

Untersuchungen zu CO₂-Überstrukturen und nicht-adiabatischen Prozessen auf unbedeckten und mit CO₂ bedeckten Metalloberflächen

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Biochemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Michael Vyshnepolsky

Referent: Prof. Dr. Karina Morgenstern

Koreferent: Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
Ruhr-Universität Bochum

Januar 2020

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Effekt von Femtosekunden-Laserpulsen auf mit CO₂-Molekülen bedeckten und unbedeckten Metalloberflächen mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop untersucht.

Zunächst werden drei verschiedenen Bedeckungen von CO₂-Überstrukturen auf Ag(100) und Cu(111) analysiert. Dazu werden bei 21 K eine Submonolagenbedeckung und bei 43 K eine Mono- und Multilagenbedeckung präpariert. Auf den beiden unterschiedlichen Oberflächen existieren viele Ähnlichkeiten. Zwar dominiert für die Submonolagenbedeckung die Struktur der Oberflächen die Überstruktur der CO₂-Inseln, aber zusätzlich existieren auf beiden Oberflächen eine schiefwinkelige und eine hexagonale CO₂-Überstruktur. Im Bereich der Monolagenbedeckung dominiert die Oberfläche die Struktur, die aus einer quadratischen CO₂-Überstruktur mit langreichweitiger Ordnung auf Ag(100) und einer hexagonalen CO₂-Überstruktur mit kurzreichweitiger Ordnung auf Cu(111) besteht. Dieser Einfluss ist für die Multilagenbedeckung derart reduziert, dass auf beiden Oberflächen eine nahezu identische hexagonale CO₂-Überstruktur mit langreichweitiger Ordnung existiert. Unabhängig von Bedeckung und Temperatur beträgt der intermolekulare Abstand in allen Strukturen $(0,42 \pm 0,2)$ nm.

Durch Beleuchtung der CO₂-Inseln mit einem Femtosekunden-Laser dissoziieren die CO₂-Moleküle in O-Atome und CO-Moleküle. Die Verringerung der Dissoziation durch die O-Atome führt damit zu einer Vergiftung beider Oberflächen.

Bei deutlich höheren Fluenzen induziert der Femtosekunden-Laser eine Diffusion von Adatominseln und Leerstellen aus dem Kristallvolumen an die unbedeckte Cu(511)-Oberfläche. Die Bedeckung mit Adatominseln hängt dabei nichtlinear von der lokalen Fluenz ab.

Abstract

In this thesis, the influence of a femtosecond laser on CO₂ covered and bare metal surfaces is investigated with a low-temperature scanning tunneling microscope.

First, the superstructure of CO₂, adsorbed at three different coverages on Ag(100) and Cu(111), is analyzed. A submonolayer coverage is prepared at 21 K and a monolayer and multilayer coverage at 43 K. Despite the two different surfaces, there are many similarities. At submonolayer coverage, the structure of the surfaces dominates the superstructure of the CO₂ clusters. In addition, there is an oblique and hexagonal CO₂ superstructure on both surfaces. For monolayer coverage, there is an ordered quadratic CO₂ superstructure on Ag(100) and an unordered hexagonal superstructure on Cu(111). For the multilayer coverage, there is an almost identical ordered hexagonal superstructure on both surfaces. Regardless of coverage and temperature, the intermolecular distance is always (0.42 ± 0.2) nm.

By illuminating the CO₂ clusters with a femtosecond laser, the CO₂ molecules dissociate into O atoms and CO molecules. O atoms reduce the yield for the dissociation and thus lead to a poisoning of the Ag(100) and Cu(111) surface.

On the bare Cu(511) surface, the femtosecond laser induces a diffusion of adatom clusters and vacancies from the crystal bulk to the surface. The coverage of the adatom clusters depends non-linearly on the local fluence.

Abkürzungsverzeichnis

2TM	Zwei-Temperatur-Modell
CW	continuous wave
FT	Fourier transformiert
LASER	light amplification by stimulated emission radiation
RTM	Rastertunnelmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	I
Abstract	III
Abkürzungsverzeichnis	V
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Rastertunnelmikroskop	5
2.2. Optische Anregung von Metallen	7
3. Experimenteller Aufbau	11
3.1. UHV-Kammer	11
3.2. Der RTM-Messkopf	13
3.3. Kombination aus Femtosekunden-Laser und RTM	14
3.3.1. Optischer Aufbau	15
3.3.2. Einkopplung des Laserstrahls in das RTM	16
4. Untersuchte Systeme	19
4.1. Charakterisierung und Präparation der Oberflächen	19
4.2. Präparation von CO ₂	21
4.3. Auswertungs- und Messmethoden	22
5. Äquivalente Strukturen von CO₂ auf strukturell unterschiedlichen Oberflächen	27
5.1. CO ₂ -Inseln auf Ag(100) und Cu(111) bei 21 K	27
5.1.1. CO ₂ -Inseln auf Ag(100)	27
5.1.2. CO ₂ -Inseln auf Cu(111)	33

5.1.3. Vergleich	37
5.2. CO ₂ -Monolagen auf Ag(100) und Cu(111)	38
5.2.1. CO ₂ -Monolage auf Ag(100)	38
5.2.2. CO ₂ -Monolage auf Cu(111)	42
5.2.3. Vergleich	44
5.3. CO ₂ -Multilagen auf Ag(100) und Cu(111)	45
5.3.1. CO ₂ -Multilagen auf Ag(100)	45
5.3.2. CO ₂ -Multilagen auf Cu(111)	49
5.3.3. Vergleich	51
5.4. Zusammenfassung	51
6. Oberflächenvergiftung während der femtochemischen CO₂-Dissoziation	53
7. Laser induzierte katalytische Deaktivierung durch Oberflächenaufrauung auf Cu(511)	65
8. Zusammenfassung und Ausblick	75
A. Anhang	77
A.1. Berechnung der Fluenz	78
A.2. Berechnung der Matrizen für die CO ₂ -Überstrukturen	79
A.3. Erklärungen bezüglich verschiedener scheinbarer Tiefen der O-Atome	80
A.4. Detaillierte Ansicht von Cu(511)	81
Literaturverzeichnis	85

1. Einleitung

Die Adsorption von CO_2 wurde in der Vergangenheit eingehend untersucht [1]. In jüngster Zeit hat CO_2 aufgrund seines Beitrags zum Treibhauseffekt erneutes Interesse geweckt. Daraus resultiert die Motivation, CO_2 durch heterogene Katalyse an Oberflächen zu reduzieren [2, 3]. Überwiegend wurden in diesen Studien Oberflächen von Übergangsmetallen eingesetzt. Auf diesen Oberflächen verläuft die CO_2 -Reduktion barrierefrei. Auf Metalloberflächen kann CO_2 aktiviert und anschließend reduziert werden [4, 5]. Der erste Schritt für ein besseres Verständnis von Reduktionsreaktionen besteht darin, die Adsorption und die durch die Adsorbate gebildeten Überstrukturen zu verstehen.

Eine Analyse von Überstrukturen, die durch Adsorbate auf kristallinen Oberflächen gebildet werden, dient häufig dazu, einen Einblick in das subtile Zusammenspiel zwischen Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkungen zu erhalten [6]. Ist die Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung stärker als die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, beeinflusst die Oberflächensymmetrie die Überstrukturen der Adsorbatlagen [6]. Dies wurde seltener für physisorbierte Adsorbate beobachtet, bei denen die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung in der gleichen Größenordnung wie die Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung liegt [6]. Ein solches Zusammenspiel wurde für CO_2 auf Münzmetalloberflächen noch nicht untersucht. Eine niedrige Desorptionstemperatur von 81 K für Cu(111) [7] weist darauf hin, dass das Molekül eher physisorbiert als chemisorbiert ist. Auf den anderen Münzmetalloberflächen variiert die Adsorptionsstärke nur geringfügig und nimmt von Gold über Silber (Ag) bis Kupfer (Cu) zu [8]. In dieser Arbeit werden Überstrukturen untersucht, die von CO_2 auf zwei der Münzmetalloberflächen gebildet werden.

