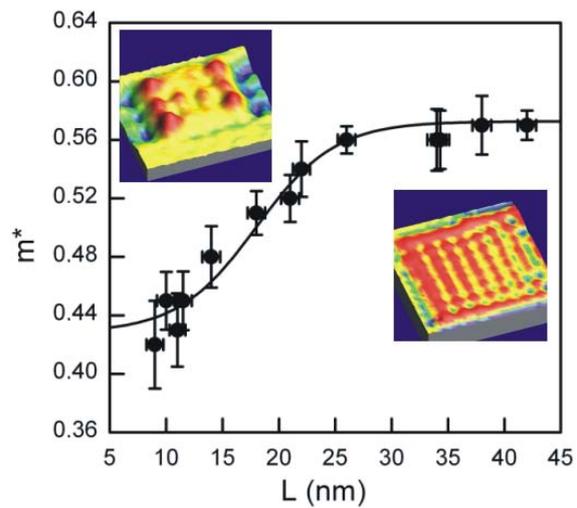


Charakterisierung der Grenzflächen von Wasser, Salz und Silber(111)



Der Fakultät für Mathematik und Physik der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von

M. Sc. Sarah-Charlotta Heidorn

geboren am 22.09.1981 in Hannover

2014

Titelbild: Effektive Masse m^* der Elektronen in Abhängigkeit von der Kantenlänge von NaCl-Inseln auf einer Ag(111)-Oberfläche. Die schwarze Linie beschreibt eine Boltzmann Kurve mit der Gleichung $m^* = A_2 + (A_1 - A_2)/(1 + \exp((L - L_0)/dL))$. Die Insets zeigen dreidimensionale Darstellungen von NaCl-Inseln auf Ag(111), bei denen die Grenzflächenelektronen parallel zur Oberfläche lokalisiert sind und stehende Wellen ausbilden.

Erklärung der Selbstständigkeit

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

Hannover, den 28. Oktober 2014

Sarah-Charlotta Heidorn

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Oberflächen- und Grenzflächenprozesse von Wasser und Natriumchlorid auf einer Ag(111)-Oberfläche mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops (STM) untersucht. Es werden zunächst Adsorption, Wachstum und Ausheilung von Wasser auf Ag(111), dann das Wachstum und die elektronische Struktur von NaCl(100)-Inseln auf Ag(111) und schließlich die Adsorption und Diffusion von Wassermonomeren auf NaCl(100)-Inseln auf einem Ag(111)-Substrat betrachtet.

Im ersten Teil werden Monomere, Dimere, Trimere und Hexamere auf Ag(111) identifiziert und charakterisiert. Zudem wird das Wachstum der Wassermoleküle bei verschiedenen Aufdampfparametern betrachtet. Bei den sich bildenden amorphen Clustern, fraktalen Inseln und durch Ausheilung entstehenden kompakten Inseln werden Wachstumsrichtung, scheinbare Lagenhöhe und -anzahl, Inseldichte und Rauheit in Abhängigkeit von der Bedeckung ermittelt. Es wird gezeigt, dass die Wasserstrukturen aufgrund ihrer polaren Eigenschaften und dem Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen anderen Wachstumsmechanismen unterliegen als in klassischen Wachstumstheorien. Auch das Ausheilen der fraktalen Inseln läuft nicht über die viel studierte Smulochowski oder Oswald Reifung, sondern unterliegt einem anderen Mechanismus, bei dem die Inseln zerreißen. Um den Zusammenhang zwischen Inselform und Temperatur weiter zu untersuchen wird die Struktur der fraktalen Inseln in Abhängigkeit der Depositionstemperatur untersucht und eine lineare Abhängigkeit über reduzierte Haftwahrscheinlichkeiten beziehungsweise eine Abschätzung der Sprungraten am Inselrand der Wassermoleküle erklärt.

Die Charakterisierung des Wachstums und der elektronischen Struktur von doppelagigen rechteckigen NaCl(100)-Inseln auf Ag(111) wird im zweiten Teil der Arbeit vorgestellt. Inseln auf Terrassen richten sich entlang der $\langle 112 \rangle$ -Richtung des Ag(111) aus, während Inseln über Stufenkante, sich an dieser ausrichten. Die Auswertung der Gitterkonstanten zeigen, dass NaCl auf der Ag(111)-Oberfläche nur leicht gestaucht wird und die unterschiedlichen Gitterkonstanten von NaCl und Ag(111) sich in einem Moiré-Gitter äußern. Im nächsten Schritt wird über dI/dU -Spektren und -Karten die Dispersionsrelation der Grenzflächenelektronen zwischen den NaCl-Inseln und der Ag(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der Inselgröße bestimmt. Die Grenzflächenelektronen sind wie in einem Potentialtopf parallel zur Oberfläche lokalisiert. Die effektive Masse dieser Elektronen zeigt sich dabei größenabhängig. Diese Abhängigkeit kann durch eine Verspannung des NaCl-Gitters bei kleinen NaCl-Inseln erklärt werden.

Im letzten Teil der Arbeit wird die Adsorption und Diffusion von Wassermonomeren auf NaCl(100)-Bilagen mit Einfluss der Ag(111)-Oberfläche betrachtet. Der Adsorptionsplatz der Wassermonomere auf dem NaCl befindet sich in einer Kreisbahn um das Na^+ -Ion. Das Substrat hat einen großen Einfluss auf den Adsorptionsplatz wodurch dieser von theoretischen Berechnungen ohne Metalloberfläche abweicht. Ursachen liegen in Wechselwirkungen zwischen NaCl und Ag(111) sowie direktem Einfluss des Substrats auf die Wassermoleküle. Die Diffusion der Wassermoleküle wird auf den NaCl-Inseln untersucht. Die ermittelte Sprungdistanz entspricht der primitiven Einheitszelle der (100)-Oberfläche. Über einen Arrhenius-Zusammenhang werden Diffusionsenergien, Vorfaktoren und Versuchsfrequenzen ermittelt. Durch den Vergleich zu theoretischen Berechnungen kann der Diffusionsmechanismus ermittelt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit geben fundamentale Einsichten auf mikroskopischer Skala in die Wechselwirkungen von Wasser und Salzen auf einer Metalloberfläche.

Abstract

In the present work, surface and interfacial processes of water and sodium chloride on Ag(111) surface using a scanning tunneling microscope (STM) are investigated. Adsorption, growth and annealing of water on Ag(111), growth and electronic structure of NaCl(100) islands on Ag(111), and the adsorption and diffusion of water on NaCl(100) islands on an Ag(111)-substrate are studied.

In the first chapter monomers, dimers, trimers, and hexamers are identified and characterized on Ag(111). The growth of the water molecules on the surfaces is examined at different deposition- and annealing temperatures, resulting in amorphous clusters, fractal islands and compact islands. Direction of growth, total number and apparent height of layers, island density and roughness as a function of the coverage are determined. It is shown that water structures show other growth mechanisms than in classical theory due to their polarity and ability to build up hydrogen bonds. This can be explained in terms of the sticking coefficient at the islands periphery. Further annealing of water structures leads not to Smulochowski or Oswald ripening but to a different mechanism in which the fractal islands split in smaller parts. Furthermore, the structure of the fractal islands is investigated as a function of deposition temperature. The linear dependence is explained by reduced sticking probabilities and hopping rates of the water molecules at the islands borders.

The characterization of growth and electronic structure of double-layered rectangular NaCl(100) islands on Ag(111) is presented in the second part of this work. Islands on terraces are directed along the $\langle 112 \rangle$ direction of the Ag(111), while step edges influence the islands orientation. The analysis of the lattice constants shows that the NaCl is only slightly compressed by the Ag(111). The different lattice constants of NaCl and Ag(111) results in a Moiré-pattern. In addition, the dispersion relation of the interface state electrons between NaCl(100) islands and Ag(111) in dependence of NaCl island size is investigated. Both, onset energy and effective mass are size dependent. However, these dependencies are relevant at different island sizes. The effective mass dependency is traced back to a misfit-induced strain based on atomically resolved images.

In the last part of the work, the adsorption and diffusion of water monomers on NaCl(100) on an Ag(111) surface is investigated. The adsorption site of water monomers on the NaCl is in a circular orbit around the Na^+ -Ion. The substrate has a major influence on the adsorption site, due to strong interactions between NaCl and Ag(111) as well as the direct influence of the substrate on the water molecules. The motion of water monomers on a NaCl(100) bilayer on Ag(111) is investigated between 42.3 K and 52.3 K by scanning tunneling microscopy. The jump distance histogram reveals a squared diffusion lattice that agrees with the primitive unit cell of the (100) surface. From the Arrhenius dependence, the diffusion energies, the pre-exponential factor, and the attempt frequency are derived. The type of motion is identified by comparison of the experimental results to theoretical calculations.

The results of this study give insight into the fundamentals of the interaction of water with a salt surface on the microscopic scale, with use in climate protection as well as industrial and technological applications.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlagen und Theorie	5
2.1	Rastertunnelmikroskopie	5
2.2	Rastertunnelspektroskopie	9
2.3	Prozesse auf Festkörperoberflächen	11
2.4	Elektronische Eigenschaften von Festkörpern und Oberflächen	21
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Messapparatur	27
3.1.1	Ultrahochvakuumkammer	27
3.1.2	Kombinierte Wasser-NaCl-Einheit	29
3.1.3	Temperaturmessung zwischen 90 K und 120K	30
3.1.4	Längenkalibrierung	31
3.1.5	Temperaturkalibrierung	32
3.2	Substrate und Adsorbate	33
3.2.1	Silber (Ag(111))	33
3.2.2	Wasser (H ₂ O/D ₂ O)	35
3.2.3	Natriumchlorid (NaCl)	38
3.3	Probenpräparation	40
3.3.1	Ag(111)	40
3.3.2	D ₂ O auf Ag(111)	41
3.3.3	NaCl auf Ag(111)	43
3.3.4	D ₂ O auf NaCl auf Ag(111)	44
3.4	Beschreibung der Mess- und Auswertungsprozedur	44

3.4.1	Allgemeine Mess- und Auswertprozeduren	44
3.4.2	Auswertung D ₂ O auf Ag(111)	45
3.4.3	Auswertung elektronische Oberflächenstruktur NaCl auf Ag(111)	48
3.4.4	Auswertung Adsorption und Diffusion von D ₂ O auf NaCl auf Ag(111)	51
4	Wachstum und Ausheilung D₂O auf Ag(111)	55
4.1	Einleitung und Motivation	55
4.2	Stand der Forschung	56
4.3	Ergebnisse und Diskussion	68
4.3.1	Monomere und kleine Cluster	68
4.3.2	Wachstum und Ausheilung	71
4.4	Zusammenfassung	110
5	Wachstum und elektronische Struktur von NaCl auf Ag(111)	113
5.1	Wachstum von NaCl auf Ag(111)	114
5.1.1	Einleitung und Motivation	114
5.1.2	Stand der Forschung	114
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion	116
5.1.4	Zusammenfassung	122
5.2	Elektronische Struktur von NaCl auf Ag(111)	122
5.2.1	Einleitung und Motivation	122
5.2.2	Stand der Forschung	124
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion	125
5.2.4	Zusammenfassung	135
6	Adsorption und Diffusion D₂O auf NaCl/Ag(111)	137
6.1	Adsorption D ₂ O auf NaCl/Ag(111)	137
6.1.1	Einleitung und Motivation	137
6.1.2	Stand der Forschung	138
6.1.3	Ergebnisse und Diskussion	143
6.1.4	Zusammenfassung	158
6.1.5	Nachtrag und Fazit	159

6.2	Thermische Diffusion D_2O auf $NaCl/Ag(111)$	162
6.2.1	Einleitung und Motivation	162
6.2.2	Stand der Forschung	163
6.2.3	Ergebnisse und Diskussion	164
6.2.4	Zusammenfassung	169
7	Zusammenfassung und Ausblick	171
	Literaturverzeichnis	177

KAPITEL 1

Einleitung und Motivation

Die Oberflächenphysik widmet sich der Klärung fundamentaler Fragen, aber auch der Entwicklung und Optimierung technologischer und industrieller Prozesse für das moderne Leben. Hierbei ist in den letzten Jahren die Untersuchung auf der Nanoskala aufgrund innovativer experimenteller und theoretischer Methoden besonders in den Vordergrund gerückt und gewährt Einblicke in Prozesse in atomarem Maßstab [1–3]. Unter anderem das Rastertunnelmikroskop, das in der Lage ist geometrische und elektronische Grenzflächeneigenschaften im Nanometerbereich zu untersuchen, als auch die stetig verbesserten Bedingungen im Ultrahochvakuum (UHV) haben signifikant zum Fortschritt in den letzten Dekaden beigetragen.

Eine besondere Grenzfläche ist die von Wasser zu Festkörpern, da Wasser fast alle Oberflächen bei Umgebungsbedingungen bedeckt. Zeitgenössische Fragestellungen wie Klimawandel, Wassermangel und Energieknappheit führen dazu, dass Informationen über Struktur und Dynamik von Wasser-Festkörpergrenzflächen wichtig sind. Der Klimawandel wird zum Beispiel durch Aerosole in der Troposphäre beeinflusst, da die heterogene Nukleation von Eispartikeln auf Aerosolpartikeln abläuft [4, 5]. Nahezu jede Bildung von Eis findet an einer Grenzfläche zu einem Festkörper statt. Ein tieferes Verständnis in die ablaufenden Prozesse kann in der Atmosphären- [6–13] und Klimaforschung [13, 14], aber auch Lebensmittel- und Transportindustrie hilfreich sein. Eine Voraussetzung zum Verständnis ist die Untersuchung von Wasserstrukturen an Grenzflächen auf der Nanoskala. Bisher konnten in detaillierten Arbeiten über diese Grenzflächen beispielsweise Wassermonomere, -hexamere, -heptamere, -nonamere, größere ungeordnete Cluster und durch eine Kombination von STM und DFT die Struktur von

kleinsten Eisbausteins analysiert werden [15–17]. Dieses Wissen kann dazu dienen, bei der Beantwortung grundlegender Fragen beizutragen, beispielweise wie sich Salz löst und wie Eis nukleiert. Diese Fragestellungen erscheinen zunächst einfach, aber ihre Beantwortung erfordert präzise experimentelle Messungen unter UHV Bedingungen nahe am absoluten Tiefpunkt, um Bewegungen einzufrieren und Einzelschritte verfolgen zu können. Gleichzeitig können fundamentale Erkenntnisse über Wasserstoffbrückenbindungen gewonnen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher unter anderem grundlegende Experimente durchgeführt, die zum Verständnis der Grenzfläche zwischen Wasser und Metall beitragen sollen [16–19]. Im ersten Teil dieser Arbeit werden Wassermonomere und kleine Cluster auf einer Ag(111)-Oberfläche identifiziert und charakterisiert. Desweiteren wird Wachstum und Ausheilung von Wassercluster und -inseln auf dem nicht benetzendem Ag(111)-Metallsubstrat detailliert untersucht. Dazu wird die Inselform und Inselhöhe bei verschiedenen Präparationstemperaturen und Oberflächenbedeckungen bestimmt. Desweiteren werden Wachstum der Inseln über die Inseldichte, Rauheit und die Formation von fraktalen Wasserstrukturen, insbesondere die Temperaturabhängigkeit, charakterisiert.

Fest-flüssig Grenzflächen spielen auch eine wichtige Rolle in anderen natürlichen und industriellen Prozessen, wie zum Beispiel Heterogene Katalyse, Elektrochemie, Trinkwasseraufbereitung und Verwitterung von Felsen [16–19]. Von all den Prozessen an benetzenden Oberflächen, ist die Lösung von Salz (NaCl) in Wasser eine der wichtigsten und weitverbreitetsten auf der Erde. Der Lösungsprozess von NaCl oder anderen Salzen in Wasser ist zwar auf makroskopischer Ebene gut, aber bisher auf molekularer Ebene nur wenig verstanden. Die Beschreibung des Lösungsmechanismus von NaCl in Wasser kann als Grundlage dienen, Verständnis für die vielen verwandten Prozessen zu erlangen. Voraussetzung um die initialen Schritte verstehen zu können, ist die Charakterisierung allgemeiner Wechselwirkungen zwischen Wasser und NaCl, wie z.B. Adsorption und Diffusion von Wassermolekülen auf einer NaCl-Oberfläche. Aus diesem Grund werden Wassermonomere in Submonolagenbedeckung auf NaCl-Inseln auf einem Ag(111)-Substrat aufgebracht und zunächst hinsichtlich ihres Adsorptionsplatzes und ihrer Adsorptionsgeometrie mit dem STM vermessen. Im nächsten Schritt wird die Diffusion der Wassermonomere bei verschiedenen Temperaturen betrachtet, um Diffusionsbarrieren und -mechanismen zu ermitteln.

Um die Wechselwirkungen zwischen Wasser und dem Isolator NaCl richtig deuten zu können,

werden zunächst das Wachstum und die elektronische Struktur des isolierenden Materials tunnelmikroskopisch und -spektroskopisch auf der Ag(111)-Oberfläche charakterisiert. Ultradünne Schichten von Isolator auf Metalloberflächen spielen auch eine wichtige Rolle in photokatalytischen Prozessen, Mineralogie, Adhäsion und Reibungslehre [17], um nur einige Beispiele zu nennen. Da NaCl zudem eine ähnliche Bandlücke und Dielektrizitätskonstante wie Siliciumoxid (SiO_2) besitzt, ist eine nähere Untersuchung auch interessant für Bereiche wie Nanotechnologie, elektronische Bauteile und Sensoren [20–26].

Die Schwierigkeit in dieser Arbeit entsteht aus der Wechselwirkung von Wasser mit dem Substrat. Diese führen zu neuen Strukturen und Phasen, die in der Gasphase nicht vorhanden sind. Generell ist es eine Herausforderung Wasser auf molekularer Ebene zu untersuchen. Zum Einen sind die Wasserstoffbrückenbindungen durch die Messung in Experimenten leicht zu modifizieren, was in der Vergangenheit bereits zu vielen Diskussionen und unterschiedlichen Interpretationen führte (eine gute Zusammenfassung findet sich in den Übersichtsartikeln [16, 17, 27]). Da die experimentellen Daten mit theoretischen Berechnungen verglichen werden, ist zum Anderen auch die korrekte Darstellung von Netzwerken aus Wasserstoffbrückenbindungen in Berechnungen eine Herausforderung für den Theoretiker. Nur die Zusammenführung und kritische Hinterfragung sowohl von experimentellen Daten und als auch der zugehörigen Berechnung kann zu stimmigen Interpretationen führen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Im Anschluss an diese Einleitung werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die nötig sind, um die Ergebnisse dieser Arbeit beurteilen zu können (Kapitel 2). Danach werden in Kapitel 3 die Messapparatur, die verwendeten Substrate und Adsorbate, die Probenpräparation, die Erklärung der Datenaufnahme und die Analyseprozeduren vorgestellt. Der Ergebnisteil ist in drei Kapitel unterteilt. Jedes dieser Kapitel beinhaltet einen Abschnitt, in dem der jeweilige Stand der Forschung kurz erläutert ist. Im ersten Teil (Kapitel 4) wird die Nukleation von Wassermonomeren und kleine Cluster und das Wachstum und die Ausheilung von größeren Inseln auf einem Ag(111)-Substrat untersucht. Das darauffolgende Kapitel 5 ist unterteilt. Zunächst wird das Wachstum der NaCl-Lagen auf Ag(111) (Kapitel 5.1) mit dem STM und anschließend deren elektronische Struktur (Kapitel 5.2) über dI/dU -Spektren und -Karten charakterisiert. Der dritte Ergebnisteil ist ebenfalls in zwei Abschnitten getrennt. Zuerst wird die Adsorption (Kapitel 6.1) dann die Diffusion (Kapitel 6.2) von Wassermonomeren auf den NaCl-Inseln näher analysiert und diskutiert. Abschließend

wird in einer Zusammenfassung mit Ausblick die gesamte Arbeit umrissen und offene Fragen diskutiert.

genutzt. Im Falle des Rastertunnelmikroskops (englisch: scanning tunneling microscope, STM) werden die zu vermessende Probe und eine elektrisch leitende Spitze nah (im Nanometerbereich) zusammengebracht und zwischen ihnen eine Spannung U angelegt. Da kein ohmscher Kontakt zwischen Probe und Spitze besteht, ist die Potentialbarriere höher als Energie der Elektronen. Dennoch fließt aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffektes ein Tunnelstrom zwischen Probe und Spitze. Dieser exponentiell vom Abstand zwischen Messspitze und Probenoberfläche abhängende Tunnelstrom I_t kann gemessen werden. Für planare Oberflächen gilt näherungsweise:

$$I_t = c_1 \cdot U_T \cdot e^{-c_2 \sqrt{\Phi} \cdot d} \quad (2.1)$$

mit der Konstanten c_1 , die die Elektronendichte von Probe und Spitze berücksichtigt, der Spannung U_T zwischen Probe und Spitze, der Konstanten c_2 , die von den Austrittsarbeiten der Spitze und der Probe abhängt und dem Abstand d zwischen Probe und Spitze.

Durch eine Höhenregelschleife wird der Abstand der von Probe und Spitze kontrolliert, sodass zum Beispiel der Strom konstant gehalten werden kann (Modus konstanten Stroms, englisch: constant current modus). In Abbildung 2.1 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt. Die Spitze folgt bei Scanprozess somit einer Fläche konstantem Tunnelstroms und somit konstanter lokaler Elektronendichte. Diese Fläche entspricht für uniforme Metalloberflächen dem geometrischen Höhenprofil der Probenoberfläche. Da elektronische Effekte den Tunnelstrom beeinflussen handelt es sich im Allgemeinen aufgrund der Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten um scheinbare Höhen.

Theorie des Tunnelprozesses Mittels zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung beschrieb Bardeen im Jahre 1961 den Tunnelprozess zwischen zwei Elektroden [30]. Wie in Abbildung 2.2a gezeigt, verschiebt sich die Fermi-Energie der Spitze E_F^{Spitze} (bzw. der Probe in Abbildung 2.2b) um die Energie $\Delta E = e \cdot U$ im Vergleich zur Fermi-Energie der Probe E_F^{Probe} (bzw. der Spitze in Abbildung 2.2b) aufgrund der angelegten Tunnelspannung U zwischen Spitze und Probenoberfläche. Aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffektes können Elektronen aus dem Leitungsband der Spitze (bzw. der Probe in Abbildung 2.2b) nahe der

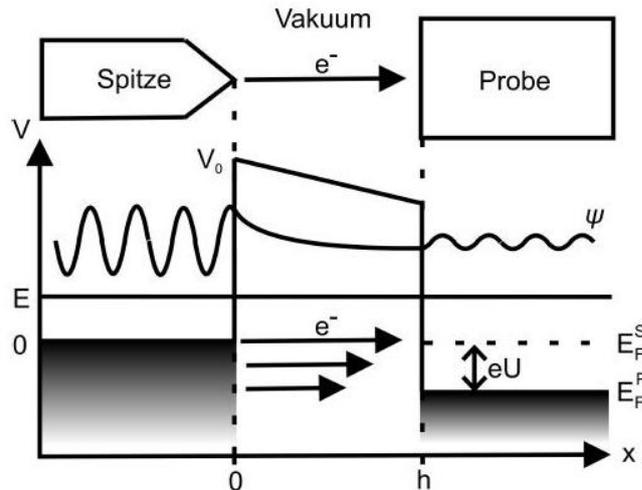


Abbildung 2.2: Rastertunnelmikroskop als eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere. Die Energie E des Elektrons ist kleiner als die Barrierenhöhe V_0 . In Spitze und Probe wird das Elektron als freies Teilchen betrachtet. Seine Wellenfunktion ist eine ebene Welle, deren Realteil schematisch angedeutet ist. In der Barriere klingt die Amplitude der Wellenfunktion exponentiell ab. Durch die angelegte Tunnelspannung U verschiebt sich das Fermi-Niveau der Probe E_F^P gegenüber dem der Spitze E_F^S (In der einfachen Theorie noch nicht berücksichtigt). Abbildung entnommen aus [29]

Fermi-Energie durch die Potentialbarriere in freie Zustände des Leitungsbandes der Probe (bzw. der Spitze in Abbildung 2.2b) tunneln.

Die Übergangsrate für elastisches Tunneln $J_{\mu\nu}$ zwischen zwei Zuständen Ψ_μ und Ψ_ν auf den zwei verschiedenen Seiten der Energiebarriere wird mit Hilfe zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung ermittelt

$$J_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.2)$$

mit E_μ und E_ν den Energien der beiden Zustände Ψ_μ und Ψ_ν .

Das Bardeen-Integral des Tunnelkontaktes $M_{\mu\nu}$, das dem Überlapp der Wellenfunktionen auf beiden Seiten der Potentialbarriere an einer senkrecht zur Tunnelbarriere stehenden Fläche

A beschreibt, lautet

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_A d\vec{A} (\bar{\Psi}_\mu \vec{\nabla} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla} \bar{\Psi}_\mu) \quad (2.3)$$

mit $\bar{\Psi}$ als komplex Konjugierte von Ψ und m_e der Masse der Elektronen.

Später wurde Bardeens Theorie von Tersoff und Hamann für beliebige, elastische Tunnelprozesse mit dem STM spezialisiert [31, 32]. Hierbei wird im Tunnelkontakt angenommen, dass nur Zustände nahe der Fermi-Energie zum Tunnelprozess beitragen (d.h. die Tunnelspannung U ist sehr klein gegenüber der Austrittsarbeit von Spitze und Probe), dass nur s-artige Zustände der Messspitze vorhanden sind und die Temperatur nahe Null Kelvin ist. Desweiteren bestehen Spitze und Probe aus dem gleichen Material mit der Austrittsarbeit Φ_A . Weiterhin können sich Elektronen der Probe parallel zur Probenoberfläche frei ausbreiten währenddessen ihre Wellenfunktion Ψ_ν senkrecht zur Oberfläche exponentiell mit der Abklinglänge κ abnimmt. Das Ende der Spitze ist kugelförmig mit dem Krümmungsradius R . Am spitzenmittelpunkt R_0 ergibt sich für eine planare Oberfläche folgender Zusammenhang

$$I(\vec{r}_0, U) \propto \int_{E_F}^{E_F+eU} dE \rho_S(\vec{r}_0, E - eU) T^*(\vec{r}_0, E, eU) \rho_P(\vec{r}_0, E) \quad (2.4)$$

wobei S und P die lokale elektronische Zustandsdichte von Messspitze und Probe sind sowie die Variable T^* der Transmissionskoeffizient des Tunnelkontakts. Die Fermienergie der Probe stellt den Energiebezugspunkt dar. Berechnet man das Integral von Gleichung 2.4 und nimmt die selben Austrittsarbeiten für die Probenoberfläche und die Messspitze an, so erhält man

$$I_T \propto U \cdot D_S^*(E_F) \cdot \rho_P(\vec{r}_0, E_F) \quad (2.5)$$

mit D_S^* der elektronische Zustandsdichte der Tunnelspitze pro Volumeneinheit ist.

Der Tunnelstrom ist bei konstanter Zustandsdichte der Spitze folglich proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe. In Näherung misst das STM somit die lokale Zustandsdichte

der Probe an der Fermienergie am Krümmungsmittelpunkt der Spitze. Diese Näherung gilt für Metalloberflächen wo der Abstand zwischen Probe und Spitze groß ist.

2.2 Rastertunnelspektroskopie

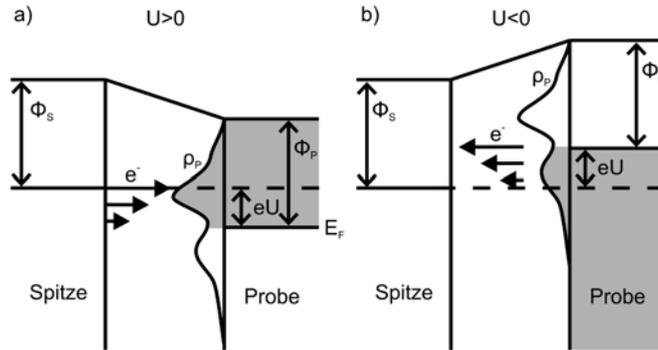


Abbildung 2.3: Energieschema der Tunnelspektroskopie. Elektronen (e^-) tunneln in unbesetzte bzw. aus unbesetzten Probenzuständen in Abhängigkeit von der angelegten Probenspannung U . Unter Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze D_s lässt sich die lokale Zustandsdichte der Probe D_p durch die Änderung des Tunnelstroms mit der Spannung ermitteln. ϕ_t , ϕ_s : Austrittsarbeit von Spitze und Probe. Aus [28].

Mittels der Rastertunnelspektroskopie (englisch: scanning tunneling spectroscopy, STS) ist es möglich die elektronische Struktur der Oberfläche abzubilden. Durch die Ableitung des Stroms I nach der Spannung U (dI/dU) an der Stelle U_0 in Gleichung 2.4 kann die differentielle Leitfähigkeit ermittelt werden. Unter der Annahme, dass die Zustandsdichte der Spitze ρ_s pro Spannungsintervall konstant ist lautet die differentielle Leitfähigkeit

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_s(E_F) \left[\rho_p(E_F + eU_0) T(\vec{r}_0, E + eU_0, eU_0) + \int_{E_F}^{E_F + eU} dE' \rho_p(E') \frac{dT}{dU} \Big|_{U=U_0} \right] \quad (2.6)$$

Der Transmissionskoeffizient T^* ist in erster Näherung konstant und der zweite Summand somit Null. Folglich ist die Ableitung des Tunnelstroms proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe ρ_p bei der Energie $e \cdot U$. Ein stufenähnlicher Anstieg der dI/dU -Kurve ist somit charakteristisch für Bandunterkante eines elektronischen Zustandes. Besetzte Zustände werden bei negativer Tunnelspannung spektroskopiert und unbesetzte Zustände bei positiver

Tunnelspannung (Abbildung 2.2, besetzte Zustände sind grau hinterlegt).

dI/dU-Spektren Bei der Aufnahme von dI/dU-Spektren wird die erste Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung (dI/dU) mit einem Lock-in Verstärker aufgenommen oder numerisch aus der I-U Kurve gebildet. In dieser Arbeit wird aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses ein Lock-in Verstärker genutzt. Für die Messung eines Tunnelspektrums wird die Probe an der zu untersuchenden Stelle positioniert und die Regelschleife deaktiviert, sodass der Abstand zwischen Spitze und Probe während der Messung konstant ist. Während der Messung eines Spektrums wird die Tunnelspannung innerhalb eines zuvor definierten Intervalls variiert und mit einem sinusförmigen Signal U_{mod} mit einer Frequenz ω moduliert. Das Resultat ist ein mit ω modulierter Tunnelstrom. Durch eine Taylorentwicklung des Tunnelstroms in der Basis der Modulationsfrequenz erhält man

$$I(U,t) = I_0(U) + U_{mod} \frac{dI}{dU} \cos(\omega t) + \dots \quad (2.7)$$

mit t der Zeit. Hierbei ist der mit der Frequenz oszillierende Teil des Tunnelstroms proportional zur ersten Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung dI/dU und kann mit dem Lock-in Verstärker detektiert werden.

dI/dU-Karten Neben einzelnen dI/dU-Spektren ist es auch möglich dI/dU-Karten (englisch: dI/dV maps) aufzunehmen. Bei dem dI/dU-Karten-Modus wird, wie im Topographiemodus der ausgewählte Bereich (Bildbereich) rasterförmig mit aktiver Höhenregelschleife abgetastet. Zusätzlich zu dem Tunnelsignal wird das dI/dU Spektrum an der Stelle mittels Lock-in Verstärker gemessen und in einem separaten Kanal gespeichert. Das Ergebnis sind separat dargestellte topologische Bilder und elektronische Karten einer Probenregion, wobei die dI/dU-Karten die lokale Zustandsdichte bei einer Energie U_0 darstellen.

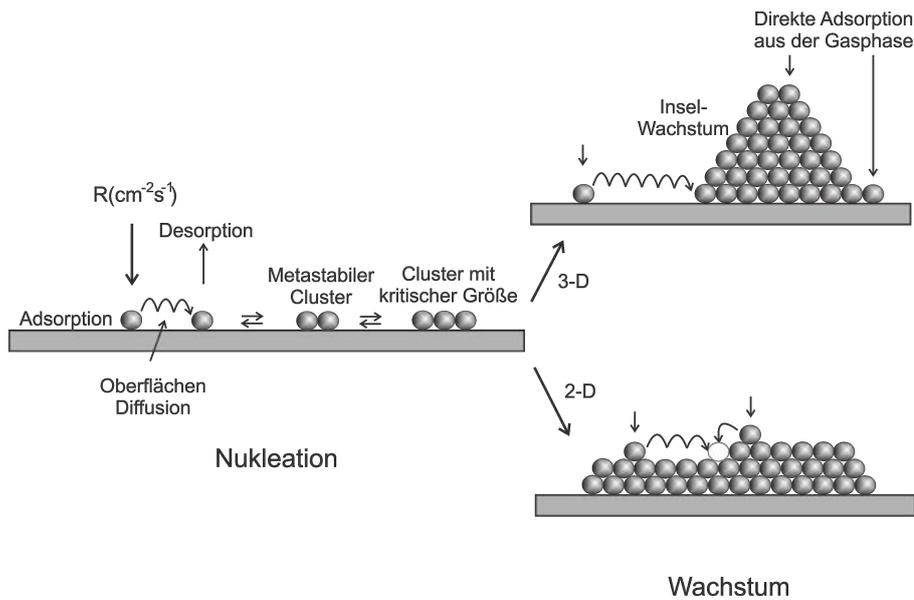


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von möglichen Oberflächenprozessen auf einer ebenen Oberfläche. Links wird die Nukleation beschrieben, rechts das zweidimensionale (2-D) beziehungsweise dreidimensionale (3-D) Wachstum auf der Oberfläche.

2.3 Prozesse auf Festkörperoberflächen

2.3.0.1 Mikroskopische Oberflächenprozesse fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über Oberflächenprozesse auf mikroskopischer Ebene: die Adsorption, Diffusion, Nukleation und das Wachstum dünner Filme auf Oberflächen (Abbildung 2.4). Bei der Betrachtung von Oberflächenprozessen auf mikroskopischer Ebene betrachtet man zwei Prozesse. Zum einen die unvollständige Kondensation, bei der Teilchen wieder von der Oberfläche desorbieren können, und zum anderen die vollständige Kondensation, bei der Teilchen nach der Adsorption nicht wieder desorbieren. Im Folgenden wird lediglich die vollständige Kondensation betrachtet, da im Rahmen dieser Arbeit die Experimente bei tiefen Temperaturen und niedrigen Bedeckungen bis zu wenigen Bilagen (BL, Doppellage) durchgeführt werden, sodass eine Desorption von Teilchen vernachlässigbar ist.

Trifft ein Teilchen auf eine Oberfläche und sind die Teilchen hinreichend mobil auf dem Substrat, finden verschiedene Prozesse auf der Oberfläche statt (Abbildung 2.4). Das Teilchen kann auf der Terrasse adsorbieren oder an speziellen Adsorptionsplätzen, wie z.B. Defekten. Hat es genügend Energie kann es auf der Oberfläche diffundieren und/oder bei unvollständiger

Kondensation in die Gasphase desorbieren. Trifft es bei der Diffusion auf ein weiteres Teilchen kann es zur Keimbildung kommen. Man spricht dann von homogener Keimbildung. Heterogene Keimbildung hingegen findet an Defekten, wie Stufenkanten oder FremdadSORBATen statt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die homogene Keimbildung auf hinreichend großen Terrassen von einigen Nanometern betrachtet. Es wird davon ausgegangen, dass die Anzahl der Defektstellen durch Stufenkanten oder FremdadSORBATE gering ist im Vergleich zu den defektfreien Bereichen. Die gebildeten Keime können durch weitere sich anlagernde Teilchen wachsen. Es ist aber auch möglich, dass sich einzelne Teilchen wieder von diesen metastabilen Clustern lösen. Erst wenn eine kritische Clustergröße erreicht ist, ist die Wachstumsrate größer als die Zerfallsrate. Diese Cluster werden auch als stabile Cluster bezeichnet. Die kritische Clustergröße ist abhängig von der Substrattemperatur, der Wechselwirkungsenergie zwischen den Clusteratomen und von der Rate der ankommenden diffundierenden Adatome. Auf die einzelnen Prozesse wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

2.3.0.2 Adsorption

Treffen Atome oder Moleküle auf eine Oberfläche, so kann es zu einer Wechselwirkung mit dieser kommen. Ist die durch die Adsorption frei werdende Energie größer als die kinetische Energie des Atoms/Moleküls, so bleibt es auf der Oberfläche haften. Im Allgemeinen unterscheidet man zwei Arten der Adsorption, je nachdem welche Bindungsart für die Bindung zur Oberfläche verantwortlich ist, die Physisorption und die Chemisorption.

Physisorption Die physikalische Adsorption (Physisorption) eines Atoms oder Moleküls auf einer Oberfläche erfolgt über elektrostatische Kräfte. In der Regel sind an der Bindung nur Van-der-Waals-Kräfte beteiligt. Die Adsorptionsenergie ist dementsprechend gering und liegt bei etwa 0,25 kJ/mol. Es findet kein Ladungsaustausch zwischen Adsorbat und Oberfläche statt. Bindungen innerhalb des Moleküls können jedoch polarisiert werden. Ein Beispiel für die Physisorption ist die Adsorption von Edelgasen auf Metallen und Gläsern [33].

Chemisorption Findet ein Ladungsaustausch zwischen Atom beziehungsweise Molekül und der Oberfläche statt, so spricht man von einer chemischen Adsorption (Chemisorption). Es kann durch teilweise oder vollständige Elektronenübertragung und durch Überlapp der Wel-

lenfunktionen zur Ausbildung von kovalenten bzw. ionischen Bindungen zwischen Adsorbat und Oberfläche kommen. Die Bindungsenergie liegt im Bereich von 0,43 eV bis 8,4 eV und ist damit deutlich stärker als die Bindung bei der Physisorption. Durch die direkte Bindung zur Oberfläche können lediglich Monolagen über die Chemisorption adsorbiert werden. Trotz einer chemischen Bindung zur Oberfläche ist das Adsorbat in der Lage auf der Oberfläche zu diffundieren [33].

2.3.0.3 Thermische Diffusion auf Oberflächen

Die Diffusion ist ein physikalischer Prozess der auf ungerichteten Zufallsbewegungen aufgrund ihrer thermischen Energie beruht (Brownsche Bewegung, englisch: random walk). Es gibt verschiedene Möglichkeiten Diffusionsprozesse zu induzieren, wie z.B. schwingungsangeregte Diffusion, Tunneldiffusion und die thermische Diffusion. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die thermische Diffusion untersucht, und lediglich der Begriff Diffusion wird für die thermische Diffusion verwendet. Ausgehend von der klassischen, makroskopischen Diffusionstheorie kann die Diffusion einzelner mikroskopischer Teilchen, wie z.B. Atome und Moleküle, auf einer Substratoberfläche durch den Formalismus von Einstein [34, 35] und Smoluchowski [36, 37] beschrieben werden.

Theorie Diffusion Die Grundnahmen von Einstein und Smoluchowski sind, dass ein Teilchen eine charakteristische Diffusionskonstante D besitzt, die seine Diffusionsgeschwindigkeit beschreibt, und dass sich aufgrund der Diffusion sein Aufenthaltsort x zu einem Zeitpunkt t , der sich um eine Verschiebung $\Delta x = x - x_0$ von seinem Ausgangsort x_0 zum Zeitpunkt t_0 nach einer Zeit $\Delta t = t - t_0$ unterscheidet. Die stetige Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung während der Diffusionsbewegung kann mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsdichte ω_D beschrieben werden [38], die gaussverteilt und proportional zur Diffusionskonstanten ist [34]. Für eine eindimensionalen Bewegung ist die Wahrscheinlichkeitsdichte [34]

$$\omega_{1D}(\Delta x, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D \Delta t}} e^{-\frac{\Delta x^2}{4D\Delta t}} \quad (2.8)$$

Durch Ermittlung des Erwartungswertes $\langle \Delta x^2 \rangle$ der Verschiebung Δx

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi D \Delta t}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} (4D \Delta t)^{3/2} \quad (2.9)$$

erhält man die Einstein Relation

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D \Delta t. \quad (2.10)$$

Für zwei Dimensionen x, y gilt bei isotropen Bewegungen ($D = D_x = D_y$) mit Δr ($\Delta x, \Delta y$) $= (x - x_0; y - y_0)$ für die zweidimensionale Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\omega_{2D}(\Delta \vec{r}, \Delta t) = \omega_{1D}(\Delta x, \Delta t) \cdot \omega_{1D}(\Delta y, \Delta t) = \frac{1}{4\pi D \Delta t} e^{-\frac{\Delta r^2}{4D \Delta t}} \quad (2.11)$$

und entsprechend gilt in zwei Dimensionen für die Verschiebung eines Teilchens durch das mittlere Quadrat $\langle \Delta r^2 \rangle = \langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle$

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 4D \Delta t. \quad (2.12)$$

Die Einsteinrelation beschreibt somit eine lineare Beziehung zwischen der Diffusionskonstanten D und dem Quadratischen Mittel für die Verschiebung $\langle \Delta x^2 \rangle$ bzw. $\langle \Delta r^2 \rangle$.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Diffusion wird durch das Arrheniusgesetz (temperaturabhängige Reaktionsraten, wie z.B. thermische Diffusion) beschrieben [39, 40]

$$D = D_0 \cdot e^{-E_D/(kT)} \quad (2.13)$$

mit E_D der Aktivierungs- oder Diffusionsenergie, T der Temperatur, k der Boltzmannkonstanten und D_0 dem exponentiellen Vorfaktor.

Für den Fall der Oberflächendiffusion von Einzelteilchen, ist der Vorfaktor D_0 für eine

zwei-dimensionale Diffusion auf einem quadratischen Gitter gegeben als [39, 40]

$$D_0 = l^2 \cdot \nu_0 \cdot e^{\Delta S_D/k} \quad (2.14)$$

mit l der Sprunglänge oder Gitterkonstante des Diffusionsgitters und ν_0 der Versuchsfrequenz. Bei Teilchendiffusion auf Oberflächen ist die erwartete Versuchsfrequenz im Bereich von $\nu_0 \approx 10^{12...13}$ Hz [40]. ΔS_D ist die Entropiedifferenz zwischen Grundzustand und Übergangszustand während der diffusiven Bewegung und kann mittels der Theorie der Übergangszustände (engl.: transition state theory, TST) beschrieben werden [41]. Nach der TST ist der Entropieterm $\exp(\Delta S_D/k) = Z'/Z$, also gleich dem Verhältnis der Partitionsfunktion Z' des Übergangszustandes und der Partitionsfunktion Z des Grundzustandes.

2.3.0.4 Film-/Inselwachstum

Durch die thermische Diffusion von Adsorbatteilchen auf der Oberfläche können Filme oder Inseln auf der Oberfläche wachsen. Abhängig von der Wechselwirkung zwischen Atom und Oberfläche können drei verschiedene Wachstumsmoden vorliegen. Monolagenwachstum (Frank-van-der-Merve-Wachstum) findet statt, wenn die Oberflächenspannung des Substrats g_s größer ist als die Summe aus der Oberflächenspannung des Adsorbats g_f und der Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Schicht g_i ($g_s > (g_f + g_i)$). Ist $g_s < (g_f + g_i)$, kommt es zu Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum). Beim dritten Wachstumsmodus bildet sich erst eine geschlossene Monolage aus, auf der wiederum Inselwachstum stattfindet (Stranski-Krastanow-Wachstum). Allgemein lässt sich das Wachstum in verschiedene Teilprozesse unterteilen, die im Folgenden näher betrachtet werden.

Nukleationsphase Am Anfang des Wachstums steht die Keimbildung oder auch Nukleation genannt. Auf der Oberfläche adsorbierte Teilchen bilden ein zwei-dimensionales Gas, dessen Dichte bei vollständiger Kondensation mit der Depositionszeit ansteigt. Bei der Keimbildung findet ein Phasenübergang erster Ordnung statt, bei dem sich am Punkt des Phasenübergangs die erste Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur sprunghaft ändert. Dies geschieht, wenn Atome bzw. Moleküle aus der metastabilen Phase an der Oberfläche adsor-

bieren und eine neue thermodynamisch stabile Phase bilden. Während die Adatome über die Oberfläche diffundieren (siehe Kapitel 2.3.0.1), können sie aufeinander treffen und einen Keim für das Inselwachstum bilden. Die Bildung dieser Keime ist zunächst kinetisch gehemmt. Nach der Keimbildung kann in den nächsten Schritten ein Schicht- oder Inselwachstum erfolgen.

Wachstumsphase Hat sich ein stabiler Cluster gebildet, wächst er weiter, da sich durch Diffusion weitere Adatome anlagern. Es kommt zu einer Verarmung von Adatomen zwischen den Inseln. Zusätzliche Deposition führt hauptsächlich zu einer Größenzunahme bestehender Inseln, diese Phase wird als Wachstumsphase bezeichnet. Die Art des Wachstums hängt von verschiedenen Faktoren wie der Temperatur, der Aufdampftrate und dem Substrat ab, da das Wachstum fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht durch Diffusionsbarrieren begrenzt ist. Einige dieser Diffusionsbarrieren werden nach der Einführung der Koaleszenzphase beschrieben.

Koaleszenzphase In dieser letzten Phase sind die Inseln auf dem Substrat bereits so groß, dass sie durch zusätzliche Deposition von Adatomen zusammen wachsen (koaleszieren). In dieser Phase nimmt daher die Inseldichte wieder ab und die Adsorbatlage schließt sich.

2D und 3D Wachstum Beim Wachstum von Fremdatomen auf einer Oberfläche kann es wie zu Beginn des Kapitels erläutert zu unterschiedlichen Wachstumsmoden kommen (siehe auch Abbildung 2.4). So kann es sein, dass die Adsorbatteilchen bevorzugt erst die Lage schließen, bevor ein Höhenwachstum stattfindet. Man spricht in dem Fall von zweidimensionalem Wachstum (2D Wachstum). Findet ein Wachstum der Inseln in höhere Lagen statt bevor sich die Lage schließt spricht man von dreidimensionalem Wachstum (3D Wachstum).

Ein Faktor beim Wachstum von Metallinseln auf Metalloberflächen ist die Ehrlich–Schwoebel Barriere (ES-Barriere) an Stufenrändern [42]. Um ihre Koordinationspartner zu erhöhen streben die Metallatome ein 2D Wachstum an, sodass Lagenwachstum für Metalle auf Metalloberflächen erwartet wird. Dadurch, dass die Diffusion an den Inselrändern verhindert ist, findet 3D Wachstum statt. Können Teilchen diese Barriere, z.B. durch Temperaturerhöhung überwinden, findet 2D-Wachstum statt.

Ein weiterer Faktor, der zwischen 2D und 3D Wachstum entscheidet ist die Wechselwir-

kungsstärke des Substrates mit dem Adsorbat. Eine Oberfläche ist nicht benetzend, wenn die Bindungsenergie zwischen Adsorbat Teilchen größer ist als die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat ($E_{Ads-Sub} < E_{Ads-Ads}$) bzw. benetzend wenn letztere überwiegt ($E_{Ads-Sub} > E_{Ads-Ads}$). Im Falle einer nicht-benetzenden Oberfläche erfolgt auch in Submonolagen Stofftransport in höhere Lagen (3D Inselwachstum), während bei einer benetzenden Oberfläche im Submonolagenbereich ein Wachstum auf der Oberfläche (2D Lagenwachstum) bevorzugt wird. Beispielsweise ist Wasser auf Ag(111) nicht benetzend, worauf in Kapitel 4.2 näher eingegangen wird.

Diffusions-limitiertes Wachstum Für den Fall, dass das Verhältnis von Diffusionsrate zu Nukleationsrate klein ist (niedrige Temperatur, hohe Aufdampftrate) ist das Wachstum bestimmt durch die Diffusionsrate (englisch: diffusion limited aggregation). Unter diesen Bedingungen können Inseln entstehen, die nicht kompakt wachsen, sondern in einer verästelten, „busch“- bzw. „baumartigen“ Form vorliegen. Diese Form wird je nachdem ob das Wachstum einer Vorzugsrichtung folgt als dendritisch oder wenn das Wachstum zufällig (also substratunabhängig) erfolgt als fraktal bezeichnet. Fraktal ist dabei ein Begriff aus der Mathematik, der benutzt wird um Objekte zu beschreiben, die keine ganzzahlige sondern gebrochene (fraktale) Hausdorff-Dimension¹ besitzen [43].

In Abbildung 2.5 ist schematisch die Entstehung dendritischer Strukturen gezeigt. In Abbildung 2.5a ist eine Pt(111) Oberfläche dargestellt, auf der Ag Atome (schwarz) adsorbiert sind. Ein unten rechts an die Insel diffundiertes Ag Atom (grau) befindet sich auf Adsorptionsplatz C und hat die Möglichkeit auf die energetisch günstigeren Adsorptionsplätze A und B zu diffundieren. Abbildung 2.5b zeigt eine Berechnung der Diffusionsbarrieren für diesen Fall. Aus dieser wird ersichtlich, dass bei geringen Temperaturen das Ag Atom nicht genügend Energie besitzt um die Energiebarriere zu Adsorptionsplatz B zu überwinden. Die Diffusion zu B ist kinetisch limitiert und nur eine Diffusion zu Adsorptionsplatz A möglich. Da einige Adsorptionsplätze nur eingeschränkt zugänglich sind entstehen verästelte dendritische Strukturen.

¹ Mit der Hausdorff-Dimension kann beliebigen metrischen Objekten eine Dimension zugeordnet werden. Einfache Geometrische Objekte wie Strecken, Kugeln und Quader stimmen mit dem klassischen Dimensionsbegriff überein.

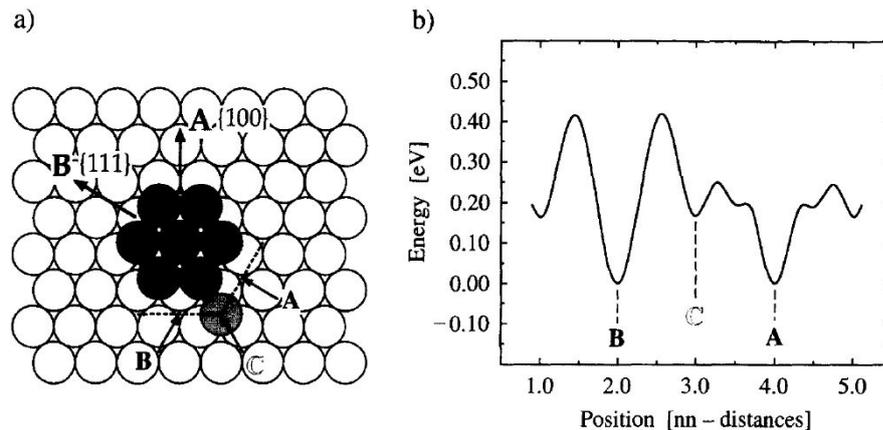


Abbildung 2.5: Schema zu Diffusions-limitiertem Wachstum a) Kugel-Modell b) Theoretische Berechnungen für die Diffusionsbarrieren. Abbildung entnommen aus [44].

Inseldichte bei Wachstum Die Betrachtung von Inseldichten in Abhängigkeit von der Bedeckung ermöglicht es, Diffusions- und Wachstumsprozesse detaillierter zu untersuchen. Die Dichte von Metallinseln auf einer Metalloberfläche ist unter anderem am System Pt/Pt(111) untersucht worden [45]. Sie variiert mit verschiedenen Aufdampfparametern, wie Depositions- oder Ausheiltemperatur, Aufdampfrate und Bedeckung. Durch Erhöhung der Aufdampftemperatur verringert sich die Inseldichte, da es aufgrund der steigenden Mobilität der Pt-Atome und -Inseln auf der Substratoberfläche vermehrt zur Bildung größerer, thermodynamisch stabilerer Inseln kommt. Eine größere Aufdampfrate hingegen erhöht die Inseldichte durch vermehrte Nukleation.

Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Inseldichte bei Wachstum von kompakten Inseln ist durch Venables in der nach ihm benannten Nukleationstheorie beschrieben worden [48]. Betrachtet man die Inseldichte in Abhängigkeit von der Bedeckung, so werden drei bedeckungsabhängige Phasen zugeordnet: die Nukleationsphase in der sich neue Nukleationszentren bilden, die Wachstumsphase und die Koaleszenzphase (Abbildung 2.6a). Zu Beginn der Nukleationsphase steigt die Adatomdichte konstant mit der Depositionsrate R (Adatomdichte $n_1 = R \cdot t$), dieser Bereich wird Übergangsbereich (engl. transient nucleation regime) genannt. Nach einer Zeit t_{nuk} ist die Sättigung der Oberfläche mit Adatomen groß genug (Übersättigung), sodass es zur Keimbildung kommt. Als Folge können sich immer mehr Adatome an Inseln anlagern und die Adatomanzahl verringert sich mit steigender Inseldichte n_x (Abbildung 2.6a).

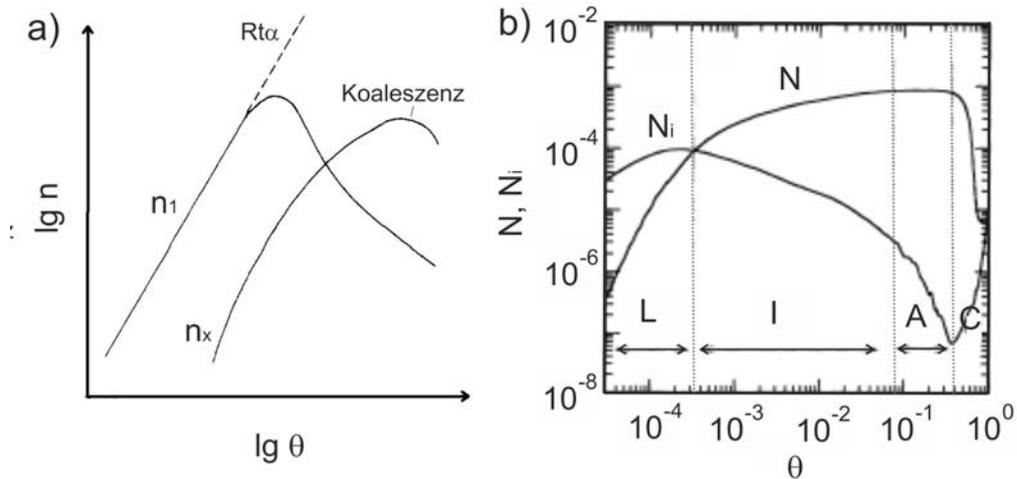


Abbildung 2.6: a) Abhängigkeit der Monomerdichte n_1 und der Inseldichte n_x in Abhängigkeit von der Bedeckung nach Venables bei tiefer Temperatur. $Rt\alpha$ ist die Summe der adsorbierten Teilchen. Abbildung entnommen aus [46] b) Theoretische Berechnung der Inseldichte N und der Monomerdichte N_i in Abhängigkeit der Bedeckung in doppel-logarithmischer Darstellung nach Amar et al. Abbildung entnommen aus [47].

Für die Nukleationsphase nach Venables Theorie wird ein Steigungsexponent von $1/3$ vorhergesagt. Es folgt die Wachstumsphase, in der die nukleierten Inseln nur noch bei konstanter Inseldichte wachsen. In der Koaleszenzphase wachsen die Inseln zusammen wodurch die Inseldichte exponentiell abnimmt.

Für das Wachstum nicht kompakter Inseln bei submonolagen Bedeckungen entwickelten Amar et al. eine Theorie, die die Abhängigkeit der Inseldichte von der Bedeckung und vom Verhältnis R der Diffusionsrate D und der Depositionsrate F beschreibt [47]. Betrachtet werden die Inseldichte N und die Monomerdichte N_i in Abhängigkeit der Bedeckung. In dem Modell können vier Wachstumsphasen bei steigender Bedeckung unterschieden werden (Abbildung 2.6b): Nukleationsbereich bei niedriger Bedeckung (L, engl. low-coverage nucleation regime), intermediärer Bereich (I, engl. intermediate-coverage regime), Wachstumsregime (A, engl. aggregation regime) und Koaleszenzregime (C, engl. coalescence and percolation regime). Im Vergleich zu Venables' Nukleationstheorie ist demnach ein zusätzlicher intermediärer Bereich beschrieben. Im Nukleationsbereich (L in Abbildung 2.6b) ist die Monomerkonzentration N_i viel größer als die Inselkonzentration N und die Inseldichte steigt aufgrund der Nukleation neuer Inseln, wobei N proportional zu θ^3 und N_i proportional zu θ ist. In diesem Bereich erreicht die Monomerdichte N_i mit steigender Bedeckung ihr Maximum und beginnt danach zu

sinken. Im intermediären Bereich (I in Abbildung 2.6b) nimmt die Monomerkonzentration ab, währenddessen die Inseldichte zunimmt. Die Inseldichte hingegen wächst weiter an, jedoch langsamer als im Nukleationsregime. Beim intermediären Regime ist N proportional zu $\theta^{1/3}$ und N_i proportional zu $\theta^{-1/3}$. In der dritten Phase, der Wachstumsphase (A in Abbildung 2.6b), sind Inseldichte und Fläche hinreichend groß, dass jedes neu auf die Oberfläche beziehungsweise deponierte Teilchen entweder auf oder sehr nahe einer Insel adsorbiert. Die Inseldichte bleibt somit konstant wogegen die Monomerdichte stark sinkt. In der Koaleszenzphase (C in Abbildung 2.6b) beginnen die Inseln zusammenzuwachsen. Desweiteren kommt es zur Ausbildung einer zweiten Lage wodurch die Monomerkonzentration wieder steigt.

In dieser Arbeit soll überprüft werden, ob die theoretischen Überlegungen von Venables [48] oder Amar et al. [47] für die Abhängigkeit der Inseldichte von der Bedeckung auf die hier gefundenen Wasserinseln übertragbar sind.

Ausheilung und Reifung Liegen die Teilchen auf der Oberfläche in Form von Inseln vor, so kann es bei ausreichender Energiezufuhr, durch z.B. Temperatur (Ausheilung), zu Diffusions-, Umlagerungs- und Auflösprozessen kommen. Der Grund dafür liegt darin, dass die Teilchen bestrebt sind einen thermodynamisch günstigeren Zustand zu erreichen. Zum Beispiel kann ein (Submonolagen-)Film, der aus vielen kleinen Inseln besteht, seine totale freie Energie reduzieren, indem er sich in wenige große und kompakte Inseln umformt [49]. Diese von selbst ablaufenden Prozesse bei der Ausheilung erfolgen über verschiedene Reifungs- bzw. Umformungsprozesse. Einer dieser Prozesse ist die Ostwald-Reifung, bei der Teilchen von kleineren zu größeren Inseln diffundieren. Zu Grunde liegt die Annahme, dass der Dampfdruck- bzw. Konzentrationsunterschied in einem geschlossenen System ausgeglichen wird (Gibbs-Thomson-Effekt) [50]. Bei der Ostwald-Reifung werden somit kleinere Inseln immer kleiner, während große Inseln wachsen [51]. Unterschreiten die kleinen Inseln eine kritische Größe, so zerfallen die Inseln vollständig (Kelvin-Instabilität). Ein anderer möglicher Prozess bei der Ausheilung ist die Smoluchowski-Reifung [52]. Im Gegensatz zur Ostwaldreifung bei dem Materie nur von den kleinen Inseln fließt, findet hier eine dynamische Verschmelzung aller Inseln statt. Das bedeutet, dass ganze Inseln über die Oberfläche des Substrats diffundieren und sich zu größeren thermodynamisch stabileren Inseln umformen. Gemeinsam haben beide Prozesse, dass aus vielen kleinen Inseln wenige große Inseln entstehen. Die Inseldichte nimmt

also ab. Zusätzlich zu diesen beiden häufigsten und bekanntesten Reifungsprozessen, gibt es auch andere Reifungsformen, die aber fallabhängig sind und auf speziellen Eigenschaften von Substrat oder Adsorbat zurückzuführen sind.

2.4 Elektronische Eigenschaften von Festkörpern und Oberflächen

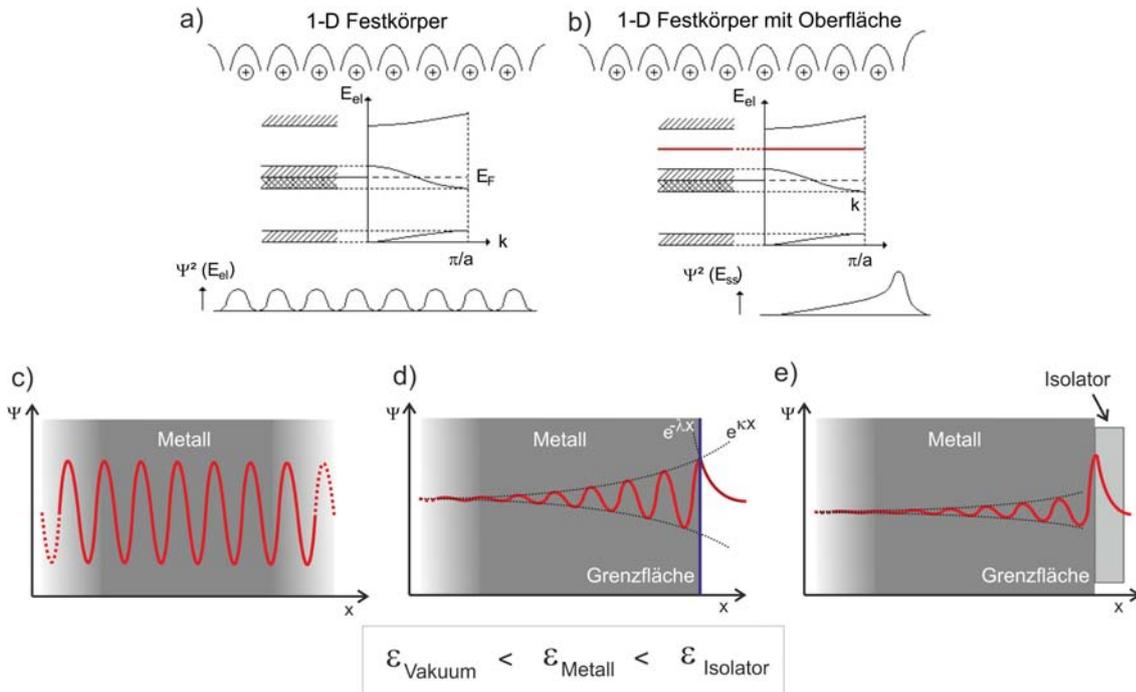


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Anordnung, des periodischen Potentials und der Bandstruktur a) eines Atomgitters im Volumen des Festkörpers und b) nahe der Oberfläche des Festkörpers. Die obere Zeile zeigt die Atomrümpfe und ihr Potential. In der mittleren Reihe ist die zugehörige Bänderstruktur. Unten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen gezeigt. c) Schematische Darstellung zur Entstehung eines Oberflächenzustands. Periodische Wellenfunktion für einen unendlich ausgedehnten Kristall. d) Durch die Oberfläche exponentiell wachsende Amplitude innerhalb des Kristalls e) und Einfluss eines Isolators auf die Wellenfunktion. Abbildung a,b) nach [29].

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Verständnis für die elektronische Struktur eines Festkörpers gelegt, und wie sich diese an der Oberfläche oder an einer Grenzfläche verändert. Betrachtet man zunächst ein Metall ohne äußere Abgrenzung durch eine Oberfläche, so wird die elektronische Struktur durch die positiv geladenen Metallionenrümpfe vorgegeben. Als Resultat entsteht ein periodisches Potential im Atomgitter, welches in Abbildung 2.7a schematisch dargestellt ist. Wie aus dem Bändermodell bekannt, bilden sich in einem Festkör-

perkristall elektronische Bänder und Bandlücken mit einer Dispersion aus (Abbildung 2.7a mitte). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Volumenelektronen ist periodisch und erreicht ihr Maximum zwischen den Atomrümpfen (Abbildung 2.7a unten).

Aufgrund der Normierungsbedingung, die eine periodische Wellenfunktion für einen unendlich ausgedehnten Kristall fordert, ist der Wellenvektor \vec{k} auf reelle Werte beschränkt (Abbildung 2.7c). Hingegen besitzen Kristalle mit endlicher Ausdehnung eine Oberfläche, an der ein Symmetriebruch erfolgt (Abbildung 2.7b oben). An dieser Oberfläche findet ein Übergang vom Kristall zu z.B. Vakuum statt. Aufgrund dieses Symmetriebruchs sind auch Zustände in der Bandlücke erlaubt (Abbildung 2.7b), die eine exponentiell ansteigende Wellenfunktion und eine exponentiell ins Vakuum abfallende Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen (Abbildung 2.7d). Die Existenz von oberflächennahen Zuständen wird sowohl mittels *tight-binding*-Rechnungen für Halbleiteroberflächen (Tamm Zustände) [53], als auch für Metalloberflächen durch Rechnungen im Modell der fast freien Elektronen für Metalloberflächen (Shockley-artige Zustände) [54] vorhergesagt. Da für diese Arbeit nur Metallsubstrate genutzt werden, ist es ausreichend lediglich Shockley-artige Oberflächenzustände (englisch: surface state) näher zu betrachten. Diese werden im Folgenden beschrieben.

Betrachtet wird ein elektronischer Zustand, dessen Energie in der Bandlücke der Volumenzustände liegt. Unter diesen Bedingungen kann mittels *wave matching* eine stufenlose Wellenfunktion ermittelt werden. In diesem Fall kann sich ein Oberflächenzustand ausbilden, der an der Oberfläche des Metalls lokalisiert ist. Alle (111)-Oberflächen der Edelmetalle besitzen einen Oberflächenzustand nahe dem Ferminiveau. Diese Zustände bilden ein zweidimensionales Elektronengas parallel zur Oberfläche, das mit der Dispersion der freien Elektronen beschrieben werden kann

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \quad (2.15)$$

wobei m^* die effektive Masse ist, die als Fraktion der Elektronenmasse m_e angegeben wird und ein Maß für die Mobilität der Elektronen ist. In der Dispersionsrelation repräsentiert die Krümmung der Dispersionsrelation die effektive Masse (Details siehe folgenden Abschnitt) mit $k = 2\pi/\lambda$. Bringt man nun auf eine Oberfläche, die einen Oberflächenzustand besitzt,

eine weitere Schicht auf oder bringt sie dicht an eine andere Oberfläche, so bleibt der vor der Oberfläche lokalisierte Zustand erhalten und bildet einen Grenzflächenzustand (englisch: interface state), der nun zwischen den beiden Grenzflächen lokalisiert ist (Abbildung 2.7e). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit fällt ins Vakuum hin exponentiell ab. Diese Grenzflächenzustände sind in ihrer Energie im Vergleich zum Oberflächenzustand verschoben. Grund ist eine Modifikation der Wellenfunktionen der oberflächennahen Elektronen aufgrund unterschiedlicher Dielektrizitätskonstanten vor der Ober- bzw. Grenzfläche. Die Dielektrizitätskonstante hat Einfluss auf das Oberflächenpotential $V(z)$. Eine größere Dielektrizitätskonstante führt zu einem steileren Anstieg, sodass die Barriere für die Elektronen in der Nähe des Fermilevels zum Metall verschiebt [55] (Abbildung 2.7). Die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist kleiner als die des Isolators (Relative Dielektrizitätskonstante Vakuum = 1; Isolator: NaCl = 5,9 bei 25°C und $f = 100 \text{ Hz} \dots 25 \text{ GHz}$, MgO = 9,65 bei 100 Hz...100 MHz, 25°C). In Abbildung 2.7d ist die Wellenfunktion der Elektronen, die sich direkt an der Oberfläche befinden, ohne Isolatormaterial auf der Oberfläche dargestellt. Da die Dielektrizitätskonstante des Adsorbats im Vergleich zum Vakuum größer ist, als die des Isolators, wird das Oberflächenpotential und damit die Wellenfunktion der Elektronen modifiziert (Abbildung 2.7e). Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Wellenfunktion zu höheren Energien. Als Folge des modifizierten Zustandes kann die Mobilität seiner Elektronen im Vergleich zum Oberflächenzustand nun verändert sein. Oberflächen- und Grenzflächenzustände lassen sich mit dem STM aufgrund seiner Sensibilität vor der Oberfläche vermessen (Kapitel 2.2).

Die effektive Masse Die effektive Masse beschreibt die scheinbare Masse eines Teilchens in einem Kristall [56]. Sie ist somit ein Maß für die Mobilität beziehungsweise die Lokalisation von Elektronen innerhalb des Kristallgitters und wird als Vielfaches der Elektronenmasse ($m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) angegeben. Die effektive Masse kann experimentell unter der Annahme bestimmt werden, dass sich der Energie-Impuls-Zusammenhang (Dispersionsrelation) eines Teilchens in der Nähe eines lokalen Minimums als

$$E = E_0 + \frac{1}{2m^*}(p - p_0)^2 + O((p - p_0)^3) \quad (2.16)$$

mit p für den Impuls und O für die höheren Terme beschreiben lässt. Der quadratische Term entspricht dabei der kinetischen Energie eines Teilchens der Masse m^* . In der Dispersionskurve ist die effektive Masse somit durch die Krümmung der Kurve repräsentiert. Die formelle Definition der effektiven Masse erfolgt in Analogie zu Newtons Gesetz ($a = F / m$, Beschleunigung gleich Kraft pro Masse). Eine quantenmechanische Beschreibung des Kristall-Elektrons in einem äußeren elektrischen Feld E liefert die Bewegungsgleichung

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2\epsilon}{dk^2} qE \quad (2.17)$$

mit a der Beschleunigung, \hbar der Planckschen Konstante, k der Wellenzahl mit $k = \frac{p}{\hbar}$, $\epsilon(k)$ der Energie als Funktion von k (Dispersionsrelation), und q der Ladung des Elektrons. Im Vakuum würde ein freies Elektron über folgenden Zusammenhang beschleunigt werden

$$a = \frac{q}{m_e} E \quad (2.18)$$

Daraus ergibt sich die effektive Masse m^* des Elektrons im Kristall

$$m^* = \hbar^2 \cdot \left[\frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right]^{-1} \quad (2.19)$$

Für ein freies Teilchen ist die Dispersionsrelation quadratisch. Die effektive Masse wäre konstant und damit gleich der tatsächlichen Elektronenmasse. In einem Kristall weicht die Dispersionsrelation von diesem Verhalten ab und ist normalerweise nicht quadratisch. Dies führt zu einer von der Geschwindigkeit des Elektrons abhängigen effektiven Masse. Im Bereich der Minima oder Maxima der Dispersionsrelation kann die effektive Masse durch quadratische Funktionen angenähert werden. Die effektive Masse ist demnach proportional zur inversen Krümmung der Bandkante. Die interessante Physik des Halbleiters spielt sich in einem Minimum des Leitungsbandes (Krümmung positiv = effektive Masse der Elektronen positiv) und in einem Maximum des Valenzbandes (Krümmung negativ = effektive Masse der Elektronen negativ) ab. Einem Loch ordnet man die negative effektive Elektronenmasse im Valenzband zu, die

somit wieder positiv ist.

