Silbergitter aus [17].

Trotz dieser Schwierigkeiten ist es in einigen Fällen gelungen, atomare Auflösung zu erreichen (Abb. 4.7a,b). Es fällt sofort auf, dass die Ordnung nicht so perfekt ist wie bei kristallinen Inseln. Die Schnelle Fourier-Transformation zeigt jedoch ein diffuses Muster, das die quadratische Struktur eines fcc(100)-Gitters widerspiegelt (Einschub Abb. 4.7a). Auch das Abstands-Histogramm zeigt eine regelmäßige Wiederkehr der Maxima – selbst bei großen Abständen – was für eine langreichweitige Ordnung spricht (Abb. 4.7c,d). Allerdings hat das Histogramm einen diffusen Untergrund, was wiederum in Fällen geringerer Ordnung auftritt. Wenn man wie zuvor bei den kristallinen, bei Raumtemperatur gewachsenen Inseln die Standardabweichung der nächsten Nachbarn von einem idealem Gitter bestimmt, dann ist das Minimum deutlich weniger stark ausgeprägt. Die so bestimmte Gitterkonstante für bei niedrigen Temperaturen gewachsene Inseln liegt bei (403 ± 5) pm. Diese Gitterkonstante passt erneut gut zu den Maxima des dazugehörigen Abstands-Histogramms (Abb. 4.7e,f).

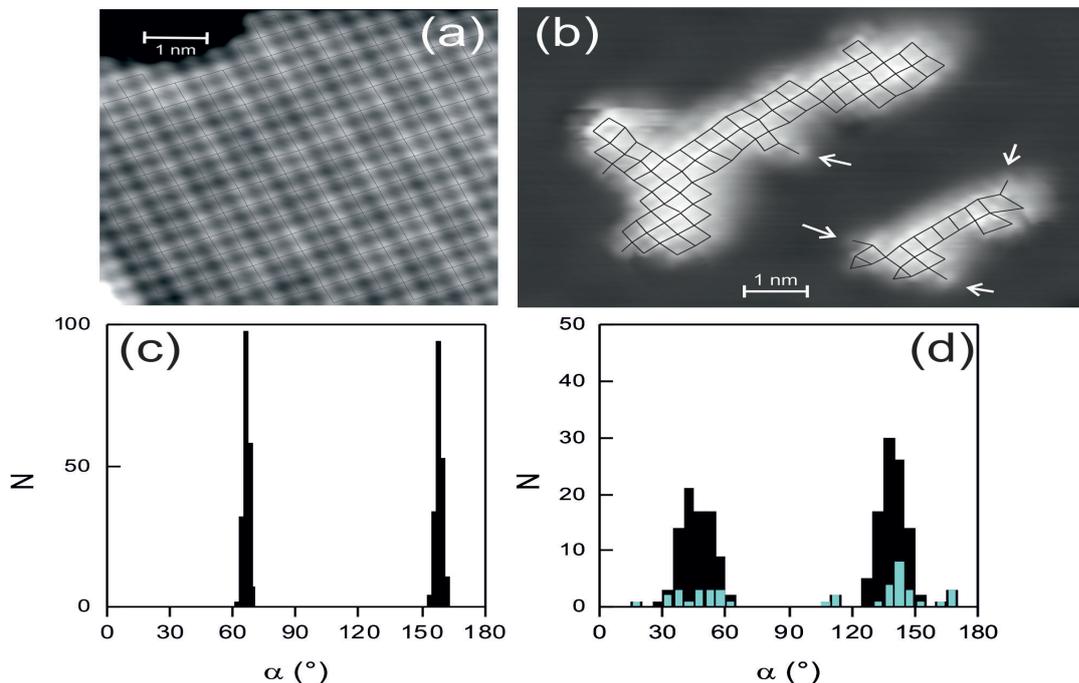


Abbildung 4.8: Winkelverteilung der Nächsten-Nachbarn: (a,b) STM-Bilder von Inseln, bei denen die bestimmte Mitte der Chlorid-Ionen durch ein Gitter verbunden wurde: (a) bei Raumtemperatur, auf Ag(111) gewachsene Insel; (b) bei Tieftemperatur, auf Cu(111) gewachsene Insel, -96 mV, 0,33 nA; (c,d) Histogramm der Winkel des Gitters in Bezug auf die horizontale Achse der Bilder aus (a) bzw. (b); Pfeile markieren die Ionen, die stark von ihren idealen Gitterplätzen abweichen und nur einen Bindungspartner haben; in (d) ist der Beitrag der kleineren Insel in blau bzw. hellgrau gezeigt.

Der Gitterwinkel ist ebenfalls ein wichtiger Parameter, um die Ordnung des Gitters im Verhältnis zu einem idealen Gitter zu bestimmen. Die Abbildungen 4.8c und d zeigen die Winkel zwischen den Chlorid-Ionen aus den Bildern in Abbildung 4.8a und b. Das Gitter der bei Raumtemperatur gewachsene Insel hat zwei Richtungen bzw. in Bezug auf den Bildrand werden zwei Winkel aufgespannt. Die beiden Richtungen stehen senkrecht aufeinander, und zwischen ihnen liegt ein Winkel von ca. 90° (Abb. 4.8c). Dass sich die gemessenen Winkel über 7° und 8° verteilen, liegt an der üblichen Ungenauigkeit der STM-Methode in Hinblick auf die Bestimmung von Winkeln; zusätzlich unterliegt die Bestimmung des jeweiligen Mittelpunktes eines Cl^- -Ions ebenfalls einer gewissen Ungenauigkeit. Die Winkel der bei tiefen Temperaturen gewachsenen Inseln sind ebenfalls etwa senkrecht zueinander; diesmal sind die Verteilungen für die gemessenen Winkel, mit 32° bzw. 25° für die größere Inseln und 48° bzw. 64° für die kleinere allerdings deutlich breiter (Abb. 4.8d) und liegen damit über der durch die Messmethodik bedingten Ungenauigkeit. Die unterschiedliche Breite der Winkelverteilungen der beiden Inseln aus Abbildung 4.8b sind auf die Ionen zurückzuführen, die vom idealen Gitter stark abweichende Positionen besitzen und an den Rändern der Inseln liegen. Die hier bestimmte Winkelverteilung passt zu den halbmondförmigen Spots, die bei der Schnellen Fourier-Transformation erhalten wurden (Abb. 4.7a). Genau wie bei dieser mathematischen Transformation würde ein Beugungsmethode wie LEED (engl. Low Energy Electron Diffraction; deut. Niederenergetische Elektronenbeugung) ähnlich geformte, schwache Beugungsreflexe zeigen. Folgt man der aktuellen Definition von Kristallinität, dem Erzeugen eines Beugungsbildes, dann sind diese Inseln also kristallin. Es sei noch angemerkt, dass anders als in den glasartigen Silizium-Filmen, die auf Ru(0001) untersucht wurden, fast alle Cl^- -Ionen vier nächste Nachbarn haben [58].

Zusammenfassend kann man sagen, dass die bei tiefen Temperaturen gewachsenen Inseln bei den Ionen-Abständen und bei den Bindungswinkeln eine geringere Ordnung aufweisen, als die bei Raumtemperatur gewachsenen Inseln.

Die Abweichungen von der idealen Bindungslänge führen automatisch zu einer schwächeren Bindung bzw. einer geringeren Bindungsenergie. Man kann also davon ausgehen, dass diese Inseln sich leichter in Wasser lösen, als NaCl-Inseln mit einer höheren Ordnung. Besonders die Ionen an den Rändern der Inseln, die am stärksten von ihren idealen Gitterplätzen abweichen und auch nur einen Nächsten-Nachbarn haben (Abb. 4.8b, weiße Pfeile), sind prädestiniert, um von mehreren Wassermolekülen zugleich angegriffen zu werden. Dies gilt auch für eine beginnende zweite Schicht auf einigen der Inseln. Und genau diese Andocken von mehr als einem Wassermolekül ist laut Theorie nötig, um ein Ion zu lösen [7].

4.2 Strukturänderungen der Ag(100)-Oberfläche, induziert durch ultrakurze Laserpulse unterhalb des Ablationsgrenzwertes

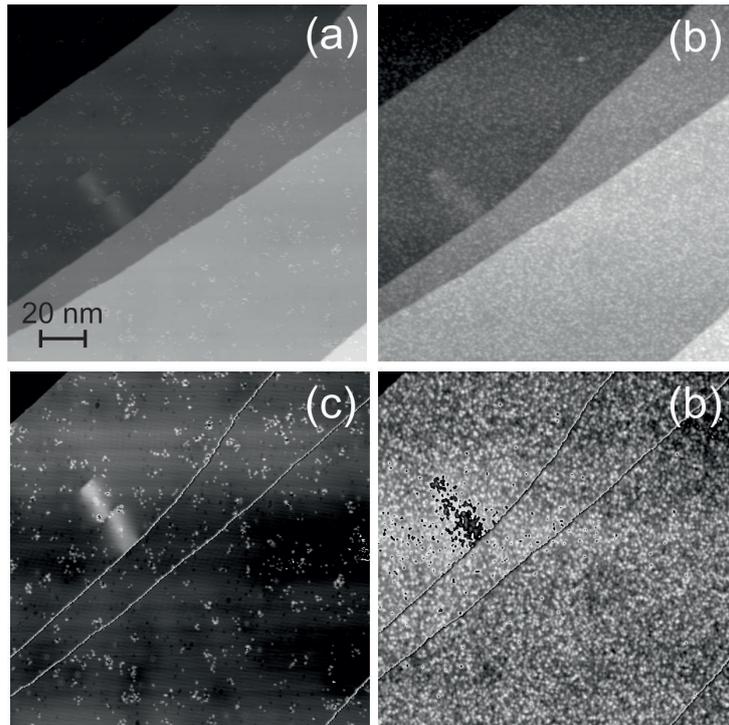


Abbildung 4.9: Ag(100) vor (a),(c) und nach der Bestrahlung (b),(d); (c) und (d) sind mit einer zyklischen Skala dargestellt; $U = 113$ mV, $I = 55$ pA.

Im Vorfeld dieser Arbeit durchgeführte Messungen von Dr. Christopher Zaum (Abb. 4.9) zeigten für die Ag(100) nach Bestrahlung von Fluenzen deutlich unterhalb des Ablationsgrenzwertes Strukturänderungen der Oberfläche. Bei einer Fluenz von $(1,03 \pm 0,03)$ mJ/cm² sind alle Terrassen der Oberfläche mit Adatom-Clustern übersät. Bemerkenswert dabei ist, neben der niedrigen Fluenz, dass der Verlauf der Stufenkanten nach der Bestrahlung unverändert ist. Wäre ein thermischer Effekt für die Strukturänderungen verantwortlich, würde man erwarten, dass der Änderungsprozess an den schwächer gebundenen Atomen der Stufenkanten beginnt. Messungen mit unveränderter Leistung, aber verlängerter Pulsdauer zeigen die Strukturänderungen nicht oder nur kaum. Der zugrunde liegende Prozess scheint also nicht thermischen Ursprungs zu sein, sondern ein Elektronen-induzierter, nicht-adiabatischer Effekt.

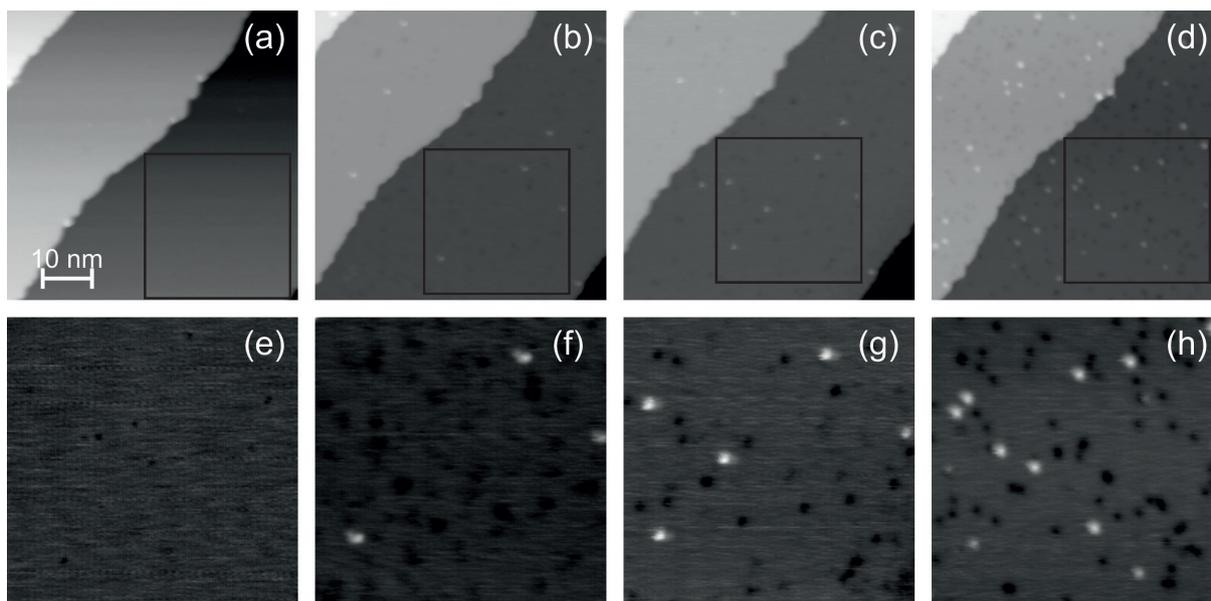


Abbildung 4.10: Serie von STM-Bildern derselben Oberflächenstelle, beleuchtet mit steigender Fluenz. (a) Unbestrahlte Oberfläche, (b) nach Bestrahlung mit $0,12 \text{ mJ/cm}^2$, (c) mit $0,18 \text{ mJ/cm}^2$ (d), mit $0,30 \text{ mJ/cm}^2$, der schwarz markierte Bereich ist jeweils in (e)-(h) vergrößert abgebildet; $U = 113 \text{ mV}$, $I = 300 \text{ pA}$.

Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen und dabei mehr über die Fluenzabhängigkeit herauszufinden, wurde Ag(100) erst mit einer verringerten Fluenz bestrahlt (Abb. 4.10). Dieselbe Oberflächenstelle wurde anschließend mit schrittweise gesteigerter Fluenz erneut bestrahlt.

Nach einer Bestrahlung mit einer Fluenz von $(0,12 \pm 0,01) \text{ mJ/cm}^2$ bilden sich auf der Oberfläche Leerstellen aus und nur wenige Adatome-Cluster. Der Anteil der Oberfläche der mit Leerstellen bedeckt ist, ist dabei deutlich größer als der mit Adatomen bedeckte und entspricht etwa $1,6\% \text{ ML}$, im Gegensatz zu den $0,2\% \text{ ML}$ der Adatom-Bedeckung. Die Adatome entsprechen den in Christopher Zaums Messungen beobachteten und in [59] identifizierten Ag-Adatomen. Nach der nächsten Bestrahlung mit einer Fluenz von $(0,18 \pm 0,01) \text{ mJ/cm}^2$ setzt sich der Trend fort; es entstehen weitere Leerstellen und einige wenige Adatom-Cluster. Erst bei einer Bestrahlung mit einer Fluenz von $(0,30 \pm 0,01) \text{ mJ/cm}^2$ nimmt auch die Bedeckung mit Adatomen stärker zu und steigt um $1,2\% \text{ ML}$, bei einer Zunahme an Leerstellen um $6\% \text{ ML}$. Vergleich man diese Ergebnisse also mit der Oberfläche die mit $1,0 \text{ mJ/cm}^2$ bestrahlt wurde, dann stellt man fest, dass vor der Phase der fast totalen Adatom-Bedeckung, hauptsächlich Leerstellen an der Oberfläche zu beobachten sind. Die Adatome nehmen bei niedrigeren Fluenzen nur langsam zu.

Um den Übergang zwischen diesen unterschiedlichem Verhalten der Oberfläche zu untersuchen wurde eine weitere Stelle von Ag(100) mit gesteigerter Fluenz bestrahlt.

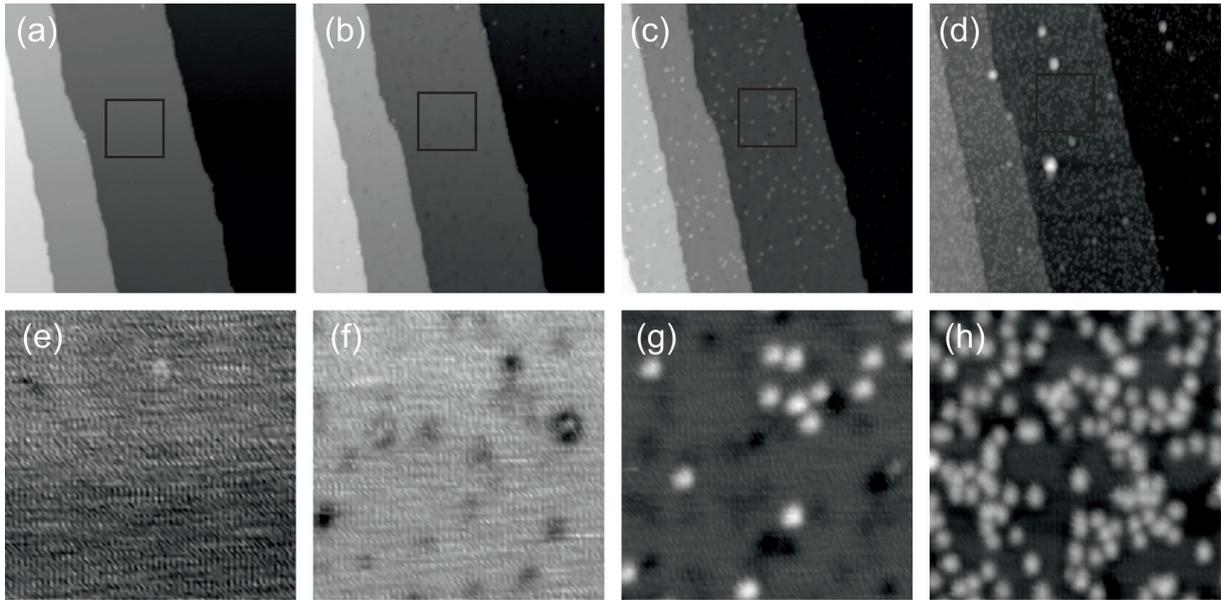


Abbildung 4.11: Serie von STM-Bildern derselben Oberflächenstelle, beleuchtet mit steigender Fluenz. (a) Unbestrahlte Oberfläche, (b) nach Bestrahlung mit $0,36 \text{ mJ/cm}^2$, (c) mit $0,63 \text{ mJ/cm}^2$ (d), mit $0,80 \text{ mJ/cm}^2$, der schwarz markierte Bereich ist jeweils in (e)-(h) vergrößert abgebildet; $U = 113 \text{ mV}$, $I = 210 \text{ pA}$.

Hier wurden Fluenzen gewählt, die den Zwischenbereich der bisher gemessenen Fluenzen abdecken und den Übergang zwischen dominierender Leerstellen-Bildung und Adatome-Bildung abbilden (Abb. 4.11).

Mit zunehmender Fluenz ist tatsächlich eine Änderung im Verhältnis von Leerstellen und Adatom-Clustern zu beobachten. Ab einer Fluenz von $(0,63 \pm 0,02) \text{ mJ/cm}^2$ überwiegt die Zunahme an Adatom-Bedeckung von etwa 6% ML die der zusätzlichen Leerstellen von 0,5%. Bei weiter gesteigerter Fluenz verstärkt sich diese Entwicklung. Bei einer Fluenz von $(0,80 \pm 0,02) \text{ mJ/cm}^2$ nimmt die zusätzliche Adatom-Bedeckung stark auf rund 40% ML zu und während die Leerstellen-Bedeckung nur um 7% ML steigt. Adatome sowie Leerstellen liegen dabei immer zufällig verteilt auf den Terrassen vor und sind nicht an Stufenkanten oder bestimmten Gebieten konzentriert. Während bei Sputterschäden entstandene Cluster und Leerstellen immer zusammen in Anhäufungen [59], liegen sie hier unabhängig verteilt von einander vor. Bei keiner Messung wurden Veränderungen im Verlauf der Stufenkanten festgestellt. Der unveränderte Verlauf der Stufenkanten, neben der Messungen mit der verlängerten Pulsdauer und dem Ausbleiben von Oberflächendiffusion, schließen einen phononischen Ursprung der Bildung von Leerstellen und Adatomen aus. Eine phononische Anregung erfolgt im Gleichgewicht; die Anregungsenergie ist also über einen großen Bereich gleichmäßig verteilt. Würden die Leerstellen und Adatome in diesem Zustand erzeugt, dann würden die am schwächsten gebundenen Oberflächenatome, also Atome in Stufenkanten und Kinken, zuerst zu Adatomen. Die Oberflächenänderungen würden analog zu einem Schmelzprozess ablaufen. Diese Beobachtungen passen also zu einem Elektronen-induziertem, nicht-adiabatischem Effekt.

Die gezeigten Messreihen belegen, dass die Bildung von Leerstellen und der Adatom-

Cluster an der Oberfläche in unterschiedlicher Weise von der Fluenz abhängt (Abb. 4.10 und Abb. 4.11).

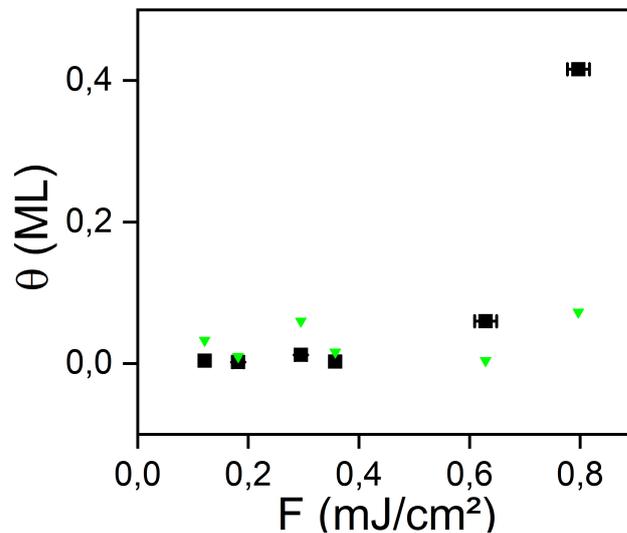


Abbildung 4.12: Fluenzabhängigkeit der Bedeckungen: Schwarze Quadrate stellen die zusätzlich Bedeckung mit Adatomen und grüne Dreiecke die zusätzliche Bedeckung mit Leerstellen dar.

Trägt man die verschiedenen Bedeckungen gegen die jeweilige Fluenz auf, so kann für die Adatom-Bedeckung eine nicht-linearen Zusammenhang zur Fluenz beobachten. Dieser ist typisch für nicht-adiabatische Effekte und wird bei dem Zusammenhang der Ausbeute von femtochemischen Reaktionen zur Fluenz beobachtet [3]. Berücksichtigt man auch dieser Arbeit vorangegangene Messungen zu Bestrahlungen von Ag(100), dann fügen sie sich gut in die hier vorgestellten Messungen ein (Abb. 4.13).

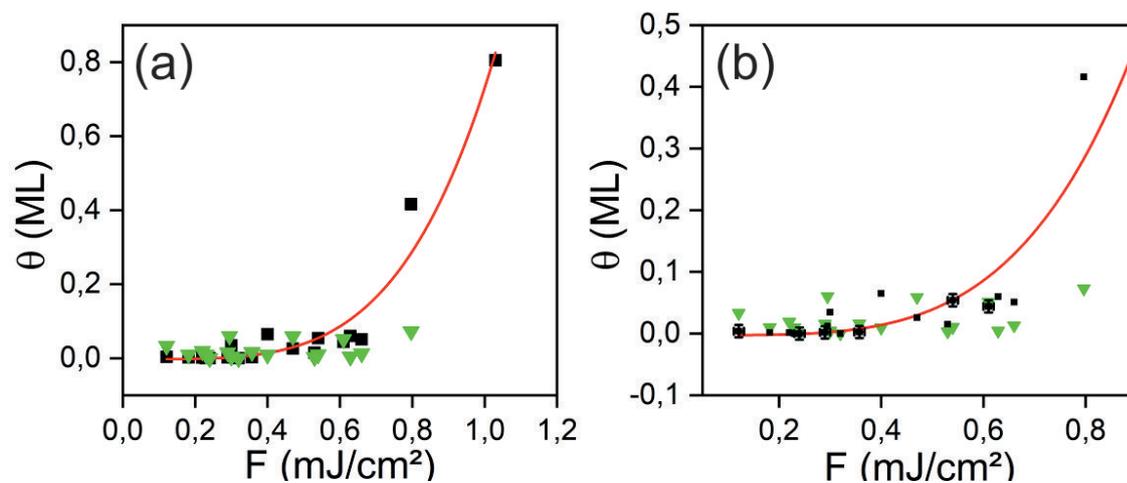


Abbildung 4.13: Fluenzabhängigkeit der Bedeckungen: Schwarze Quadrate stellen die Bedeckung mit Adatomen und grüne Dreiecke die Bedeckung mit Leerstellen dar, in Rot ist der Fit der Adatom-Bedeckung von $\theta \propto F^x$ mit $x = (4,1 \pm 0,5)$ eingezeichnet; in (b) ist der Bereich bis $0,9 \text{ mJ/cm}^2$ vergrößert dargestellt.

Da diese Messungen jeweils aus Bildern von Stellen bestanden die nur einmal bestrahlt wurden, kann man einen eventuellen Einfluss der veränderten Absorption bei mehrfach Bestrahlung vernachlässigen. Bis etwa Fluenzen $< 0,5 \text{ mJ/cm}^2$ ist auf der Oberfläche die Zunahme an Leerstellen-Bedeckung meistens größer als die der Adatom-Bedeckung. Für höhere Fluenzen dominiert die zusätzliche Adatom-Bedeckung. Auch der beobachtete nicht-lineare Zusammenhang zwischen der Fluenz F und der Bedeckung θ ist deutlich ausgeprägt:

$$\theta \sim F^{4,1 \pm 0,5} \quad (4.1)$$

Die Größenordnung des Exponenten des nicht-linearen Zusammenhangs liegt im Bereich des Exponenten der Fluenzabhängigkeit von femtochemische Oberflächenreaktionen [3]. Aus der Diskrepanz in der Anzahl der Leerstellen und der Adatome kann man schließen, dass sie nicht oder nur zu einem geringem Teil an der Oberfläche entstehen. Die Absorption der Photonen des Laserpulses erfolgt innerhalb einer Schicht von 100 nm – etwa 250 Lagen – unterhalb der Oberfläche [27]. In diesem Bereich müssen Leerstellen und Zwischengitteratome erzeugt werden, die anschließend, d.h. in den Laserpulsen nach ihrer Erzeugung², mobil sein müssen. Theoretische Rechnungen durchgeführt von Dr. Robert Darkins haben ergeben, dass bei die hier verwendeten Fluenzen eine thermische Diffusion von Leerstellen und Zwischengitteratomen vernachlässigt werden kann [60]. Das gilt auch für schon vor der Bestrahlung vorhandenen Leerstellen oder Zwischengitteratome. Die Diffusion der Leerstellen und Zwischengitteratome muss also ein Elektronen-induzierter Prozess sein. Die Mobilität der Leerstellen scheint dabei anders mit der Fluenz zu skalieren, als die Mobilität der Adatome. Dies würde die Dominanz der Leerstellen-Bildung bei geringeren Fluenzen bzw. die Dominanz der Adatom-Bildung bei höheren Fluenzen erklären.