Da bekannt ist, dass Gold das inaktivste der drei Münzenmetalle ist, ist es am wenigsten geeignet für die CO_2 -Adsorption. Gemäß früheren Untersuchungen adsorbiert CO_2 nur an Gold, wenn Sauerstoff bereits adsorbiert ist, und dann dissoziativ [9, 10].

Auch über die Adsorption von CO_2 auf Ag wurde hauptsächlich für bereits mit Sauerstoff

bedeckten Oberflächen, die eine Chemisorption ermöglichen, berichtet [11, 12]. Dies führt ebenfalls zu einer dissoziativen Chemisorption von CO_2 . Über die Adsorption von CO_2 an unbehandeltem Ag wurde nur einmal für Ag(111) berichtet, wo es physisorbiert [13]. Diese Studie mit Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) offenbarte keine Überstruktur [13]. Höchstwahrscheinlich können die physisorbierten CO_2 -Überstrukturen der in LEED verwendeten hohen Elektronenenergie nicht standhalten. Das verhindert die Verwendung dieser Methode zur Bestimmung der CO_2 -Überstrukturen.

Die meisten Untersuchungen von CO_2 auf Münzmetalloberflächen wurden daher an Cu-Oberflächen durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Techniken wie temperatur-kontrollierte Desorptionsspektroskopie (TDS) [14–16] und UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) [17, 18] verwendet. Es wurde gezeigt, dass CO_2 auf niedrigindizierten Cu-Oberflächen physisorbiert [15, 16, 18]. Hinsichtlich der CO_2 -Adsorption erhielt Cu(111) die größte Aufmerksamkeit unter den niedrigindizierten Oberflächen der Münzmetalle. Theoretische Untersuchungen ergaben bei einer niedrigen Bindungsenergie im Bereich von 0,24 eV bis 0,14 eV eine Physisorption von CO_2 auf dem Brückenplatz [7, 19, 20]. Auch auf Cu(111) wurde die dissoziative Chemisorption von CO_2 verstärkt, in diesem Fall durch vor-adsorbierte K-Ionen [21]. Es ist weder eine Präparationsmethode bekannt, bei der CO_2 nicht dissoziativ adsorbiert, noch eine, bei der es nicht durch die Oberflächenstruktur beeinflusst wird. Diese Art der Präparation ist jedoch eine Voraussetzung, um CO_2 in seinem gasähnlichen Zustand zu untersuchen. Darüber hinaus erlauben die oben genannten Techniken es nicht zu untersuchen, wie stark CO_2 mit der Oberfläche interagiert. Das wird durch die Analyse der CO_2 -Überstrukturen in dieser Arbeit ermöglicht.

Um zu verstehen, ob die in dieser Arbeit verwendete Präparationsmethode für Oberflächen mit unterschiedlicher Oberflächensymmetrie und unterschiedlichem Material bei ähnlicher Adsorptionsstärke möglich ist, wird die Überstrukturbildung auf Cu(111) und Ag(100) mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (RTM) im Ultrahochvakuum untersucht. Beide Materialien sind in der gleichen Gruppe des Periodensystems und weisen sehr ähnliche Bandstrukturen und Zustandsdichten auf [22]. Rechnungen zeigten, dass die Bindungsstärke von CO_2 auf Ag geringer als auf Cu ist [8]. Die Abhängigkeit der Bindungsstärke von CO_2 von der Oberflächenstruktur niedrigindizierter Oberflächen wurde jedoch nur für Cu untersucht. Dessen Bindungsenergie entspricht der Reihenfolge $E(\text{Cu}(110)) > E(\text{Cu}(100)) > E(\text{Cu}(111))$ [20]. Da diese Reihenfolge wahrscheinlich auch für die beiden anderen Münzmetalle gilt, ist die Bindung auf Ag(100) stärker als auf Ag(111). Der Unterschied in der Bindungsstärke des Materials könnte somit durch den Unterschied in der Symmetrie ausgeglichen werden. Daher wird eine ähnliche Adsorptionsenergie und Desorptionstemperatur für CO_2 auf Ag(100) erwartet wie für CO_2 auf Cu(111).

In dieser Arbeit wird die CO₂-Adsorption kleiner Inseln bis zu großflächigen Überstrukturen im Realraum auf einer Einzelmolekülskala untersucht. Die an CO-Defekten gebildeten CO₂-Überstrukturen werden auf Ag(100) und Cu(111) bis zur dritten Lage analysiert. Dabei wird auf die Unterschiede und Ähnlichkeiten der Überstrukturen eingegangen. Trotz der unterschiedlichen Substratmaterialien und Symmetrien, wird eine Vielzahl von Gemeinsamkeiten aufgezeigt. Die Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung kann aus den Eigenschaften der gebildeten Überstrukturen abgeleitet werden.

Aufbauend auf dieser Charakterisierung wird das System CO₂ auf Ag(100) und Cu(111) dazu genutzt, die sogenannte Vergiftung von Oberflächen zu untersuchen. Es sind verschiedene Mechanismen bekannt, die die Wirksamkeit von Katalysatoren verringern oder sogar deaktivieren [23]. Eine davon nennt sich Vergiftung. Eine Vergiftung tritt beispielsweise auf, wenn katalytisch aktive Stellen für weitere katalytische Reaktionen durch Atome oder Moleküle blockiert werden [23]. Ein detailliertes Verständnis der Vergiftung würde es erleichtern Strategien zu entwickeln, um diesen unerwünschten Prozess zu verringern oder sogar zu unterdrücken.

Andererseits erlaubt die sogenannte Femtochemie zugrunde liegende physikalische Prinzipien von Reaktionen auf metallischen Oberflächen zu verstehen [24–26]. In der Femtochemie werden Reaktionen nicht-adiabatisch bei niedrigen Temperaturen induziert, bei denen thermische Reaktionen vollständig unterdrückt werden. Um eine Reaktion auszulösen, werden Femtosekunden (fs)-Laserpulse von den Elektronen einer Metallprobe absorbiert. Die resultierenden energetischen Elektronen, die als heiße Elektronen bezeichnet werden, übertragen ihre Energie auf Adsorbate, um diese zu aktivieren. Bisher wurden hauptsächlich desorbierende Produkte massenspektroskopisch analysiert, wodurch Informationen über die dominierenden Prozesse erlangt werden [26–28]. In dieser Arbeit wird die Femtochemie auf lokaler Skala verwendet [29–32], um Informationen über die Reaktivität einzelner Moleküle in einer bestimmten Umgebung im Realraum zu erhalten. Dadurch kann der Vergiftungsprozess, der während einer Reaktion verursacht wird, beobachtet und verstanden werden.

Dieser Ansatz wird hier anhand der CO₂-Dissoziation demonstriert. Die Spaltung von CO₂ in CO-Moleküle und O-Atome ist ein wichtiges und typisches Beispiel für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer katalytischen Reaktion [2, 33]. Zum Beispiel ist sie der erste Schritt der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion, die regelmäßig zur Umwandlung von CO₂ in flüssige Brennstoffe wie Methanol auf Cu eingesetzt wird [34–36]. Darüber hinaus ist die photokatalytische CO₂-Reduktion in der Lage, Solarenergie in chemische Energie umzuwandeln [37]. Bei solchen Reaktionen werden die Katalysatoren normalerweise so ausgewählt, dass CO₂ dissoziativ adsorbiert wird [2]. Dieser Prozess ist in elektrokatalytischen Umgebungen, insbesondere wenn diese Nanopartikeln enthalten, wesentlich effizienter. Da-

bei wurde gezeigt, dass für Ag-Nanopartikel die Ag(100)-Facette die Reaktivität dominiert [38]. Im Gegensatz dazu adsorbiert CO₂ mit der hier vorgestellten Präparationsmethode an Münzenmetallen wie Cu und Ag nicht dissoziativ.