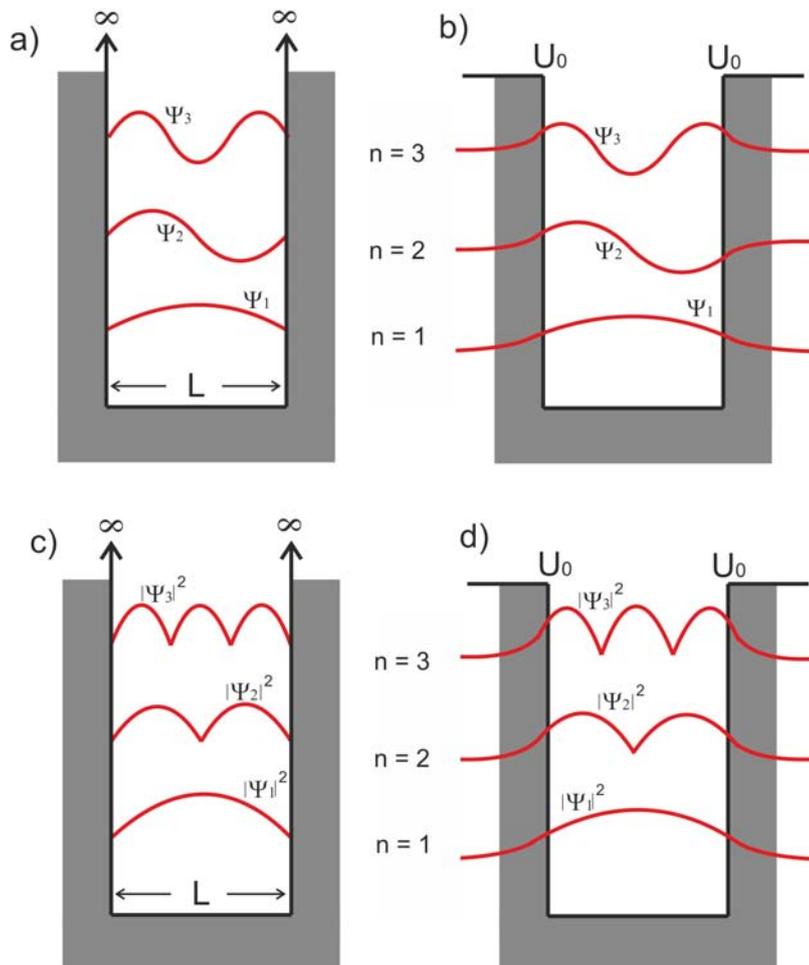


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines Teilchens in einem eindimensionalen Potentialtopf der Breite L mit a) unendlich hoher Potentialbarriere und b) mit endlich hoher Potentialbarriere U_0 . Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen im Potentialtopf mit c) unendlich hoher Potentialbarriere und d) mit endlich hoher Potentialbarriere

Potentialtopf und Lokalisation der Elektronen Das zweidimensionale parallel zur Metalloberfläche lokalisierte Elektronengas kann aufgrund der Wechselwirkung mit Stufenkanten, Adsorbaten oder anderen Defekten gestreut werden. Es kommt zu quantenmechanischen Interferenzerscheinungen in dessen Folge sich stehende 2D-Wellen ausbilden können. Diese lassen sich mit dem STM vermessen. Die stehenden Wellen können mit dem STM mittels dI/dU -Karten (Kapitel 3.4.3.2) sichtbar gemacht werden, da der Tunnelstrom proportional zur elektronischen Zustandsdichte ist (Kapitel 2.1). Allgemein spricht man von Lokalisation (eng-

lich: confinement) der Elektronen in einem Potentialtopf. Die Grundlage für die Beschreibung dieser Interferenzerscheinung einer quantenmechanischen Welle an einer Barriere liefert in einfachster Näherung das Model des Teilchens in einem eindimensionalen Potentialtopf mit unendlich hoher Potentialbarriere. Dieser ist schematisch in Abbildung 2.8a dargestellt. Es wird also angenommen, dass das Potential $U(x)$ der zeit-unabhängigen Schrödingergleichung $\Psi(x)$ innerhalb eines Topfes der Länge L null ist und außerhalb des Topfes unendlich wird. Ausgehend von einer Wellenfunktion eines freien Teilchens im Potentialtopf und der Schlussfolgerung, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens außerhalb des Topfes null ist, muss die Wellenfunktion an den Barrieren null werden. Das führt zu folgender Lösung der Funktion

$$\Psi(x) = A \cdot \sin(kx), \quad \Psi(0) = \Psi(L) = 0 \quad (2.20)$$

mit $k = \frac{n\pi}{L}$. Nach Normalisation hat die Wellengleichung die Form

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin \frac{n\pi}{L} \cdot x \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.21)$$

Das bedeutet, dass das Teilchen im Topf nur in quantisierten Energiezuständen vorliegen kann. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Teilchens ist in Abbildung 2.8c dargestellt. Besteht noch eine zweite (dritte) Barriere, die die Welle zurückreflektiert, so kann man von einem zweidimensionalen (dreidimensionalen) Potentialtopf sprechen. In der Lösung der Wellenfunktion zeigt sich, dass die Energie unabhängig von den Richtungen quantisiert ist.

In der Realität besitzen Potentialtöpfe endlich hohe Barrieren. Für einen solchen Fall liefert die Lösung der Schrödingergleichung eine Wellenfunktion mit einem exponentiellen Abfall im klassisch verbotenen Raum (Abbildung 2.8b). Das bedeutet, dass sich das Teilchen außerhalb des Potentialtopfes aufhalten kann (Abbildung 2.8d). Allgemein gilt, je kleiner der Raum für ein lokalisiertes Teilchen ist, desto höher ist die Lokalisationsenergie. Da der Übertritt der Wellenfunktion über die endliche Barriere den Potentialtopf größer erscheinen lässt, sind die Energieniveaus eines endlichen Potentialtopfes niedriger als mit unendlich hoher Barriere.

KAPITEL 3

Experimentelle Methoden

3.1 Messapparatur

3.1.1 Ultrahochvakuumkammer

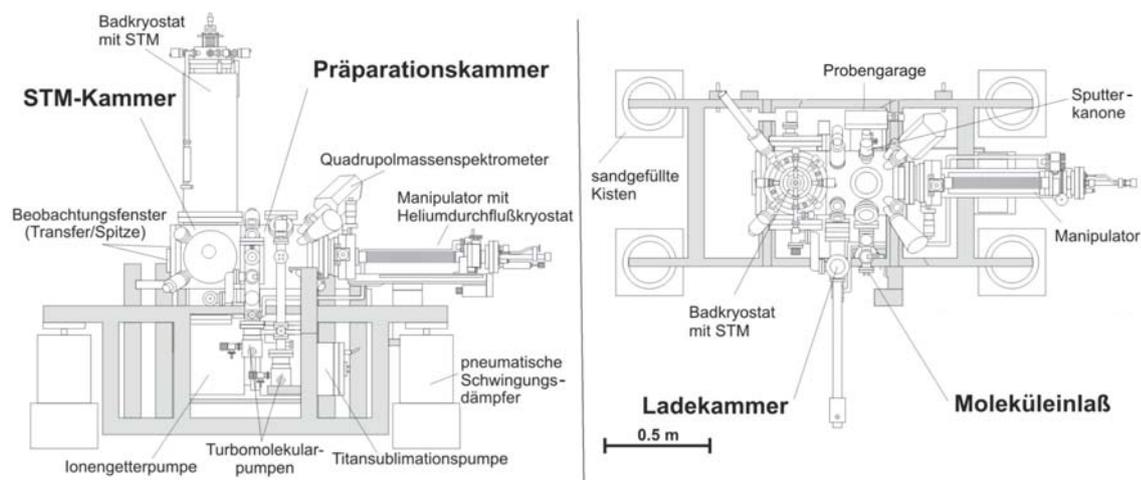


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Messapparatur (links) in der Seitenansicht und (rechts) in der Draufsicht. Nach Abbildung 3.1 aus [28].

Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen werden an zwei Tieftemperatur-Rastertunnel-Mikroskopen durchgeführt. Ein STM ist im Rahmen der Doktorarbeit von Michael Mehlhorn aufgebaut worden [28, 57]. Das andere STM stammt von der Firma Createc [58] und wurde mit einem Moleküleinlass und einer weiteren Ionengetterpumpe an der STM-Kammer ausgestattet.

Prinzipiell sind beide Kammern gleich aufgebaut. Die UHV-Kammer besitzt eine Hauptkam-

mer und zwei Nebenkammern. Die Nebenkammern sind der Moleküleinlass, in der Moleküle gereinigt und verdampft werden und die Ladekammer, die für den Spitzen- und Probentransfer aus oder in das Vakuum benutzt wird.

Die Hauptkammer besteht aus der Präparationskammer, in der die Probenpräparation durchgeführt wird, und der STM-Kammer in der sich der STM-Kopf befindet. Der STM-Messkopf ist von einem LHe-Badkryostaten umgeben, sodass eine sich in dem STM-Messkopf befindliche Probe auf 5 K bis 6 K heruntergekühlt wird. Zusätzlich wurde eine Ionengetterpumpe angebracht. Der Druck innerhalb dieser Kühltürme beträgt 10^{-14} mbar, sodass die Probe dort über mehrere Wochen kontaminierungsfrei vermessen werden kann. Der Basisdruck der Hauptkammer ist $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

In der Präparationskammer beträgt der maximale Druck $3 \cdot 10^{10}$ mbar. Es befinden sich eine kühlbare Titansublimationspumpe, eine Ionengetterpumpe und der für die Probentransfers benötigte Manipulator, der mit einem LHe-Durchflusskryostaten ausgestattet ist. Der Manipulator ist in alle 6 Raumrichtungen bewegbar, kann um 360° rotiert werden und ist kühlbar, sodass aufgenommene Proben auf eine minimale Temperatur von 17 K (Createc-STM) bzw. zwischen 22 K und 45 K (STM aus der Doktorarbeit von Michael Mehlhorn) heruntergekühlt werden können. Die Druckmessung in Präparations- und Hauptkammer erfolgt über Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter.

Die Ladekammer (Druck $< 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) und der Moleküleinlass (Druck $5 \cdot 10^{-10}$ mbar) besitzen jeweils eine Turbomolekularpumpe mit ölfreier Vorpumpe und ein Kaltkathoden-Ionisations-Vakuummeter zur Druckmessung. An dem Moleküleinlass können Moleküleinheiten mit zu untersuchenden Moleküle angebracht werden. Mittels eines Quadrupolmassenspektrometers der Firma MKS wird sowohl das Restgas des Moleküleinlasses als auch die Reinheit der Moleküle überprüft.

Der STM-Kopf ist ein modifizierter Besocke-Typ [59, 60] mit hoher Stabilität und guten thermischen Eigenschaften, sodass eine Vermessung bei tiefen, konstanten Temperaturen und guter Höhenauflösung möglich ist. Er beinhaltet jeweils eine Konstruktion für die Aufnahme der Messspitze und der Probe, die piezoelektrischen Akkulatoren, eine Siliziumdiode zur Temperaturmessung, vier Zenerdioden zum Heizen des STM und der darin befindlichen Probe. Zusätzlich sind bei dem selbstgebauten STM noch zwei parabolische Spiegel als optischer Zugang, die elektrisch justierbar sind. Um den STM-Kopf von Schwingungen zu entkoppeln ist

er an drei Federn am LHe-Kryostaten aufgehängt und besitzt eine magnetische Wirbelstromdämpfung. Der STM-Kopf wird detailliert in mehreren Dissertationen beschrieben [28, 29].

Die Schwingungsentkopplung der Kammer von Bodenschwingungen erfolgt im Messbetrieb auf vier pneumatischen Füßen. Der Tunnelstrom wird über ein abgeschirmtes Koaxialkabel zu einem Vorverstärker geleitet, dort verstärkt und in ein Spannungssignal umgewandelt. Dieses Spannungssignal kann dann von der Messelektronik genutzt und weiterverarbeitet werden. Alle Messungen wurden mit dem Programm STMAFM Version 2.0 oder 3.0 gemacht.

Das NaCl wurde mit einem kommerziellen Elektronenstoßverdampfer der Firma Omicron Nanotechnology [61] verdampft. Tiegel und Deckel des Verdampfers bestehen aus Molybdänium und sind eine Konstruktion der AG Morgenstern.

3.1.2 Kombinierte Wasser-NaCl-Einheit

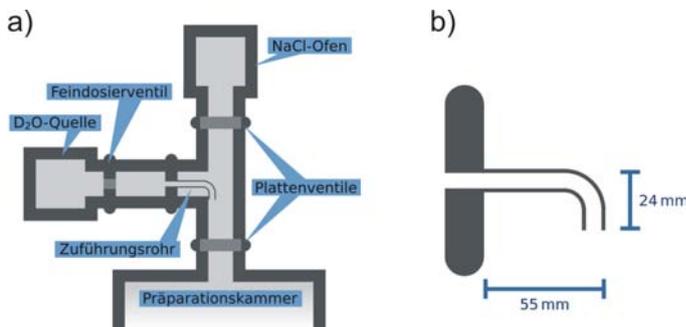


Abbildung 3.2: a) Moleküleinlass mit kombinierter NaCl/D₂O-Einheit b) Zuführungsrohr, welches an die D₂O-Einheit angebracht wird. Abbildung aus [62].

Um Wasser (D₂O) und NaCl nacheinander aufbringen zu können ohne beide Substrate bereits im Moleküleinlass in Kontakt miteinander kommen zu lassen und ohne das System belüften zu müssen, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Andre Sabellek eine kombinierte D₂O-NaCl-Einheit konzipiert [62]. Abbildung 3.2a zeigt den Aufbau des Moleküleinlasses. Die NaCl-Einheit ist gegenüber vom Ventil zwischen Präparationskammer und Moleküleinlass angebaut. Um eine Verunreinigung des NaCl durch D₂O zu vermeiden ist der NaCl-Ofen durch ein Plattenventil abtrennbar. Die D₂O-Quelle wird mit einem um 90° gebogenen Zuführungsrohr mit einer Länge von 55 mm an der langen und 24 mm an der kurzen Seite (Abbildung 3.2b) versehen und in einem Winkel von 90° angebaut, sodass es bis vor das Ventil zur Präparationskammer reicht. Die D₂O Quelle ist zusätzlich durch ein Feindosierventil

verschließbar.

3.1.3 Temperaturmessung zwischen 90 K und 120K

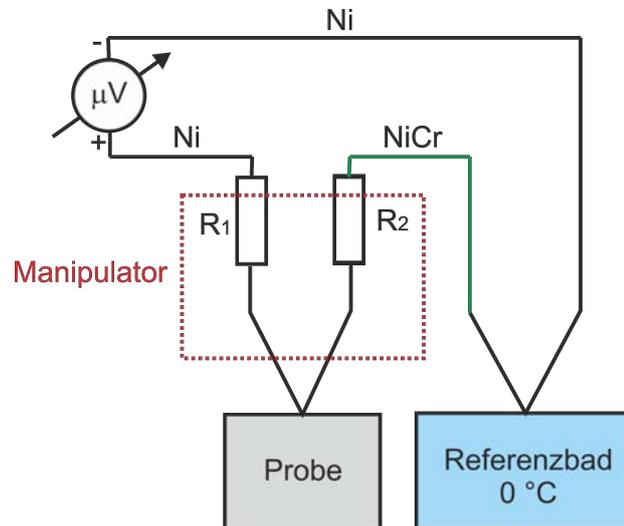


Abbildung 3.3: Schema zur Schaltung der angepassten Temperaturmessung.

Wenn sich die Probe bei der Präparation auf dem Manipulator befindet, so wird ihre Temperatur über Thermodrähte vom Typ K gemessen (Anwendungs-Temperaturbereich -270 °C bis 1372 °C , die entsprechenden Thermospannungen liegen zwischen -6458 μV bei -270 °C und 54886 μV bei 1372 °C). Für unterschiedliche Temperaturbereiche besitzen die Thermodrähte allerdings verschiedene Fehlertoleranzen. Ungeschirmte Thermodrähte vom Typ K, wie sie in dieser Arbeit benutzt werden, haben im Bereich zwischen -200 °C und 0 °C eine Toleranz $\pm 2,2\text{ °C}$. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Cord Bertram wurde ein Temperaturmessaufbau konzipiert, mit dem die Temperaturmessung exakter möglich ist [63]. Für die Präparation der verästelten und kompakten Wasserstrukturen auf Ag(111) werden geschirmte Thermodrähte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\text{ K}$ im Bereich von -200 °C bis 0 °C außerhalb des Manipulators verwendet, da außerhalb des Manipulators die meisten Störquellen wirken. Zusätzlich wird bei diesen Präparationen die Temperaturmessung durch einen erweiterten Temperaturmessaufbau verbessert, bei dem sich der Referenzpunkt in einem Eisbad (0 °C beziehungsweise 273 K) befindet (Abbildung 3.3). Es liegt eine nicht-lineare Referenztabelle nach ITS-90 für den Zusammenhang von gemessener Spannung und Temperatur am Messort

vor, die für den Referenzpunkt bei 0 °C gültig ist. Diese kann hier verwendet werden. Der Aufbau für die Temperaturmessung ist schematisch in Abbildung 3.3 beschrieben. Für die Messung laufen zwei Thermokabel des Typ K aus Nickel (Ni) und Nickel-Chrom (NiCr) an der Probe (Messort) und an einem Referenzpunkt zusammen. Der Referenzpunkt ist das Eisbad bei der definierten Temperatur von 0 °C (273 K). Die Spannungsdifferenz zwischen dem Messpunkt und dem Referenzpunkt wird mit einem Keithley Multimeter ausgelesen.

Durch Spannungsabfall in den Drähten und ohmsche Übergänge kann es zu einem Fehler in der Messung kommen. Dieser wird bestimmt, indem die Spannungsdifferenz ausgelesen wird, wenn Messort und Referenzpunkt im thermischen Gleichgewicht sind. Man geht davon aus, dass sie sich nach mindestens 12 Stunden ohne Heizen oder Kühlen mit der Umgebungstemperatur im Gleichgewicht befinden. Der maximale Fehler der Temperaturmessung bei den verästelten und kompakten Wasserstrukturen setzt sich also aus der Toleranz des geschirmten Thermodrathes und dem Messfehler zusammen und liegt zwischen 1 und 3 K in dem Temperaturbereich, in dem die Präparationen stattfinden.

3.1.4 Längenkalisierung

Bei einem STM wird die Messspitze über die Kontraktion und Expansion der piezoelektronischen Keramik gesteuert. Da diese nahezu proportional zum angelegten elektrischen Feld ist erfolgen Längen- und Höhenmessungen direkt über die an den Piezos angelegte Spannung. Allerdings ist der Ausdehnungskoeffizient des Piezoelements zunächst noch unbekannt und muss anhand von Strukturen mit bekannter Länge und Höhe, wie z.B. Atomabstände oder Stufenkanten, kalibriert werden. Der Ausdehnungskoeffizient ist allerdings stark abhängig von der Temperatur, so dass bei jeder Temperatur bei der Messungen durchgeführt werden, die zugehörigen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt werden müssen. Dies wurde in dieser Arbeit durch die Aufnahme einer Kalibriergeraden gelöst. Da die Ausdehnungskoeffizienten unterschiedlich in x- und y- Richtung sein können muss für jede Richtung die Kalibrierung separat durchgeführt werden.

In dieser Arbeit werden überwiegend Messungen bei Temperaturen nahe am absoluten Nullpunkt gemacht. Da die Auslenkung der piezoelektronischen Elemente besonders bei großen Auslenkungen bei diesen tiefen Temperaturen erst nach wenigen Sekunden oder Minuten

erreicht wird kann es bei Aufnahme von STM-Bildern zu Verzerrungen kommen. Daher weisen Längenangaben aus STM-Messungen üblicherweise einen Fehler von etwa 5% auf [29, 64]. Eine detaillierte Beschreibung der Längenkalibrierung findet sich in der Dissertation von Christopher Zaum [64].

3.1.5 Temperaturkalibrierung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Diffusionsprozesse von Wassermolekülen untersucht. Um die Diffusivität zu bestimmen wird die Oberflächentemperatur des Substrates benötigt. Dafür ist eine Siliziumdiode (Lakeshore DT-471-SD) zur Temperaturmessung auf der Grundplatte des STM installiert, die durch vier jeweils paarweise in Reihe geschaltete Zener-Dioden geheizt werden kann. Um eine neue Temperatur einzustellen, muss sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen Heizen mit den Zener-Dioden und Kühlung durch den LHe-Badkryostaten einstellen. Die Einstellung des Gleichgewichts dauert ca. 4 bis 8 Stunden. Die Heizdioden werden durch ein Gleichspannungsnetzteil (Typ LNC von Heinzinger Electronic) betrieben. Eine Konstantstromquelle gewährleistet eine stabile Stromversorgung und ein zusätzlicher Rauschfilter minimiert den Einfluss von elektrischen Rauschquellen. Durch die Messung des Spannungsabfalls an der Siliziumdiode bei konstantem Stromfluß kann die Diodentemperatur mit Hilfe einer Umrechnungsfunktion gemessen werden [64]. Die Messgenauigkeit liegt bei $\pm 1,5$ K. Dadurch, dass die Substratoberfläche nicht direkt erwärmt wird, sondern indirekt über die Grundplatte kommt es zur Ausbildung eines Temperaturgradienten zwischen Oberfläche und Grundplatte. Das bedeutet, dass die Temperatur an der Grundplatte muss nicht unbedingt der Temperatur an der Substratoberfläche entsprechen muss. Um die Temperatur der Substratoberfläche genauer zu bestimmen muss eine Kalibrierung der Temperaturdioden durchgeführt werden. Diese wird ausführlich in der Dissertation von Christopher Zaum [64] beschrieben. In dieser Arbeit wird nur eine kurze Zusammenfassung der Vorgehensweise gegeben. Für die Kalibrierung wird im ersten Schritt die Temperaturdifferenz zwischen Probenoberfläche und Siliziumdiode auf der Grundplatte bestimmt. Anschließend erfolgt die Kalibrierung einer Referenzdiode, die sich außerhalb des STMs befindet. Unter Einbezug weiterer Einflussfaktoren, wie zum Beispiel den Zuleitungswiderstand der Drähte, ist die maximale Temperaturgenauigkeit $\pm 0,3$ K bei Temperaturen bis 50 K. Dieser Wert gilt jedoch nur bei ausreichende Abschirmung des

Messsignals, da dieses stark durch elektrische Störquellen beeinflusst werden kann.

3.2 Substrate und Adsorbate

	Silber Ag	Natriumchlorid NaCl	Wasser D ₂ O
Struktur	fcc hexagonal	fcc kubisch	hexagonal
Gitterkonstante	0,409 nm [56]	0,564 nm [65]	0,4518 nm (Eis I h) [66]

Tabelle 3.1: Kristallstruktur und Gitterkonstanten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien.

In diesem Kapitel werden die verwendeten Substrate und Adsorbate vorgestellt. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht über einige wichtige Parameter der Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Es ist ersichtlich, dass die verwendeten Materialien unterschiedliche Gitterkonstanten und teils unterschiedliche Kristallstrukturen besitzen.

3.2.1 Silber (Ag(111))

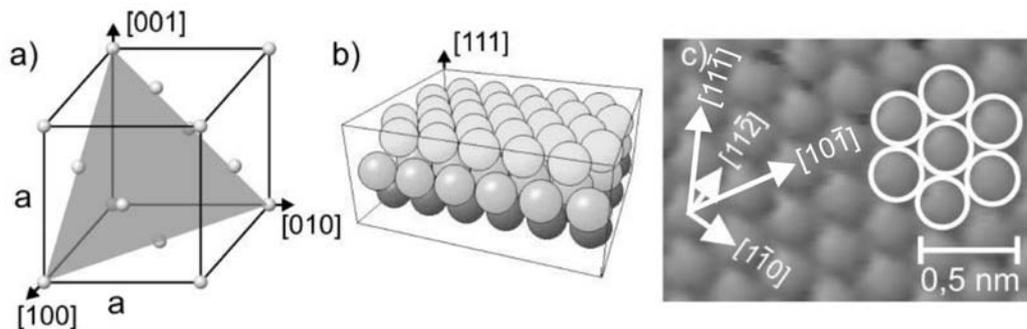


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Ag(111)-Kristallgitters mit a) der Einheitszelle, b) einem Kugelmodell mit Stapelfolge c) und STM-Aufnahme in atomarer Auflösung, in der hexagonale Struktur, sowie die Hochsymmetrierichtungen $\langle 110 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ $\langle 011 \rangle$ und Symmetrierichtung $\langle 112 \rangle$ eingezeichnet sind. Abbildung aus [29]

Geometrie von Ag(111) Das chemische Element Silber (Ag) steht im Periodensystem in der 1. Nebengruppe und ist ein Übergangsmetall. Silber kristallisiert in einer fcc-Struktur und hat mit einer (111)-Oberfläche die dichtgepackteste Oberfläche (Abbildung 3.4). Der Gittertyp

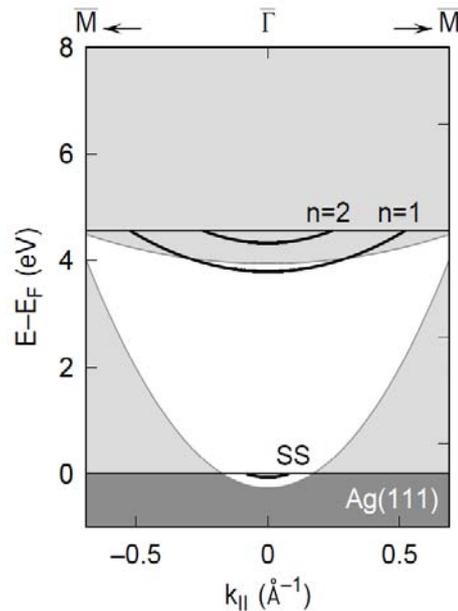


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Struktur des Oberflächenbandes von Ag(111). Besetzte Volumenbänder sind dunkelgrau, unbesetzte Volumenbänder hellgrau markiert. Die Bandlücke ist weiß dargestellt. Die schwarzen Zustände markieren den besetzten Shockley-Oberflächenzustand (SS) und die ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1, 2$. Abbildung entnommen aus [68].

Leitungsbandunterkante im Bereich der Vakuumenergie liegt und, dass die Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt unter die Fermi-Energie geht. Hier liegt der besetzte Oberflächenzustand (OFZ). In dieser Bandlücke befindet sich der Oberflächenzustand bei $-(65 \pm 3)$ meV [69]. Der Oberflächenzustand von Ag(111) besitzt eine parabolische Bandstruktur. Die mit einem STM vermessene effektive Masse der Elektronen des Oberflächenzustandes beträgt $(0,42 \pm 0,02)$ m_e [70].

3.2.2 Wasser ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$)

Die chemische Verbindung Wasserstoffoxid (H_2O) aus einem Sauerstoff (O) und zwei Wasserstoffatomen (H) wird allgemein als Wasser bezeichnet. Wasser kommt in Abhängigkeit von Druck und Temperatur als festes Eis, flüssiges Wasser und als Wasserdampf vor. Auf der Erde kommt es natürlich in allen drei Aggregatzuständen vor. Bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist Wasser eine klare, geruchs- und geschmacklose, farblose Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 273,15 K und einem Siedepunkt von 373,15 K.

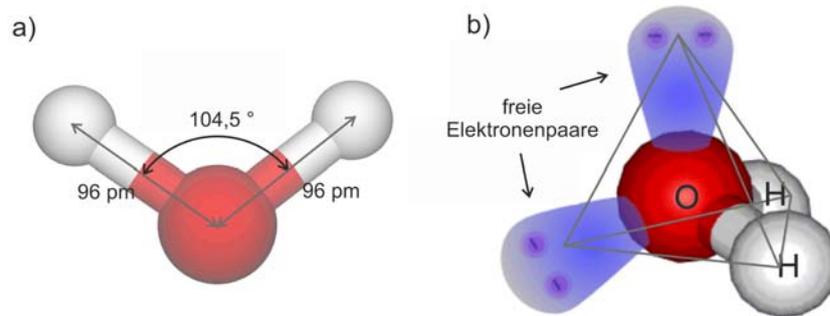


Abbildung 3.7: a) Darstellung des Wassermoleküls in der Seitenansicht inkl. Bindungslängen und -winkel. b) Tetraedrische Darstellung inklusive freier Elektronenpaare. Rote Kreise sind Sauerstoffatome (O), weiße Kreise sind Wasserstoffatome (H).

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wassers resultieren aus der Struktur und Polarität des Wassermoleküls. Abbildung 3.7 zeigt die Struktur des Wassermoleküls. Der Bindungswinkel H-O-H des Wassers beträgt $104,5^\circ$ und der O-H Bindungsabstand 96 pm (Abbildung 3.7a). Der Bindungswinkel im Wassermolekül lässt sich folgendermaßen erklären. Das Sauerstoffatom besitzt in der Valenzschale eine Elektronenkonfiguration von $s^2 p_x^2 p_y^1 p_z^1$. Durch eine sp^3 Hybridisierung der Orbitale entstehen vier Hybridorbitale, die tetraedrisch um den Atomkern angeordnet sind (Abbildung 3.7b). Zwei dieser Orbitale sind mit zwei Elektronen voll besetzt, wogegen die anderen beiden jeweils ein Elektron beinhalten. Durch Überlappung Letzterer mit den einfach besetzten s-Orbitalen der Wasserstoff- beziehungsweise Deuteriumatome entsteht die kovalente Bindung. Damit hat Wasser eine Konfiguration sich bildenden Molekülorbitale von $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$. Der vom idealen Tetraeder (109°) abweichende Winkel zwischen den O-H-Bindungen resultiert daraus, dass die freien Elektronenpaare mehr Platz benötigen. Sauerstoff besitzt eine wesentlich höhere Elektronegativität als das Wasserstoffatom. Dadurch ist fast die gesamte Ladungsdichte am Sauerstoffatom lokalisiert, wodurch das Sauerstoffatom partiell negativ und das Wasserstoffatom partiell positiv geladen ist. Die starke Polarität des Wassermoleküls führt dazu, dass Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Diese beeinflussen die Strukturen von flüssigem und festem Wasser.

Amorphes und kristallines Eis Der feste Zustand von Wasser wird im Allgemeinen als Eis bezeichnet. Allerdings können die Wassermoleküle sich in diesen Festkörpern unterschiedlich

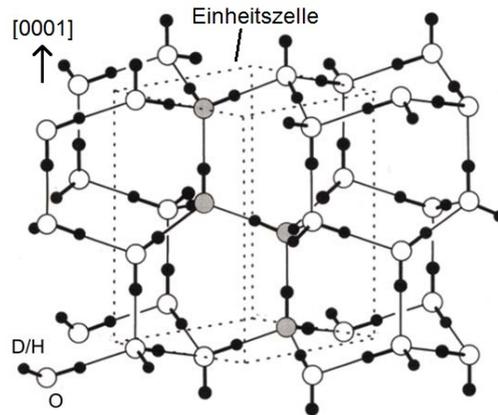


Abbildung 3.8: Kristallstruktur von hexagonalem Eis I_h . Gestrichelte Linie markiert die primitive Einheitszelle. Weiße Kreise markieren Sauerstoffatome. Die Sauerstoffatome der 4-atomigen Basis sind grau hinterlegt. Schwarze Kreise markieren Wasserstoffatome. Abbildung 4.5 aus [28].

anordnen[71]. Auf der Erde herrscht eine kristalline Form mit regelmäßiger hexagonaler Anordnung der Wassermoleküle vor (Abbildung 3.8). In dieser Anordnung haben die Moleküle jeweils vier Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von 0,197 nm zu Wassermolekülen. Neben dieser Konfiguration gibt es 12 weitere stabile kristalline Eisstrukturen, weitere metastabile Phasen bekannt und amorphes Eis [71]. In Eiskristallen bilden die mit Elektronen besetzten Molekülorbitale $1b_2$, $3a_1$ und $1b_1$ das Valenzband, wogegen die unbesetzten Molekülorbitale $4a_1$ und $2b_2$ ein breites Leitungsband bilden. Bei ungeordneten Eisphasen verwaschen allerdings die klaren Kanten der sich ausbildenden Bänder durch lokale Potentialschwankungen.

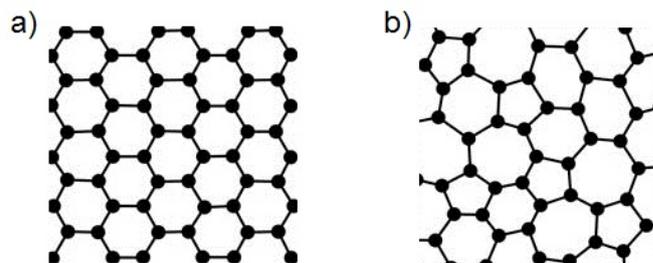


Abbildung 3.9: a) Schematische Darstellung von kristallinem Eis mit hexagonaler Struktur und b) amorphem Eis ohne Fernordnung. Die schwarzen Symbole repräsentieren Sauerstoffatome. Abbildung 4.6 aus [28].

Bei Temperaturen unter 110 K bildet sich auf Oberflächen amorphes Eis [71, 72]. In diesem sind die Wassermoleküle unregelmäßig orientiert und besitzen keine Fernordnung (Abbildung

3.9). Jedes Wassermolekül hat im Mittel 3,9 statt 4 Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von 0,197 nm zu Nachbarmolekülen und zusätzlich eine Abweichung 8° von den O-O-O Bindungswinkeln. Die Orientierung der Wassermoleküle im amorphen Eis ist dabei gleich der zeitlich gemittelten Orientierung im flüssigen Zustand. Wird amorphes Eis erhitzt, entsteht kompaktes, amorphes Eis (englisch: amorphous solid water (ASW)) mit weniger Poren.

Vergleich von H_2O und D_2O In dieser Arbeit wird D_2O in den Versuchen verwendet. Im D_2O -Molekül sind die Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ersetzt. Deuterium ist ein um ein Neutron schwereres Wasserstoffisotop. D_2O und H_2O haben die gleichen chemischen Eigenschaften und unterscheiden sich nur in geringem Maße in ihren physikalischen Eigenschaften. Unterschiede gibt es nur dort, wo sich die unterschiedliche Masse auch bemerkbar macht. Ein bekannter Unterschied sind die verschiedenen Molekülschwingungen (z.B. Streckschwingung) von D_2O und H_2O . Diese sollten aber keinen Einfluss auf die hier untersuchten Aspekte Nukleation, Wachstum, Adsorptionsgeometrie und thermische Diffusion haben, sondern z.B. auf die schwingungsunterstützte Diffusivität. Da Deuterium und Wasserstoff unterschiedliche Tunneleigenschaften haben, ist auch die Tunneldiffusion verschieden. Eine tunnelgestützte Diffusion ist bei unseren Messungen nicht zu erwarten, da auch Sauerstoff für die Diffusion tunneln muss. D_2O hat gegenüber H_2O den Vorteil, dass es nur zu einem sehr geringen Anteil im Restgas der Vakuumkammer vorkommt, wodurch das Präparationsgas (D_2O) vom Restgas in der Kammer über Massenspektroskopie unterschieden werden kann. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen D_2O und H_2O wird in dieser Arbeit auch D_2O als Wasser bezeichnet.

3.2.3 Natriumchlorid (NaCl)

Geometrie Natriumchlorid (NaCl) gehört zur Gruppe der Alkalihalogenide und bildet farblose ionische Kristalle mit einer kubischen fcc Gitterstruktur (Abbildung 3.10). Jedes Na^+ -Ion ist in dieser Struktur oktaedrisch von sechs Cl^- -Ionen umgeben und jedes Cl^- -Ion von sechs Na^+ -Ionen. Die kubische Einheitszelle von NaCl besitzt eine Gitterkonstante a von 0,564 nm (Abbildung 3.10b). Der Na^+ - Na^+ - beziehungsweise der Cl^- - Cl^- -Abstand ist $a/\sqrt{2} = 0,398$ nm und der Lagenabstand $a/2 = 0,282$ nm [65]. Durch die Struktur weist der Kristall eine unpolare (100)-Oberfläche bzw. eine polare (111)-Oberfläche auf.

Berechnungen der elektronischen Struktur eines NaCl -Volumenkristalls ergeben eine Band-

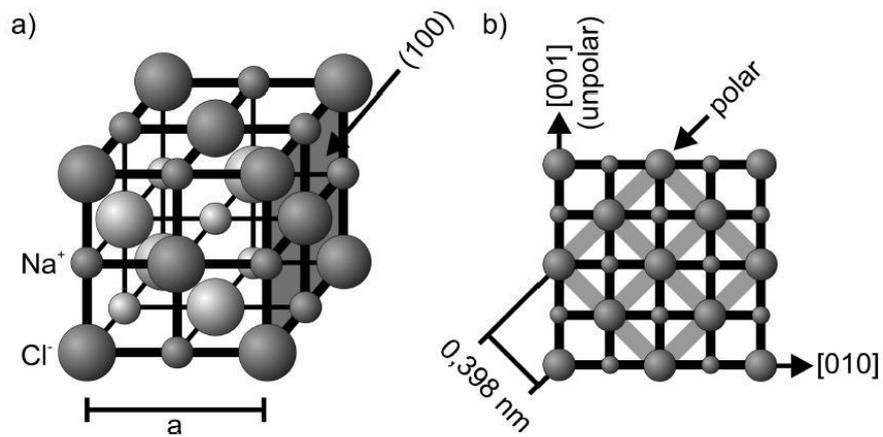


Abbildung 3.10: a) Darstellung des NaCl-Volumenkristalls. b) Draufsicht auf die (100)-Ebene. Die Einheitszelle ist mit grauen Linien eingezeichnet. Abbildung entnommen aus [29].

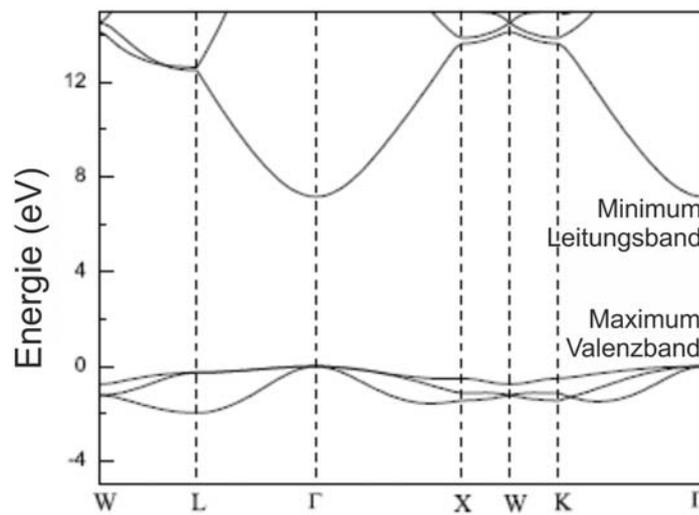


Abbildung 3.11: Berechnete Bandstruktur eines NaCl-Volumenkristalls. Abbildung entnommen aus [73].

lücke von 8.9 eV (Abbildung 3.11) [74, 75]. Das Valenzband wird dabei aus den 3p-Zuständen des Chlorid-Ions geformt und hat eine Breite von 1,97 eV. Das Leitungsband entsteht überwiegend aus den 4s-Orbitalen des Chlorid-Ions und zu einem kleinen Anteil aus 3s-Zuständen des Natriumions. Das Leitungsband hat somit überwiegend Chloridcharakter [76]. Durch seine Bandlücke und Dielektrizitätskonstante von 5,9 (298 K, 100 Hz...25 GHz) stellt NaCl ein Modellsystem für Isolatoren und Dielektrika mit großer Bandlücke dar.

3.3 Probenpräparation

Überblick In diesem Kapitel werden die Prozeduren der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Präparationen beschrieben. Sie bestehen im Allgemeinen aus Säuberung der Probenoberfläche in der Präparationskammer und anschließender Deposition von Atomen beziehungsweise Molekülen auf die Probenoberfläche in der Präparationskammer oder in der STM-Kammer.

3.3.1 Ag(111)

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Ag(111)-Proben der Firma Matek benutzt. Die verwendeten Proben haben die Form eines Kegelstumpfes und besitzen an der Oberseite einen Durchmesser von 6 mm und eine Orientierungsgenauigkeit von mindestens $0,1^\circ$. Aufgrund von Reparaturen variiert die Orientierung der 110-Flächen relativ zur Scannrichtung des STM. Diese Orientierung wurde nach jeder Reparatur neu bestimmt und ist in den STM-Bildern (wenn benötigt) eingezeichnet.

Allgemeines Behandlung von Ag(111) Zur Säuberung der Ag(111)-Oberfläche werden zwei Reinigungszyklen durchgeführt. Diese bestehen jeweils aus dem Ionenätzen (englisch: sputtern) mit Ne^+ -Ionen und dem anschließenden Ausheilen der Oberfläche durch Heizen der Probe. Der Basisdruck vor jeder Präparation beträgt weniger als $2 \cdot 10^{-10}$ mbar in dem UHV-System. Das Sputtern wird bei einem statischen Basisdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ und einer Beschleunigungsspannung von 1,3 keV durchgeführt. Der resultierende Ionenstrom ist $2 \mu\text{A}$. Der erste Sputterzyklus dauert 45 bis 60 Minuten, der zweite Sputterzyklus 20 bis 30 Minuten. Im Rahmen der Sputterzyklen werden erste Atomlagen inklusive Verunreinigungen entfernt. Nach jedem Sputterzyklus wird die Probe für 30 Minuten auf über 900 K geheizt. Als Folge der Erwärmung

wird die Probenoberfläche auf atomarer Skala ausgeheilt, sodass sich planare Terrassen auf der Ag(111)-Oberfläche von mindestens 100 nm bis hin zu mehreren hundert nm Ausdehnung bilden, die durch einfache und mehrfache Stufenkanten voneinander getrennt sind.

Behandlung der neuen Ag(111) Probe Für die Messungen von Wasser auf NaCl auf Ag(111) (Kapitel 6) wird eine neue Ag(111)-Probe verwendet, die noch viele Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess beinhaltet. Aus diesem Grund wird die Probe einmalig einem speziellen Sputter-Heizverfahren unterzogen und bei der späteren Probenpräparation das oben beschriebene Präparationsrezept leicht abgewandelt, indem ein letzter kurzer Sputter-Heizzyklus hinzugefügt wird. Nachdem die Probe auf den Probenhalter montiert, mit Druckluft von groben Verunreinigungen (wie Staub) gesäubert und ins Vakuum geschleust wurde, wurde sie zuerst 50 Stunden unter einem Winkel von 45° mit Argon-Ionen gesputtert. Danach erfolgen insgesamt 11 Sputter-Heizzyklen wie unter „allgemeine Behandlung“ beschrieben. Nun ist die Probe vorbereitet für den normalen Messbetrieb. Für jede folgende Probenpräparation wird das allgemeine Rezept durchgeführt. Um die generell höhere Verunreinigung dieser Probe zu minimieren, wird ein dritter Sputter-Heizzyklus durchgeführt. Dabei wird für 20 Minuten ein Ionenbeschuss mit einem Ionenstrom von $1,42 \mu\text{A}$ und einer Energie von $0,3 \text{ keV}$ in einer Neon-Atmosphäre bei $5 \cdot 10^5 \text{ mbar}$, sowie ein Ausheilen von unter einer Sekunde bei $340 \text{ }^\circ\text{C}$, durchgeführt. Der Anteil der Verunreinigungen auf beiden verwendeten Ag(111)-Oberflächen liegt nach dem Säuberungsprozess unter $2,4 \cdot 10^2 \text{ Atom-\%}$. Eine detaillierte Untersuchung der Oberfläche und ihrer Verunreinigungen findet sich in der Masterarbeit von Cord Bertram [77].

3.3.2 D₂O auf Ag(111)

Um die D₂O-Moleküle auf die Ag(111)-Oberfläche aufzudampfen befindet sich das flüssige D₂O in einem Reagenzglas, welches über ein Eckventil zur D₂O-Säuberung direkt mit der Turbomolekularpumpe des Moleküleinlasses verbunden ist. Zusätzlich ist das Reagenzglas für die Probenpräparation über ein Feindosierventil mit dem Moleküleinlass verbunden. Die Isotopenreinheit des verwendeten D₂O beträgt 99,96 % (milli-Q Qualität, Firma Sigma Aldrich). Vor dem ersten Gebrauch wird es mehreren Säuberungszyklen unterzogen und die Reinheit mit einem Massenspektrum überprüft. Innerhalb eines Zykluses wird das flüssige D₂O in dem Reagenzglas mittels flüssigem Stickstoff eingefroren. Das sich im Reagenzglas befindliche

Gasvolumen wird durch Öffnen des Eckventils abgepumpt. Das Feindosierventil und die metallischen Wände werden durch mehrmaliges Öffnen und Schließen des Feindosierventils bei gleichzeitiger Erhitzung der metallischen Wände gereinigt. Mit der mehrfachen Durchführung dieser Säuberungszyklen werden leicht flüchtige Verunreinigen entfernt.

Das Aufbringen des Wassers über die kombinierte D₂O- und NaCl-Einheit (für Details siehe Kapitel 3.1.2) geschieht bei einem Druck im Moleküleinlass vor dem Öffnen des Ventils zur Präparationskammer zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ mbar und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar auf die Ag(111)-Probe, die sich auf dem Manipulator in der Präparationskammer befindet. Das D₂O wird direkt aus dem Moleküleinlass durch Öffnen des Feindosierventils zum Reagenzglas und Öffnen des Ventils zwischen Moleküleinlass und Präparationskammer in die Präparationskammer eingelassen. Vor der Deposition werden die Kammerwände der Präparationskammer für 2 Minuten abgesättigt, um Verunreinigungen der Probe durch die Austauschreaktion H₂O von den Kammerwänden und D₂O aus dem Moleküleinlass während der anschließenden Deposition auf der Probe zu verringern. Erst dann wird die Probe zum Moleküleinlass gedreht und aufdampft. Die Aufdampftemperatur der Probe beträgt zwischen (17 ± 1) K bis (120 ± 3) K. Eine Temperatur von $(17,0 \pm 1)$ K entspricht dabei maximaler Kühlung mit flüssigem Helium ohne Gegenheizen am Tieftemperatur-STM von Createc. Alle höheren Temperaturen wurden bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff durch Gegenheizen mit einer Leistung von 1,0 bis 1,4 Watt erreicht. Der Messaufbau zur Einstellung der Probentemperatur ist im Kapitel 3.1.3 detaillierter beschrieben. In einer weiteren Messreihe wird nach dem Ende der Depositionszeit und vor dem Transfer die Probe für 20 min bei (120 ± 3) K ausheilt. Nach dem Ende der Depositions- bzw. Ausheilzeit und dem Schließen des Ventils zum Moleküleinlass wird die Temperaturzufuhr abgestellt, direkt auf minimale Temperatur eingekühlt und die Probe ins STM transferiert. Bei der Deposition der Monomere und kleinen Cluster (Kapitel 4.3.1) befindet sich die Probe in der STM Kammer. Das Wasser wird vom Moleküleinlass in die Präparationskammer (Druck vor dem Öffnen des Ventils zur Präparationskammer im Moleküleinlass $1 \cdot 10^{-6}$) eingelassen, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Anschließend wird das Ventil zwischen STM-Kammer und Präparationskammer geöffnet, die Probe in die Transferposition innerhalb des STM-Kopfes gebracht und der Shutter zwischen STM-Kammer und STM-Kopf für 30 Sekunden geöffnet. Die STM-Kammer ist auf 5 K gekühlt, allerdings erhöht sich die Temperatur während der Shutter geöffnet ist auf 11 K. Anschließend wird der Shutter geschlossen und die Probe verweilt in der Einkühlposition

bis sie wieder auf 5 K gekühlt ist. Für die anschließenden Messungen der Monomere und kleinen Cluster wird das STM auf maximal 17 K über Zenerdioden (Kapitel 3.1.1) geheizt, wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben.

3.3.3 NaCl auf Ag(111)

In dieser Arbeit wurde ein NaCl der Firma *Fluka Chemika* mit einer Reinheit von $\geq 99,5\%$ verwendet. Um grobe Verunreinigungen zu entfernen wird das NaCl eine Nacht bei 200°C in einem Trockenofen ausgegast. Anschließend wird das NaCl in den Tiegel des Verdampfers (siehe Kapitel 3.1.1) gefüllt. Die weitere Reinigung erfolgt durch Ausgasen im Ultrahochvakuum bei einem Druck im Moleküleinlass vor dem Ausgasen von mindestens $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das Ausgasen dauert in der Regel 2 bis 3 Tage bei einer Heizleistung von 1,5 Watt und erfolgt unter regelmäßiger Kontrolle dreier Parameter¹, die vor dem Ausgasen notiert werden. Diese Parameter sind der Gesamtdruck des Moleküleinlasses, der Partialdruck des Wassers im Moleküleinlass mittels Massenspektrometer und der Fluxstrom des NaCl-Verdampfers. Das Ausgasen wird beendet, wenn alle drei Parameter wieder den gleichen Wert besitzen wie vor dem Beginn des Ausgasens.

Das NaCl wird durch Sublimation aus einem Elektronenstoßverdampfer der Firma Omnicron [61] verdampft. Das Aufdampfen des NaCl auf die Ag(111)-Probe erfolgt thermisch durch Elektronenstöße bei einer Heizleistung von 3 Watt und einem Fluxstrom von 0,25 bis 6 nA. Die effektive Gesamtaufdampfzeit wird mittels dem einfachen Modell zur effektiven Bedampfungszeit ermittelt und variiert je nach Präparationsziel (Größe beziehungsweise Höhe der NaCl-Inseln) zwischen 10 und 12 Minuten. Das NaCl wird dabei in zwei Schritten mit einer Aufdampfrate von 0,02 Monolagen/Minute auf die Probe deponiert. Im ersten Schritt soll eine hohe Nukleationsdichte erzielt werden. Um dies zu erreichen wird für fünf Minuten bei (293 ± 1) K aufgedampft. Im zweiten Schritt wird für fünf bis sieben Minuten bei (303 ± 1) K. Bei dieser erhöhten Temperatur soll ein gleichmäßiges Wachstum der NaCl-Inseln in die Breite erzielt werden.

¹ Mit der Kaltkathode kann der Anteil des NaCl am Restgas nicht direkt gemessen werden

3.3.4 D₂O auf NaCl auf Ag(111)

Die Präparation von D₂O auf den wie oben beschrieben abgeschiedenen NaCl-Inseln erfolgt direkt in der STM-Kammer. Die Probe befindet sich dabei innerhalb der Schilde im Messkopf. Wie bei der Deposition von D₂O auf Ag(111) wird zunächst die Präparationskammer mit D₂O aus dem Moleküleinlass für 2 min geflutet. Vor dem Öffnen des Ventils beträgt der Druck im Moleküleinlass $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Anschließend wird das Ventil zwischen Präparationskammer und STM-Kammer und nach 30 Sekunden der Shutter des STM geöffnet. Die Probe wird dann in Transferposition genau vor der Öffnung des Moleküleinlasses gebracht. In dieser Position können nun D₂O-Moleküle auf die Oberfläche aufgebracht werden. Es folgt eine Bedampfung von 55 Sekunden mit einer Aufdampftrate von 0,01 Moleküle/(nm²s). Infolge des geöffneten STM-Shutters erhöht sich die Temperatur im STM auf maximal 11 K. D₂O adsorbiert auf NaCl als intaktes Molekül ohne Dissoziation [17, 78]. Eine niedrige Bedeckung von 0,03 ML stellt sicher, dass D₂O als Monomer absorbiert. Für die Diffusionsmessungen wird das STM gegengeheizt. Eine kurze Beschreibung findet sich in Kapitel 3.1.5.

3.4 Beschreibung der Mess- und Auswertungsprozedur

3.4.1 Allgemeine Mess- und Auswertprozeduren

Messung Bei Messungen auf Isolatoren, wie Wasser und NaCl, ist generell zu beachten, dass der Abstand zwischen Spitze und Probe geringer ist und es sind lediglich um scheinbare Höhen handelt. Da die bilagigen NaCl-Inseln mit einer geometrischen Höhe von ca. einem Nanometer vorliegen ist zu beachten, dass der Abstand zwischen Probe und Spitze groß genug ist und es nicht zum Kontakt kommt. Der Abstand kann durch eine geeignete Wahl der Tunnelparameter wie z.B. höhere Spannungen variiert werden. Mit einer Tunnelspannung von ca. 500 meV und 10 pA ist der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche groß genug. Die NaCl-Inseln können bei diesen Parametern ohne Manipulationen vermessen werden.

Wassermoleküle können aufgrund der polaren Eigenschaften und den schwachen Wasserstoffbrückenbindungen sehr einfach mit dem STM manipuliert werden. Dies gilt besonders für Monomere. Aber auch Cluster können verschoben oder umstrukturiert werden. Für Messungen auf Ag(111) ist desweiteren zu beachten, dass die Ankopplung an Molekülschwingungen bei

Elektronenenergien über 100 meV bis 200 meV zu Diffusion, Clusterbildung und Reorientierungen der Wassermoleküle führt [79–81]. Bei Elektronenenergien über 3 eV erfolgt Dissoziation auf diesen Oberflächen [80]. Aus Vorarbeiten ist bekannt, dass bei Strömen von 10 pA und 100 meV Wechselwirkungen zwischen STM und Wassermolekülen miniert sind [80, 81].

Um Messungen von D_2O auf NaCl-Lagen auf einer Ag(111)-Oberfläche zu machen, müssen vorerst geeignete Parameter gefunden werden, die das Wasser nicht manipulieren. Im Gegensatz zu Messungen von Wasser auf Metalloberflächen sind für Messungen von Wasser auf NaCl keine Kenntnisse aus Vorarbeiten innerhalb der AG Morgenstern vorhanden. Im Gegensatz zu Wasser auf Metall, ist das Wasser auf dem NaCl allerdings über kovalente und elektrostatische Bindungen fester gebunden (für Details zur Bindung siehe Kapitel 4.2) und dadurch weniger einfach manipulierbar. Dennoch muss darauf geachtet werden, dass keine spitzeninduzierte Umordnung oder Ähnliches erfolgt. Daher wird durch Kontrollfilme bei 5 K überprüft, ob eine Manipulation stattfindet.

Auswertung Alle STM-Aufnahmen werden vor der Untersuchung zuerst einem Planarabzug unterzogen. Desweiteren wird ein Tiefpassfilter angewendet um hochfrequentes Rauschen zu filtern.

3.4.2 Auswertung D_2O auf Ag(111)

Vorzugsrichtung Die Vorzugsrichtung für die kompakten und amorphen Wasser-Strukturen wird ermittelt, indem die Wachstumsrichtung aller Inselkanten der Inseln in die STMAFM-Bildern in einem Graphikprogramm (CorelDraw) eingezeichnet und danach als Histogramm in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel dargestellt wird. Ab einer minimalen Clustergröße von ca. 4 nm ist es möglich eine Vorzugsrichtung der Inselkanten zu bestimmen. Für kleinere Strukturen ist dies aufgrund der Auflösung der STM-Bilder und der Verbreiterung der Strukturen unter der Spitze nicht möglich. Bei den fraktalen Strukturen wird die Wachstumsrichtung jedes fraktalen Armes eingezeichnet und als Histogramm dargestellt.

Inselhöhen Die Inselhöhen eines STM-Bildes werden durch Höhenhistogramme mit dem Programm WsxM 5.0 ermittelt. Zusätzlich werden Höhen auch über Höhenprofile (Linescans) ermittelt und dargestellt.

Inseldichte Die Auswertung der Inseldichte erfolgt mit dem Programm WsxM 5.0 [82]. Hier ist es möglich sich die Inselanzahl auf dem STMAFM-Bild durch das Tool Flooding ausgeben zu lassen. Die Inseldichte kann direkt in dem Programm berechnet werden, indem man das Verhältnis von Inselanzahl pro Bildfläche in nm^2 ermittelt.

Rauheit Das Inselwachstum kann durch die Rauheit der Inseloberfläche charakterisiert werden. Die Rauheit beschreibt die Unebenheit von Oberflächen [83]. Sie wird als quadratische Rauheit (englisch rms-roughness = root-mean-squared roughness: Wurzel des Mittelquadrates) aus den Mittel der Abweichungsquadrate berechnet und ist ein quadratisches Mittel welches wie folgt berechnet wird

$$rms = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} \quad (3.1)$$

Je weiter also die Inselhöhen vom Mittelwert abweichen, desto höher ist die Rauheit. Die Rauheit wird mit dem Programm WsxM 5.0 mit dem Tool Roughness Analysis ermittelt. Dort wird zunächst die Rauheit der ganzen STM-Aufnahme berechnet. Um nur die Rauheit der Wasserinseln zu bestimmen, wird daher der Minimalwert gerade so gewählt, dass die Oberfläche nicht in die Berechnung der Rauheit eingeht.

3.4.2.1 Fraktale Dimension

Boxcounting Methode Um die fraktale Dimension von Objekten zu definieren gibt es verschiedene mathematische Ansätze. Um die Vergleichbarkeit mit Literaturdaten zu gewährleisten wird in dieser Arbeit die Box-Counting Methode verwendet, da sie zuvor im Rahmen des Metallwachstum zur Beschreibung von fraktalen und dendritischen Ag-Inseln auf Pt(111) [43, 84, 85] verwendet wurde. Bei der Boxcounting-Methode überdeckt man das Objekt mit Gittern mit variierender Gitterbreite ϵ und bestimmt die Zahl der vom Objekt belegten Boxen $N(\epsilon)$ für jedes Gitter. Die fraktale Dimension D ergibt sich aus folgendem Zusammenhang

$$D = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(\epsilon)}{\log \epsilon} \quad (3.2)$$

Trägt man nun graphisch $\log N(\epsilon)$ gegen $\log \epsilon$ auf, so ist die Steigung der Geraden die fraktale Dimension D .

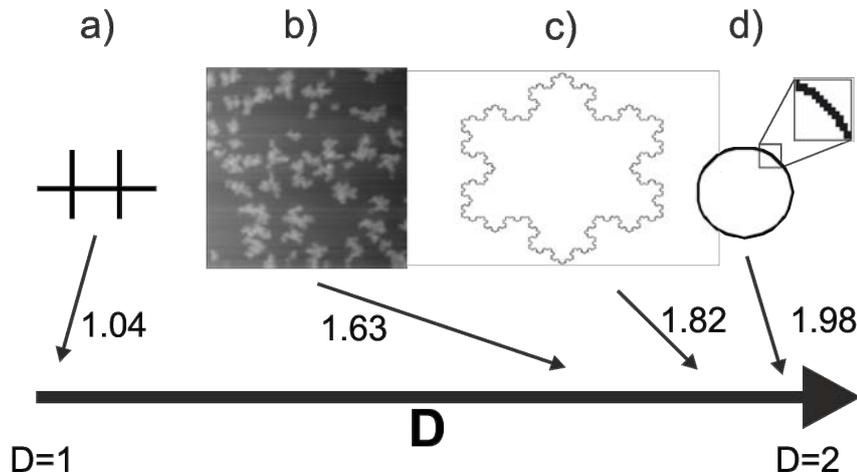


Abbildung 3.12: Schema zur Darstellung der fraktalen Dimension D verschiedener Objekte, die mit dem Labview Programm „fractal analysis“ ausgewertet wurden. a) 1 D-Objekt, b) Zoom aus Abbildung 4.30, c) Koch-Schneeflocke und d) Kreis inkl. Zoom. Die theoretische fraktale Dimension von 2 eines Kreises wird durch Pixeleffekte nicht erreicht.

Die fraktale Dimension wird mit Hilfe des Labview-Programms „fractal analysis“ von Cord Bertram bestimmt, welches die oben beschriebene Box-Counting-Methode verwendet. In dem Programm wird zunächst die Ag-Oberfläche in einer gewählten STM-Aufnahme mit Hilfe eines Planarabzugs auf eine Höhe gebracht. Über ein *Flooding-Tool* wird alles bis zur ersten Wasserlage (0,16 nm) ausgeblendet, damit die Ag-Oberfläche sich nicht auf die Berechnung der fraktalen Dimension auswirkt. Im letzten Schritt findet die Berechnung der fraktalen Dimension über die Box-Counting-Methode statt.

Wertet man die fraktale Dimension für das in Abbildung 3.12a dargestellte Linienobjekt mit dem Labview Programm aus, so erhält man einen Wert der mit $1,04 \pm 0,03$ nahe 1 ist, wie für ein 1D-Objekt erwartet wird. Bestimmt man die fraktale Dimension eines Kreises erhält man $1,98 \pm 0,03$ als Ergebnis. (Abbildung 3.12d). Für die in Abbildung 3.12c gezeigte Koch-Schneeflocke ergibt sich eine fraktale Dimension von $1,82 \pm 0,03$. Die fraktale Dimension der in Abbildung 4.30 gezeigten Wasserinseln ist mit $1,63 \pm 0,03$ deutlich höher als die des Linienobjektes, jedoch niedriger als die fraktale Dimension der Koch-Schneeflocke und der eines Kreises. Strukturen, die einen großen Umfang bei kleiner Fläche haben, besitzen also eine niedrige fraktale Dimension. Je verästelter die amorphen Wasserinseln sind, desto kleiner

müsste die fraktale Dimension werden, beziehungsweise je kompakter die Inseln sind, desto größer wird D .

Die Auflösung der STM Aufnahme kann die fraktale Dimension, die mit dem Labview Programm ermittelt wird, beeinflussen. Um dies zu überprüfen wird die fraktale Dimension von zwei STM-Bildern am gleichen Ort, aber mit unterschiedlicher Auflösung bestimmt. Das Ergebnis ist, dass die fraktale Dimension bei geringerer Auflösung niedriger ist. Grund ist, dass bei geringerer Auflösung durch Pixeleffekte Kanten entstehen wo tatsächlich keine sind. Daher werden bei der Betrachtung der fraktalen Dimension nur Abbildungen mit gleicher Auflösung direkt miteinander verglichen.

3.4.3 Auswertung elektronische Oberflächenstruktur NaCl auf Ag(111)

3.4.3.1 Bestimmung des Oberflächen- und Grenzflächenzustandes mit dI/dU -Spektren

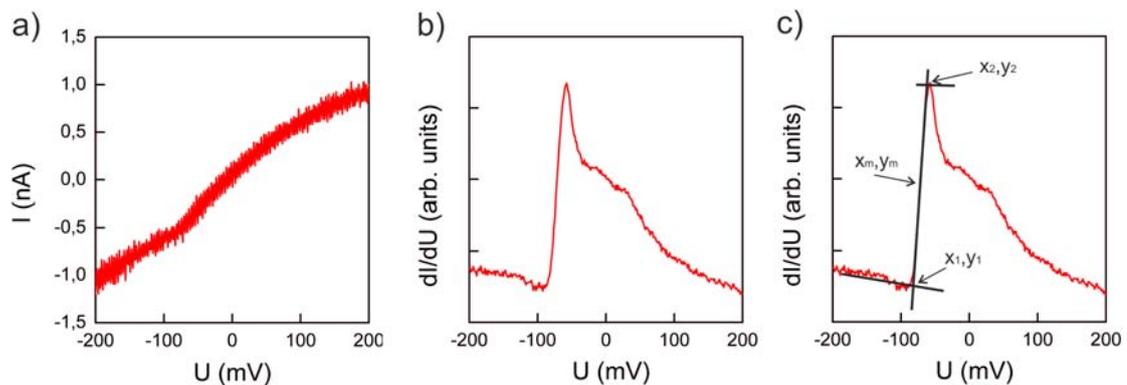


Abbildung 3.13: a) Typische Strom-Spannungskurve (I-U Kurve) eines Oberflächenzustands, b) zugehöriges dI/dU -Spektrum und c) dI/dU -Spektrum inklusive Fits zur Berechnung der Energie, Breite und Intensität.

Messung Die dI/dU Spektren repräsentieren die lokale Zustandsdichte an dem gemessenen Ort (Kapitel 2.4) und werden mit dem Programm STMAFM 2.0 aufgenommen. Für die Messung wird ein Lock-in Verstärker und eine automatisierte *Spectra on Line* Aufnahmefunktion des Programms verwendet. Zu Vergleichszwecken werden vor und nach jeder automatisiert aufgenommenen Messreihe (z.B. entlang einer Linie über eine NaCl-Insel), mehrere Spektren auf der Ag(111)-Oberfläche in einem Abstand von mindestens 20 nm zu Defekten oder Strukturen,

wie Stufenkanten und NaCl-Inseln, aufgenommen. Nur wenn diese Referenzspektren einzig den Oberflächenzustand des Ag(111) bei (-67 ± 3) meV [69] und keine weiteren, sich in den Referenzspektren wiederholenden Merkmale zeigen, wird die Messreihe in die Auswertung mit eingeschlossen. Um Spitzeneffekte, Rauscheffekte oder andere Artefakte auszuschließen, werden mehrere Spektren an einem Ort aufgenommen. Nur wenn diese Spektren charakteristisch übereinstimmen, werden sie in die Auswertung mit aufgenommen. Ein in dieser Arbeit gezeigter Datenpunkt ist gemittelt über zwei bis fünf Spektren von der selben Stelle. So sind Effekte, die durch Artefakte in einzelnen Spektren auftauchen ausgeschlossen und minimale Effekte, wie z.B. eine Verschiebung der Energie um nur wenige meV, repräsentativ.

Ein Spektrum ist in Abb. 3.13 gezeigt. Die Strom-Spannungskurve (I-U Kurve) (Abbildung 3.13a) zeigt einen Knick bei (-67 ± 3) meV. Dieser Knick ist typisch für einen Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustand, und wird deutlicher sichtbar als stufenartige Funktion in dem zugehörigen, in einem separaten Kanal des Lock-in Verstärkers gemessenen dI/dU -Spektrum (Abbildung 3.13b). Die Messung der dI/dU Spektren findet in konstanter Höhe über dem Substrat statt. Dazu ist die Feedback Loop ausgeschaltet.

Auswertung Per Definition ist die gemessene Energie des detektierten Zustandes die Mitte des Anstieges bei den xy -Koordinaten x_m, y_m . Um diese Koordinaten zu bestimmen werden drei Fits an das dI/dU Spektrum gelegt und so die Energie, die Breite und die Intensität des elektronischen Zustands ermittelt (siehe Abbildung 3.13c). Die Auswertung erfolgte sowohl per Hand mit dem Programm Origin 6.0. und 8.0, als auch mit einem eigens dafür geschriebenen Matlabprogramm, indem das Anfitten zwar nach wie vor per Hand erfolgt, allerdings Schnittpunkte und die Mitte des Anstieges direkt berechnet und ausgegeben werden. Die Schnittpunkte der Fits ergeben die Koordinaten x_1, y_1 und x_2, y_2 aus denen direkt Energie, Breite und Intensität berechnet werden kann. Die Energie des Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenzustands $E_{OZ/GZ}$ errechnet sich aus dem Mittelwert der x -Koordinaten nach Formel

$$E_{OZ/GZ} = x_m = \frac{x_1 + x_2}{2} \quad (3.3)$$

Die Breite $B_{OZ/GZ}$ des elektronischen Zustands ist definiert als die Differenz zwischen x_1

und x_2 .

$$B = x_2 - x_1 \quad (3.4)$$

Die Intensität $I_{OZ/GZ}$ ist definitiver als die Differenz zwischen y_2 und y_1 .

$$I = y_2 - y_1 \quad (3.5)$$

3.4.3.2 dI/dU-Karten

Messung Die Aufnahme der dI/dU-Karten erfolgt in einem separaten Aufnahmekanale des STMAFM Programmes gleichzeitig zur Aufnahme des Topographiebildes. Es wird zuerst ein Übersichtsbild aufgenommen und ein geeigneter Bereich (zum Beispiel eine regelmäßig geformte bilagige NaCl Insel) ausgewählt. Von diesem Bereich wird dann ein Detailbild aufgenommen und die Oberflächenzustände auf der Insel über dI/dU-Karten vermessen. Anschließend werden die Scanparameter so angepasst, dass der Lock-in Verstärker an jeden Pixel des Topographiebildes das dI/dU-Signal misst (siehe Handbuch STMAFM für die Berechnung der Zeiten). Die Vorspannung wird nun dem dI/dU-Spektrum entsprechend gewählt. Es wird eine Spannung gewählt, bei der das zuvor aufgenommene dI/dU-Spektrum charakteristische Peaks aufweist. Die Schrittweite der Anhebung der Tunnelspannung in den Maps muss größer oder gleich der Modulationsfrequenz sein. Bei der Wahl des Tunnelstroms muss darauf geachtet werden, dass die Signalintensität groß genug ist, um das Rauschen zu überlagern. Die Aufnahme einer Karte und des zugehörigen Topographiebildes dauerte je nach Pixelanzahl zwischen 90 Minuten und 12 Stunden. Die Auflösung der Karte variiert zwischen 64 x 64 und 256 x 256 Pixel. Die untersuchten Inseln haben eine Fläche zwischen 100 und 1600 nm². Die dI/dU-Karten wurden bei Tunnelströmen von 100 pA und Tunnelspannungen von 400 mV aufgenommen. Die Modulationsfrequenz f_{mod} beträgt 532,6 Hz und Modulationsspannung U_{mod} variiert zwischen 7 und 10 meV. Pro vermessener Insel werden 4 bis 55 dI/dU-Karten bei unterschiedlichen Spannungen aufgenommen.

Auswertung der dI/dU-Karten Die dI/dU-Karten können mittels zwei-dimensionaler Fast-Four-Transform (2D-FFT) ausgewertet werden [86]. Mit dem Programm WsxM kann die 2D-FFT

einer Karte ermittelt und das Ergebnis graphisch dargestellt werden. Es ist möglich für jede Karte die zugehörigen k_x und k_y -Vektoren abzulesen. Analysiert man nun den k_x und k_y Vektor einer Insel bei verschiedenen Tunnelspannungen, trägt die Dispersionsrelationen E gegen k und fittet die Datenpunkte mit einer parabolischen Funktion der Formel 2.15, so lässt sich die effektive Masse als Krümmung dieser Funktion bestimmen. Ermittelt man nun auf diese Weise die effektiven Massen von verschiedenen möglichst quadratischen Inseln verschiedener Größe, so kann man die Größenabhängigkeit der effektiven Masse von der Inselgröße darstellen.

Zur Kontrolle der Auswertungen wurde der k -Vektor bei einigen Inseln zusätzlich aus Oberflächenprofilen bestimmt. Hierbei wurde aus der in den Linescans ersichtliche Wellenlänge λ mit $k = \pi/\lambda$ der zugehörige k -Vektor berechnet und mit dem aus der 2D-FFT verglichen. Die k -Vektoren sind innerhalb des Fehlers gleich, wobei lokale Abweichungen der Elektronendichte die k -Vektoren der Linescans stärker innerhalb einer Insel schwanken ließen. Zur weiteren Kontrolle konnte mit WsxM ein Bild rekonstruiert werden, mit dem ausgewerteten k -Vektoren für k_x und k_y , und im Ortsraum dargestellt werden. Dieses rekonstruierte Bild entspricht dem Original-STM-Bild in rauschgefilterter Form.