²In der Bestrahlungszeit von 40s erreichen etwa 10^7 Pulse die Oberfläche (Siehe Abschn. 3.3).

4.3 Strukturänderungen der Cu(111)-Oberfläche, induziert durch ultrakurze Laserpulse unterhalb des Ablationsgrenzwertes

4.3.1 Bestrahlung von Cu(111) mit ultrakurzen Laserpulsen

Die frisch präparierte Cu(111)-Oberfläche zeigt die typischen breiten Terrassen und gleichmäßigen Stufenkanten (Abb. 4.14a). Wird diese Oberfläche mit einer Fluenz von $(9,7 \pm 0,1)$ mJ/cm² – also deutlich unter dem Ablations-Grenzwert – bestrahlt, ist die Oberfläche anschließend mit mehrlagigen Inseln bedeckt (Abb. 4.14a,b). In den wenigen nicht bedeckten Bereichen sind keine Leerstellen in der Oberfläche zu beobachten, außerdem ist der Verlauf der Stufenkanten unverändert. Das Material der hinzugekommenen Strukturen stammt also nicht von der Oberfläche selber, sondern muss eine andere Quelle haben. Da die Spitze durch die Bestrahlung nicht verändert wurde, kann sie als Quelle ausgeschlossen werden. Diese Schlussfolgerung wird durch weitere Experimente bestätigt; hier wurde die Spitze weit entfernt vom Laserspot positioniert und es wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt [61]. Die einzig verbleibende Quelle für das Material ist also das Volumen des Cu-Kristalls, deshalb kann man schlussfolgern, dass die entstandenen Inseln aus Cu bestehen. Die Form der Inseln ist zufällig; allerdings weisen einige Inseln eine annähernd dreieckige Form auf, was der Symmetrie der fcc(111)-Oberfläche entspricht (Abb. 4.14d). Fast alle Inseln besitzen mehrere Lagen: 68% der Inseln haben eine zweite Lage, 15% sogar eine beginnende dritte Lage. Die Höhe einer Lage einer Insel (bei $d = 4$ nm und $d = 10$ nm im Einlass Abb. 4.14b) entspricht dabei der Stufenhöhe der Cu(111)-Oberfläche $h \approx 0,2$ nm (markiert mit weißer gestrichelter Linie in Einlass Abb. 4.14b). Dies bestätigt die Vermutung, dass die Insel aus Cu bestehen. Dreidimensionales Wachstum ist ebenfalls typisch für Cu-Inseln und ist auf die Ehrlich-Schwoebel-Barriere zurückzuführen, die eine Diffusion eine Stufenkante hinauf ungehindert zulässt, die Diffusion hinunter hingegen hemmt [62]. Wie schon bei der Bestrahlung des Silber-Kristalls werden im Volumen des Kristalls Zwischengitteratome und Leerstellen erzeugt, die dann durch weitere Laserpulse zum Diffundieren angeregt werden. Außerdem diffundieren im vorliegendem Fall die Adatome auch an der Oberfläche und bilden Inseln.

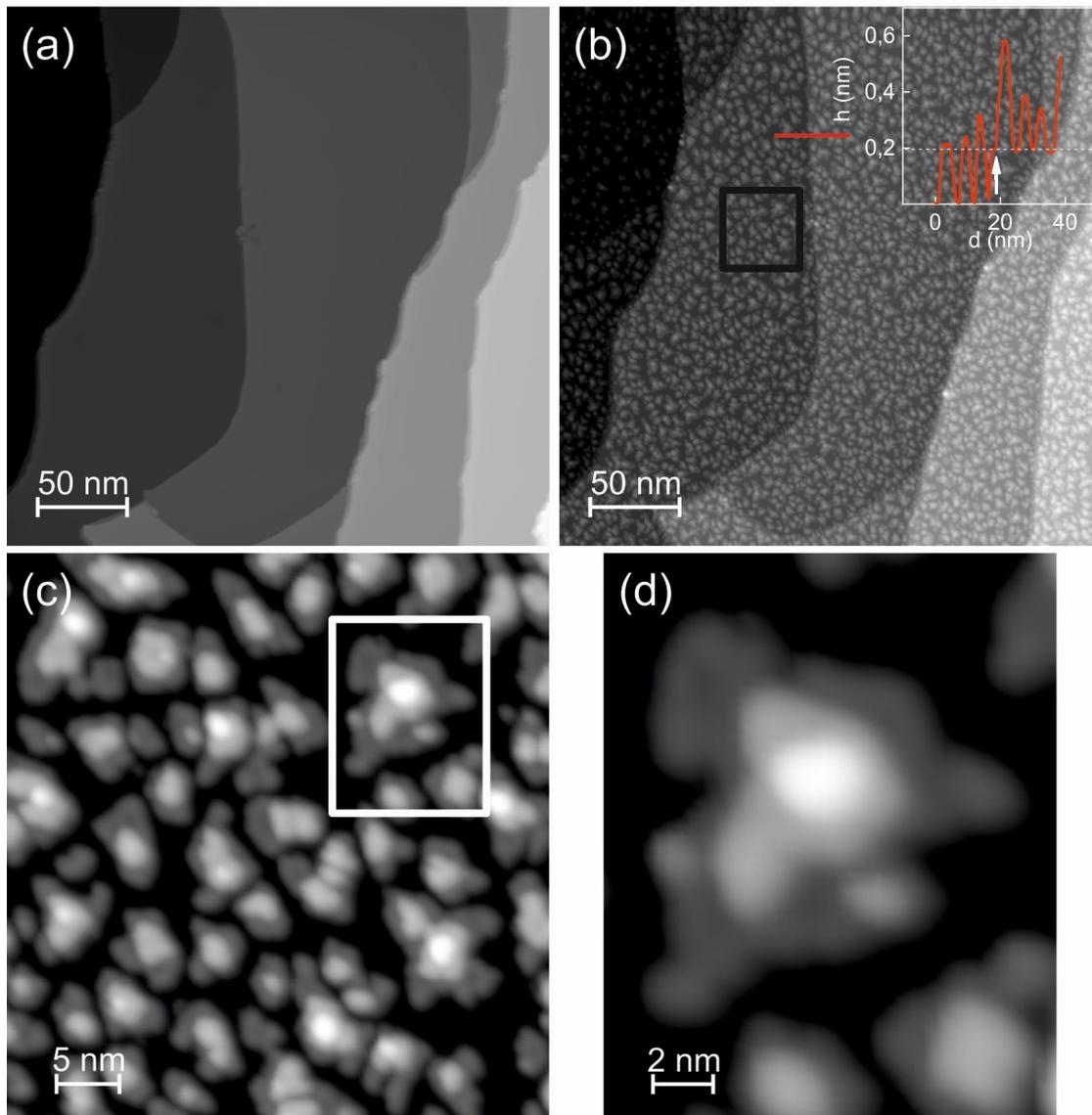


Abbildung 4.14: Inselbildung auf Cu(111) nach Laserbestrahlung: (a,b) STM-Bilder vor (a) und nach (b) der Bestrahlung mit einer Fluenz von $(9,7 \pm 0,1)$ mJ/cm²; 100 pA, 228 mV. (b) Die rote Linie zeigt den Verlauf des in der Einlassung dargestellten Höhenprofils an, ein weißer Pfeil markiert die Lage, die gestrichelte Linie die Höhe der Stufenkante. (c) schwarzer markierter Ausschnitt aus (b). (d) weiß markierter Ausschnitt aus (c).

Die zugrunde liegende Mobilität der Adatome erklärt auch die Abwesenheit von Leerstellen an der Oberfläche. Im Unterschied zu den Adatomen in den Bestrahlungsexperimenten auf Ag(100) sind die Adatome hier mobil genug, um die Leerstellen auszuheilen. Diese Oberflächenprozesse unterscheiden sich stark von dem in [29] vermuteten Schmelzen und Rekristallisieren der Oberfläche. Die in dieser Messung beobachtete Oberfläche lässt sich mit einer Beugungsmethode jedoch nur schwer von einer rekristallisierten Oberfläche unterscheiden.

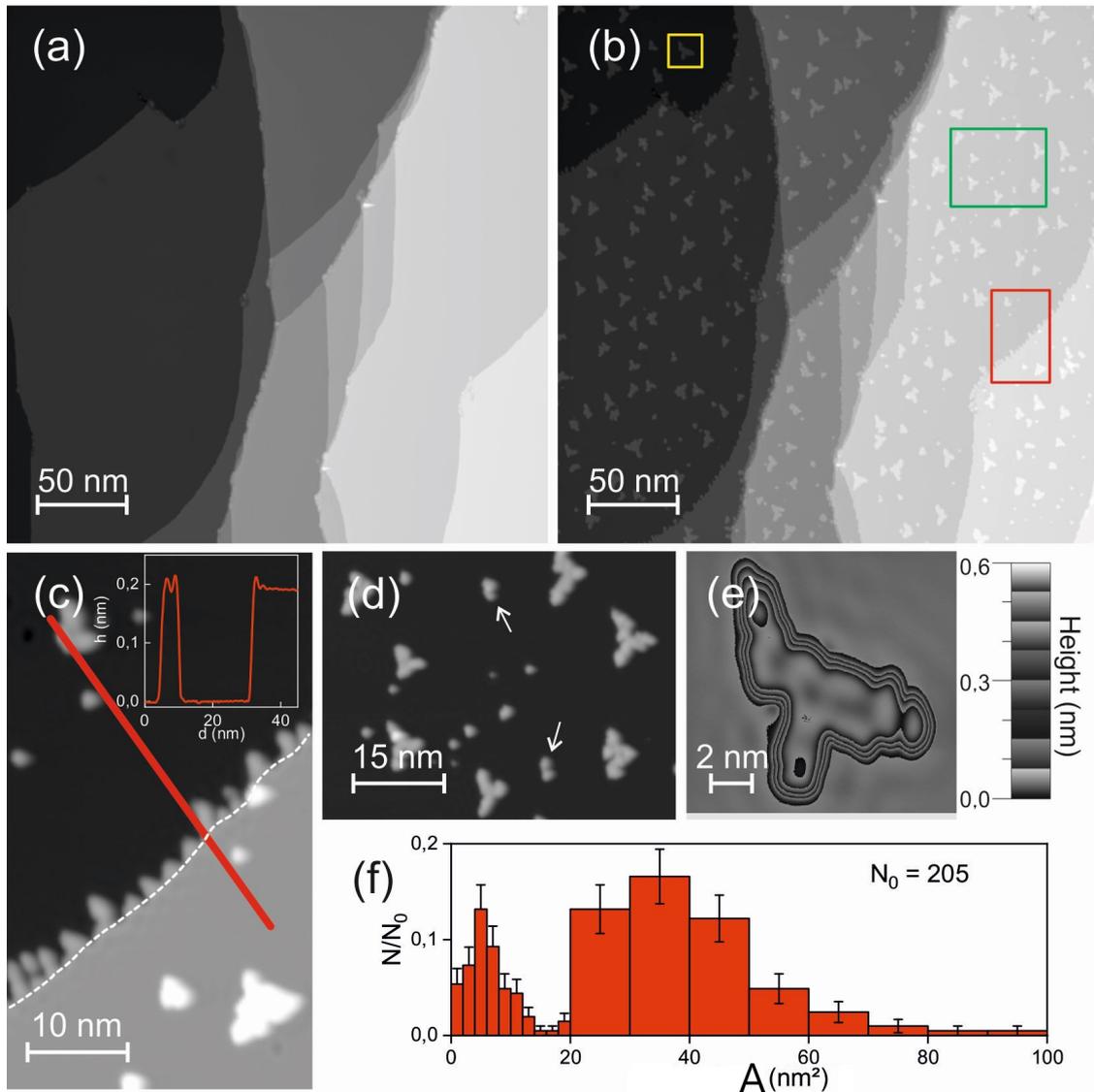


Abbildung 4.15: Inselbildung nach Bestrahlung: (a,b) STM-Bilder vor (a) und nach (b) der Bestrahlung mit einer Fluenz von $(8 \pm 0,4) \text{ mJ/cm}^2$; 100 pA, 228 mV. (c,d,e) rot, grün und gelb markierte Ausschnitte aus (b). (c) die weiße, gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Stufenkante vor der Beleuchtung. Einlassung: Höhenprofil entlang der roten Linie in (c). (e) STM-Bild einer einzelnen Inseln, dargestellt in einer repetitive Grauskala, um Feinstrukturen zu betonen. (f) Histogramm der Inselfläche A der Inseln aus (b), die Klassengröße für $A < 20 \text{ nm}^2$ ist 2 nm^2 und für $A > 20 \text{ nm}^2$ 10 nm^2 .