In dieser Arbeit werden auf Ag(100) adsorbierte CO₂-Inseln fs-Laserpulsen zunehmender absorbierter Gesamtfluenz ausgesetzt. Durch Verfolgung der Veränderungen einzelner Moleküle und Inseln und Auflösung der Umgebung bestimmter Reaktanten im Realraum, werden drei Schritte des Dissoziationsprozesses aufgedeckt. Dazu gehören die Ermöglichung der Dissoziation durch Umordnung der Inseln, ein Anstieg der Reaktivität und die Vergiftung der Oberfläche aufgrund der zunehmenden Anzahl von Reaktionsprodukten auf ihr. Die Allgemeingültigkeit der Ergebnisse wird durch ähnliche Prozesse auf Cu(111) unterstrichen.

Auf der adsorbatfreien Cu(511)-Oberfläche wird mit der Oberflächenaufrauung in dieser Arbeit ein weiterer, nicht-adiabatisch induzierter Deaktivierungsprozess untersucht [23]. Dabei induziert der Laser in einem nichtlinearen Prozess die Diffusion von Kupferadatomen und Fehlstellen aus dem Volumen an die Cu(511)-Oberfläche. Dieses Experiment ist für die Femtochemie interessant, denn es werden Fluenzen verwendet, bei denen angenommen wird, dass sich die Substratoberfläche während der Beleuchtung nicht verändert [26]. Dabei wird eine in [39] entwickelte Methode benutzt, die es erlaubt, mit dem RTM Bereiche von mehreren μm abzubilden. Diese Methode ermöglicht es, laserinduzierte Effekte in Abhängigkeit vom Ort und damit auch der lokalen Fluenz zu untersuchen. Hier wird die Methode erweitert, so dass im Prinzip beliebig große Bereiche abgebildet werden können.

2. Theoretische Grundlagen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messmethode kombiniert die Rastertunnelmikroskopie mit der optischen Anregung von Metallen durch ultrakurze Laserpulse. Beide Techniken werden in diesem Kapitel vorgestellt.

2.1. Rastertunnelmikroskop

Die Rastertunnelmikroskopie (RTM) ist ein Verfahren zur mikroskopischen Abbildung elektrisch leitfähiger Oberflächen auf einer Nanometerskala [40–42]. Das Messprinzip basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt [43]. Dabei wird eine leitende Spitze an eine leitfähige Oberfläche auf einen Abstand a von einigen Zehntel Nanometern angenähert. Der Raum zwischen Spitze und Oberfläche (z.B. Luft oder Vakuum) ist für die Elektronen eine Potentialbarriere. Bei angelegter Spannung (10^{-3} V bis 10^1 V) zwischen Spitze und Oberfläche besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen, die eine geringere kinetische Energie als die Potentialbarriere der Höhe V besitzen, diese überwinden und somit tunneln können. Es fließt demnach ein Strom zwischen Spitze und Probe. Dieser umfasst die Größenordnungen von Pikoampere bis Nanoampere. Um den Zusammenhang zwischen dem Abstand x und der Tunnelwahrscheinlichkeit T herzuleiten, wird die stationäre Schrödingergleichung eines Elektrons mit der Wellenfunktion $\psi(x)$, das auf die Barriere V mit der Breite a trifft, gelöst [44].

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + V\right)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1)$$

\hbar ist das Plancksche Wirkungsquantum, E ist die Gesamtenergie des Elektrons mit $E < V$ und m seine Masse. Mit den Ansätzen $\psi_1(x) = e^{ikx} + Ae^{-ikx}$ ($x < 0$), $\psi_2(x) = Be^{iqx}$ ($0 < x < a$), $\psi_3(x) = Ce^{ikx}$ ($x > a$) und den Randbedingungen, dass die Lösung auch an den Rändern der Potentialbarriere zweimal stetig differenzierbar sein muss, ergibt sich als Lösung für

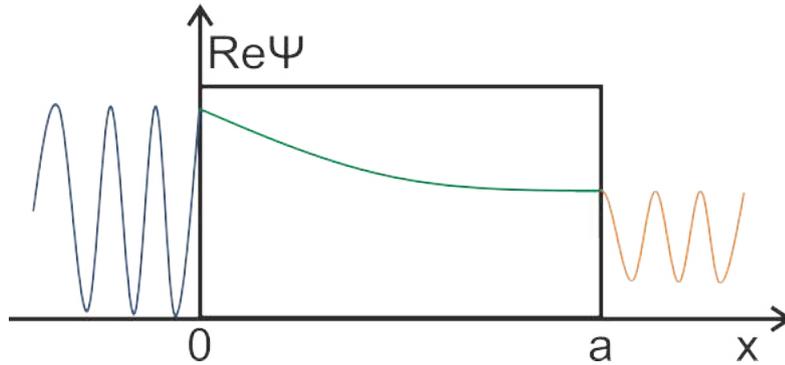


Abbildung 2.1.: Tunneleffekt: Der Realteil der Wellenfunktion $\text{Re}\psi$ ist über den Abstand x aufgetragen. Rechteck: Potentialbarriere der Länge a , blau: stehende Welle vor Passieren der Tunnelbarriere, grün: exponentiell abklingende (tunnelnde) Welle, gelb: ebene Welle nach passieren der Tunnelbarriere.

Gleichung 2.1 eine stehende Welle links außerhalb der Barriere, eine exponentiell abklingende Funktion in der Barriere und eine ebene Welle rechts außerhalb der Barriere (Abb. 2.1). Dabei gilt: $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ und $q = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}$. Für die Tunnelwahrscheinlichkeit $T = |C|^2$ erhält man im Grenzfall hoher Barrieren, wenn also $qa \gg 1$ gilt:

$$T \approx \frac{16q^2k^2}{(k^2 + q^2)^2} e^{-2qa} \quad (2.2)$$

Der Tunnelstrom steigt also exponentiell mit sinkendem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche. Es ist zu beachten, dass sich nur die Intensität der Elektronen beim Tunnelvorgang ändert, jedoch nicht die Wellenlänge. Die Energie bleibt also erhalten und man spricht von elastischem Tunneln.

Für eine mikroskopische Aufnahme wird die Spitze kontrolliert über die Oberfläche gerastert (Abb. 2.2). Dazu sind zwei Dinge notwendig. Zum einen ist die Spitze an einer Piezokeramik befestigt. Mit Hilfe des piezoelektrischen Effektes lassen sich elektrische Spannungen in mechanische Bewegungen umwandeln, was eine kontrollierte Spitzenbewegung erlaubt. Zum anderen wird ein Regelkreis benötigt, der den Abstand zwischen Spitze und Probe und somit den Tunnelstrom kontrolliert. Im sogenannten „Konstantstrommodus“ wird der Tunnelstrom vom Regelkreis konstant gehalten. Dazu muss der Abstand zwischen Spitze und Probe durch den Regelkreis entsprechend verändert werden. Der Regelkreis folgt dabei der lokalen elektronischen Zustandsdichte, die eng mit der geometrischen Oberflächentopographie zusammenhängt. Bestimmte Moleküle können jedoch entgegen ihrer Topographie als Vertiefung erscheinen, weil sie die lokale Zustandsdichte des Substrats verringern.

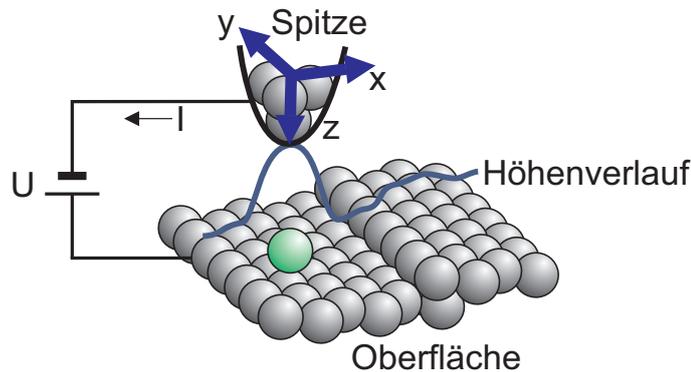


Abbildung 2.2.: RTM-Prinzip: Durch das Anlegen einer Spannung U fließt ein Tunnelstrom I zwischen Spitze und Oberfläche. Während einer Bildaufnahme folgt die Spitze dem in blau eingezeichneten Höhenprofil (Abb. nach [45] mit Erlaubnis des Autors).