3.4.4 Auswertung Adsorption und Diffusion von D_2O auf NaCl auf Ag(111)

3.4.4.1 Bestimmung des Adsorptionsplatz

In Kapitel 6.1.3 wird der Adsorptionsplatz der D_2O -Moleküle auf dem NaCl bestimmt. Dafür wird eine atomare Auflösung der NaCl-Inseln benötigt. Beim Scannen mit atomarer Auflösung kommt es aber zu Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen. Daher ist eine spezielle Prozedur nötig. Zunächst wird ein Übersichtsbild mit dem STM aufgenommen um eine geeignete Insel auszuwählen. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass auf einer Terrasse der Ag(111)-Oberfläche gewachsen ist, als Bilage ohne Nukleation höherer Lagen vorliegt und eine geringe Anzahl an Defekten aufweist. Im Detailbild (Zoombild) sind die Wassermoleküle als Erhebungen klar zu erkennen. Es werden nur Wassermoleküle in die Auswertung einbezogen, die mindestens 4 nm von Defekten und Fremdatomen beziehungsweise -molekülen entfernt sind. Außerdem müssen die Wassermoleküle rund und symmetrisch sein um in die Auswertung einbezogen zu werden. Um Spitzeneffekte auszuschließen werden nur STM-Bilder in die Analyse eingeschlossen, die zwei Bedingungen erfüllen. Erstens muss die Aufnahme mindestens zwei

Moleküle zeigen. Zweitens dürfen diese zwei Moleküle nicht im gleichen Quadranten um das Na^+ -Ion liegen, da dies auf eine Wechselwirkung von Spitze und Wassermolekül hinweist.

Da NaCl ein Isolator ist, zieht die Spitze des STM sich nicht so viel zurück wie bei einer Metalloberfläche und es kann zu Spitzenzusammenstößen mit der NaCl-Kante kommen. Um Wechselwirkungen oder Zusammenstöße der Spitze mit NaCl-Kanten zu vermeiden, werden nur Bildausschnitte ohne NaCl-Kanten gewählt.

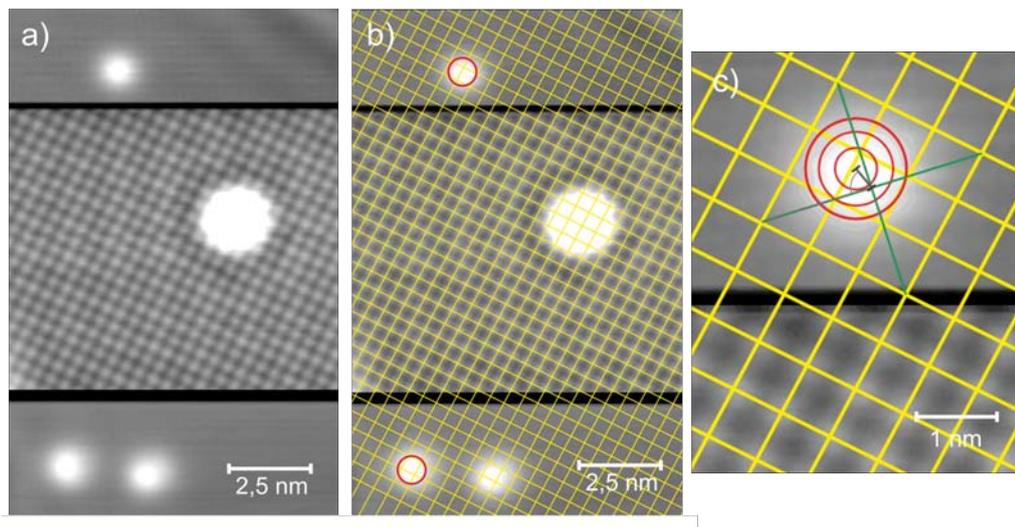


Abbildung 3.14: a) STM-Aufnahmen von Wassermolekülen auf NaCl mit atomarer Auflösung im mittleren Bildabschnitt und b) mit eingezeichnetem atomarem NaCl-Gitter. Die große Erhebung in der Mitte stellt einen Gitterdefekt dar. Die drei kleineren weißen Erhebungen sind Wassermoleküle. Die roten Kreise markieren ausgewertete Wassermoleküle. c) Detailaufnahme der Auswertung des Adsorptionsplatzes hinsichtlich der Entfernung zum nächsten Na-Atom und Winkel zur Na-Na-Verbindungslinie.

Um den Adsorptionsplatz auswerten zu können, wird die ausgesuchte Stelle nun drei mal gescannt. Beim ersten Mal wird der Bereich gescannt und die Zeilen identifiziert, auf denen Wassermoleküle adsorbiert sind und zusätzlich ca. 2 nm darüber und darunter. Die zweite Aufnahme hat als Ziel die Stellen der NaCl-Insel in atomarer Auflösung aufzunehmen, in deren Zeilen sich kein Wassermolekül befindet. Die Tunnelparameter von Spannung und Strom werden dazu auf 16 mV bis 100 mV beziehungsweise 10 nA bis 70 nA eingestellt. Wenn über einen Bereich, in dem sich ein Wassermolekül befindet, aufgenommen wird, werden die Tunnelparameter während des Aufnahmeprozesses auf 100 nA und 100 mV verändert. So wird eine Wechselwirkung von Spitze und Wassermolekül vermieden. Um sicherzustellen, dass das Wassermolekül nicht verschoben wurde, wird der Bereich noch einmal aufgenommen. Es wird

verglichen, ob sich die Form oder Position des Wassermoleküles geändert hat. Nur Bilder von unmanipulierten Molekülen werden in die Auswertung einbezogen. Als nächstes wird das Bild um 90° gedreht, und es wird wie zuvor beschrieben, wieder drei Mal aufgenommen, um sicher zu gehen, dass die Scanrichtung keinen Einfluss auf den Adsorptionsplatz hat.

Für die Auswertung wird in einem Graphikprogramm eine der Aufnahmen mit gut aufgelösten Wassermolekülen (Aufnahme A) auf die Aufnahme der atomaren Auflösung (Aufnahme B) gelegt. Anhand von Defekten und Fremdteilchen wird nochmal überprüft, ob die Aufnahmen A und B tatsächlich den gleichen Bildausschnitt zeigen. Im nächsten Schritt wird der Teil der Aufnahme A entfernt, in dem in Aufnahme B die atomare Auflösung zu sehen ist. Als Resultat erhält man ein Bild, in dem sowohl die Wassermoleküle als auch die atomare Auflösung der NaCl-Insel gut aufgelöst zu sehen ist (Abbildung 3.14a).

Für die Bestimmung des Adsorptionsplatzes wird in dem Graphikprogramm über die atomare Auflösung ein Gitter über die gut identifizierbaren Cl^- -Ionen gezogen und auf die ganze Aufnahme erweitert (Abbildung 3.14b). Zur Bestimmung des Mittelpunktes der Wassermoleküle werden diese über rote Kreise markiert (Abbildung 3.14b,c). In der Auswertung wurden mehrere Kreise verwendet. Aus Ansichtszwecken ist hier zum Teil nur ein Kreis dargestellt. Abbildung 3.14c zeigt die Auswertung des Adsorptionsplatzes zur Position eines Na^+ -Ions. Dazu wird der Mittelpunkt eines Cl-Gitterkästchens als Position des Na^+ -Ions angenommen (Schnittpunkt grüne Linien). Zu beachten ist, dass die Position des Adsorptionsplatzes dementsprechend immer relativ zur Nullposition des Na^+ -Ions bestimmt wird. Der Adsorptionsplatz des Wassermoleküls (Mittelpunkt des roten Kreises) wird über den radialen Abstand zum Na^+ -Ions und dem Winkel zum Na-Gitter ausgemessen und umgerechnet.

3.4.4.2 Messung und Auswertung der Diffusion von D_2O auf NaCl

Die Messung und Auswertung der Diffusion von Wassermonomeren auf einer NaCl-Bilage erfolgt durch Serien von Aufnahmen mit dem STM. Zunächst wird ein geeigneter Bereich auf der Probe gesucht. Die Auswahlkriterien für NaCl-Inseln sind identisch mit den in Kapitel 3.4.4.1 beschriebenen. Auf den STM-Filmen variiert die Anzahl der Wassermoleküle zwischen einem und 12 D_2O Molekülen. Zusätzlich wird auf den STM-Bildern ein nicht mobiler Marker (z.B. Farbzentrum des NaCl) zur Korrektur der verbleibenden thermischen Drift benötigt.

Um die Diffusivität zu ermitteln, werden eine Serie von STM-Aufnahmen an diesem gewählten einen Bereich der Probe aufgenommen. Diese Bildabfolgen werden im folgenden Filme (englisch: movies) genannt und bestehen aus einer Scanzeit für die Aufnahme des Bildes und einer Wartezeit. In letzterer kehrt die Spitze nach dem Scannen des Bildes an seine Startposition oben mittig im gewählten Scanbereich zurück und die hierbei entstehende Piezodrift kann abklingen. Die Scanzeiten variieren zwischen 67 Sekunden und 360 Sekunden und die Wartezeit beträgt 15 Sekunden. Das STMAFM Programm besitzt hierfür eine automatisierte Funktion, die es erlaubt Filme aufzunehmen. Wichtige Einstellungsparameter sind hierbei die Feedback-Loopkontrolle, Scanzeit, Scangeschwindigkeit, Wartezeit und Bildanzahl. Die mit dieser Funktion aufgenommenen Filme bestehen aus 200 bis 1250 Bildern. Insgesamt werden 34 Filme in einem Temperaturbereich von $(42,3 \pm 0,3)$ K und $(52,3 \pm 0,3)$ K aufgenommen. Die Tunnelparameter der Diffusionsfilme liegen bei Spannungen von 100 mV und Tunnelströmen von 20 pA bis 30 pA. Um Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit der Spitze auszuschließen werden Kontrollfilme aufgenommen. Bei diesen wird bei gleichbleibender Scanzeit für eine STM-Aufnahme die Zeit zwischen den einzelnen Bildern verdoppelt. Die Wechselwirkungszeit zwischen Spitze und Probe wird dadurch um den Faktor zwei reduziert. Die ermittelten Diffusivitäten aus Kontrollfilmen und normalen Filmen sind innerhalb des Fehlers gleich. Die Kontrollfilme wurden im unteren Temperaturbereich der sichtbaren Diffusionsbewegung aufgenommen, sodass die daraus ermittelte Diffusivität D nicht durch hohe Sprungraten, die von den einzelnen STM- Bildern nicht mehr erfasst werden können, verfälscht wird.

Die Auswertung der Diffusivität D , Sprungweite, Einsteinrelation erfolgt mit einem Labview Programm von Christopher Zaum. Aus diesem Programm können Datensätze für die Sprungweitenhistogramme und den Arrheniusgraphen zu Origin 8.0 exportiert werden. Aus dem in Origin 8.0 geplottet und mit dem Arrheniusgesetz gefitteten Datensätze lassen sich die Energiebarriere E_d , der Vorfaktor D_0 und die Versuchsfrequenz ν_0 ermitteln. Die Details des Labviewprogramms werden in der Doktorarbeit von Christopher Zaum ausführlich beschrieben [64], sodass in dieser Arbeit darauf verzichtet wird. Um einen Auswertfehler auszuschließen werden einige Diffusionsfilme ohne das Labview-Programm ausgewertet und mit den Ergebnissen des Programms verglichen. Die Ergebnisse stimmen im Rahmen des Fehlers überein.

KAPITEL 4

Wachstum und Ausheilung D_2O auf $Ag(111)$

4.1 Einleitung und Motivation

Die Wechselwirkung an Grenzflächen von Wasser und Festkörpern spielt eine wichtige Rolle in vielen wissenschaftlichen und industriellen Anwendungsgebieten. Besonders eine exakte Beschreibung der Wasser-Metall-Grenzfläche auf atomarer Ebene ist essentiell für das Verständnis auf dem Gebieten der Korrosion, Elektrochemie, Materialwissenschaften und Katalyse [16–19]. Die heterogen katalysierte Nukleation von Wasser, in der Wasser durch die Anwesenheit eines „Eis-nukleierenden“ Stoffes zur Nukleation angeregt wird, ist im täglichen Leben allgegenwärtig und vielstudiert, aber dennoch komplex aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen und auf mikroskopischer Ebene nicht verstanden [87–89]. Der Schlüssel zum Verständnis der Rolle des Wassers in der heterogenen Nukleation und in den anderen oben genannten Disziplinen ist die Beschreibung der fundamentalen Eigenschaften von Nukleation und Wachstum von Wasser auf Metalloberflächen auf molekularer Ebene. Auf mikroskopischer Ebene hat Wasser auf verschiedenen Metalloberflächen ein unterschiedliches Verhalten, da die Bindungsstärken zwischen den Wassermolekülen und zur Metalloberfläche in der gleichen Größenordnung sind. Hierbei ist eine Fortführung der Charakterisierung von Wassermonomeren und kleinen Wasserclustern auf Metalloberflächen Voraussetzung [15], um die initiale Phase der Eisnukleation zu verstehen. Um Aussagen über die Wachstumsmechanismen von Atomen und Molekülen auf Metalloberflächen machen zu können, ist es notwendig das Wachstum dieser Strukturen zunächst fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht zu untersuchen [45, 90]. Führt man

anschließend den metastabilen Strukturen Energie zu, z.B. durch Ausheilen bei dem die Temperatur erhöht wird, so bilden sich thermodynamisch stabilere Strukturen auf der Oberfläche. Dieser Vorgang wird Ausheilung genannt. Dieses Kapitel widmet sich der Nukleation, dem Wachstum und der Ausheilung von Wasser auf einer Ag(111)-Oberfläche. Der Begriff Cluster wird in dieser Arbeit für sehr kleine runde Wasser-Inseln mit einer Struktur genutzt, deren Fläche im einstelligen nm²-Bereich liegen und damit aus wenigen Wassermolekülen bestehen. Als Wasser-Inseln werden Wasserstrukturen bezeichnet, die eine größere Ausdehnung haben.

In diesem Kapitel wird zunächst der Stand der Forschung (Kapitel 4.2) beschrieben, um die Ergebnisse dieser Arbeit besser einordnen und diskutieren zu können. Dazu wird nach einer kurzen Beschreibung des homogenen und heterogenen Metallwachstums (Kapitel 4.2.0.3) eine Einführung in den Stand der Forschung von Wassermonomeren und kleinen Clustern und in das Wachstum von kleinen Clustern zu Inseln bis hin zu 2,5 BL gemacht (Kapitel 4.2.0.4). In Kapitel 4.3 werden die Ergebnisse von Wasser zwischen 0.08 und 2.5 BL auf Ag(111) bei Depositionstemperaturen zwischen 5 K und 120 K vorgestellt. Ziel ist es zunächst Wassermonomere und kleine Cluster auf Ag(111) zu identifizieren und zu charakterisieren, um dann in weiterführenden Messungen das Wachstum und die Ausheilung größerer Strukturen zu untersuchen. Es wird die Nukleation und das Wachstum von zwei unterschiedlichen Wasserstrukturen untersucht. Dabei werden erstmals verästelte Wasserstrukturen auf Metalloberflächen beschrieben. Zudem wird die Ausheilung der verästelten Strukturen zu kompakten Strukturen betrachtet. Es werden Struktur und Wachstumsrichtung, Inselwachstum, Rauheit und Temperaturabhängigkeit der fraktalen Dimension ermittelt.

4.2 Stand der Forschung

4.2.0.3 Wachstum und Ausheilung von Metall auf Metalloberflächen

Die Wachstumskinetik von homoepitaktischen und heteroepitaktischen kristallinen Metallfilmen auf Metalloberflächen weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht ist bereits intensiv untersucht worden [45, 90]. Für eine detaillierte Beschreibung aller in diesem Unterkapitel vorgestellten Inhalte, wird auf diese Veröffentlichungen verwiesen. Um die in dieser Arbeit gefundenen Mechanismen beim Wachstum von Wasser auf Ag(111) erklären zu können,

werden diese mit den bereits gut verstandenen Mechanismen beim Metallwachstum verglichen. In diesem Abschnitt werden daher die relevanten Erkenntnisse von Metallwachstum in kompakter Form vorgestellt.

Werden einzelne Metallatome auf Metalloberflächen aufgebracht, bilden sich schon bei tiefen Temperaturen kleine Cluster [45]. Sie wachsen kristallin, amorphe Strukturen sind hingegen nur für Pt/Pt(111) durch einen Laserpuls erzeugt worden [91] und ihre Wachstumseigenschaften sind kaum untersucht. Durch Erhöhung der Oberflächentemperatur, und somit der Diffusionsrate der Atome und Cluster, oder durch Erhöhung der Bedeckung bilden sich statt der Cluster größere Metallinseln, die zwei-dimensional oder drei-dimensional wachsen [45].

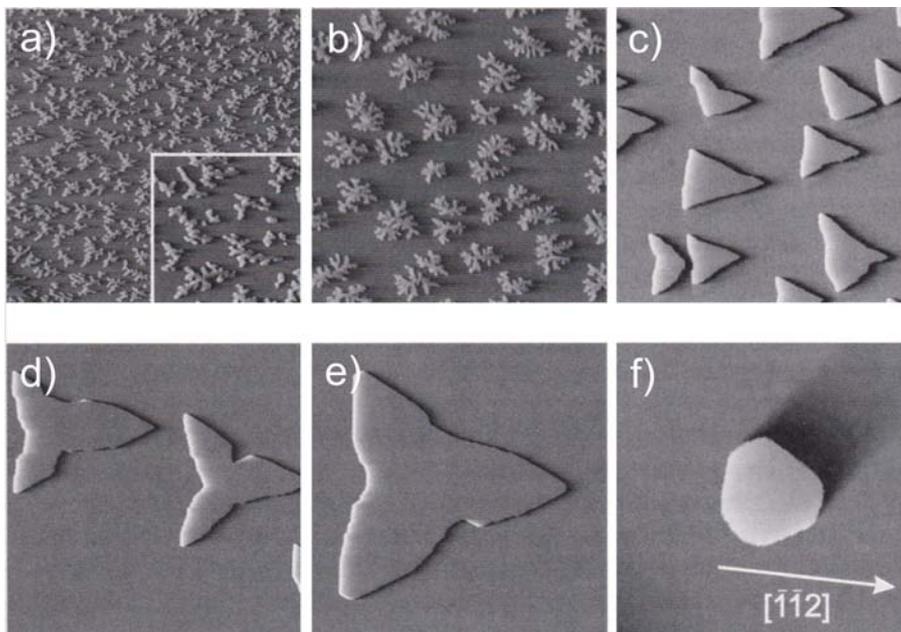


Abbildung 4.1: STM Aufnahmen von Pt Inseln auf Pt(111) nach Deposition bei a) 200 K, b) 300 K, c) 400 K, d) 500 K, e) 600 K und f) 700 K. In a-e) wurden mit einer Aufdampftrate von $7 \cdot 10^{-3}$ ML/s jeweils 0.15 ML in f) mit $2.7 \cdot 10^{-3}$ ML/s insgesamt 0.08 ML aufgebracht. Abbildungen entnommen aus [45].

Bei Homoepitaxie von u.a. Pt, Ag, Ir und Al auf hexagonalen Oberflächen wachsen sowohl kompakte als auch verästelte Inselformen [45] (Abbildung 4.1), letztere werden in fraktale und dendritische Strukturen unterschieden. Als fraktal werden Inseln bezeichnet, die völlig zufällig in alle Richtungen wachsen (Kapitel 2.3). Verästelungen die eine Vorzugsrichtung besitzen werden als dendritisch beschrieben. Beispielsweise bilden sich bei Pt/Pt(111) bei

einer Aufdampftrate von $7 \cdot 10^{-3}$ ML/s bei 200 - 300 K dendritische, bei 400 - 600 K kompakte dreieckige und bei einer erniedrigten Aufdampftrate von $2.7 \cdot 10^{-3}$ ML/s und 700 K kompakte hexagonale Inseln (Abbildung 4.1).



Abbildung 4.2: Modellberechnung einer fraktalen Struktur von Witten und Sander im Jahre 1981. Abbildung entnommen aus [92]

Der Ursprung der fraktalen Inselnform ist mittels des Modells der diffusions-limitierten Aggregation (DLA) erstmalig von Witten und Sander im Jahre 1981 beschrieben worden [92]. In diesem Modell werden Teilchen über zufällige (Brownsche) Bewegung gesteuert. Kommen sie in die Nähe einer aus schon aggregierten Teilchen bestehenden Insel, so lagern diese sich dort an. Unter der Annahme, dass der Haftkoeffizient s (englisch: sticking coefficient) gleich eins ist, das bedeutet alle am Inselrand antreffenden Teilchen bleiben an der Insel haften, und keine Diffusion am Inselrand stattfindet, entsteht die in Abbildung 4.2 gezeigte fraktale Struktur. Grund dafür ist, dass die Teilchen mit höherer Wahrscheinlichkeit auf schon bestehende Äste auftreffen und dort verweilen, anstatt die Lücken zu füllen beziehungsweise bis zum Kern vorzudringen und sich dort erst anzulagern.

Bezogen auf die hier untersuchten Metalloberflächen bedeutet das, dass bei der Diffusionsbewegung der Teilchen am Inselrand (periphere Diffusionsbewegung) Energiebarrieren vorliegen, die bei den vorliegenden Präparationsbedingungen nicht überwunden werden können. Die Höhe dieser Barrieren kann aufgrund der Oberflächenstruktur richtungsabhängig sein. Können Barrieren nur in einer Richtung unter den gegebenen Bedingungen überwunden werden, so können sich dendritische Strukturen bilden. Ist die Energie hoch genug, dass keine kinetischen Limitierungen vorliegen, streben die Inseln eine thermodynamisch stabile kompakte Form an,

in der Teilchen ihre Bindungspartner maximieren können. Ermöglicht werden kann dies durch erhöhte Temperaturen bei der Präparation.

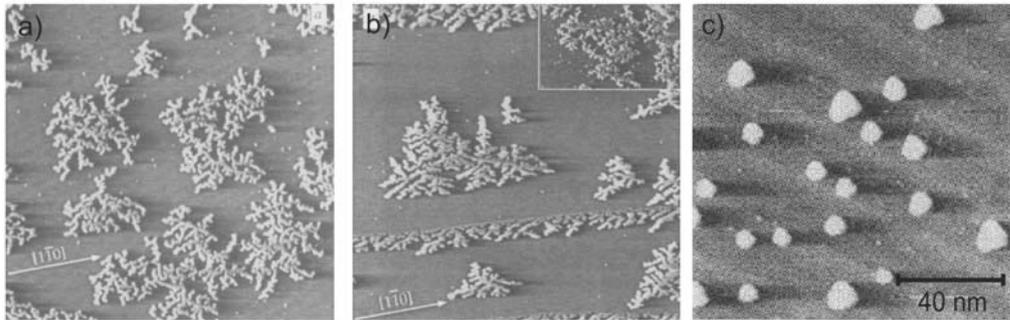


Abbildung 4.3: STM Aufnahme von Ag Aggregaten auf Pt(111) a) mit fraktaler Form (110 K und $1.6 \cdot 10^{-5}$ ML/s) b) mit dendritischer Anordnung (130 K und $1.1 \cdot 10^{-3}$ ML/s) c) nach Ausheilen bei 280 K. Abbildungen entnommen aus [85].

Der Übergang zwischen verschiedenen Inselformen lässt sich auch bei heteroepitaktischem Wachstum von Ag/Pt(111) beobachten (Abbildung 4.3). Die Pt(111)-Oberfläche besitzt aufgrund unterschiedlich attraktiver Adsorptionsplätze in einem bestimmten Temperaturbereich einen dirigierenden Einfluss auf das Wachstum. Ein Übergang von fraktalem zu dendritischem Wachstum erfolgt bei Erhöhung der Depositionsrate. Dieser erfolgt, da die Richtungsabhängigkeit der Diffusion aufgrund kinetischer Limitierungen gegenüber der zufälligen peripheren Diffusion der Wassermoleküle während des Wachstumsprozesses überwiegt [85]. Bei 130 K und einer Aufdampftrate von $1.1 \cdot 10^{-3}$ ML/s findet sich folglich dendritisches Wachstum [90] während bei 110 K und bei um zwei Größenordnungen niedrigerem Flux von $1.6 \cdot 10^{-5}$ ML/s fraktales Wachstum erfolgt (Abbildung 4.3a und b) [85]. Werden diese Metallstrukturen bei Temperaturen von 280 K ausgeheilt, entstehen kompakte Strukturen (Abbildung 4.3c). Das ist ein Beleg dafür, dass bei höheren Temperaturen die Diffusion der Wassermoleküle zu einer thermodynamisch stabileren Wasserinsel erfolgt. Der dirigierende Einfluss der Pt(111) Oberfläche zeigt sich zudem in der Ausrichtung der kompakten Hexagone und Dreiecke von Pt/Pt(111) (Abbildung 4.1) und von Ag/Pt(111) entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$ und $[2\bar{1}\bar{1}]$ Kristallrichtungen.

Zusammenfassend werden beim homo- und heteroepitaktischen Wachstum von Metallstrukturen auf Metalloberflächen abhängig von den Präparationsbedingungen unterschiedlichste Inselformen gefunden. Das Wachstum der Inseln lässt sich über das Vorkommen von kinetischen Limitierungen bei der Kantendiffusion am Inselrand erklären.

4.2.0.4 Wasser auf Metalloberflächen bei tiefen Temperaturen

Eine detaillierte Beschreibung aller in diesem Unterkapitel vorgestellten Ergebnisse findet sich in den teils umfangreichen Übersichtsartikeln von M. A. Henderson [17], A. Hogdson [16] und A. Michaelides [27].

Wassermonomere und kleine Cluster Zu Beginn des Wachstums formen sich aus aufeinander treffenden Monomeren Dimere, Trimere und andere kleine Cluster, die weiter zu größeren Inseln wachsen. Daher ist es wichtig das Bindungsverhalten der Wassermoleküle und Cluster auf den Metalloberflächen eingehend zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit werden Wasser-Monomere und kleine Cluster auf Ag(111) identifiziert (Kapitel 4.3.1). Um die Ergebnisse besser einordnen und vergleichen zu können werden hier zunächst die bereits in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse zusammengefasst.

Wasser besitzt aufgrund seiner Eigenschaften als Dipol und des Bestrebens Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden ein anderes Bindungsverhalten als die in den vorherigen Kapiteln dargestellten Metallatome. Daher wird für das Wachstum von Wasserlagen auf Metalloberflächen ein anderes Verhalten erwartet. In den letzten Jahren sind große Fortschritte bei der Erforschung von Wasser-Strukturen auf Metalloberflächen gemacht worden [27]. Durch die Entwicklung des STM ist es möglich geworden, Wasserstrukturen sichtbar zu machen. Dank verbesserter DFT-Rechenmethoden lassen sich diese Strukturen auch besser analysieren.

Bei Temperaturen unterhalb 20 K und niedrigen Bedeckungen finden sich sowohl auf offenen als auch auf dichtgepackten Metalloberflächen Wasser-Monomere. Durch theoretische Rechnungen bestätigt [93–98], ergibt sich eine *on top* Adsorption. Wassermonomere werden mit dem STM als Erhebung dargestellt und sind auf Cu(111), Ag(111), Pd(111), Pt(111) [16] und Cu(110) [99–101] identifiziert worden (Abbildung 4.4a-c). Laut DFT-Rechnungen ist das Wassermolekül fast parallel zur Oberfläche ausgerichtet, so dass eine Wechselwirkung des 1b₁-Molekülorbitals mit der Metalloberfläche möglich ist [102]. Trotz tiefer Temperaturen können die Wassermonomere auf der Metalloberfläche diffundieren. Als Folge bilden sich aus den Monomeren kleine über Wasserstoffbrücken gebundene Cluster. Diese besitzen spezifisch für die jeweilige Oberfläche eine lokale Ordnung. Der einfachste Cluster, das Dimer, ist auf Pt(111) und Cu(110) beobachtet worden [95, 99] (Abbildung 4.4d-f). Auf Cu(110) wurden

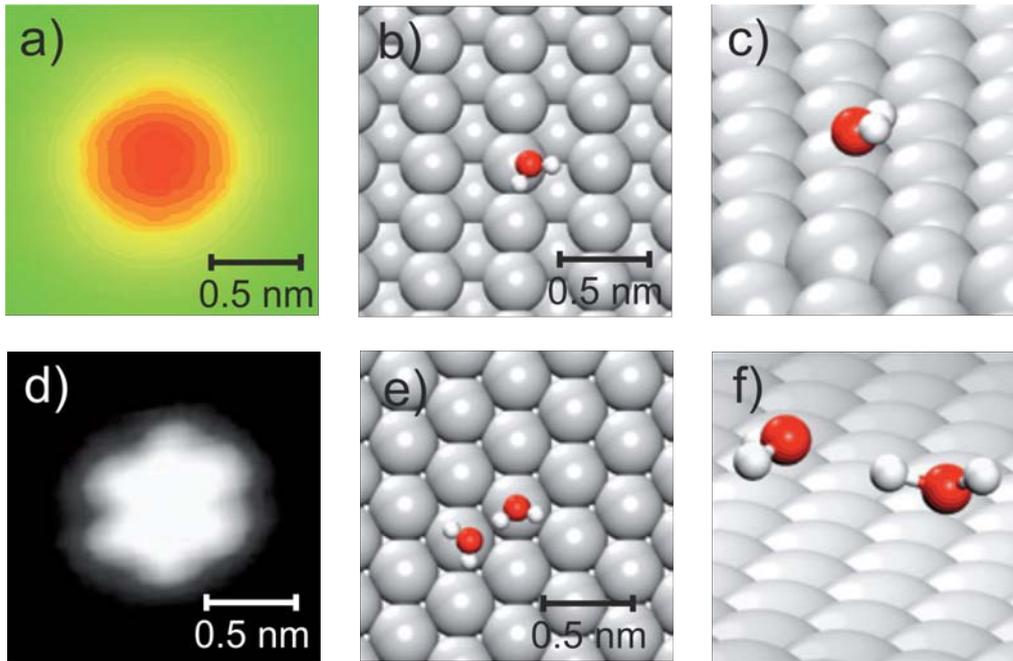


Abbildung 4.4: STM Aufnahmen und durch DFT-Rechnungen erhaltene geometrische Modelle für a,b,c) ein Wasser-Monomer auf Cu(110) und d,e,f) ein Wasser-Dimer auf Pt(111). Abbildungen entnommen aus [27].

auch Trimere und Tetramere beobachtet [103, 104]. DFT-Rechnungen besagen, dass Dimere, Trimere und Tetramere auch auf hexagonalen Oberflächen wie Cu(111) und Ag(111) stabile Konfigurationen besitzen [15], was experimentell bislang nicht nachgewiesen werden konnte.

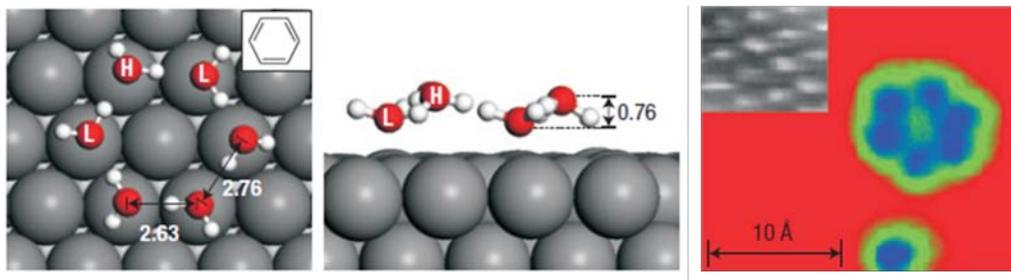


Abbildung 4.5: a,b) Auf- und Seitenansicht von zyklischen Hexameren im Gleichgewicht in einer aus DFT Rechnungen erhaltenen optimierten Struktur (ausgewählte Distanzen in (Å), H steht für hoch- und L für tiefliegende Moleküle), c) Hochauflösende STM Aufnahmen auf Cu(111) (20 mV und 11 pA), das Bild oben links zeigt das atomar aufgelöste Cu(111) Substrat (-49 mV und 29 nA). Abbildungen entnommen aus [15]

Der nächstgrößere Wassercluster besteht aus sechs Wasser-Molekülen (Hexamer) und ist als Grundbaustein von Eis von besonderem Interesse [71]. Hexamere besitzen aufgrund der

Bindungswinkel im Wassermolekül eine energetisch günstige Struktur, weshalb sie bevorzugt gebildet werden. Mit dem STM konnten Hexamere auf Pd, Ag und Cu Oberflächen mit Unterstützung von DFT-Rechnungen identifiziert werden [15, 79, 93, 94, 105, 106]. Obwohl in der Gasphase verschiedene Isomere des Hexamers vorliegen, ist auf Metalloberflächen bisher nur das zyklische Hexamer gefunden worden. Beim zyklischen Hexamer ist jedes Wassermolekül nahe einem der bevorzugten *on top* Adsorptionsplätze des hexagonalen Gitters lokalisiert. Innerhalb des Hexamers fungiert er einmal als Wasserstoffdonator, einmal als Wasserstoffakzeptor. Durch die dreidimensionale Struktur der anderen Isomere der Gasphase kann nur ein Teil der Moleküle mit der Oberfläche wechselwirken. In Abhängigkeit vom Substrat adsorbiert der zyklische Hexamer entweder planar oder nicht-planar. Generell finden sich planare Hexamere auf reaktiven Oberflächen, an welche die Moleküle relativ stark binden, wie u.a. durch LEED Messungen auf Ru bestätigen [107]. Nicht-planare Hexamere sind auf Edelmetallen wie Cu und Ag zu finden [15], bei denen die Wasser-Wasser und Wasser-Metall-Wechselwirkungen ähnlich groß sind (siehe Kapitel 4.2.0.4). Planare Hexamere maximieren die Wasser-Metall-Interaktion, während nicht-planare Strukturen die H-Bindungen innerhalb des Wasserclusters optimieren.

Auf Ag(111) und Cu(111) werden zudem größere Cluster wie Heptamer, Oktamer und Nonamer identifiziert (Abbildung 4.6d-f) [15] sowie ihre Strukturordnung mittels DFT ermittelt (Abbildung 4.6a-c). Diese Cluster werden auf beiden Oberflächen ähnlich abgebildet. Auch größere Cluster sind mit dem STM beobachtet worden. Je größer diese Cluster werden, desto stärker wird ihre Bindung zum Substrat und desto weniger diffundieren sie auf der Oberfläche. Die Ausnahme bildet das Dimer auf Pd(111), welches mobiler ist als das Monomer [93]. Wird die Bedeckung der Oberfläche mit Wassermolekülen weiter erhöht, kommt es zu Insel- und Multilagenwachstum. Diese großen Netzwerke aus Wasserstoffbrücken besitzen allerdings keine langreichweitige Ordnung [72].

1D, 2D und 3D Wachstum bei höherer Bedeckung Neben dem Vorliegen von Wassermomeren und Clustern sind diverse ein-, zwei- und dreidimensionale Wasserstrukturen auf verschiedenen Metalloberflächen gefunden worden. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Thematik gegeben, um die Ergebnisse dieser Arbeit einzuordnen. Untersucht wurde das Verhalten von Wasserlagen bei tiefen Temperaturen auf den Metalloberflächen von Au,

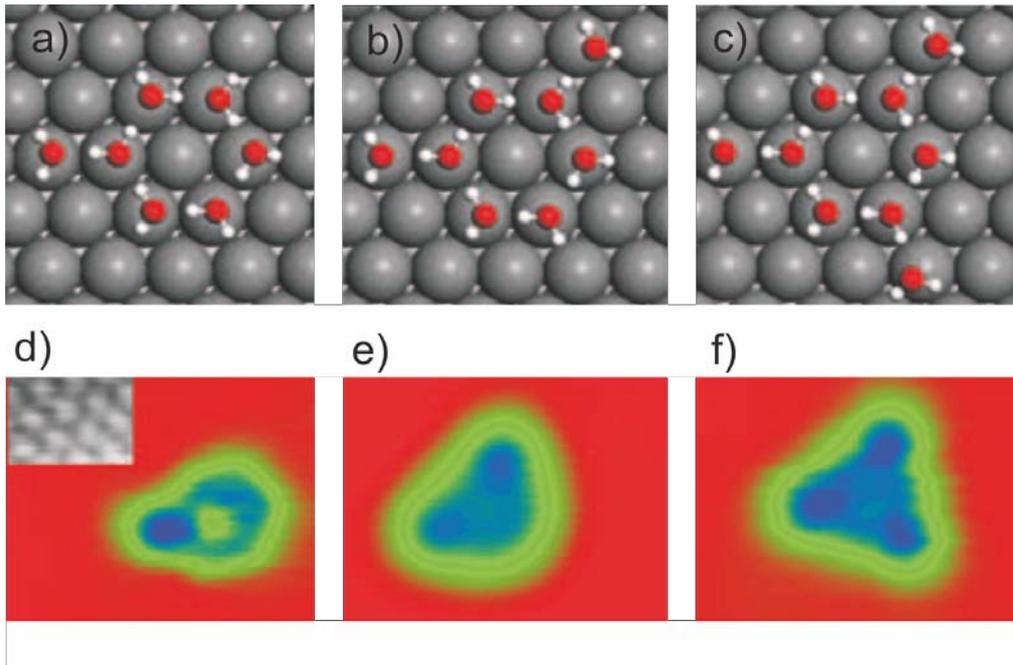


Abbildung 4.6: a-c) Aufsicht von Wasserclustern mit 7, 8 und 9 Molekülen in einer aus DFT Rechnungen erhaltenen optimierten Struktur. d) Hochauflösende STM Aufnahmen auf Ag(111) von einem Heptamer (11 mV und 2 nA), das eingefügte Bild zeigt das atomar aufgelöste Ag(111) Substrat (15 mV und 0.11 nA), e) von einem Oktamer (-21 mV und 2 nA) und f) von einem Nonamer (11 mV und 2 nA). Abbildungen entnommen aus [15].

Ag, Cu, Pd, Pt, Ru, Ni und Rh [16, 27]. Es werden jeweils unterschiedliche Wasserstrukturen beschrieben. Der Grund ist ein sensibles Bindungsgleichgewicht zwischen Wasser und Metall. Je nach Struktur der Metalloberfläche können dadurch signifikant unterschiedliche Wasserstrukturen resultieren.

Abbildung 4.7 zeigt STM-Aufnahmen von Wasserclustern und -lagen auf verschiedenen Metalloberflächen [15]. Bei niedrigen Bedeckungen sind Monomere und kleine Cluster auf der Metalloberfläche adsorbiert (Abbildung 4.7a und e), die bei höheren Bedeckungen ein- (Abbildung 4.7b-d), zwei- (Abbildung 4.7f) oder dreidimensional (Abbildung 4.7g und h) wachsen [15, 80]. In keinem Fall wird eine uniforme 2D-Eisbilage gefunden, die in früheren Arbeiten vermutet wurde. Die Bindung in den Inseln erfolgt über ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, wobei die Clustergröße von der Adsorptionstemperatur und der Bedeckung abhängt und mit steigender Temperatur ansteigt [16]. Die Bindung zum Metall erfolgt über bindende Orbitale des Wassers. Die Wasser-Metall-Bindungsstärke nimmt zu, je weiter das

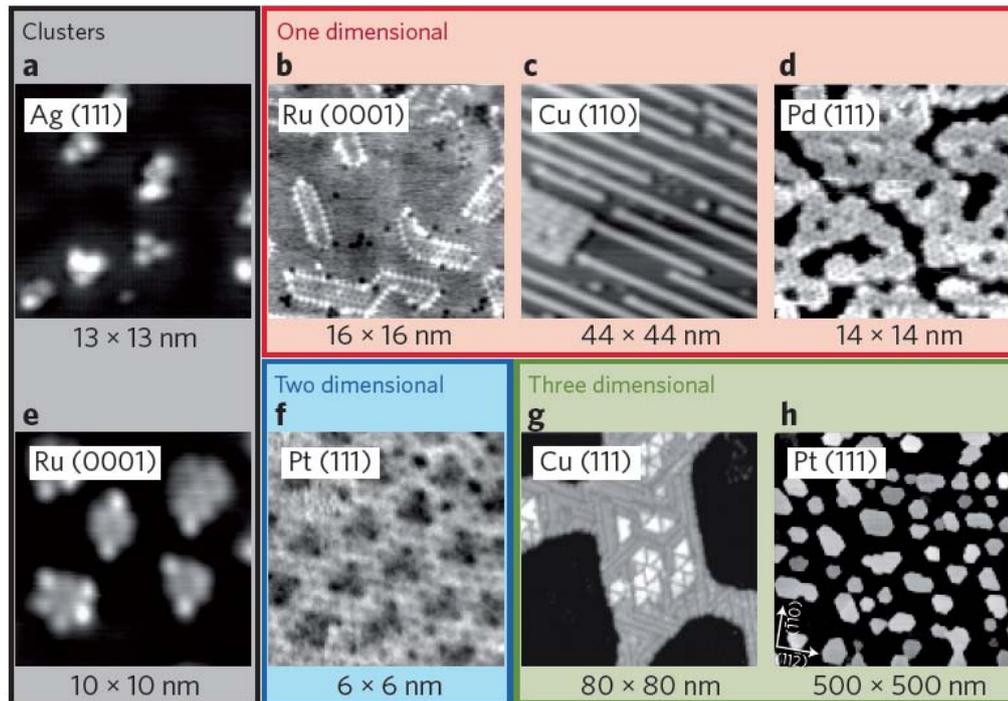


Abbildung 4.7: STM Aufnahmen von Wasserclustern und Lagen auf Metall-Oberflächen. a,e) Wassercluster aus ca. 6 bis 20 Molekülen auf Ag(111) und Ru(0001) b-d) Streifen, lange Ketten und Maschen auf Ru(0001), Cu(110) und Pd(111), f) 2D Netzwerk auf Pt(111), g,h) Pyramiden und 3D Säulen auf Cu(111) und Pt(111). Abbildung entnommen aus [27].

Element des Substrats links im Periodensystem aufgeführt ist. Messungen des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens von Wasser-Molekülen auf verschiedenen Metalloberflächen zeigen, dass die Wassermoleküle auf den Gruppe 1b-Metallen (Cu, Ag, Au) und auf den meisten Gruppe VIII Übergangsmetallen (Ni, Pd, Pt und Rh) nur schwach gebunden sind. Laut Berechnungen steigt die Bindungsstärke eines Monomers entlang der Reihe $Au < Ag < Cu < Pd < Pt < Ru < Rh$. Dies zeigt sich unter anderem darin, dass mit steigender Bindungsstärke höhere Temperaturen benötigt werden um geordnete Strukturen zu erzeugen. So liegt bei Ag, wie auch bei Cu, die Bindungsenergie zwischen Wasser und Metall mit 0,15 eV (Ag(111)) und 0,24 eV (Cu(111)) im gleichen Bereich wie zwischen Wasser-Molekülen mit 0,2 - 0,3 eV. Als Resultat sind diese Oberflächen nicht benetzend und Wasser wächst auf ihnen als dreidimensionale Multilagen-Inseln (Abbildung 4.7a,g). Auf Oberflächen mit stärkerer Wasser-Substrat-Wechselwirkung überwiegt diese, so dass diese Oberflächen benetzend sind. Zu der Gruppe der benetzenden Oberflächen gehören die folgenden dichtgepackten Substrate: Ru(0001), Pd(111), Pt(111),

und die meisten offenen Oberflächen wie z.B. Cu(110) unterhalb der Dissoziationstemperatur des Wassers. Auf diesen Oberflächen bilden sich in Abhängigkeit von der Bindungsstärke der ersten Wasser-Lage zur Substratoberfläche unterschiedliche Multilagen (Abbildung 4.7b-d, f) [16].

Wassermoleküldissoziation kann bei Erhöhung der Temperatur stattfinden, wenn die Bindungsstärke zwischen Wasser-Molekülen und dem Substrat so stark ist, dass die Wassermoleküle dissoziieren bevor sie von der Oberfläche desorbieren können. Beispielsweise findet auf Ru(0001) über 155 K, also kurz vor der Desorptionstemperatur, eine irreversible Reaktion statt, die zur Bildung einer H/OH/H₂O Struktur führt [108–110].

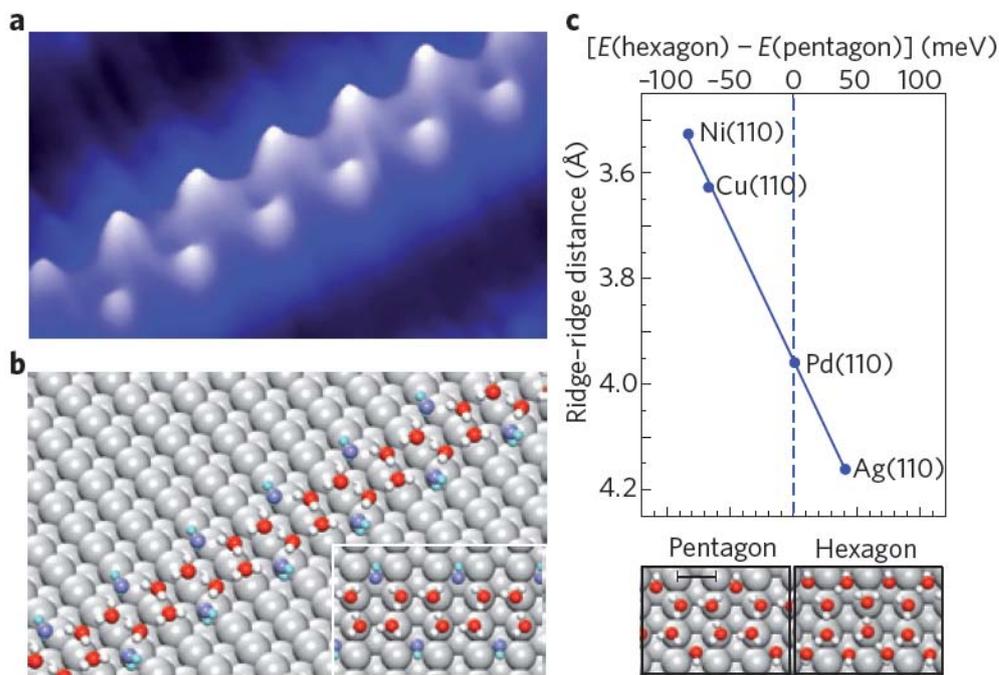


Abbildung 4.8: a) STM Aufnahme von einer etwa 1 nm breiten Eis-Kette auf Cu(110). b) Aus DFT-Rechnungen erhaltenes Strukturmodell (Bildausschnitt zeigt Aufsicht). c) Darstellung der relativen Stabilität (in meV pro Wasser Molekül) von 1D Ketten bestehend aus Hexagonen oder Pentagonen in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten des Substrats (ausgedrückt durch die Distanz in einem dicht-gepacktem 110 Gitter). Skalierung in c): 3.62 Å. Abbildungen entnommen aus [27].

Eindimensionale Strukturen wurden experimentell bislang nur auf Cu(110) gefunden. (Abbildung 4.7c und 4.8) [111–113]. Über STM, IRS und DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass diese 1 nm breiten Ketten aus Pentagonen bestehen [113]. Die Struktur der Pentamere

passt besser zu der Gitterkonstante des Cu(110) Substrates als die Struktur der Hexamere. Dadurch wird die Bindung zwischen Wasser und Metall maximiert bei gleichzeitiger Ausbildung eines starken Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks [113]. Anders als bei weniger stark gebundenen Wasserkomplexen auf Ag(111) und Cu(111) (vgl. Kapitel 4.2.0.4) formt das Wasser bei höheren Temperaturen keine kompakten Strukturen sondern dissoziiert [114].

Auf Pt(111) bildet sich bei Temperaturen unter 120 K kompaktes amorphes Wasser (ASW, englisch: amorphous solid water) [115, 116], welches zunächst nur als Monolage die Oberfläche bedeckt und erst nach vollständiger Bedeckung des Substrats Lage für Lage weiter wächst (zwei-dimensionales Wachstum) [117]. Um die Wasser-Wasser- und Wasser-Metall-Bindungen zu optimieren, liegt das Wasser bei höheren Temperaturen in einer Mischung aus pentagonalen, hexagonalen und heptagonalen Wassermolekülringen auf der Pt(111)-Oberfläche vor (Abbildung 4.7f) [118, 119]. Auch auf Cu(110) findet sich eine zweidimensionale Wasserstruktur [16]. Dort bildet sich bei Temperaturen über 140 K eine partiell dissoziierte, zweidimensionale Wasserlage [120].

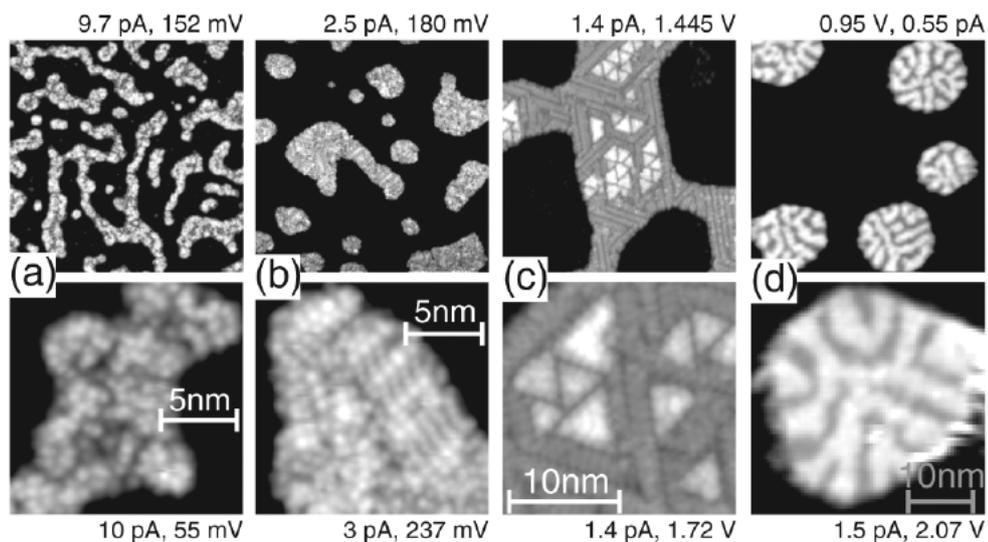


Abbildung 4.9: STM Aufnahmen von ausgeheiltem D₂O (1.1 BL) auf Cu(111). Obere Zeile Überblicksaufnahmen, untere Zeile Detailaufnahmen. Ausgeheilt bei a) 118 K, b) 130 K, c) 145 K und d) 149 K. Aufnahmen entnommen aus [121].

Dreidimensionale kleine Inseln ohne langreichweitige Ordnung (amorphes Wasser) wachsen auf Cu(111) bei 88 K und Bedeckungen von 1 BL [122]. Durch Ausheilen dieser Wasserinseln entstehen die in Abbildung 4.9 gezeigten dreidimensionalen Wasserstrukturen. Bei 118 K

entstehen amorphe kompakte Cluster ohne langreichweitige Ordnung mit einer Höhe von 2 bis 3 BL bei einer Bedeckung von 1,1 BL (Abbildung 4.9a). Weitere Erhöhung der Temperatur auf 130 K führt zur Kristallisation der Wasserinseln mit einer hexagonalen Anordnung der Moleküle (Abbildung 4.9b). Nach dem Ausheilen bei 145 K, kurz unter der Desorptionstemperatur des Wassers, werden kristalline dreieckige Strukturen beobachtet (Abbildung 4.9c), die entlang des Cu(111) Gitters in $\langle 112 \rangle$ Richtung orientiert sind. Die kurzzeitige Erhöhung der Temperatur auf die Desorptionstemperatur von 149 K führt schließlich zu einer starken Umordnung der Wasserinseln zu Eiskristallen (Abbildung 4.9d).

Dreidimensionales Wachstum wird auch auf benetzenden Oberflächen beobachtet. Bei hohen Bedeckungen kommt es auf Pt(111) zu einer Rekonstruktion des Wasserfilms (Abbildung 4.7h). Die dreidimensionalen Eiscluster wachsen auf einer Eismonolage und haben eine hexagonale Form. Sie wachsen entlang der $\langle 112 \rangle$ Richtung, haben eine flache Oberfläche und eine Höhe von mindestens 5 Bilagen [123, 124]. Auch andere benetzende Oberflächen zeigen dreidimensionales Multilagenwachstum in Abhängigkeit davon, wie stark die erste Lage gebunden ist. Auf Ru(0001) und Pd(111) bilden sich nach einer Monolage 3D Wasserinseln aus [123, 125, 126]. Die Wasserstrukturen haben Ähnlichkeit mit den Eis-Multilagen auf Pt(111) [123]. Auch sie haben eine hexagonale Form und wachsen bevorzugt in die Höhe.

In dieser Arbeit wird mit der nicht-benetzenden Ag(111)-Oberfläche ein Substrat verwendet, welches wie oben beschrieben eine vergleichsweise geringe Bindungsstärke zum Wasser besitzt, so dass bei tiefen Präparationstemperaturen eine Dissoziation der Wassermoleküle ausgeschlossen werden kann [16]. Desweiteren soll untersucht werden inwiefern sich die Ergebnisse auf der Ag-Oberfläche auf die bisherigen Ergebnisse übertragen lassen.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Monomere und kleine Cluster sind die Grundbausteine größerer Wasserinseln deren Wachstum im folgenden Kapitel 4.3.2.1 behandelt wird. Als Voruntersuchung dient die Charakterisierung einiger dieser Grundbausteine in diesem Kapitel mittels STM-Aufnahmen mit dem Ziel, Monomere und die Anzahl der Wassermoleküle innerhalb kleiner Cluster zu charakterisieren und eine Vorstellung von der Größendimension der Cluster und Inseln des folgenden Kapitels zu bekommen.

Da die Monomere und alle untersuchten Cluster auch bei geringen Temperaturen auf der Ag(111)-Oberfläche mobil sind, besteht die Möglichkeit die Diffusion einzelner Monomere oder Cluster direkt zu beobachten. Treffen diffundierende Monomere zusammen, so kann es zur Neubildung eines Clusters kommen. Aus der Anzahl der aufeinandertreffenden Monomere kann auf die Anzahl der Moleküle im neu gebildeten Cluster geschlossen werden. Bilden sich aus den bekannten Clustern neue Cluster, so entspricht die Molekülanzahl des neuen Clusters der Summe der Molekülanzahl der beiden einzelnen Cluster. Genauso kann die Molekülanzahl in einem Cluster bekannter Größe durch Manipulation dieses Clusters und dessen Zerfall in gleiche kleinere Cluster erfolgen.

Die Charakterisierung einzelner Monomere und kleiner Cluster in dieser Untersuchung erfolgt mittels der Halbwertsbreite (HBW) und der scheinbare Höhe. Diese Parameter hängen von den Tunnelparametern ab. Zudem besteht eine nicht vernachlässigbare Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Spitze. Zum Vergleich der Messungen können Ergebnisse auf der sich zum Ag(111) ähnlich verhaltenen Cu(111)-Oberfläche [15] herangezogen werden. Allerdings lassen sich in STM-Bildern die Größe von Wasserclustern nur schwierig bestimmen (Kapitel 1) und eine zuverlässige Strukturaussage ist nur mit Hilfe von DFT-Rechnungen möglich.

4.3.1 Monomere und kleine Cluster

In diesem Abschnitt werden zunächst die scheinbare Höhe und die Halbwertsbreite¹ von Monomeren und kleinen Clustern aus STM-Aufnahmen ermittelt. Abbildung 4.10 zeigt STM-

¹ Es ist zu beachten, dass die Tunnelspannung der einzelnen STM-Bilder leicht zwischen 16 meV und 96 meV variiert. Dieser Bereich ist allerdings so klein, dass es nur geringen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der scheinbaren Höhen des isolierenden Wassermoleküles hat

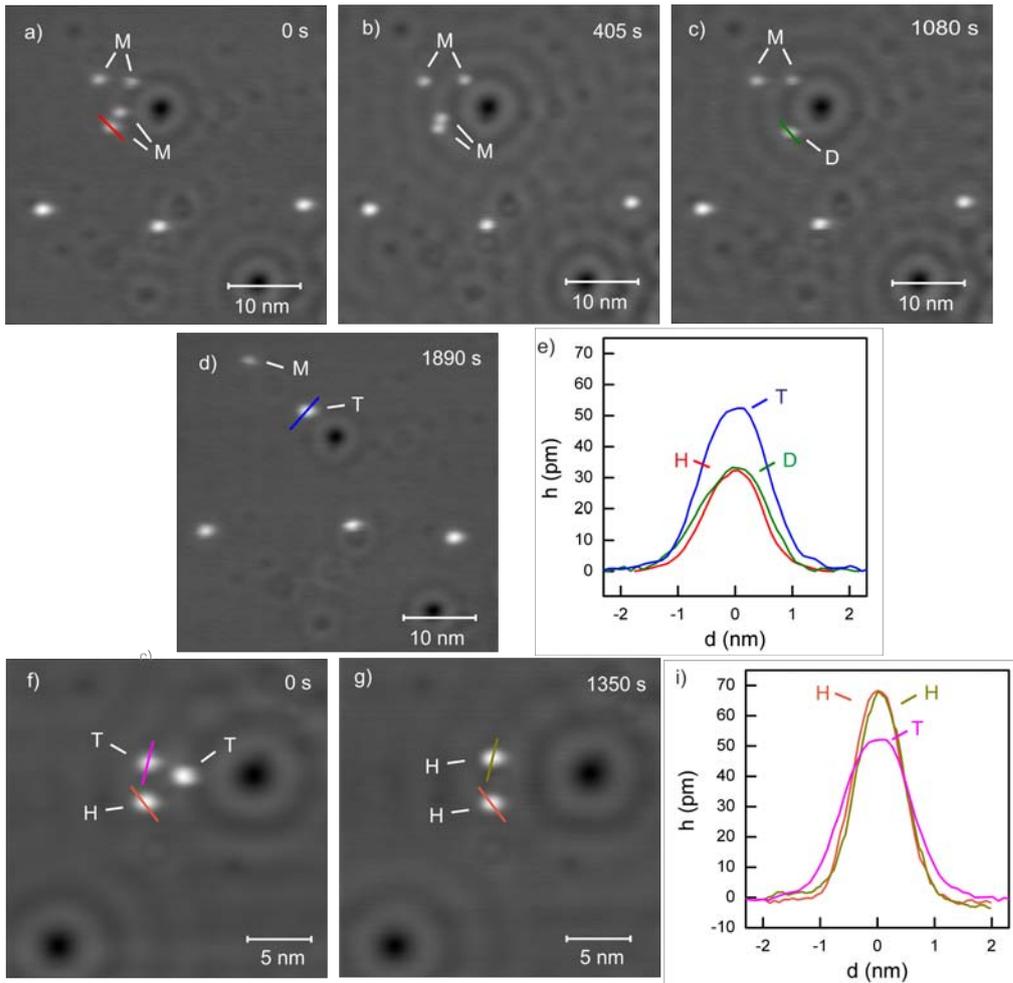


Abbildung 4.10: STM Aufnahmen von zwei Serien. a-d) Serie bei 5 K. a) 4 Monomere (55 mV, 10 pA), b) 4 Monomere (55 mV, 10 pA), c) ein Dimer und zwei Monomere (16 mV, 11 pA) und d) ein Trimer und ein Monomer (96 mV, 11 pA) werden gezeigt. e) Höhenprofile entlang der in a-d) gezogenen Linien. STM Aufnahmen einer Serie bei 17 K mit f) zwei Trimeren und einem Hexamer (25 mV, 11 pA), g) zwei Hexameren (25 mV, 11 pA) und g) Höhenprofile entlang der in f,g) gezogenen Linien. Bildrate: 135 s pro Bild.

Vermuteter Typ	scheinbare Höhe (pm)	Halbwertsbreite (nm)
Monomer	33 ± 3	$1,1 \pm 0,1$
Dimer	33 ± 3	$1,4 \pm 0,1$
Trimer	52 ± 3	$1,4 \pm 0,1$
Hexamer	67 ± 4	$1,0 \pm 0,1$

Tabelle 4.1: Übersicht über die Höhenprofil-Parameter der Wassercluster ($U = 16-96$ mV und $I = 10-11$ pA, siehe Abbildung 4.10)

Bilder aus zwei Serien von Aufnahmen von kleinen Wasserclustern auf Ag(111), die mit einer Aufdampftrate von $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ BL/s deponiert wurden. Die Aufnahmen wurden bei Temperaturen von 5 K beziehungsweise 17 K aufgenommen. Auf den STM Aufnahmen sind unterschiedlich große Wassercluster (weiß) neben Oberflächendefekten (schwarz) gezeigt. Abbildung 4.10a zeigt vier Erhebungen in der oberen Bildhälfte. Diese Erhebungen besitzen eine Halbwertsbreite von $(1,1 \pm 0,1)$ nm und eine scheinbare Höhe von (33 ± 3) pm und sind Monomere, die mittels DFT-Rechnungen identifiziert sind [15]. In Abbildung 4.10b sind die gleichen vier Monomere nach 405 Sekunden gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Monomere bei diesen Temperaturen auf der Ag(111)-Oberfläche diffundieren. Jedoch können sich die Monomere auch in kurzer Distanz zueinander aufhalten ohne direkt zu koaleszieren (Abbildung 4.10b). Da es sich bei Wasser um ein polares Molekül handelt, kann es bei entsprechender Orientierung der Moleküle zueinander zur Abstoßung kommen, beziehungsweise dazu, dass sich keine Wasserstoffbrücken aufbauen können. In Abbildung 4.10c sind nun zwei Monomere sowie ein Dimer zu sehen, welcher durch die Verbindung von zwei der vier diffundierenden Monomere entstehen konnte. Das Dimer besitzt eine mit (33 ± 3) pm dem Monomer vergleichbare scheinbare Höhe hat allerdings mit $(1,4 \pm 0,1)$ nm eine größere Halbwertsbreite. Im weiteren Verlauf der Aufnahmen kommt es zur Bildung eines Trimers (Abbildung 4.10d) aus der Verbindung des Dimers und des Monomers. Mit (52 ± 3) pm nimmt die scheinbare Höhe des Trimeres deutlich zu, hat aber mit $(1,4 \pm 0,1)$ nm eine im Rahmen des Fehlers gleiche Halbwertsbreite zum Dimer.

Dass auch Trimere auf der Oberfläche diffundieren zeigen die bei 17 K aufgenommenen STM-Aufnahmen aus Abbildung 4.10f und g. Abbildung 4.10f zeigt drei Wassercluster. Durch die Aufnahme eines Höhenprofils werden zwei Cluster als Trimer identifiziert. Durch Diffusion und Verbindung der beiden Trimere entsteht der in Abbildung 4.10g gezeigte Wassercluster. Der neu gebildete Cluster ähnelt dem unteren Cluster in Abbildung 4.10f. Beide besitzen ein gleiches Höhenprofil mit einer Höhe von (67 ± 4) pm aber mit $(1,0 \pm 1)$ nm eine schmalere Halbwertsbreite als Dimere und Trimere. Da die Bildung aus zwei Trimeren erfolgt, muss es sich bei den beiden Clustern um Hexamere handeln. Die Parameter aller identifizierten Wassercluster sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Betrachtet man das Wasser-Hexamer auf dem Cu(111)-Substrat aus Abbildung 4.5c so liegt die Breite des Hexamers ungefähr bei 1 nm, was innerhalb des Fehlers in diesen Messungen liegt. Allerdings wurden bei der

Untersuchung auf Cu(111) eine höhere Pixelauflösung verwendet, mit der die Feinstruktur des Hexamers besser aufgelöst werden kann.

Schlussfolgernd sind bei geringen Bedeckungen, Depositionsraten von $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ BL/s und 5 bis 17 K Monomere und kleine Wassercluster, von denen der Dimer, der Trimer und der Hexamer identifiziert wurden, auf der Ag(111)-Oberfläche vorhanden. Es zeigt sich in den Messungen, dass diese bei den geringen Temperaturen noch mobil sind und auf der Oberfläche diffundieren. Da die Wachstumsuntersuchungen im folgenden Kapitel bei Temperaturen bei bzw. oberhalb von 17 K durchgeführt werden, erfolgt das Inselwachstum somit durch die Diffusion von Monomeren und kleinen Clustern auf der Metalloberfläche.

4.3.2 Wachstum und Ausheilung

In diesem Kapitel wird das Wachstum und die Ausheilung von Wasserinseln auf Ag(111) vom Submonologenbereich bis zu 2,5 BL für zwei verschiedene Präparationsbedingungen untersucht. Um das Wachstum zu untersuchen wird bei $(17 \text{ K} \pm 1) \text{ K}$ (Fall 1) beziehungsweise bei $(120 \text{ K} \pm 3) \text{ K}$ (Fall 2) aufgedampft. Bei beiden Präparationen beträgt die Aufdampftrate $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ BL/s. Die Ausheilung der Wasserinseln (Fall 3) wird untersucht, indem die bei $(120 \text{ K} \pm 3) \text{ K}$ erzeugten Strukturen für 20 Minuten bei $(120 \text{ K} \pm 3) \text{ K}$ ausgeheilt werden. Nach einer allgemeinen Beschreibung der präparierten Strukturen und deren Wachstumsrichtung (Kapitel 4.3.2.1) erfolgt die Charakterisierung von scheinbarer Inselhöhe (Kapitel 4.3.2.2), Zuordnung der Lagen (Kapitel 4.3.2.3), Inseldichte (Kapitel 4.3.2.4) und Rauheit (Kapitel 4.3.2.5) der Wasserinseln.

4.3.2.1 Klassifizierung der Inseln

Zunächst werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wasserstrukturen vorgestellt und auf ihre Struktur und Morphologie hin untersucht. Dazu sind in Abbildung 4.11 Übersichtsbilder (links) und Detailbilder (rechts) der drei verschiedenen Präparationen bei einer Oberflächenbedeckung von $(0,43 \pm 0,08) \text{ BL}$ dargestellt. In allen drei Fällen bilden sich auf der nicht-benetzenden Ag Oberfläche dreidimensionale Wasserinseln, wie bereits in früheren Publikationen auf Ag(111) und Cu(111) beschrieben (siehe Kapitel 4.2.0.4). Allerdings unterscheiden sie sich voneinander in Abhängigkeit vom Präparationstyp in Inseldichte, und -form

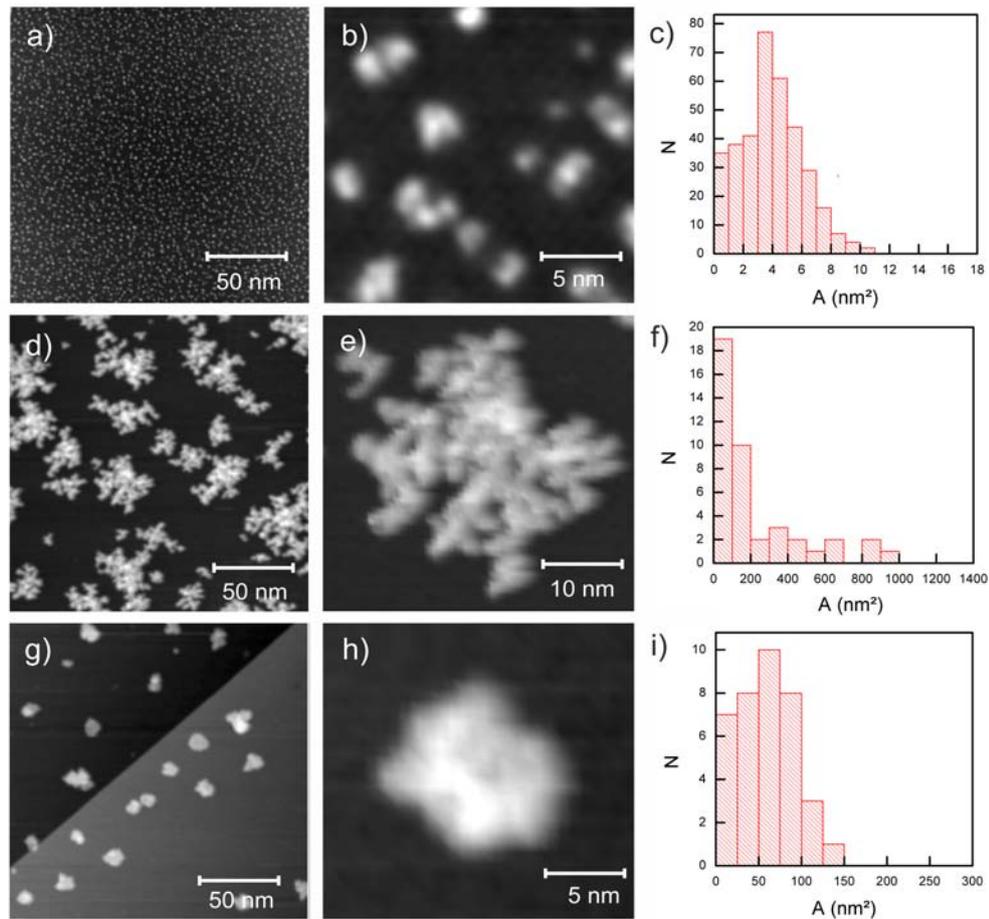


Abbildung 4.11: STM Übersichtsaufnahme, Detailbild und Flächenhistogramm von a-c) Wassermonomeren und amorphen Clustern ($(0,37 \pm 0,04)$ BL, 500 mV, 28 pA), d-f) amorphen verästelten Wasserinseln ($(0,47 \pm 0,04)$ BL, 500 mV, 20 pA) und g-i) kompakten Wasserinseln ($(0,4 \pm 0,04)$ BL, 500 mV, 20 pA) auf Ag(111).

und Vorzugsrichtung (Abbildung 4.11).

In Fall 1 bilden sich viele kleine Wassercluster (Abbildung 4.11 a und b), die bei einer Bedeckung von $(0,37 \text{ BL} \pm 0,04)$ eine maximale HWB von $(2,1 \pm 0,3)$ nm haben. Die Halbwertsbreite dieser Cluster ist größer als die der im vorherigen Kapitel vorgestellten kleinen geordneten Clustern (vergleiche Tabelle 4.1). Die Inselgrößenverteilung in Abbildung 4.11c zeigt typisches Verhalten nach Venables mit einer maximalen Fläche von (11 ± 1) nm² und einem Mittelwert von $3,8 \pm 1$ nm².