Nach Bestrahlung mit einer niedrigeren Fluenz von $(8 \pm 0,4) \text{ mJ/cm}^2$ ist die Oberfläche ebenfalls von Inseln bedeckt, allerdings ist der Grad der Bedeckung deutlich geringer (Abb. 4.15a,b). Waren es bei $9,7 \text{ mJ/cm}^2$ noch $\sim 80\%$ der Oberfläche, so sind hier nur etwa 12% ML. Die Inseln sind sehr unregelmäßig geformt, wobei die grob dreieckige Grundform vieler Inseln, wie schon zuvor einige Insel aus Abb. 4.14b, die Symmetrie der fcc(111)-Oberfläche widerspiegelt. Die Verästelung der Inseln ist typisch für zum Nichtgleichgewichts-Wachstum von Metallinseln auf Metalloberflächen [49]. Nicht typisch ist hingegen, dass zwei Sorten Inseln von verschiedener Form und Größe koexistieren (Abb. 4.15d). Die größeren Inseln haben die dendritisch Form und ihre Arme wachsen entlang

der $\langle 110 \rangle$ -Richtung der Cu(111)-Oberfläche. Die kleineren Inseln haben eine kompaktere Form. Der Eindruck von zwei verschiedenen Sorten von Inseln wird durch das Inselflächen-Histogramm bestätigt (Abb. 4.15f). Das scharfe Minimum der Inselgrößen zwischen den beiden Inseltypen wird dazu genutzt, im Folgenden Inseln kleiner als 16 nm^2 als „klein“ und entsprechend Inseln größer als 16 nm^2 als „groß“ zu definieren.

Die kleinen Inseln sind mit einer durchschnittlich Größe von $(5,4 \pm 0,5) \text{ nm}^2$ bei einer Halbwertsbreite von $(8,1 \pm 0,8) \text{ nm}^2$ etwa sechsmal kleiner als die großen Inseln mit einer durchschnittlichen Größe von $(34 \pm 1) \text{ nm}^2$ bei einer Halbwertsbreite von $(26 \pm 2) \text{ nm}^2$ (Abb. 4.15f). Dieser Unterschied in Größe und Form deutet auf einen unterschiedlichen Wachstumsmechanismus hin. Beachtenswert ist dabei, dass die dendritischen Inseln keine gleichmäßige Struktur haben, sondern aus kleinen Untereinheiten bestehen (Abb. 4.15e). Diese Untereinheiten sind, bei einer durchschnittlichen Größe von $(6,3 \pm 1,6) \text{ nm}^2$, vergleichbar mit den kleinen Inseln. Man kann daraus schließen, dass die kleinen Inseln, nachdem sie in einem der ersten Laserpulse geformt wurden, durch die späteren Laserpulse zur Diffusion angeregt werden und sich zu den großen Inseln vereinen, wobei diese großen Inseln anschließend keine Gleichgewichtsform ausbilden können. Die ellipsoiden Inseln oben und unten mittig in Abb. 4.15d zeigen den Beginn einer solchen Vereinigung (siehe weiße Pfeile). Die kleinen Inseln diffundieren also über die Oberfläche, bis sie mit anderen Inseln kollidieren (engl. hit-and-stick mechanism) und Inseln formen, die sich nicht in ihrer Gleichgewichtsform befinden. Ein vergleichbarer Vorgang wurde kürzlich für thermisch angeregtes Wachstum von Wasser auf Ag(111) mittels STM-Bilder-Serien nachgewiesen [63] und ähnelt auch dem Wachstum der amorphen NaCl-Inseln aus Abschn. 4.1.

Um zu untersuchen, ob es in verschiedenen Bereichen der bestrahlten Oberfläche zu unterschiedlichen Strukturänderungen kommt, wurde eine Serie von Bildern innerhalb des Laserspots aufgenommen. Die Laserintensität über ein Bild kann als konstant angenommen werden, da der vom Laser bestrahlte Bereich (Laserspot) mit $13,5 \mu\text{m} \times 11,0 \mu\text{m}$ erheblich größer als ein STM-Bild von $0,3 \mu\text{m} \times 0,3 \mu\text{m}$ ist. Innerhalb eines STM-Bildes ändert sich die Art der erzeugten Strukturen also nicht wesentlich (Abb. 4.14b, 4.15b). Da die Laserintensität aber gaußverteilt ist, bildet eine STM-Messung, die bei derselben Gesamtfluenz an verschiedenen Stellen innerhalb des Laserspots aufgenommen wird, Bereiche ab, die mit verschiedener lokaler Fluenzen bestrahlt wurden. Entsprechend zeigen diese Messungen unterschiedliche Oberflächenänderungen. Die Bilderserie bildet die Oberfläche des Bestrahlungsexperimentes aus Abb. 4.15 ab.

4.3.2 Untersuchung der lokalen Strukturänderungen innerhalb des Laserspot

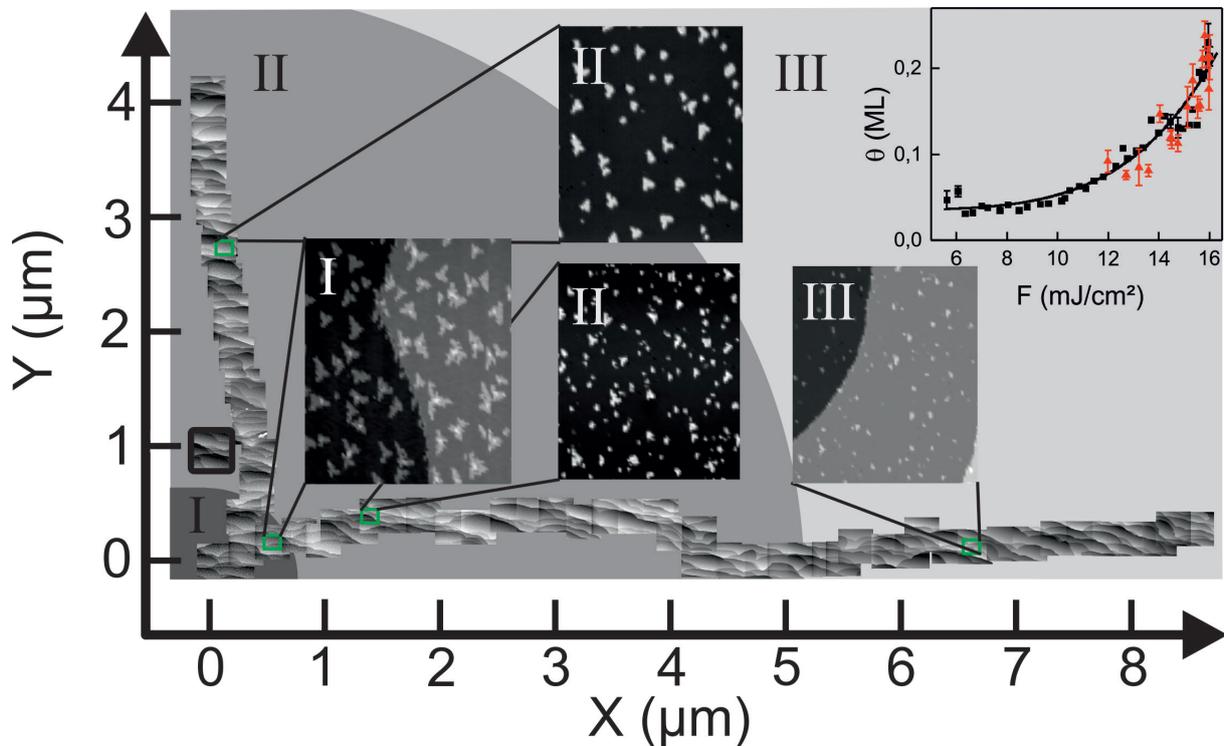


Abbildung 4.16: Bilderserie durch den Laserspot: 90 zusammenhängende STM-Bilder, die einen Bereich von $8,5 \mu\text{m}$ in X-Richtung und $4,1 \mu\text{m}$ in Y-Richtung abdecken. Der Koordinatenursprung wurde auf das Bild mit der höchsten Bedeckung gelegt. Die vergrößerten Bilder sind Beispiele aus den verschiedenen Regionen, die in unterschiedlichen Graustufen und mit römischen Ziffern markiert sind. Das schwarze Quadrat markiert die Position des STM-Bildes aus Abb. 4.15b. Einlassung in oberer, rechter Ecke: Bedeckung mit Adatomen θ ist hier gegen die lokale Fluenz F aufgetragen, in Datenpunkte in X-Richtung sind als schwarze Quadrate dargestellt und in Y-Richtung als rote Dreiecke, die schwarze Linie ist der Fit von $\theta \propto F^x$ mit $x = (4,9 \pm 1,9)$.

Um die Abhängigkeit der Strukturänderungen von der lokalen Fluenz systematisch zu untersuchen, wurde eine Serie von STM-Bildern in zwei zueinander senkrechten Richtungen durch den bestrahlten Bereich aufgenommen (Abb. 4.16). Dabei handelt es sich um das selbe Bestrahlungsexperiment wie zuvor in Abb. 4.15b beschrieben. In X-Richtung wird dabei eine Strecke von $8,1 \mu\text{m}$ abgedeckt und in Y-Richtung etwa $4,1 \mu\text{m}$. Die Änderungen der Oberflächenstrukturen lassen sich in drei Regionen aufteilen. Dabei ändern sich die Oberflächenstrukturen nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ. Quantitativ nimmt die Bedeckung, vom Ursprung aus gesehen, monotone ab. Sieht man von einer Grundstreuung ab, dann folgt die Bedeckung dabei grob dem Verlauf des Gauß-Profiles der Laserintensität. Es liegt also nahe, dass der Anzahl der erzeugten Adatome von der lokalen Fluenz abhängt. Die lokale Bedeckung θ ist ungefähr proportional zur lokalen Fluenz F hoch fünf ($\theta \propto F^{4,9 \pm 1,9}$), innerhalb der Messgenauigkeit entspricht das der Fluenzabhängigkeit der Adatom-Bedeckung bei Ag(100). Da die Menge der Adatome direkt von der

Menge der erzeugten Zwischengitteratome abhängt, dürfte ein ähnlicher Zusammenhang für die lokale Fluenz und die Menge der Zwischengitteratome gelten. Die Änderung der Bedeckung folgt dabei aber nicht direkt der Änderung der Anzahl der Inseln. In Region **I** bis hinein in Region **II** nimmt die Anzahl zu, um dann zu Region **III** hin wieder abzunehmen. Diese Entwicklung hängt mit der qualitativen Änderung der Bedeckung zusammen. Im Bereich mit der höchsten Bedeckung liegen größtenteils große dendritische Inseln vor, von denen einige eine beginnende zweite Lage aufweisen (Region **I**, Abb. 4.16). In Region **II** ist die Bedeckung geringer, und kleine kompakte Insel koexistieren mit größeren dendritischen Inseln (Abb. 4.15d bzw. f). In Region **III** dominieren die kleinen kompakten Inseln.

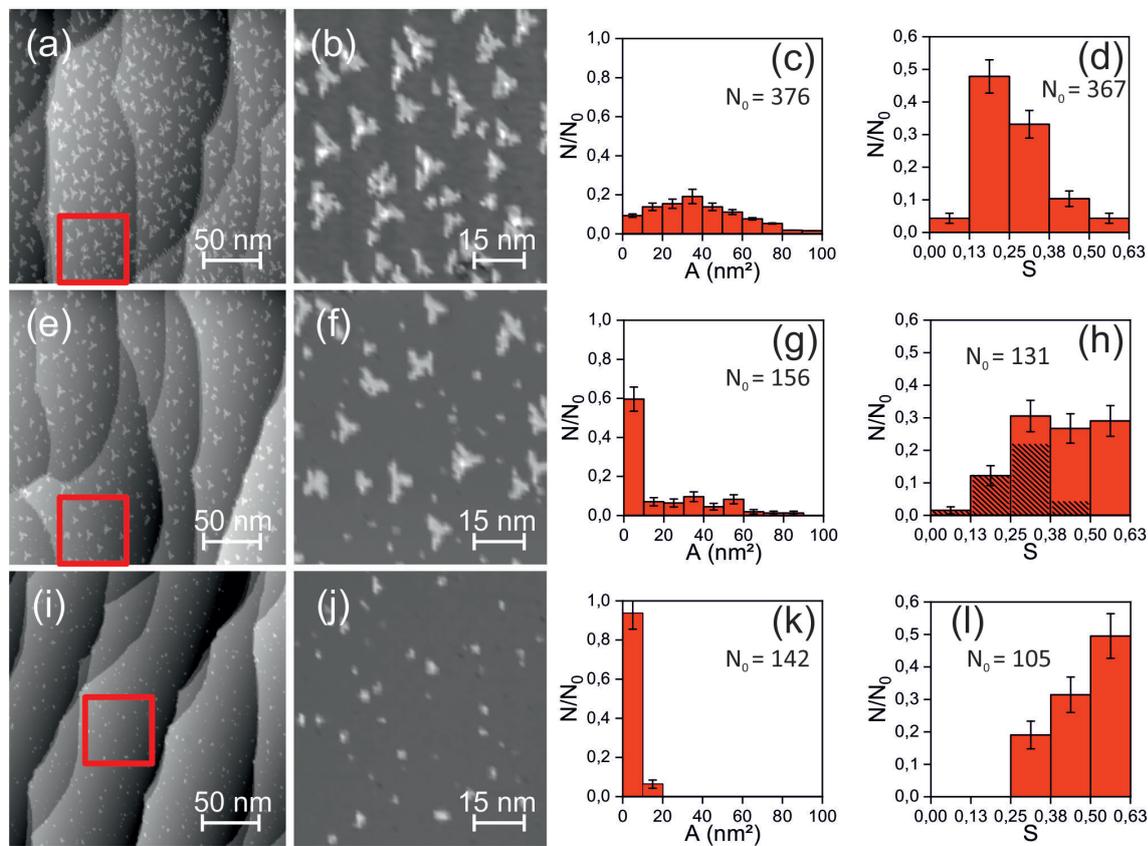


Abbildung 4.17: Verschiedenen Regionen im Detail: (a-d) Region **I** (e-h) Region **II** (i-l) Region **III**. (a,e,i) STM-Bilder aus Regions (b,f,j) Vergrößerte Ausschnitte, in (a,e,i) rot markiert; (c,g,k) Inselflächen-Histogramm der STM-Bilder aus (a,e,i); (d,h,l) Histogramme des Formfaktors S . Die schraffierte Fläche in (h) zeigt nur die Werte für große Inseln an. Alle Histogramme sind mit der Gesamtanzahl N_0 normiert.