2.2. Optische Anregung von Metallen

Wenn ein ultrakurzer, elektromagnetischer Puls im sichtbaren Bereich auf eine Metalloberfläche trifft, wird er zwar zum größten Teil reflektiert, ein nicht vernachlässigbarer Teil wird jedoch von den Elektronen im Metall absorbiert und die gewonnene Energie gegebenenfalls an ein Adsorbat übertragen. Die Physik hinter diesen Prozessen wird als Nächstes beschrieben.

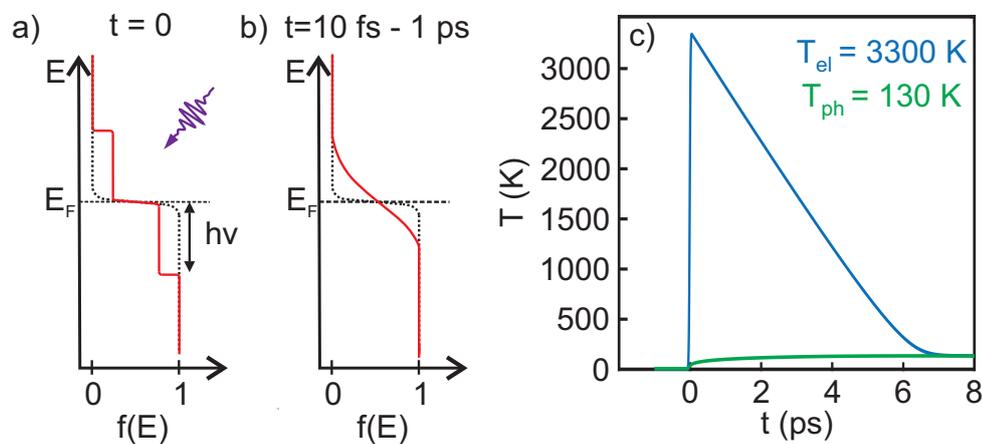


Abbildung 2.3.: Entstehung heißer Elektronen oberhalb der Fermienergie E_F im Metall durch ultrakurze Laserpulse: Energieverteilung $f(E)$ in Abhängigkeit der Zustandsenergie E für (a) nicht-thermalisierte Elektronen nach Anregung und (b) thermalisierte Elektronen nach 10 fs - 1 ps (Abb. nach [26]). Die gestrichelte Linie entspricht der Elektronenverteilung vor Anregung mit dem Laserpuls (c) Berechnung der Temperatur T in Abhängigkeit der Zeit t für Elektronen (T_{el} , blau) und Phononen (T_{ph} , grün) nach dem 2TM.

Wird ein Metall mit einem Laserpuls der Energie $h\nu$ und einer Pulsbreite von einigen 10 fs beleuchtet, entsteht ein transienter Zustand von heißen, nicht-thermalisierten Elektronen-Loch Paaren, d.h. diesem System kann keine Temperatur zugewiesen werden. Daher folgen die Elektronen in diesem Zustand nicht mehr einer Fermiverteilung (Abb. 2.3 a). Es entsteht eine Stufe in der Energieverteilung unterhalb der Fermienergie E_F für die Löcher und oberhalb der Fermienergie für die Elektronen. Die Höhe dieser Stufe ist äquivalent zu der verwendeten Photonenenergie. Je mehr Streupartner die Elektronen besitzen und je mehr freie Zustände existieren, in die sie relaxieren können, desto kürzer ist der unmittelbar nach der Anregung eintretende Thermalisierungsvorgang. Abhängig von den verwendeten Fluenzen (eingestrahelte Energie pro Flächeneinheit) liegen die Thermalisierungszeiten zwischen einigen 10 fs und 1 ps [46–48]. Die Elektronen folgen dann wieder einer Fermiverteilung (Abb. 2.3 b), der eine Temperatur T_{el} zugewiesen werden kann.

Unter der Annahme, dass jeweils Phononen und Elektronen getrennt voneinander instantan thermalisiert sind, lässt sich mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells (2TM) [49–52] die zeitliche Entwicklung für die Thermalisierung der Elektronen mit den Phononen des Metalls der Temperatur T_{ph} berechnen. Es gelten die folgenden gekoppelten Differentialgleichungen für das 2TM:

$$C_{el}(T_{el}) \frac{d}{dt} T_{el} = \frac{d}{dz} (\kappa_{el} \frac{d}{dz} T_{el}) - G(T_{el} - T_{ph}) + S(t) \quad (2.3)$$

$$C_{ph}(T_{ph}) \frac{d}{dt} T_{ph} = G(T_{el} - T_{ph}) \quad (2.4)$$

t ist die Zeit, C_x die spezifische Wärmekapazität der Phononen und Elektronen, κ_{el} die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen, G die Elektron-Phonon Kopplungskonstante und S ist die Laserleistung, die in eine Volumeneinheit des Elektronengases dissipiert wird. Da die Schallgeschwindigkeit der Phononen deutlich kleiner ist als die Fermigeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit der Elektronen mit Fermienergie, kann die thermische Diffusion der Phononen im Vergleich zu der thermischen Diffusion der Elektronen vernachlässigt werden. Das bedeutet, dass die Temperaturänderung der Phononen nur vom Energiebeitrag aus dem Elektronenbad abhängt. Zudem wird angenommen, dass eine Temperaturänderung parallel zur Oberfläche infolge von Elektronendiffusion nicht stattfindet, weil der gerasterte Bereich deutlich kleiner ist als der Laserspot auf der Probenoberfläche (zur Einkopplung des Lasers in das RTM siehe Kapitel 3). Daher wird die Elektronentemperatur nur senkrecht zur Oberfläche abgeleitet. Die spezifische Wärmekapazität der Phononen lässt sich für den im Experiment verwendeten tiefen Temperaturbereich mit Hilfe des Debye-Modells herleiten [53]:

$$C_{ph} = \frac{12\pi^4}{5} \frac{N_A}{V_{mol}} k_b \left(\frac{T_{ph}}{\Theta_D} \right)^3. \quad (2.5)$$

N_A ist die Avogadro-Konstante, V_{mol} ist das molare Volumen, Θ_D ist die Debye-Temperatur und k_b die Boltzmann-Konstante. Für die hier verwendeten Substrate aus Ag und Cu ergeben sich für Gleichung 2.5 jeweils die Konstanten $16,4 \text{ J/m}^3\text{K}^4$ und $6,77 \text{ J/m}^3\text{K}^4$. Die Werte für V_{mol} (Ag: $10,26 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, Cu: $7,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$) und Θ_D (Ag: 226 K Cu: 343 K) wurden [53, 54] entnommen. Die spezifische Wärmekapazität der Elektronen hängt mit der Konstante γ nach Gleichung 2.6

$$C_{el} = \gamma T_{el} \quad (2.6)$$

linear mit der Temperatur zusammen. Für die Wärmeleitfähigkeit κ_{el} gilt laut [55]:

$$\kappa_{el} = \kappa_0 \frac{T_{el}}{T_{ph}}, \quad (2.7)$$

mit der materialspezifischen Konstante κ_0 (Ag: $193 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$, Cu: $177 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$) [56]. Für $S(t)$ gilt:

$$S(t) = (1 - R)F\delta^{-1} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right), \tau = \Delta/2\sqrt{2 \cdot \ln 2}. \quad (2.8)$$