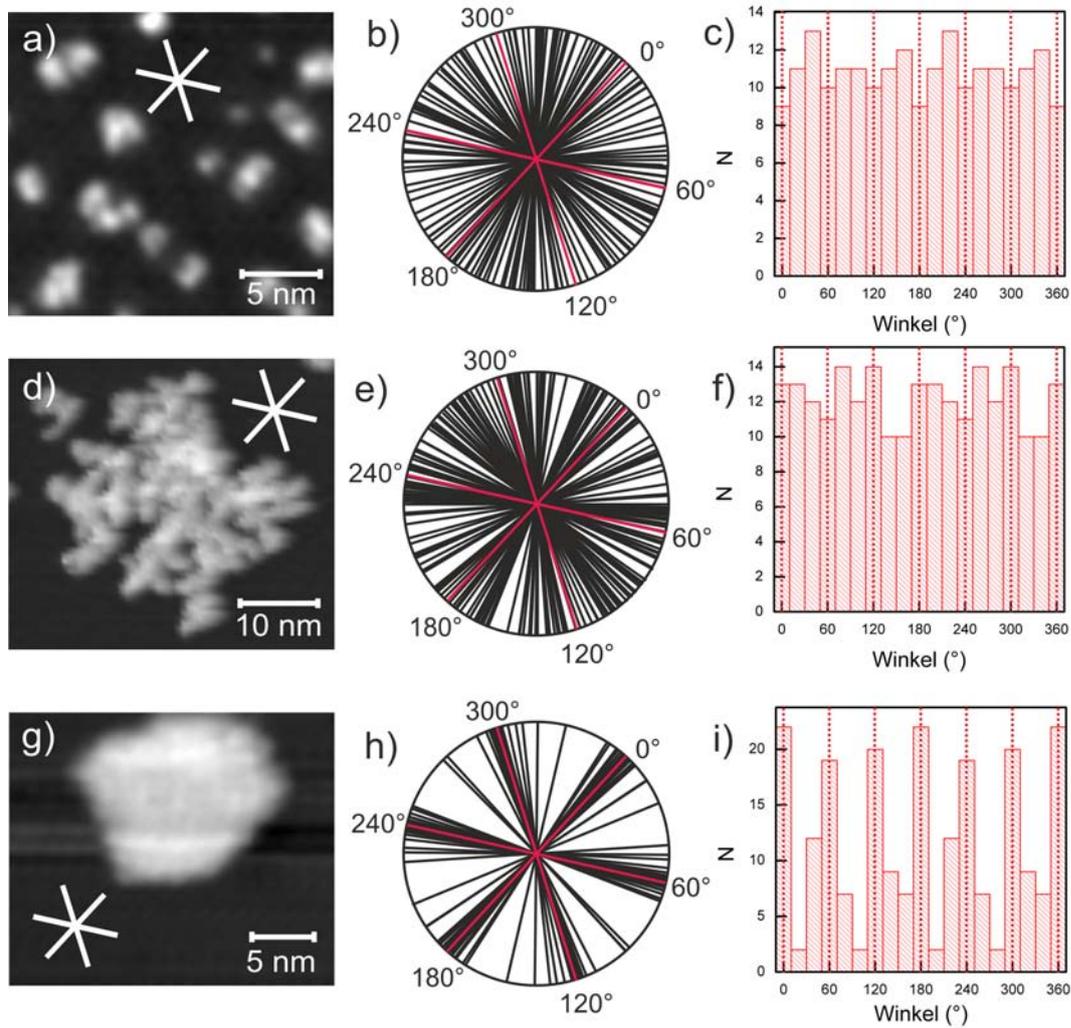


Abbildung 4.12: STM-Aufnahme, aus mehreren STM-Aufnahmen ermittelte Winkelabhängigkeit der Kanten und Winkel-Histogramm für a-c) amorphe Wassercluster ($(0,37 \pm 0,04)$ BL (500 mV, 20 pA)), d-f) verästelte Wasserinseln ($(0,47 \pm 0,04)$ BL (500 mV, 20 pA)) und g-i) kompakte Wasserinseln (500 mV, 19 pA). Die Wachstumsrichtung für jede vermessene Kante beziehungsweise Arm werden in der mittleren Spalte schwarz dargestellt, rote Linien sind die Hochsymmetrierichtungen der Ag(111) Oberfläche. Null Grad entspricht der Ausrichtung einer Kante entlang einer der Hochsymmetrierichtungen des Ag(111).

Um zu überprüfen, ob es sich bei den hier vorgestellten Wasser-Strukturen um ungeordnete amorphe Cluster handelt oder um kristalline Cluster, wird mit der in Kapitel 3.4 beschriebenen Methode überprüft, ob die Cluster eine Vorzugsrichtung auf der Ag(111)-Oberfläche besitzen. Abbildung 4.12 a,b und c zeigt das Ergebnis der Analyse der Wachstumsrichtung für die Cluster. Aus der ermittelten Winkelabhängigkeit der Kanten und den Histogrammen wird ersichtlich, dass die Cluster keine Wachstumsvorzugsrichtung zeigen. Die Kanten dieser Wassercluster sind entlang aller Richtungen zufällig verteilt. Daraus lässt sich schließen, dass die in Fall 1 entstandenen Cluster amorph, also ohne Fernordnung, sind. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen auf Cu(111) und Ag(111) bei 17 K [15]. Aufgrund ihrer amorphen Struktur und ihrer geringen Fläche werden die in Fall 1 hergestellten Cluster im Weiteren als amorphe Wassercluster bezeichnet (siehe Kapitel 4.1 für die hier verwendete Definition von Clustern und Inseln).

Im Fall 2 bilden sich verästelte Inseln mit stark verzweigten Armen in unterschiedlichen Richtungen (Abbildung 4.11d und e). Die Inseln besitzen bei einer Oberflächenbedeckung von $(0,47 \pm 0,04)$ BL stark variierende HWB von $(4 \pm 0,3)$ nm bis (34 ± 2) nm. Ihre Arme haben bei dieser Bedeckung eine maximale Länge von $(17 \text{ nm} \pm 1,2)$ nm und HWB zwischen $(1,8 \pm 0,1)$ nm und $(3,4 \pm 0,2)$ nm. Die Inseln besitzen zum Teil hohe Halbwertsbreiten, was sich jedoch nicht in der Inselfläche widerspiegelt. Der Großteil der Inseln haben eine Fläche von kleiner 200 nm^2 . Nur wenige Inseln erreichen die maximalen Flächen von bis zu 1000 nm^2 . Ursache ist die weite Verästelung der Inseln. Die Wasserinseln in Fall 2 sind im Vergleich zu den geordneten Clustern aus Kapitel 4.3.1 und den amorphen Clustern in Fall 1 (Abbildung 4.11a und b) deutlich größer. Bei einer Depositionstemperatur von 120 K ist davon auszugehen, dass neben Monomeren, Dimeren, Trimeren und Hexameren, die bereits bei Temperaturen unter 20 K mobil sind (siehe Kapitel 4.3.1), auch größere Cluster diffundieren und koaleszieren können. Auch die Armbreite und Armlänge ist größer als die in Kapitel 4.3.1 diskutierten Monomere bis Hexamere. Es kann ausgeschlossen werden, dass die Arme beispielsweise aus einer strengen Anordnung von Hexameren oder anderen geordneten Clustern bestehen, wie es beispielsweise bei den 1D Pentagon-Ketten auf Cu(110) der Fall ist [113]. Die Zusammensetzung der Arme besteht vielmehr aus kleinen geordneten und größeren ungeordneten Cluster. Die Analyse der Orientierung der Arme der verästelten Wasserinseln (Abbildungen 4.12d-f) soll Aufschluss darüber geben, ob es sich um fraktale oder dendritische

Strukturen handelt (siehe Kapitel 4.2.0.3). Die Arme der verästelten Inseln zeigen wie die amorphen Cluster aus Fall 1 keine Vorzugsrichtung beim Wachstum. Das bedeutet, dass diese Inseln fraktal sind. Fraktale Metallinseln wurden auch bei homogenem und heterogenem Metallwachstum, beispielsweise von Pt/Pt(111) [45], Ag/Pt(111) [127], Au/Ru(0001) [128] und Au/Graphit [129] beschrieben. Auf die fraktalen Inseln wird detaillierter im Kapitel 4.3.2.6 eingegangen. Die Strukturen in Fall 2 werden aufgrund ihrer ungeordneten Struktur und da sie deutlich größer als die Wassercluster in Fall 1 sind, als amorphe Wasserinseln oder als verästelte Wasserinseln bezeichnet.

Abbildung 4.11g und h zeigen Wasserinseln bei einer Oberflächenbedeckung von $(0,4 \pm 0,04)$ BL, die wie in Fall 2 bei 120 K aufgedampft und danach bei 120 K für 20 Minuten ausgeheilt wurden. Durch das Ausheilen besitzen die Inseln eine kompakte Form mit erhöhten Bereichen. Die minimale HWB ist $(6,4 \text{ nm} \pm 0,4)$ nm und die maximale HBW ist $(12,8 \pm 0,7)$ nm. Die Wasserinseln besitzen eine maximale Fläche von $(150 \pm 25) \text{ nm}^2$. Die mittlere Fläche liegt bei $(58 \pm 15) \text{ nm}^2$. Bei vergleichbarer Bedeckung ist damit deutlich weniger Substratoberfläche bedeckt als in Fall 2, was entweder durch ein Höhenwachstum (siehe folgendes Kapitel) und/oder eine kompaktere Struktur der Inseln erklärbar ist. Im Gegensatz zu den fraktalen Inseln zeigt die Inselgrößenverteilung (Abbildung 4.11i) hier eine Verteilung wie nach Venables' Theorie. Nun wird durch eine Analyse der Vorzugsrichtung untersucht, ob diese Inseln eine amorphe oder kompakte Struktur besitzen (Abbildung 4.12g-i). Im Gegensatz zu den Nanoclustern (Fall 1) und den verästelten Wasserinseln (Fall 2) zeigen die Kanten der ausgeheilten Strukturen eine Vorzugsrichtung entlang der Ag(111)-Symmetrie in $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[100]$ und $[010]$ Richtung. Eine ähnliche Ausrichtung der Inselnform entlang der Symmetrie einer Oberfläche wurde nach dem Ausheilen auch auf Cu(111) und Pt(111) gefunden (vergleiche Abbildung 4.9c und 4.7h) [130]. Bei Pt(111) resultiert die Ausbildung der trigonalen beziehungsweise hexagonalen Inselnform aus der stabilen Anordnung der Wassermoleküle im thermodynamischen Gleichgewicht. Das gerichtete Wachstum erfolgt dort jedoch auf einer doppelten beziehungsweise einfachen Wasser-Bilage, sodass die Wechselwirkung zwischen Cu(111) und Pt(111)-Oberfläche und den Wasserinseln gering ist. Zusätzlich wurden beim Ausheilen deutlich höhere Temperaturen verwendet, so dass diese Ergebnisse nicht mit den hier gefundenen Wasserinseln auf Ag(111) vergleichbar sind.

Auch Metallinseln bilden Vorzugsrichtungen nach dem Ausheilen aus (Abbildung 4.1c-f

und Abbildung 4.3) [45, 123, 124, 127]. Die Metallinseln liegen allerdings meist nur in einer zweidimensionalen Lage vor, wogegen die Wasserinseln dreidimensional sind (siehe folgendes Kapitel). In Analogie zu den Befunden auf Cu(111) und aufgrund der Richtungsabhängigkeit der geraden Inselkanten von der Ag(111)-Oberfläche davon ausgegangen, dass die hier gezeigten kompakten Inseln kristallin oder teilweise kristallin sind. Die ausgeheilten Strukturen in Fall 3 werden aufgrund ihrer kristallinen und kompakten Struktur als kompakte Wasserinseln oder als kompakte Nanoinseln bezeichnet.

In diesem Kapitel wurden drei Präparationen von Wasser auf Ag(111) vorgestellt. Es bilden sich in allen drei Fällen Cluster beziehungsweise Inseln aus, die eine sehr unterschiedliche Form besitzen. Sie werden im weiteren Verlauf als amorphe Wassercluster, amorphe verästelte Nanoinseln und kompakte Nanoinseln bezeichnet. Letzere ordnen sich entlang der Ag(111) Symmetrie aus.

4.3.2.2 Scheinbare Höhe

Nachdem im vorherigen Kapitel die Wassercluster und -Inseln auf ihre Halbwertsbreite, Wachstumsrichtung und Fläche untersucht wurden soll nun zur weiteren Charakterisierung der Inseln die Höhe untersucht werden. Im Falle von Isolatoren sind mit dem STM allerdings keine geometrischen Höhen messbar, sondern man spricht von scheinbaren Höhen. Diese scheinbare Höhe der Inseln bei unterschiedlichen Bedeckungen kann darüber Aufschluss geben, in welchen Rahmen ein Massentransport in höhere Lagen der Inseln stattfindet, oder ob es sogar eine maximale „magische“ Höhe gibt, die die Inseln nicht überschreiten.

Abbildung 4.13 zeigt STM-Bilder und zugehörige Höhenprofile der amorphen Nanocluster (linke Spalte), der verästelten Nanoinseln (mittlere Spalte), und der kompakten Nanoinseln (rechte Spalte) für jeweils eine niedrige Bedeckung (Abb. 4.13a-c), eine mittlere Bedeckung (Abb. 4.13d-f) und eine hohe Bedeckung (Abb. 4.13g-i). Alle Bilder sind bei Tunnelströmen von 14 bis 29 pA und 500 mV aufgenommen, sodass die Höhenprofile (Abb. 4.13k-m) direkt vergleichbar sind. Aus den Höhenprofilen ist direkt ersichtlich, dass unterschiedliche Höhen auftreten und die kompakten Nanocluster deutlich höher sind als die amorphen Cluster und Inseln.

Um einen qualitativen Überblick über die Höhe der Inseln zu bekommen, werden aus den in

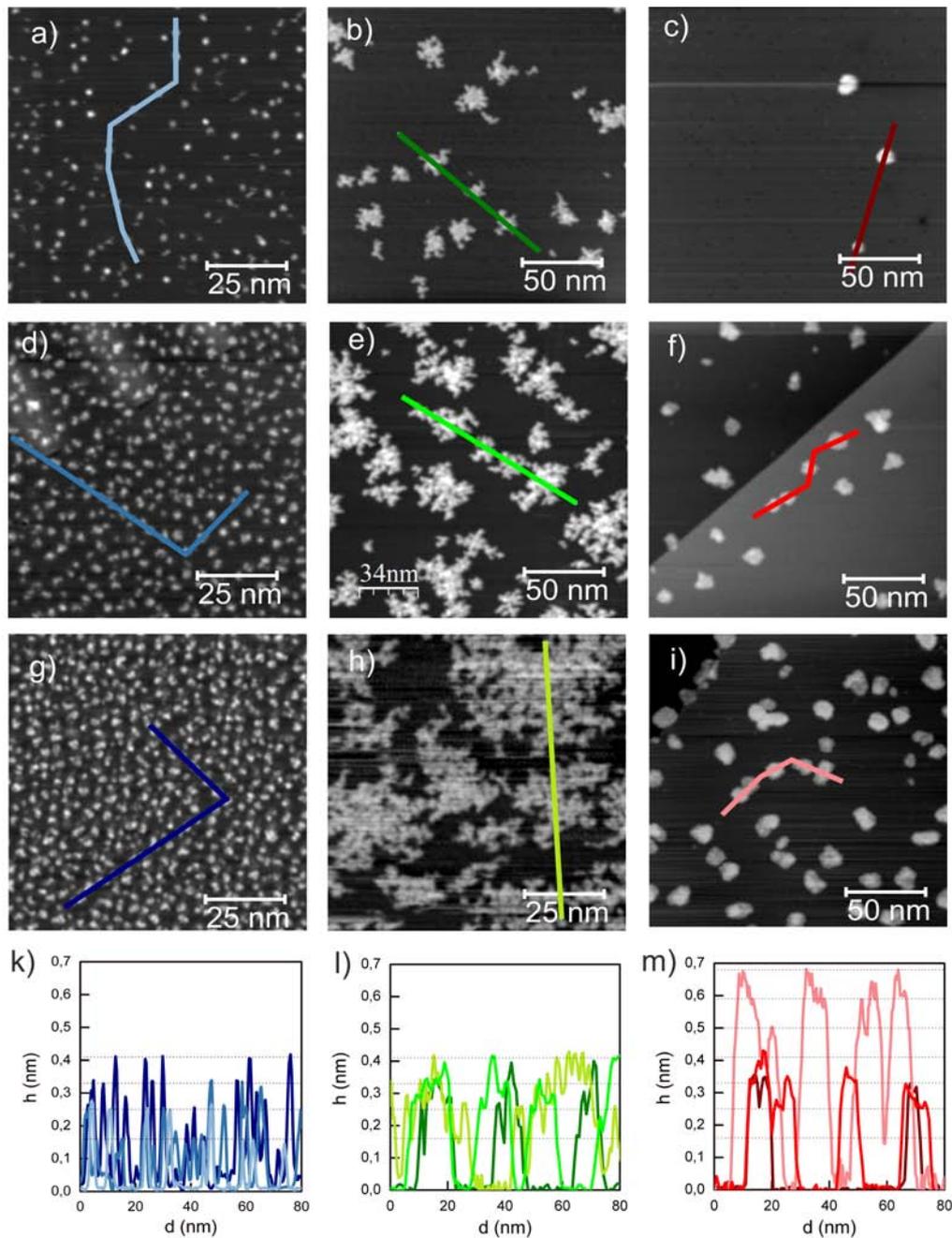


Abbildung 4.13: STM-Aufnahmen a,d,g) von amorphen Nanoclustern ($(0,08 \pm 0,01)$ BL (500 mV, 20 pA), $(0,37 \pm 0,04)$ BL (500 mV, 20 pA), $(0,69 \pm 0,06)$ BL (500 mV, 29 pA)), b,e,h) amorphen Nanoinseln ($(0,15 \pm 0,01)$ BL (500 mV, 29 pA), $(0,47 \pm 0,04)$ BL (500 mV, 20 pA), $(0,92 \pm 0,07)$ BL (500 mV, 20 pA)) und c,f,i) kompakten Nanoinseln ($(0,09 \pm 0,01)$ BL (500 mV, 20 pA), $(0,4 \pm 0,04)$ BL (500 mV, 20 pA), $(0,84 \pm 0,06)$ BL (500 mV, 14 pA)). k,l,m) Höhenprofile entlang der in den STM-Aufnahmen markierten Linien.

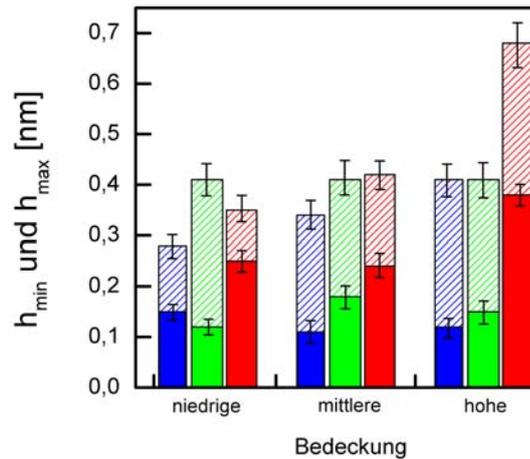


Abbildung 4.14: Zusammenfassung der minimalen und maximalen Höhe der Wasserinseln ermittelt aus den in Abbildung 4.13 gezeigten Höhenprofilen. Scanparameter 14 bis 29 pA und 500 mV. Blaue Balken beschreiben die amorphen Wassercluster, grüne Balken die verästelten Nanoinseln und rote Balken die kompakten Nanoinseln. Die minimale Inselhöhe h_{min} werden durch gefüllte Balken dargestellt. Die maximale Höhe der Inseln h_{max} durch gestrichelte Balken. Niedrige Bedeckung entspricht einem Bereich von $0,08 \pm 0,01$ BL bis $0,15 \pm 0,01$, Mittlere Bedeckung einem Bereich von $0,37 \pm 0,04$ BL bis $0,47 \pm 0,04$. Hohe Bedeckung entspricht einem Bereich von $0,69 \pm 0,06$ BL bis $0,92 \pm 0,07$.

Abbildung 4.13k-m gezeigten Höhenprofilen die minimalen und maximalen Höhen ermittelt und in Abbildung 4.14 zusammengefasst. Bei niedrigen Bedeckungen besitzen die amorphen Cluster eine scheinbare Höhe zwischen ($0,15 \pm 0,04$) nm und ($0,28 \pm 0,04$) nm (hellblaue Line in Abbildung 4.13a und k, blau in Abbildung 4.14). Mit Erhöhung der Bedeckung steigt die maximale Clusterhöhe auf ($0,34 \pm 0,04$) nm (blaue Line in Abbildung 4.13d und k, blau in Abbildung 4.14) und bei hohen Bedeckungen auf maximal ($0,41 \pm 0,04$) nm (dunkelblaue Line in Abbildung 4.13g und k, blau in Abbildung 4.14) bei annähernd gleichbleibender minimaler Höhe.

Die verästelten Nanoinseln besitzen bei niedrigen, mittleren und hohen Bedeckungen minimale Höhen von ($0,12 \pm 0,04$) nm, ($0,18 \pm 0,04$) nm und ($0,15 \pm 0,04$) nm und maximale Höhen von ($0,41 \pm 0,04$) nm (mittlere Spalte in Abbildung 4.13 und grün in Abbildung 4.14). Im Gegensatz zu den amorphen Nanoclustern finden sich bei den amorphen Nanoinseln bereits bei niedrigen Bedeckungen Inseln mit Höhen bis zu ($0,41 \pm 0,04$) nm. Bei höheren Bedeckungen bis ($0,92 \pm 0,07$) BL steigt die maximale Höhe nicht weiter an. Die verästelten Nanoinseln zeigen in Bezug auf die minimale und maximale Inselhöhe ein von der Bedeckung

unabhängiges Verhalten. Die Inseln wachsen vor allem bei niedrigen Bedeckungen also schon höher als die Cluster, scheinen aber eine magische Höhe von $(0,41 \pm 0,04)$ nm zu besitzen, über die sie nicht wachsen können. Gemeinsam haben beide Strukturen, dass der Stofftransport eine Höhe von $0,41 \pm 0,04$ nicht übersteigt. Die geringere Höhe der amorphen Cluster bei niedrigeren Bedeckungen kann aus der geringen Depositionstemperatur von 17 K resultieren. Bei dieser Temperatur erfolgt wenig Massentransport sowohl von der Substratoberfläche an und auf die Wassercluster als auch von tieferliegenden Bereichen in höhere Wasserlagen. Eine Erhöhung der Inseln erfolgt nur durch direkt auf die Insel auftreffende Moleküle während des Nachdeponierens. Bei den amorphen Nanoinseln diffundieren aufgrund der höheren Depositionstemperatur von 120 K Moleküle von der Substratoberfläche auf die Wasserinseloberfläche. Auch von tieferliegenden Inselbereichen diffundieren Moleküle vermehrt in höhere Lagen. Die sehr unregelmäßigen Höhenprofile zeigen (siehe Abbildung 4.13l), dass aber wenig Umordnung der Wassermoleküle innerhalb der Lagen erfolgt. Die magische Höhe von $0,41 \pm 0,04$ könnte auf die geringe Breite der Arme der verästelten Inseln zurückzuführen sein. Es wäre denkbar, dass ungeordnete Wasserstrukturen mit Armbreiten zwischen $(1,8 \pm 0,1)$ nm und $(3,4 \pm 0,1)$ nm nicht höher wachsen können.

Bei den ausgeheilten kompakten Strukturen hingegen ist die geringste Höhe bei niedrigen Bedeckungen mit $(0,25 \pm 0,01)$ nm bereits mehr als 0,1 nm höher als bei den Strukturen in Fall 1 und 2 (Abbildung 4.14). Auch bei hohen Bedeckungen liegen die Inselhöhen mit $(0,38 \pm 0,01)$ nm bis $(0,68 \pm 0,01)$ nm deutlich höher als bei den amorphen Strukturen mit vergleichbarer Bedeckung. Durch das Ausheilen erreichen die kristallinen Inseln auch Höhen über der magischen Höhe der amorphen Inseln. Dies ist auch zu erwarten, da die Wasserinseln beim Ausheilen mehr Energie erhalten, um eine gegenüber der verästelten Anordnung thermodynamisch stabilere Form zu erreichen, in der die Wassermoleküle die Anzahl ihrer Bindungspartner erhöhen können. Diese Struktur ist zwar noch kinetisch limitiert aber schon näher am thermodynamischen Gleichgewicht. Es ist zu erwarten, dass sich bei weiterer Erhöhung der Ausheiltemperatur bei Ausbildung des thermodynamischen Gleichgewichts ähnlich wie auf Cu(111) pyramidale Inseln bilden [57, 122]. Dazu gehört neben der Umordnung der Wassermoleküle auch der Massentransport von der Substratoberfläche und innerhalb der Wasserinseln in höhere Lagen.

Dreidimensional multilagig wachsende Metallinseln sind unter dem Begriff *wedding cakes*

bekannt [45]. Allerdings unterliegt dieses dreidimensionale Wachstum einem völlig anderen Prozess, der Ehrlich-Schwoebel-Barriere (ES-Barriere), die die auf der Insel auftreffenden Atome durch kinetische Limitierung am Inselrand daran hindert von der Insel nach unten zu diffundieren. Die Wassermoleküle hingegen bestreben den Aufbau eines Wasserstoffbrücken-netzwerkes, sodass Wassermoleküle von der Substratoberfläche auf die Wasserinseln wandern. Zudem ist die Temperatur im Experiment so hoch gewählt, dass mögliche Barrieren überwunden werden sollten. Ob auf den Wasserinseln auch eine Barriere vorliegt können die Messungen nicht zeigen.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die amorphen und kompakten Wasserstrukturen dreidimensional wachsen. Da bei den geringen Präparationstemperaturen der amorphen Cluster kein Massetransport in höhere Lagen stattfindet, erfolgt ein Höhenwachstum der amorphen Wassercluster nur durch auf die Inseln treffende Moleküle beim Nachdeponieren. Die verästelten Nanoinseln zeigen jedoch einen Massentransport in höhere Lagen und eine von der Bedeckung unabhängige maximale Höhe von $(0,41 \pm 0,04)$ nm. Diese Höhe kann durch die schmalen Arme der amorphen Inseln nicht überschritten werden. Durch das Ausheilen der amorphen Struktur entstehen nicht nur kompaktere Inseln, sondern auch Inseln, die aufgrund des Massetransportes in höhere Lagen deutlich höher sind als es den amorphen Inseln möglich ist.

4.3.2.3 Lagenmodell D₂O auf Ag(111) anhand kompakter Strukturen

Im Folgenden wird untersucht, ob die Wasserstrukturen diskrete Höhen besitzen, die Wasserlagen zugeordnet werden können. Daraus lässt sich dann ersehen, welche Lagen bei den verschiedenen Fällen und Bedeckungen vorliegen, und zum Beispiel bei welcher Lage die im letzten Kapitel gefundene magische Höhe der amorphen Wasserinseln liegt. Die Höhe der einzelnen Lagen kann anschließend mit auf Cu(111) ermittelten Wasser-Lagen verglichen werden.

Aus diesem Grund werden Grauwertpixelhistogramme (Pixelhistogramme) der STM-Bilder erstellt und diese auf diskrete Maxima untersucht. Abbildung 4.15 zeigt STM Aufnahmen (erste und zweite Zeile), sowie zugehörige Höhenprofile (mittlere Zeile) und Pixelhistogramme (untere Zeile) für jeweils amorphe Nanocluster (linke Spalte), verästelte Nanoinseln (mittlere

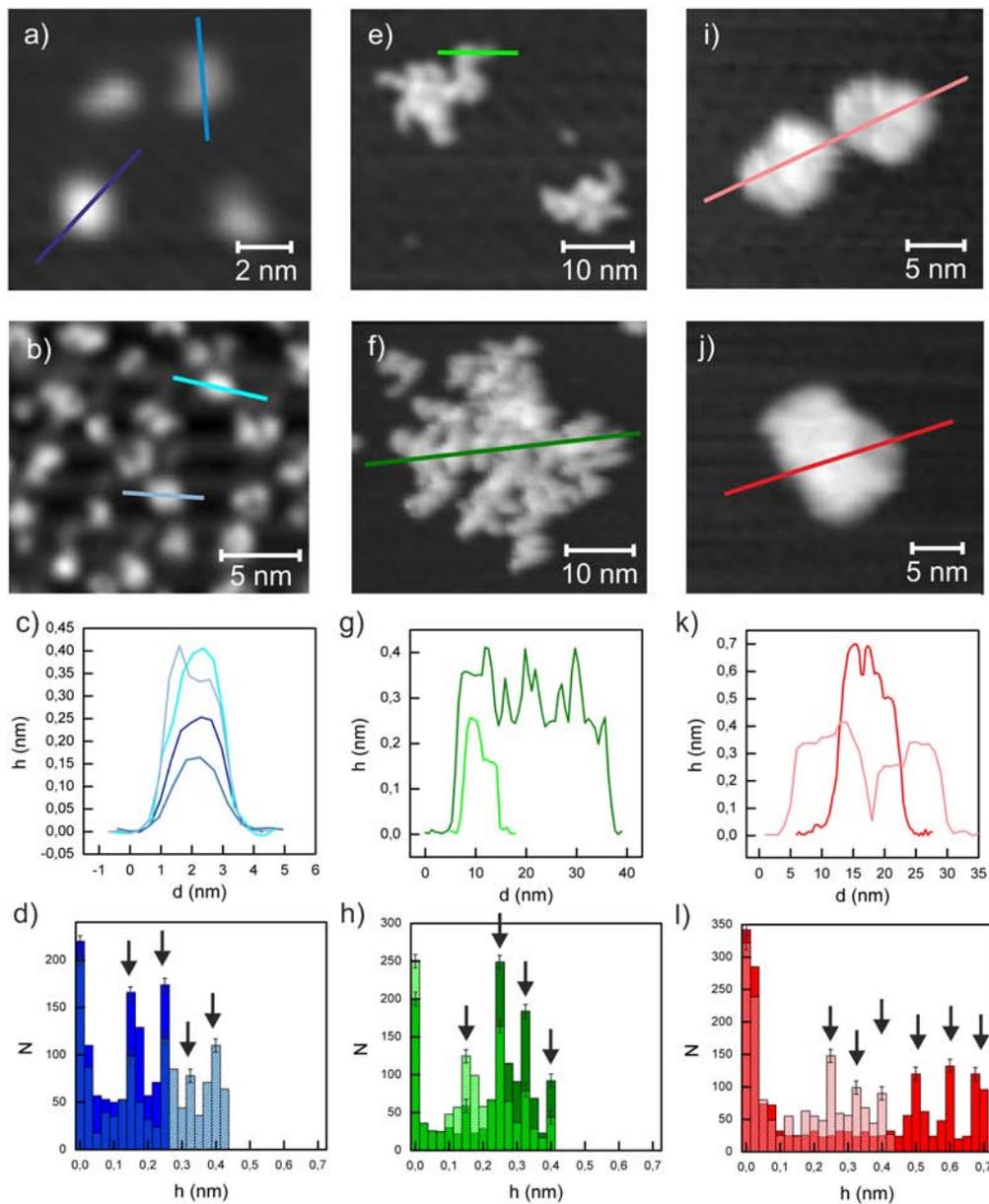


Abbildung 4.15: STM Aufnahmen von a,b) amorphen Wasserclustern ($0,08 \pm 0,01$) BL (500 mV, 20 pA) und ($0,69 \pm 0,06$) BL (500 mV, 29 pA)), e,f) amorphen Wasserinseln ($0,15 \pm 0,01$) BL (500 mV, 29 pA) und ($0,47 \pm 0,04$) BL (500 mV, 20 pA) und i,j) kompakten Wasserinseln ($0,4 \pm 0,04$) BL (500 mV, 20 pA) und ($0,84 \pm 0,06$) BL (500 mV, 14 pA). c,g,k) Höhenprofile entlang der in den STM-Aufnahmen gezeigten Linien und d,h,l) aus den STM-Aufnahmen ermittelte Höhenhistogramme.

Spalte) und kompakte Wasserinseln (rechte Spalte, Abbildung 4.15c,f,i).



Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der scheinbaren Höhen der aus den Höhenhistogrammen ermittelten Lagen für D₂O auf Ag(111). Die orangefarbenen Lagen markieren die gefundenen Lagen bei amorphen Wasserclustern und -inseln. Rechts: scheinbare Höhendifferenz zwischen den einzelnen Lagen.

BL	scheinbare Höhe [nm]	geom. Höhe [nm]	geom. Höhe der Lage [nm]
1	0,16 ± 0,03	0,31	0,31
2	0,25 ± 0,03	0,68	0,37
3	0,33 ± 0,03	1,05	0,37
4	0,41 ± 0,03	1,42	0,37
5	0,50 ± 0,03	1,79	0,37
6	0,59 ± 0,03	2,16	0,37
7	0,68 ± 0,03	2,53	0,37

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der scheinbaren Höhe und der geometrischen Höhe der aus den Höhenhistogrammen ermittelten Lagen für D₂O auf Ag(111). Die geometrischen Höhen sind aus [131] entnommen.

Die aus den Höhenhistogrammen ermittelten diskreten Maxima in den Profilen der scheinbaren Höhen werden in Abbildung 4.16 schematisch dargestellt und in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Das erste diskrete Maximum der amorphen Nanocluster und der verästelten Nanoinseln liegt jeweils bei $(0,16 \pm 0,02)$ nm beziehungsweise $(0,15 \pm 0,02)$ nm. Daraus ergibt sich ein Mittelwert von $(0,16 \pm 0,03)$ nm. Diese erste Lage wird bei den kompakten Inseln nicht gefunden. Für alle drei Fälle finden sich zweite, dritte und vierte diskrete Maxima deren Mittelwerte bei $(0,25 \pm 0,03)$ nm, $(0,33 \pm 0,03)$ nm und $(0,41 \pm 0,03)$ nm liegen, die den Lagen zwei bis vier zugeordnet werden. Bei den kompakten Nanoinseln findet sich zusätzlich ein fünftes Maximum bei $(0,5 \pm 0,03)$ nm, ein sechstes Maximum bei $(0,59 \pm 0,03)$ nm und ein siebtes Maximum bei $(0,69 \pm 0,03)$ nm, entsprechend der Lagen fünf bis sieben. Daraus wird ersichtlich, dass die magische Höhe der amorphen Strukturen die 4. Lage ist. Eine

weitere Erhöhung der Bedeckung führt nicht zu der Ausbildung weiterer Lagen, sondern zum Zusammenwachsen der Cluster und Inseln. Die bei den ausgeheilten kompakten Wasserinseln gefundene 7. Lage ist vermutlich nicht die maximal mögliche Lage. Jedoch wurden im Rahmen dieser Arbeit keine höheren Bedeckungen untersucht, mit denen höhere Lagen identifiziert werden könnten.

Betrachtet man die Differenz der scheinbaren Höhen zwischen den einzelnen Lagen, so ist es bemerkenswert, dass die erste Lage mit $(0,16 \pm 0,03)$ doppelt so hoch abgebildet wird wie alle weiteren Lagen mit $(0,8 \pm 0,03)$ bis $(0,9 \pm 0,03)$ und, dass die scheinbare Höhe der einzelnen Lagen ab der 2. Lage konstant ist. Dies ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen auf Cu(111) [28, 122]. Da die erste bzw. alle weiteren Lagen von kristallinem Eis eine geometrischen Höhe von 0,31 nm bzw. 0,37 nm besitzen [131], erscheint die scheinbare Höhe nur ein Viertel so hoch wie die geometrische Höhe. Weil sieben Lagen der kompakten Nanoinseln eine geometrische Höhe von bis zu 2,5 nm besitzen und ihre scheinbare Höhe nur $(0,68 \pm 0,03)$ nm beträgt, ist bei Untersuchungen mit dem STM darauf zu achten, dass die Tunnelspitze weit genug von der Probenoberfläche entfernt ist, beispielsweise durch kleine Tunnelströme. Ansonsten kann es zu Modifikationen des Eisfilmes durch die Tunnelspitze kommen.

Auf Cu(111) sind ebenfalls diskrete Höhen bei amorphen und kompakten Wasser-Strukturen ermittelt worden [122]. Für amorphe Strukturen finden sich Maxima bei 0,15 nm, 0,2 nm und 0,25 nm. Es fällt auf, dass sich die Höhe von 0,2 nm auf Ag(111) nicht vorkommt. Diese Höhe wird auf dem Cu(111) einer Art Zwischenlage zugewiesen, die auf Ag(111) nicht vorhanden ist. Die scheinbaren Höhen von Cu(111) bei 0,15 und 0,25 stimmen im Rahmen des Fehlers mit den auf Ag(111) ermittelten Höhen für die erste und zweite Lage der amorphen Strukturen überein. Insgesamt werden auf Cu(111) amorphe Strukturen beobachtet, die bis zu 6 BL hoch wachsen. Durch Ausheilen von amorphen Wasserstrukturen bei 149 K entstehen auf Cu(111) kristalline Wasserinseln mit einer maximalen Höhe von 7 - 8 BL [122], vergleichbar zu den in dieser Arbeit gefundenen maximalen Lagenhöhen der Wasserstrukturen auf Ag(111). Da beide Oberflächen nicht benetzend sind und somit auf ihnen die Wasser-Wasser-Bindungen dominieren, ist eine Ausbildung von gleichen Lagenhöhen zu erwarten.

In diesem Abschnitt konnten den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wasserclustern und Inseln definierte Lagenhöhen zugeordnet werden, unabhängig davon ob die Strukturen amorph oder kristallin vorliegen. Die gefundene magische Höhe der amorphen Wassercluster

und -Inseln entspricht der 4. Lage. Die 7. Lage ist die höchste Lage, die bei den kompakten Inseln gefunden werden konnte, wogegen die erste Lage bei den kompakten Inseln nicht gefunden werden konnte. Bemerkenswert ist, dass ab der 2. Bilage die Differenz der scheinbare Höhe der Lagen nahezu konstant ist.

4.3.2.4 Inseldichte

Nachdem die Wasserstrukturen auf Struktur, Vorzugsrichtung und Lagenhöhen untersucht wurden, soll nun das Wachstum beziehungsweise der Umformungsprozess durch Ausheilen der Wasserstrukturen beschrieben werden. Dazu werden aus STM-Aufnahmen der gleichen Präparationsreihe bei verschiedenen Bedeckungen die Inseldichten bestimmt, analysiert und in verschiedene Phasen eingeteilt. Bei den amorphen Clustern und Inseln gibt die Inseldichte in Abhängigkeit von der Bedeckung und das Auftreten verschiedener Phasen, wie z.B Nukleations-, Wachstums- und Koaleszenzphase, Aufschluss über die Wachstumsmechanismen und wie sie zu einer geschlossenen Lage zusammenwachsen. Hier wird zunächst untersucht, welche Phasen auftreten und in welchem Zusammenhang die Inseldichte mit der Erhöhung der Bedeckung steht. Danach werden diese mit den bekannten Theorien von Venables [48] beziehungsweise Amar et al [47] (Kapitel 4.2.0.3) verglichen. Anschließend wird die Inseldichte der kompakten Inseln, die durch Ausheilen aus verästelten Wasserinseln entstanden sind, in Abhängigkeit von der Bedeckung betrachtet. Es wird ermittelt, ob es sich um Oswald Reifung, Smoluchowski Reifung oder eine andere Art der Umformung handelt.

amorphe Nanocluster Abbildung 4.17a-c zeigt STM-Bilder von amorphen Wasserclustern auf Ag(111), die bei 17 K und mit einer Aufdampftrate von $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ BL/s für 1 min (Abbildung 4.17a), 5 min (Abbildung 4.17b) und 10 min (Abbildung 4.17c) deponiert wurden. Die Abhängigkeit der Inseldichte von der Oberflächenbedeckung ist in Abbildung 4.17d für zwei verschiedene Aufdampfraten (schwarz: $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ BL/s, rot: $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ BL/s) dargestellt. Eine erste Phase, in der mit zunehmender Bedeckung die Inseldichte ansteigt, lässt sich unabhängig von der Aufdampftrate dem Bereich bis $(0,44 \pm 0,03)$ BL zuordnen. Sie erreicht bei $(0,44 \pm 0,03)$ BL mit einer Inseldichte von $0,11 \pm 0,01$ Inseln/nm² bei einer Aufdampftrate von $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ BL/s beziehungsweise $(0,06 \pm 0,01)$ Inseln/nm² bei einer Aufdampftrate von $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ BL/s ihren Sättigungspunkt (Abbildung 4.17d). Nach

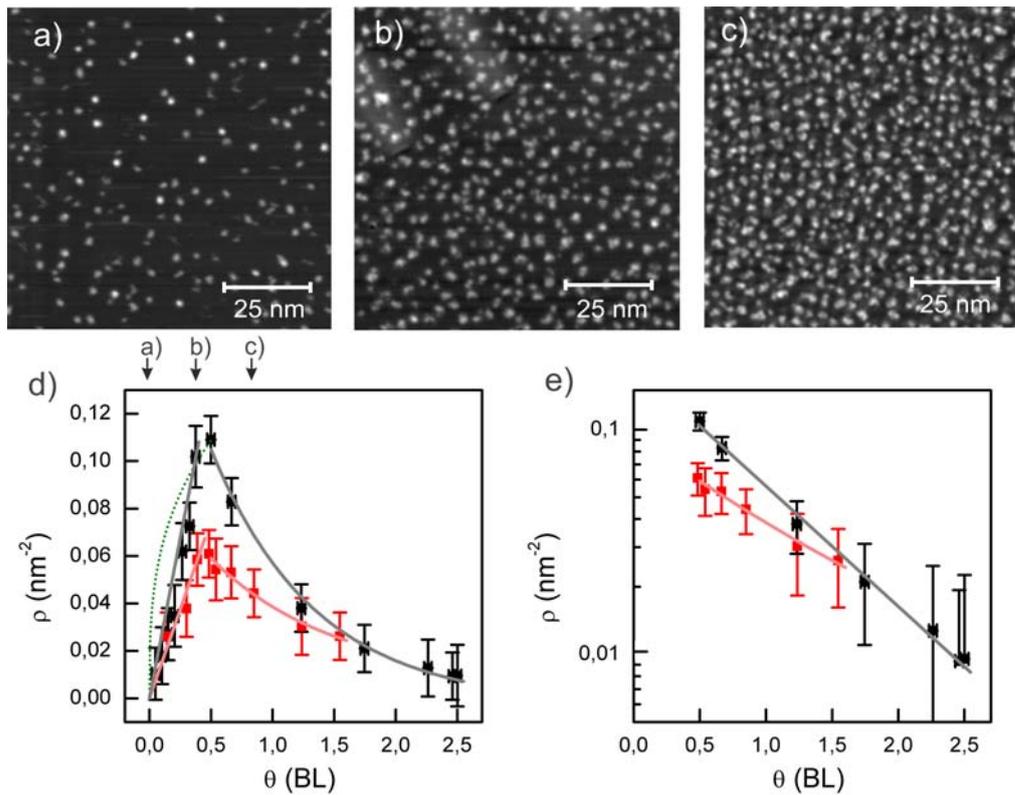


Abbildung 4.17: a-d) STM Aufnahmen von amorphen Nanocluster bei einer Bedeckung von a) $(0,08 \pm 0,03)$ BL (500 mV, 20 pA), b) $(0,37 \pm 0,03)$ BL (500 mV, 20 pA) und c) $(0,69 \pm 0,03)$ BL (500 mV, 29 pA). d) Auftragung Inseldichte gegen Bedeckung in BL und e) halb-logarithmische Auftragung des abfallenden Bereichs. Schwarze Rechtecke gehören zur Messreihe mit einer Aufdampftrate von $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ BL/s und rote Kreise zur Messreihe mit einer Aufdampftrate von $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ BL/s. Der graue Fit des ansteigenden Bereichs hat die Gleichung $y = 0,27 \pm 0,03 \cdot x$. Der abfallende Bereich ergibt in halb-logarithmischer Darstellung eine Gerade mit der Steigung $-0,52 \pm 0,04$. Der rosa Fit im ansteigender Bereich hat die Gleichung $y = 0,15 \pm 0,03 \cdot x$. Der abfallende Bereich ergibt in halb-logarithmischer Darstellung eine Gerade mit der Steigung $-0,35 \pm 0,05$. Grün gepunkteter Fit nach Venables mit Steigung $x^{1/3}$.

Erreichen des Sättigungspunkts fällt die Inseldichte in einer zweiten Phase wieder ab.

Im Folgenden soll ermittelt werden, welcher Art die Kurvenverläufe dieser zwei Phasen sind und ob sie gegebenenfalls mit denen aus der Theorie von Venables (siehe Kapitel 4.2.0.3) vergleichbar sind. Die erste Phase lässt sich der Nukleationsphase zuordnen, da sich dort mit zunehmender Bedeckung neue Wassercluster bilden (vergleiche Abbildung 4.17a und b). In der klassischen Nukleationstheorie nach Venables wächst die Inseldichte in der Nukleationsphase mit $\theta^{1/3}$ [132] (siehe Kapitel 4.2.0.3). Ein solcher Verlauf in der Nukleationsphase ist in

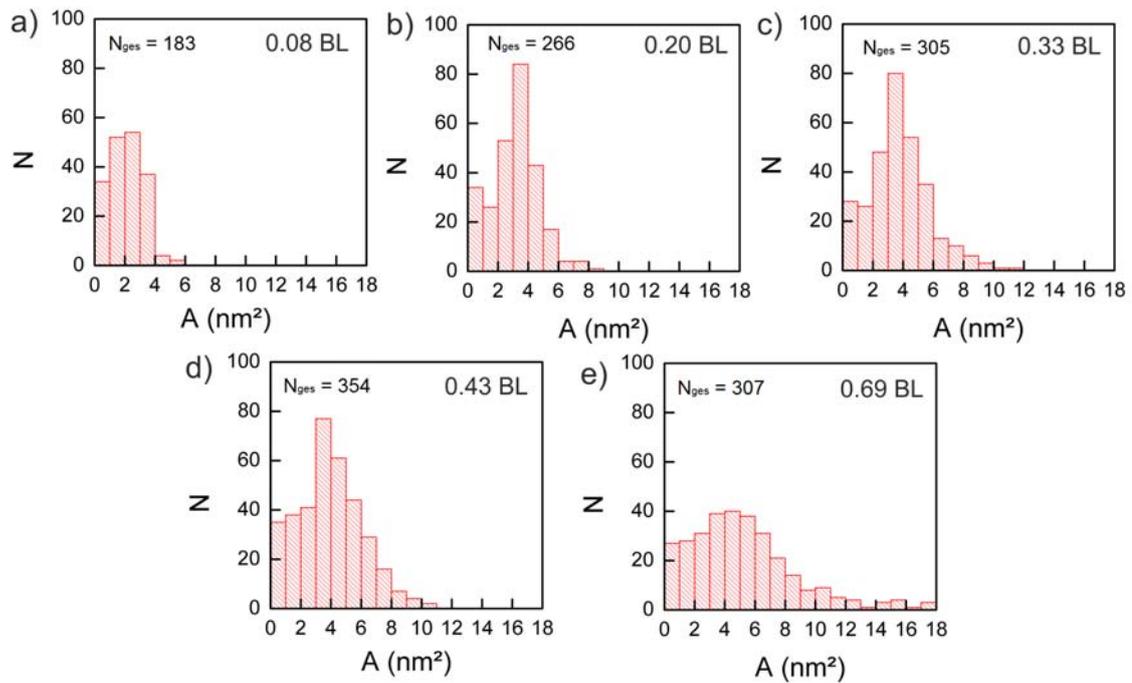


Abbildung 4.18: Flächenhistogramme von amorphen Wasserclustern bei a) 0,08 BL, b) 0,20 BL, c) 0,33 BL, d) 0,37 BL und e) 0,69 BL. N_{ges} ist die Summe der im Histogramm dargestellten Clusteranzahl.

Abbildung 4.17d mit einer grün gepunkteten Linie eingezeichnet. In der Nukleationsphase der amorphen Wassercluster steigt die Inseldichte bei beiden Aufdampfpraten aber linear mit der Bedeckung an (Abbildung 4.17d) und ist im Vergleich zur Nukleationsphase bei Venables erst bei höheren Bedeckungen abgeschlossen. Eine Nukleationsphase bis zu $(0,44 \pm 0,03)$ BL würde aber bedeuten, dass kein Wachstum der Cluster bis ca. eine halbe Bilage stattfinden würde. Um eine genauere Aussage über das Wachstum der amorphen Cluster zu machen sind in Abbildung 4.18 Flächenhistogramme bei verschiedenen Bedeckungen gezeigt. Bei sehr niedrigen Bedeckungen von 0,08 BL sind nur sehr kleine Cluster vorhanden (Abbildung 4.18a). Zwischen 0,08 und 0,43 BL nehmen die Wassercluster sowohl in der Anzahl als auch in ihrer Größe zu (Abbildung 4.18b-d). In der ersten Phase findet somit sowohl Nukleation als auch Wachstum statt. Daraus wird deutlich, dass die erste Phase nicht mit der Nukleationsphase nach Venables übereinstimmt. Auch in der Theorie von Amar et al sind keine Phasen bestimmt worden, die einen solchen linearen Verlauf zeigen. Desweiteren wird bei den amorphen Wasserclustern, anders als in den Theorien, keine Wachstumsphase gefunden, in

der bei konstanter Inseldichte die Inseln größer werden. Die Nukleationsphase dieser Cluster unterliegt demnach anderen Wachstumsmechanismen, die nicht mit der klassischen Theorie nach Venables und Amar et al erklärt werden können. Im Weiteren wird nun diskutiert, welche Faktoren einen von dieser Theorie abweichenden Wachstumsmechanismus hervorrufen können. Zum Einen betrachtet Venables in seiner Theorie ausschließlich das Wachstum von kompakten Inseln, die einige hundert oder tausend Atome umfassen, im Gegensatz zu den aus wenigen Molekülen bestehenden Wasserclustern. Auch bei den weniger kompakten Inseln bei Amar et al handelt es sich um deutlich größere Inselstrukturen. Zum Anderen handelt es sich bei Wasser um ein polares Molekül, welches durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu anderen Wassermolekülen und die Bindung zur Ag(111) Oberfläche einen anderen Bindungscharakter hat, als die von Venables und Amar et al betrachteten Atome.

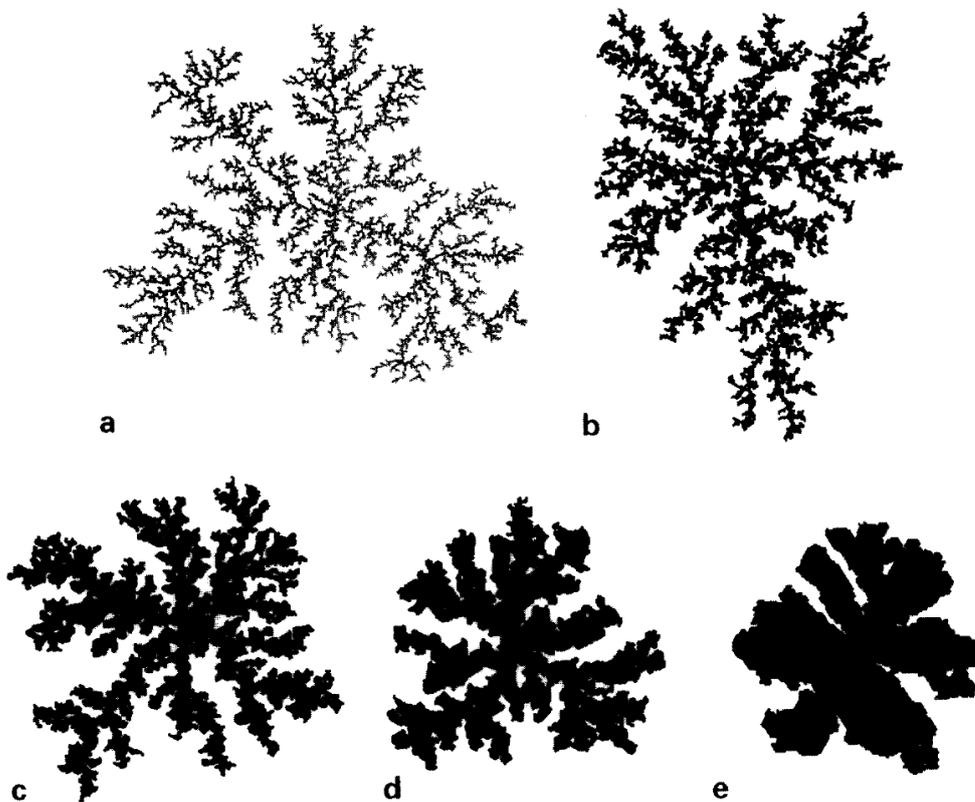


Abbildung 4.19: DLA Simulationen mit einem Haftkoeffizienten s von a) $s = 1$, b) $s = 0,25$, c) $s = 0,1$, d) $s = 0,05$ und e) $s = 0,02$. Abbildungen entnommen aus [133].

Der Bindungscharakter des Wassers hat großen Einfluss auf die Haftwahrscheinlichkeit der Moleküle bei der Diffusion auf der Ag(111)-Oberfläche. In DLA-basierten Simulationen

wurde der Einfluss des Haftkoeffizienten auf das Wachstum von Inselstrukturen untersucht [133–136]. Es wurde herausgefunden, dass eine Verringerung des Haftkoeffizienten ($s < 1$, kein hit-and-stick) zu der Ausbildung einer kompakteren Struktur führt (Abbildung 4.19). Dort werden die experimentellen Daten mit denen eines DLA-basierten Computermodells verglichen. In der Simulation wurde durch eine Reduzierung der Haftwahrscheinlichkeit an Inselecken mit niedriger Koordinationszahl eine gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und simulierten Ergebnissen erzielt. Abbildung 4.19 zeigt die simulierten Inselformen mit Werten für die Haftkoeffizienten zwischen $s = 1$ und bei $s = 0,02$. Vergleicht man die Form der Wassercluster mit dem Erscheinungsbild der berechneten Inseln in Abbildung 4.19, so wird deutlich dass die Haftkoeffizienten bei der Bildung der Cluster bei $s = 0,02$ oder kleiner liegen müssen. Da die Theorien von Venables und Amar et al sowie die DLA-basierten Simulationen nur einfache Modelle als Grundlage haben, sind an die hier vorliegenden Bedingungen angepasste Rechnungen nötig, um genauere Aussagen über die Mechanismen beim Wachstum der Wassercluster zu treffen.

Die zweite Phase der amorphen Nanocluster lässt sich der Koaleszenzphase zuordnen, da die Wassercluster mit steigender Bedeckung zusammenwachsen und die Inseldichte abnimmt (vergleiche 4.17b und c). Die Koaleszenzphase der amorphen Wassercluster in halb-logarithmischer Darstellung (Abbildung 4.17e) zeigt einen exponentiellen Abfall der Inseldichte bei Zunahme der Oberflächenbedeckung mit dem Exponenten $-0,52 \pm 0,04$ (Aufdampftrate $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ BL/s) beziehungsweise $-0,35 \pm 0,05$ (Aufdampftrate $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ BL/s). Dieser Verlauf ist durch das Zusammenwachsen der Cluster unter Bildung einer geschlossenen Lage auch erwartet. Bei höheren Bedeckungen als $(0,44 \pm 0,03)$ BL liegen die Cluster nämlich in so geringem Abstand voneinander auf der Oberfläche vor, dass es mit steigender Bedeckung zunehmend dazu führt, dass die Cluster koaleszieren. Dies wird in dem Histogramm bei 0,69 BL durch den starken Anstieg der maximalen Clustergröße ersichtlich.

Als Fazit lässt sich das Wachstum der amorphen Wassercluster nicht mit der klassischen Theorie nach Venables und Amar et al beschreiben. Die Cluster unterliegen im Vergleich zu Inseln anderen Wachstumsmechanismen, die durch den Haftungskoeffizienten, die Clustergröße, und die Bindungseigenschaften der polaren, über Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen Wassermoleküle geprägt sind. Ein Wachstumsszenario für die amorphen Wassercluster wird in Kapitel 4.3.2.5 diskutiert.

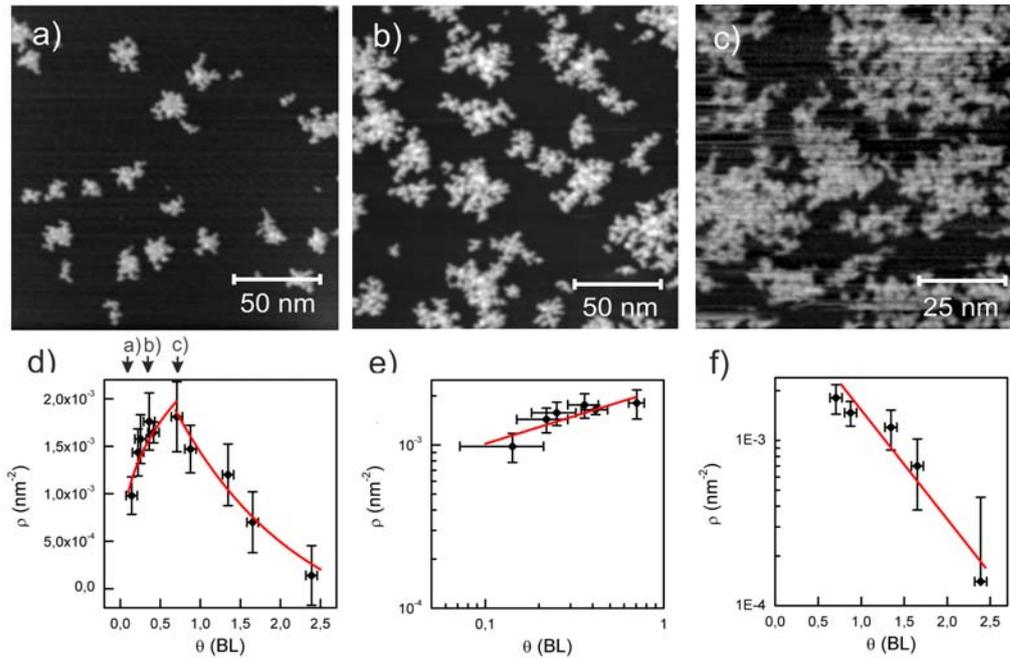


Abbildung 4.20: STM Aufnahmen von amorphen Nanoinseln bei einer Bedeckung von a) $(0,15 \pm 0,03)$ BL (500 mV, 29 pA), b) $(0,47 \pm 0,03)$ BL (500 mV, 20 pA) und c) $(0,92 \pm 0,03)$ BL (500 mV, 20 pA). d) Auftragung Inseldichte gegen Bedeckung in BL. e) Doppel-logarithmische Darstellung des ansteigenden Bereichs mit linearem Fit mit der Steigung $0,34 \pm 0,04$. f) Halb-logarithmische Darstellung des abfallenden Bereichs. Der lineare Fit des abfallenden Bereichs hat eine Steigung von $-0,64 \pm 0,12$.

Verästelte Nanoinseln Im Folgenden wird die Inseldichte für die amorphen Wasserinseln in Abhängigkeit von der Bedeckung beschrieben und mit der Theorie von Amar et al verglichen (Kapitel 4.2.0.3), da es sich bei diesem Fall wie bei Amar et al um verästelte Strukturen handelt. Die Abbildungen 4.20a-c zeigen STM-Bilder der verästelten Wasserinseln, die auf Ag(111) bei 120 K und einer Aufdampftrate von $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ BL/s aufgebracht wurden. In den STM-Aufnahmen ist zu sehen, dass die Inselgröße und die Inseldichte sich mit steigender Bedeckung ändert (Abbildung 4.20a-c).

Die Inseldichte in Abhängigkeit von der Bedeckung ist in Abbildung 4.20d graphisch dargestellt. In dem Graphen sind zwei Phasen zu sehen. In der ersten Phase steigt die Inseldichte von $9,8 \cdot 10^{-4}$ Inseln/ nm^2 für Bedeckungen von $(0,14 \pm 0,03)$ BL auf $1,8 \cdot 10^{-3}$ Inseln/ nm^2 bei einer Bedeckung von $(0,72 \pm 0,03)$ BL (schwarze Kreise in Abbildung 4.20d). In der zweiten Phase fällt die Inseldichte auf $1,3 \cdot 10^{-4}$ Inseln/ nm^2 bei $(2,39 \pm 0,03)$ BL.

Es wird nun ermittelt, welcher Art die Kurvenverläufe dieser Phasen sind und ob sie gegeb-

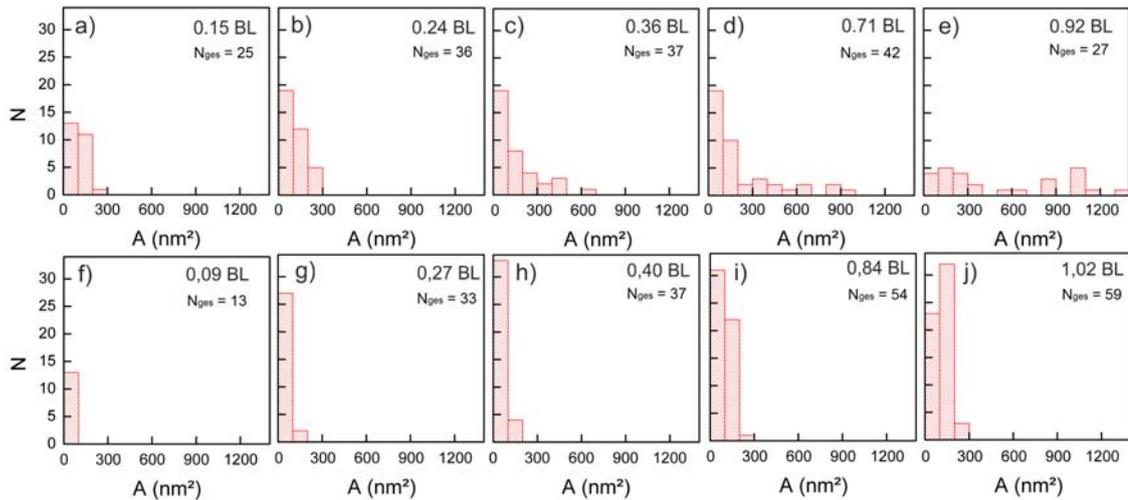


Abbildung 4.21: Inselgrößenverteilung von verästelten Wasserinseln bei a) ($0,15 \pm 0,03$) BL, b) ($0,24 \pm 0,03$) BL, c) ($0,36 \pm 0,03$) BL, d) ($0,71 \pm 0,03$) BL und e) ($0,92 \pm 0,03$) BL und von kompakten Wasserinseln bei f) ($0,09 \pm 0,03$) BL, g) ($0,27 \pm 0,03$) BL, h) ($0,4 \pm 0,03$) BL, i) ($0,84 \pm 0,03$) BL und j) ($1,02 \pm 0,03$) BL. N_{ges} ist die Summe der im Histogramm dargestellten Inseln. Zur besseren Vergleichbarkeit werden immer die gleichen Skalenbereiche an Abszisse und Ordinate verwendet.

nenfalls mit denen aus der Theorie von Amar et al für verästelte Inseln (siehe Kapitel 4.2.0.3) vergleichbar sind. Der erste Bereich könnte dem Nukleationsregime, in der ausschließlich Nukleation stattfindet, oder dem intermediären Regime, in der Nukleation und Wachstum vorliegen, aus der Theorie von Amar et al zugeordnet werden. In der Nukleationsphase nach Amar et al besteht ein Zusammenhang zwischen Inseldichte und Bedeckung, die proportional zu θ^3 und in der intermediären Phase nach Amar et al zu $\theta^{0,33}$ (Kapitel 4.2.0.3) ist. Die Abhängigkeit der Inseldichte von der Bedeckung beträgt $\theta^{0,34 \pm 0,04}$ (siehe Fit in Abbildung 4.20e). Somit wäre dieser Bereich eher der intermediären Phase zuzuordnen. Allerdings liegt die intermediäre Phase laut Theorie nur bis zu Bedeckungen von 0,08 ML vor, wogegen hier mit ($0,72 \pm 0,03$) BL deutlich höhere Bedeckungen vorliegen. Da in der Theorie von Amar et al nur das Wachstum einer Monolage betrachtet wird, ist durch das dreidimensionale Wachstum der Wasserinseln eine Verschiebung der Wachstumsphasen zu höheren Bedeckungen erklärbar. In der Inselgrößenverteilung in Abbildung 4.21a-c ist zudem zu sehen, dass in dieser Phase des Wachstums der amorphen Inseln nicht nur die Anzahl, sondern auch die Fläche der Inseln steigt. Es finden also Nukleation und Wachstum statt. Diese Phase ist als der intermediäre

Phase zuzuordnen. Eine Wachstumsphase, die nach Amar et al an die intermediäre Phase anschließt und sich durch eine konstante Inseldichte kennzeichnet, ist in Abbildung 4.20 nicht erkennbar und könnte somit höchstens im nicht näher aufgelösten Bereich zwischen $(0,43 \pm 0,03)$ BL und $(0,72 \pm 0,03)$ BL auftreten.

Es folgt ab einer Bedeckung von $(0,72 \pm 0,03)$ BL die Koaleszenzphase, in der die Inseln zusammenwachsen. Dort nimmt durch das Zusammenwachsen von Inseln die Inseldichte bei gleichzeitiger Zunahme der Fläche der Inseln ab (vergleiche Abbildung 4.21d und e). In Analogie zu den amorphen Clustern und in Übereinstimmung mit der Theorie von Amar et al verläuft die Koaleszenzphase mit einem exponentiellen Abfall mit dem Exponenten $-0,64 \pm 0,12$, wie in der halb-logarithmischen Auftragung in Abbildung 4.20f dargestellt.

Zusammenfassend zeigt das Wachstum der amorphen Wasserinseln teilweise Übereinstimmungen mit der Theorie von Amar et al für verästelte Strukturen. Im untersuchten Bereich der Bedeckungen wird eine Intermediäre Phase und eine Koaleszenzphase mit vergleichbaren Kurvenverläufen wie in der Theorie gefunden. Es konnten hingegen keine separate Nukleationsphase und Wachstumsphase identifiziert werden. Die Nukleationsphase, in der bei Amar et al ausschließlich Monomere vorliegen, ist nur sehr kurz, da die bei 120 K sehr mobilen Wassermonomeren sich über Wasserstoffbrückennetzwerke bereits bei geringen Bedeckungen zu Clustern verbinden, und daher nicht beobachtbar. Der Unterschied zur Theorie von Amar et al liegt darin, dass dort nur das zwei-dimensionale Wachstum von Metallatomen bis zu einer ML betrachtet wird. Die Wassermoleküle sind polar und zeigen ein dreidimensionales Wachstum über Wasserstoffbrückenbindungen. Daher ist durch den zusätzlichen Massentransport in höhere Lagen der Verlauf der verschiedenen Wachstumsphasen zu höheren Bedeckungen gestreckt.

Um die in diesem Kapitel besprochenen Abhängigkeiten der Inseldichte von der Oberflächenbedeckung der amorphen Nanocluster und der verästelten Nanoinseln besser vergleichen zu können, werden diese in Abbildung 4.22 in doppel-logarithmischer Darstellung zusammengefasst. Die Inseldichte der verästelten Nanoinseln ist aufgrund der höheren Temperatur um zwei Größenordnungen niedriger als die der amorphen Nanocluster. Ein weiterer Unterschied ist die Steigung der ersten Phase, in der in beiden Fällen Nukleation und Wachstum auftreten. Während bei den amorphen Clustern eine lineare Steigung festgestellt wird, ist die Abhängigkeit der verästelten Inseln mit $\theta^{1/3}$ der Intermediären Phase nach Amar et al zu zuordnen. Der

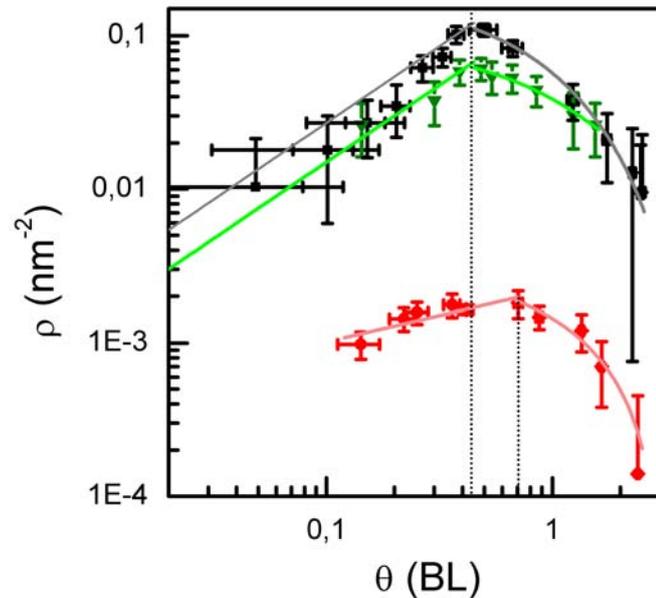


Abbildung 4.22: Zusammenfassung der Inseldichte in Abhängigkeit der Bedeckung aus den Abbildungen 4.17d und 4.20d in doppel-logarithmischer Darstellung. Schwarze und grüne Punkte symbolisieren amorphe Wassercluster, rote Kreise amorphe verästelte Wasserinseln. Die erste gestrichelte Linie bei 0,44 BL markiert das Erreichen der Sättigung der amorphen Wassercluster und die zweite bei 0,72 BL die Sättigung bei den verästelten Nanoinseln.

Unterschied ist auf die oben bereits beschriebenen besonderen Wachstumsbedingungen der Cluster, aufgrund des unterschiedlichen Haftungskoeffizienten, zurückzuführen. Vergleicht man das Erscheinungsbild der fraktalen Strukturen mit den berechneten Strukturen aus Abbildung 4.19 so wird deutlich, dass der Haftkoeffizient zwar auch kleiner eins sein muss aber doch einen größeren Wert einnimmt als bei den Clustern.

Während die amorphen Cluster ihren Sättigungspunkt bei einer Bedeckung von $(0,44 \pm 0,03)$ BL erreichen (linke gestrichelte Linie in 4.22), liegt dieser bei den verästelten Inseln bei $(0,72 \pm 0,03)$ BL (rechte gestrichelte Linie in 4.22). Da die verästelten Wasserinseln bei gleicher Bedeckung mehr in die Höhe wachsen als die Wassercluster (Kapitel 4.3.2.2), ist dies auch zu erwarten. Treffen Wassermoleküle auf die freien Stellen der Substratoberfläche, diffundieren sie an die Cluster beziehungsweise Inseln. Bei den amorphen Clustern ist ein Massentransport von der Ag(111)-Oberfläche in höhere Lagen durch die geringen Temperaturen, und somit den höheren Haftungskoeffizienten am Inselrand, limitiert. Aufgrund höherer Depositionstemperatur und geringeren Haftungskoeffizienten am Inselrand bei den verästelten Inseln ist Massentrans-

port auf die Insel in höhere Lagen möglich (Kapitel 4.3.2.2). Durch diesen Massentransport bleibt bei den verästelten Wasserinseln bei höheren Bedeckungen mehr Substratoberfläche unbedeckt, als bei den amorphen Clustern. Die verästelten Inseln koaleszieren daher erst bei höheren Bedeckungen. In Kapitel 4.3.2.5 wird ein Wachstumsszenario für die amorphen Wasserinseln vorgestellt.