Um die verschiedenen Regionen genauer zu untersuchen, werden einige, für ihre jeweilige Region beispielhafte Bilder im Detail betrachtet (Abb. 4.17). Für Region **I** ist das ausgesuchte Bild zu 23% einer Monolage mit großen dendritischen Inseln bedeckt (Abb. 4.17a,b). Für Region **III** liegt die Bedeckung bei 3% und besteht aus kleinen rundlichen Inseln (Abb. 4.17i,j), und für Region **II** bedecken beide Sorten von Inseln 11% der Oberfläche (Abb. 4.17e,f). In den entsprechenden Inselflächen-Histogrammen lassen sich diese

unterschiedlichen Inselzusammensetzungen der verschiedenen Regionen wiederfinden. Das Histogramm aus Region **I** hat eine breite Verteilung mit Inselgrößen von bis zu 100 nm^2 mit einem schwach ausgeprägtem Maximum bei ca. 33 nm^2 (Abb. 4.17c); hier zeigt sich die Vielfalt der verschiedenen großen Inseln und außerdem das fast vollständige Fehlen von kleinen Inseln. Es fallen zwar etwa 10% der Insel in die als „klein“ definierte Region, doch das kann auch der breiten Gleichgewichtsverteilung der dendritischen Inseln zugeschrieben werden. In der Region **III** fallen 90% der Insel in die Kategorie „klein“ und alle Inseln sind kleiner als 20 nm^2 (Abb. 4.17k). Das Inselflächen-Histogramm der Region **II** lässt sich als Überlagerung der Histogramme der anderen beiden Regionen verstehen. In dieser Region sind 60% der Inseln kleiner als 20 nm^2 und entsprechen etwa der Verteilung aus Region **III**; die verbleibenden Inseln haben eine breite Verteilung ohne ausgeprägtes Maximum und entsprechen somit annähernd der Verteilung der großen Insel aus Region **I** (Abb. 4.17g).

Um die verschiedenen Formen der Inseln besser erfassbar zu machen, wird das Verhältnis der Inselfläche A zum Quadrat ihres Umfangs P mit dem Faktor 2π multipliziert. So definiert hat der Formfaktor S für eine perfekt runde Insel einen Wert von 1:

$$S = \frac{A}{(P)^2} \cdot 2\pi = \frac{2\pi \cdot r^2}{(2\pi \cdot r)^2} \cdot 2\pi = 1. \quad (4.2)$$

Der Formfaktor S wird umso kleiner, je dendritischer die Insel ist. So hat die Insel in Abb. 4.15e z.B. einen Formfaktor von 0,207 und damit einen deutlich kleineren Wert ³. Das Histogramm der Formfaktoren für das Bild aus der Region **I** ist asymmetrisch und hat ein Maximum bei einem ähnlichen Wert von $\sim 0,19$ (Abb. 4.17d); diese Verteilung spiegelt also den vorwiegend dendritischen Insel dieser Region wider. Im Formfaktor-Histogramm der Region **III** liegen mehr als die Hälfte der Werte über 0,5, insgesamt ist die Verteilung zu höheren Werten verschoben, was die kompakte Form der kleinen Inseln unterstreicht (Abb. 4.17i). Das Formfaktor-Histogramm aus Region **II** besitzt kein ausgeprägtes Maximum und gleichverteilten Werten zwischen 0,35 und 0,63; darin zeigt sich die Koexistenz der kleinen kompakten und der großen dendritischen Insel (Abb. 4.17h). Betrachtet man aber die Formwerte für die kleinen und die großen Inseln getrennt, dann zeigt sich, dass das Histogramm keine einfache Überlagerung der Histogramm der anderen beiden Regionen ist. Während die Verteilung der Formfaktoren für die kleinen Inseln in etwa denen der Region **III** entspricht, unterscheiden sich die Formfaktoren der dendritischen Inseln aus Region **II** deutlich von denen in Region **I**. Die Formen der großen Inseln aus Region **II** sind um ein Maximum bei $S = 0,3$ verteilt, während die Verteilung der Werte der großen Inseln aus Region **I** mit $S = 0,19$ ein deutlich niedrigeres Maximum haben. Die Formen der dendritischen Inseln in Region **I** und **II** unterscheiden sich also.

³Sehr kleine Inseln von der Größe eines Pixels erzeugen ein Artefakt und werden in Formfaktor-Histogrammen nicht berücksichtigt

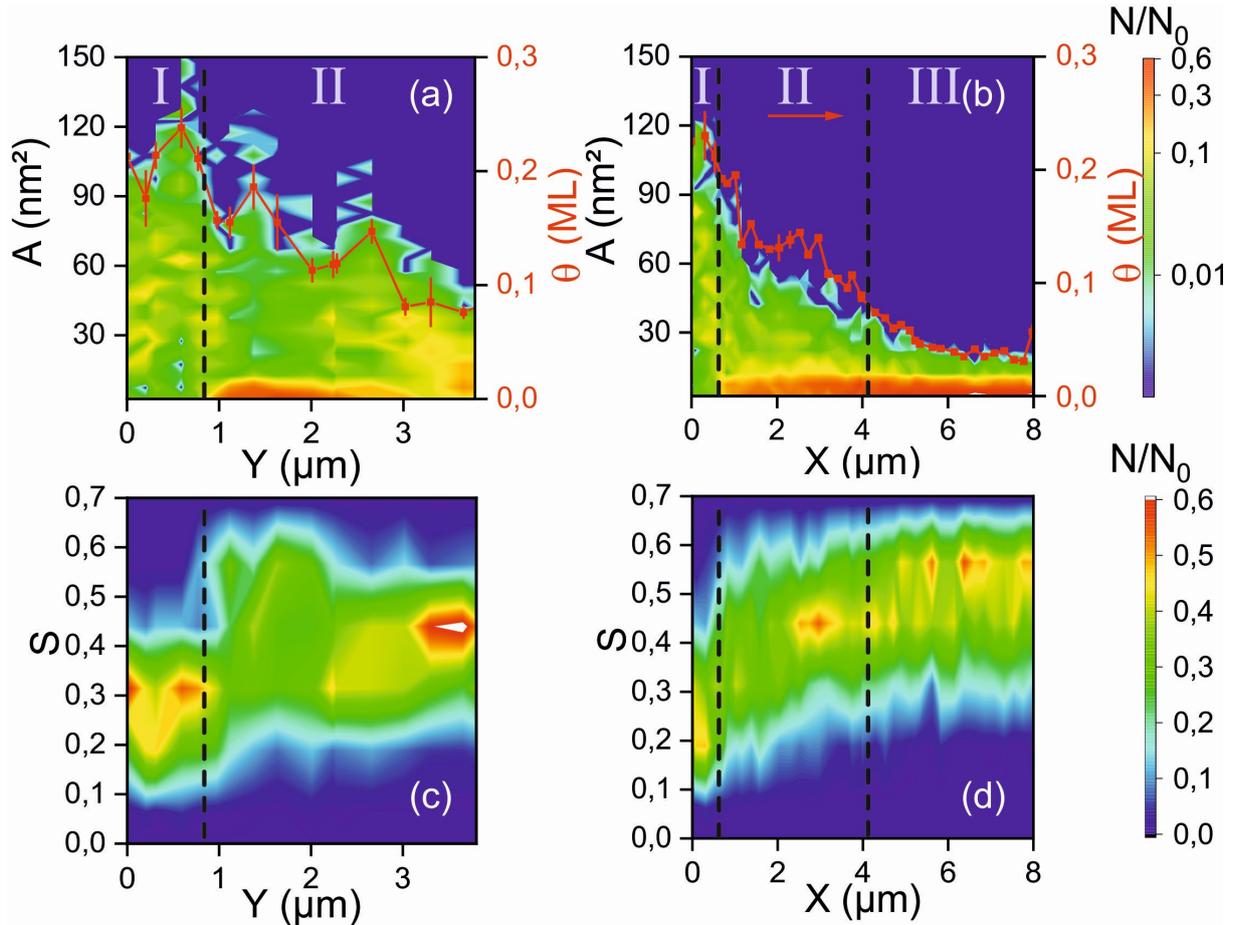


Abbildung 4.18: Konturdiagramme der Inselnflächen- und Formfaktor-Histogramme der STM-Bilder aus Abb. 4.16, aufgetragen in Bezug auf das Koordinatensystem in Abb. 4.16. (a,b) Inselnflächen-Histogramme mit logarithmischer Farbskala für N/N_0 . Rote Quadrate stellen die Bedeckung θ dar (rechte Achse), die vertikalen Linien zeigen die Spannweite der Bedeckung innerhalb eines Bildes an. (c,d) Formfaktor-Histogramme mit linearer Farbskala für N/N_0 , Werte größer als 0,6 werden weiß dargestellt. Die gestrichelten Linien trennen die einzelnen Regionen ab.

Nachdem nachgewiesen wurde, dass sich Größe und Form der Inseln in den verschiedenen Regionen unterscheiden, werden nun die Übergänge zwischen den verschiedenen Regionen untersucht. Dazu werden alle Inselnflächen-Histogramme bzw. alle Formfaktor-Histogramme in Abb. 4.18 in einem Konturdiagramm aufgetragen, um so eine Karte der Entwicklung der Inselnfläche bzw. Inselnform zu erstellen. Die relative Häufigkeit N/N_0 wird dabei farblich dargestellt (Abb. 4.18b,d; rechts). Der grundlegende Trend der Änderungen ist in X- und Y-Richtung derselbe. Die Bedeckung nimmt in Y-Richtung von 0,23 ML auf 0,08 ML ab, während sie in X-Richtung auf 0,03 ML absinkt. Der Anteil an kleinen Inseln wird größer (Abb. 4.18a,b), während sich das Maximum des Formfaktors zu höheren Werten verschiebt (Abb. 4.18c,d). Allerdings ändern sich einige Werte schlagartig und nicht kontinuierlich. Am deutlichsten ist das zwischen Region I und II zu beobachten: Im Konturdiagramm der Inselnflächen steigt der Anteil an kleinen Inseln sprunghaft an (Abb. 4.18a,b), gleichzeitig ist im Verlauf der Formfaktor-Werte ebenfalls ein abrupt-

ter Anstieg zu beobachten (Abb. 4.18c,d). Hier ist festzuhalten, dass die Änderung des Formfaktors nicht nur auf die Abwesenheit der kleinen Inseln zurückzuführen ist, sondern dass sich überdies der Formfaktor zu kleineren Werten verschiebt. Dies deutet auf eine plötzliche Zunahme in der fraktalen Natur der großen Inseln hin. Obwohl vergleichsweise weniger stark ausgeprägt, gibt es auch eine Trendänderung zwischen Region **II** und **III**. Am Besten lässt sich diese an den Formfaktor-Histogrammen in X-Richtung ablesen (Abb. 4.18d). Das Maximum der Formfaktor-Histogramme bei $S \approx 0,44$ verschwindet langsam in Richtung der Region **III**, während ein neues Maximum bei $S \approx 0,57$ zu entstehen beginnt (Abb. 4.18d).

Diese verschiedenen Inselstrukturen in den drei unterschiedlichen Regionen sind auf verschiedene Entstehungsprozesse aufgrund von unterschiedlicher lokaler Fluenz zurückzuführen. In Region **III**, der Region, die mit der niedrigsten Fluenz bestrahlt wurde, haben die Adatome kleine kompakte Insel gebildet, die allerdings keine großen Inseln gebildet haben. Die Inseln in dieser Region sind folglich stationär. Die lokale Fluenz in Region **III** regt demnach die Adatome auf der Oberfläche zum Diffundieren an, kleine Inseln aber nicht. In Gegensatz dazu führt die lokale Fluenz in Region **II** dazu, dass die gebildeten Insel diffundieren und teilweise zu dendritischen Inseln zusammenwachsen. Da neben diesen größeren Inseln kleine Inseln vorliegen, muss die Insel-Bildung zunächst durch die Adatom-Diffusion und die Insel-Diffusion anschließend in den nachfolgenden Laserpulsen erfolgen. Da in Region **I** praktisch keine kleinen Inseln mehr vorliegen und die Form der großen Inseln sprunghaft „fraktaler“ geworden ist, muss der Ursprung der großen dendritischen Inseln in Region **I** ein anderer sein als in den vorherigen Regionen. Zusätzlich zu den Prozessen, die zur Bildung der kleinen Inseln in Region **II** und **III** (Adatom-Diffusion) und dem Entstehen der großen Inseln in Region **II** (Insel-Diffusion) führen, muss es noch einen dritten Prozess geben, der zu einer anderen Sorte großer dendritischer Inseln in Region **I** führt. Die stärker fraktale Natur dieser Inseln deutet darauf hin, dass sie sich aus kleineren Untereinheiten zusammensetzen, als die dendritischen Inseln in Region **II**. Die kleinen Insel werden also in Region **I** entweder nicht gebildet oder sie sind nicht stabil.