Δ ist die Pulsbreite des Lasers (siehe Kapitel 3.3.1), R ist die Reflektivität der Metalloberfläche, F ist die eingestrahelte Fluenz und δ ist die Eindringtiefe des Lasers in die Oberfläche. Die Werte für R (Ag: 0,056; Cu: 0,72), G (Ag: $0,25 \cdot 10^5 \text{ J/ps}\cdot\text{m}^3\text{K}$; Cu: $0,55 \cdot 10^5 \text{ J/ps}\cdot\text{m}^3\text{K}$) und γ (Ag: $63,3 \text{ J/m}^3\text{K}^2$; Cu: $96,8 \text{ J/m}^3\text{K}^2$) wurden [57, 58] entnommen. Für δ muss neben der Eindringtiefe auch der ballistische Transport der Elektronen von der Oberfläche in das Volumen berücksichtigt werden [59–61]. Dies führt zu einer kleineren Elektronentemperatur. Für Gold wurde ein Wert von etwa 100 nm ermittelt [62, 63]. Aufgrund ähnlicher elektronischer Strukturen wird dieser Wert für Ag und Cu angenommen. Ein Programm zur Berechnung des 2TMs wurde von Dr. Ping Zhou aus der AG Bovensiepen (Universität Duisburg-Essen) zur Verfügung gestellt. Eine Lösung der Gleichungen 2.3 und 2.4 für Cu bei einer Anfangstemperatur von 7 K und einer Fluenz von $7,8 \text{ mJ/cm}^2$, wie sie in Kapitel 7 vorkommt, liefert aufgrund der wesentlich höheren Wärmekapazität der Elektronen eine Temperatur von bis zu 3300 K. Die Phononen erreichen dagegen nur 130 K (jeweils blau und grün in Abb. 2.3 c). Nach etwa 7 ps sind die beiden Systeme miteinander thermalisiert. Damit ist der Gleichgewichtszustand erreicht. Da für nicht-thermalisierte Elektronen eine Temperatur nicht definiert ist, werden diese im 2TM nicht berücksichtigt [64]. Bei Berücksichtigung nicht-thermalisierter Elektronen dauert es nur einige Zehntel Pikosekunden länger, bis das Metall zum thermischen Gleichgewicht zurückkehrt [65–68]. Dies rechtfertigt die Vernachlässigung der nicht-thermalisierten Elektronen.

Wenn sich zusätzlich ein Adsorbat auf der Oberfläche befindet, gibt es verschiedene Pfade, auf denen es durch den Laser angeregt werden kann (Abb. 2.4). Eine Möglichkeit ist, dass das

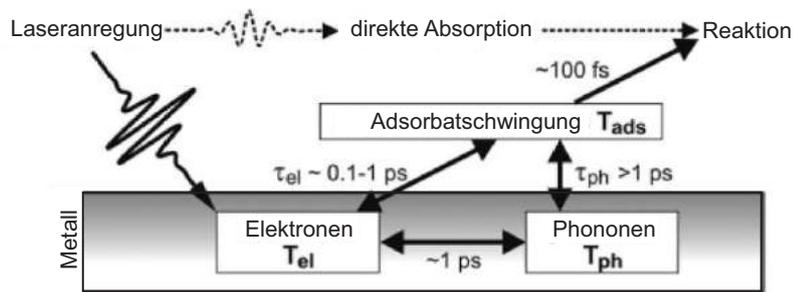


Abbildung 2.4.: Drei mögliche Pfade für die Adsorbatanregung nach Laseranregung: direkte Absorption, Phonon-Adsorbat Wechselwirkung, Elektron-Adsorbat Wechselwirkung (Abb. nach [26]).

Adsorbat direkt von dem Laserpuls angeregt wird. Eine Reaktion würde nach etwa 100 fs stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang ist jedoch vernachlässigbar gering. In einem wahrscheinlicheren Szenario wird der Laserpuls zunächst an der Oberfläche von Elektronen absorbiert. Danach findet eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen bzw. Phononen und dem Adsorbat statt. Dies führt zu einer Reaktion des Adsorbats auf einer Zeitskala von 0,1 ps - 1 ps für eine Wechselwirkung mit Elektronen bzw. mehr als 1 ps für eine Wechselwirkung mit Phononen. Weil die Elektronentemperatur deutlich höher ist als die Phononentemperatur und ein Elektron auf einer deutlich kürzeren Zeitskala mit dem Adsorbat wechselwirkt als ein Phonon, besitzt ein Energieübertrag durch Elektronen eine höhere Wahrscheinlichkeit.

3. Experimenteller Aufbau

In Kapitel 2 wurde die Theorie der verwendeten Messtechniken erläutert. In diesem Kapitel wird die experimentelle Realisierung dieser Messtechniken beschrieben. Zuerst wird die UHV-Kammer, danach der verwendete RTM-Typ und zum Schluss der Ultrakurzzeit-Laser vorgestellt.

3.1. UHV-Kammer

Um das benötigte Maß an Sauberkeit der Probenoberfläche zu gewährleisten, werden die Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Dafür wird eine UHV-Kammer aus Edelstahl verwendet (Abb. 3.1). Sie kann mit Hilfe von Pumpen einen Druck von $p < 2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreichen und besteht aus vier Teilkammern, die durch Plattenventile miteinander verbunden oder getrennt werden können. Die Bezeichnungen der Kammern lauten Ladekammer, Moleküleinlass, Präparationskammer und RTM-Kammer. Die beiden erst genannten Kammern werden jeweils einzeln mit zwei Vorpumpen und einer Turbomolekularpumpe gepumpt. Die Ladekammer dient als Schleuse, die mit geringem Aufwand belüftet und über Nacht wieder abgepumpt werden kann. So können Proben in der Ladekammer positioniert und nach Erreichen des gewünschten Drucks mit Hilfe eines Transferstabes in die Präparationskammer eingeschleust werden. Der Moleküleinlass ist über ein Feindosierventil mit Druckgasflaschen verbunden, die die gewünschten Moleküle beinhalten. Über das Feindosierventil wird der gewünschte Druck eingestellt, mit dem die Moleküle in den Moleküleinlass und anschließend durch das Öffnen des Plattenventils in die Präparationskammer gelangen. Zusätzlich wird mit einem Massenspektrometer die Gasreinheit analysiert. Die Präparationskammer wird mit einer Ionengetterpumpe oder (bei geöffneten Plattenventilen) über die Ladekammer mit den dort befindlichen Pumpen evakuiert. Neben der