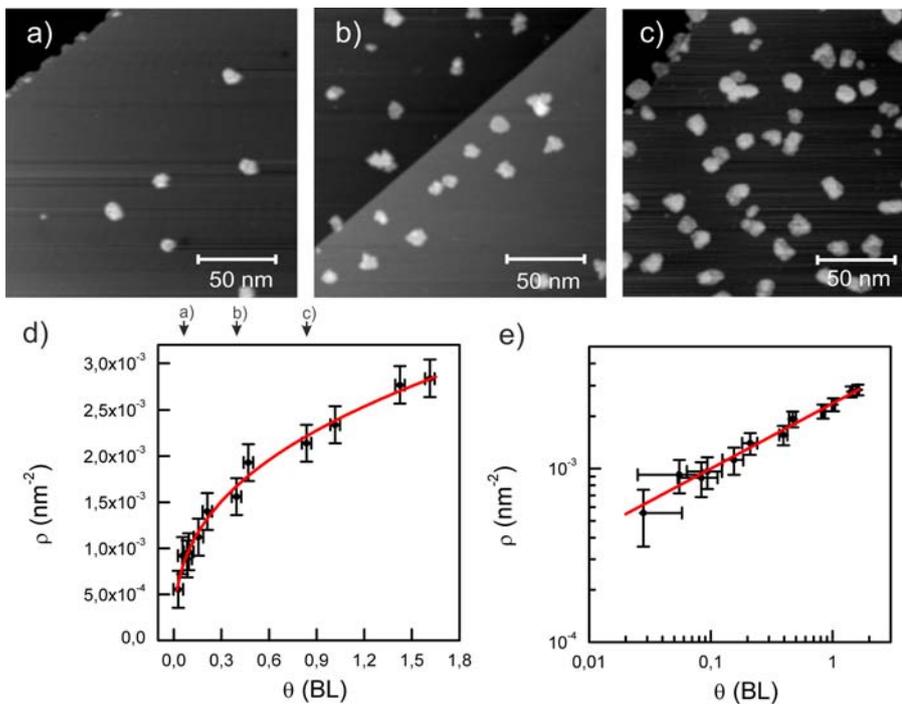


Abbildung 4.23: STM Aufnahmen von kompakten Nanoinseln bei einer Bedeckung von a) ($0,09 \pm 0,03$) BL (500 mV, 20 pA), b) ($0,4 \pm 0,03$) BL (500 mV, 20 pA) und c) ($0,84 \pm 0,03$) BL (500 mV, 14 pA). d) Auftragung Inseldichte gegen Bedeckung in BL. Roter Fit: $y = (2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \cdot x^{0,37 \pm 0,04}$. e) Doppel-logarithmische Darstellung mit linearem Fit mit der Steigung $0,37 \pm 0,04$.

kompakte Nanoinseln In diesem Abschnitt wird die Inseldichte der kompakten Wasserinseln in Abhängigkeit von der Bedeckung untersucht. In Abbildung 4.23a-c sind STM-Bilder der durch Ausheilung bei 120 K aus den verästelten amorphen Inseln (Aufdampfrate von $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ BL/s) entstandenen, kompakten Wasserinseln auf Ag(111) bei einer Bedeckung von ($0,09 \pm 0,03$) BL (Abbildung 4.23a), ($0,4 \pm 0,03$) BL (Abbildung 4.23b) und ($0,84 \pm 0,03$) BL (Abbildung 4.23c) dargestellt. Abbildung 4.23d zeigt die ermittelten Inseldichten in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung. Die Inseldichte beträgt $5,6 \cdot 10^{-4}$ Inseln/ nm^2 für

Bedeckungen von $(0,03 \pm 0,02)$ BL und steigt auf $2,8 \cdot 10^{-3}$ Inseln/nm² bei einer Bedeckung von $(1,6 \pm 0,03)$ BL. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Wachstum der amorphen Nanocluster und -inseln, zeigt sich bei der Ausheilung nur eine Phase, die keine Sättigung bis zur untersuchten Oberflächenbedeckung von 1,6 BL erreicht. Im Folgenden wird überprüft, ob es sich um Oswald Reifung, Smoluchowski Reifung oder andere Art der Umformung handelt.

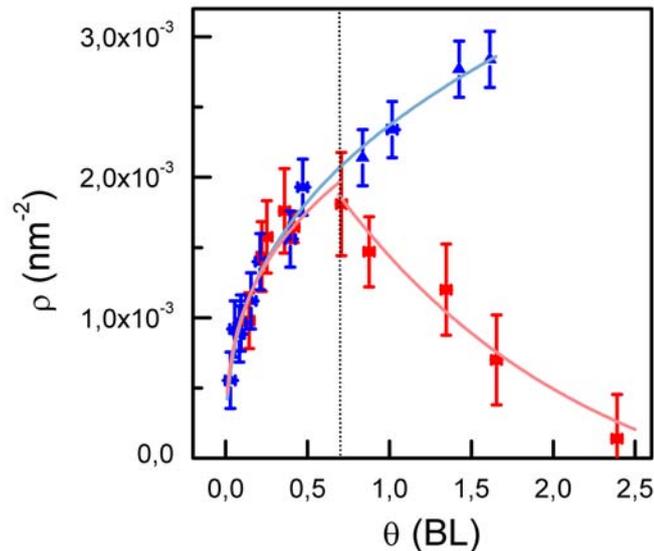


Abbildung 4.24: Zusammenfassung der Inseldichte in Abhängigkeit der Bedeckung aus den Abbildungen 4.20d und 4.23d gezeigten Graphen. Die kompakten Wassercluster werden durch blaue Dreiecke dargestellt, die amorphen Wasserinseln durch rote Kreise. Die gestrichelte Linie bei 0,72 BL markiert das Ende der Intermediären Phase der verästelten Nanoinseln.

Aus der doppel-logarithmischen Darstellung der Messdaten zeigt sich eine Abhängigkeit der Inseldichte zur Bedeckung mit $\theta^{0,37 \pm 0,04}$ (Abbildung 4.23e). Abbildung 4.24 zeigt die Inseldichten der kompakten Inseln und der verästelten Inseln, aus denen die kompakten Inseln entstanden sind, gemeinsam. Die Kurvensteigung ist ähnlich ist bis zu einer Bedeckung von $(0,72 \pm 0,03)$ BL (gestrichelte Linie in Abbildung 4.24). Bei den kompakten Inseln steigt jedoch die Inseldichte bei Bedeckungen über $(0,72 \pm 0,03)$ BL an, wogegen sie bei den verästelten Wasserinseln abnimmt.

Bei niedrigen Bedeckungen vor dem Ausheilen (Abbildung 4.20a und 4.21a-c) sind die verästelten Inseln noch klein und weit auseinander. Die verästelten Inseln formen sich beim Ausheilen daher vollständig zu kompakten Inseln um. Die Inseldichte verändert sich in der ersten Phase dadurch nicht. Zum näheren Verständnis des Verhaltens bei höheren Bedeckungen

zeigt Abbildung 4.20f-j Flächenhistogramme der kompakten Nanoinseln im Vergleich zur Fläche der verästelten Inseln. Die kompakten Wasserinseln nehmen durch ihre kompakte Struktur und das Besetzen höherer Lagen eine deutlich geringere Fläche als die amorphen verästelten Nanoinseln ein. Das bedeutet, dass große verästelte Nanoinseln beim Ausheilen auseinanderbrechen. Daher steigt die Anzahl der kompakten Inseln bei Bedeckungen über $(0,72 \pm 0,03)$ BL weiter an. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Bedeckung und damit größeren Verästelung der amorphen Inseln zu. Ein ähnliches Verhalten von auseinanderbrechenden Inseln wurde auch von Thiel et al. beschrieben [18]. Es handelt sich bei dem Ausheilungsprozess somit nicht um eine Oswald oder Smoluchowski Reifung, bei der die Inselzahl geringer als bei den verästelten Inseln sein müsste, sondern um eine Umformung der verästelten Wasserinseln zu kompakten Wasserinseln bei der die verästelten Inseln auseinanderbrechen.

Zusammenfassung In diesem Kapitel wurde zunächst das Wachstum der amorphen Wassercluster und verästelten Wasserinseln untersucht. Es wurden unterschiedliche Wachstumsverhalten festgestellt. Amorphe Wassercluster zeigen anders als in Venables' Theorie einen linearen Anstieg der Inseldichte in Abhängigkeit von der Bedeckung in der Nukleationsphase. In dieser Phase findet auch Wachstum der Cluster statt. Ohne Wachstumsphase folgt anschließend die exponentiell abfallende Koaleszenzphase. Auch bei amorphen verästelten Wasserinseln findet in der intermediären Phase Inselwachstum und Nukleation statt. Intermediäre Phase und Koaleszenzphase sind bei den verästelten Wasserinseln in Analogie zur Theorie von Amar et al vorhanden.

Desweiteren wurde die Abhängigkeit der Inseldichte von der Bedeckung der kompakten Wasserinseln untersucht. Das Ausheilen der verästelten Inseln führt zu einer Umformung nach Thiel et al. [18] mit zunehmender Inseldichte. Bis $(0,72 \pm 0,03)$ BL formen sich die verästelten Inseln vollständig zu kompakten Inseln um. Bei Bedeckungen über $(0,72 \pm 0,03)$ BL brechen stark verästelte Inseln beim Ausheilen auseinander, wodurch die Inseldichte mit der Bedeckung weiter ansteigt.

4.3.2.5 Rauheit

Nachdem das Wachstum der Wasserstrukturen betrachtet wurde, soll nun die quadratische Rauheit Σ (Details siehe Kapitel 3.4) untersucht werden. Diese Rauheit gibt Auskunft über

den Stofftransport in höhere Lagen und wie das Höhenwachstum innerhalb der Wasserinseln auf der Ag(111)-Oberfläche abläuft. Das Ziel ist es, mittels der Erkenntnisse aus den Kapiteln scheinbare Höhe, Lagenanzahl, Inseldichte und Rauheit ein Szenario für das Wachstum der amorphen Strukturen und für die Umformung der kompakten Inseln zu beschreiben.

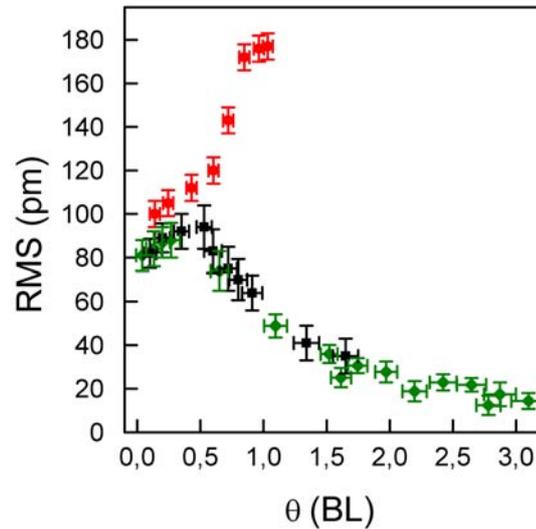


Abbildung 4.25: Rauheit (RMS) in Abhängigkeit der Bedeckung θ jeweils für amorphe Wassercluster (grün), verästelte Nanoinseln (schwarz) und kompakte Nanoinseln (rot).

Abbildung 4.25 zeigt die Rauheit der amorphen Nanocluster (grüne Diamanten), der amorphen Nanoinseln (schwarze Rechtecke) und der kompakten Nanoinseln (rote Kreise) in Abhängigkeit von der Bedeckung. Die Rauheiten der amorphen Nanocluster und verästelten Wasserinseln besitzen eine vergleichbare Abhängigkeit von der Bedeckung (vergleiche grüne Diamanten und schwarze Rechtecke in Abbildung 4.25). Bei einer Bedeckung von $(0,06 \pm 0,03)$ BL liegt die Rauheit der amorphen Nanocluster und Nanoinseln bei (81 ± 7) pm und steigt auf (95 ± 8) pm bei $(0,53 \pm 0,03)$ BL. Ab einer Bedeckung von $(0,53 \pm 0,03)$ BL fällt ihre Rauheit ab und beträgt (18 ± 6) pm bei einer Bedeckung von $(3,2 \pm 0,03)$ BL. Die Rauheit der kompakten Inseln liegt über der Rauheit der amorphen Cluster und Inseln. Sie steigt von (100 ± 7) pm bei $(0,14 \pm 0,03)$ BL auf (120 ± 7) pm bei $(0,60 \pm 0,03)$ BL. Im anschließenden Bereich zwischen $(0,60 \pm 0,03)$ BL und $(1,03 \pm 0,03)$ BL steigt die Rauheit noch einmal stark auf (176 ± 12) pm an.

Im Folgenden soll geklärt werden, um welche Art der Kurvenverläufe es sich bei den ver-

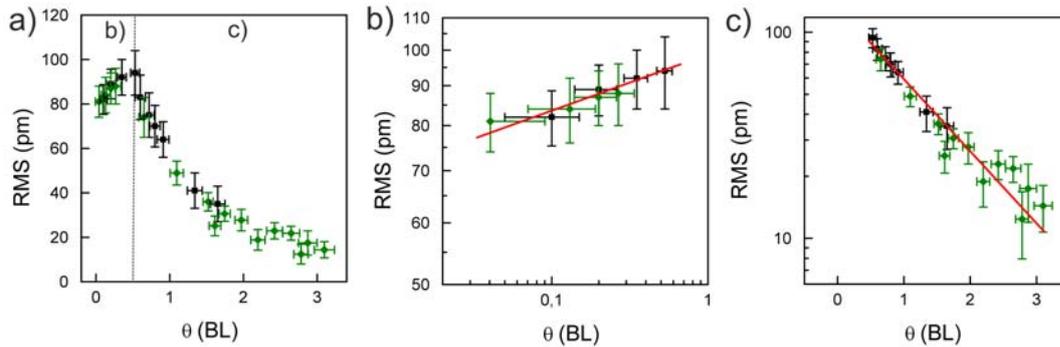


Abbildung 4.26: a) Rauheit (RMS) in Abhängigkeit der Bedeckung für amorphe Wassercluster (grün) und verästelte Nanoinseln (schwarz). Die gestrichelte Linie kennzeichnet die verschiedenen Bereiche. b) Anstiegsbereich auf doppel-logarithmischer Skala. Der rote lineare Fit hat eine Steigung von $(0,06 \pm 0,01)$. c) Abfallender Bereich auf halb-logarithmischer Skala. Der rote lineare Fit hat eine Steigung von $(-0,27 \pm 0,03)$.

schieden Bereichen der Rauheit von den drei Fällen handelt. Zunächst wird die Rauheit der amorphen Wassercluster und -inseln untersucht. In Abbildung 4.26 ist die Abhängigkeit der Rauheit der amorphen Wassercluster und verästelten Inseln mit der Einteilung in den ansteigenden und abfallenden Bereich dargestellt. Desweiteren sind für die jeweiligen Bereiche eine doppel- beziehungsweise halb-logarithmische Darstellung gezeigt, in der der Bereich mit einer Geraden gefittet werden kann. Eine Gerade in der doppel-logarithmischen Darstellung weist auf eine Potenzfunktion hin. Hingegen ist eine Gerade in der halb-logarithmischen Darstellung ein Hinweis auf eine Exponentialfunktion. Abbildung 4.26b zeigt den ansteigenden Bereich der Rauheit bis zu einer Bedeckung von 0,53 BL auf einer doppel-logarithmischen Skala. Wie aus dem linearen Fit ersichtlich ist handelt es sich um einen potenziellen Anstieg mit $x^{(0,06 \pm 0,01)}$. Ein potenzielle Abhängigkeit der Rauheit von der Bedeckung wird auch bei Wachstum von Ag/Ag(100) im Submonolagenbereich bei Temperaturen zwischen 190 K und 300 K gefunden [137]. Beim Wachstum von Metall ist die Ehrlich-Schwoebel-Barriere ein dominierender Faktor. So wird die potenzielle Abhängigkeit der Rauheit mit steigender Bedeckung im Submono- und Multilagen Bereich dadurch geprägt, dass ein reduzierter Massentransport von der Insel stattfindet [138]. An den Rändern der Wasserstrukturen ist zwar keine Ehrlich-Schwoebel-Barriere vorhanden, die Diffusionsbarrieren sind aber durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken so groß [123], dass der Massentransport bei tiefen Temperaturen limitiert ist. Die Cluster werden nur höher durch Moleküle, die während des Nachdeponierens direkt auf ihnen landen (siehe

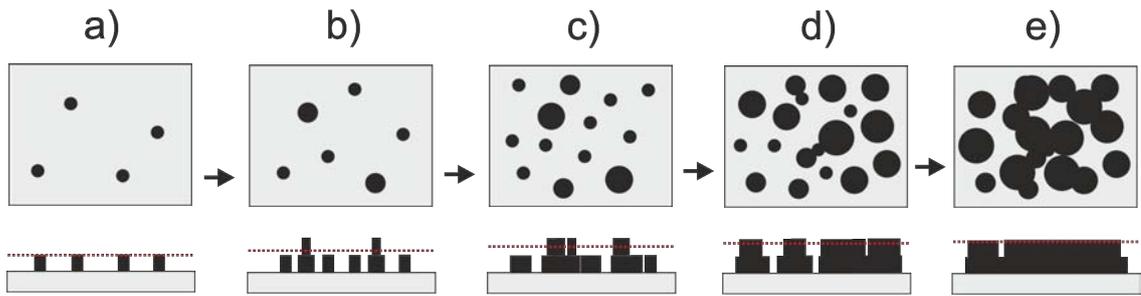


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung des Wachstums von amorphen Wasserclustern und -inseln auf einer Ag(111)-Oberfläche. Obere Zeile Draufsicht und untere Zeile Seitenansicht. Wassercluster sind schwarz und die Ag(111)-Oberfläche grau dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren jeweils den Mittelwert der Inselhöhen.

Kapitel 4.3.2.2). Zwar wurde in Kapitel 4.3.2.2 gezeigt, dass bei den verästelten Wasserinseln ein Massentransport in höhere Lagen existiert. Allerdings ist der Massentransport zu gering um einen wesentlichen Einfluss auf die Rauheit zu haben. Abbildung 4.27 zeigt schematisch das Wachstum der amorphen Cluster und amorphen Inseln bei verschiedenen Bedeckungen. Die Anfangsphase bis zur Sättigung ist in Schema 4.27a-c veranschaulicht. Dort nimmt die Anzahl der Cluster und damit die Bedeckung auf der Oberfläche zu. Die Chance, dass Moleküle während des Nachdeponierens auf einem Cluster landen, nimmt zu. Somit erhöht sich der Anteil der höheren Cluster von a) zu c) mit steigender Bedeckung. Damit erhöht sich die Abweichung von der mittleren Clusterhöhe und nach Formel 3.1 die quadratische Rauheit. Das bedeutet, dass die Rauheit in der Nukleationsphase beziehungsweise intermediären Phase ansteigt.

Der Wendepunkt in der Rauheit entspricht ungefähr dem Sättigungspunkt der Inseldichte in Abbildung 4.17d, beziehungsweise dem Bereich in Abbildung 4.20d, in dem die Inseldichte nur noch wenig zunimmt. Die Rauheit fällt im Folgenden wieder ab, wenn sich keine neuen Nukleationszentren mehr bilden und das Wachstum durch koaleszierende Cluster und Inseln geprägt ist. In Abbildung 4.26 ist der in halb-logarithmischer Skala linear abfallende Bereich des Graphen gezeigt. Der Abfall der Rauheit verläuft entsprechend einer Exponentialfunktion mit dem Exponenten $(-0,27 \pm 0,03)$. Wie in Kapitel 4.3.2.2 gezeigt, überschreiten die Cluster und Inseln durch ihre geringe Fläche, beziehungsweise die schmalen Arme, die 4. Bilage nicht. Dadurch erhöht sich mit steigender Bedeckung der Anteil der Wassercluster mit maximaler Höhe, bei gleichzeitiger Reduzierung des Anteils der Wasserstrukturen mit niedrigen Lagen.

Dies wird in Abbildung 4.27d und e schematisch dargestellt. Beim Zusammenwachsen der Inseln werden zunächst die Substratoberfläche und die ersten Lagen geschlossen. Das Resultat ist, dass die Höhen immer weniger von der mittleren Höhe abweichen. Dadurch nähert sich die Rauheit exponentiell einem Grenzwert an.

Im Gegensatz zu dem beschriebenen Wachstum von amorphen Wasserstrukturen auf Ag(111), verhindert beim Wachstum von Ag auf Ag(100) die ES-Barriere einen Abfall der Rauigkeit [137, 138]. Dort nimmt die Rauigkeit mit unterschiedlichen Steigungen weiter zu. Das Resultat sind die in Kapitel 4.3.2.2 beschriebenen *wedding cakes* [45].

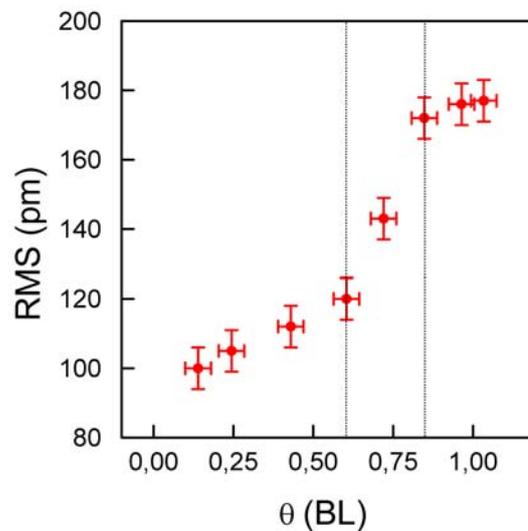


Abbildung 4.28: a) Rauheit (RMS) in Abhängigkeit der Bedeckung für kompakte Wasserinseln. Die gestrichelten Linien bei 0,52 BL und 0,73 BL trennen die drei im Text diskutierte Bereiche.

Als Nächstes wird die Rauheit der ausgeheilten kompakten Nanoinseln näher betrachtet. Abbildung 4.28 zeigt drei ansteigende Bereiche. Da die Bereiche sehr schmal sind, ist es nicht möglich aussagekräftige Fits zu bestimmen. Daher werden nur qualitative Aussagen zu den Abhängigkeiten gemacht. Am stärksten steigt die Rauheit mit wachsender Bedeckung im mittleren Bereich zwischen $(0,60 \pm 0,03)$ BL und $(0,84 \pm 0,03)$ BL. Im ersten Bereich bis $(0,60 \pm 0,03)$ BL steigt die Rauigkeit hingegen nur langsam an, während sie in Bereich drei nach $(0,84 \pm 0,03)$ BL nahezu konstant ist.

Der Unterschied zu den amorphen Strukturen ist, dass bei den kompakten Strukturen kein Wachstumsprozess mit neu auf der Oberfläche auftreffenden Molekülen betrachtet wird,

sondern lediglich eine Umformung der schon vorhandenen Strukturen. Bei Umformungen dominieren Massentransport innerhalb und zwischen den Lagen und Diffusion am Inselrand. Diese führen letztendlich zur Ausbildung hoher, kristalliner Inseln. Im Folgenden wird diskutiert, welche Mechanismen zu verschiedenen zu unterschiedlich starken Anstiegen in der Rauheit bei unterschiedlichen Bedeckungen führen.

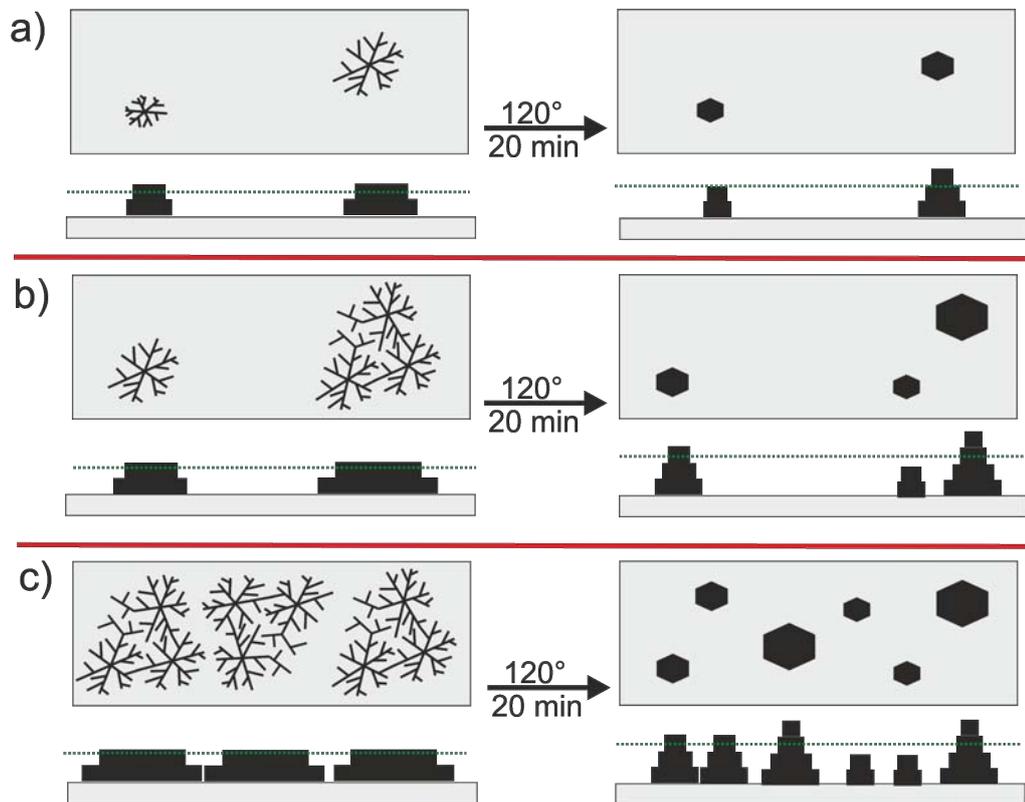


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung der Ausheilung von amorphen verästelten Wasserinseln zu kompakten Wasserinseln auf einer Ag(111)-Oberfläche. Obere Zeile Draufsicht und untere Zeile Seitenansicht. Wasserinseln sind schwarz und die Ag(111)-Oberfläche grau dargestellt. Die gestrichelte Linie markiert den Mittelwert der Inselhöhen.

Bei niedrigen Bedeckungen bis $(0,60 \pm 0,03)$ BL, sind vor der Ausheilung nur kleine verästelte Inseln vorhanden, die durch weite Bereiche voneinander getrennt sind (Abbildung 4.20a). Die Rauheit sowohl vor als auch nach dem Ausheilen wird bei den niedrigen Bedeckungen daher durch viele kleine Inseln von relativ gleichmäßiger Höhe (Abbildung 4.14) und Fläche (Abbildung 4.21a) bestimmt, wobei die Rauheit etwas größer ist nach dem Ausheilen, wie auch in Abbildung 4.29a ersichtlich. Die Inseln brechen beim Ausheilen nicht auseinander. Dies ist schematisch in Abbildung 4.29a dargestellt und stellt in Abbildung 4.28 den linken

Bereich dar.

Zwischen $(0,60 \pm 0,03)$ BL und $(0,85 \pm 0,03)$ BL steigt die Rauheit sehr stark an. Der stärkere Anstieg der Rauheit bei höheren Bedeckungen resultiert daraus, dass vor dem Ausheilen in der intermediären Phase sowohl Wasserinseln wachsen und dadurch höher werden als auch durch Nukleation neue kleine niedrige Inseln entstehen. nach dem Ausheilen liegen Inseln mit sehr unterschiedlichen Höhen vor. Da die Rauheit ein Maß dafür ist, wie weit die Inselhöhen vom Mittelwert abweichen, wächst in diesem Fall nach dem Ausheilen mit steigender Bedeckung die Differenz zwischen den Inselgrößen, also die Abweichung vom Mittelwert und damit die Rauheit. Wie in Kapitel 4.3.2.4 beschrieben, brechen die verästelten Inseln in diesem Bereich ab $(0,72 \pm 0,03)$ BL beim Ausheilen auseinander (Abbildung 4.29b, rechte Insel). Das bedeutet, dass die kompakten Inseln aus verästelten Inselteilen mit sehr unterschiedlicher Größe entstehen. Durch die erhöhte Temperatur findet beim Umformen ein Massentransport auch in höhere Lagen statt. Die Inselteile mit größerer Anzahl von Molekülen erzeugen dabei höhere Inseln. Als Resultat liegen die kompakten Inseln mit einem breiten Spektrum an Lagen vor (Abbildung 4.15k,l), wodurch die Abweichung vom Mittelwert der Höhe stark ansteigt.

In Bereich drei ab $(0,85 \pm 0,03)$ BL ist vor der Ausheilung die Substratfläche gleichmäßiger von den stark verzweigten amorphen Inseln bedeckt (Abbildung 4.20c). Daher bilden sich zwar beim Umformen noch Inseln mit unterschiedlichen Lagen die zu einer hohen Rauheit führen. Das Spektrum der Inselhöhenverteilung verändert sich in diesem Bereich jedoch nicht mehr so stark wie im mittleren Bereich (Abbildung 4.29c), so dass die Rauigkeit auf diesem hohen Wert annähernd konstant bleibt.

Zusammenfassend ist beim Wachstum der amorphen Wasserstrukturen wie beim Wachstum von Ag/Ag(100) im Submonolagenbereich zunächst ein potenzieller Anstieg der Rauheit festgestellt worden. Bei Erreichen der Sättigung der Inseldichte folgt ein exponentieller Abfall der Rauigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei steigender Bedeckung die Inseln die 4. Bilage nicht überschreiten und daher die Substratoberfläche und die unteren Lagen erst geschlossen werden.

Der Verlauf der Rauheit der kompakten Strukturen ist in drei schmale Bereiche unterteilt und zeigt keinen Abfall bis zur untersuchten Bedeckung. Durch den erhöhten Massentransport in höhere Lagen beim Ausheilen entstehen Inseln mit sehr unterschiedlichen Höhen. Durch das Auseinanderbrechen größerer verästelter Inseln entsteht zudem ein breites Spektrum an

Inseln mit verschiedenen Lagen. Aus den daraus resultierenden größeren Abweichungen vom der mittleren Höhe ergibt sich eine höhere Rauheit im Vergleich zu den amorphen Strukturen.

4.3.2.6 Die fraktale Dimension von Wasser/Ag(111)

Im Rahmen dieser Arbeit werden erstmals verästelte Wasserstrukturen auf Metalloberflächen untersucht. In Kapitel 4.3.2.1 wurde zudem gezeigt, dass durch Ausheilen der verästelten Wasserinseln kompakte kristalline Inseln entstehen. Damit gibt es einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Inselform. Dieser Zusammenhang soll hier nun detaillierter untersucht werden. Ziel ist es zu ermitteln, welche Einflüsse das Wachstum fraktaler Wasserstrukturen auf nicht benetzenden Oberflächen, wie Ag(111), beeinflussen. Verästelte Inseln sind bisher nur für homogenes und heterogenes Metall-Wachstum von beispielsweise Pt/Pt(111) [45], Ag/Ag(111) und Ag/Pt(111) [90] beschrieben (siehe Kapitel 4.2.0.3), aber nicht für nanometergroße Wasserstrukturen auf Metall. Im Gegensatz zu den zweidimensional wachsenden Metallstrukturen, wachsen die Wasserstrukturen auf der nicht-benetzenden Ag(111)-Oberfläche dreidimensional. Es ist somit interessant wo bei Wasser/Metall und bei Metall/Metall Gemeinsamkeiten und wo Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit des fraktalen Wachstums liegen. Um die verästelten Wasserinseln genauer zu beschreiben und mit anderen fraktalen Strukturen zu vergleichen, wird die Inselform über die fraktale Dimension D (siehe Kapitel 3.4.2.1) charakterisiert. Dazu wird in diesem Kapitel die Abhängigkeit der fraktalen Dimension von der Depositionstemperatur bei einer konstanten Depositionsrate von $2,7 \cdot 10^{-4}$ BL/s analysiert. Mittels der Box-Counting Methode (siehe Kapitel 3.4.2.1) wird die fraktale Dimension der amorphen verästelten Nanoinseln bestimmt.

In Abbildung 4.30 sind STM-Aufnahmen von fraktalen Wasserinseln auf Ag(111) und die Analysen der fraktalen Dimensionen dargestellt. Die fraktalen Inseln werden jeweils bei 90 K, 98 K und 119 K auf die Oberfläche aufgedampft. Die bei 90 K aufgebrachten Inseln sind stark verästelt (Abbildung 4.30a). Die fraktale Dimension dieser Inseln beträgt $1,63 \pm 0,03$ (Abbildung 4.30d). Im Vergleich dazu sind die Inseln, die sich bei 98 K gebildet haben (Abbildung 4.30b) größer und besitzen weniger Arme, die dicker und weniger verästelt sind. Bei noch höheren Depositionstemperaturen von 119 K formen sich Inseln ähnlich großer Fläche und kompakterer Form als bei 98 K, die keine Arme besitzen (Abbildung 4.30c). Die

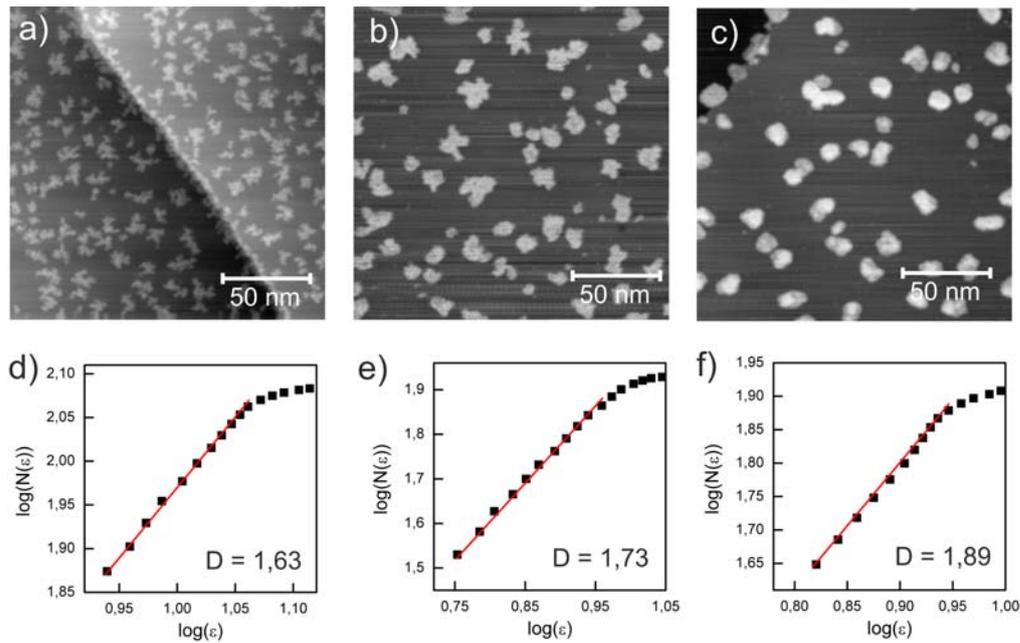


Abbildung 4.30: STM-Aufnahme bei einer Aufdampftemperatur von a) 90 K (Bedeckung: $(0,39 \pm 0,03)$ BL, 15 pA, 500 mV), b) 98 K (Bedeckung $(0,77 \pm 0,06)$ BL) (37 pA, 200 mV) und c) 119 K (Bedeckung $(0,84 \pm 0,06)$ BL) (14 pA, 500 mV). d) bis f) $\log(N(\epsilon))$ gegen $\log(\epsilon)$ zur Bestimmung der fraktalen Dimension der amorphen Inseln aus den STM Aufnahmen der oberen Zeile. Die Geraden haben eine Steigung von d) $D = 1,63 \pm 0,03$; e) $D = 1,73 \pm 0,03$; f) $D = 1,89 \pm 0,03$.

fraktalen Dimensionen betragen $1,74 \pm 0,03$ (98 K) beziehungsweise $1,89 \pm 0,03$ (119 K) (Abbildung 4.30e und f). Obwohl das Erscheinungsbild der bei höherer Depositionstemperatur gewachsenen Inseln keine Verästelungen mehr besitzt, weicht die fraktale Dimension noch deutlich von der eines Kreises ($D = 2$) ab. Wie in Kapitel 4.3.2.1 gezeigt wurde, streben die Wasserinseln auf Ag(111) auch keine runde Form an, sondern richten ihre Kanten entlang der Ag(111)-Symmetrie aus. Folglich werden die Wasserinseln keine fraktale Dimension von zwei erreichen.

Um die fraktalen Dimensionen der Wasserinseln besser einordnen zu können werden sie mit der fraktalen Dimension von Ag-Inseln auf Pt(111) verglichen (Abbildung 4.31; a: Ag/Pt(111), b und c: Wasser/Ag(111)). Gemeinsam haben die fraktalen Metall- und die Wasserinseln die Ausbildung verästelter Arme. Bei niedriger Aufdampftrate und höherer Temperatur sind die Arme der zweidimensional wachsenden Metallinseln (Abbildung 4.31a) aber deutlich verästelter und dünner als die Arme der drei-dimensional wachsenden Wasserinseln (Abbildung

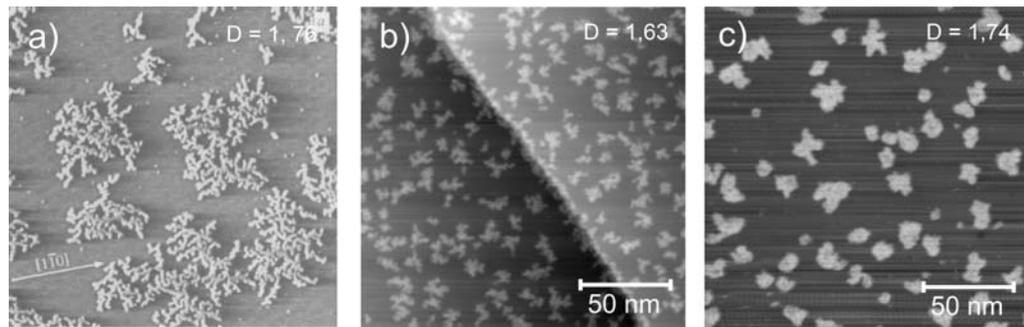


Abbildung 4.31: STM-Aufnahmen a) von Ag Aggregaten auf Pt(111) a) mit fraktaler Form (110 K und $1,6 \cdot 10^{-5}$ ML/s) b) von Wasserinseln auf Ag(111) bei einer Aufdampftemperatur von 90 K (Bedeckung $(0,39 \pm 0,03)$ BL) (37 pA, 200 mV) c) und bei einer Aufdampftemperatur von 98 K (Bedeckung $(0,77 \pm 0,06)$ BL) (14 pA, 500 mV).

4.31 b und c) . Die fraktale Dimension der Metallinseln beträgt $1,76 \pm 0,03$ bei 110 K und einer Aufdampftrate von $1,6 \cdot 10^{-5}$ ML/s (Abbildung 4.31a). Die bei 90 K gewachsenen verästelten Wasserinseln (Abbildung 4.31b) zeigen optisch zwar mehr Ähnlichkeit zu den Metallinseln, liegen aber mit $D = 1,63 \pm 0,03$ deutlich unter der fraktalen Dimension der Metallinseln. Dagegen besitzt die bei mittleren Temperaturen gewachsene Wasserinsel (98 K, $D = 1,74 \pm 0,03$, Abbildung 4.31c) eine fraktale Dimension, die im Rahmen des Fehlers mit der der Ag-Inseln übereinstimmt. Das ist zunächst überraschend, da die bei 98 K gewachsenen Wasserinseln deutlich kompakter wirken als die Metallinseln. Im Folgenden soll geklärt werden, was die Ursache für die Abweichung ist.

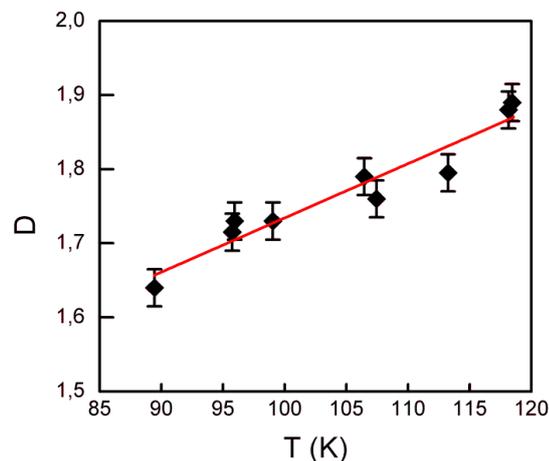


Abbildung 4.32: Fraktale Dimension D in Abhängigkeit von der Aufdampftemperatur bei einer Aufdampftrate von $2,7 \cdot 10^{-4}$ BL/s. Der rote lineare Fit hat die Steigung $(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ 1/K.

Den Einfluss der Inselgröße als verändernder Faktor der fraktalen Dimension kann ausgeschlossen werden. Dies wurde in mehreren Veröffentlichungen bestätigt [135, 139]. Wie in Kapitel 3.4.2.1 beschrieben wird, hat die Auflösung der STM Aufnahme einen Einfluss auf die fraktale Dimension. Die Metallinseln in Abbildung 4.31a sind mit einer höheren Auflösung ($1024 \cdot 1024 \text{ Pixel}^2$, Bildgröße $120 \cdot 120 \text{ nm}^2$) aufgenommen als die verästelten Wasserinseln in Abbildung 4.31b und c ($256 \cdot 256 \text{ Pixel}^2$, Bildgröße $169 \cdot 169 \text{ nm}^2$). Daraus resultiert die höhere fraktale Dimension der Metallinseln. Die fraktale Dimensionen ist da sie von der Bildauflösung abhängt nicht in absoluten Werte anzugeben. Um relative Änderungen der fraktalen Dimensionen zu vergleichen werden im Folgenden nur Abbildungen mit der gleichen Auflösung miteinander verglichen.

Die fraktale Dimension wird nun für weitere Inseln mit der gleichen Pixel-Auflösung ($256 \cdot 256 \text{ Pixel}^2$, Bildgröße $169 \cdot 169 \text{ nm}^2$) bestimmt, die bei Temperaturen zwischen 89 K und 119 K und einer Aufdampfrate von $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ BL/s}$ gewachsen sind (Abbildung 4.32). Die fraktale Dimension steigt von $1,63 \pm 0,03$ bei 90 K auf $1,89 \pm 0,03$ bei 119 K. Der Zusammenhang zwischen der fraktalen Dimension und der Temperatur kann linear mit einem Geradenfit von $y = (7,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ 1/K} \cdot x + (1,002 \pm 0,084)$ gefittet werden. Im Folgenden wird diskutiert, welche Mechanismen zur Ausbildung von fraktalen Wasserinseln auf Ag(111) führen können und welcher dieser Mechanismen einen linearen Zusammenhang zwischen fraktaler Dimension und Temperatur erklären kann.

Die Entstehung der fraktalen Inselform ist mittels des Modells der diffusionslimitierten Aggregation (DLA) beschrieben worden (siehe Kapitel 4.2.0.3), bei dem Teilchen durch Zufallsbewegungen über einen *hit-and-stick* Mechanismus aggregieren. In dieser klassischen DLA-Simulation besitzen fraktale Inseln eine fraktale Dimension von 1,7 [134, 139]. Im Vergleich mit den DLA-simulierten Inseln besitzen die verästelten Wasserinseln breitere Arme (vergleiche Abbildung 4.2 und Abbildung 4.30a). Eine temperaturabhängige Verbreiterung der Arme von fraktalen Inseln ist bereits theoretisch [129, 133, 136, 140] und experimentell [90, 129, 140] bei Metallwachstum untersucht worden und kann in einem DLA-basierten Modell mit entweder einem von eins abweichenden Haftkoeffizienten [133] oder mit peripherer Diffusion am Inselrand erklärt werden [129]. Übertragen auf die Wasserstrukturen wird der Haftkoeffizient eines am Inselrand antreffenden Wassermoleküls, wie auch seine periphere Diffusion, durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und durch

die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken beeinflusst. Im Folgenden soll geklärt werden, ob ein von eins reduzierter Haftkoeffizient oder ob Diffusion am Inselrand die hier gefundene lineare Temperaturabhängigkeit der fraktalen Dimension erklären kann. Diese beiden Möglichkeiten können nur getrennt abgeschätzt werden, da veröffentlichte Simulationen entweder nur die Haftwahrscheinlichkeit [133] oder nur die periphere Diffusion [129] berücksichtigen. Für den Fall, dass beide Prozesse anteilig beteiligt sind, wären weitere gezielte Simulationen nötig.

Zunächst wird untersucht, ob es möglich ist, eine lineare Temperaturabhängigkeit der fraktalen Dimension durch den Haftkoeffizienten zu erklären. In DLA-basierten Simulationen wurde der Einfluss des Haftkoeffizienten auf die fraktale Inselform untersucht [133–136]. Wie in Kapitel 4.3.2.4 beschrieben wurde herausgefunden, dass eine Verringerung des Haftkoeffizienten ($s < 1$, kein hit-and-stick) zu der Ausbildung dickerer Arme führt (Abbildung 4.19). Die ursächlichen Mechanismen wurden über die fraktale Dimension von Au-Inseln auf einer Graphit-Oberfläche bestimmt [133]. Dort werden die experimentellen Daten mit denen eines DLA-basierten Computermodells verglichen. Die Au-Inseln besitzen eine fraktale Dimension von $D = 1,86 \pm 0,06$ ($T = 298$ K und Aufdampfrate = 0,05 bis 0,1 nm/s). In der Simulation wurde durch eine Reduzierung der Haftwahrscheinlichkeit an Insecken mit niedriger Koordinationszahl eine gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und simulierten Ergebnissen erzielt. Abbildung 4.19 zeigt die simulierten Inselformen mit Werten für die Haftkoeffizienten zwischen $s = 1$ und bei $s = 0,02$. Vergleicht man die Form der Wassereinseln aus den Abbildungen 4.30a bis c mit dem Erscheinungsbild der berechneten Inseln in Abbildung 4.19, so besteht große Ähnlichkeit zu den Inseln mit reduzierten Haftkoeffizienten zwischen $s = 0,05$ und $s = 0,02$ (4.19d-e). Die Abhängigkeit der fraktalen Dimension von der Temperatur kann demnach als abnehmende Haftwahrscheinlichkeit der Wassermoleküle an Adsorptionsplätzen am Inselrand mit niedriger Koordinationszahl interpretiert werden. Eine abnehmende Haftwahrscheinlichkeit könnte bedeuten, dass Wassermoleküle bei Diffusion zum Inselrand erst gar keine Wasserstoffbrücken ausbilden. Dies ist aber unwahrscheinlich, das sich bereits bei sehr niedrigen Temperaturen Cluster bilden. Somit bedeutet es eher, dass der Haftkoeffizient ein Maß dafür ist, ob die Wassermoleküle befähigt sind, die sich am Inselrand ausbildenden Wasserstoffbrücken wieder aufzubrechen. Bei höheren Temperaturen können Moleküle vom Inselrand mit niedriger Koordinationszahl die Wasserstoffbrücken aufbrechen

und wieder auf die Ag-Oberfläche diffundieren, wodurch der Haftkoeffizient erniedrigt wird.

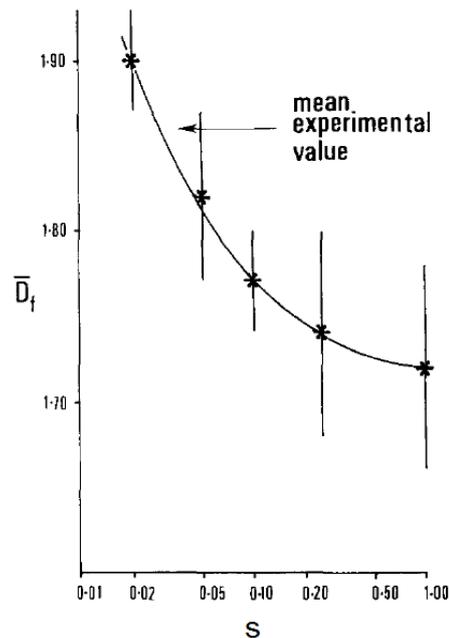


Abbildung 4.33: Auftragung der fraktalen Dimension D gegen den Haftkoeffizient s . Abbildung entnommen aus [133].

Die Abhängigkeit der fraktalen Dimension von der Haftwahrscheinlichkeit in der Simulation ist exponentiell (Abbildung 4.33) [133]. Aber die Extremwerte null und eins des Haftungskoeffizienten dieser Simulation liegen in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht vor. Ein Haftkoeffizient von $s = 1$ bedeutet, dass die Wassermoleküle nach der Adsorption am Inselrand sich nicht mehr umlagern können. Ein Massentransport wurde aber in Kapitel 4.3.2.2 festgestellt. Eine Haftwahrscheinlichkeit, die gegen 0 geht, würde in einer thermodynamisch stabilen Form der Wasserinseln resultieren. Eine perfekt hexagonale Form der Inseln wurde in dem hier untersuchten Temperaturbereich nicht gefunden. Betrachtet man allerdings nur die Haftkoeffizienten im Bereich zwischen $s = 0,02$ und $s = 0,1$ (Abbildung 4.33), die auf die Form der verästelten Wasserinseln passen, so ist es dort auch möglich einen linearen Zusammenhang zu fitten.

Zusammenfassend lässt sich die Abhängigkeit der fraktalen Dimension der Wasserinseln von der Temperatur durchaus mit Haftkoeffizienten zwischen 0,02 und 0,1 erklären. Wassermoleküle mit geringer Koordinationszahl am Inselrand sind bei steigenden Temperaturen imstande Wasserstoffbrücken aufzubrechen, wodurch der Haftkoeffizient reduziert wird. Der

in Abbildung 4.32 dargestellte lineare Zusammenhang bei den Wasserstrukturen ist erklärbar dadurch, dass es sich um einen Ausschnitt eines exponentiellen Zusammenhangs handeln könnte.

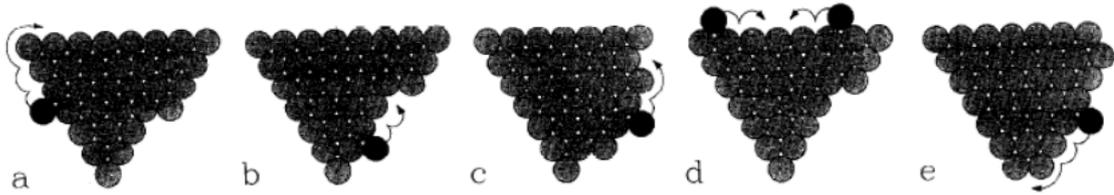


Abbildung 4.34: Schematische Darstellung der Diffusion von Adatomen am Inselrand. a) Bewegung um die Ecke, b) und c) irreversible Anlagerung an einem Adsorptionsplatz mit hoher Koordinationszahl (Knotenpunkt), d) irreversible Bildung einer neuen Kante und e) irreversible Anlagerung an einer Ecke. Abbildung entnommen aus [129].

Die zweite Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der fraktalen Dimension zu erklären, ist die periphere Diffusion entlang des Inselrandes. In einer DLA-basierten Simulation, in der periphere Diffusion möglich ist, wurde die Temperaturabhängigkeit der fraktalen Dimension untersucht [129]. Das Modell geht davon aus, dass am Inselrand adsorbierte Atome um Ecken (Abbildung 4.34a) und an Kanten (Abbildung 4.34b-e) entlang wandern und sich an Adsorptionsplätzen mit hoher Koordinationszahl (Knotenpunkte) anlagern (Abbildung 4.34b,c,e) oder auf andere diffundierende Adatome an der Kante treffen und nukleieren (Abbildung 4.34d). Die Berücksichtigung dieser peripheren Diffusion führt zu einer Verbreiterung der Inselarme im Vergleich zum klassischen DLA-Modell ohne periphere Diffusion [129, 141]. Je nachdem ob die Anlagerung an Knotenpunkten oder die Nukleation an der Kante überwiegt, entstehen unterschiedliche Inseln [129]. Die Form der Insel wird durch das Verhältnis zwischen der durchschnittlichen Zeit h_e , die ein Atom hat, um an der Inselkante zu springen, und der Rate I mit der neue Moleküle an der Insel ankommen, bestimmt. Ist das Verhältnis von Sprungrate h_e zur Aggregationsrate I ungefähr eins, überwiegt die Nukleation an der Kante gegenüber der Anlagerung an Knotenpunkten [142, 143] und es entstehen fraktale Inseln [129]. Ein Übergang von fraktalen zu kompakten Strukturen erfolgt, wenn das Verhältnis h_e/I sich vergrößert. Ursache ist, dass sich Atome durch eine erhöhte Sprungrate an thermodynamisch stabilere Knotenpunkte anlagern können, statt mit anderen Atomen an der Kante zu nukleieren [129]. Dieses Verhalten wurde experimentell bei Pt/Pt(111) bei steigender Temperatur beobachtet [129] und kann auch auf die Wasserinseln übertragen werden. Eine steigende Temperatur

bedeutet eine steigende Sprungrate der Wassermoleküle am Inselrand, da Wasserstoffbrücken am Inselrand wieder aufgebrochen werden können.

Inwiefern die bevorzugte Anlagerung an Kanten statt an Knotenpunkten [129] bei der peripheren Diffusion eine Temperaturabhängigkeit der fraktalen Wasserinseln erklären kann, wird durch eine Abschätzung der Sprungrate durch die Armbreite in Analogie zu den in [129] durchgeführten Berechnungen ermittelt. Das Modell wurde auf Daten von Pt/Pt(111) angewandt [129] und es im folgenden wird analog wie in [129] auf die Wasserstrukturen auf Ag(111) angewandt. Zunächst wird die Abschätzung aus [129] kurz vorgestellt. Bei einer Temperatur von 205 K, einer Aufdampfrate von $3,3 \cdot 10^{-3}$ ML/s, einer Inseldichte (pro Adsorptionsplatz) von $N = 8,6 \cdot 10^{-4}$ und einer Aggregationsrate I von 4 Atomen/s bilden sich bei 0,3 ML schmale Arme mit der Breite von 0,15 nm (circa 4 Pt-Atome). In den Berechnungen wurde ein potenzieller Zusammenhang zwischen der Armbreite und dem Verhältnis h_e/I bestimmt [129]. Eine Armbreite von 0,15 nm entspricht einem Verhältnis h_e/I von circa 10 (Abbildung 3 aus [129]). Daraus kann bei bekanntem I die Sprungrate direkt über die Armbreite berechnet werden. Die berechnete Sprungrate bei 205 K ist 40 Sprünge/s. Im Gegensatz dazu wurde die Sprungrate bei 425 K, einer Aggregationsrate I von 150 Atomen/s und einer Armbreite von 60 nm (ca. 150 Pt-Atome) mit $3,4 \cdot 10^6$ Sprünge/s berechnet. Analog zu dieser Berechnung werden nun die Sprungraten der Wassermoleküle abgeschätzt. In dieser Arbeit wurden Wassermonomere mit einer Rate von $F = 7,3 \cdot 10^{-3}$ Molekülen/(nm²s) aufgebracht. Die in Abbildung 4.30a gezeigten verästelten Wasserinseln (90 K) haben eine Inseldichte von $N = 2,1 \cdot 10^{-3}$ Inseln/nm². Für die Aggregationsrate $I = F/N$ ergibt sich somit ein Wert von ungefähr 4 Atome/s. Die Inseln besitzen eine mittlere Armbreite von $(2,4 \pm 0,2)$ nm. Das Verhältnis h_e/I kann mittels der Armbreite durch den in [129] berechneten Zusammenhang abgeschätzt werden. Eine Armbreite von $(2,4 \pm 0,2)$ nm entspricht einem Verhältnis h_e/I von circa 10^2 (Abbildung 3 aus [129]). Daraus errechnet sich für die Sprungrate ein Wert von 30 Sprünge/s. Eine analoge Abschätzung ergibt für die in den Abbildungen 4.30b und c gezeigten Inseln eine Sprungrate von 150 Sprünge/s für die bei 98 K gewachsenen Inseln. Die berechneten Werte liegen innerhalb des Bereichs der berechneten Sprungraten für Pt/Pt(111). Zudem ist die Sprungrate bei tiefen Temperaturen der Pt-Atome (205 K) in der gleichen Größenordnung wie die Sprungrate der Wassermoleküle bei 90 K. In der Abschätzung der Sprungrate der Wassermoleküle ist allerdings nicht berücksichtigt, dass Wasser nicht unbedingt als Monomer

vorliegt, sondern als Dimer oder noch größere Einheit diffundieren kann. Dies würde in dieser Abschätzung die Sprungrate erniedrigen.

Somit ist Diffusion am Inselrand eine mögliche Ursache für den Zusammenhang der fraktalen Dimension der Wasserinseln mit der Temperatur. Wie in den obigen Abschätzungen zu sehen ist, ist die Abhängigkeit der Sprungrate von der Temperatur nicht linear. Allerdings könnte die Übersetzung dieses Effekts in die fraktale Dimension durch einen Kompensationsmechanismus eine lineare Abhängigkeit der fraktalen Dimension von der Temperatur hervorrufen. Alternativ könnte durch die Vermessung eines größeren Temperaturbereiches eine andere, beispielsweise exponentielle, Abhängigkeit feststellbar sein, wie in der Diskussion des Haftungskoeffizienten vermutet wurde.

Zusammenfassend lässt sich die Temperaturabhängigkeit der verästelten Wasserinselform sowohl durch die im ersten Abschnitt betrachtete Haftwahrscheinlichkeit, als auch die Diffusion am Inselrand, erklären. Die Wasserstrukturen zeigen große Ähnlichkeiten zu den simulierten DLA-Modellen mit reduzierten Haftwahrscheinlichkeiten zwischen 0,02 und 0,05. Auch eine Abschätzung und ein Vergleich der Sprungraten führt zu Ergebnissen, die im ähnlichen Bereich wie die simulierten Sprungraten von Pt/Pt(111) liegen. Der in dieser Arbeit gefundene Anstieg kann also durch beide Effekte erklärt werden und kann auch durch eine Kombination aus beiden hervorgerufen werden. Allerdings lässt sich weder durch die Haftwahrscheinlichkeit noch durch die periphere Diffusion ein linearer Zusammenhang zwischen fraktaler Dimension und der Temperatur erklären. Die Übersetzung dieser Effekte in die fraktale Dimension könnte allerdings durch einen Kompensationsmechanismus linear erfolgen. In der Zukunft sollte ein größerer Temperaturbereich vermessen werden, der Aufschluss über die Kurvenform gibt und klärt, ob der Zusammenhang linearer, exponentieller oder anderer Art ist. Aufschluss über die exakten Zusammenhänge und Mechanismen kann nur eine Simulation geben.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden dreidimensional wachsende Wassercluster und -inseln aus drei verschiedenen Präparationsbedingungen auf einer Ag(111)-Oberfläche mit dem STM charakterisiert. Es wurden amorphe Wassercluster, amorphe verästelte Nanoinseln und kompakte, sich an der Ag(111) Symmetrie orientierende, Wasserinseln gefunden.

Bei der Untersuchung des Höhenwachstums der Wasserstrukturen konnten definierte Lagenhöhen zugeordnet werden. Zudem wurde eine von der Bedeckung unabhängige maximale Höhe von $(0,41 \pm 0,04)$ nm (vierte Lage) für amorphe Wasserstrukturen gefunden. Die siebte Lage ist die höchste Lage, die bei den kompakten Inseln gefunden werden konnte.

Über Aufdampfreihen wurde das Wachstum der Wasserstrukturen beschrieben. Dabei zeigen amorphe Wassercluster in der Inseldichte in Abhängigkeit von der Bedeckung große Unterschiede im Vergleich zur Theorie. Mehr Übereinstimmungen finden sich bei amorphen verästelten Wasserinseln. Dort kann die Intermediäre Phase und Koaleszenzphase in Analogie zur Theorie von Amar et al zugeordnet werden. Das Ausheilen der verästelten Inseln führt schließlich zu einer Umformung nach Thiel et al [18].

Desweiteren wurde die Rauheit in Abhängigkeit von der Bedeckung untersucht. Durch die Beschreibung des Wachstums konnten Wachstumsszenarios erstellt werden, um die verschiedenen Rauheitsprofile in Zusammenhang mit den zuvor bestimmten Eigenschaften der scheinbaren Höhe und der Inseldichte zu erklären.

Im letzten Teil dieses Kapitels wurde die Fraktale Dimension der verästelten Wasserinseln betrachtet. Es wurde ein Anstieg der Fraktalen Dimension von der Depositionstemperatur gefunden. Durch den Vergleich zu simulierten DLA-Modellen mit reduzierten Haftwahrscheinlichkeiten beziehungsweise Sprungraten wurde der Grund für die Temperaturabhängigkeit diskutiert. Sowohl über die Haftwahrscheinlichkeit als auch über die periphere Diffusion läßt sich die Temperaturabhängigkeit der fraktalen Dimension erklären, wobei ungeklärt ist, ob es ein lineares, exponentielles oder anderes Verhalten ist.

KAPITEL 5

Wachstum und elektronische Struktur von NaCl auf Ag(111)

Natriumchlorid (NaCl) ist das häufigste Salz auf der Erde und begleitet uns im alltäglichen Leben. Verwendung findet es zum Einen als Speise-, Industrie- und Gewerbesalz mit Anwendungen z.B. als Edukt in der Chloralkali-Elektrolyse und dem Solvay-Verfahren, in der Viehhaltung, Konservierung, Medizin und vielen anderen physikalischen und chemische Bereichen [144]. Zum anderen wird NaCl aufgrund seiner Eigenschaften als Isolator häufig in Experimenten genutzt, um Stoffe vom Substrat zu entkoppeln. Zum Beispiel wird es als Unterlage genutzt um Moleküle und ihre elektronische Struktur zu untersuchen [145, 146]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass das NaCl aufgrund seiner breiten Bandlücke eine vom metallischen Substrat entkoppelte Messung zulässt. Der Einfluss des unterliegenden Metallsubstrates wurde aber bisher nur wenig untersucht. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit anhand der elektronischen Struktur mit Hilfe des STMs gemacht. NaCl ist auch ein Modellsystem für nanoelektronische Forschung, da es einen Prototyp für einen Isolator mit breiter Bandlücke darstellt. Besonders die geometrische und elektronische Charakterisierung des Isolator/Metall-Überganges ist von großem Interesse für Weiterentwicklungen in der Nanoelektronik [20–26]. Sowohl die Dielektrizitätskonstante als auch die Bandlücke sind denen des intensiv in der Halbleiter- und Mikrosystemtechnik eingesetzten Siliciumdioxids SiO_2 sehr ähnlich. Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse haben daher ein großes Anwendungsfeld, welches über das von uns vorgestellte Modellsystem hinaus geht. Ein Ziel dieses Kapitels ist es daher grundlegendes Wissen über das Wachstum und die elektronische Struktur von NaCl auf Ag(111) zu schaffen. Dies ist auch die Grundlage, um im darauffolgenden Kapitel 6 über das Zusammenwirken von

NaCl mit Wasser auf einem Ag(111)-Substrat und weiterführenden Arbeiten tiefergehende Informationen zu gewinnen. Dieses Wissen kann dazu dienen Prozesse in Astrophysik, Biophysik, Umweltchemie, heterogenen Katalyse und anderen zu verstehen. Darauf wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

5.1 Wachstum von NaCl auf Ag(111)

5.1.1 Einleitung und Motivation

Die vielseitigen geometrischen Eigenschaften von dünnen NaCl Schichten nach der Adsorption auf Metalloberflächen sind bereits für einige Metall- und Halbleiteroberflächen experimentell und theoretisch untersucht [145, 147–166]. Einige Wachstumseigenschaften scheinen allgemein gültig zu sein und werden übereinstimmend auf allen untersuchten Metallsubstraten gefunden. Dazu gehört das Wachstum einer ersten Bilage bei Temperaturen unter 150 K [149]. Zudem gibt es substratabhängige Wechselwirkungen zwischen Metalloberfläche und NaCl-Gitter, die beispielsweise zu Umstrukturierungen der Metallstufenkante oder einer oberflächenspezifischen Wachstumsrichtung des NaCl-Gitters führen. Zunächst wird sich anschließenden Kapitel der Stand der Forschung vorgestellt. Für eine tiefergreifende Charakterisierung von NaCl-Inseln auf Ag(111) wird in Kapitel 5.1.3 das Wachstum von Ag(111) untersucht und mit dem Wachstum auf anderen Metalloberflächen verglichen.

5.1.2 Stand der Forschung

Wachstum dünner NaCl-Inseln und -schichten In dieser Arbeit wird das Wachstum von NaCl-Inseln als Bilage auf einer Ag(111)-Oberfläche untersucht. Die Ergebnisse werden mit den in der Literatur bereits veröffentlichten Daten über das NaCl-Wachstum auf anderen Metalloberflächen verglichen. Daher werden in diesem Abschnitt die bereits bekannten Charakteristika des Wachstums dünner NaCl-Inseln und -Lagen zusammengefasst.

Das Wachstum von NaCl wurde bereits auf einer Vielzahl von Halbleiter- und Metalloberflächen untersucht, wie Ge(100) [147–149], Cu(111) [145, 150, 151], Cu(211) [161, 162], Cu(311) [152, 153], Cu(110) [154], Al(111)[155], Al(100) [155], Au(111) [156–160], Ag(100) [163, 164] und Ag(111) [165, 166].

Auf Halbleiteroberflächen wurden dünne NaCl-Filme untersucht, währenddessen auf Metalloberflächen sowohl Filme als auch Inseln im submonolagen Bereich [164] näher charakterisiert wurden. Die ersten Messungen des Wachstums von NaCl Lagen erfolgten auf Ge(100) Oberflächen über Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) [147]. Eine Anpassung der NaCl-Gitterkonstanten von 0,5 % führte hierbei zu defektfreiem Wachstum über monoatomare Stufenkanten [147, 148]. STM-Messungen haben zudem eine doppellagige Struktur einer bei 150 K auf Ge(100) gewachsenen NaCl-Schicht ermittelt [149]. Da in dieser Arbeit die NaCl-Inseln auf Ag(111) aufgebracht wurden, wird im Weiteren nur auf Ergebnisse auf Metallsubstraten eingegangen. Im Folgenden wird auf die Form und die Gitterparameter der NaCl-Inseln und -Lagen eingegangen, die aus STM-Aufnahmen ermittelt sind.

In STM-Aufnahmen von atomar aufgelösten NaCl-Lagen und Inseln wird lediglich eines der beiden Ionen abgebildet. Aufgrund der höheren Zustandsdichte der besetzten Zustände über den Cl^- -Ionen können nur diese im STM betrachtet werden, wogegen die Na^+ -Ionen nicht zu sehen sind [155]. Bei Raumtemperatur und submonolagen Bedeckungen wächst NaCl auf Cu(111) [145], Ag(100) [163], Au(111) [167] und Cu(100) [168] als unpolare (100)-terminierte Oberfläche. Auf Ge(100) [147, 148], Cu(111) [150] und Ag(111) [29, 165] werden Stufenkanten im Carpet-growth Mode überwachsen. Auf Cu(111) [145], Au(111) [167] und dem in dieser Arbeit verwendeten Ag(111) [165]) wächst NaCl zudem stets als Doppellage mit einer leicht verminderten Gitterkonstanten im Vergleich zur Gitterkonstante des Volumenkristalls (englisch: bulk). Das Wachstum der Bilage ist von der Theorie bestätigt [153]. Dieses Wachstum ist energetisch günstig, da jede Ionenladung in der ersten Lage durch eine gegenteilige Ionenladung in der zweiten Lage kompensiert wird. Die scheinbare Höhe der NaCl-Bilage auf Ag(111) wird mit (353 ± 20) pm angegeben [165]. Zwischen der 1. und 2. ML verringert sich laut Berechnungen auch der Abstand der Lagen um 3,2 %, wogegen er sich zwischen der 2. und 3. Lage um 0,3 % vergrößert [169]. Insgesamt kommt es damit zu einer Oberflächenrelaxion von -2,9 % der dreilagigen NaCl-Schicht auf der Metalloberfläche im Vergleich zum NaCl-Kristall.

Auf Cu(111) wird bei 330 K zudem eine Orientierung der NaCl-Inseln entlang der Symmetrie des Cu-Substrats gefunden [150]. Die Reduzierung der Gitterkonstante um 3 % im Vergleich zum NaCl-Kristall führt dazu, dass jede 4. Reihe des NaCl-Gitters sich über jede 5. Reihe des Cu(111) anordnen kann. Dadurch, dass die Ionen sowohl auf *on-top* Adsorptionsplätzen

als auch auf Muldenplätzen der Cu(111)-Oberfläche liegen, ist die Ladungsdichte der Ionen unterschiedlich verteilt. Die Folge ist eine Modulation des elektrostatischen Potentials welches ein Moiré-Gitter in den STM-Aufnahmen erzeugt [163]. Auf anderen Oberflächen wie Ag(100) [163] und Cu(100) [168], bei denen die Gitterkonstanten von NaCl und dem Metall ebenfalls einen geringen Unterschied aufweisen, wurden ebenfalls Moiré-Muster von NaCl-Lagen beobachtet.

5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

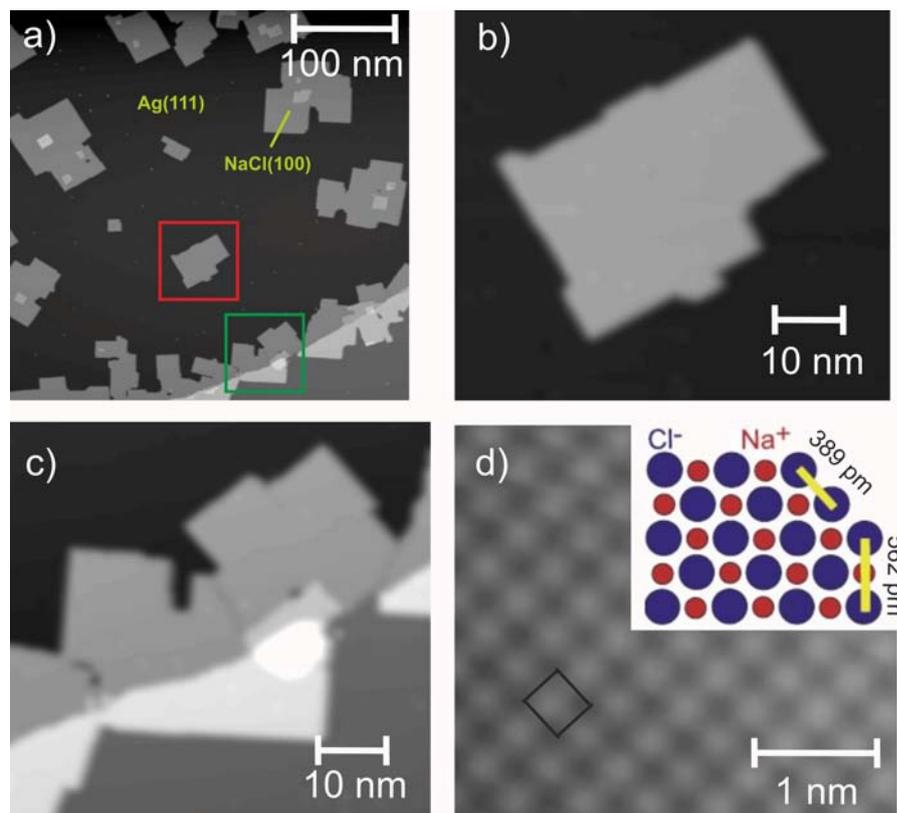


Abbildung 5.1: a) STM Übersichtsaufnahme von NaCl-Inseln auf einer Ag(111)-Oberfläche (502 mV, 30 pA, 5 K), b) Detailbild einer Insel auf der Terrasse aus dem Übersichtsbild (roter Kasten), c) Detailbild von NaCl-Inseln an einer Stufenkante aus dem Übersichtsbild (grüner Kasten) und d) atomare Auflösung des NaCl-Gitters (37 mV, 440 pA, 5 K). Das Inset zeigt eine schematische Darstellung der NaCl(100) Oberfläche mit gleicher Skalierung wie im STM-Bild.

Im späteren Teil dieser Arbeit werden die elektronische Struktur (Kapitel 5.2.3) der NaCl-Schicht und das Adsorptionsverhalten von D₂O auf NaCl-Bilagen (Kapitel 6.1.3) untersucht. Für eine umfassende Charakterisierung wird zunächst das Wachstum der NaCl-Inseln auf der

Ag(111)-Oberfläche untersucht. Dazu wird NaCl mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode auf das Ag-Substrat aufgedampft und mit dem STM vermessen.