Um diese Beobachtungen zu erklären, muss man den Anregungsmechanismus mit berücksichtigen. Die Anregung kann entweder direkt über die vom Laser angeregten Elektronen erfolgen oder über die gestiegene Temperatur der Phononen, nachdem diese wieder mit dem elektronischen System im Gleichgewicht sind. Als erstes wird die Bildung kleinen Inseln behandelt: Die Adatome müssen über die Oberfläche diffundieren, um diese Inseln formen zu können. Für eine thermische Diffusion muss die Oberflächentemperatur bzw. die Phononentemperatur über einen ausreichenden Zeitraum hoch genug sein, um genügend Diffusion der Adatome zu ermöglichen. Die Phononentemperatur nach dieser Anregung wurde mithilfe des Zwei-Temperatur-Modells auf ~ 135 K berechnet [3], dabei bleiben die Phononen für ungefähr 100 ps bei Temperaturen über 90 K [45]. Das bedeutet bei einer Aktivierungsenergie für die thermische Diffusion von Cu-Adatomen auf einer Cu(111)-Oberfläche von 0,04 eV [40], dass sich ein Adatom alle 1-2 Pulse bewegt. Dem-

nach ist genug thermisch induzierte Beweglichkeit der Atome vorhanden, um die Bildung der kleinen Inseln durch die Adatome in den Laserpulsen, die der Entstehung der Adatome nachfolgen, zu erklären.

Die Aktivierungsenergie für eine Diffusion der kleinen Inseln, die aus bis zu 100 Atomen bestehen, ist jedoch mehr als zehnmal größer [64, 65]. Eine thermisch induzierte Diffusion der kleinen Inseln in einer relevanten Größenordnung kann somit ausgeschlossen werden. Das lässt also einen Elektronen-induzierten Prozess vermuten. Falls die Insel als Einheit angeregt würde – ähnlich einem auf einer Oberfläche absorbierten Moleküle in einer femtochemischen Reaktion [3] – könnte es zu einer Elektronen-induzierte Diffusion kommen. Voraussetzung dafür ist, dass die Lebensdauer des angeregten Zustandes lange genug ist, um die Anregungsenergie in eine Bewegung der Atome umzuwandeln. Solch ein Prozess kann die Koexistenz der beiden Sorten von Inseln in Region **II** erklären: Einige kleine Inseln diffundieren weit genug, um auf andere Inseln zu treffen und große Inseln zu formen, während andere entweder nicht oder nicht weit genug diffundieren. Diese Beweglichkeit sollte zusammen mit der lokalen Fluenz zunehmen, und tatsächlich nimmt der Anteil der kleinen Inseln im Verlauf zur Grenze zu Region **I** ab.

Das plötzliche, fast vollständige Fehlen der kleinen Inseln in Region **I** zeigt, dass es einen weiteren Prozess geben muss, der bei höheren Fluenzen angeregt wird. Möglicherweise können die heißeren Elektronen einen zweiten, energetisch höher liegender Zustände anregen, der letztendlich zur Zerstörung der kleinen Inseln führt. Das plötzliche Fehlen von kleinen Inseln lässt sich durch eine bestimmte Fluenz, die einen Grenzwert überschreiten muss, erklären. Dass sich die großen Inseln in Region **I** zumindest teilweise aus Fragmenten zerstörter kleiner Inseln zusammensetzen, unter Umständen sogar aus einzelnen Atomen, erklärt zudem die plötzliche Änderung des Formfaktors S .

4.3.3 Bildung von Leerstellen auf Cu(111)

Die geringe Auflösung und das Fehlen von Bildern der unbestrahlten Oberfläche lassen keine Aussage zur Leerstellen-Bildung im Rahmen der Bilderserie zu. Bei anderen Bestrahlungsexperimenten auf Cu(111) wurde aber Leerstellen-Bildung beobachtet. Es handelt sich dabei um Messungen bei einer Fluenz, für die normalerweise nur Insel-Bildung beobachtet wurde (Abb. 4.19). Aufgrund der großen Abhängigkeit der Oberflächenänderungen von der lokalen Fluenz kann man folgern, dass es sich um Messungen handelt, die fernab vom Fluenzmaximum des Laserspots gemacht wurden. Auch auf Cu(111) bilden sich also bei niedrigen Fluenzen Leerstellen aus, die nicht anschließend von mobilen Adatomen ausgeheilt werden.

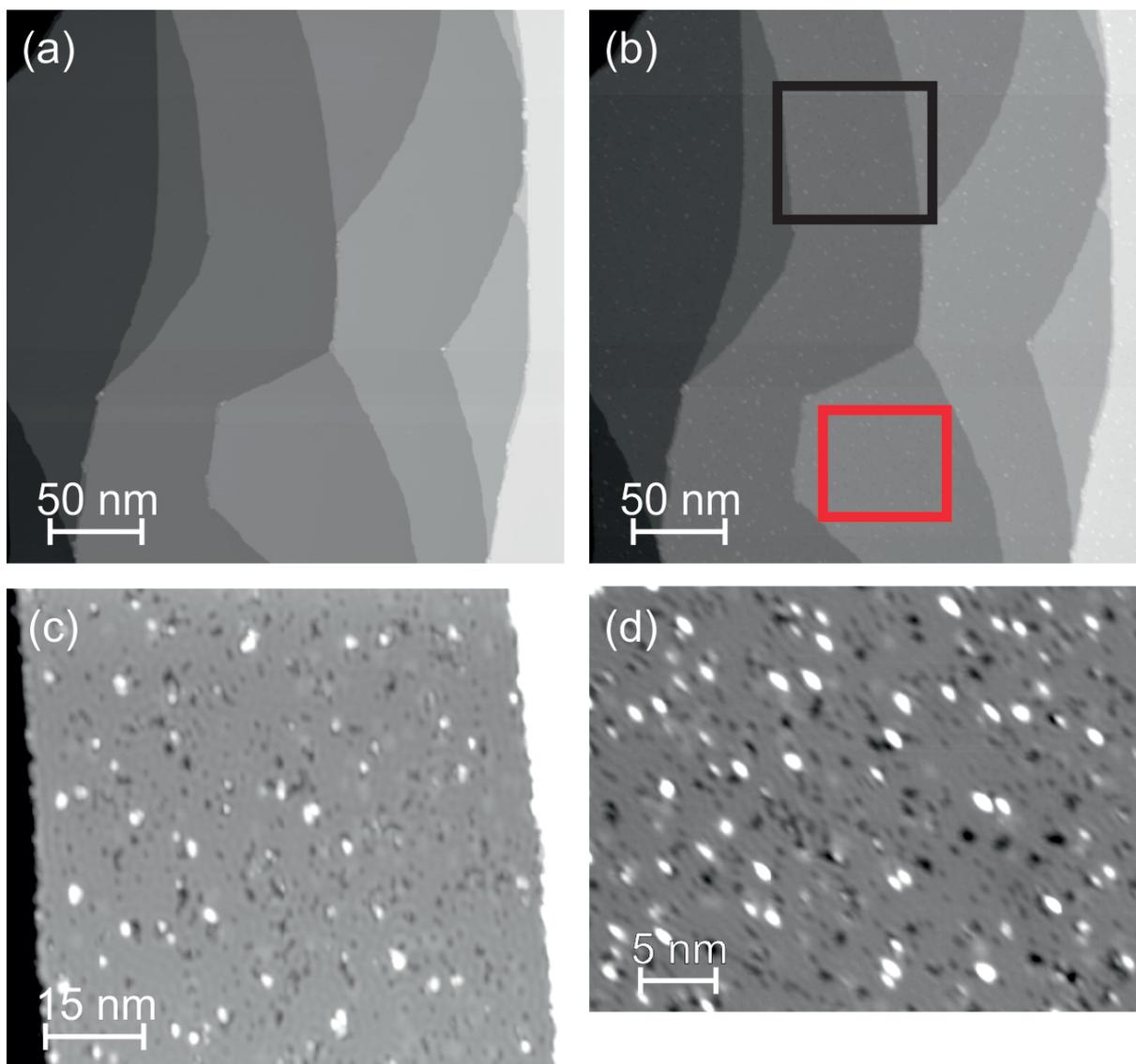


Abbildung 4.19: Leerstellen-Bildung auf Cu(111) nach Bestrahlung: (a,b) STM-Bilder vor (a) und nach (b) der Bestrahlung mit einer Fluenz von $(9,7 \pm 0,5) \text{ mJ/cm}^2$; 100 pA, 228 mV. (c,d) in (b) schwarz bzw. rot markierte Ausschnitte.

Die Messungen, bei denen Leerstellen-Bildung auf Cu(111) beobachtet wurden, vervollständigen das Bild der Fluenzabhängigkeit der Regionen unterschiedlichen Wachstums (Abb. 4.20): Bei niedriger Fluenz dominieren auf der Oberfläche Leerstellen, mit zunehmender Fluenz findet man auf der Oberfläche mehr und mehr Adatome. Im Fall von Cu wurde für diese Adatome nun Insel-Bildung, also das Ergebnis von Diffusion beobachtet (Region **III** bis zu einer Fluenz von $\sim 11,5 \text{ mJ/cm}^2$). Geht man in Region **II** zu noch höheren Fluenzen (zwischen $11,5$ und $15,5 \text{ mJ/cm}^2$) über, dann beginnen diese Inseln zu diffundieren und größere dendritische Inseln zu formen. In Region **I**, bei einer Fluenz größer als $15,5 \text{ mJ/cm}^2$, verschwinden die kleinen Insel (vermutlich werden sie zerstört), und es liegen lediglich noch große, besonders dendritische Insel vor.

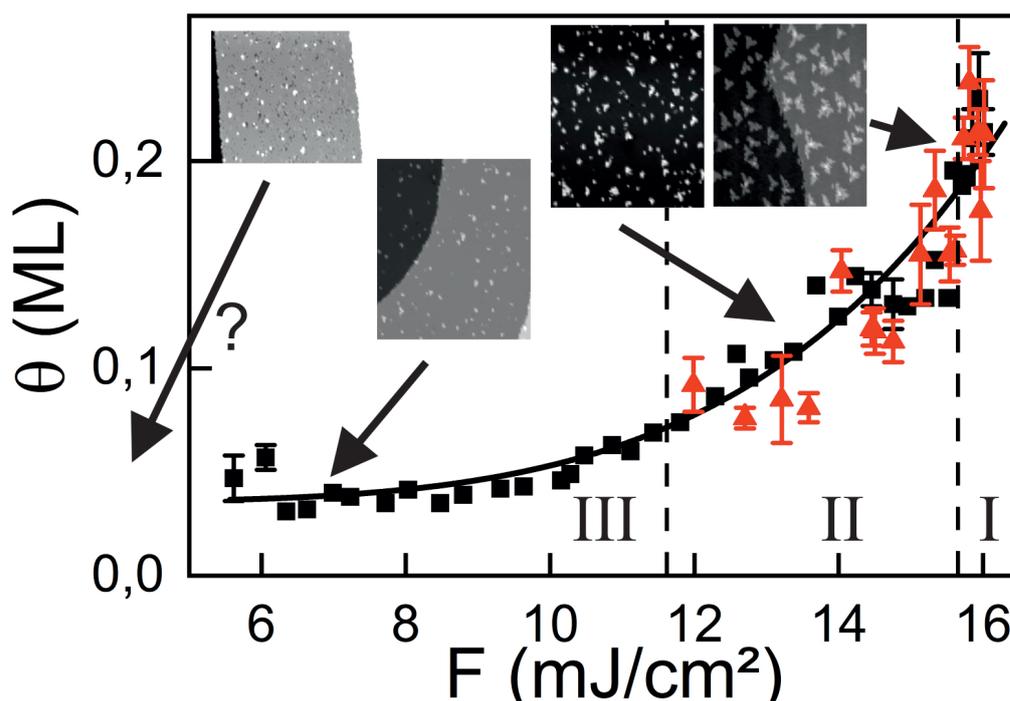


Abbildung 4.20: Fluenzabhängigkeit der verschiedenen Strukturen auf Cu(111): Die Bedeckung mit Adatomen θ ist gegen die lokale Fluenz F aufgetragen, die Datenpunkte sind in X-Richtung als schwarze Quadrate dargestellt, in Y-Richtung als rote Dreiecke; die schwarze Linie ist der Fit von $\theta \propto F^x$ mit $x = (4,9 \pm 1,9)$; die eingefügten Bilder stammen aus den Fluenzbereichen, die mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet sind. Das Fragezeichen ? zeigt die unsichere Zuordnung der Messung aus Abb. 4.19 an.