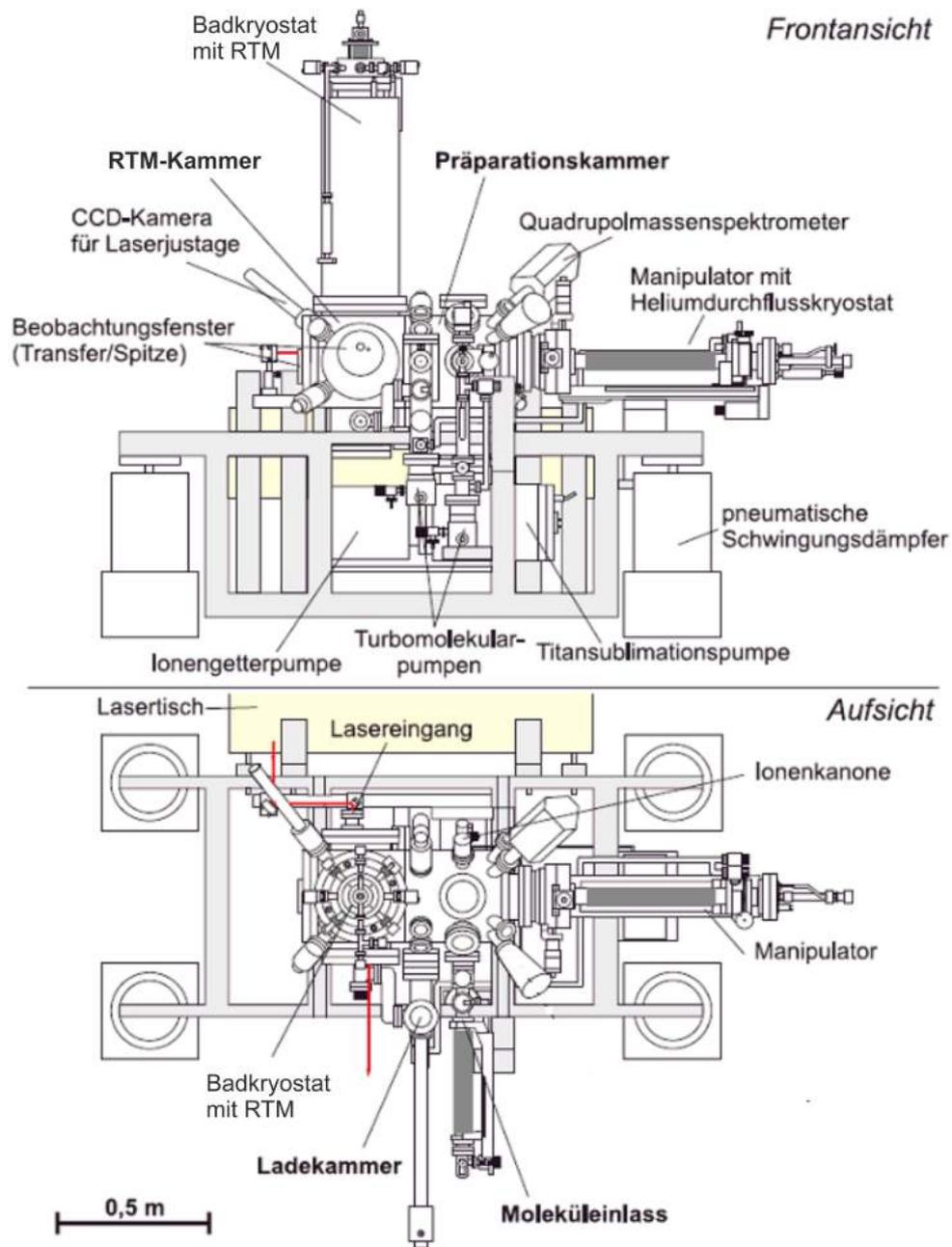


Abbildung 3.1.: Schematische Ansicht der UHV-Kammer: Frontansicht (oben) und Aufsicht (unten). Die Hauptbestandteile sind die RTM-Kammer (links), die Präparationskammer (rechts) sowie die Ladekammer und der Moleküleinlass (Abb. nach [45] mit Erlaubnis des Autors).

Ionengetterpumpe befindet sich die Titansublimationspumpe. Mit ihr lässt sich der Wasserstoffanteil in der Kammer reduzieren. Sie kann auch mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, um den Druck in der Kammer noch weiter zu verringern. Dies ist vor allem für die Probenreinigung notwendig.

In der Präparationskammer befindet sich ein Manipulator, der in die drei Raumrichtungen bewegt und um 360° gedreht werden kann. Mit diesem lässt sich die Probe greifen und in die gewünschte Position bringen. Um die Probe zu reinigen, wird sie vor die Ionenkanone gefahren. Direkt daneben befindet sich ein weiteres Feindosierventil. Über dieses kann ein Gas für das Ionenätzen bei gewünschtem Druck in die Kammer eingelassen werden (siehe Kapitel 4). Mit Hilfe eines kleinen Ofens des Probenhalters lässt sich die Probe auf mehr als 900 K heizen und somit nach dem Ionenätzen ausheilen. Im Manipulator befindet sich ein Durchflusskryostat. Wird durch ihn flüssiges Helium gepumpt, lässt sich die Probe auf 43 K kühlen. Um Moleküle auf der Probe zu adsorbieren, wird die Probe vor den Moleküleinlass gefahren. Mit Hilfe eines weiteren Massenspektrometers lässt sich auch in der Präparationskammer die Gasreinheit analysieren.

Die eigentlichen Messungen werden in der RTM-Kammer durchgeführt. Dort befindet sich das RTM, umgeben von zwei Kälteschilden, die unter einem Badkryostaten befestigt sind. Im Badkryostaten befindet sich ein innerer und äußerer Tank. Der innere Tank wird mit flüssigem Helium gefüllt. Dadurch lässt sich das RTM auf 7 K abkühlen. Der äußere Tank wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Dies dient zum Schutz vor Wärmestrahlung und verlängert die Standzeit des inneren Tankes, die drei Tage beträgt. Die niedrige Temperatur garantiert die Sauberkeit der Oberfläche über mehrere Wochen. An der RTM-Kammer befindet sich keine Pumpe, so dass sie bei Raumtemperatur über die Präparationskammer gepumpt werden muss. Wird der Kryostat jedoch eingekühlt fungiert er als Kryopumpe. Innerhalb der Schilde wird so ein Druck von $p = 1 \cdot 10^{-14}$ mbar erreicht. Die Schilde können mit einer Klappe geöffnet werden, um eine Probe mit dem Manipulator in das RTM zu transferieren. Hinter der Kammer ist ein Optiktisch, der fest mit der Kammer verbunden ist. An zwei Seiten beider Schilde gibt es Öffnungen, durch die ein Laserstrahl in das RTM ein- und wieder austreten kann. Während einer Messung wird die Kammer durch pneumatische Schwingungsdämpfer vom Boden isoliert, um mechanische Schwingungen im Messsignal zu reduzieren.

3.2. Der RTM-Messkopf

Der Messkopf des RTMs basiert auf dem Design von Dr. Gerhard Meyer [69], welches wiederum auf dem Design von Karl Besocke basiert [70]. Es wurde von Dr. Michael Mehlhorn

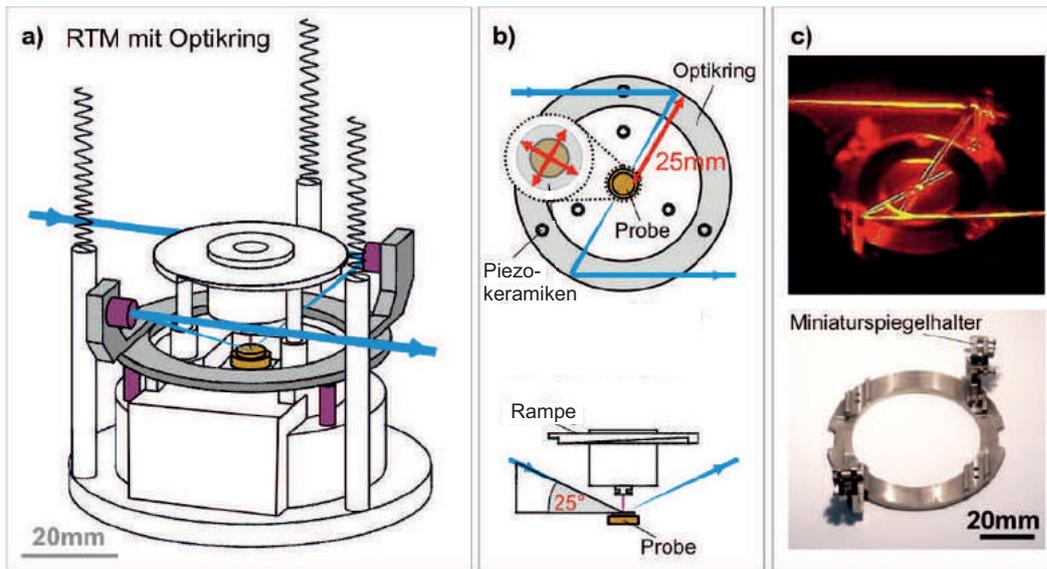


Abbildung 3.2.: Der Messkopf des RTMs: (a) schematische Zeichnung: ein Laserstrahl (blau) wird von einem Parabolspiegel (lila) auf eine Probe und von dieser über einen weiteren Parabolspiegel aus dem RTM reflektiert. (b) schematische Darstellung in der Draufsicht (oben) und der Seitenansicht (unten) (c) reale Abbildung des Optikrings (Abb. aus [45] mit Erlaubnis des Autors).

modifiziert und realisiert [45, 71] (schematisch in Abb. 3.2 a, b sowie real in c). Das Besondere an dem Messkopf ist der sogenannte Optikring, der zwei Parabolspiegel trägt. Sie dienen dazu einen Laserstrahl auf die Probe und anschließend wieder aus dem RTM hinauszuführen. Die Spiegel sind so eingestellt, dass der Laser nah am Brewsterwinkel auf die Probe eintrifft. Dies garantiert im Falle einer p-Polarisation die maximale Absorption des Laserstrahls. Mit Hilfe eines Piezodrive lässt sich der Optikring und damit der Laserspot auf der Probe relativ zur Messspitze bewegen. Die RTM-Spitze ist über einen Magneten an eine Rampe befestigt, die sich ebenfalls mit Hilfe eines weiteren Piezodrive bewegen lässt.