Abbildung 5.1 zeigt Übersichts- und Detailaufnahmen sowie eine atomare Auflösung von den präparierten NaCl-Inseln. Die NaCl-Inseln wachsen sowohl auf der Terrasse (Abbildung 5.1a und b) als auch an der unteren und oberen Seite der Stufenkanten (Abbildung 5.1a und c). Auch komplette Stufenbündel können so vom NaCl überwachsen werden (ohne Abbildung).

5.1.3.1 Inselgröße und -form

Die Kantenlänge der Inseln variiert von $(2 \pm 0,2)$ nm bis (74 ± 1) nm bei einer durchschnittlichen Inselfläche von 900 nm^2 . Sie besitzen eine Struktur mit annähernd rechten Winkeln zwischen den Kanten. Einige NaCl-Inseln koaleszieren, wodurch eine aus vielen Rechtecken zusammengesetzte Form resultiert (Abbildung 5.1a). In der atomar aufgelösten STM-Aufnahme in Abbildung 5.1d ist zudem zu sehen, dass das NaCl eine (100)-terminierte Oberfläche aufweist. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 beschrieben handelt es sich bei der abgebildeten Spezies um die Chlorid-Ionen des NaCl-Gitters. An den Kanten alternieren die Na^+ - und Cl^- -Ionen. Die Kanten sind daher unpolar. Somit sind diese Charakteristika der NaCl-Inseln auf Ag(111) in Übereinstimmung mit Ergebnissen von NaCl-Inseln auf Cu(111) [145], Ag(100) [163], Au(111) [167] und Cu(100) [168].

5.1.3.2 Gitterparameter

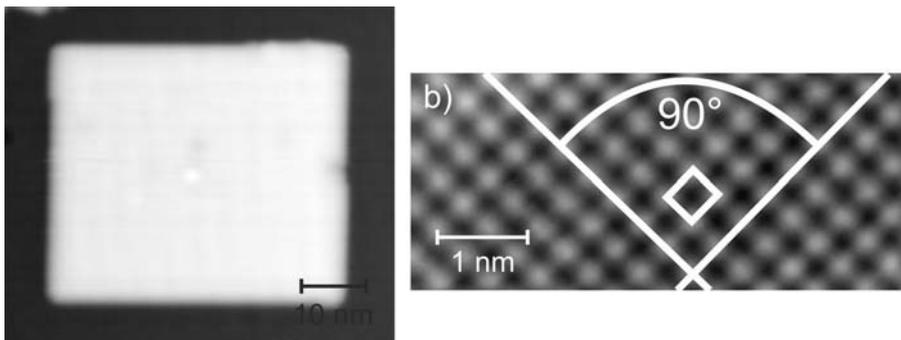


Abbildung 5.2: a) STM-Aufnahme (30 pA, 500 mV) und b) atomare Auflösung einer großen NaCl-Insel ($33 \text{ nm} \cdot 34 \text{ nm}$) auf der Terrasse (760 pA, 25 mV). Der NaCl-Gitterwinkel von 90° ist eingezeichnet.

In diesem Abschnitt werden die Gitterparameter der NaCl-Inseln aus atomar aufgelösten

STM-Aufnahmen für große Inseln auf der Terrasse mit Kantenlängen über 26 nm und für Inseln an Stufenkanten bestimmt. Inseln mit kürzerer Inselkante werden in Kapitel 5.2.3.4 gesondert betrachtet. Eine atomar aufgelöste NaCl-Insel auf der Terrasse mit einer Größe von (33 nm · 34 nm) ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Gitterwinkel von Inseln auf der Terrasse beträgt $90^\circ \pm 2^\circ$. Für diese Inseln wurde der Abstand zwischen zwei Cl^- -Ionen in den beiden kurzen, rechtwinklig zueinander stehenden Richtungen mit (398 ± 6) pm beziehungsweise (389 ± 8) pm bestimmt. Die zugehörigen Gitterkonstanten sind mit (563 ± 7) pm beziehungsweise (560 ± 5) pm im Rahmen des Fehlers gleich. Für rechteckige und koaleszierende Inseln wurden keine qualitativen und quantitativen Unterschiede in den Gitterparametern gefunden.

Der Gitterwinkel der Inseln mit Kantenlängen über 26 nm, die an und über Stufenkanten wachsen, beträgt $88^\circ \pm 2^\circ$ [165] und stimmt damit im Rahmen des Fehlers mit den Gitterwinkeln der großen NaCl-Inseln auf der Terrasse überein. Der Abstand der Cl^- -Ionen beträgt bei diesen Inseln (395 ± 6) pm beziehungsweise (390 ± 8) pm in den beiden rechtwinklig zueinander stehenden Richtungen [165]. Die Gitterkonstante wurde mit (555 ± 8) pm bestimmt [165].

Somit sind die Gitterparameter großer NaCl-Inseln auf der Terrasse und an Stufenkanten innerhalb des Fehlers gleich. Die Gitterkonstanten sind etwas kleiner als die Gitterkonstante des NaCl-Volumenkristalls (564 pm), sodass das NaCl-Gitter auf der Ag(111)-Oberfläche leicht gestaucht ist, wie es z.B. auch auf Cu(111) [150] gefunden wurde.

5.1.3.3 Scheinbare Höhe

Nachdem Inselgröße, -form und Gitterparameter charakterisiert wurden wird nun die scheinbare Höhe der NaCl-Inseln untersucht. Abbildung 5.3 zeigt STM-Aufnahmen von Insel auf der Terrasse und Inseln an Stufenkanten mit zugehörigen Höhenprofilen. Die im Rahmen dieser Arbeit präparierten Inseln weisen eine scheinbare Höhe von (357 ± 20) pm auf (Abbildung 5.3c,f). Diese Höhe stimmt mit früheren Messungen an bilagigen NaCl-Inseln auf Ag(111) überein [29, 165] und entspricht einer Bilage NaCl. Desweiteren kann aus den STM-Aufnahmen eine dritte und vierte Lage identifiziert werden, welche gleichzeitig mit Bilage wachsen. Die scheinbaren Höhen der dritten und vierten Lage liegen bei (472 ± 20) pm und (587 ± 20) pm (Abbildung 5.3c,f). Es werden keine Höhenunterschiede zwischen Inseln auf der Terrasse und

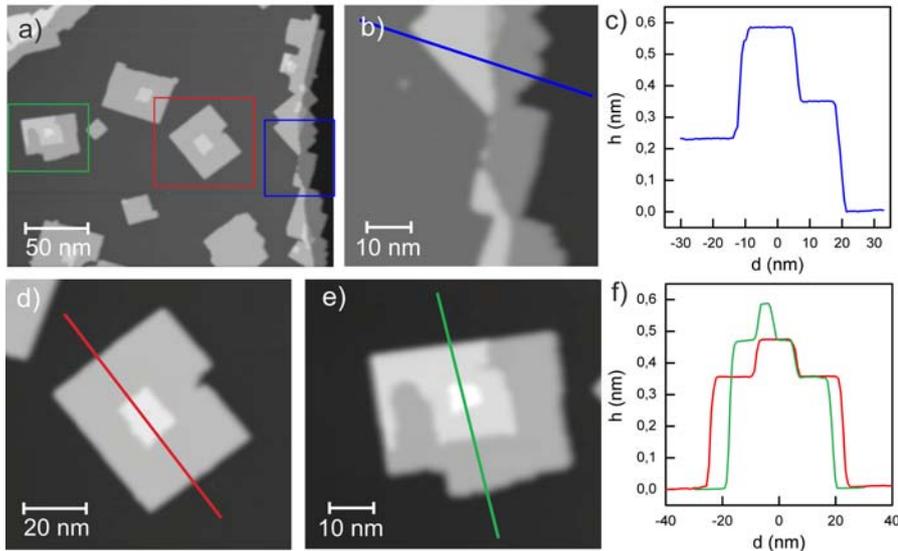


Abbildung 5.3: STM Übersichtsaufnahme von NaCl-Inseln auf einer Ag(111)-Oberfläche (502 mV, 30 pA, 5 K), b) Detailbild einer über eine Stufenkante gewachsene Insel aus dem Übersichtsbild (blauer Kasten) und c) zugehöriges Höhenprofil. d) und e) Detailbild von NaCl-Inseln auf der Terrasse aus dem Übersichtsbild (grüner und roter Kasten) und f) zugehörige Höhenprofile.

Inseln, die an oder über Stufenkanten gewachsen sind, festgestellt.

5.1.3.4 Wachstumsrichtung

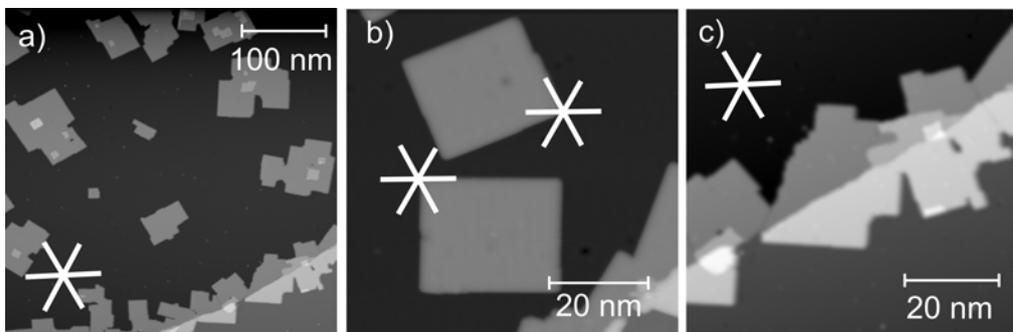


Abbildung 5.4: a) STM-Übersichtsaufnahme von NaCl-Inseln auf Ag(111) zur Bestimmung einer Vorzugsorientierung zur Oberfläche (502 mV, 30 pA, 5 K), b) Detailbild von zwei NaCl-Inseln auf der Terrasse (195 mV, 20 pA, 5 K) und c) Detailbild von STM-Inseln an einer Stufenkante aus a). Die $\langle 112 \rangle$ Richtung des Ag(111) Substrats ist eingezeichnet.

Nun wird untersucht, ob die NaCl-Inseln auf der Ag(111)-Oberfläche beim Wachstum einer Vorzugsrichtung folgen. Dazu werden in den STM-Aufnahmen die Kanten der Inseln mit der Symmetrie der hexagonalen Symmetrie des Ag(111)-Substrats verglichen. Inseln auf der Terrasse und Inseln, die an Stufenkanten gewachsen werden getrennt betrachtet. Abbildung

5.4 zeigt STM-Aufnahmen von verschiedenen NaCl-Inseln mit eingezeichneter $\langle 112 \rangle$ Richtung der Ag(111)-Oberfläche. Die Mehrheit der untersuchten Inseln auf Terrassen wächst mit einer Kante entlang der $\langle 112 \rangle$ Richtung des Ag(111)-Gitters (Abbildung 5.4b). Das gilt auch für koaleszierte Inseln, die aus mehreren Inseln beim Aufdampfprozess zusammengewachsen sind. Abweichungen von dieser Wachstumsrichtung treten nur bei Inseln auf, die an Defekten (Stufenkanten, Versetzungslinien, Fremdadsorbate) wachsen oder koaleszieren. Da der Gitterwinkel bei Inseln über 26 nm Kantenlänge $90^\circ \pm 2^\circ$ ist, wächst die andere Kante dieser NaCl-Inseln entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung der Ag(111)-Oberfläche.

NaCl-Inseln, die an Stufenkanten wachsen, zeigen zwei bevorzugte Orientierungen [165]. Entweder wachsen sie mit ihrer unpolaren Kante entlang der Stufenkante des Ag(111) oder die Inseln überwachsen die Stufenkante im Carpet-growth Mode mit der polaren Richtung parallel zur Stufenkante (Abbildungen 5.4c). Hochaufgelöste STM-Bilder von NaCl-Inseln auf Ag(111) zeigen zudem eine Wechselwirkung der Inseln mit dem Dipol der Metall-Stufenkante. Die Stufenkanten werden dadurch umstrukturiert und so das Dipolmoment maximiert, was zu einer Verzerrung des NaCl-Gitters im Bereich der Stufenkante führt [165].

5.1.3.5 Moiré-Gitter

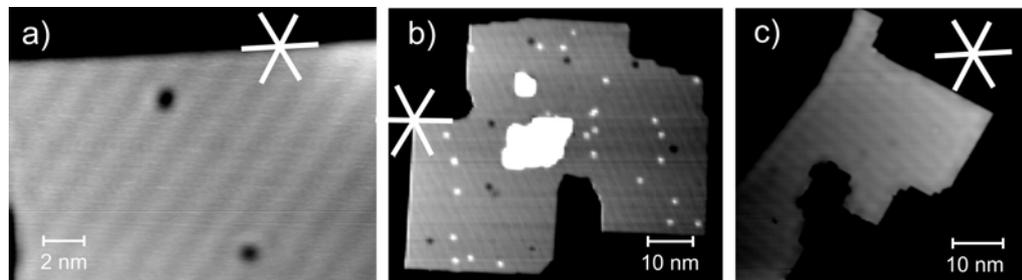


Abbildung 5.5: a) STM-Aufnahme einer großen Insel (33 nm · 34 nm) auf einer Terrasse mit Moiré-Muster (10 pA, 502 mV), b) einer koaleszierten Insel mit deponierten Wassermolekülen (kleine, runde Erhebungen) und Wachstum höherer Lagen (zwei große Erhebungen) auf einer Terrasse mit Moiré-Muster (30 pA, 502 mV) und c) einer NaCl-Isel an einer Stufenkante mit Moiré-Muster (20 pA, 195 mV). Die $\langle 112 \rangle$ -Richtung des Ag(111) Substrats ist eingezeichnet.

Wie zuvor beschrieben wächst der Großteil der NaCl-Inseln auf der Terrasse mit einer Kante entlang der $\langle 112 \rangle$ -Richtung, und mit der anderen (rechtwinklig dazu stehenden) Kante entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung der Ag(111)-Oberfläche. Die Gitterkonstante des NaCl-Kristalls ist ähnlich zum Abstand jedes zweiten Atoms in $\langle 110 \rangle$ -Richtung der Ag(111)-Oberfläche,

während entlang der $\langle 112 \rangle$ -Richtung sich die Gitterkonstanten von NaCl und von Ag(111) um 11% unterscheiden. Das führt dazu, dass die Na^+ - und Cl^- -Ionen auf der Ag(111)-Oberfläche keinen festen Adsorptionsplatz haben. Wie in Kapitel 5.1.2 am Beispiel von NaCl auf Cu(111) [150] erläutert resultiert das in einer unterschiedlichen Ladungsdichte, je nachdem ob die Na^+ - und Cl^- -Ionen auf *on-top* oder *hollow* Adsorptionsplätzen befinden. Diese Modulation des elektrostatischen Potentials ist in Form eines Moiré-Gitters in den STM-Aufnahmen der NaCl-Inseln zu sehen (Abbildung 5.5).

Alle großen Inseln mit einer Kantenlänge über 26 nm zeigen ein eindimensionales Moiré-Gitter (Abbildung 5.5a). Das Moiré-Gitter hat eine Wellenlänge zwischen 1,9 nm und 3,0 nm. Die Korrugation liegt zwischen 2 und 8 pm bei den meisten Tunnelspannungen. Koaleszierende Inseln auf Terrassen, die aus zwei oder mehreren Inseln zusammengewachsen sind, haben ein regelmäßiges Moiré-Gitter (Abbildung 5.5b). Die Parameter stimmen mit den oben beschriebenen überein. Es lässt sich damit schlussfolgern, dass sich bei Koaleszens mehrerer Inseln ein gemeinsames Gitter (Gitterkonstante, Winkel, Orientierung) ausbildet. Die NaCl-Inseln an Stufenkanten zeigen ebenfalls eindimensionale Moiré-Gitter mit Wellenlängen zwischen 2,0 nm und 2,6 nm und Korrugationen zwischen 2 und 6 pm (Abbildung 5.5c) [166]. Damit unterscheidet sich das Moiré-Gitter zwischen Inseln auf der Terrasse und Inseln an Stufenkanten nicht in den Parametern. Die Wellenlänge ist dabei unabhängig von der Spannung. Dies bestätigt, dass es sich um ein Moiré-Gitter handelt, welches aufgrund der Modulation des elektrostatischen Potentials aufgrund verschiedener Adsorptionsplätze hervorgerufen wird. Der Winkel des Moiré-Gitter sowohl relativ zum Substrat-Gitter als auch relativ zum NaCl-Gitter variiert jedoch für Inseln an Stufenkanten [166]. Da die Inseln an Stufenkanten keine Vorzugsorientierung entlang der Ag(111)-Symmetrie zeigen, sondern sich wie oben beschrieben entsprechend der Stufenkante orientieren, ist dies auch zu erwarten.

Ein Moiré-Gitter aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten zwischen NaCl und Substrat wurde ebenfalls auf Ag(100) [163] und Cu(100) [168] mittels STM beobachtet. Dort liegen die Wellenlängen mit 1,2 nm auf Ag(100) unter beziehungsweise mit 3,6 nm auf Cu(100) über den hier gemessenen. Die Korrugation liegt auf Ag(100) unter 10 pm und damit in der gleichen Größenordnung wie auf Ag(111).

5.1.4 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde NaCl auf eine Ag(111)-Oberfläche aufgebracht. Es wachsen rechtwinklige NaCl-Inseln in zwei bis vier Lagen sowohl auf der Terrasse als auch an und über Stufenkanten. Das NaCl-Gitter dieser Inseln ist im Gegensatz zum Volumenkristall leicht gestaucht. Da die Gitterparameter der Ag(111)-Oberfläche und des NaCl-Gitters voneinander abweichen sind kommt es zur Ausbildung eines Moiré-Gitters. Unterschiede zwischen Inseln auf der Terrasse und Inseln an Stufenkanten bestehen hauptsächlich in der Orientierung auf dem Ag(111)-Substrat. Während Inseln auf der Terrasse eine Kante entlang der $\langle 112 \rangle$ -Richtung des Ag(111) ausrichten, richten sich die Inseln an Stufenkanten an der Kante aus. Zusammenfassend sind Inseln mit einer Kantenlänge über 26 nm auf der Terrasse und Inseln, die an oder über Stufenkanten wachsen, geometrisch charakterisiert und zeigen beim Wachstum ähnliche Eigenschaften wie auf anderen Halbleiteroberflächen, wie Ge(100), und Metalloberflächen, wie beispielsweise Cu(111). Die Metalloberfläche verändert die geometrische Struktur dieser großen NaCl-Inseln wenig.

5.2 Elektronische Struktur von NaCl auf Ag(111)

5.2.1 Einleitung und Motivation

Bei immer kleiner werdenden Baugruppen in nanoelektronischen Bauelementen gewinnt die elektronische Struktur der Oberflächen zunehmend an Bedeutung. Wenn diese dicht zusammen gebracht werden, können oberflächennahe Zustände mit einem großem Anteil außerhalb des Volumens überlappen. Dieser Überlapp kann zu Leckströmen [20, 21], aber auch neuen Anwendungen wie supraleitenden Schaltungen [23] führen. Die Grenzflächen beeinflussen die Leitungseigenschaften eines Festkörpers, und sind von höchster Bedeutung in verschiedenen Anwendungen, die von der Effizienz einer Solarzelle [22, 24] bis zur Kapazität eines Kondensators reichen [25, 26]. Es ist somit von entschiedenem Interesse die Eigenschaften von Grenzflächen und den Einfluss der sie umgebenden isolierenden Struktur zu charakterisieren. Siliziumoxid (SiO_2) ist ein Material, welches eine breite Anwendung in der Herstellung von nanoelektronischen Komponenten findet. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte NaCl hat eine ähnliche Bandlücke und Dielektrizitätskonstante und soll daher näher charakterisiert

werden.

Der Grenzflächenzustand zwischen einem Metall und einem Isolator ist vom Oberflächenzustand, der zwischen Vakuum und Metall lokalisiert ist, abgeleitet, sodass er ähnliche Eigenschaften besitzt. Auf fcc(111)-Metallen ist der Oberflächenzustand ein elektronisches Band mit parabolischer Dispersion am Bandminimum ($\bar{\Gamma}$ -Punkt), wie in 2PPE-Messungen bestätigt wird [170] (siehe Kapitel 2.4). Die effektive Masse der Grenzflächenzustandselektronen ist modifizierbar und eine kleinere oder größere effektive Masse kann je nach Anwendung erwünscht sein [171]. Eine Veränderung der effektiven Masse kann hauptsächlich mittels einer Modifikation der elektronischen Bandstruktur erzielt werden, z.B. durch externe elektrische [172] und magnetische Felder [173], andere Zustände wie Defektzustände [174], Verspannung des Kristallgitters [175, 176] oder Quanteneffekte [177].

Die Dispersionsrelation des Grenzflächenzustandes ist sowohl theoretisch als auch experimentell für Monolagen (ML), Bilagen und Inseln von verschiedenem isolierendem dielektrischen Material, wie z.B. MgO [178], Xe [179, 180], und NaCl [145, 181], auf unterschiedlichen Metalloberflächen charakterisiert. Bei allen Systemen wird die Bandunterkante des Grenzflächenzustands größer als die des ursprünglichen Oberflächenzustandes berechnet beziehungsweise gemessen [145, 178–181]. Außerdem sind Inseln in der Lage die Grenzflächenelektronen parallel zur Oberfläche zu lokalisieren [145, 178]. Die effektive Masse der Elektronen in kompletten Lagen beziehungsweise großen Inseln des dielektrischen Materials ist nur wenig untersucht. Für eine Monolage Xe auf Ag(111) [180] und für MgO Inseln auf Au(111) [178] ist die effektive Masse nicht signifikant verändert. Hingegen ist sie für eine Bilage NaCl auf Cu(111) [145] um 13 % im Vergleich zur sauberen Cu(111)-Oberfläche erhöht. Die effektive Masse von NaCl Inseln auf Ag(111) ist bislang nicht untersucht worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die elektronische Struktur von NaCl-Inseln auf einem Ag(111)-Substrat in Abhängigkeit von der Inselgröße untersucht. Dazu wird zunächst in Kapitel 5.2.2 ein Einblick in den Stand der Forschung gegeben. Im Folgenden wird der Grenzflächenzustand und die Dispersionsrelation von NaCl-Inseln charakterisiert (Kapitel 5.2.3.1) und räumlich durch STS (Kapitel 5.2.3.2) und dI/dU -Karten (Kapitel 5.2.3.3) aufgelöst. In Kapitel 5.2.3.4 wird anschließend die Bandunterkante des Grenzflächenzustands und die effektive Masse der Grenzflächenelektronen in Abhängigkeit von der Inselgröße untersucht.

5.2.2 Stand der Forschung

In dieser Arbeit wird die elektronische Struktur von NaCl-Inseln auf einem Ag(111)-Substrat untersucht. Daher wird im Folgenden ein Überblick über bereits veröffentlichte Ergebnisse von Oberflächen- und Grenzflächenzuständen und effektiven Massen von Dielektrikum/Metall-Grenzflächen gegeben.

Oberflächenzustand von Ag(111) Wie in Kapitel 3.2 erläutert wird, besitzt die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ag(111)-Oberfläche einen Oberflächenzustand bei $\bar{\Gamma}$. Die Bandunterkante dieses Oberflächenzustandes kann mit dem STM vermessen werden (Kapitel 2.4). Der Oberflächenzustand der Ag(111)-Oberfläche liegt bei $-(65 \pm 3)$ meV [69]. Mittels PPE- und STM-Messungen lässt sich zudem die effektive Masse des Oberflächenzustands bestimmen. Die effektive Masse beträgt $0,395 m_e$ (PPE) [182] beziehungsweise $(0,42 \pm 0,02) m_e$ (STM) [70].

Grenzflächenzustände von Halbleitern und Isolatoren auf fcc(111)-Metalloberflächen Der Grenzflächenzustand ist bereits für verschiedene Dielektrikum/Metall-Grenzflächen untersucht. Bringt man beispielsweise eine Monolage des Edelgases Xenon auf eine Ag(111)-Oberfläche auf, so ist nach der Adsorption der Oberflächenzustand von Ag(111) nicht mehr nachweisbar. Stattdessen ist ein Grenzflächenzustand bei (52 ± 2) meV [180] vorhanden. Die Differenz zwischen Oberflächenzustand und Grenzflächenzustand beträgt demnach (119 ± 5) meV. Cu(111) besitzt einen Oberflächenzustand bei (-450 ± 10) meV [183]. Die Aufbringung von einer Bilage NaCl resultiert in einem Grenzflächenzustand bei (-225 ± 10) meV [183]. Die Differenz zwischen Grenz- und Oberflächenzustand beträgt (225 ± 10) meV und ist somit größer als bei Xe/Ag(111). Für NaCl-Inseln auf Au(111) wird ein Grenzflächenzustand bei -220 meV (fcc-Region) bzw. -270 meV (fhcp-Region) bestimmt [184]. Der Oberflächenzustand von Au(111) liegt bei -480 meV [184].

Auch durch das Aufbringen von MgO-Inseln auf Au(111) liegt die Bandunterkante des Grenzflächenzustands bei einer höheren Energie als die des Oberflächenzustands. Der Grenzflächenzustand liegt bei 90 meV [178] und entsprechend ist eine Differenz zwischen den Zuständen von 570 meV. Auch für Submonolagen (Inseln) des Halbleiters von 3,4,9,10-perylen-tetracarboxylsäure-Dianhydrid (PTCDA) auf Ag(111), findet sich ein Grenzflächenzustand bei ≈ 700 meV [185]. Dieser Zustand liegt mit ≈ 770 meV deutlich höher über dem Oberflächen-

zustand als die Grenzflächenzustände von Xe/Ag(111), NaCl/Cu(111), NaCl/Au(111) und MgO/Au(111).

Alle diese Grenzflächenzustände sind teilweise besetzt und zu höheren Energien verschoben. Grund ist eine Modifikation der Wellenfunktionen der oberflächennahen Elektronen aufgrund unterschiedlicher Dielektrizitätskonstanten vor der Ober- bzw. Grenzfläche (siehe Kapitel 2.4).

Für einige Grenzflächen von dielektrischen Materialien in kompletten Lagen oder großflächigen Inseln auf Metalloberflächen wurde die effektive Masse der Elektronen bestimmt. So ist für eine Monolage Xe auf Ag(111) [180] und für MgO Inseln auf Au(111) [178] die effektive Masse nahezu unverändert. Bei der Untersuchung einer Bilage NaCl auf einer Cu(111)-Oberfläche [145] wurde eine um 13 % im Vergleich zur sauberen Cu(111)-Oberfläche erhöhte effektive Masse gemessen.

Auf Au(111) und Cu(111) sind die Elektronen, die sich in der Grenzfläche von Isolator zum Metall befinden, wie in einem 2D-Potentialtopf parallel zur Oberfläche lokalisiert (Kapitel 2.4) [145, 183, 184]. Die erste Beschreibung der Lokalisation von Grenzflächenzustandselektronen mit dem STM erfolgte mittels eines Rings aus 48 Eisenatomen auf einer Cu(111) Oberfläche [186]. Später ist diese Lokalisation auch für andere Nanostrukturen, wie Ag(111)-Inseln [187], Ag-Löcher [188] und Moleküle [189] beschrieben worden.

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

5.2.3.1 Der Grenzflächenzustand NaCl/Ag(111)

Nachdem in Kapitel 5.1.3 das Wachstum der NaCl-Inseln beschrieben wurde, wird nun die elektronische Struktur der NaCl-Inseln charakterisiert. Dazu werden dI/dU -Kurven aufgenommen, um daraus die Oberflächen- und Grenzflächenzustände zu bestimmen. Abbildung 5.6a zeigt ein I/U -Spektrum, das auf der Ag(111)-Oberfläche (rot) und eines, das über einer NaCl-Insel (schwarz) aufgenommen wurde. Im I/U -Spektrum ist ein Knick sichtbar, an dem sich die Steigung der Kurve ändert und die Leitfähigkeit stärker ansteigt. Im zugehörigen dI/dU -Spektrum (Abbildung 5.6b) befindet sich an dieser Stelle ein stufenähnlicher Anstieg, der charakteristisch für die Bandunterkante des elektrischen Oberflächenzustandes E_{OZ} beziehungsweise des Grenzflächenzustandes E_{GZ} ist. Dieser Anstieg ist gefolgt von einem graduellen Abfall des dI/dU -Signals. Die Spektren auf dem Ag(111) haben eine Onsetenergie E_{OZ} bei $-(67$

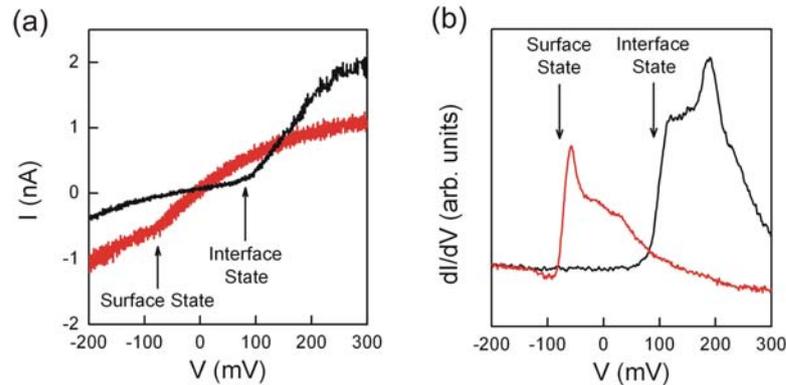


Abbildung 5.6: a) I/U -Kurve, rot/grau: auf Ag(111), schwarz: auf NaCl-Insel (b) dI/dU -Kurve, rot/grau: auf Ag(111), schwarz: auf NaCl-Insel; $U_{mod} = 4,3$ mV, $f_{mod} = 532,6$ Hz.

± 3) meV (gemittelt über mehrere mindestens 20 nm von einer NaCl-Insel entfernte Spektren). Dieser Wert kann dem unbesetzten Oberflächenzustand auf Ag(111) zugeordnet werden und ist in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen [69].

Auf der NaCl-Insel ist in diesem Energiebereich kein Zustand zu finden. Stattdessen findet sich ein besetzter Zustand, der im Mittel bei (85 ± 4) meV liegt. Dieser Zustand kann dem Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) zugeschrieben werden. Die Differenz zwischen Oberflächenzustand und Grenzflächenzustand beträgt (155 ± 6) meV. Zudem besitzt der Grenzflächenzustand auf dem NaCl eine größere Intensität als der Oberflächenzustand des Ag(111) (Abbildung 5.6). Der Grenzflächenzustand liegt energetisch über dem Oberflächenzustand, in Übereinstimmung mit früheren Messungen von Isolator/Metall Grenzflächenzuständen (Kapitel 5.2.2) [145, 178, 180, 183–185]. Dies kann durch den in Kapitel 2.4 beschriebenen Effekt der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten zwischen Vakuum und Isolator auf die Wellenfunktion der oberflächennahen Elektronen erklärt werden [68].

5.2.3.2 Räumlich aufgelöste Bandunterkante des Grenzflächenzustands der NaCl-Inseln

Nachdem die Bandunterkante des Oberflächenzustands E_{OZ} weit weg von der Insel auf der Ag(111)-Oberfläche und die des Grenzflächenzustands E_{GZ} in der Mitte der NaCl-Insel bestimmt ist, wird im Folgenden die elektronische Struktur ortsabhängig auf der NaCl-Insel betrachtet und charakterisiert. Um die Abhängigkeit des E_{GZ} von der Position auf der NaCl-Insel zu untersuchen, werden an unterschiedlichen Stellen auf der NaCl Insel dI/dU -Spektren aufgenommen

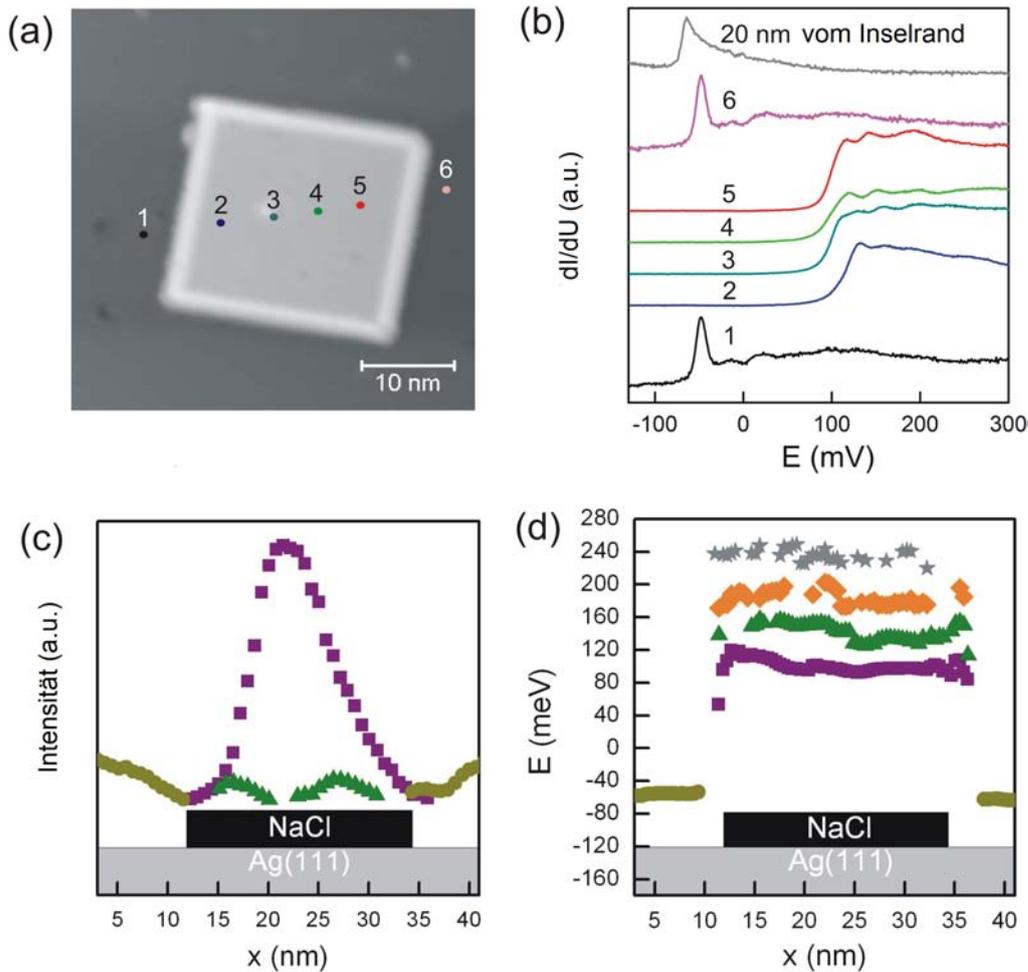


Abbildung 5.7: a) STM-Aufnahme von einer NaCl-Insel (Tunnelparameter 76 pA, -300 meV) und b) dI/dU -Spektren an den in a) gezeigten Punkten; die Spektren sind entlang der Abszisse versetzt; $U_{mod} = 4,3$ mV, $f_{mod} = 532,6$ Hz. c) Auswertung der Intensität und d) Energie der Bandunterkante Oberflächenzustandes und des Grenzflächenzustandes erster bis vierter Ordnung des Oberflächen- und Grenzflächenzustandes entlang einer Linie über den in der STM-Aufnahme gezeigten Punkten.

(Abbildung 5.7). In einem Abstand von 20 nm von der Insel ist der Oberflächenzustand unverändert bei $-(67 \pm 3)$ meV (Abbildung 5.7b). Im Vergleich dazu variiert die E_{OZ} bei Spektren, die neben der Insel aufgenommen sind (Spektren (1) und (6) in Abbildung 5.7b). Es lässt sich folgern, dass die NaCl-Insel die elektronische Oberflächenstruktur des Ag(111) im Umkreis einiger Nanometer beeinflusst. Neben der in Kapitel 5.2.3.1 bereits festgestellten Verschiebung der Spektren zu höheren Energien auf der NaCl-Insel, besitzen diese weitere charakteristische Merkmale (Abbildung 5.7a und b, Spektren (2)-(5)). Die Spektren weisen zusätzliche Maxima auf, die Zustände bei anderen Energien entsprechen. Die Energie und die Intensität aller

Maxima ist zudem abhängig von der Position auf der Insel (Abbildung 5.7c und d; die Intensität ist nur für die zwei ersten Zustände dargestellt, da Zustände mit höherer Ordnung nur sehr kleine Intensitäten besitzen.). Die Intensität des ersten Zustandes ist um ein Vielfaches höher als die Intensität der Maxima zweiter Ordnung und erreicht sein Maximum in der Mitte der Insel (lila Rechtecke in Abbildung 5.7c). Auch die Intensitäten des Zustandes zweiter Ordnung zeigt eine periodische Verteilung, wie sie im Falle des Potentialtopfes auftreten (Kapitel 2.4). Schlussfolgernd sind die Elektronen des Grenzflächenzustandes in der Grenzschicht zwischen Ag(111)-Oberfläche und NaCl-Insel parallel zur Oberfläche lokalisiert. Die E_{GZ} des ersten Maximums liegt bei (85 ± 4) meV in der Mitte der Insel (Abbildung 5.7d) und ist somit in Übereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen. Die Maxima höherer Ordnung liegen in der Inselmitte bei (128 ± 3) meV, (171 ± 2) meV und bei (220 ± 4) meV (Abbildung 5.7d). Punktdefekte, wie in Abbildung 5.7a, als weiße Erhebung und schwarze Vertiefung zusehen, beeinflussen die Zustandsenergie lokal, sodass diese leicht variieren. Zudem ist die Zustandsenergie den Inselrändern leicht zu höheren Energien verschoben. Die Ränder stellen einen Defekt dar, da hier die Kristallsymmetrie unterbrochen ist. So findet sich an den Rändern zusätzlich ein Kantenzustand bei -300 meV (weißer Rand in Abbildung 5.7a) [181]. Dieser Kantenzustand ist ein bei Inseln bekannter Defektzustand, der bei Graphen [190] und auch bei dem Halbleiter MoS_2 [191] nach Adsorption auf Metallsubstraten bekannt ist und an den Kanten der Inseln lokalisiert ist.

5.2.3.3 dI/dU -Karten

Die festgestellte Abhängigkeit der E_{GZ} von der Position auf der NaCl-Insel soll nun mittels dI/dU -Karten (Kapitel 3.4.3.2) betrachtet werden. Die STM-Aufnahmen von dI/dU -Karten über eine $10 \cdot 8 \text{ nm}^2$ und eine $21 \cdot 22 \text{ nm}^2$ große NaCl-Insel werden in Abbildung 5.8 gezeigt. Es ist in allen dI/dU -Karten eine stehende Welle erkennbar. Diese ist charakteristisch für in einem Potentialtopf lokalisierte Elektronen. Am Beispiel der zwei NaCl-Inseln wird dieses Wellenmuster qualitativ beschrieben.

Wie es in einem zweidimensionalen Potentialtopf zu erwarten ist, erhöht sich die Anzahl der Intensitätsmaxima mit ansteigender Energie. Im Falle der $10 \cdot 8 \text{ nm}^2$ Insel ist das erste Maximum in der Mitte der Insel bei 101 ± 7 meV sichtbar (Abbildung 5.8b). Bei 137 ± 7

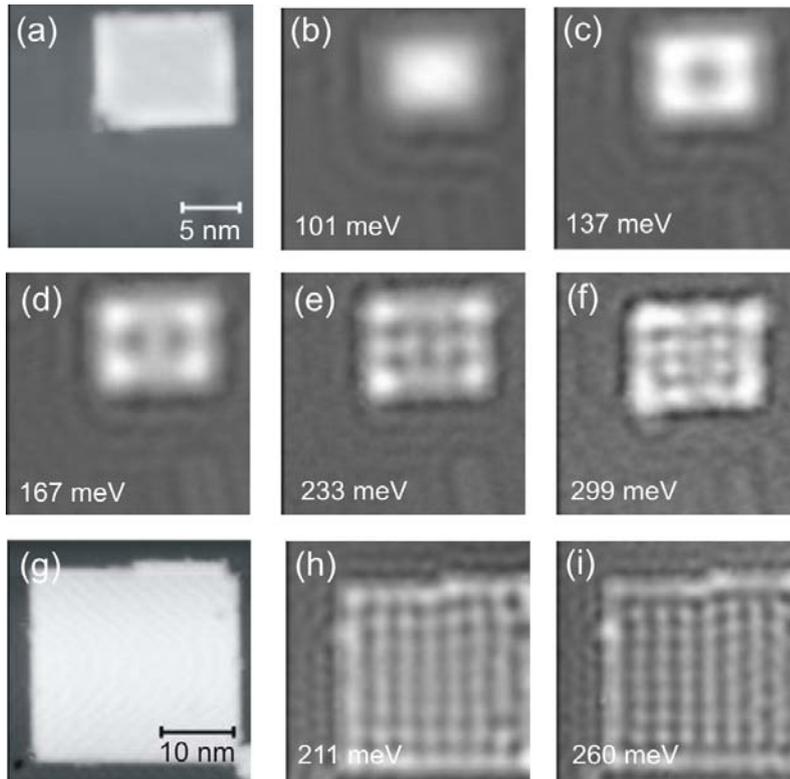


Abbildung 5.8: a) STM-Aufnahme einer $10 \cdot 8 \text{ nm}^2$ großen NaCl-Insel auf Ag(111) (100 pA, 400mV) mit b)-f) zugehörigen dI/dU-Karten ($V_{mod} = 7 \text{ mV}$, $f_{mod} = 532,6 \text{ Hz}$) und g) einer $21 \cdot 22 \text{ nm}^2$ großen NaCl-Insel (100 pA, 400mV) mit h,i) zugehörigen dI/dU-Karten ($V_{mod} = 7 \text{ mV}$, $f_{mod} = 532,6 \text{ Hz}$).

meV sind zwei Maxima (Abbildung 5.8c) und bei $167 \pm 7 \text{ meV}$ drei Maxima (Abbildung 5.8d) jeweils in x- und y-Richtung vorhanden. Bei $233 \pm 7 \text{ meV}$ und bei $299 \pm 7 \text{ meV}$ ist die hingegen die Anzahl der Maxima in x- und y-Richtung nicht gleich. Stattdessen existieren vier bzw. fünf Maxima in x-Richtung und nur drei bzw. vier Maxima in y-Richtung (Abbildung 5.8e und f). Dies liegt daran, dass die Insel nicht quadratisch sondern rechteckig ist. Die Lokalisation der Elektronen in x- und y-Richtung ist somit unabhängig voneinander. Das mit anwachsender Größe der Inseln auch mehr Maxima beobachtet werden können ist bei der $21 \cdot 22 \text{ nm}^2$ (Abbildung 5.8g) großen Insel zu sehen. Dort sind bei $211 \pm 7 \text{ meV}$ jeweils 8 Maxima und bei $260 \pm 7 \text{ meV}$ 9 bzw. 10 Maxima zu sehen (Abbildung 5.8h und i). Mit Hilfe der dI/dU-Karten bestätigt sich damit die Annahme, dass auf NaCl-Inseln die Elektronen des Grenzflächenzustandes parallel zur Oberfläche wie in einem 2D-Potentialtopf lokalisiert sind.

5.2.3.4 Größeneffekte

Die bisherigen Untersuchungen der NaCl-Inseln haben ergeben, dass die elektronische Struktur in Abhängigkeit von der Position auf der Insel variiert, aber von besonderem Interesse speziell für die nanoelektronische Forschung sind größenabhängige elektronische Eigenschaften der Grenzflächenelektronen zwischen isolierenden NaCl-Inseln und einem Metallsubstrat. Um die Größenabhängigkeit näher zu betrachten, wird bei bilagigen NaCl-Inseln mit variierender Größe die Bandunterkante des Grenzflächenzustands E_{GZ} und die effektive Masse m^* der Grenzflächenelektronen analysiert und miteinander verglichen. Eine Auswertung der Dispersionsrelation der Grenzflächenelektronen ist nur möglich, wenn die Bandunterkante den Zustand eines parabolischen Bandes repräsentiert. Bei der Untersuchung mittels Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) der Dispersionsrelation von oberflächennahen Zuständen von PTCDA/Ag(111) wurde ein parabolisches Band gemessen [170] und für den Oberflächenzustand wurde gezeigt, dass er seine parabolische Form bei Lokalisation der Elektronen in Strukturen mit Kantenlängen bis zu 0,23 nm beibehält [192–194]. Die hier untersuchten Inseln besitzen Seitenlängen, die größer als 1 nm sind. Damit sind die hier untersuchten NaCl-Inseln groß genug um ein parabolisches elektronisches Band zu besitzen.

Die Abhängigkeit der E_{GZ} von der Kantenlänge der NaCl-Inseln ist in Abbildung 5.9a dargestellt. Bei Inseln die Kantenlängen von weniger als 7 nm haben, verschiebt die E_{GZ} zu höheren Energien je kleiner die Insel wird. Eine Insel mit der Kantenlänge 1 nm erreicht beispielsweise einen Wert von $E_{GZ} = (440 \pm 7)$ meV. Aus der doppellogarithmischen Darstellung (Inlet Abbildung 5.9a) erhält man durch Fitten der Funktion $a \cdot x^b$ einen Exponent des Anstieges von $-2,11 \pm 0,15$. Für Teilchen in einem zweidimensionalen Potentialtopf erwartet man einen quadratischen Exponenten. Damit entsprechen die Messergebnisse den theoretischen Erwartungen.

In der Tat zeigt sich durch die Auswertung der dI/dU -Karten (Details siehe Kapitel 3.4.3.2) eine parabolische Dispersion (Abbildung 5.9b), die mit Formel 2.15 gefittet werden kann. Über die Dispersionsrelation lässt sich nun die effektive Masse der Elektronen auf der Ag(111) und der NaCl-Oberfläche berechnen. Die effektive Masse auf der Ag(111)-Oberfläche wird mit $(0,42 \pm 0,02) m_e$ (Abbildung 5.9b) bestimmt. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer 2PPE Messung [182] sowie einer STM-Messung [70] in denen die

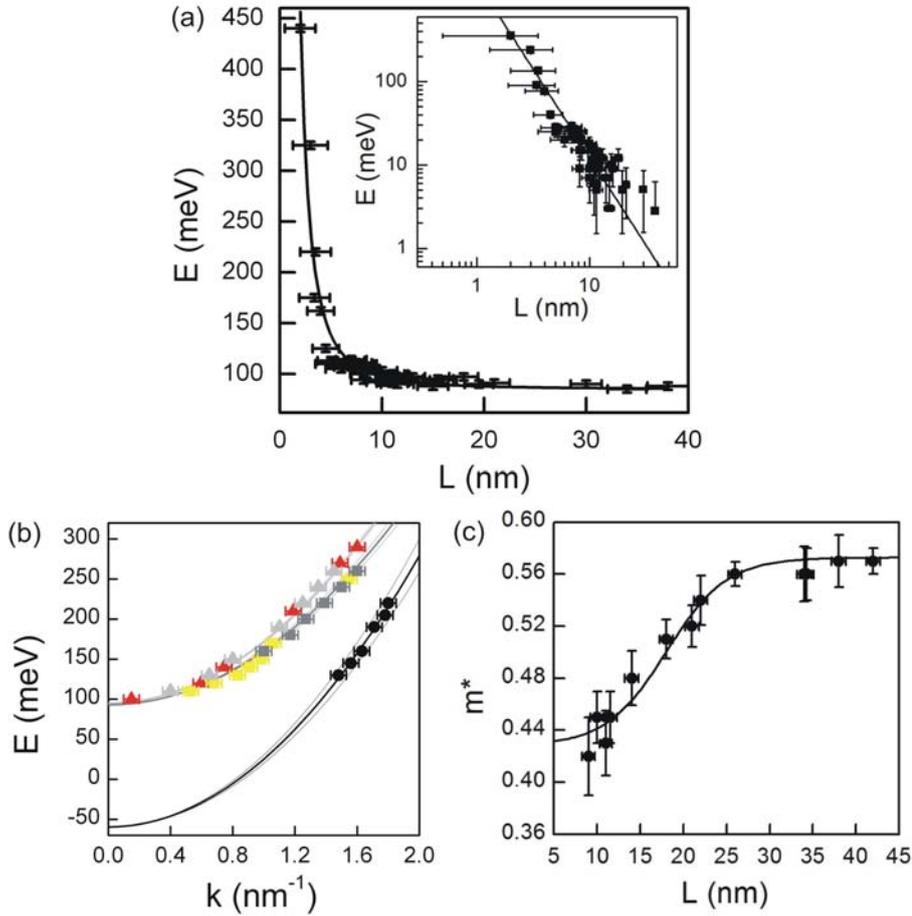


Abbildung 5.9: a) Bandunterkante des Grenzflächenzustands E_{GZ} in Abhängigkeit zur Länge der Inselkante L . Das Inlet zeigt eine doppel-logarithmische Darstellung. Der schwarze lineare Fit hat eine Steigung von $-2,11 \pm 0,15$. b) Dispersionsrelationen von NaCl-Inseln mit einer Kantenlänge von 15 nm (hellgraue und rote Dreiecke) und 34 nm (dunkelgraue und gelbe Vierecke) und Ag(111) (schwarze Kreise). Rote und gelbe Symbole zeigen Werte bei Resonanz-Energien. Gestrichelte Linien markieren den Fehlerbereich, c) Effektive Masse m^* der Elektronen in Abhängigkeit zur Kantenlänge der NaCl-Inseln. Die schwarze Linie beschreibt eine Boltzmann Kurve mit der Gleichung $m^* = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((L - L_0) / dL))$. A_1 entspricht dem unteren Grenzwert, A_2 dem oberen Grenzwert, L_0 dem Wendepunkt und dL der Breite mit den Werten $A_1 = 0,43 m_e$, $A_2 = 0,57 m_e$, $L_0 = 18,0 \text{ nm}$ und $dL = 3,5 \text{ nm}$.

effektive Masse auf Ag(111) mit $0,397 m_e$ bzw. $(0,42 \pm 0,02) m_e$ bestimmt wurde.

Überraschenderweise unterscheiden sich die effektiven Massen auf Inseln mit unterschiedlicher Größe voneinander. Die effektive Masse der Elektronen bei einer Insel mit einer Kantenlänge von 34 nm beträgt $(0,56 \pm 0,02) m_e$ (dunkelgraue Rechtecke in Abbildung 5.9b) während für eine Insel mit 15 nm Kantenlänge, die effektive Masse nur $(0,52 \pm 0,02) m_e$ beträgt (hellgraue Rechtecke in Abbildung 5.9b). Die Abhängigkeit der effektiven Masse der Elektronen auf den NaCl-Inseln von der Kantenlänge ist in Abbildung 5.9c gezeigt. Die kleinste vermessene NaCl-Insel hat eine Kantenlänge von 9 nm mit einer effektiven Masse der Elektronen von $(0,42 \pm 0,02) m_e$. Grenzflächenzustandselektronen, die bei NaCl-Inseln mit einer Kantenlänge von 26 nm bis 42 nm lokalisiert sind, haben hingegen eine effektive Masse von $(0,56 \pm 0,02) m_e$ (Figure 5.9 c) und unterscheiden sich damit um 33 % von der effektiven Masse der Elektronen des Oberflächenzustandes. Durch fitten der Messwerte mit einer sigmoidalen Funktion (Boltzmann-Fit) der Form $m^* = A_2 + (A_1 - A_2)/(1 + \exp((L - L_0)/dL))$ ergibt sich ein unterer Grenzwert von $m^* = (0,43 \pm 0,02) m_e$ und ein oberer Grenzwert von $m^* = (0,57 \pm 0,02) m_e$.

Im Folgenden werden die Gründe diskutiert, die zu einer Größenabhängigkeit der effektiven Masse der Elektronen auf den NaCl-Inseln führen können. Zuvor muss jedoch ausgeschlossen werden, ob es sich bei dem Ergebnis um einen Fehler in der Auswertung handelt. Speziell die unbekannte Höhe der Barriere am Inselrand kann das Ergebnis verfälschen. Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, ist diese Barriere nicht unendlich hoch, wie im idealen Potentialtopf angenommen wird. Eine endliche Barriere führt zu einer scheinbaren Vergrößerung der Inselgröße [187]. Dann entspricht die bei einer bestimmten Inselgröße gemessene Energie daher einer Energie, die für eine kleinere Insel mit unendlicher hoher Inselbarriere erwartet wäre. Da dieser Effekt allerdings für alle Inseln vorhanden zuträfe, würde sich somit bei einer unendlichen Barrierenhöhe zwar die Längenskala (x-Achse in Abbildung 5.9c) ändern. Die effektive Masse der Elektronen wäre aber weiterhin abhängig von der Inselgröße. Weitere mögliche Faktoren, die die effektive Masse der Elektronen beeinflussen können, sind magnetische [173] und elektrische Felder [172], Quanteneffekte [177], die Überlagerung mit anderen elektronischen Zuständen wie Defekt- oder Kantenzuständen [174] oder Verspannungen des NaCl-Gitters [175, 176]. Ein Magnetfeld als Ursache kann ausgeschlossen werden, da es bei der Messung nicht vorhanden ist. Desweiteren ist das elektrische Feld, dass beim Anlegen

der Tunnelspannung zwischen Spitze und Probe entsteht, nicht abhängig von der Inselgröße. Quanteneffekte führen zu einer Vergrößerung der effektiven Masse bei kleiner werdenden Strukturen [177]. Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen verringert sich die effektive Masse der Elektronen auf den NaCl-Inseln mit kleiner Inselgröße. Quanteneffekte können daher auch ausgeschlossen werden. Desweiteren könnte die Überlagerung der elektronischen Zustände mit Defekt- oder Kantenzuständen die effektive Masse der Elektronen verändern. Bei NaCl-Inseln auf Ag(111) liegen die Energien solcher Defektzustände an Inselkanten bei -300 meV [181] (weißer Rand in Abbildung 5.7a). Die Elektronen dieser Zustände könnten zur lokalen Zustandsdichte, die in den dI/dU -Karten gemessen wird, beitragen und eine unterschiedliche effektive Masse besitzen. Kleine Inseln besitzen ein größeres Verhältnis von Kantenlänge zu eingeschlossener Fläche. Der Beitrag der Kantenelektronen nimmt also bei geringer Inselgröße zu und kann dazu führen, dass die effektive Masse der Elektronen sich graduell in Abhängigkeit von der Inselgröße ändert. Allerdings sollte die Intensität des Kantenzustandes bei mehr als 400 meV über der Energie der Bandunterkante vernachlässigbar sein, wie im Falle des Grenzflächenzustandes von NaCl auf Ag(111). Um den Einfluss der Kanten und des Kantenzustandes auf die ermittelte Dispersionsrelation auszuschließen, wird eine weitere Analyse der Daten durchgeführt. Hierbei erfolgte die Auswertung genau wie zuvor, allerdings wurden in den STM Bildern ein Ausschnitt ohne die Inselränder gewählt. Beide Auswertungen ergaben die gleiche effektive Masse, sodass die Kantenzustände als Ursprung der größenabhängigen effektiven Masse ausgeschlossen werden können.

Letztendlich können Verspannungseffekte des NaCl-Gitters, die eine Veränderung der atomaren Dichte mit sich führen, eine größenabhängige effektive Masse erklären. Es ist bekannt, dass Verspannungen (englisch: strain) in Halbleitern zu einer Veränderung der Bandstruktur und insbesondere der effektiven Masse führen (siehe Kapitel 5.2.1) [175, 176]. Berechnungen und Messungen auf Si(111) [175] und MoS_2 [176] zeigen bei axialer Deformation (Verspannung) des Gitters eine Verringerung der effektiven Masse der Elektronen. Bei Inselwachstum entlang der $\langle 112 \rangle$ -Richtung, wie in Kapitel 5.1.3 für NaCl-Inseln auf Ag(111) beschrieben, beträgt der Unterschied der Gitterkonstanten von NaCl und Ag(111) $2,5\%$ (vgl. jedes zweite Ag-Atom in $\langle 110 \rangle$ -Richtung und jedes Ion des NaCl einer Spezies in $\langle 100 \rangle$ -Richtung) und $4,3\%$ (jedes Ag-Atom in $\langle 112 \rangle$ -Richtung und jedes Ion des NaCl einer Spezies in $\langle 100 \rangle$ -Richtung) und kann Verspannungen induzieren. Einen Hinweis auf eine Verspannung des NaCl-Gitters gibt das

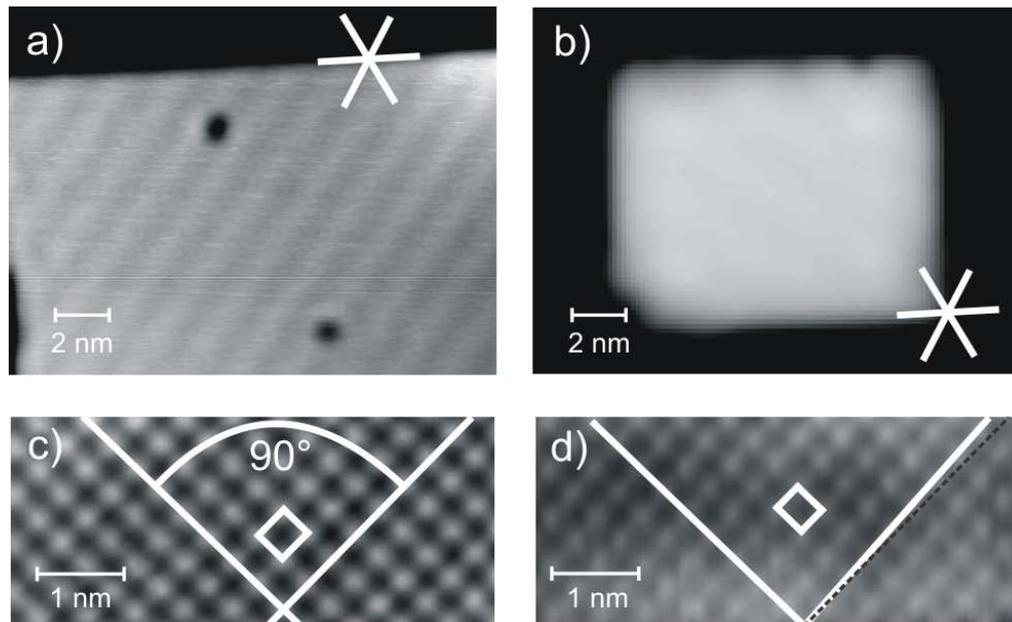


Abbildung 5.10: a) STM-Aufnahme einer großen Insel (33 nm · 34 nm) mit Moiré-Muster (10 pA, 502 mV) und b) einer kleinen Insel (10 nm · 12 nm) ohne Moiré-Muster (100 pA, 502 mV). Die $\langle 112 \rangle$ -Richtung des Ag(111) Substrats ist weiß eingezeichnet. c) Atomare Auflösung der großen Insel (33 nm · 34 nm) (760 pA, 25 mV). Der NaCl-Gitterwinkel von 90° ist eingezeichnet. d) Atomare Auflösung der kleinen Insel (10 nm · 12 nm) (10 pA, 104 mV). Der NaCl-Gitterwinkel (weiß) und der Winkel von 90° (schwarz gepunktet) sind eingezeichnet.

Moiré-Muster der NaCl-Inseln (Kapitel 5.1.3). Interessanterweise wird kein Moiré-Muster für NaCl-Inseln mit Kantenlängen von kleiner 26 nm beobachtet (Abbildung 5.10b). Für große Inseln hingegen ist das Moiré-Muster immer vorhanden (Abbildung 5.10a). Wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben ist, liegt das eindimensionale Moiré-Muster aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter des NaCl entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung und des Ag(111) entlang der $\langle 112 \rangle$ -Richtung vor. Das nicht vorhandene Moiré-Muster der kleinen Inseln deutet damit auf ein Anpassen des NaCl-Gitters an die Ag(111)-Oberfläche hin. Diese Interpretation wird durch atomar aufgelöste STM-Aufnahmen unterstützt. Abbildung 5.10c zeigt das Gitter einer großen NaCl mit einer Kantenlänge über 26 nm mit einem Gitterwinkel von $90^\circ \pm 2^\circ$ und Gitterkonstanten von (563 ± 7) pm beziehungsweise (560 ± 5) pm (siehe Kapitel 5.1.3). Jedoch sind Inseln mit einer Kantenlänge kleiner als 26 nm nicht rechtwinklig. Ihr Gitterwinkel weicht von 90° um bis zu $(5 \pm 2)^\circ$ (Abbildung 5.10d) ab. Diese NaCl-Inseln sind also verspannt. Der Cl-Cl-Abstand ist mit (389 ± 6) pm in der gleichen Größenordnung des Wertes für große Inseln (Kapitel 5.1.3). Der zweite Cl-Cl-Abstand unterscheidet sich jedoch mit (373 ± 7) pm deutlich davon. Mit $(559 \pm$

4) pm und (513 ± 8) pm unterscheiden sich zudem die Gitterkonstanten in beiden Richtungen deutlich voneinander (siehe Einheitszelle in Abbildung 5.10d). So eine große Verspannung ist für einen spröden ionischen Kristall unerwartet. Sie kann dadurch erklärt werden, dass die zweite gemessene Gitterkonstante mit (513 ± 8) pm mit dem hier gemessenen atomaren Abstand von Ag(111) in $\langle 112 \rangle$ -Richtung von (501 ± 5) pm vergleichbar ist. Somit wird die große Verspannung der kleinen Inseln durch den Energiegewinn kompensiert, der durch das Einnehmen gleicher Adsorptionsplätze auf dem Ag(111) resultiert. Kleine Inseln besitzen somit eine in $\langle 112 \rangle$ -Richtung der Ag(111)-Oberfläche ähnliche Gitterkonstante. Große Inseln passen sich hingegen nicht dem Ag(111)-Substrat an und relaxieren. Im Gegensatz zu den großen Inseln (Kapitel 5.1.3) ist bei den kleinen Inseln, für die nicht auf der $\langle 112 \rangle$ -Richtung stehende Kante, keine Vorzugsrichtung zu erkennen.

Die geringere effektive Masse der Elektronen auf NaCl-Inseln mit Kantenlängen von kleiner 26 nm lässt sich somit durch eine Verspannung des NaCl-Gitters erklären. Aufgrund der kleineren Gitterkonstante ist die Ionen- und Elektronendichte erhöht. Die Kompression der Ionen modifiziert das Potential der NaCl-Schicht und führt dazu, dass die Grenzflächenzustandselektronen weniger stark gebunden und somit mobiler sind. Die Änderung der effektiven Masse der Elektronen mit der Inselgröße wie hier beobachtet, kann damit durch eine graduelle Änderung der Gitterkonstanten, die unterhalb der lateralen Auflösefähigkeit des STM liegt, erklärt werden.

5.2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Dispersionsrelation des Grenzflächenzustandes zwischen bilagigen NaCl-Inseln und Ag(111) in Abhängigkeit von der Inselgröße mittels Tieftemperatur-STIS untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Grenzflächenzustand zwischen NaCl-Inseln mit Kantenlängen größer 26 nm und der Ag(111)-Oberfläche bei (85 ± 4) meV existiert. Wie dI/dU -Karten belegen, sind die Elektronen des Grenzflächenzustands parallel zur Oberfläche wie in einem zweidimensionalen Potentialtopf lokalisiert. Die effektive Masse der Grenzflächenzustandselektronen ist abhängig von der Inselgröße bei NaCl-Inseln mit Kantenlängen kleiner 26 nm. Diese Abhängigkeit wird durch eine Verspannung des NaCl-Gitters hervorgerufen, die zu kommensuratem Wachstum auf der Ag(111)-Oberfläche führt. Bisher wurde

eine aus einer Verspannung resultierende Größenabhängigkeit der effektiven Masse nur für Halbleiter/Metall-Systeme gefunden. Erstmals kann dies auch an einem Isolator/Metall-System beobachtet werden.

KAPITEL 6

Adsorption und Diffusion D_2O auf $NaCl/Ag(111)$

6.1 Adsorption D_2O auf $NaCl/Ag(111)$

6.1.1 Einleitung und Motivation

Sowohl in industriellen als auch natürlichen Prozessen beeinflussen Wasser-Festkörper-Grenzflächen den Alltag. Eine besondere Rolle nimmt die Grenzfläche zwischen Wasser und ionischen Verbindungen (Salze), wie $NaCl$, ein. Diese Wechselwirkungen sind in verschiedenen Gebieten, wie Biophysik [195, 196], Umweltphysik [197, 198] und Astrochemie [199, 200] von besonderer Bedeutung, zum Beispiel bei der Modellierung von heterogenen Reaktionen in der Troposphäre und auf interstellaren Staubkörnern [4, 5]. Erster Schritt zum Aufschluss über diese Grenzflächenprozesse zu erlangen, sind Untersuchungen der Adsorption und Diffusion von Wassermolekülen auf ionischen Oberflächen. Allerdings ist über die ablaufenden Adsorptions- und Diffusionsvorgänge von Wasser auf Oberflächen, wie z.B. Oxiden und anderen Salzen, wenig bekannt. Frühere theoretische [201–204] und experimentelle Untersuchungen mit LEED, UPS und XPS [74, 205] haben sich auf die Untersuchung mit Bedeckungen von fast einer Monolage konzentriert, teils mit unterschiedlichen Ergebnissen [74, 205]. Auch aktuell existieren lediglich Untersuchungen an speziellen Einzelfällen, wie MgO und TiO_2 , mit zum Teil umstrittenen Ergebnissen [17, 206–210]. Die grundlegenden Prinzipien, die bestimmen ob und wie ein einzelnes Wassermolekül (intakt oder dissoziiert) auf ionischen, kristallinen Oberflächen adsorbiert und welche Adsorptionskinetik vorliegt, sind bisher wenig verstanden. Daher ist es wichtig, das Adsorptionsverhalten und die Kinetik der Wassermoleküle bei geringen

Bedeckungen auf der Salzoberfläche zu bestimmen.

Ein Überblick über den Stand der Forschung wird in Kapitel 6.1.2 gegeben. Im Anschluss wird in Kapitel 6.1.3 mittels hochauflösender Tieftemperatur-STM-Bilder von Wassermonomeren auf bilagigen NaCl-Inseln auf einem Ag(111) Substrat der Adsorptionsplatz bestimmt. Genauer wird der Abstand vom Na⁺-Ion und die Richtung relativ zur Na-Cl-Achse im Kristallgitter parallel zur Oberfläche ermittelt und mit den in theoretischen Arbeiten berechneten Adsorptionsplätzen [201, 204, 211–215] verglichen und diskutiert.

Danach wird in Kapitel 6.2 die Diffusion von Wassermonomeren auf NaCl auf Ag(111) untersucht. Mit STM-Filmen wird die Temperaturabhängigkeit der Diffusivität der Wassermoleküle analysiert und Sprunggitter, Sprungweite und Diffusionsenergie mit Hilfe eines Arrhenius-Plots bestimmt. Anschließend wird unter Einbeziehung theoretischer Arbeiten diskutiert auf welchen Mechanismen die Diffusionsbewegung basiert.

6.1.2 Stand der Forschung

Adsorption von Wassermonomeren auf kristallinen Isolatoroberflächen Die Adsorption von einzelnen Wassermonomeren auf kristallinen, ionischen Isolatoroberflächen ist in den letzten Jahren weiter in den Fokus der Forschung gerückt. Theoretische [201, 202, 204, 211, 212, 214–216] Studien haben Wassermonomere in Submonolagen unter 0,5 ML auf verschiedenen kristallinen Oberflächen berechnet. Stabile Monomere und kleine Cluster von Dimeren [204, 211, 216], Trimeren [204] und Tetrameren [211] wurden auf NaCl(100)-Monolagen gefunden.

Für die Adsorption von Wassermonomeren auf ionischen, kristallinen Isolatoren, wie Oxiden, Fluoriden, Sulfiden und Chloriden werden vier stabile Adsorptionstypen theoretisch identifiziert [215] (Abbildung 6.1a). Bei Typ 1 erfolgt die Adsorption aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung nahe dem positiv geladenen Kation aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle mit dem partiell negativ geladenen Sauerstoffatom des Wassermoleküls. Beispiele für Oberflächen auf denen die Wassermoleküle nach Typ 1 adsorbieren sind NaCl, LiF, LiCl, MgS, MgO und CaS (Abbildung 6.1 b). Erfolgt die Adsorption durch die Ausbildung von zwei Wasserstoffbindungen zu zwei benachbarten Anionen aus der Gruppe der Oxigeniden oder Halogeniden spricht man von Typ 2 (Abbildung 6.1 a). Das Sauerstoffatom hat bei diesem Adsorptionstyp einen maximalen Abstand zu den Kationen. Dieser Adsorptionstyp wird z.B.

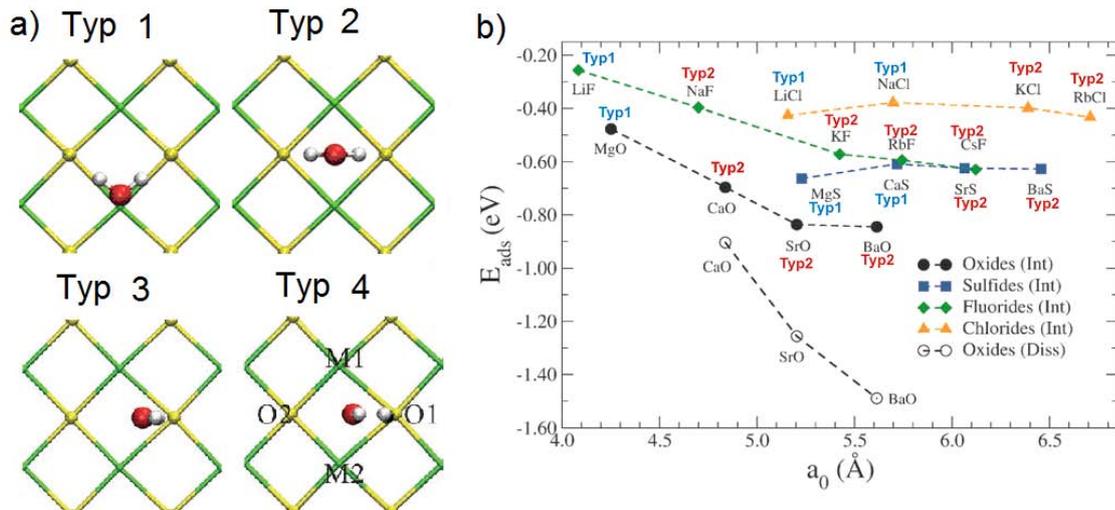


Abbildung 6.1: a) Adsorptionstypen von Wasser auf ionischen, kristallinen Isolatoren (grün Kation, gelb Anion) (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs, und O = O, S, F, Cl) b) Zusammenhang zwischen Adsorptionsenergie, Gitterkonstante und Adsorptionstyp von Wassermolekülen für verschiedene Salze. Abbildung entnommen aus [215].

bei NaF, KCl, BaS und SrO gefunden (Abbildung 6.1 b). Eine dritte mögliche Adsorption erfolgt über eine Wasserstoffbindung direkt am Anion (Abbildung 6.1 a, Typ 3). Eine OH-Bindung des Wassermoleküls ist dabei zur Oberfläche orientiert, während die zweite von der Oberfläche weg orientiert ist. Adsorptionstyp 3 wird bei den untersuchten Ionenkristallen nur bei CsF gefunden (Abbildung 6.1 b) und spielt daher im Allgemeinen eine untergeordnete Rolle. Beim vierten Adsorptionstyp (Abbildung 6.1 a) erfolgt eine Dissoziation des Wassermoleküls, wobei ein Proton an ein Anion und die Hydroxylgruppe an ein Metallkation bindet. Dieser Adsorptionstyp liegt vor, wenn die Adsorptionsenergie so hoch ist, dass die Bindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff aufgebrochen werden kann, z.B. bei CaO, SrO und BaO (Abbildung 6.1 b).