4.4 Entstehung der Zwischengitteratome und Leerstellen in Cu und Ag

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, dass strukturelle Oberflächenänderungen schon bei Fluenzen in der Größenordnung von mJ/cm^2 auftreten, also deutlich unterhalb des Ablationsgrenzwertes. Die für Ag(100) und Cu(111) beobachteten Strukturänderungen können beide auf das Entstehen von Leerstellen und Zwischengitteratomen im Volumen des Kristalls zurückgeführt werden. Da auch die Phonontemperatur mit 135 K deutlich unterhalb der Cu-Schmelztemperatur von 1357 K liegt [29], stellt sich die Frage, warum im Kristall überhaupt Leerstellen und Zwischengitteratome gebildet werden. Ein Photon mit einer Energie von $\sim 3,1$ eV (400nm) besitzt genügend Energie, um die Bindungen eines Cu-Atoms oder eines Ag-Atoms im Kristall zu brechen, da die Energie zur Bildung einer Leerstelle nur 1,33 eV bzw. 1,24 eV beträgt [66]. Die Energie des Photons wird aber vom delokalisierten elektronischen System des Kristalls absorbiert, die Energie kann also nicht direkt in eine einzelne Atombindung transferiert werden. Stattdessen entstehen angeregte Elektronen und Bandlücken (Defektelektron). Weder diese angeregten Elektronen

noch die entsprechenden Löcher, die in der Bandstruktur entstanden sind, können durch Streuprozesse genügend Energie auf ein einzelnes Atom übertragen, auch dann nicht, wenn sie ballistisch sind [67]. Es muss also eine andere Grund für die Bildung der Zwischengitteratom und Leerstellen geben. Hypothetisch könnten Exzitonen eine mögliche Ursache sein, und diese wurden kürzlich in Metallen nachgewiesen [68]. Die absorbierte Energie eines Photons wird in einem Exziton für einige Femtosekunden lokalisiert. Falls das Elektron und das Loch des Exzitons innerhalb dieser kurzen Lebensdauer rekombinieren, könnten sie die Energie in einem strahlungslosen Übergang an ein individuelle Elektron übertragen. Ein so angeregtes Atom würde genug Energie besitzen, um seine Bindungen im Kristall zu brechen und ein Zwischengitteratom zu werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Struktur der untersuchten Modellsysteme, das Wachstum von NaCl auf Cu(111) bei 30 K und die Strukturänderungen von Ag(100) und Cu(111) durch ultrakurze Laserpulse, wurden mithilfe eines Tieftemperatur-STM auf molekularer Ebene aufgeklärt, und es konnten weitreichende Rückschlüsse auf den Wachstums- bzw. Entstehungsprozesse gezogen werden. Die Ergebnisse zeigen die Stärke des STM für die Aufklärung von – insbesondere unregelmäßiger – Strukturen auf molekularer Ebene.

Im Falle von NaCl auf Cu(111) folgt einer homogenen Nukleation das diffusionsbegrenzte Wachstum durch mobile Cluster. Dies führte wiederum zu verästelten Inseln, die, im Gegensatz zum üblichen Bilagen-Wachstum von NaCl bei Raumtemperatur, lediglich aus einer Monolage bestehen. Die NaCl-Moleküle wachsen auch bei 30 K mit einer langreichweitigen Ordnung, obwohl die Struktur von der eines idealen Kristalls abweicht. Folgt man der neusten Definition von Kristallinität, dann sind die Inseln kristallin, da sie aller Voraussicht nach ein schwaches Beugungsmuster erzeugen würden. Aufgrund der breiten Verteilung der Bindungswinkel sind allerdings halbmondförmige Beugungsspot zu erwarten, statt runde Spots wie bei einem perfekten Kristall. Man kann davon ausgehen, dass unter diesen Bedingungen auch andere Alkalihalogenide ein ähnliche Wachstum auf Metallen zeigen. Die bei Tieftemperatur auf Cu(111) gewachsenen NaCl-Inseln zeigen damit viele Eigenschaften, die sie als Modellsystem für die Solvatation von NaCl in Wasser interessant machen. Die erhöhte Anzahl von stark unterkoordinierten Ionen bietet viele Angriffspunkte für Wassermoleküle. Durch das Aufbringen von Wasser *in situ* und eine schrittweise Erhöhung der Substrattemperatur könnten STM-Bilder mit hoher Zeitauflösung einzelne Schritte des Solvatationsvorgangs abbilden.

Die Metalloberflächen zeigen nach einer Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen bei Fluenzen deutlich unterhalb des Ablationsgrenzwertes ausgeprägte Änderungen der Oberflächenstruktur. Für beide Oberflächen wurde die Fluenzabhängigkeit dieser Strukturänderungen bestimmt. Im Fall des Cu(111) konnte zudem gezeigt werden, dass schon die unterschiedliche lokale Fluenz innerhalb eines Laserspots zu völlig unterschiedlichen Strukturen führt. Die neue Methode zur Vergrößerung der Messreichweite des STM stellt dabei ein vielversprechend Mittel dar, um Strukturen über mehrere Größenordnungen hinweg aufzuklären: von der nm-Skala bis hin zur μm -Skala. Im Rahmen dieser Experimente wurden mehrere nicht-adiabatische, Elektronen-induzierte Prozesse beobachtet. So sind die Leerstellen- und die Zwischengitter-Diffusion auf Ag(100) nur über einen elektronisch an-

geregten Prozess zu erklären. Das Gleiche gilt für die Diffusion und Zerstörung der kleinen Cu-Inseln auf Cu(111). Bei der Bildung der Leerstellen und Zwischengitteratome in Ag und Cu muss es sich ebenfalls um einen nicht-adiabatischen Vorgang handeln, da keine der beobachteten Vorgänge einem Schmelzvorgang entspricht. Diese Prozesse müssen auf einen bisher unbekanntem Energietransfer zwischen den ultrakurzen Laserpulsen und den Metalloberflächen zurückzuführen sein. Ein besseres Verständnis dieser Vorgänge und der zugrunde liegenden Physik wird nicht nur zum theoretischen Verständnis der Interaktion zwischen ultrakurzen Laserpulsen und Metalloberflächen beitragen, sondern auch helfen, die Rolle des Substrates in der Femtochemie besser einzuschätzen.

Literaturverzeichnis

- [1] MASON, B. J.: The role of sea-salt particles as cloud condensation nuclei over the remote oceans. In: *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 127 (2001), Nr. 576, 2023-2032. <http://dx.doi.org/10.1002/qj.49712757609>. – DOI 10.1002/qj.49712757609
- [2] GAMALY, E.G. ; RODE, A.V.: Physics of ultra-short laser interaction with matter: From phonon excitation to ultimate transformations. In: *Progress in Quantum Electronics* 37 (2013), Nr. 5, 215 - 323. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2013.05.001>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2013.05.001>. – ISSN 0079-6727
- [3] FRISCHKORN, Christian ; WOLF, Martin: Femtochemistry at Metal Surfaces: Nonadiabatic Reaction Dynamics. In: *Chemical reviews* 106 (2006), 11, S. 4207-33. <http://dx.doi.org/10.1021/cr050161r>. – DOI 10.1021/cr050161r
- [4] SUGIOKA, Koji ; CHENG, Ya: Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing. In: *Light: Science & Applications* 3 (2014), April, Nr. 4, e149–e149. <https://doi.org/10.1038/lssa.2014.30>. – ISSN 2047-7538
- [5] JIANG, Lan ; WANG, An-Dong ; LI, Bo ; CUI, Tian-Hong ; LU, Yong-Feng: Electrons dynamics control by shaping femtosecond laser pulses in micro/nanofabrication: modeling, method, measurement and application. In: *Light: Science & Applications* 7 (2018), Februar, Nr. 2, 17134–17134. <https://doi.org/10.1038/lssa.2017.134>. – ISSN 2047-7538
- [6] YANG, Yong ; MENG, Sheng ; XU, L. F. ; WANG, E. G. ; GAO, Shiwu: Dissolution dynamics of NaCl nanocrystal in liquid water. In: *Phys. Rev. E* 72 (2005), Jul, 012602. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.72.012602>. – DOI 10.1103/PhysRevE.72.012602
- [7] LIU, Li-Min ; LAIO, Alessandro ; MICHAELIDES, Angelos: Initial stages of salt crystal dissolution determined with ab initio molecular dynamics. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), 13162-13166. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21077G>. – DOI 10.1039/C1CP21077G

- [8] S., Fölsch: *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur H₂O -Adsorption auf der NaCl-Oberfläche*, Hannover University, Diss., 1991
- [9] TSAY, Shiow-Fon ; LIN, D.-S.: Atomic and electronic structures of thin NaCl films grown on a Ge(001) surface. In: *Surface Science* 603 (2009), Nr. 13, 2102 - 2107. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.04.007>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.04.007>. – ISSN 0039–6028
- [10] FÖLSCH, S. ; BARJENBRUCH, U. ; HENZLER, M.: Atomically thin epitaxial films of NaCl on germanium. In: *Thin Solid Films* 172 (1989), Nr. 1, 123 - 132. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90123-5](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90123-5). – DOI [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90123-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90123-5). – ISSN 0040–6090
- [11] GLÖCKLER, K. ; SOKOLOWSKI, M. ; SOUKOPP, A. ; UMBACH, E.: Initial growth of insulating overlayers of NaCl on Ge(100) observed by scanning tunneling microscopy with atomic resolution. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Sep, 7705–7708. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.7705>. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.7705
- [12] REPP, Jascha ; MEYER, Gerhard ; RIEDER, Karl-Heinz: Snell's Law for Surface Electrons: Refraction of an Electron Gas Imaged in Real Space. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), Jan, 036803. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.036803>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.92.036803
- [13] FÖLSCH, S. ; HELMS, A. ; ZÖPHEL, S. ; REPP, J. ; MEYER, G. ; RIEDER, K. H.: Self-Organized Patterning of an Insulator-on-Metal System by Surface Faceting and Selective Growth: NaCl/Cu(211). In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Jan, 123–126. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.123>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.84.123
- [14] FÖLSCH, S. ; RIEMANN, A. ; REPP, J. ; MEYER, G. ; RIEDER, K. H.: From atomic kinks to mesoscopic surface patterns: Ionic layers on vicinal metal surfaces. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), Oct, 161409. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.161409>. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.161409
- [15] MATTHAEI, Friederike ; HEIDORN, Sarah ; BOOM, Konrad ; BERTRAM, Cord ; SAFIEI, Ali ; HENZL, Jörg ; MORGENSTERN, Karina: Coulomb attraction during the carpet growth mode of NaCl. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012), aug, Nr. 35, 354006. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/35/354006>. – DOI 10.1088/0953–8984/24/35/354006
- [16] HEIDORN, S. ; BERTRAM, C. ; KOCH, J. ; BOOM, K. ; MATTHAEI, F. ; SAFIEI, A. ; HENZL, J. ; MORGENSTERN, K.: Influence of Substrate Surface-Induced Defects on the Interface State between NaCl(100) and Ag(111). In: *J. Phys. Chem. C* 117 (2013), August, Nr. 31, 16095–16103. <http://dx.doi.org/10.1021/jp405297h>. – DOI 10.1021/jp405297h. – ISSN 1932–7447

- [17] HEIDORN, Sarah-Charlotta ; SABELLEK, André ; MORGENSTERN, Karina: Size Dependence of the Dispersion Relation for the Interface State between NaCl(100) and Ag(111). In: *Nano Lett.* 14 (2014), Januar, Nr. 1, 13–17. <http://dx.doi.org/10.1021/nl403121t>. – DOI 10.1021/nl403121t. – ISSN 1530–6984
- [18] PIVETTA, Marina ; PATTHEY, Fran ; STENGEL, Massimiliano ; BALDERESCHI, Alfonso ; SCHNEIDER, Wolf-Dieter: Local work function Moiré pattern on ultrathin ionic films: NaCl on Ag(100). In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Sep, 115404. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115404>. – DOI 10.1103/PhysRevB.72.115404
- [19] CABAILH, Gregory ; HENRY, Claude R. ; BARTH, Clemens: Thin NaCl films on silver (001): island growth and work function. In: *New Journal of Physics* 14 (2012), Oktober, Nr. 10, 103037. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/14/10/103037>. – ISSN 1367–2630
- [20] CAÑAS-VENTURA, M. E. ; XIAO, W. ; RUFFIEUX, P. ; RIEGER, R. ; MÜLLEN, K. ; BRUNE, H. ; FASEL, R.: Stabilization of bimolecular islands on ultrathin NaCl films by a vicinal substrate. In: *Surface Science* 603 (2009), August, Nr. 15, 2294–2299. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602809003999>. – ISSN 0039–6028
- [21] SCHOUTEDEN, K. ; LIEVENS, P. ; VAN HAESSENDONCK, C.: Fourier-transform scanning tunneling microscopy investigation of the energy versus wave vector dispersion of electrons at the Au(111) surface. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), May, 195409. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195409>. – DOI 10.1103/PhysRevB.79.195409
- [22] LAUWAET, Koen ; SCHOUTEDEN, Koen ; JANSSENS, Ewald ; VAN HAESSENDONCK, Chris ; LIEVENS, Peter: Dependence of the NaCl/Au(111) interface state on the thickness of the NaCl layer. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012), Oktober, Nr. 47, 475507. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/47/475507>. – ISSN 1361–648X
- [23] SCHOUTEDEN, K. ; LI, Z. ; IANCU, V. ; MUZYCHENKO, D. A. ; JANSSENS, E. ; LIEVENS, P. ; VAN HAESSENDONCK, C.: Engineering the Band Structure of Nanoparticles by an Incommensurate Cover Layer. In: *J. Phys. Chem. C* 118 (2014), August, Nr. 31, 18271–18277. <http://dx.doi.org/10.1021/jp5060759>. – DOI 10.1021/jp5060759. – ISSN 1932–7447
- [24] SAFIEI, Ali ; HENZL, Jörg ; MORGENSTERN, Karina: Isomerization of an Azobenzene Derivative on a Thin Insulating Layer by Inelastically Tunneling Electrons. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), May, 216102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.216102>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.104.216102