3.3. Kombination aus Femtosekunden-Laser und RTM

In den nachfolgenden Kapiteln wird zunächst der optische Aufbau vorgestellt und danach die Einkopplung des Lasers in das RTM.

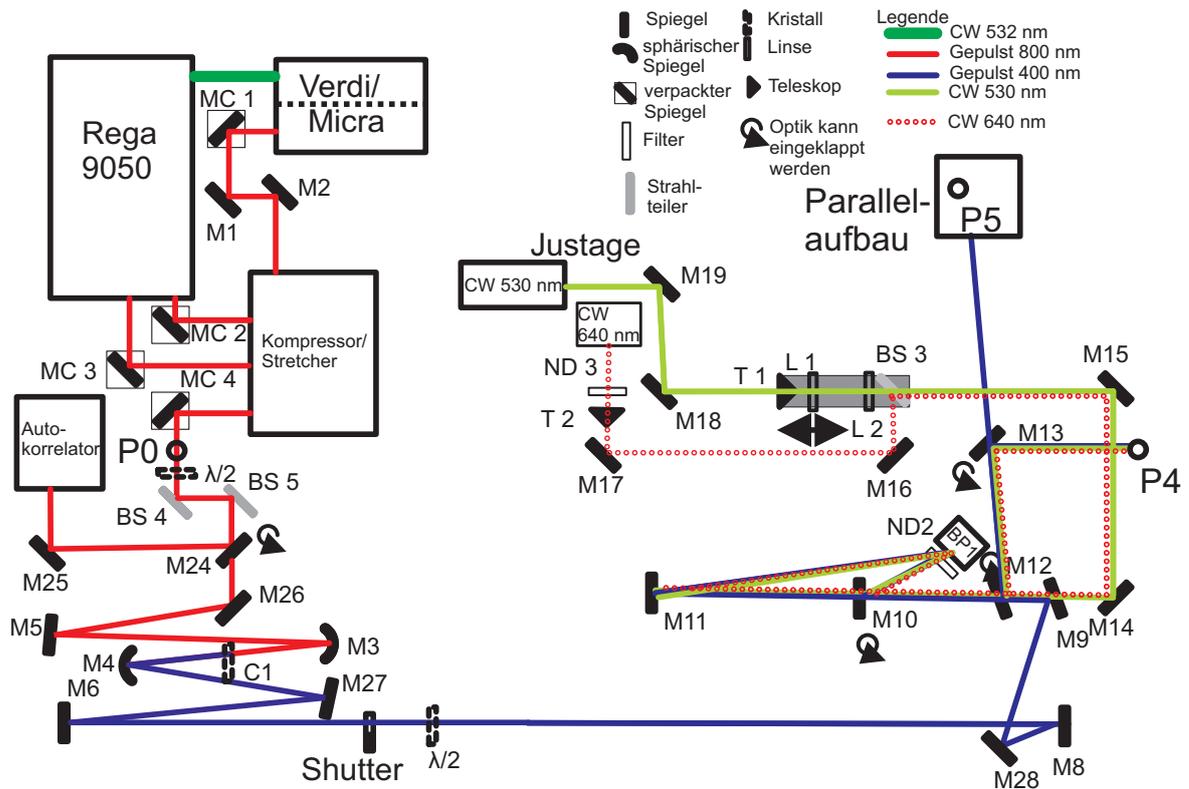


Abbildung 3.3.: Aufbau der Optiken zur Einkopplung des Laserstrahls in das RTM (Abb. nach [39]).

3.3.1. Optischer Aufbau

Der optische Aufbau besteht aus zahlreichen Optiken und hintereinander geschalteten Lasern (Abb. 3.3). Alle Optiken sind auf einem optischen Tisch montiert, der zur Schwingungsentkopplung von pneumatischen Füßen gestützt wird (nicht abgebildet). Der optische Tisch ist fest mit der UHV-Kammer verschraubt. Ein kontinuierlicher (engl. continuous wave (CW)) Laser (Verdi) pumpt bei 18 W Leistung und 532 nm Wellenlänge zwei Ti:Sa-Laser (Micra und Rega 9050), die jeweils Pulse bei einer Wellenlänge von 800 nm erzeugen. Der Strahl des Micra läuft über einen Stretcher, der die Pulsbreite streckt, in den Rega, um die Ausbeute der stimulierten Emission des dortigen Ti:Sa-Kristall zu erhöhen. Nach Verlassen des Rega wird die Pulsbreite im Kompressor auf 50 fs komprimiert. Der Autokorrelator dient zur Bestimmung der Pulsbreite. Die Pulse werden mit einer Repetitionsrate von 250 kHz sowie einer maximalen Leistung von 1,5 W auf den Spiegel MC4 ausgeleitet. Mit Hilfe der $\lambda/2$ -Platte wird die gewünschte Leistung eingestellt, indem das p-polarisierte Licht teilweise s-polarisiert wird. Die beiden nachfolgenden Strahlteiler (BS4 und BS5) lassen den s-polarisierten Anteil

durch und reflektieren den p-polarisierten Anteil, der ausschließlich im Experiment verwendet wird. Mit Hilfe eines β -Barium-Borat (BBO)-Kristalls C1 wird die Frequenz des Lasers verdoppelt und die Wellenlänge somit auf 400 nm (blau) halbiert. Die maximale Leistung reduziert sich dadurch auf 220 mW. Die Pulsbreite des 400 nm Strahls an der Probenoberfläche von $(46,7 \pm 0,9)$ fs wurde in einem *in-situ* Experiment im Rahmen einer Bachelorarbeit von Patrik Tesarik bestimmt [72]. Mit dem Shutter wird die gewünschte Beleuchtungszeit der Probe eingestellt. Mit einer externen Elektronik lässt sich der Shutter auf einer Zeitskala von mindestens 0,1 s öffnen oder schließen. Eine weitere $\lambda/2$ -Platte wird so eingestellt, dass sie nur p-polarisiertes Licht durchlässt. Der p-polarisierte Lichtanteil im Experiment beträgt 97%.

Der blaue Strahl wird indirekt über zwei Justagelaser auf die Spitze des RTMs justiert. Der grüne CW-Laser mit einer Wellenlänge von 530 nm wird mit dem Teleskop T1 fokussiert und mit den Spiegel M10 (klappbar) und M11 auf einen Fixpunkt in der Kamera BP1 mit der „beam walking“ Methode justiert. Der rote CW-Laser mit einer Wellenlänge von 640 nm wird mit dem Teleskop T2 fokussiert und den beiden Spiegel M17 und M16 auf BP1 justiert. Der blaue Laser wird mit den Spiegeln M28 und M9 auf BP1 justiert. Dadurch verlaufen die drei Strahlen kollinear. Nun können die Spiegel M12 und M13 hochgeklappt werden, um alle drei Strahlen gleichzeitig in das RTM zu justieren. Auf Position P4 wird die Leistung des 400 nm Lasers mit einem Powermeter gemessen. Während der Probenbeleuchtung wird das Powermeter aus dem Aufbau entfernt. Im Parallelaufbau befindet sich eine Kopie des Optikrings und des Fensterflansches. Damit wird auf Position P5 die Leistung gemessen, die direkt an der Probe ankommt, um die Absorption des Parabolspiegels am Optikring und des Fensters zu berücksichtigen. Etwa 43% der eingestellten Leistung erreichen die Probe. Bei einem Einfallswinkel des Strahls auf die Probe von 65° , beträgt die Absorption des p-polarisierten 400 nm Strahls 5,6% für Ag und 72% für Cu [57]. Für die Berechnung der absorbierten Fluenz auf der Probenoberfläche siehe Anhang A.1.