Auf einem Großteil der Kristalloberflächen adsorbiert Wasser laut den Berechnungen über den Typ 1 oder den Typ 2, wie auch auf dem in dieser Arbeit zu untersuchenden NaCl. Welcher Typ favorisiert wird hängt vom Verhältnis zwischen Ladung und Atomgröße ab [215]. Dieses hat Auswirkung auf die elektrostatische Bindung zwischen Metallkation und Sauerstoffatom, beziehungsweise vom Anion zum Wasserstoffatom des Wassers. Je weiter vorne ein Metallion im Periodensystem steht, desto weniger Schalen besitzt es. Weniger Schalen bedeuten eine geringere Abschirmung des Atomkerns und einen geringeren Abstand zum Atomkern. Je

größer also das Verhältnis von Ladung zu Atomgröße ist, desto stärker ist die elektrostatische Wechselwirkung zum Sauerstoff des Wasser. Als Folge ist bei Kristallen mit Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} als Kation tendenziell Adsorptionstyp 1 begünstigt [215]. Nicht nur das Kation hat einen Einfluss auf den bevorzugten Adsorptionstyp. Anionen sind meist deutlich größer als Kationen und besitzen daher einen abschirmenden Effekt auf die Kationen. Sinkt die elektrostatische Wechselwirkung zum Sauerstoff durch ein geringeres Ladungs/Atomgröße-Verhältnis, nimmt der Einfluss der Abschirmung zu. Dadurch wird die Bindung zwischen den Wasserstoffatomen und dem Anion bevorzugt und das Wasser adsorbiert nach Typ 2 [215]. Diese Abhängigkeiten spiegeln sich in Abbildung 6.1b wieder. Dort ist zu erkennen, dass mit steigender Gitterkonstante, also größer werdenden Ionen, ein Übergang von Typ 1 zu Typ 2 erfolgt. Zum Beispiel wird für eine Adsorption von Wasser auf $LiCl$ (Gitterkonstante 514 pm) und $NaCl$ (Gitterkonstante 562 pm) Typ 1 gefunden, wogegen auf KCl (Gitterkonstante 630 pm) Typ 2 vorliegt.

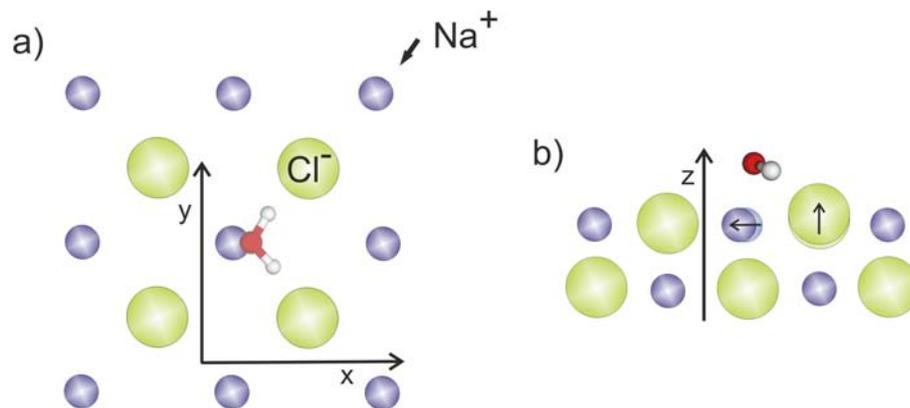


Abbildung 6.2: Theoretischer Adsorptionsplatz von Wasser auf $NaCl$ mit leicht zur Oberfläche geneigten H-Atomen (*H-down*) nach [212] a) in der Draufsicht und b) in der Seitenansicht. Na^+ -Ionen sind blau, Cl^- -Ionen grün, Sauerstoffatome rot und Wasserstoffatome weiß. In b) ist die Verschiebung der Ionen aus der Nullposition schematisch dargestellt.

Adsorption der Wassermonomere auf $NaCl$ Da in dieser Arbeit die Adsorption von Wasser auf $NaCl$ -Inseln experimentell untersucht wird, soll zuvor geklärt werden, welche Kräfte und Bindungsarten beteiligt und bei den Adsorptionstypen 1 und 2 dominierend sind. Die Bindung der Wassermoleküle an das $NaCl$ -Gitter erfolgt über Typ 1 (Abbildung 6.1) durch eine Mischung aus Physisorption (Elektrostatik) und Chemisorption (kovalente Bindungen) [203, 211, 217].

Der Hauptanteil der Bindung ist laut Theorie elektrostatischer Natur, wogegen die Wechselwirkung von Wasser auf Metalloberflächen das Resultat einer schwachen kovalenten Bindung (Orbitalüberlapp) auf einem *on top* Adsorptionsplatz ist [211]. Die hauptsächlich elektrostatische Bindung ist bedingt durch starke Coulombkräfte zwischen dem polaren Wassermolekül und dem ionischen NaCl-Kristall. Das Na⁺-Ion zieht das negativ polarisierte Sauerstoffatom an. Die stärkste berechnete Adsorptionsenergie entspricht einem Adsorptionsplatz nah am Na⁺-Ion. Aufgrund der Anziehung zwischen Cl⁻-Ionen und den positiv polarisierten H-Atomen, adsorbiert das Wassermolekül neben dem Na⁺-Ion. Allerdings wird die Stärke der Cl-H Wechselwirkung noch diskutiert [203, 211, 212, 214].

Zusätzlich zur elektrostatischen Wechselwirkung existiert eine Bindung mit kovalentem Anteil zwischen dem Na⁺-Ion und den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms [211]. Letztere überlappen teilweise mit unbesetzten Orbitalen des Na⁺-Ions und teilen sich Elektronen. Laut Berechnungen sind die Elektronen aber am wahrscheinlichsten am Sauerstoff lokalisiert, wodurch die kovalente Bindung als schwach einzustufen ist [211]. Der Einfluss von Van-der-Waals-Kräften auf die Adsorption von Wasser auf NaCl wurde ebenfalls untersucht [217]. Im Gegensatz zur Wasseradsorption auf Metalloberflächen ist der Einfluß gering und wirkt sich nur auf die Adsorptionsenergien, nicht aber auf die allgemeine Adsorptionsgeometrie aus [215, 217].

Die Orientierung der H-Atome zum NaCl-Gitter ist bei der Adsorption noch nicht vollständig geklärt. Zunächst wurde eine Orientierung mit zwei vom Kristallgitter weisenden H-Atomen (*H-up*) vorhergesagt [201, 211]. In diesen Berechnungen wurde die kovalente Bindung der freien Elektronenpaare am Na⁺-Ion jedoch nicht berücksichtigt. Neuere Rechnungen sagen unterschiedlich mögliche H-Orientierung voraus. Demnach ist eine flache Orientierung des Wassermoleküls parallel zur Oberfläche [215] oder aber aufgrund der kovalenten Na-O Bindung eine Orientierung mit leicht zur Oberfläche geneigten H-Atomen (*H-down*) möglich [203, 211, 212]. Eine dritte Möglichkeit ist eine asymmetrische Anordnung mit jeweils einem H-Atom zur oder von der Oberfläche weg orientiert (jeweils ein *H-up/H-down*) [211, 214].

Abbildung 6.2 zeigt eine Berechnung auf einem Gitter aus Na⁺-Ionen und Cl⁻-Ionen in der Draufsicht (Abbildung 6.2a) und der Seitenansicht (Abbildung 6.2b) des Wassermoleküls, bei dem die Wasserstoffatome nach unten orientiert sind. Übereinstimmend in unterschiedlichen Berechnungen [204, 211, 212, 215] wird ein Adsorptionsplatz entlang der Na-Na-Richtung

ermittelt. Allerdings variiert der Abstand vom Na⁺-Ion in den Berechnungen mit 83 pm [204, 215], 84 pm [212], und 110 pm [211]. Auch die berechnete Adsorptionsenergie wird mit -329 meV [212], -330 meV [204], -380 meV [215] und -400 meV [211] leicht unterschiedlich errechnet. Erklärt wird dies mit leicht veränderten Rechnungsbedingungen [204, 211, 212, 215]. Die Adsorption nahe dem Cl⁻-Anion wird in Übereinstimmung in allen Berechnungen ausgeschlossen denn die Adsorptionsenergien liegen mit beispielweise -170 meV [211] und -112 meV [204] deutlich unter den Energien, die für eine Na⁺-nahe Adsorption berechnet wurden.

Berechnungen belegen, dass die Wechselwirkung der Na-O Bindung sehr stark wird, wenn die absolute Distanz zwischen Na und O nahe 240 pm geht [211]. In den Rechnungen des Adsorptionsplatzes haben die Sauerstoffatome eine Entfernung von 235 pm von den Na⁺-Ionen [211]. Ist das Wassermolekül 220 pm vom Chlorid-Ion entfernt, nimmt hingegen der Einfluss der H-Cl-Bindung stark zu.

Die Wechselwirkung zwischen D₂O-Molekülen und den Ionen der NaCl-Lage führt zu einer Bewegung der Ionen aus der Nullposition im Kristallgitter. Diese ist in den Berechnungen des Adsorptionsplatzes mit einbezogen. Es wird somit nicht von einem starren NaCl-Gitter ausgegangen [204, 211, 212, 215]. Zwar wird in allen anderen Berechnungen angegeben, dass das Gitter relaxieren kann, es wird aber nicht explizit angegeben, welcher Art, Richtung und Größenordnung diese Relaxation ist. Es ist somit nicht möglich diese berechneten Charakteristika zu vergleichen und bewerten. Es besteht also die Möglichkeit, dass die verschiedenen Rechnungen unterschiedliche Bewegungen der Ionen, speziell auch des Na⁺-Ions, annehmen. Aus diesem Grund wird ausschließlich die Publikation von Cabrera et al [212] herangezogen, die Werte für die Bewegung der Na⁺- und Cl⁻-Ionen aus der Nulllage berechnet und angibt. Das Na⁺-Ion verschiebt sich aus der Nullposition um 23 pm vom Wassermolekül weg und das Cl⁻-Ion hebt sich um 17 pm an (Abbildung 6.2 b). Insgesamt führt die Bewegung der Ionen aus ihrer Nullposition zu einer Verringerung der Adsorptionsenergie um ca. 50 meV. Um theoretische und hier gewonnene Ergebnisse vergleichen zu können wird einheitlich in dieser Arbeit die Entfernung des Wasser-Moleküls zur Nullposition im Kristallgitter betrachtet. Die Verschiebung des Na⁺-Ions um 23 pm muss daher vom berechneten Abstand zum Na⁺-Ion abgezogen werden. Somit ist der Abstand des D₂O-Moleküls 83 pm - 23 pm = 60 pm [204, 215], 84 pm - 23 pm = 61 pm [212], und 110 pm - 23 pm = 87 pm [211] zur Nullposition des

Na⁺-Ions.

6.1.3 Ergebnisse und Diskussion

6.1.3.1 Ergebnisse

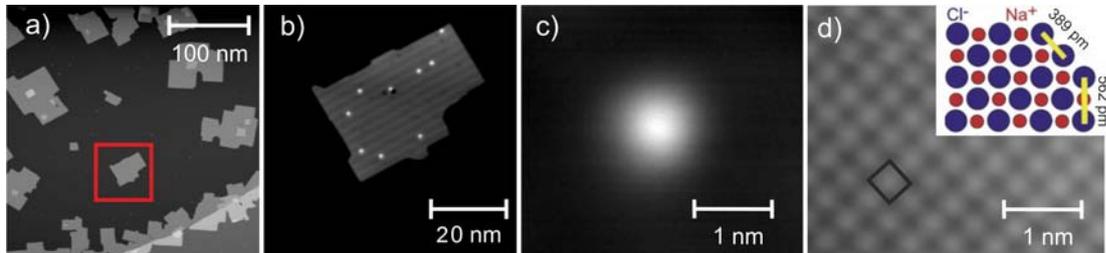


Abbildung 6.3: STM Aufnahmen von NaCl-Inseln auf Ag(111) mit adsorbierten D₂O Monomeren. a) Übersichtsbild (502 mV, 30 pA, 5 K), b) Detailaufnahme der in a) markierten NaCl-Insel (502 mV, 30 pA, 5 K) und c) Detailbild eines Wassermonomers auf einer NaCl-Insel (502 mV, 30 pA, 5 K). d) Atomare Auflösung des NaCl-Gitters (37 mV, 440 pA, 5 K). Das Inlet zeigt eine schematische Darstellung der NaCl(100) Oberfläche mit gleicher Skalierung wie im STM-Bild.

Um Aufschluss über die Adsorptionsgeometrie von Wassermonomeren auf NaCl zu erlangen werden NaCl-Inseln auf eine Ag(111)-Oberfläche aufgebracht und anschließend Wassermomere (D₂O) aufgedampft (siehe Kapitel 3.3.4) (Abbildung 6.3a). In der Detailansicht in Abbildung 6.3b sind einzelne Monomere als weiße Erhebungen zu erkennen, die auf der NaCl Insel adsorbieren. Die Monomere sind rund, haben eine Halbwertsbreite von $(0,86 \pm 11)$ nm und eine scheinbare Höhe von (42 ± 5) pm bei einer Tunnelspannung von 502 mV und einem Tunnelstrom von 30 pA (Abbildung 6.3c). Die Monomere werden also etwas schmaler und höher auf der NaCl-Insel dargestellt als auf dem Ag(111)-Substrat (vergleiche Kapitel 4.3.1: scheinbare Höhe (33 ± 2) pm, HWB: $(1,1 \pm 0,1)$ nm).

Um später einen genauen Adsorptionsplatz zu bestimmen ist eine atomare Auflösung des NaCl Gitters nötig. Diese wird in Abbildung 6.3d in der STM-Aufnahme und schematisch gezeigt. Eine detaillierte Beschreibung der NaCl-Inseln erfolgt in Kapitel 5. Da es beim Scannen mit Tunnelparametern, mit denen eine atomare Auflösung erzielt werden kann, zu Wechselwirkungen der Spitze mit den Wassermolekülen kommen kann, ist eine spezielle Messprozedur notwendig um den Adsorptionsplatz zu bestimmen. Diese ist im Kapitel 3.4.4.1 ausführlich beschrieben.

Da sich die Gitter der NaCl-Inseln in Abhängigkeit von der Inselgröße unterscheiden (siehe

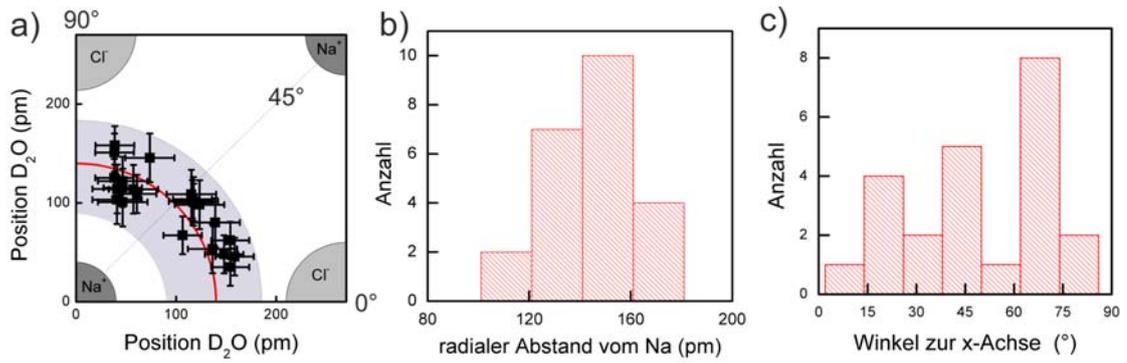


Abbildung 6.4: a) Graphische Darstellung der D₂O Adsorptionsplatzverteilung nach Projektion aller Adsorptionsplätze in einen Quadranten. Die Position der nächsten Na⁺- und Cl⁻-Ionen des Kristallgitters sind schematisch eingezeichnet. Der Mittelwert des radialen Abstands mit (140 ± 40) pm ist mit einem roten (Fehlerbereich in grau) Teilkreis markiert. b) Histogramm mit radialem Abstand der D₂O-Moleküle zum Na⁺-Ion. c) Histogramm mit Winkel zur x-Achse (Na-Cl-Verbindungsline).

Kapitel 5.2.3), werden zunächst die Gitterparameter der Inseln bestimmt. Der Gitterwinkel der NaCl-Inseln beträgt $90^\circ \pm 2^\circ$, die Gitterkonstanten (562 ± 6) pm und die Cl-Cl-Abstände in den rechtwinklig zueinander stehenden Richtungen sind (398 ± 6) pm und (389 ± 8) pm in Übereinstimmung zu den in Kapitel 5.1.3 ermittelten Werten für große NaCl-Inseln. Es handelt sich damit um ein nicht verspanntes NaCl-Gitter. Nun wird die Entfernung des Wassermoleküls zum nächsten Na⁺-Ion (radialer Abstand) und der Winkel zum Gitter entlang der Na-Na-Richtung analysiert. Durch das quadratische Gitter ergeben sich vier Quadranten, in dem das Wassermolekül adsorbieren kann. Projiziert man alle ermittelten Adsorptionsplätze dieser Quadranten in einen Quadranten, ergibt sich die in Abbildung 6.4a schematisch dargestellte Adsorptionsplatzverteilung. Auffällig ist, dass der Adsorptionsplatz auf einer Kreisbahn zwischen Na⁺-Ion und Cl⁻-Ion variiert. Aus einer Analyse des radialen Abstands wird ersichtlich, dass die Moleküle in einem Abstand von (143 ± 37) pm vom Na⁺-Ion adsorbieren (Abbildung 6.4b). Die Auswertung des Adsorptionswinkels zeigt, dass die D₂O-Moleküle nahezu überall auf der Kreisbahn adsorbieren. Nur die Adsorption entlang der Na-Cl-Achse ist nicht vorhanden.

Es ist zu beachten, dass in dieser Auswertung die Distanz des Wassers von einem Na⁺-Ion in Nullposition innerhalb des NaCl-Gitters bestimmt wird. Wie in Kapitel 6.1.2 erläutert wird, beträgt in theoretischen Berechnungen der Abstand des D₂O-Moleküls von der Nullposition des Na⁺-Ions 60 pm bis 87 pm [204, 211, 212, 214] entlang der Na-Na-Achse. Damit liegt

der experimentell ermittelte Adsorptionsplatz zum Einen deutlich weiter von den theoretisch berechneten entfernt und zum Anderen auch auf Adsorptionsplätzen die nicht auf der Na-Na-Achse liegen. Im Folgenden wird diskutiert welche Einflüsse den Unterschied zwischen Messung und Rechnung erklären können.

6.1.3.2 Diskussion

Der im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelte Adsorptionsplatz (Abbildung 6.4) weicht von den in der Theorie berechneten Adsorptionsplätzen ab (Kapitel 6.1.2). Einerseits ist der Abstand zum Na^+ -Ion größer als in den Berechnungen [204, 211, 212, 214] ermittelt. Dies deutet auf eine weniger starke Wechselwirkung zwischen dem Na^+ -Ion und dem Sauerstoffatom des Wassers hin. Andererseits weicht auch die gemessene Ausrichtung des Wassermoleküls relativ zum $NaCl$ -Gitter von der Theorie ab. Dort wird eine Lage auf der Na-Na-Verbindungsachse vorhergesagt (gestrichelte Linie in Abbildung 6.4a). Jedoch liegen die Wassermoleküle auf einer Kreisbahn um das Na^+ -Ion, wobei die Na-Cl-Achse ausgespart wird. Dies kann bedeuten, dass eine Cl-H-Bindung stärker ist oder, dass durch eine von der Oberfläche zu- oder abgewandten Orientierung des zweiten Wasserstoffatoms (*H-up*, *H-down*), eine zweite Wasserstoffbrücke nicht aufgebaut wird. Durch eine veränderte Orientierung des Wassermoleküls wird auch die kovalente Bindung zwischen Na^+ -Ion und Elektronenpaar des Sauerstoffes modifiziert und damit Einfluss auf die O-Na-Bindung ausgeübt. Im Folgenden wird zunächst diskutiert, wie stark sich eine Variation des Adsorptionsplatzes und in der Orientierung des Wassermoleküls auf die Adsorptionsenergie auswirkt. Damit wird eine Abschätzung zur Konfiguration des D_2O -Moleküls in den Messergebnissen gemacht. Anschließend werden die Parameter diskutiert, die eine Änderung des Adsorptionsplatzes und der Konfiguration im Vergleich zur den Berechnungen begünstigen.

6.1.3.3 Abhängigkeit Adsorptionsenergie von Adsorptionsplatz und Orientierung

Abhängigkeit der Adsorptionsenergie vom Adsorptionsplatz Da in den Berechnungen der Abstand des Wassermoleküls bei der stabilsten Adsorptionsgeometrie (Abbildung 6.2) geringer ist als den hier vorgestellten Messergebnissen (Abbildung 6.4), ist es für eine weitere Diskussion wichtig zu wissen, wie stark sich die Adsorptionsenergie bei örtlicher Verschiebung

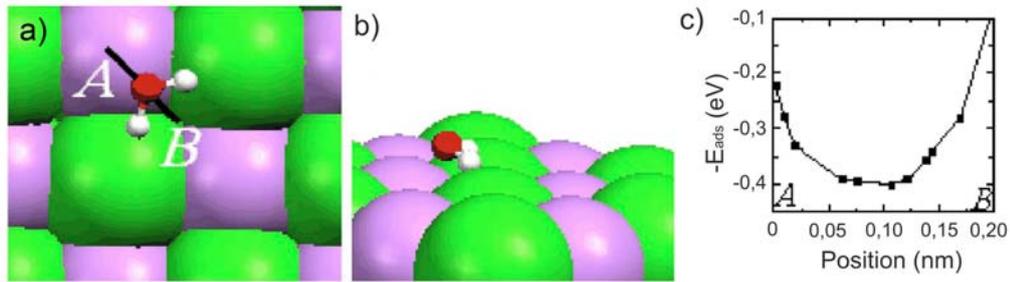


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung des Adsorptionsplatzes von Wasser auf NaCl a) in der Draufsicht und b) in der Seitenansicht. c) Adsorptionsenergie von Wassermonomeren in Abhängigkeit der Position entlang der in a) gezeigten Linie auf der Na-Na-Achse. Na⁺-Ionen sind violett und Cl⁻-Ionen grün. c) Adsorptionsenergie in Abhängigkeit von der Position. Abbildungen aus [211].

vom stabilsten Adsorptionsplatz ändert. Dazu zeigt eine Rechnung [211], wieviel Einfluß eine laterale Positionsveränderung bei unveränderter Ausrichtung des Wassermoleküls entlang der Na-Na-Achse auf die Adsorptionsenergie hat (Abbildung 6.5, Na⁺-Ion: violett; Cl⁻-Ionen: grün). Diese Rechnung basiert auf einem Adsorptionsplatz des Wassermoleküls 87 pm von der Nullposition des Na⁺-Ions entfernt mit einer Orientierung der beiden H-Atome um 27° nach unten (Abbildung 6.5a und b). Während bei Änderungen der Position des Wassermonomers in Richtung des Na⁺-Ions an dem das Wasser adsorbiert (A in Abbildung 6.5a) nur zu geringen Änderungen der Adsorptionsenergie führen (Abbildung 6.5c), ist der Gradient für Verschiebungen zum weiter entfernten Na⁺-Ion (B in Abbildung 6.5a) steiler (Abbildung 6.5c). Das bedeutet unter Annahme dieser Adsorptionsgeometrie entlang der Na-Na-Achse wie in Abbildung 6.2 und mit um 27° zur Oberfläche ausgerichteten Wasserstoffmolekülen, dass eine Verschiebung vom Na⁺-Ion weg entlang der Na-Na-Linie energetisch ungünstig ist. Aus Abbildung 6.5b kann abgeschätzt werden, dass eine Verschiebung vom stabilsten Adsorptionsplatz um 30 pm vom Na⁺ weg zu einer Absenkung der Adsorptionsenergie von 50 meV führt. Da die gemessene Verschiebung aber deutlich größer als 30 pm, kann ausgeschlossen werden, dass in den Messungen die berechnete stabilste Konfiguration (Abbildung 6.2) einfach nur mit einer Verschiebung vom Na⁺-Ion weg vorliegt. Stattdessen muss eine andere als die theoretisch vorhergesagte stabilste Adsorptionsgeometrie vorliegen. So könnte beispielweise in den Messungen die Höhe des Wassermoleküls über dem Na⁺-Ion oder dem Cl⁻-Ion oder die Orientierung der Wasserstoffatome und ihre Bindung an die Cl⁻-Ionen, und somit die Bindung

der Elektroneneinzelpaare an das Na⁺-Ion, verändert sein im Vergleich zur Theorie.

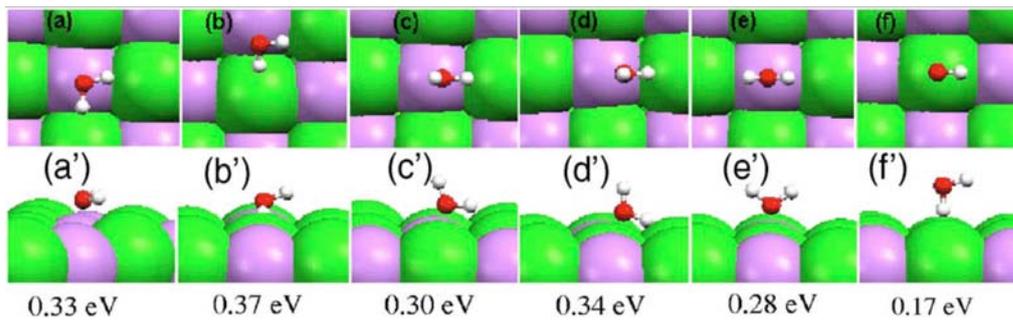


Abbildung 6.6: Berechnete stabile Adsorptionsgeometrien in Aufsicht (obere Zeile) und Seitenansicht (untere Zeile) inklusive Adsorptionsenergie. Für detaillierte Beschreibung siehe Text. Na⁺-Ionen sind violett, Cl⁻ grün. Abbildung entnommen aus [211].

Stabile Konfigurationen mit hoher Adsorptionsenergie Da die in Abbildung 6.2 vorgestellte stabilste berechnete Adsorptionsgeometrie und auch einfache Änderungen durch beispielsweise eine Verschiebung entlang der Na-Na-Achse ausgeschlossen werden kann, wird nun geprüft, ob es weitere stabile Konfigurationen der Wassermoleküle mit nur geringfügig kleinerer Adsorptionsenergie gibt. In der Tat werden weitere leicht veränderte Konfigurationen des Wassermoleküls berechnet, die sich durch den lateralen und horizontalen Abstand zum Na⁺-Ion und in der Orientierung der Wasserstoffatome unterscheiden [211] (Abbildung 6.6). Die Stärke der O-Na Bindung hängt nicht nur vom Abstand zwischen Sauerstoffatom und Na⁺-Ion ab, sondern auch von der Orientierung der Elektroneneinzelpaare (und somit der H-Atome), die eine kovalente Bindung mit dem Na⁺-Ion eingehen [211]. Somit führt eine andere Orientierung der Elektroneneinzelpaare (beziehungsweise H-Bindungen) zu einer Abschwächung oder Verstärkung der O-Na-Bindung. Aus diesem Grund hat die Orientierung des Moleküls einen wichtigen Einfluß auf die Adsorptionsenergie.

In Abbildung 6.6a liegt das Wassermolekül am Na⁺-Ion (violett) mit zur Oberfläche parallelen OH-Bindungen. Eine von der Na-Na-Achse abweichende Position ist in Abbildung 6.6b gezeigt. Desweiteren wurde die Adsorption entlang der Na-Cl-Achse mit unterschiedlicher Orientierung der Wasserstoffatome (Abbildung 6.6c und d), sowie direkt über einem Na⁺-Ion (Abbildung 6.6e) und einem Cl⁻-Ion (Abbildung 6.6f) berechnet. Eine Ausrichtung des Wassermoleküls entlang der Na-Cl-Achse erfolgt, wenn das Wassermolekül keine oder nur eine H-Cl-Bindung besitzt (Abbildung 6.6c-e). Da sich im Experiment kein Molekül entlang der Na-Cl-Richtung

ausrichtet (Abbildung 1.6.a und c), lässt sich schließen, dass immer beide H-Cl-Bindungen an der Bindung des Wassermoleküls an das NaCl beteiligt sind. Auch die Bindung am Cl⁻-Ionen (grün) kann ausgeschlossen werden (Abbildung 6.6f). Dabei liegt die Adsorptionsenergie der in Abbildung 6.6b) gezeigten Berechnungen mit 370 meV nah an der Adsorptionsenergie des stabilsten Adsorptionsplatzes von 400 meV [211]. Hier ist ein H-Atom leicht von der Oberfläche weg orientiert, wogegen das andere leicht nach unten in Richtung des Cl⁻-Ions ausgerichtet ist. Diese Konfiguration besitzt somit zwei ungleich starke H-Cl Bindungen und der Adsorptionsplatz liegt zwischen der Na-Cl-Achse und der Na-Na-Achse, ähnlich wie im Experiment.

Die oben beschriebenen Rechnungen zeigen, dass bei energetisch nur leichter Abweichung vom stabilsten Adsorptionsplatz Konfigurationen mit unterschiedlichen H-Orientierungen möglich sind. Ob es bei unserer Messung Faktoren gibt, die eine solche Änderung der Adsorptionsgeometrie begünstigen, wird in Kapitel 6.1.3.5 diskutiert. Es wäre denkbar, dass aufgrund kleiner Unterschiede zwischen Messung und Berechnung von D₂O auf NaCl die O-Na und die H-Cl Bindungen, und folglich der Adsorptionsplatz und -winkel verändert werden.

Einfluß Höhe D₂O über NaCl-Lage In dieser Arbeit wird nur eine laterale Verschiebung auf der NaCl-Oberfläche diskutiert. Doch auch eine horizontale Verschiebung des Wassermoleküls (Höhe über dem NaCl) hat einen Einfluss auf Adsorptionsenergie und -platz. Eine Veränderung des Höhe kann zu einer Änderung des Abstandes des Wassermoleküls vom Na⁺-Ion führen und umgekehrt. Allerdings ist die Höhe der Wassermoleküle mit dem STM nicht identifizierbar und es können aus den STM-Bildern dazu keine Informationen gewonnen werden. In der Zukunft ist es von Interesse die Höhe des Wassermonomers über dem NaCl mit anderen experimentellen Methoden zu bestimmen, um nähere Informationen zu gewinnen und gemeinsam mit den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen, zu diskutieren. Dabei ist es schwierig eine experimentelle Methode zu wählen, mit der das Wasser auf dem NaCl modifikationsfrei untersucht werden kann. Da die Wassermoleküle auf dem NaCl deutlich stärker gebunden sind als auf Metalloberflächen, könnte es möglich sein die Moleküle mit dem Rasterkraftmikroskop zu untersuchen. Belegen kann dies aber nur eine gezielte und reproduzierbare Messung der Höhe von Wassermolekülen auf bilagigem NaCl auf einer Metallunterlage wie Ag(111).

Zwischenfazit Aus der bisherigen Diskussion lässt sich schlussfolgern, dass bei der Adsorption von D₂O auf einer NaCl-Bilage auf einem Ag(111)-Substrat, im Vergleich zu dem berechneten stabilsten Adsorptionsplatz auf freistehendem NaCl, der laterale O-Na Abstand vergrößert, die Orientierung der zwei H-Atome verändert und die H-Cl-Bindungen nicht gleich stark ausgeprägt sind. Ausgehend von diesen Erkenntnissen werden im Folgenden Abschnitt mögliche Adsorptionsgeometrien vorgestellt.

6.1.3.4 Adsorptionsmodelle

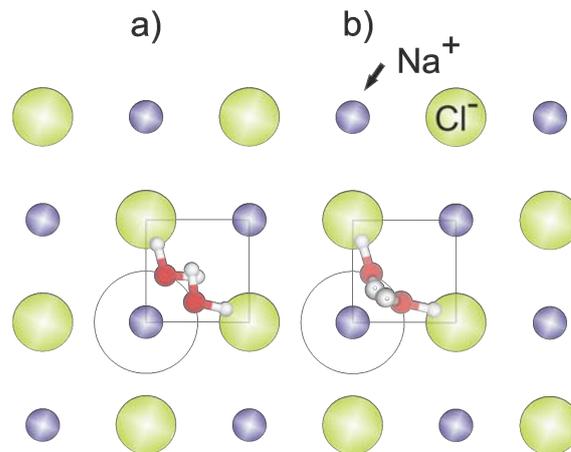


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung des Adsorptionsplatzes anhand der Ergebnisse aus Abbildung 6.4. Na⁺-Ionen sind blau, Cl⁻-Ionen grün, Wasserstoff weiß und Sauerstoff rot dargestellt. Die Kästen zeigen den gleichen Ausschnitt wie in Abbildung 6.4a). Ausrichtung des Wassermoleküls mit einem Adsorptionsplatz 143 pm vom Na⁺-Ion entfernt zwischen Na-Na- und Na-Cl-Achse mit a) planarer und b) H-up Orientierung der Wasserstoff-Atome.

Ausgehend von diesen Überlegungen werden nun verschiedene Adsorptionsgeometrien unter Berücksichtigung der Messergebnisse diskutiert. Aus den Messergebnissen wird deutlich, dass die Position des D₂O nicht eindeutig einem Adsorptionstyp, sondern zwischen Typ 1 und Typ 2 (Abbildung 6.1) anzusiedeln ist, und dass die Bindungsstärke der beiden H-Atome nicht gleich stark ausgeprägt sein muss. Abbildung 6.7 zeigt mögliche Adsorptionsplätze des Wassermoleküls zwischen der Na-Na- und Na-Cl-Achse mit einem radialen Abstand vom Na⁺-Ion von (143 ± 37) pm. Der Unterschied liegt in einer unterschiedlichen Orientierung der Wasserstoffatome. Laut Theorie ist für die Wasserstoffmoleküle eine parallele oder leicht gekippte Ausrichtung (Abbildung 6.7a) oder aber eine asymmetrische Anordnung (Abbildung 6.7b) möglich (Kapitel 6.1.2).

Im Folgenden soll anhand der bereits veröffentlichten theoretischen Daten zum Adsorptionsplatz auf kristallinen Oberflächen diskutiert werden, wie eine Abweichung von der theoretisch berechneten optimalen Position des Wassermoleküls (Abbildung 6.2) hin zu den in Abbildung 6.7a und b vorgestellten gemessenen Adsorptionsgeometrien erklärt werden kann. Im nächsten Unterkapitel werden die Faktoren betrachtet, die zu einer Favorisierung von Typ 1 oder 2 führen. Es wird ermittelt, welchen Einflüssen die Na^+ - und Cl^- -Ionen im Experiment ausgesetzt sind, die zu einem anderen Adsorptionsplatz in der Messung als in der Theorie führen.

6.1.3.5 Adsorptionsplatz beeinflussende Parameter

Wie bereits in Kapitel 6.1.2 erörtert, bestimmt das Verhältnis von Ladung zu Atomgröße und die Gitterkonstante, ob sich das Wassermolekül eher nahe dem Kation (Typ 1) oder nahe dem Anion (Typ 2) (Abbildung 6.1) adsorbiert. Für $NaCl$ wurde der Typ 1 in Berechnungen vorhergesagt, da das Na^+ -Ion als kleines Kation eine starke elektrostatische Anziehung auf das Sauerstoffatom des Wassermoleküls ausübt. Bei KCl wird dagegen der Typ 2 berechnet, da zum einen durch das größere K^+ -Ion der Abstand vom Sauerstoff zum Kation steigt und eine geringere elektrostatische Anziehung vorliegt, und zum Anderen durch eine größere Gitterkonstante eine stärkere Bindung vom Wasserstoffatom zum Chlorid-Ion aufgebaut werden kann. Da in den Messungen eine Art Mischtyp zwischen Typ 1 und Typ 2 ermittelt wird, müsste demnach das Na^+ -Ion im Vergleich zur Theorie weniger stark mit dem Sauerstoff wechselwirken bei gleich starker H-Cl-Bindung, z.B. durch Elektronentransfer-Reaktionen oder abschirmende Effekte. Oder umgekehrt müssten die Wasserstoffatome stärker an das Cl^- -Ion binden, als in der Berechnung angenommen, z.B. durch sterische Einflüsse. Nun soll diskutiert werden, was eine solche Veränderung der Bindungsstärken im Vergleich zur Theorie bewirken kann. Folgenden Faktoren kommen in Frage und werden nacheinander diskutiert:

1. Verwendung von D_2O statt H_2O ,
2. Direkte Wechselwirkung der $Ag(111)$ -Oberfläche mit dem D_2O
3. Bestimmung der exakten Position des Sauerstoffs in der Auswertung
4. Unterschied zwischen dem $NaCl$ der Rechnung und dem $NaCl$ im Experiment.

- a) Unterschied zwischen zwei freistehenden bilagen $NaCl$ und bilagigen $NaCl$ -Inseln auf $Ag(111)$
- b) Einfluss der $Ag(111)$ -Oberfläche auf die elektronische Struktur des bilagigem $NaCl$ im Vergleich zu freistehendem $NaCl$
- c) Einfluss der $Ag(111)$ - Metalloberfläche auf eine Bewegung der Ionen aus der Nullposition des $NaCl$ -Gitters

Im Anschluss an diese Diskussion werden neuste theoretische [218, 219] und experimentelle [219] Forschungsergebnisse vorgestellt, die am Ende dieser Doktorarbeit veröffentlicht wurden. Durch die Kombination der Erkenntnisse aus diesen beiden neuesten Ergebnissen und dieser Doktorarbeit wird der aktuellste Stand der Forschung aufgezeigt.

(1) Ein Unterschied zwischen dem theoretischen Ansatz und der Messung ist, dass D_2O im Experiment und H_2O in den Berechnungen verwendet wird. D_2O hat durch das zusätzliche Neutron pro Wasserstoffatom zwar eine höhere Molekülmasse und Dichte als H_2O , verhält sich jedoch chemisch gleich. Ein bekannter Unterschied sind die verschiedenen Molekülschwingungen (z.B. Streckschwingung) von H_2O und D_2O . Diese haben aber keinen Einfluss auf die hier untersuchte Adsorptionsgeometrie. Die Verwendung von D_2O statt H_2O kann als Ursache für das unterschiedliche Adsorptionsverhalten damit ausgeschlossen werden.

(2) D_2O bindet an eine $Ag(111)$ -Oberfläche über elektrostatische Wechselwirkung und Bindungen mit kovalentem Anteil in einem Abstand zur Oberfläche 260 pm [102]. Bei der Bindung des Wassermoleküls einer etwa doppelt so breiten $NaCl$ -Bilage wird die Ausbildung einer kovalenten Bindung vom Wasser zum $Ag(111)$ verhindert. Da das D_2O -Molekül sich etwa 240 pm über der $NaCl$ -Lage und damit insgesamt etwa 800 pm von der Silberoberfläche entfernt ist, liegen die Adsorptionsenergien von Wasser auf $Ag(111)$ mit weniger als 70 meV deutlich unter dem Physisorptionsminimum [102]. Ein direkter Einfluss der Silberoberfläche auf die Adsorption des Wassers ist somit unwahrscheinlich, aber eine exakte Berechnung, die diese Annahme bestätigt, steht derzeit noch aus und ist wünschenswert in der Zukunft. In einem Nachtrag (Kapitel 6.1.5) wird dieses Thema noch einmal unter Einbezug einer Publikation, die am Ende dieser Doktorarbeit veröffentlicht wurde, aufgegriffen.

(3) Der dritte Faktor ist die Bestimmung der exakten Position des Sauerstoffatoms aus den STM-Aufnahmen. Da die Messungen eine runde Ladungsverteilung zeigen (Abbildung 6.3d), wird in der Auswertung die Mitte dieser als Position des Sauerstoffs angenommen. In der STM-Aufnahme könnte die Ladungsverteilung auch eine Mischung von D- und O-Anteilen sein, sodass das Sauerstoffatom nicht der exakte Mittelpunkt ist. Dies könnte erklären, warum der Abstand im Experiment größer erscheint. Im Folgenden wird diskutiert wie wahrscheinlich dieser Einfluss sein könnte.

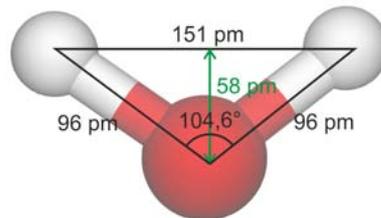


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung des D_2O -Moleküls.

Abbildung 6.8 zeigt eine schematische Darstellung des D_2O -Moleküls. Der Mittelpunkt zwischen den Wasserstoffatomen ist 58 pm weit von dem Sauerstoffatom entfernt. Der Schwerpunkt des Wassermoleküls muss auf oder zwischen Sauerstoffatom und Mittelpunkt zwischen den Wasserstoffatomen liegen. 58 pm wäre demnach der größte, alleine von der Geometrie ausgehende, denkbare Fehler bei der Bestimmung des Schwerpunktes. Die Differenz zwischen Mittelwert des gemessenen Adsorptionsplatzes ((143 ± 37) pm) und berechnetem Adsorptionsplatz (60 bis 87 pm) liegt demnach zwischen 56 pm und 83 pm. Um diese Differenz mit einem falsch angenommenen Schwerpunkt der Elektronendichte zu erklären, müsste dieser zwischen den Wasserstoffatomen liegen. Sauerstoff besitzt 8 Elektronen, Wasserstoff lediglich eins. Sauerstoff ist zudem deutlich elektronegativer als Wasserstoff. Daher werden die Elektronen, die vom Sauerstoff und dem Wasserstoff geteilt werden, näher an das Sauerstoffatom gebunden. Das Sauerstoffatom im Wassermolekül ist daher partiell negativ geladen und erhöht damit die Elektronendichte. Wasserstoff hingegen wird partiell positiv geladen und hat eine reduzierte Elektronendichte. Das bedeutet, dass der Großteil der Elektronen direkt am Sauerstoff lokalisiert ist. Der Einfluss der Wasserstoffatome auf die Elektronendichte und damit den gemessenen Adsorptionsplatz ist damit unwahrscheinlich und vernachlässigbar.

(4) Im Folgenden wird das NaCl im Experiment und das NaCl aus der Berechnung auf Unterschiede untersucht. In der Messung handelt es sich um NaCl-Inseln, die eine Bilage besitzen, während in der Rechnung zwei Bilagen NaCl vorliegen. Zusätzlich befindet sich die NaCl-Bilage in den Messungen auf einem Ag(111)-Substrat, welches nicht in den Berechnungen des Adsorptionsplatzes (Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.6) berücksichtigt wird.

(4a) Ionische Kristalle, wie NaCl und KCl, sind reaktionsträge und zeigen keine Oberflächenrekonstruktionen, so dass bereits bei wenigen Lagen die Oberflächeneigenschaften identisch zum Volumenkristall sind. Die Gitterkonstante von wenigen Bilagen NaCl ist laut Rechnungen etwas kleiner [169] und die Ionen im Gitter können leichter aus ihrer Nullposition bewegt werden (englisch: buckling) [212]. Die Rechnungen erfolgen auf einer Bilage [214], zwei Bilagen [212] und fünf Monolagen [211], die jeweils elektronische Eigenschaften eines freistehenden NaCl-Volumenkristalls besitzen [211, 212, 214].

In den Messungen liegen bilagige NaCl-Inseln vor auf einer Ag(111)-Oberfläche vor. Diese Inseln besitzen eine etwas kleinere Gitterkonstante als der Volumenkristall (für Details siehe Kapitel 5.1.3) [165, 166] und eine Bandlücke von $(8,7 \pm 2)$ V [181]. Diese liegt im Bereich der berechnete Bandlücke des Volumenkristalls bei 8,5 V [220] bis 8,97 V [221]. Auch wenn die Bandlücke zwischen Volumenkristall und Bilage unverändert ist, ist es möglich, dass die Ionen des NaCl mit dem Ag(111)-Substrat wechselwirken und dadurch die lokale elektronische Struktur der Na⁺-Ionen und Cl⁻-Ionen modifiziert wird. Auf dieses Thema wird im folgenden Unterkapitel näher eingegangen. Dort werden durch die Adsorption der NaCl-Bilage auf dem Ag(111)-Substrat hervorgerufene mögliche Kräfte und Bindungen betrachtet, die einen Einfluss auf die elektronische Struktur der NaCl-Bilage und damit auf den Adsorptionsplatz des D₂O ausüben können.

(4b) Bei bilagigem NaCl auf einer Metalloberfläche können elektrostatische Effekte, aber auch Elektronentransfers durch kovalenten Bindungen eine Rolle spielen. Solche Änderungen können sich auf die Bindungen vom NaCl zum Wasser auswirken. Um die in den Experimenten gefundenen Ergebnisse zu erklären, müsste die Bindung zwischen Na⁺-Ion und Sauerstoffatom schwächer werden, beziehungsweise die Bindung zwischen Cl⁻-Ion und Wasserstoffatom sich verstärken.

Betrachtet man Wassermomere auf $NaCl$ ohne Anwesenheit eines Metallsubstrates, wie in den Rechnungen der Fall, so können Van-der-Waals-Kräfte als Ursache für eine Änderung des Adsorptionsplatzes ausgeschlossen werden, da sie keinen Einfluss auf die generelle Adsorptionsgeometrie haben [215, 217]. Werden Van-der-Waals-Kräfte in diesem Fall nicht berücksichtigt, wird in der Regel nur die Adsorptionsenergie im Bereich von meV unterschätzt [215, 217]. Allerdings ist es möglich, dass bei Anwesenheit eines $Ag(111)$ -Substrates, wie in den Messungen, Van-der-Waals-Kräfte zwischen dem $Ag(111)$ und dem $NaCl$ beziehungsweise zwischen dem $Ag(111)$ und dem Wassermomer, die Adsorptionsgeometrie beeinflussen. Nur eine gezielte Rechnung kann in diesem Fall den Einfluß der Van-der-Waals-Kräfte klären. Eine Publikation, die sich diesem Thema widmet, ist am Ende dieser Doktorarbeit veröffentlicht worden und wird in Kapitel 6.1.5 diskutiert.

Einfluss kann die Erzeugung von Spiegelladungen in der Silberoberfläche durch die Na^+ - und Cl^- -Ionen aufgrund der im $Ag(111)$ frei beweglichen Ladungsträger haben. Die Spiegelladungen sind zu den Na^+ - und Cl^- -Ionen entgegengesetzt geladen und werden durch Influenz in der Metalloberfläche erzeugt. Diese Spiegelladungen wirken sich auf die untere $NaCl$ -Lage aus und beeinflussen die Ladungsverteilung der Ionen, wie auf $Cu(111)$ beschrieben [152]. Daraufhin wäre die obere Lage, die ans Wasser bindet, weniger stark an die untere gebunden und die Ionen dieser Lage beweglicher und einfacher aus ihren Nullpositionen verschiebbar. Der Einfluss der Spiegelladung ist zwar als gering einzuschätzen, jedoch ist nicht auszuschließen, dass er einen Effekt auf Adsorptionsplatz und Geometrie der Wassermoleküle hat.

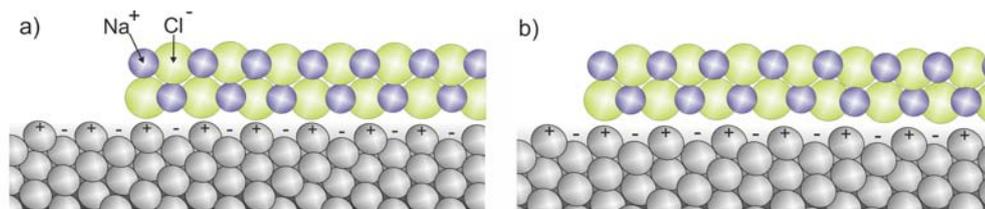


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der Bindungsgeometrie von $NaCl$ auf einer metallischen Oberfläche unter Berücksichtigung des Smoluchowski Effekts. a) $NaCl$ -Gitter und Metalloberfläche haben die gleiche Gitterkonstante. b) $NaCl$ -Gitter und Metalloberfläche haben leicht unterschiedliche Gitterkonstanten.

Desweiteren könnten positive Atomrümpfe beziehungsweise negative Ladungsanhäufungen

zwischen den Atomrümpfen der Ag(111)-Oberfläche (Smoluchowski-Effekt) sowohl das Na⁺-Ion als auch das Cl⁻-Ion beeinflussen (Abbildung 6.9), indem die Ladungsverteilung der Ionen der ersten Lage verändert wird. Die Lage der Ionen des quadratischen NaCl-Gitters über den Ag-Atomen des hexagonale Metallgitters variiert jedoch aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten (siehe Kapitel 5.1.3). Dies ist schematisch in Abbildung 6.9b dargestellt. Es liegen damit keine festen Adsorptionsplätze der Ionen auf der Ag(111)-Oberfläche vor, wie z.B. bei NaCl auf einer Cu(311)-Oberfläche (Abbildung 6.9a). Der Smoluchowski-Effekt hätte somit innerhalb einer NaCl-Insel einen vom Adsorptionsplatz abhängigen variablen Einfluss. Durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Cl⁻-Ionen und Ag-Atomen könnte der elektrostatische Einfluss des Smoluchowski-Effekts zudem noch verstärkt werden. Um eine genauere Aussage über den Einfluss der Metalloberfläche auf die elektronische Struktur der NaCl-Schicht zu machen, werden im Folgenden Berechnungen zur elektronischen Struktur und Geometrie von einer Bilage NaCl auf verschiedenen Metalloberflächen [163, 169] vorgestellt.

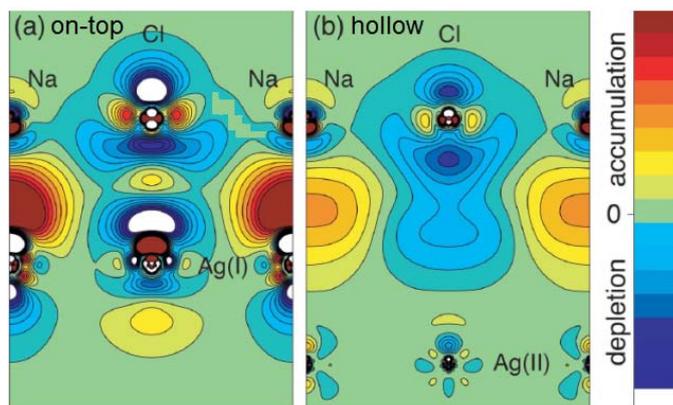


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der Berechnung der Ladungsdichte einer NaCl Bilage auf Ag(100). a) Position des Cl-Ions über einem Ag-Atom (*on-top*) und b) zwischen Ag-Atomen der obersten Schicht (*Hollow*). Ag(I) und Ag(II) bezeichnen jeweils die Silberatome der ersten und zweiten Schicht. Abbildung entnommen aus [163]

Für eine *on-top* Adsorption von Cl⁻ bei einer Bilage NaCl auf Cu(100) [169], Cu(311) [169] und Ag(100) [163] (für Ag(100) siehe Abbildung 6.10a) wird eine kovalente Bindung mit Elektronentransfer zum Metall berechnet. Zusätzlich zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Cl⁻-Ion und Ag-Substrat bei *on-top*-Adsorption des Chlorid-Ions, zeigen die Berechnungen einen Abbau des 3p_z-Orbitals des Cl⁻-Ions mit Elektronentransfer zum Na⁺-Ion und zur Grenzschicht zum Ag(100) [163] (Abbildung 6.10b). Dabei ist der Effekt über einem

Ag-Atom größer, als bei der Adsorption des Chlorids zwischen den Atomrümpfen. Berücksichtigt man diese Effekte also für bilagige $NaCl$ -Inseln auf $Ag(111)$, gibt das Cl^- -Ion der unteren Lage bei *on-top*-Lage, zusätzlich zum elektrostatischen Einfluss durch den Smoluchowski-Effekt, Elektronen an das Metall und die Na^+ -Ionen ab, wodurch die Bindungsstärke zum in der Lage darüber liegenden Na^+ -Ion verringert wird. Aufgrund des variierenden Adsorptionsplatzes haben damit die Na^+ -Ionen der zweiten Lage, die über Atomrümpfen angeordnet sind, zudem eine geringere Elektronendichte als Na^+ -Ionen, die zwischen den Atomrümpfen liegen. Dadurch könnte die Bindung vom Sauerstoffatom des adsorbierten Wassers zum Na^+ -Ion geschwächt werden, in Abhängigkeit davon wo das Na^+ -Ion auf der $Ag(111)$ -Oberfläche lokalisiert ist (Abbildung 6.9b). Das kann den in der Messung variierenden Adsorptionsplatz erklären.

Zusammenfassend ändert $Ag(111)$ die elektronische Struktur von $NaCl$ durch Elektronenübertragung und den Smoluchowski-Effekt abhängig davon, welche Adsorptionsplätze die Cl^- - und Na^+ -Ionen auf der Ag -Oberfläche einnehmen. Es herrscht somit ein lokal variierender Einfluß der $Ag(111)$ -Oberfläche auf die Ionen des $NaCl$, was den gemessenen leicht variierenden Adsorptionsplatz erklären kann. Zudem wird durch einen Elektronentransfer vom Cl^- -Ion auf das Na^+ -Ion die Bindung vom Na^+ -Ion zum Sauerstoff verringert, wodurch der experimentell gefundene größere Abstand im Vergleich zu Theorie erklärt werden kann. Da der Effekt auch die Chlorid-Ionen je nach Adsorptionsplatz unterschiedlich betrifft, werden die Wasserstoff-Atome des Wassers unterschiedlich stark vom Cl^- -Ion angezogen, wodurch sich eine Verschiebung von der Na - Na -Achse erklären lässt.

(4c) Im vorherigen Punkt wurde diskutiert welchen Einfluß $Ag(111)$ -Oberfläche auf die elektronische Struktur des $NaCl$ hat und wie dies zu einer Änderung des Abstandes vom Na^+ -Ion und einem auf einer Kreisbahn um das Na^+ -Ion variierenden Adsorptionsplatz des Wassermomers führen kann. Neben der Ladung könnte ein unterschiedlicher Adsorptionsplatz auch eine Bewegung der Ionen aus der Nullposition des Kristallgitters zur Folge haben. Eine solche Veränderung des bilagigen $NaCl$ -Gitters aufgrund der Adsorption auf dem $Ag(111)$ -Substrat, im Vergleich zum $NaCl$ -Volumenkristall der theoretischen Berechnungen, kann sich auf den Adsorptionsplatz des Wassers zusätzlich auswirken. Zunächst soll ermittelt werden, von welcher Größenordnung die Bewegung der Ionen aus der Nullposition des Kristallgitters ist.

Für freistehende $NaCl$ -Bilagen wird eine Bewegung der Ionen aus der Nullposition des

NaCl-Gitters berechnet [169, 222]. Dort wird eine Verschiebung des Na⁺-Ions im Vergleich zum NaCl-Volumenkristall von 8 pm in Richtung des Zentrums der Bilage festgestellt [169]. Dieser Effekt ist auch bei anderen ionischen Kristallen beschrieben worden. Das Ausmaß der Auslenkung zeigt sich abhängig von der Wertigkeit der Ionen im Kristallgitter. Für MgO auf einer Ag(100)-Oberfläche wird eine Verschiebung der Mg-Atome an der Grenzschicht zum Metall von 15-16 pm und der Mg-Atome der höheren Lage von 18 pm in Richtung MgO-Gitter, sowie 14 pm in Richtung Sauerstoff, gefunden [223]. Auch in den Berechnungen des Adsorptionsplatzes von Wasser auf NaCl wird eine Verschiebung der Ionen aus der Nullposition berücksichtigt [204, 211, 212, 215]. Allerdings wird in den Rechnungen keine Angabe gemacht, ob und wie weit die Verschiebung der Ionen vom idealen Volumenkristall ausgeprägt ist.

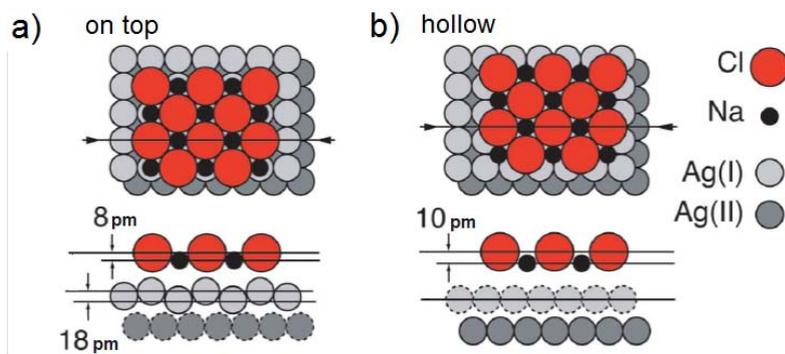


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der Adsorption von NaCl auf Ag(100) und Verschiebung der Ionen im Gitter a) bei Adsorption der Chlorid-Ionen auf (*on-top*) und b) zwischen (*hollow*) Silberatomen. Die Längenangaben und Linien in der seitlichen Darstellung verdeutlichen die Auslenkung der Ionen aus ihrer Nullposition. Die Abbildung zeigt nur eine Lage, die Berechnungen sind aber für eine Bilage durchgeführt worden. Abbildung entnommen aus [163].

Auch wenn bilagiges NaCl auf Metalloberflächen wie Ag(100) [163], Cu(311) [222] und Cu(100)[222] adsorbiert, bewegen sich die Ionen aus der Nullposition des Kristallgitters. Beispielsweise verschiebt sich das Cl⁻-Ion auf Ag(100) aufgrund des Abbaus des 3p_z-Orbitals um 10 pm beziehungsweise 8 pm, wenn das Chlorid zwischen (*hollow*) beziehungsweise *on-top* Silberatomen lokalisiert ist (Abbildung 6.11) [163]. Auf Cu(100) ist die Verschiebung des Chlorid-Ions mit 17 pm (*on-top*), 7 pm (*Brückenplatz*) und 4 pm (*Muldenplatz*) berechnet [224]. Auf einem Cu(311)-Substrat werden sogar Auslenkungen von bis zu 36 pm berechnet [224]. Das bedeutet, dass im Experiment durch das Vorliegen der Ag(111)-Oberfläche eine weitere Bewegung der Ionen aus der Nullposition des NaCl-Kristallgitters hervorgerufen wird,

die nicht in den Rechnungen berücksichtigt wird. Diese Auslenkung lässt sich allerdings nicht mit dem STM erfassen, da Na^+ -Ionen im STM nicht abgebildet werden. Zudem wird vermutet, dass aufgrund von Wechselwirkungen zwischen der Messspitze und dem Substrat bei atomarer Auflösung die Auslenkung im Bereich von Pikometern nicht gemessen werden kann [223, 224].

Schlussfolgernd hat der Adsorptionsplatz auf dem Substrat eine Auswirkung auf die Bewegung der Ionen aus der Nullposition des Kristallgitters der Bilage. Bei $NaCl$ auf $Ag(111)$ variiert der Adsorptionsplatz und hat somit einen wechselnden Einfluss. Bei einer wie im Experiment vorliegenden Bilage rücken die Na^+ -Ionen weiter ins Zentrum der Bilage, also weiter weg vom Wassermolekül als in den Berechnungen angenommen, und die Chlorid-Ionen liegen aufgrund des variierenden Adsorptionsplatzes in unterschiedlichen Höhen vor, und sind aufgrund der Bilagenstruktur näher am Wasser lokalisiert als in den Berechnungen. Die Bindung der Cl^- -Ionen zum Wasserstoff des adsorbierten Wassers verstärkt sich dadurch. Dies kann eine Verschiebung des Wasser-Adsorptionsplatzes hin zum Cl^- -Ion erklären. Da der Effekt aufgrund des variierenden Adsorptionsplatzes (Schema in Abbildung 6.9b) auch bei benachbarten Chlorid-Ionen unterschiedlich stark ausgeprägt ist, ist eine ungleichmäßige Wechselwirkung der zwei Wasserstoffatome zu erwarten. Dies kann eine, wie im Experiment beobachtete, Verschiebung des Adsorptionsplatzes von der Na - Na -Achse zugunsten der jeweils stärkeren H - Cl -Bindung erklären. Eine explizite Angabe darüber wie das $NaCl$ Gitter relaxiert, ist von großer Notwendigkeit bei der Beschreibung und theoretischen Untersuchung der Adsorption von Wasser auf $NaCl$ auf Metallen wie $Ag(111)$.

Zusammenfassend ist durch die Metalloberfläche im Experiment eine Verschiebung der Ionen aus ihrer Nullposition im Kristallgitter vorhanden, die in den Berechnungen nicht berücksichtigt wird. Es wäre daher möglich, dass sich Cl^- -Ionen einer Bilage stärker aus dem Gitter rausheben und die Höhe des D_2O verändern, was in einer schwächeren Na - O -Bindung resultieren würde. Um das zu bestätigen werden gezielte Rechnungen benötigt.

6.1.4 Zusammenfassung

Die Abweichungen des gemessenen Adsorptionsplatzes von Wassermonomeren auf $NaCl$ vom berechneten Adsorptionsplatz kann durch Abweichungen zwischen dem Experiment und den idealisierten theoretischen Annahmen der Rechnung erklärt werden. Dabei spielt es für den

Adsorptionsplatz keine Rolle, ob D_2O oder H_2O verwendet wird. In den Messungen befinden sich auf einem $Ag(111)$ -Substrat $NaCl$ -Bilagen, dessen Ionen beweglicher im Gitterverbund sind im Vergleich zu einem $NaCl$ -Volumenkristall. Die $Ag(111)$ -Oberfläche ist somit in den Rechnungen nicht berücksichtigt. In den Rechnungen wird bei den freistehenden $NaCl$ -Lagen zwar kein starres Gitter angenommen, aber in welcher Art und welchen Umfangs die Bewegung der Ionen berücksichtigt ist, wird in allen Rechnungen (mit Ausnahme von [212]) nicht klar. Zusätzlich bewirkt die $Ag(111)$ -Oberfläche durch den Smoluchowski-Effekt und Elektronenübertragungen eine Veränderung der elektronischen Struktur und der Ionenposition der Bilage. Ein direkter Einfluss der $Ag(111)$ -Oberfläche auf das D_2O ist eher unwahrscheinlich, aber eine Aussage kann nur durch eine gezielte Rechnungen getroffen werden. Auch der Einfluß der Van-der-Waals-Kräfte auf den Adsorptionsplatz von Wasser auf $NaCl$ auf einem Metallsubstrat kann nur durch eine Berechnung geklärt werden.

Je nach Adsorptionsplatz der Ionen der $NaCl$ -Bilage auf der $Ag(111)$ -Oberfläche, wird zudem die elektronische Struktur und die Verschiebung der Ionen unterschiedlich stark beeinflusst. Eine kovalente $Ag-Cl$ -Bindung, einschließlich Elektronenübertragung vom Cl^- -Ion auf das Na^+ -Ion und eine Anhebung der Chlorid-Ionen im Gitter und damit der Höhe des Wassers über dem $NaCl$, schwächt die Bindung vom Sauerstoffatom des Wassermoleküls zum Na^+ -Ion. Hierdurch steigt der radiale Abstand des Wassers im Vergleich zur Theorie und es resultiert ein Adsorptionsplatz zwischen Typ 1 und Typ 2. Dieser Effekt variiert aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten von $Ag(111)$ und $NaCl$, wodurch auch der Adsorptionsplatz des Wassers über einen größeren Bereich verteilt ist.

Durch die Lage des D_2O -Adsorptionsplatzes auch abseits der $Na-Na$ -Achse ist eine Orientierung nur eines Wasserstoffatoms in Richtung Cl^- -Ion wahrscheinlich. Die Orientierung des Wassermoleküls variiert jedoch in Abhängigkeit des Adsorptionsplatzes.

6.1.5 Nachtrag und Fazit

Am Ende dieser Arbeit liegen weitere neue Ergebnisse über die Adsorption von Wassermonomeren auf $NaCl$ aus zwei Studien vor [218, 219]. Die erste Arbeit ist eine Kombination aus theoretischen Berechnungen und experimentellen Messergebnissen, durchgeführt auf einer $Au(111)$ -Oberfläche [219]. Die zweite Arbeit ist eine theoretische Berechnung unter Einbezie-

hung der Ag(111)-Oberfläche [218]. Diese werden kurz vorgestellt und unter Einbezug der Ergebnisse dieser Doktorarbeit diskutiert.

In der ersten Arbeit werden Wassermomere auf bilagigen NaCl-Inseln auf Au(111) mit einem Tieftemperatur-STM in submolekularer Auflösung untersucht und mit ab initio DFT-Rechnungen verglichen [219]. Durch die Experimente werden Adsorptionsplatz und Orientierung der Monomere bestimmt. Es wird bestätigt, dass durch das Vorliegen des Metallsubstrats eine Veränderung des Adsorptionsplatzes und der Adsorptionsgeometrie hervorgerufen wird. Die Rechnungen unterstützen diese Ergebnisse und besagen, dass durch langreichweitige Dispersionskräfte die hochstehende O-H-Bindung des Wassermoleküls stabilisiert wird, wodurch eine gekippte Orientierung des Moleküls bevorzugt wird. Van-der-Waals-Kräfte müssen demnach berücksichtigt werden, wenn die Adsorption von Wasser auf NaCl auf einer Metalloberfläche betrachtet wird. Ganz im Gegensatz zu Wasser auf NaCl ohne (Metall-)Unterlage, wo sich die Van-der-Waals-Kräfte lediglich in der Adsorptionsenergie auswirken [215].

In der zweiten rein theoretischen Arbeit wird der Einfluss der Ag(111)-Oberfläche in mehreren Schritten charakterisiert [218]. Untersucht wird zunächst der Einfluss der Lagendicke (2-5 Lagen) des NaCl auf die Adsorption des Wassermomers bei Bedeckungen von 0,25 ML ohne Metallsubstrat. Es stellt sich heraus, dass alleine die Anzahl der Lagen nicht verantwortlich für die Abweichung des Adsorptionsplatzes ist. Werden Van-der-Waals-Kräfte berücksichtigt steigt lediglich die Adsorptionsenergie mit der Anzahl der Lagen aufgrund der Einbeziehung der langreichweitigen Wechselwirkung.

Im nächsten Schritt werden Wassermomere auf NaCl-Lagen auf Ag(111) allerdings ohne Berücksichtigung der Van-der-Waals-Kräfte untersucht. Auf einer Monolage NaCl werden verschiedene Adsorptionsplätze mit nur geringen Unterschieden in der Adsorptionsenergie berechnet (Abbildung 6.12a-c). Auf bilagigem NaCl variiert die Energie der berechneten Adsorptionsenergien zwischen 314 meV und 363 meV (Abbildung 6.12d-g). Die Berechnungen zeigen, dass sowohl planare als auch gedrehte Orientierungen des Wassermoleküls über der Ag(111)-Oberfläche stabil sind. Auf dem stabilsten Adsorptionsplatz auf einer Bilage ist das Wassermolekül auf der Na-Na-Achse adsorbiert, mit zwei gleichwertigen H-Cl-Bindungen (Abbildung 6.12g). Der zweitstabilste Adsorptionsplatz weist ein Wassermolekül mit einem zum Cl⁻-Ion zeigenden und einem von der Oberfläche weg orientierten Wasserstoffatom auf. Insgesamt zeigen die Berechnungen, dass die Ag(111)-Oberfläche einen großen Einfluss auf

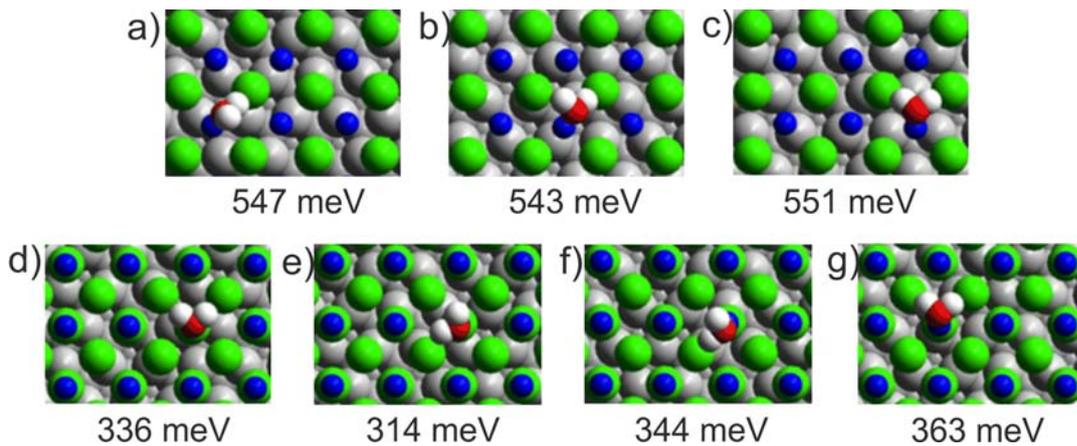


Abbildung 6.12: Berechnete Adsorptionsgeometrien von Wassermonomeren auf NaCl-Lagen auf einer Ag(111)-Oberfläche. a-c) Adsorption auf einer Monolage NaCl und d-g) auf einer Bilage NaCl. Cl⁻-Ionen sind grün, Na⁺-Ionen blau, Sauerstoffatome rot und Wasserstoffatome weiß. Unter den Abbildungen ist die zugehörige Adsorptionsenergie angegeben.

das Wassermolekül ausübt. Zwar schirmen zwei Bilagen NaCl die Wechselwirkung besser ab als nur eine Monolage, der Einfluß des Metalls auf das Wasser ist aber noch vorhanden und es liegen verschiedene Adsorptionsplätze mit nahe beieinanderliegender Energie vor.

Zusammenfassend ergeben die Experimente und die Berechnungen [218, 219], dass das Ag(111)-Substrat den Adsorptionsplatz und die Geometrie des Wassermolekül beeinflusst, obwohl die Eigenschaften des Volumenkristalles bereits ab 2 Lagen NaCl vorliegen.

Bisher wurde angenommen, dass Wasser nicht von Metall beeinflusst wird, sondern ausschließlich die Wechselwirkung zwischen NaCl-Bilage und Metall zu Modifikationen des Adsorptionsplatzes führt. Eine theoretische Studie [102] hat den Einfluß der Metalloberfläche auf das Wasser in einem Abstand von 800 pm auf lediglich 70 meV ermittelt. Dieser Einfluß ist im Vergleich zur Adsorptionsenergie gering. Die aktuellen Rechnungen und Messungen mit Metallsubstrat unter der NaCl-Lage zeigen jedoch, dass das Metall doch Einfluß auf die Wassermoleküle hat [218, 219]. Obwohl die verwendeten Modelle bei der Berechnung noch weiterentwickelt werden, um Faktoren wie beispielsweise Van-der-Waals-Kräfte überhaupt bzw. besser zu integrieren, und die experimentelle Messung mit dem STM auch ihre Grenzen hat, lassen sich qualitative Aussagen über die Einflüsse auf das Wassermolekül machen. Zusammen mit den Ergebnissen dieser Doktorarbeit und den neusten Ergebnissen [218, 219] wird bestätigt, dass der Einfluss der Metall-Oberfläche beachtet werden muss, wenn nur einige Lagen

von Isolatoren mit breiter Bandlücke, wie NaCl, genutzt werden, um Moleküle vom Substrat zu entkoppeln. Speziell Van-der-Waals-Kräfte [219] zwischen Substrat und Wassermolekül und der Einfluss des Substrates auf die NaCl-Lagen (diese Arbeit und [218]) beeinflussen den Adsorptionsplatz und die Adsorptionsgeometrie. In beiden Fällen geht der Einfluss vom Metallsubstrat aus, einmal auf das Wassermolekül direkt [219] und einmal auf die sich unter dem Wassermolekül befindliche NaCl-Insel [218]. In Zukunft müssen diese beiden Faktoren gemeinsam, und nicht wie bisher getrennt, betrachtet werden, um exakte Aussagen über die Adsorptionsgeometrie von Wassermonomeren auf bilagigen NaCl-Inseln auf einem Metallsubstrat treffen zu können.