- [25] LINDENBERG, Aaron ; LARSSON, Jorgen ; SOKOLOWSKI-TINTEN, K. ; GAFFNEY, Kelly ; BLOME, C ; SYNNERGREN, O ; SHEPPARD, J ; CALEMAN, Carl ; MACPHEE, Andrew ; WEINSTEIN, D ; LONEY, D ; ALLISON, Thomas ; MATTHEWS, T ; FALCONE, Roger ; CAVALIERI, AL ; FRITZ, D ; LEE, Sooheyong ; BUCKSBAUM, P ; REIS, DA ; HASTINGS, J: Atomic-Scale Visualization of Inertial Dynamics. In: *Science (New York, N.Y.)* 308 (2005), 05, S. 392–5. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1107996>. – DOI 10.1126/science.1107996
- [26] TERADA, Yasuhiko ; YOSHIDA, Shoji ; TAKEUCHI, Osamu ; SHIGEKAWA, Hidemi: Laser-combined scanning tunnelling microscopy for probing ultrafast transient dynamics. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), Juni, Nr. 26, 264008. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/26/264008>. – ISSN 1361–648X
- [27] BYSKOV, Jeppe ; SAVOLAINEN, Juha-Matti ; CHRISTENSEN, Martin ; BALLING, Peter: Ultra-short pulse laser ablation of metals: Threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates. In: *Applied Physics A* 101 (2010), 10, S. 97–101. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-010-5766-1>. – DOI 10.1007/s00339-010-5766-1
- [28] MEHLHORN, M.: *Dynamik von CO und D2O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*, Freie Universität Berlin, Diss., 2005
- [29] LI, Runze ; ASHOUR, Omar A. ; CHEN, Jie ; ELSAYED-ALI, H. E. ; RENTZEPIS, Peter M.: Femtosecond laser induced structural dynamics and melting of Cu (111) single crystal. An ultrafast time-resolved x-ray diffraction study. In: *Journal of Applied Physics* 121 (2017), Januar, Nr. 5, 055102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4975198>. – DOI 10.1063/1.4975198. – ISSN 0021–8979
- [30] MORGENSTERN, Karina ; LORENTE, Nicolas ; RIEDER, Karl-Heinz: Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunnelling microscope. In: *physica status solidi (b)* 250 (2013), Nr. 9, 1671–1751. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201248392>. – DOI 10.1002/pssb.201248392
- [31] LIN, Zhibin ; ZHIGILEI, Leonid V. ; CELLI, Vittorio: Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. In: *PRB* 77 (2008), Februar, Nr. 7, 075133. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.075133>
- [32] N. W., N. D. M. Ashcroft: *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976
- [33] KAVEH, Moshe ; WISER, Nathan: Electron-electron scattering in conducting materials. In: *Advances in Physics* 33 (1984), Januar, Nr. 4, 257–372. <http://dx.doi.org/10.1080/00018738400101671>. – DOI 10.1080/00018738400101671. – ISSN 0001–8732

- [34] WEAST, R. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics*. 56. CRC Press, Cleveland, 1975
- [35] GROENEVELD, Rogier H. M. ; SPRIK, Rudolf ; LAGENDIJK, Ad: Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au. In: *PRB* 51 (1995), Mai, Nr. 17, 11433–11445. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.11433>
- [36] HOHLFELD, J. ; WELLERSHOFF, S.-S. ; GÜDDE, J. ; CONRAD, U. ; JÄHNKE, V. ; MATTHIAS, E.: Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. In: *Chemical Physics* 251 (2000), Nr. 1, 237 - 258. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00330-4](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00330-4). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00330-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00330-4). – ISSN 0301-0104
- [37] DAVEY, Wheeler P.: Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals. In: *Phys. Rev.* 25 (1925), Jun, 753–761. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.25.753>. – DOI 10.1103/PhysRev.25.753
- [38] FRANK, S. ; WEDLER, H. ; BEHM, R. J. ; ROTTLER, J. ; MAASS, P. ; CASPERSEN, K. J. ; STOLDT, C. R. ; THIEL, P. A. ; EVANS, J. W.: Approaching the low-temperature limit in nucleation and two-dimensional growth of fcc (100) metal films Ag/Ag(100). In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), Oct, 155435. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.155435>. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.155435
- [39] KÜRPICK, Ulrike ; RAHMAN, Talat S.: Monovacancy diffusion on Ag(100), Cu(100), and Ni(100): Prefactors and activation barriers. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Apr, 11014–11019. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.11014>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.11014
- [40] KNORR, N. ; BRUNE, H. ; EPPLE, M. ; HIRSTEIN, A. ; SCHNEIDER, M. A. ; KERN, K.: Long-range adsorbate interactions mediated by a two-dimensional electron gas. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), Mar, 115420. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.115420>. – DOI 10.1103/PhysRevB.65.115420
- [41] MIKHIN, A.G. ; DIEGO, N. de: Surface vacancy diffusion on Cu(111): a computer simulation study. In: *Surface Science* 418 (1998), Nr. 1, 166 - 170. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00713-4](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00713-4). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00713-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00713-4). – ISSN 0039-6028
- [42] P. TESARIK, K. M. M. Vyshnepolsky V. M. Vyshnepolsky: *in Preparation*
- [43] STAARENBERG, K. ; HERRMANN, Th. ; WILMERS, K. ; ESSER, N. ; RICHTER, W. ; LEE, M. J. G.: Optical properties of copper and silver in the energy range 2.5–9.0 eV. In: *PRB* 64 (2001), August, Nr. 11, 115111. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.115111>

- [44] GUO, Qinmin ; QIN, Zihui ; LIU, Cunding ; ZANG, Kan ; YU, Yinghui ; CAO, Gengyu: Bias dependence of apparent layer thickness and Moiré pattern on NaCl/Cu(001). In: *Surface Science* 604 (2010), September, Nr. 19, 1820–1824. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602810002992>. – ISSN 0039–6028
- [45] MEHLHORN, Michael ; MORGENSTERN, Karina: Height analysis of amorphous and crystalline ice structures on Cu(111) in scanning tunneling microscopy. In: *New Journal of Physics* 11 (2009), September, Nr. 9, 093015. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/11/9/093015>. – ISSN 1367–2630
- [46] VENABLES, J. A.: Additional processes in thin film nucleation kinetics. In: *Thin Solid Films* 18 (1973), Oktober, Nr. 1, S11–S14. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609073902356>. – ISSN 0040–6090
- [47] WITTEN, T. A. ; SANDER, L. M.: Diffusion-limited aggregation. In: *PRB* 27 (1983), Mai, Nr. 9, 5686–5697. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.5686>
- [48] KUIPERS, Laurens ; PALMER, Richard E.: Influence of island mobility on island size distributions in surface growth. In: *PRB* 53 (1996), März, Nr. 12, R7646–R7649. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.R7646>
- [49] BRUNE, Harald: Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. In: *Surface Science Reports* 31 (1998), Januar, Nr. 4, 125–229. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572999800016>. – ISSN 0167–5729
- [50] BROVKO, Oleg O. ; BAZHANOV, Dmitry I. ; MEYERHEIM, Holger L. ; SANDER, Dirk ; STEPANYUK, Valeri S. ; KIRSCHNER, Jürgen: Effect of mesoscopic misfit on growth, morphology, electronic properties and magnetism of nanostructures at metallic surfaces. In: *Surface Science Reports* 69 (2014), Dezember, Nr. 4, 159–195. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572914000119>. – ISSN 0167–5729
- [51] WITTEN, T. A. ; SANDER, L. M.: Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. In: *PRL* 47 (1981), November, Nr. 19, 1400–1403. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.47.1400>
- [52] MEAKIN, Paul: Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation. In: *PRL* 51 (1983), September, Nr. 13, 1119–1122. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.51.1119>
- [53] FEIBELMAN, Peter J.: Formation and Diffusion of S-Decorated Cu Clusters on Cu(111). In: *PRL* 85 (2000), Juli, Nr. 3, 606–609. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.606>

- [54] WALEN, Holly ; LIU, Da-Jiang ; OH, Junepyo ; LIM, Hyunseob ; EVANS, J. W. ; KIM, Yousoo ; THIEL, P. A.: Self-organization of S adatoms on Au(111): 3R30° rows at low coverage. In: *J. Chem. Phys.* 143 (2015), Januar, Nr. 1, 014704. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4922929>. – DOI 10.1063/1.4922929. – ISSN 0021–9606
- [55] KIBSGAARD, J. ; MORGENSTERN, K. ; LÆGSGAARD, E. ; LAURITSEN, J. V. ; BESENBACHER, F.: Restructuring of Cobalt Nanoparticles Induced by Formation and Diffusion of Monodisperse Metal-Sulfur Complexes. In: *PRL* 100 (2008), März, Nr. 11, 116104. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.116104>
- [56] HEBENSTREIT, W. ; REDINGER, J. ; HOROZOVA, Z. ; SCHMID, M. ; PODLOUCKY, R. ; VARGA, P.: Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations. In: *Surface Science* 424 (1999), April, Nr. 2, L321–L328. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602899000953>. – ISSN 0039–6028
- [57] HEIDORN, Sarah-Charlotta ; BERTRAM, Cord ; CABRERA-SANFELIX, Pepa ; MORGENSTERN, Karina: Consecutive Mechanism in the Diffusion of D2O on a NaCl(100) Bilayer. In: *ACS Nano* 9 (2015), April, Nr. 4, 3572–3578. <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b00691>. – DOI 10.1021/acsnano.5b00691. – ISSN 1936–0851
- [58] LICHTENSTEIN, Leonid ; HEYDE, Markus ; FREUND, Hans-Joachim: Crystalline-Vitreous Interface in Two Dimensional Silica. In: *PRL* 109 (2012), September, Nr. 10, 106101. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.106101>
- [59] SPRODOWSKI, Carsten ; MORGENSTERN, Karina: Three types of bulk impurity induced interference patterns on the (100) and (111) faces of Ne- and Ar-doped silver. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), Oct, 165444. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.165444>. – DOI 10.1103/PhysRevB.82.165444
- [60] DARKINS, Robert: *Persönliche Kommunikation*
- [61] M. VYSHNEPOLSKY, K. M. T. Pan P. T. Pan: *In Preparation*
- [62] WANG, Jian ; HUANG, Hanchen ; CALE, Timothy S.: Diffusion barriers on Cu surfaces and near steps. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 12 (2004), oct, Nr. 6, 1209–1225. <http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/12/6/014>. – DOI 10.1088/0965–0393/12/6/014
- [63] HEIDORN, S.-C. ; BERTRAM, C. ; MORGENSTERN, K.: Low-Temperature Growth of Amorphous Water Ice on Ag(111). In: *J. Phys. Chem. C* 122 (2018), Juli, Nr. 27, 15304–15310. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02187>. – DOI 10.1021/acs.jpcc.8b02187. – ISSN 1932–7447

- [64] YANG, Jianyu ; HU, Wangyu ; TANG, Jianfeng ; XU, Maichang: Long-Time Scale Molecular Dynamics Study of Diffusion Dynamics of Small Cu Clusters on Cu(111) Surface. In: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), Februar, Nr. 6, 2074–2078. <http://dx.doi.org/10.1021/jp074754c>. – DOI 10.1021/jp074754c. – ISSN 1932–7447
- [65] JAHMA, M.O. ; RUSANEN, M. ; KARIM, Altaf ; KOPONEN, I. ; ALA-NISSILA, Tapio ; RAHMAN, Talat: Diffusion and submonolayer island growth during hyperthermal deposition on Cu(100) and Cu(111). In: *Surface Science* 598 (2005), 08, S. 246–252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.09.030>. – DOI 10.1016/j.susc.2005.09.030
- [66] KORHONEN, T. ; PUSKA, M. J. ; NIEMINEN, R. M.: Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), Apr, 9526–9532. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.9526>. – DOI 10.1103/PhysRevB.51.9526
- [67] KNOESEL, E. ; HOTZEL, A. ; WOLF, M.: Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects. In: *PRB* 57 (1998), Mai, Nr. 20, 12812–12824. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.12812>
- [68] CUI, Xuefeng ; WANG, Cong ; ARGONDIZZO, Adam ; GARRETT-ROE, Sean ; GUMHALTER, Branko ; PETEK, Hrvoje: Transient excitons at metal surfaces. In: *Nature Physics* 10 (2014), Juli, Nr. 7, 505–509. <https://doi.org/10.1038/nphys2981>. – ISSN 1745–2481

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Menschen bedanken, ohne die diese Arbeit nie zustande gekommen wäre. An erster Stelle steht Prof. Dr. Karina Morgenstern, die mir die Durchführung dieser Doktorarbeit ermöglichte und deren steter Rat mir geholfen hat, Ordnung in das Datenchaos zu bringen. Ich möchte auch Prof. Dr. Ulrich Köhler dafür danken, dass er sich bereit erklärt hat, als Koreferent meine Doktorarbeit zu betreuen. Meinen vielen Mitdoktoranden möchte ich für die stets nette und kollegiale Atmosphäre danken, ohne sie wäre ich nicht so gerne täglich zur Uni gegangen. Den Mitarbeitern der PC1 bin ich sehr dankbar für die immer freundliche und hilfsbereite Unterstützung, sie haben eine produktive und angenehme Arbeitsumgebung geschaffen. Sarah Heidorn und Cord Bertram gilt mein Dank für die Einführung in die Bedienung und Reparatur des STM. Dr. Christopher Zaum möchte ich für die Einführung des Lasersystems und die Verfügungstellung von Daten danken. Für die unverzichtbare Zusammenarbeit und Hilfe bei der Messung der amorphen NaCl-Strukturen und die Einführung in die Kunst der Feuerzangenbohle danke ich Björn Gerß. Meinen Eltern danke ich für die konstante Unterstützung durch das gesamte Studium hindurch, insbesondere aber für die Hilfe beim Abschluss dieser Arbeit; ohne Kinderbetreuung und Nervenahrung wäre sie wohl nie fertig geworden. Auch Babuschka und Deduschka werde ich ihre viele Hilfe mit Emil und zuhause nie vergessen. Und last but not least gilt mein unendlicher Dank meiner Frau, die mich ertragen hat und mich in allen Tiefs stets unterstützt hat. Ich liebe dich.