6.2 Thermische Diffusion D₂O auf NaCl/Ag(111)

6.2.1 Einleitung und Motivation

In Kapitel 6.1 wurde der Adsorptionsplatz von Wassermonomeren auf bilagigen NaCl-Inseln bestimmt und die Unterschiede zu theoretischen Daten diskutiert. Im Folgenden soll die Diffusion dieser Monomere auf den NaCl-Inseln näher betrachtet werden. Es handelt sich um Inseln, deren Gitterparameter übereinstimmen mit den Inseln auf denen die Adsorptionsplatz bestimmt wurde (siehe Kapitel 6.1.3). Zur Bestimmung des Diffusionsplatzes werden Serien von STM-Bildern bei Temperaturen zwischen $(42,3 \pm 0,3)$ K und $(52,3 \pm 0,3)$ K aufgenommen (Kapitel 3.4.4.2). Aus diesen Aufnahmen wird die relative Position der Wassermoleküle bestimmt, aus denen Sprungrate, Diffusivität und Diffusionsenergie bestimmt werden. Anschließend durch einen Vergleich mit Berechnungen diskutiert, um welche Diffusionsbewegung es sich handelt.

Im vorherigen Kapitel wurde bei der Adsorption der Wassermonomere auf dem NaCl über einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluss des Ag(111) berichtet. In diesem Kapitel wird die Diffusion auf großen NaCl-Inseln untersucht, allerdings ohne den Einfluss der Ag(111)-Oberfläche auf den Bewegungstyp zu berücksichtigen. Dazu müssten zunächst neue Rechnungen für die Diffusionstypen von Wassermonomeren auf NaCl auf Ag(111) durchgeführt werden und auch der Einfluss des Metallsubstrats untersucht und tiefergreifender von theoretischer Seite betrachtet werden. In Zukunft kann dann auch der mögliche Einfluss einer im Vergleich zu freistehenden NaCl-Lagen veränderten elektronischen und geometrischen Struktur bei bilagigen

NaCl-Inseln auf einem Ag(111)-Substrat berücksichtigt werden. Zunächst wird im Rahmen dieser Arbeit aber ausschließlich die reine Diffusion von D₂O auf NaCl betrachtet.

6.2.2 Stand der Forschung

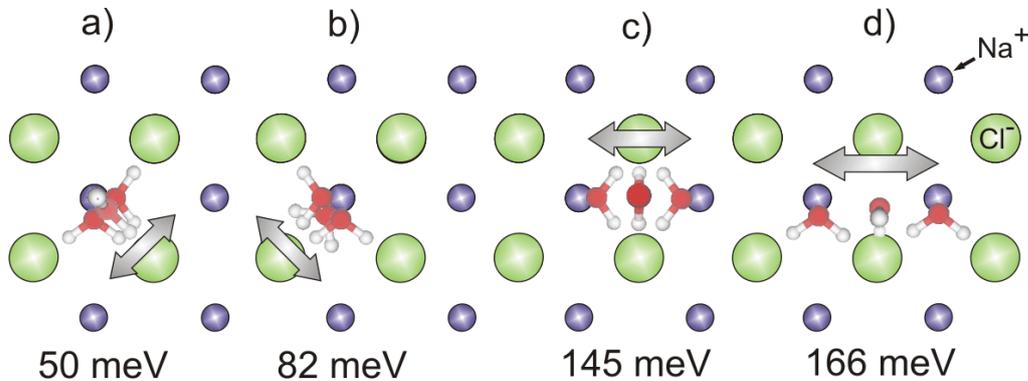


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der Diffusion von Wassermolekülen auf einem NaCl-Gitter. a) *OH-Flip*, b) *parallele Rotation*, c) *O-Flip* d) *höherer O-Flip*. Große grüne Kreise markieren Cl⁻-Ionen, kleine blaue Kreise Na⁺-Ionen, rote Kreise Sauerstoffatome und weiße Kreise Wasserstoffatome.

Der Diffusionsprozess von Wassermolekülen auf ionischen Isolatoren ist bisher nicht mit direkten experimentellen Methoden untersucht worden. Es bestehen theoretische Studien, die die Diffusion von Wasser auf NaCl(100) untersucht haben [212, 214]. Es wurden die folgenden sechs Diffusionsprozesse berechnet [212, 214], die je nachdem ob das Wassermolekül am gleichen Na⁺-Ion verbleibt oder sich von einem Na⁺-Ion zum benachbarten Na⁺-Ion wegt, als Bewegung innerhalb der Einheitszelle (englisch: *in-cell-motion*) beziehungsweise zwischen zwei benachbarten Einheitszellen (englisch: *out-of-cell-motion*) bezeichnet werden. Die Drehung des Wassermoleküls am selben Na⁺-Ion um eine seiner OH-Bindungen um 180° wird als *OH-Flip* bezeichnet und stellt eine *in-cell-motion* dar (Abb. 6.13a). Für diese muss eine Energiebarriere von 50 meV überwunden werden [214]. Als *parallele Rotation* wird die Bewegung innerhalb der Einheitszelle durch eine Rotation des Wassermoleküls um das Na⁺-Ion bezeichnet (Abb. 6.13b). Die Energiebarriere liegt bei der *parallelen Rotation* bei 82 meV [214]. Ein Diffusionsprozess, bei dem sich das Wassermolekül zu einem anderen Na⁺-Ion umlagert (*out-of-cell-motion*) ist der *O-Flip* mit einer berechneten Energiebarriere von 145 meV (Abb. 6.13c) [214]. Dort rotiert das Sauerstoffatom des Wassers um 180° um die Achse

geformt aus seinen zwei H-Bindungen, sodass die beiden H-Bindungen immer zum gleichen Cl⁻-Ion zeigen. Abbildung 6.13d zeigt die *out-of-cell-motion* über den *höheren O-Flip*, bei dem sich das Wassermolekül über ein Cl⁻-Ion von einem Na⁺-Ion zum nächsten Na⁺-Ion bewegt. Die Energiebarriere liegt bei dieser Umlagerung bei 166 meV [214]. Auch der *H-Flip* (ohne Abbildung) ist eine *in-cell-motion* des Wassermoleküls am selben Na⁺-Ion, jedoch mit einer deutlich höheren Energiebarriere von 149 meV [214]. Die Existenz des *H-Flips* wurde in einer späteren Studie nicht bestätigt [214]. Aufgrund der hohen Energiebarriere von 312 meV [214] ist eine *out-of-cell-motion* von einem Na⁺-Ion zu einem anderen Na⁺-Ion über die *parallel Translation* energetisch eher unwahrscheinlich (ohne Abbildung). Die hohe Energiebarriere wird durch das Aufbrechen einer H-Cl-Bindung verursacht, wogegen für den O-Flip wird keine der H-Cl-Bindungen gebrochen werden muss.

6.2.3 Ergebnisse und Diskussion

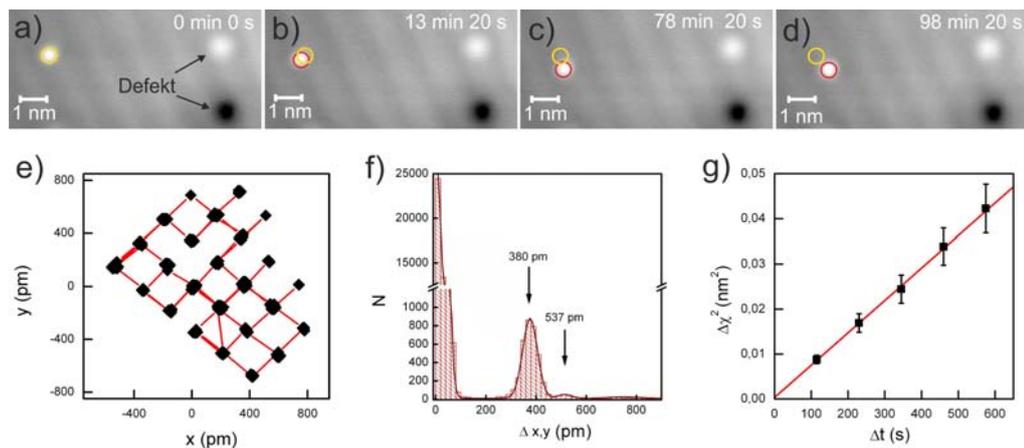


Abbildung 6.14: Diffusion von D₂O Monomeren bei $(47,3 \pm 0,3)$ K. a-d) STM-Aufnahmen aus einer Serie von Aufnahmen mit $\Delta t = 100$ s (Bildgröße $9 \text{ nm} \cdot 4 \text{ nm}$, 100 mV , 20 pA). Der gelbe Kreis markiert die Startposition des Wassermoleküls zu Beginn der Serie, der rote Kreis die aktuelle Position. e) Relative Bewegung der in a-d) markierten D₂O Monomere. Der Graph zeigt alle Positionen der Serie. f) ist das zugehörige Sprungweitenhistogramm und g) die graphische Darstellung der Einsteinrelation mit $\Delta\chi^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2$. Der lineare Fit ist $D = (7.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ nm}^2/\text{s}$.

6.2.3.1 Darstellung der Diffusionsbewegung von D₂O auf NaCl auf Ag(111)

Einzelbilder einer Serie von STM-Aufnahmen bei $(47,3 \pm 0,3)$ K sind in Abbildung 6.14 a-d gezeigt. Um der Bewegung einzelner Moleküle folgen zu können, wird der Schwerpunkt jedes Moleküls mit einem 2D-Gauss-Fit bestimmt. Defekte (rechts in Abbildung 6.14 a-d) werden als Markierung benutzt, um die verbleibende thermale Drift des STMs während der Messung zu korrigieren. Die relative Bewegung des in Abbildung 6.14a-d gezeigten D₂O Moleküls während der ganzen Serie ist in Abbildung 6.14e dargestellt. Eine statistische Überprüfung der Sprungrichtung ergibt, dass das Molekül mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle vier Richtungen auf einem quadratischen Gitter springt.

Aus der relativen Position des Moleküls wird die Distanz beziehungsweise die Sprungweite bestimmt, die das Molekül zwischen zwei STM-Aufnahmen zurückgelegt hat und in einem Histogramm dargestellt. Das Sprungweitenhistogramm besitzt jeweils ein Maximum am Ursprung, eins bei (380 ± 42) pm und ein weiteres bei (537 ± 34) pm (Abbildung 6.14f). Das Hauptmaximum beim Ursprung entsteht dadurch, dass im untersuchten Temperaturbereich zwischen $(42,3 \pm 0,3)$ K und $(52,3 \pm 0,3)$ K ein Großteil der Moleküle bei einer Scanrate pro Bild von 100 Sekunden wieder an ihrer Originalposition abgebildet werden. Das Maximum bei (380 ± 42) pm entspricht dem Sprung eines Moleküls von seinem Adsorptionsplatz an einem Na⁺-Ion [212, 214] zu einem direkt benachbarten Na⁺-Ion (vergleiche Fig. 6.3c, die primitive Einheitszelle ist eingezeichnet). Das Maximum bei (537 ± 34) pm (Abbildung 6.14f) entspricht der Gitterkonstanten, also der Distanz zwischen zwei, von einem Cl⁻-Ion, getrennten Na⁺-Ionen. Es repräsentiert also Sprünge von Molekülen, die zwei mal innerhalb des 100 Sekunden Intervalls gesprungen sind (vergleiche Fig. 6.3c). Auch kleinere Sprungdistanzen zwischen ungleichen Ionen ($\frac{1}{2} \cdot 380$ pm = 190 pm, Abbildung 6.14f) oder zwischen Brückenplätzen ($\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 380$ pm = 269 pm, Abbildung 6.14f) werden nicht beobachtet.

Ziel ist es, die Bewegung der Wassermomere auf der NaCl-Insel einem theoretisch berechneten Bewegungstypen (Abbildung 6.13) zuzuordnen. Da diese Bewegung mit dem STM nicht direkt beobachtbar ist, wird im Folgenden die Diffusionsenergie E_D und die Versuchsfrequenz ν_0 bestimmt, um diese danach mit den in Abbildung 6.13 vorgestellten berechneten Bewegungen zu vergleichen. Vor der Diffusionsanalyse muss verifiziert werden, ob es sich bei den Sprüngen der Wassermoleküle um eine brownsche Molekularbewegung handelt. Um dies zu

gewährleisten muss die Einsteinrelation (Gleichung 2.12) erfüllt sein. Hierzu wird der mittlere quadratische Abstand der Sprünge für unterschiedliche Zeitintervalle ermittelt und auf einen linearen Zusammenhang hin überprüft (für Details siehe Kapitel 2.3.0.1). Abbildung 6.14g zeigt die Einsteinrelation für die Diffusion eines Wassermoleküls bei $(47,3 \pm 0,3)$ K. In dieser ist der lineare Zusammenhang erfüllt. Die Einsteinrelation (Gleichung 2.12) kann somit zur Auswertung der Moleküldiffusivität genutzt werden. Des Weiteren wurde überprüft, ob sich die Diffusivität in den zwei Scanrichtungen x und y, und in Richtung parallel und orthogonal zum Moiré-Gitter unterscheiden. In beiden Fällen ist die Diffusivität identisch innerhalb des Fehlers.

6.2.3.2 Diffusivität von D₂O auf NaCl auf Ag(111)

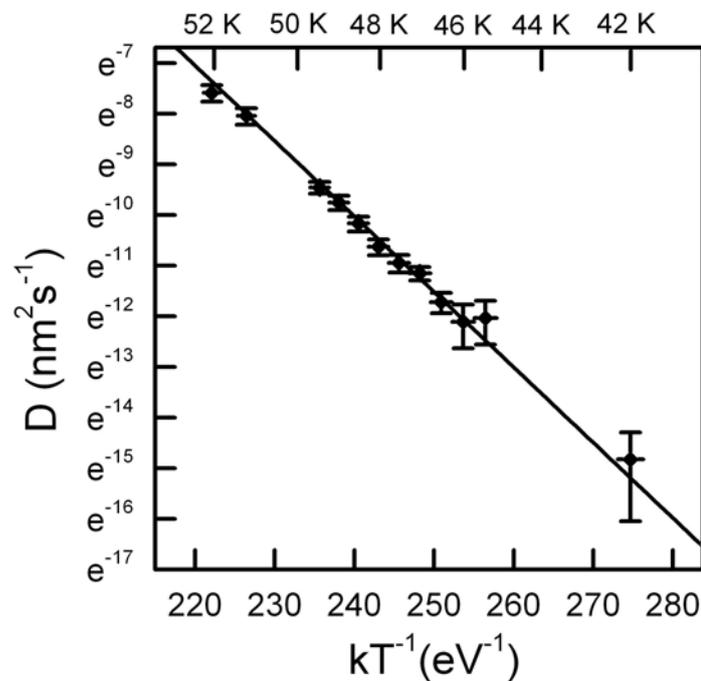


Abbildung 6.15: Arrhenius Gleichung für die Diffusion von D₂O auf NaCl(100). Der lineare Fit ergibt $E_D = (149 \pm 3)$ meV und $D_0 = 1,5 \cdot 10^{11 \pm 0,2}$ nm²/s. Der Fehlerbalken in x-Richtung bezieht sich auf die Temperaturschwankung innerhalb der Aufnahme eines Films. Der Fehler in y-Richtung ist der statistische Fehler in der Anzahl der Sprünge.

Im Folgenden soll die Diffusion der Wassermoleküle hinsichtlich Energie E_D und Versuchsfrequenz ν_0 der Oberflächendiffusion untersucht werden. Dafür wird die Diffusivität D der Wassermonomere bei Temperaturen zwischen $(42,3 \pm 0,3)$ K und $(52,3 \pm 0,3)$ K aus STM-

Filmen ermittelt.

Aus der Diffusivität D bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich die Energie der Diffusionsbewegung E_D über das Arrheniusgesetz und die Versuchsfrequenz ν_0 der Oberflächendiffusion berechnen (Kapitel 2.3.0.1). Dafür wird die richtungsunabhängige Diffusivität D halblogarithmisch gegen $1/kT$ aufgetragen (Abbildung 6.15). Die Datenpunkte folgen einer Geraden. Dies ist für eine aktivierte Diffusion auch erwartet. Der Arrheniusplot deckt vier Größenordnungen von $10^{-3} \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ bis $10^{-7} \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ (Fig. 6.15) ab. Dies erlaubt nicht nur die Bestimmung der Diffusionsenergie E_D , sondern auch des Vorfaktors D_0 und der Versuchsfrequenz ν_0 mit hoher Genauigkeit. Aus dem linearen Fit ergibt sich eine Diffusionsenergie von $E_D = (149 \pm 3) \text{ meV}$ und ein Vorfaktor von $1,5 \cdot 10^{11 \pm 0,2} \text{ nm}^2/\text{s}$. Mit Hilfe von Gleichung 2.14 wird eine Versuchsfrequenz von $\nu_0 \cdot e^{\Delta S_D/k} = 1,0 \cdot 10^{12 \pm 0,2} \text{ Hz}$ berechnet. Dieser Wert liegt innerhalb des erwarteten Bereiches für die Versuchsfrequenz der Oberflächendiffusion von $\nu_0 \approx 10^{12 \dots 13} \text{ Hz}$. Das bedeutet, dass keine Entropiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem Übergangszustand vorhanden ist [41]. Folglich basiert die Diffusion von Wassermonomeren auf NaCl auf Ag(111) auf einem einfachen Sprungmechanismus ähnlich dem Mechanismus zu atomarer Diffusion.

6.2.3.3 Interpretation der Diffusionsbewegung durch einen Vergleich mit der Theorie

Nachdem nun das Diffusionsgitter, die Energie der Diffusionsbewegung und die Versuchsfrequenz der Oberflächendiffusion bestimmt sind, werden diese Werte mit denen der berechneten Bewegungstypen verglichen [212, 214]. Ziel ist es die für die Diffusion relevanten Prozesse zu identifizieren. Alle berechneten Diffusionsmechanismen werden in Kapitel 6.2.2 ausführlich erläutert.

Von den sechs berechneten Diffusionsprozessen können zwei direkt ausgeschlossen werden. Einerseits konnte eine Uorientierung der Wassermoleküle über den *H-Flip* konnte nicht bestätigt werden [214]. Desweiteren hat die *parallele Translation* eine Diffusionsenergie von 312 meV. Diese liegt weit über den anderen berechneten und den hier ermittelten Diffusionsenergien. Die verbleibenden vier Prozesse können in zwei Kategorien eingeteilt werden. In der einen Kategorie erfolgt eine *in-cell-motion* des Wassermoleküls an einem Na⁺-Ion innerhalb der Elementarzelle. Es handelt sich in dieser Kategorie um den *OH-Flip* ($E_D = 50 \text{ meV}$) (Abbildung

6.13a) und die *parallele Rotation* ($E_D = 71$ meV) (Abbildung 6.13b). Diese Diffusionsmechanismen haben geringe Energiebarrieren, können alleine aber nicht zu einer diffusiven Bewegung mit Massentransport auf der NaCl-Oberfläche führen. Die andere Kategorie beinhaltet Bewegungen von einem Na⁺-Ion zum benachbarten Na⁺-Ion (*out-of-cell-motion*, Abbildung 6.13c,d). Zur Gruppe der *out-of-cell-motions* gehören der *O-Flip* ($E_D = 145$ meV) und der *höhere O-Flip* ($E_D = 166$ meV). Beim *O-Flip* (Fig. 6.13c) und beim *höheren O-Flip* (Fig. 6.13d) verändert das Wassermolekül seinen Adsorptionsplatz. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die im Experiment zugrundeliegende Diffusionsbewegung der Wassermonomere auf der NaCl-Bilage entweder über den *O-Flip* oder den *höheren O-Flip* abläuft. Für beide Umlagerungen ist die Bewegungsrichtung identisch. Die Distanz um die sich der Schwerpunkt des Wassermoleküls bewegt, unterscheidet sich jedoch. Ausgehend von den hier bestimmten Gitterkonstanten der primitiven Einheitszelle von (386 ± 7) pm, ist die erwartete Distanz auf dem NaCl-Gitter für den *O-Flip* (220 ± 7) pm, und für den *höheren O-Flip* (386 ± 7) pm. Während die Sprungweite des *höheren O-Flips* mit der im Sprungweitenhistogramm ermittelten Sprungweite (Abbildung 6.14f) gut übereinstimmt, ist die mit Hilfe des Arrheniusplots ermittelte Diffusionsenergie von (149 ± 3) meV, näher an der theoretisch berechneten Diffusionsenergie des *O-Flip* von 145 meV [214]. Aufgrund der niedrigeren Diffusionsenergie sollte der *O-Flip* der dominierende Prozess sein. Desweiteren stimmt die aus dem Arrheniusplot extrapolierte Sprungrate $\Gamma_{\text{Messung}} = 3.1 \cdot 10^{12 \pm 0.2}$ Hz bei 298 K gut mit der in der Theorie berechneten Sprungrate des *O-Flips* von $\Gamma_{\text{Theorie}} = 2.9 \cdot 10^{12}$ Hz bei 298 K [212] überein.

Da der *O-Flip* somit die wahrscheinlichere *out-of-cell motion* ist, wird im Folgenden diskutiert welche Prozesse dazu führen können, dass im Experiment eine Erhöhung der Sprungdistanz gefunden wird. Im Experiment wird die Diffusion des Wassermonomers in alle vier Richtungen beobachtet. Für eine Folge von *out-of-cell motions*, wie den *O-Flip*, in unterschiedliche Richtungen ist allerdings eine Kombination mit einer *in-cell motions* des Wassermoleküls, wie *OH-Flip* und *parallele Rotation*, notwendig. Bereits bei der tiefsten Temperatur $((42,3 \pm 0,3)$ K), bei der die Diffusion innerhalb der Zeitskala der STM-Filme (bestimmt durch die Intervallzeit für die einzelnen Bilder des STM-Filmes) beobachtbar ist, besitzen der *OH-Flip* und die *parallele Rotation* Raten von jeweils $1.1 \cdot 10^7$ Hz und $1.7 \cdot 10^3$ Hz. Diese *in-cell motions* erfolgen somit so häufig innerhalb der Zeit, die zum Scannen eines ganzen Moleküls mit dem STM nötig ist (2 bis 3 Sekunden), dass eine Abbildung dieses Prozesses unmöglich ist. Der Schwerpunkt

dieser richtungsunabhängigen Bewegung ist ein Na⁺-Ion und im STM-Bild des Wassermoleküls wird der Schwerpunkt aller möglichen Adsorptionsplätze dieser *in-cell motion* dargestellt. Als Konsequenz beobachten wir die Kombination von *in-cell motion* und *out-of-cell motion* als Sprung von einem Schwerpunkt (Na⁺-Ion) zum nächsten Schwerpunkt und somit eine größere Bewegungsweite als theoretisch für eine Umlagerung durch den *O-Flip*. Schlussfolgernd besteht die beobachtete Bewegung des Wassermoleküls, basierend auf den theoretischen Rechnungen [212], aus einer Kombination von *O-Flip* und *parallele Rotation* beziehungsweise *OH-Flip*.

Es bleibt zu bedenken, dass in Kapitel 6.1.3 ein verändertes Adsorptionsverhalten mit einer Position des Wassermoleküls abseits der Na-Na-Achse festgestellt wird. Ein Wasserstoffatom des Wassermoleküls ist somit stärker an die Cl⁻-Ionen gebunden als das Zweite. Die Diffusionsenergien, die auf Grundlage der Adsorption des Wassermoleküls entlang der Na-Na-Achse, berechnet wurden, könnten somit leicht verändert sein. Als Konsequenz könnte die Diffusionsenergie des *höheren O-Flips* reduziert sein, da nun eine schwächere H-Cl-Bindung zum Aufbrechen genutzt werden kann. Eine genaue Aussage kann allerdings nur durch gezielte Rechnungen mit den korrigierten Adsorptionsgeometrien gemacht werden.

6.2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde erstmals die Diffusion von Wassermolekülen auf NaCl-Bilagen experimentell untersucht. Die Monomere diffundieren durch eine brownische Molekularbewegung auf dem quadratischen Gitter der NaCl(100)-Oberfläche mit Sprungdistanzen, die den Na-Na-Abständen des Gitters entsprechen. Desweiteren wurden Energie und Versuchsfrequenz der Oberflächendiffusion bestimmt. Aus diesen wurde ermittelt, dass die beobachtete Diffusion eine Kombination aus *in-cell-motion* und *out-of-cell-motion* des Wassermoleküls an Na⁺-Ionen der NaCl-Oberfläche ist.

KAPITEL 7

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist es elektronische und geometrische Eigenschaften von Wasser an den Grenzflächen des Isolators NaCl und dem Edelmetall Ag(111) zu untersuchen. Diese Grenzflächen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie unterschiedliche Gitterparameter besitzen und somit verschiedenste Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Verspannungen, auftreten können.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wurden STM Untersuchungen von Wassermolekülen auf einer nicht benetzenden Ag(111) durchgeführt (Kapitel 4). Es konnten Monomere, Dimere, Trimere und Hexamere auf Ag(111) durch Diffusionsprozesse identifiziert und charakterisiert werden. Es zeigt sich, dass die Bildung kleiner Cluster auch bei Temperaturen unter 17 K stattfinden. Mit dieser Erkenntnis wird das Wachstum und die Ausheilung von Clustern und Inseln auf der Ag(111)-Oberfläche charakterisiert. Das Wachstum wird bei zwei verschiedenen Aufdampftemperaturen untersucht. In einem Fall bilden sich kleine Cluster, im anderen Fall fraktale Wasserinseln. Letztere werden durch Erhöhung der Temperatur zu kompakten Wasserinseln ausgeheilt. Für alle drei Strukturen werden Wachstumsrichtung, Lagenhöhe und -anzahl, Inseldichte und Rauheit in Abhängigkeit von der Bedeckung ermittelt. Aus der Auswertung der Wachstumsrichtung wird ermittelt, dass die Cluster und fraktalen Inseln eine amorphe Struktur besitzen, welche beim Ausheilen in eine kompakte kristalline Struktur übergeht. Über die Inseldichte in Abhängigkeit der Bedeckung werden Wachstumsphasen identifiziert und mit der Theorie verglichen. Die Analyse der Inseldichte und der Rauheit zeigen dass wasserstoffgebundene Cluster sich anders verhalten als wie in klassischen Theorien angenommen, beispielsweise für Metallwachstum oder neutrale Teilchen. Aufgrund der Polarität des Wassermoleküls kann es

zu elektrostatischen Effekten, wie Anziehung und Abstoßung kommen. Diese Faktoren führen zu anderer peripherer Diffusion und Haftkoeffizienten als in klassischen Theorien. Trotzdem zeigen die fraktalen Inseln einige Übereinstimmungen mit der Wachstumstheorie für fraktales Metallwachstum. Bei dem Ausheilungsprozess der fraktalen Inseln wird sowohl der Einfluss der Wasserstoffbrücken, als auch der Einfluss des Substrates deutlich. Denn die Ausheilung ist nicht die viel studierte Smulochowski oder Oswald Reifung, sondern unterliegt einem anderen Mechanismus bei dem die Inseln zerreißen und sich entlang der Ag(111)-Symmetrie ausrichten. Im letzten Teil des Kapitels wird die Temperaturabhängigkeit der fraktalen Inselnform, beschrieben über die Fraktale Dimension, näher betrachtet. Diese Messungen zeigen, dass die über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzten Wasserinseln sich anders verhalten als bei klassischen DLA-Modellen oder Clustern aus Metallatomen. Es wurde ein linearer Anstieg der Fraktalen Dimension von der Depositionstemperatur gefunden, welcher über reduzierte Haftwahrscheinlichkeiten beziehungsweise eine Abschätzung der Sprungraten am Inselrand erklärt werden kann.

Es wird klar aus Wassermessungen, wie beispielsweise am gerichteten hexagonalen Wachstum der kompakten Inseln, dass die Oberfläche des Ag(111)-Substrats großen Einfluss hat. Alle diese Erkenntnisse sind ein weiterer Schritt hin dazu die Grenzflächenprozesse zwischen Wasser und metallischen Oberflächen weiter zu verstehen. In Zukunft ist es wünschenswert die Struktur kleiner stabiler noch unbekannter Cluster auf nicht-benetzen Oberflächen, wie Ag(111) und Cu(111), mit Hilfe von DFT-Rechnungen zu identifizieren. Desweiteren wäre es interessant, inwiefern die kleinen Cluster bei der Anlagerung an größere Inseln umstrukturiert werden. Zudem ist es wichtig das Verhalten der polaren Moleküle und deren Wasserstoffbrückenbindungen durch gezielte Simulationen weiter zu erforschen, speziell den Einfluss des Haftkoeffizienten und der peripheren Diffusion.

Um die Grenzfläche zwischen NaCl-Inseln und einem Ag(111)-Substrat zu beschreiben, werden im ersten Schritt NaCl-Inseln auf die Ag(111)-Oberfläche aufgedampft und anschließend das Wachstum (Kapitel 5.1) und die elektronische Struktur charakterisiert (Kapitel 5.2). Die NaCl-Inseln zeigen beim Wachstum ähnliche Eigenschaften wie auf anderen Halbleiteroberflächen, wie Ge(111), und Metalloberflächen, wie Cu(111). Es wachsen rechteckige bilagige NaCl-Inseln auf Terrassen, die sich entlang der $\langle 112 \rangle$ -Richtung des Ag(111) ausrichten, und Inseln im *carpet-growth mode* über Stufenkanten, die von dieser im Wachstum beeinflusst

werden. Des Weiteren werden die Gitterparameter der Inseln auf Terrassen mit Kantenlängen über 26 nm und der Inseln an Stufenkanten bestimmt. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten von NaCl und Ag(111) äußern sich in einem Moiré-Gitter. Aber da die Kristallgitter von Ag(111) und NaCl so unterschiedlich sind und es sich bei NaCl zudem um einen sehr robusten Kristall handelt, kommt es nur zu einer geringen Stauchung des NaCl-Gitters. Eine ähnliche Stauchung wird auch bei freistehenden Bilagen von NaCl berechnet. Somit hat die Ag(111)-Oberfläche nur wenig Einfluss auf Wachstum dieser großen Inseln. Diese geometrische Charakterisierung auf mikroskopischer Ebene ist interessant für grundlegende katalytische Prozesse, Korrosionsschutz in der Nanoelektronik [20–26]. In Zukunft ist es von Interesse die Adsorptionsgeometrie des NaCl auf dem Ag(111) detaillierter hinsichtlich polarer Inseln und die initialen Schritte des Inselwachstums bei tiefen Temperaturen zu untersuchen. Besonders die Fragestellungen, ob die NaCl-Inseln anfänglich, wenn sie nur aus wenigen Ionen bestehen, als Monolage vorliegen können und wie sich die rechteckige Kristallstruktur ausbildet, sind interessant und geben Einblicke in das Wachstum von NaCl auf flachen nicht-benetzenden Metalloberflächen. Zudem können dann mehr Aussagen, über das etwaige Relaxieren oder Verspannen der NaCl-Inseln getroffen werden.

Kapitel 5.2 befasst sich mit der elektronischen Struktur der NaCl-Inseln auf Ag(111). Ein Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) kann identifiziert werden. Die Messungen über dI/dU -Karten zeigen, dass die Elektronen dieses Zustandes parallel zur Oberfläche wie in einem zweidimensionalen Potentialtopf lokalisiert sind und die Bandunterkante des Grenzflächenzustands bei Inselkantenlängen unter 7 nm erwartungsgemäß zu höheren Energien verschoben ist. Desweiteren wird die effektive Masse von Inseln mit unterschiedlicher Größe ausgewertet. Es zeigt sich, dass die effektive Masse der Grenzflächenzustandselektronen abhängig ist von der Inselgröße bei NaCl-Inseln mit Kantenlängen kleiner 26 nm. Diese Abhängigkeit wird durch eine Verspannung des NaCl-Gitters hervorgerufen, die zu kommensuratem Wachstum auf der Ag(111)-Oberfläche führt. Die Bandlücke und die elektrische Konstante von NaCl ist ähnlich zu der von Siliziumoxid (SiO_2), einem Material, welches eine breite Anwendung in der Herstellung von nanoelektronischen Komponenten findet. Die hier beschriebenen Ergebnisse haben daher ein großes Anwendungsfeld, welches über das von uns vorgestellte Modellsystem hinaus geht. Weitere Experimente könnten zeigen, ob ähnliche Effekte oder ganz andere Phänomene bei Inseln antreten, die an den Stufenkanten lokalisiert sind. Das

gleiche gilt für Inseln, die in höheren Lagen gewachsen sind. Hier stellt sich die Frage, ob die Verspannung, die bei kleinen bilagigen Inseln auftritt, auch bei NaCl-Inseln mit mehreren Lagen noch vorhanden ist und falls ja, ob dieser Effekt zu anderen Inselgrößen verschiebt. Zudem wäre es von Interesse, ob ein größenabhängiger Effekt auf die effektive Masse auch auf anderen Oberflächen mit anderer Gitterfehlpassung auftritt. Außerdem ist die Untersuchung von anderen elektronischen Zuständen, wie Bildpotentialen oder -resonanzen von Bedeutung. Zukünftig könnten diese Zustände bei NaCl-Inseln auf Ag(111) identifiziert und charakterisiert werden.

Ziel des letzten Teils dieser Arbeit ist grundlegende Erkenntnisse über die Wechselwirkung zwischen Wasser und NaCl zu erlangen. Dazu wurde auf die zuvor beschriebenen NaCl-Inseln Wassermonomere aufgebracht und der Adsorptionsplatz auf dem NaCl in Kapitel 6.1 ermittelt, sowie ihre Diffusion über die NaCl-Oberfläche in Kapitel 6.2 untersucht. Sowohl die Adsorption¹ als auch die Diffusion von Wassermonomeren auf NaCl ist erstmals direkt beobachtet worden. Die Ergebnisse der Adsorptionsplatzauswertung zeigen eine starke Abweichung von theoretischen Arbeiten. Der Adsorptionsplatz der Wassermonomere auf dem NaCl befindet sich in einer Kreisbahn um das Na⁺-Ion. Obwohl das Wasser durch eine Bilage NaCl vom Metall getrennt ist, beeinflusst das Metall dennoch Adsorptionsplatz und -geometrie. Mögliche Faktoren wie elektrostatische Effekte und Elektronenübertragungen von Metall auf die Ionen des NaCl-Gitters werden diskutiert. Dieser Einfluss ist unerwartet und bedeutet auch für andere Experimente in denen NaCl zur Entkopplung genutzt wird, dass eine detaillierte Untersuchung der Geometrie und elektronischen Struktur der Unterlage nötig ist. Speziell wenn die zu entkoppelnden Moleküle teilweise Wasserstoffbrückenbindungen besitzen oder polar sind. Aber auch bei anderen Molekülen ist ein Einfluss denkbar. Um die in diesem Kapitel gewonnenen Kenntnisse über die Adsorption von Wassermolekülen auf bilagigen NaCl-Inseln auf Ag(111) zu bestätigen und erweitern, sind weiterführende und noch gezieltere Rechnungen zum Einfluss des Metalls wünschenswert. Von hohem Interesse ist besonders der Einfluss der Van-der-Waals-Kräfte, zu denen hier keine Aussage getroffen werden konnte. Zudem ist in zukünftigen Berechnungen zu beachten, genaue Informationen über die Bewegung der Ionen in

¹ Gleichzeitig und kurz vor Beendigung dieser Arbeit, ist eine Studie veröffentlicht worden, die den Adsorptionsplatz von Wassermonomeren auf NaCl-Inseln auf Au(111) theoretisch und experimentell untersucht [219]. Die Ergebnisse der Studie und dieser Arbeit stimmen überein.

der NaCl-Bilage anzugeben, um experimentelle Ergebnisse mit den theoretischen Ergebnissen besser vergleichen zu können. Interessant ist die Frage, ob es experimentell, beispielweise mit dem Rasterkraftmikroskop, möglich ist, die Höhe der Wassermoleküle über dem NaCl zu messen, oder aber lediglich theoretische Aussagen dazu getroffen werden können.

Die Diffusion von Wassermolekülen auf einer NaCl-Oberfläche ist erstmals direkt experimentell beobachtet worden. Die Wassermonomere diffundieren auf dem quadratischen Gitter der NaCl-Oberfläche. Zudem konnten Diffusionsenergie und Versuchsfrequenz bestimmt werden, mit deren Hilfe ein möglicher Diffusionsmechanismus ermittelt werden konnte. Obwohl der Bewegungsprozess von Wassermonomeren komplizierter ist als die Diffusion von Atomen auf isotropen metallischen Oberflächen [40], wird ein regulärer Vorfaktor ermittelt. Dieses Ergebnis stellt vorherige Publikationen mit stark abweichenden Vorfaktoren [225] in Frage, die bis heute nicht theoretisch reproduziert werden konnten, auch nicht bei komplizierten molekularen Prozessen [226]. In dieser Arbeit wurde die reine Diffusion des Wassers auf dem NaCl untersucht. In Zukunft sollte der Einfluss des Ag(111)-Substrats mit in die Berechnungen und Überlegungen einbezogen werden.

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Arbeit sowohl fundamentale Erkenntnisse als auch für industrielle und technologische Zwecke wertvolle Informationen auf der Nanoskala in die Grenzflächen- und Oberflächenprozesse von D₂O und NaCl auf einer Ag(111)-Oberfläche gegeben werden. Aufgrund des Zusammenspiels zwischen polaren, wasserstoffgebundenen Molekülen und ionischen, isolierenden Inseln und metallischen Oberflächen mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften und Gitterkonstanten ist dieses Thema sehr vielseitig. Durch die neuen Erkenntnisse dieser Arbeit ist man in der Lage viele weitere spannende und neue Fragen, von deutlich komplexeren Zusammenhängen als bisher angenommen, zu stellen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Fölsch, J. Martínez-Blanco, J. Yang, K. Kanisawa, and S. C. Erwin. *Nature Nanotechnology*, 9:505, 2014.
- [2] J. T. Muhonen, J. P. Dehollain, A. Laucht, F. E. Hudson, R. Kalra, T. Sekiguchi, K. M. Itoh, D. N. Jamieson, J. C. McCallum, A. S. Dzurak, and A. Morello. *Nature Nanotechnology*, doi:10.1038/nnano.2014.211, 2014.
- [3] G. S. Kulkarni, K. Reddy, Z. Zhong, and X. Fan. *Nature Communications*, 5:4376, 2014.
- [4] J. M. Laux, J. C. Hemminger, and B. J. Finlaysonpitts. *Geophys. Res. Lett.*, 21:1623, 1994.
- [5] J. A. Coakley, R. D. Cess, and F. B. Yurevich. *J. Atmos. Sci.*, 40:116, 1983.
- [6] P. DeMott, D. Rogers, and S. Kreidenweis. *J. Geophys. Res-Atmos*, 102:1997, 102.
- [7] D. Rogers, P. DeMott, S. Kreidenweis, and Y. Chen. *Geophys. Res. Lett.*, 25:1383, 1998.
- [8] R. W. Saunders, O. Moehler, M. Schnaiter, S. Benz, R. Wagner, H. Saathoff, P. J. Connolly, R. Burgess, B. J. Murray, R. Wills M. Gallagher, and J. M. C. Plane. *Atmos. Chem. Phys.*, 10:1227, 2010.
- [9] M. B. Baker. *Science*, 276:1072, 1997.
- [10] J. Verlinde, J. Y. Harrington, G. M. McFarquhar, V. T. Yannuzzi, A. Avramov, S. Greenberg, N. Johnson, G. Zhang, M. R. Poellot, J. H. Mather, D. D. Turner, E. W. Eloranta, B. D. Zak, A. J. Prenni, J. S. Daniel, G. L. Kok, D. C. Tobin, R. Holz, K. Sassen, D. Spangenberg, P. Minnis, T. P. Tooman, M. D. Ivey, S. J. Richardson, C. P. Bahrman, M. Shupe, P. J. De-Mott, A. J. Heymsfield, and R. Schofield. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 88:205, 2007.

- [11] G. M. McFarquhar, G. Zhang, M. R. Poellot, G. L. Kok, R. Mc-Coy, T. Tooman, A. Fridlind, , and A. J. Heymsfield. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112:D24201, 2007.
- [12] B. J. Murray, T. W. Wilson, S. Dobbie, Z. Cui, S. M. R. K. Al-Jumur, O. Moehler, M. Schnaiter, R. Wagner, S. Benz, H. Saathoff M. Niemand, V Ebert, S. Wagner, and B. Kaercher. *Nature Geosci.*, 3:233, 2010.
- [13] Y.-S. Choi and C.-H. Ho. *Geophys. Res. Lett.*, 33:L21811, 2006.
- [14] J. Lee, P Yang, A. E. Dessler, B.-C. Gao, and S. Platnick. *J. Atmos. Sci.*, 66:3721, 2009.
- [15] A. Michaelides and K. Morgenstern. *Nature Materials*, 6:597, 2007.
- [16] A. Hodgson and S. Haq. *Surface Science Reports*, 64:381, 2009.
- [17] M. A. Henderson. *Surf. Sci. Reports*, 46:1, 2002.
- [18] P. A. Thiel and T. E. Madey. *Surf. Sci. Rep.*, 7:211, 1987.
- [19] A. Verdaguer, G. M. Sacha, H. Bluhm, and M. Salmeron. *Chem. Rev.*, 2006.
- [20] G. Chakraborty, C. K. Sarkar, X. B. Lu, and J. Y. Dai. *Nanotechnology*, 19:255401, 2008.
- [21] S. R. McKibbin, G. Scappucci, W. Pok, and M. Y. Simmons. *Nanotechnology*, 24:045303, 2013.
- [22] N. Lopez, L. A. Reichertz, K. M. Yu, K. Campman, and W. Walukiewicz. *Phys. Rev. Lett.*, 106:028701, 2011.
- [23] A. D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, and J.-M. Triscone. *Nature*, 456:624, 2008.
- [24] A. E. Jailaubekov, A. P. Willard, J. R. Tritsch, W.-L Chan, N. Sai, R. Gearba, L. G. Kaake, K. J. Williams, K. Leung, P. J. Rossky, and X.-Y. Zhu. *Nature Mater.*, 12:66, 2012.
- [25] N. K. Karan, J. J. Saavedra-Arias, M. Perez, R. Thomas, and R. S. Katiyar. *Appl. Phys. Lett.*, 92:012903, 2008.
- [26] Z. Liu, Y. Zhan, G. Shi, S. Moldovan, M. Gharbi, L. Song, L. Ma, W. Gao, J. Huang, R. Vajtai, F. Banhart, P. Sharma, J. Lou, and P. M. Ajayan. *Nature Commun.*, 3:879, 2012.

- [27] J. Carrasco, A. Hodgson, and A. Michaelides. *Nature Materials*, 11:667, 2012.
- [28] M. Mehlhorn. *Leibniz Universität Hannover Dissertation*, 2005.
- [29] J. Henzl. *Leibniz Universität Hannover Dissertaion*, 2010.
- [30] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57, 1961.
- [31] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1998, 1983.
- [32] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, 31:805, 1985.
- [33] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*, 4. Auflage:Wiley-VHC Weinheim, 2006.
- [34] A. Einstein. *Ann. Phys.*, 17:549, 1905.
- [35] A. Einstein. *Ann. Phys.*, 19:371, 1906.
- [36] M. von Smoluchowski. *Ann.Phys.*, 21:756, 1906.
- [37] M. von Smoluchowski. *Phys. Z.*, 17:557, 1916.
- [38] H.-O. Georgii. *Stochastik: Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik*, de Gruyter Lehrbuch:4. Auflage, 2009.
- [39] S. Arrhenius. *Z. Phys. Chem.*, 4:226, 1889.
- [40] G. Antczak and G. Ehrlich. *Surface Diffusion*, Cambridge University Press:New York, 2010.
- [41] S. Glasstone and K. Laidler and H. Eyring. *The Theory of Rate Processes*, New York: McGraw-Hill, 1941.
- [42] R. L. Schwoebel. *J. Appl. Phys.*, 37:3682, 1966.
- [43] B. B. Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*, 1983.
- [44] H. Brune, K. Bromann, J. Jacobsen, K. Jacobsen, P. Stoltze, J. N rskov, and K. Kern. *Surf. Sci.*, 349:L115, 1996.
- [45] T. Michely and J. Krug. *Islands, Mounds and Atoms*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2004.

- [46] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbücken. *Rep. Prog. Phys.*, 47:399, 1984.
- [47] J. G. Amar, F. Family, and P. Lam. *Phys. Rev. B.*, 50:12, 1994.
- [48] J. A. Venables. *Thin Solid Films*, 18:11, 1973.
- [49] G. Rosenfeld, K. Morgensternand, M. Esserand, and G. Comsa. *Thin Solid Films*, 346:1, 1999.
- [50] M. Zinke-Allmang. *Thin Solid Films*, 346:1, 1999.
- [51] W. Ostwald. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 65:581, 1900.
- [52] M. Smoluchowski. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 92:129, 1981.
- [53] I. Tamm. *Zeitschrift für Physik A*, 76:849, 1932.
- [54] W. Shockley. *Phys. Rev.*, 317:1939, 56.
- [55] A. Hotzel. *Prog. Surf. Sci.*, 82:336, 2007.
- [56] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*, Wiley:New York, 1986.
- [57] M. Mehlhorn, H. Gawronski, and K. Morgenstern. *Phys. Rev. Let.*, 101:196101, 2008.
- [58] LT-STM. *CreaTec Fischer & Co. GmbH*, Erligheim.
- [59] K. Besocke. *Surf. Sci.*, 181:145, 1987.
- [60] G. Meyer. *Rev. Sci. Instrum.*, 67:2960, 1996.
- [61] UHV Evaporator EFM 3/4. *Omicron NanoTechnology GmbH*, Taunusstein.
- [62] A. Sabellek. *Leibniz Universität Hannover Bachelorarbeit*, 2009.
- [63] C. Bertram. *Leibniz Universität Hannover Bachelor Arbeit*, 2010.
- [64] C. Zaum. *Leibniz Universität Hannover Dissertation*, 2012.
- [65] A. Ievins and M. Straumanis. *Zeitschrift für Physik*, 102:353, 1936.
- [66] K. Röttger, E. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, and W. F. Kuhs. *Acta Cryst.*, B50:644, 1994.

- [67] G. Fuster, J. M. Tyler, N. E. Brener, J. Callaway, and D. Bagayoko. *Phys. Rev. B*, 42:7322, 1990.
- [68] C. Schwalb. *Philipps-Universität Marburg Dissertation*, 2008.
- [69] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, and H. Brune. *Phys. Rev. B*, 59:15926, 1999.
- [70] L. Bürgi, L. Petersen, H. Brune, and K. Kern. *Surf. Sci. Lett.*, 447:157, 2000.
- [71] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth. *Physics of Ice*, Oxford University Press:NewYork, 1999.
- [72] R.J. Speedy, P.G. Debenedetti, R.S. Smith, C. Huang, and B.D. Kay. *J. Chem. Phys.*, 105:240, 1996.
- [73] W. Chen. *Leibniz Universität Hannover Dissertation*, 2011.
- [74] S. Fölsch. *Leibniz Universität Hannover Dissertation*, 1991.
- [75] S.-F. Tsay and D.-S. Lin. *Surf. Sci.*, 603:2102, 2009.
- [76] P. K. de Boer and R. A. de Groot. *Phys. Lett. A*, 256:227, 1999.
- [77] C. Bertram. *Leibniz Universität Hannover Master Arbeit*, 2012.
- [78] G. E. Ewing. *Chem. Review*, 106:1511, 2006.
- [79] K. Morgenstern and K.-H. Rieder. *Chem. Phys. Lett.*, 358:250, 2002.
- [80] K. Morgenstern and K.-H. Rieder. *J. Chem. Phys.*, 116:5746, 2002.
- [81] K. Morgenstern, H. Gawronski, and M. Mehlhorn und K.-H. Rieder. *J. Mod. Opt.*, 51:2813, 2004.
- [82] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro. *Review of Scientific Instruments*, 78:013705, 2007.
- [83] D. Whitehouse. *Surfaces and their Measurement*, Butterworth-Heinemann:Boston, 2012.
- [84] H. Takayasu. *Fractals in the physical sciences*, Manchester Univ. Press:New York, 1990.

- [85] H. Brune, C. Romainczyk, H. Roeder, and K.Kern. *Nature*, 369:469, 1994.
- [86] L. Petersen, P. T. Sprunger, Ph. Hofmann, E. Laegsgaard, B. G. Bringer, M. Doering, H.-P. Rust, A. M. Bradshaw, F. Besenbacher, and F. W. Plummer. *Phys. Rev. B*, 57:R6858, 1998.
- [87] A. Sharp. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 108:7281, 2011.
- [88] Y. Liou, A. Tocilj, P. Davies, and Z. Jia. *Nature*, 406:322, 2000.
- [89] B. C. Christner, C. E. Morris, and J. P. D. Abbatt. *Chemical Reviews*, 103:4783, 2003.
- [90] H. Brune. *Surface Science Reports*, 31:121, 1998.
- [91] M. Schmid, C. Lenauer, A. Buchsbaum, F. Wimmer, G. Rauchbauer, P. Scheiber, G. Betz, and P. Varga. *Physical Review Letters*, 103:076101, 2009.
- [92] T. A. Witten and L. M. Sander. *Phys. Rev. Lett.*, 47:1400, 1981.
- [93] T. Mitsui, M.K. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree, and M. Salmeron. *Science*, 297:1850, 2002.
- [94] K. Morgenstern. *Surf. Sci.*, 504:293, 2002.
- [95] T. Kumagai, M. Kaizu, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, I. Hamada, and Y. Morikawa. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 2008.
- [96] T. Kumagai, M. Kaizu, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, I. Hamada, and Y. Morikawa. *Electron. J. Surf. Sci. Nanotech.*, 6:296, 2008.
- [97] S. Meng, E.G. Wang, and S.W. Gao. *J. Chem. Phys.*, 119:7617, 2003.
- [98] A. Michaelides, V.A. Ranea, P.L. de Andres, and D.A. King. *Phys. Rev. Lett.*, 90:216102, 2003.
- [99] K. Motobayashi, C. Matsumoto, Y. Kim, and M. Kawai. *Surf. Sci.*, 602:3136, 2008.
- [100] T. Kumagai. *Phys. Rev. B*, 79:035423, 2009.
- [101] T. Kumagai, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, and I. Hamada. *Nature Mater.*, 11:167, 2012.

- [102] J. Carrasco, J. Klimes, and A. Michaelides. *J. Chem. Phys.*, 138:024708, 2013.
- [103] H. Okuyama and I. Hamada. *J. Phys. D*, 44:464004, 2011.
- [104] T. Kumagai, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, and I. Hamada. *J. Chem. Phys.*, 134:024703, 2011.
- [105] H. Gawronski, J. Carrasco, A. Michaelides, and K. Morgenstern. *Phys. Rev. Lett.*, 101:136102, 2008.
- [106] M. Mehlhorn, J. Carrasco, A. Michaelides, and K. Morgenstern. *Phys. Rev. Lett.*, 103:026101, 2009.
- [107] S. Haq, C. Clay, G. R. Darling, G. Zimbitas, and A. Hodgson. *Phys. Rev. B*, 73:115414, 2006.
- [108] C. Clay, S. Haq, and A. Hodgson. *Chem. Phys. Lett.*, 388:89, 2004.
- [109] K. Andersson, A. Nikitin, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and H. Ogasawara. *Phys. Rev. Lett.*, 93:196101, 2004.
- [110] J. Weissenrieder, A. Mikkelsen, J.N. Andersen, P.J. Feibelman, and G. Held. *Phys. Rev. Lett.*, 93:196102, 2004.
- [111] T. Yamada, S. Tamamori, H. Okuyama, and T. Aruga. *Phys. Rev. Lett.*, 96:036105, 2006.
- [112] J. Lee, D. C. Sorescu, K. D. Jordan, and J. T. Yates. *J. Phys. Chem. C*, 112:17672, 2008.
- [113] J. Carrasco. *Nature Mater.*, 8:427, 2009.
- [114] K. Andersson, G. Ketteler, H. Bluhm, S. Yamamoto, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, M. Salmeron, and A. Nilsson. *J. Phys. Chem. C*, 111:14493, 2007.
- [115] R. S. Smith, C. Huang, E. K. L. Wong, and B. D. Kay. *Surf. Sci.*, 367:L13, 1996.
- [116] P. Lofgren, P. Ahlstrom, D.V. Chakarov, J. Lausmaa, and B. Kasemo. *Surf. Sci.*, 367:L19, 1996.
- [117] A. Glebov, A. P. Graham and A. Menzel, and J. P. Toennies. *J. Chem. Phys.*, 106:9382, 1997.

- [118] S. Nie, P. J. Feibelman, N. C. Bartelt, and K. Thürmer. *Phys. Rev. Lett.*, 105:026102, 2010.
- [119] P. J. Feibelman, N. C. Bartelt, and S. Nie and K. Thürmer. *J. Chem. Phys.*, 133:154703, 2010.
- [120] M. Forster, R. Raval, A. Hodgson, J. Carrasco, and A. Michaelides. *Phys. Rev. Lett.*, 106:046103, 2011.
- [121] M. Mehlhorn, H. Gawronski, L. Nedelmann, A. Grujic, and K. Morgenstern. *Rev. Sci. Instr.*, 78:033905, 2007.
- [122] M. Mehlhorn and K. Morgenstern. *New Journal of Physics*, 11:093015, 2009.
- [123] K. Thuermer and N.C. Bartelt. *Phys. Rev. Lett.*, 100:186101, 2008.
- [124] K. Thürmer and N. C. Bartelt. *Phys. Rev. Lett.*, 100:186101, 2008.
- [125] S. Haq and A. Hodgson. *J. Phys. Chem. C*, 111:5946, 2007.
- [126] G. Kimmel, N. Petrik, Z. Dohnalek, and B. Kay. *J. Chem. Phys.*, 126:114702, 2007.
- [127] H. Roeder, E. Hahn, H. Brune, J.-P. Bucher, and K. Kern. *Nature*, 366:141, 1993.
- [128] R. Q. Hwang and R. J. Behm. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10:256, 1991.
- [129] M.C. Bartelt and J. W. Evans. *Surface Science*, 314:829, 1994.
- [130] M. Mehlhorn and K. Morgenstern. *Phys. Rev. Lett.*, 99:246101, 2007.
- [131] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth. *Physics of Ice*, Oxford University Press, 1999.
- [132] J. A. Venables. *Cambridge University Press*, Introduction to Surface and Thin Film Processes, 2000.
- [133] P. Wynblatt, J. J. Metois, and J. C. Heyraud. *J. Crys. Grow.*, 102:618, 1990.
- [134] T. A. Witten and L. M. Sander. *Physical Review B*, 27:5686, 1983.
- [135] P. Meakin. *Physical Review A*, 27:1495, 1983.

- [136] E. Canessa and A. Calmetta. *Physics Letters A*, 168:65, 1992.
- [137] K. J. Caspersen, A. R. Layson, C. R. Stoldt, V. Fournée, and P. A. Thiel. *Physical Review B*, 65:193407, 2002.
- [138] C. E. Botez, P. F. Miceli, and P. W. Stephens. *Physical Review B*, 64:125427, 2001.
- [139] T. A. Witten and L. M. Sander. *Physical Review Letters*, 47:1400, 1981.
- [140] E. Cox, M. Li, P.-W. Chung, C. Ghosh, T. S. Rahman, C. J. Jenks, J. W. Evans, and P. A. Thiel. *Physical Review B*, 71:115414, 2005.
- [141] J. M. Garcia-Ruiz and F. Otilora. *Physica A*, 178:415, 1991.
- [142] J. Villain, A. Pimpinelli, and D.E. Wolf. *Comments Condensed Mater. Phys.*, 16:1., 1992.
- [143] A. Pimpinelli, J. Villain, and D.E. Wolf. *J. Phys. (Paris)*, 13:447, 1993.
- [144] CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*, 88th edition, 2008.
- [145] J. Repp, G. Meyer, and K. H. Rieder. *Phys. Rev. Lett.*, 92:036803, 2004.
- [146] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, and M. Persson. *Phys. Rev. Lett.*, 95:225503, 2005.
- [147] S. Fölsch, U. Barjenbruch, and M. Henzler. *Thin Solid Films*, 172:123, 1989.
- [148] C. Schwennike, J. Schimmelpfennig, and H. Pfnür. *Surf. Sci.*, 293:57, 1993.
- [149] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp, and E. Umbach. *Physical Review B*, 54:7705, 1996.
- [150] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. *Surface Science*, 438:289, 1999.
- [151] R. Bennewitz, S. Foster, L. N. Kantorovich, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer, and A. L. Shluger. *Phys. Rev. B*, 62:2074, 2000.
- [152] J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer, and K.-H. Rieder. *Phys. Rev. Lett.*, 86:252, 2001.
- [153] F. E. Olsen, M. Persson, J. Repp, and G. Meyer. *Phys. Rev. B*, 71:075419, 2005.

- [154] M. Wagner, F. R. Negreiros, L. Sementa, G. Barcaro, S. Surnev, A. Fortunelli, and F. P. Netzer. *Phys. Rev. Lett.*, 110:216101, 2013.
- [155] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, and P. Varga. *Surf. Sci. Lett.*, 424:L321, 1999.
- [156] C. Bombis, F. Ample, L. Lafferentz, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, and L. Grill. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48:9966, 2009.
- [157] C. Bombis, N. Kalashnyk, W. Xu, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, and T. R. Linderoth. *Small*, 5:2177, 2009.
- [158] J. Kramer, C. Tegenkamp, and H. Pfnür. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 15:6473, 2003.
- [159] M. E. Cañas-Ventura, W. Xiao, P. Ruffieux, R. Rieger, K. Müllen, H. Brune, and R. Fasel. *Surface Science*, 603:2294, 2009.
- [160] H.-C. Ploigt, C. Brun, M. Pivetta, F. Patthey, and W.-D. Schneider. *Phys. Rev. B*, 76:195404, 2007.
- [161] S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer, and K.-H. Rieder. *Phys. Rev. Lett.*, 84:123, 2000.
- [162] A. Riemann, S. Fölsch, and K. H. Rieder. *Phys. Rev. B*, 72:125423, 2005.
- [163] M. Pivetta, F. Patthey, M. Stengel, A. Baldereschi, and W.-D. Schneider. *Phys. Rev. B*, 72:115404, 2005.
- [164] G. Cabailh, C. R. Henry, and C. Barth. *New Journal of Physics*, 14:103037, 2012.
- [165] F. Matthaiei, S. Heidorn, K. Boom, C. Bertram, A. Safiei, J. Henzl, and K. Morgenstern. *J. Phys.: Condens. Mat.*, 24:354006, 2012.
- [166] S. Heidorn, A. Sabellek, and K. Morgenstern. *Nano Lett.*, 14:13, 2014.
- [167] M. E. Cañas-Ventura, W. Xiao, P. Ruffieux, R. Rieger, K. Müllen, H. Brune, and R. Fasel. *Surf. Sci.*, 603:2294, 2009.
- [168] Q. Guo, Z. Qin, C. Liu, K. Zang, Y. Yu, and G. Cao. *Surface Science*, 604:1820, 2010.

- [169] F. E. Olsson and M. Persson. *Surface Science*, 540:172, 2003.
- [170] C.H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer. *Phys. Rev. Lett.*, 101:146801, 2008.
- [171] D. Shiri, Y. Kong, A. Buin, and M. P. Anantram. *Appl. Phys. Lett.*, 93:073114, 2008.
- [172] K. Berland, T. L. Einstein, and P. Hyldgaard. *Phys. Rev. B*, 85:035427, 2012.
- [173] N. Tang, B. Shen, M. J. Wang, Z. J. Yang, K. Xu, G. Y. Zhang, T. Lin, B. Zhu, W. Z. Zhou, and J. H. Chu. *Appl. Phys. Lett.*, 88:172115, 2006.
- [174] W. Meevasana, P. D. C. King, R. H. He, S-K. Mo, M. Hashimoto, A. Tamai, P. Songsiriritthigul, F. Baumberger, and Z-X. Shen. *Nature Mater.*, 10:114, 2011.
- [175] G. W. Peng and Y. P. Feng. *Appl. Phys. Lett.*, 91:083116, 2007.
- [176] H. Peelaers and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, 86:241401, 2012.
- [177] A. Hafaiedh and N. Bouarissa. *Physica E*, 43:1638, 2011.
- [178] Y. Pan, S. Benedetti, N. Nilius, and H.-J. Freund. *Phys. Rev. B*, 84:075456, 2011.
- [179] H. F. Bowen and B. Space. *J. Chem. Phys.*, 107:1922, 1997.
- [180] H. Hövel, B. Grimm, and B. Reihl. *Surf. Sci.*, 477:43, 2001.
- [181] S. Heidorn, C. Bertram, J. Koch, K. Boom, F. Matthaiei, A. Safiei, J. Henzl, and K. Morgenstern. *J. Phys. Chem. C*, 117:16095, 2013.
- [182] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Höfner. *Phys. Rev. B*, 63:115415, 2001.
- [183] J. Repp. *Dissertation TU Berlin*, 2002.
- [184] K. Lauwaet, K. Schouteden, E. Janssens, C. Van Haesendonck, P. Lievens, M. I. Trioni, L. Giordano, and G. Pacchioni. *Phys. Rev. B*, 85:245440, 2012.
- [185] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz. *Nature Lett.*, 444:350, 2006.
- [186] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. *Nature*, 363:524, 1993.

- [187] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, and S. Crampin. *Phys. Rev. Lett.*, 80:3332, 1998.
- [188] H. Jensen, J. Krüger, and R. Berndt. *Phys. Rev. B*, 71:155417, 2005.
- [189] B. W. Heinrich, I. Limot, M. V. Rastei, C. Iacovita, J. P. Bucher, D. M. Djimbi, C. Massobrio, and M. Boero. *Phys. Rev. Lett.*, 107:216801, 2011.
- [190] M. Wimmer. *TU Berlin Dissertation*, 2009.
- [191] M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg, and F. Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, 87:196803, 2001.
- [192] J. E. Ortega, S. Speller, A. Bachmann, A. Mascaraque, E. G. Michel, A. Mugarza, A. Nürmann, A. Rubio, and F. J. Himpsel. *Phys. Rev. Lett.*, 84:205420, 2000.
- [193] J. E. Ortega, M. Corso, Z. M. Abd-El-Fattah, E. A. Goiri, and F. Schiller. *Phys. Rev. B*, 83:085411, 2011.
- [194] J. E. Ortega, J. Lobo-Checa, G. Peschel, S. Schirone, Z. M. Abd-El-Fattah, M. Matena, F. Schiller, P. Borghetti, P. Gambardella, and A. Mugarza. *Phys. Rev. B*, 87:115425, 2013.
- [195] S. S. Sung and P. C. Jordan. *J. Chem. Phys.*, 85:4045, 1986.
- [196] S. N. Lin and C. Jordan. *J. Chem. Phys.*, 89:7492, 1988.
- [197] L. M. Russell and Y. Ming. *J. Chem. Phys.*, 116:311, 2002.
- [198] C. Hoose and O. Möhler. *Atmos. Chem. Phys.*, 12:9817, 2012.
- [199] D. Hollenbach and E. E. Salpeter. *Ap. J.*, 163:155, 1971.
- [200] B. J. Finlayson-Pitts. *Chem. Rev.*, 103:4801, 2003.
- [201] B. Wassermann, S. Mirbt, J. Reif, J. C. Zink, and E. Matthias. *J. Chem. Phys.*, 98:10049, 1993.
- [202] E. Stöckelmann and R. Hentschke. *J. Chem. Phys.*, 110:12097, 1999.
- [203] H. Meyer, P. Entel, and J. Hafner. *Surf. Sci.*, 488:177, 2001.
- [204] J. M. Park, J.-H. Cho, and K. S. Kim. *Phys. Rev. B*, 69:233403, 2004.

- [205] J. P. Toennies, F. Traeger, J. Vogt, and H. Weiss. *J. Chem. Phys.*, 120:11347, 2004.
- [206] X. L. Hu, J. Klimes, and A. Michaelides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:3953, 2010.
- [207] L. Delle Site, A. Alavi, and R. M. Lynden-Bell. *J. Chem. Phys.*, 113:3344, 2000.
- [208] P. J. D. Lindan and C. Zhang. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 72:075439, 2005.
- [209] P. M. Kowalski, B. Meyer, and D. Marx. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 79:115410, 2009.
- [210] J. Cheng and M. Sprik. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 82:081406, 2010.
- [211] Y. Yang, S. Meng, and E. G. Wang. *Phys. Rev. B*, 74:245409, 2006.
- [212] P. Cabrera-Sanfeliix, A. Arnau, G. R. Darling, and D. Sanchez-Portal. *J. Phys. Chem. B*, 110:24559, 2006.
- [213] L. Liu, M. Krack, and A. Michaelides. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:8573, 2008.
- [214] J. Klimes, D. R. Bowler, and A. Michaelides. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22:074203, 2010.
- [215] X. L. Hu, J. Carrasco, J. Klimes, and A. Michaelides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:12447, 2011.
- [216] P. Cabrera-Sanfeliix, D. Sanchez Portal, A. Verdaguer, G. R. Darling, M. Salmeron, and A. Arnau. *J. Phys. Chem.*, 111:8000, 2007.
- [217] Jiri Klimes. *Dissertation University College London*, 2011.
- [218] P. Cabrera-Sanfeliix. *DFT-Berechnungen*, Persönliche Korrespondenz: gemeinsame Publikation in Arbeit, 2014.
- [219] J. Guo, X. Meng, J. Chen, J. Peng, J. Sheng, X.-Z. Li, L. Xu, J.-R. Shi, E. Wang, and Y. Jiang. *Nature Materials*, 13:184, 2014.
- [220] R. T. Poole, J. Liesegang, R. C. G. Leckey, and J.G. Jenkin. *Phys. Rev.*, B 11:5179, 1975.
- [221] D. M. Roessler and W. C. Walker. *Phys. Rev.*, 166:599, 1968.

- [222] F. E. Olsson, M. Persson J. Repp, and G. Meyer. *Phys. Rev. B*, 71:075419, 2005.
- [223] M. Sgroi, C. Pisani, and M. Busso. *Thin Solid Films*, 400:64, 2001.
- [224] B. N. J. Persson, O. Albohr, U. Tartaglino, A. I. Volokitin, and E. Tosatti. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:R1, 2005.
- [225] T. Sakata and S. Nakamura. *Surf. Sci.*, 51:313, 1975.
- [226] K. A. Fichthorn and R. Miron. *Phys. Rev. Lett.*, 89:196103, 2002.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während der Zeit dieser Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Karina Morgenstern für das entgegengebrachte Vertrauen, die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung und für die Betreuung meiner Arbeit.

Prof. Dr. Christoph Tegenkamp danke ich für die besondere Unterstützung und den wertvollen wissenschaftlichen Austausch.

Prof. Dr. Wolf Widdra und Prof. Dr. Eric Jeckelmann danke ich für ihre Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Insbesondere danke ich auch der Arbeitsgruppe Morgenstern und im speziellen Cord Bertram, Jörg Henzl, Christopher Zaum, Julian Koch, Björn Gerss, Friederike Matthaei, Konrad Boom, Fatih Kalkan, Carsten Sprodowski, André Sabellek und Prof. Dr. Pfnür und der Arbeitsgruppe Pfnür, speziell Jędrzej Schmeidel, Thomas Langer, Jens Baringhaus, Dirk Müller-Sajak und Daniel Lückermann.

Ein ganz großes und besonderes Dankeschön auch an Heike Kahrs, Elke Trolp, der Werkstatt, speziell Andreas Wittig, Jens Wiegmann und Uwe Grothof.

Und natürlich an Andreas und an meine Mutter Renate Heidorn.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Sarah-Charlotta Heidorn
M. Sc.
Geburtstag 22.09.1981
Geburtsort Hannover
Nationalität Deutschland

Akademischer und schulischer Werdegang

- 11.2008 - 3.2013 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**, Abteilung ATMOS, Institut für Festkörperphysik, Leibniz Universität, Hannover.
- 04.2006 - 10.2008 **Studium 'Engineering Physics'**, Abschluß *Master of Science*, Schwerpunkt *Medical Radiation Physics*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg.
Abschluss mit Gesamtnote 1.6
Masterarbeit in Medical Physics: 'Quality assurance of a linear accelerator'
- 10.2002 - 03.2006 **Studium 'Engineering Physics'**, Abschluß *Bachelor of Engineering*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg.
Abschluss mit Gesamtnote 1.9, Bachelorarbeit in Neurosensorik.
- 08.1998 - 06.2001 **Abitur**, *Albert-Schweizer Gymnasium*, Nienburg/Weser.

Tagungen und Weiterbildungen

- 03.2011 **DPG-Tagung**, *Deutsche Physikalische Gesellschaft*, Dresden, Vortrag: 'Island growth of D₂O on Ag(111) at low temperatures'.
- 03.2010 **DPG-Tagung**, *Deutsche Physikalische Gesellschaft*, Regensburg, Vortrag: 'Electronic structures of thin NaCl(100) films grown on a Ag(111) surface'.
- 09.2008 **DGMP-Tagung**, *Deutsche Gesellschaft für Medizinische Physik*, Oldenburg, Vortrag: 'Über das laterale Ansprechvermögen verschiedener Detektorarrays'.
- 09.2006 **DGMP-Tagung**, *Deutsche Gesellschaft für Medizinische Physik*, Regensburg, Poster: 'Dose calculations for small fields in a heterogeneous phantom'.

Publikationen

- S. Heidorn C. Bertram, P. Cabrera-San Felix and K. Morgenstern, (*in prep.*).
- S. Heidorn, C. Bertram, J. Koch, K. Boom, F. Matthaedi, A. Safiei, J. Henzl, and K. Morgenstern *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16095.
- S. Heidorn, A. Sabellek and K. Morgenstern, *Nano Lett.* **2014**, 14, 13.
- F. Matthaedi, S. Heidorn and K. Morgenstern, *J. Phys.: C. Mat.* **2012**, 24, 354006.
- S. Heidorn and K. Morgenstern, *New J. Phys.* **2011**, 13, 033034.
- S. Foschepoth, J. Riediger, S. Heidorn et al., *Medizinische Physik* **2008**, Tagungsband der Jahrestagung Oldenburg (Hrsg. B. Kollmeier).
- B. Poppe, A. Djouguela, S. Heidorn et al., *Med. Phys.* **2008**, 35, 2943.