3.3.2. Einkopplung des Laserstrahls in das RTM

Da die RTM-Spitze teilweise den Laserstrahl blockiert, wird beim Einstrahlen ein Schattenwurf der Spitze auf die Wand projiziert (schematisch in Abb. 3.4 a). Der grüne Strahl weist im Vergleich zum roten Strahl eine hohe Divergenz auf. Dies erleichtert die Suche nach dem Schatten mit dem grünen Laser. Der rote Strahl wird solange mit den Spiegel M12 und M13 sowie der Elektronik für den Optikring auf die Spitze justiert, bis ein Interferenzmuster zu sehen ist (Abb. 3.4 b). Damit ist sichergestellt, dass der rote (und folglich auch der blaue) Strahl sowohl die Spitze als auch die Oberfläche trifft.

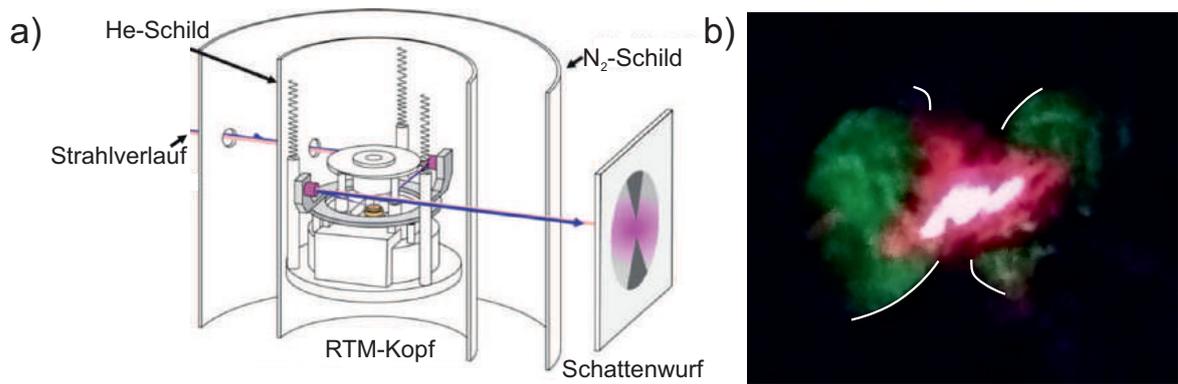


Abbildung 3.4.: Schattenwurf der RTM-Spitze: (a) Schematische Zeichnung: Verlauf des Laserstrahls vom Eintritt in den He-Schild (links) bis zur Projektion des Schattens der Spitze an eine Wand außerhalb der Kammer (rechts) (Abb. aus [45] mit Erlaubnis des Autors). (b) Realbild: Der Rand des Spitzenschattens, der mit Hilfe des grünen Lasers erzeugt wird, ist weiß markiert. Das Strahlprofil des roten Lasers weist ein charakteristisches Interferenzmuster auf.

Für die Feinjustage wird die Probe bei einer möglichst geringen Leistung des fs-Lasers (etwa 30 μ W auf P4) beleuchtet, um sie nicht zu verändern. Die daraus resultierenden Photoelektronen werden von der Spitze aufgesammelt und können analog zum Tunnelstrom gemessen werden. Mit Hilfe des Optikrings wird der Laserspot unter der Spitze solange bewegt, bis das Stromsignal der Photoelektronen sein Maximum erreicht. Dadurch wird gewährleistet, dass sich die Spitze an dem Punkt der maximalen lokalen Fluenz befindet.

Im Experiment wird zunächst eine beliebige Stelle auf der Probe abgebildet (Abb. 3.5 a).

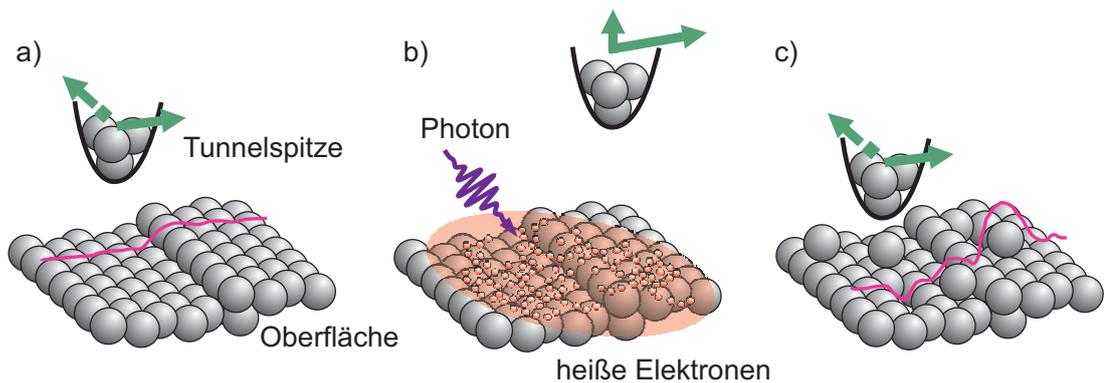


Abbildung 3.5.: Chronologische Abfolge eines Laserexperiments: (a) Rastern der Oberfläche (b) Zurückziehen der Spitze sowie Erzeugung heißer Elektronen mit dem Laser auf der Oberfläche (c) Rückkehr der Spitze mit anschließendem Rastervorgang (Abb. nach [45] mit Erlaubnis des Autors).

Danach wird die Spitze so weit wie möglich von dem abgebildeten Bereich und Laserspot wegbewegt, um das Nahfeld des Laserstrahls nicht zu verändern. Die abgebildete Position wird mit dem Laser beleuchtet. Heiße Elektronen induzieren Veränderungen auf der Oberfläche (Abb. 3.5 b). Die Position der Spitze ist durch die Spannungen an den Piezokeramiken festgelegt. Das heißt die Spitze wird mit den ursprünglichen Werten für die Piezospannungen auf die abgebildete Position vor der Beleuchtung zurückgebracht. Die veränderte Oberfläche kann anschließend abgebildet werden (Abb. 3.5 c).

4. Untersuchte Systeme

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften der untersuchten Systeme und deren Präparationsmethoden beschrieben. Dazu gehören die beiden Substrate Ag(100) und Cu(111) sowie das auf ihnen aufgebrachte Molekül CO₂ (untersucht in Kapitel 5 und 6) und das Substrat Cu(511) (untersucht in Kapitel 7). Im letzten Unterkapitel werden einige der Auswertemethoden, die Modifikation der RTM-Spitze sowie die Vorgehensweise bei der Wahl der Tunnelparameter und Fluenzen beschrieben. Zum Schluss wird erläutert wie die bisherige Grenze für den maximalen Rasterbereich des RTMs aufgehoben wird.

4.1. Charakterisierung und Präparation der Oberflächen

Sowohl Ag als auch Cu kristallisieren in der flächenzentrierten (face centered cubic (fcc)) Struktur (schematisch in Abb. 4.1 a). Die Orientierung der quadratischen Ag(100)- und hexagonalen Cu(111)-Oberfläche wird aus RTM-Bildern mit atomarer Auflösung bestimmt (Abb. 4.1 b,c). Sie ist für die jeweilige Oberfläche für alle Bilder in den Kapitel 5 und 6 identisch. Der Abstand nächster Nachbaratome beträgt jeweils 0,289 nm (Ag) und 0,255 nm (Cu) [74]. Diese Literaturwerte werden verwendet, um die Piezospannungen in Realraumabstände umzurechnen.

Um eine Oberfläche zu erhalten, die möglichst frei von Adsorbaten ist, muss sie gereinigt werden. Dazu werden abwechselnde Zyklen bestehend aus Ionenätzen mit Neon-Ionen (Ne⁺) und Heizen der Oberfläche verwendet. Zum Ionenätzen von Cu(111) wird für das Ne⁺ eine Beschleunigungsspannung von 1,3 keV, ein Strom von 3,5 μA und ein Ne-Druck von 3·10⁻⁵ mbar eingestellt. Der Ätzvorgang wird nach 45 min beendet. Anschließend muss die nun aufgeraute Oberfläche ausgeheilt werden. Dazu wird die Probe für 10 min auf 900 K

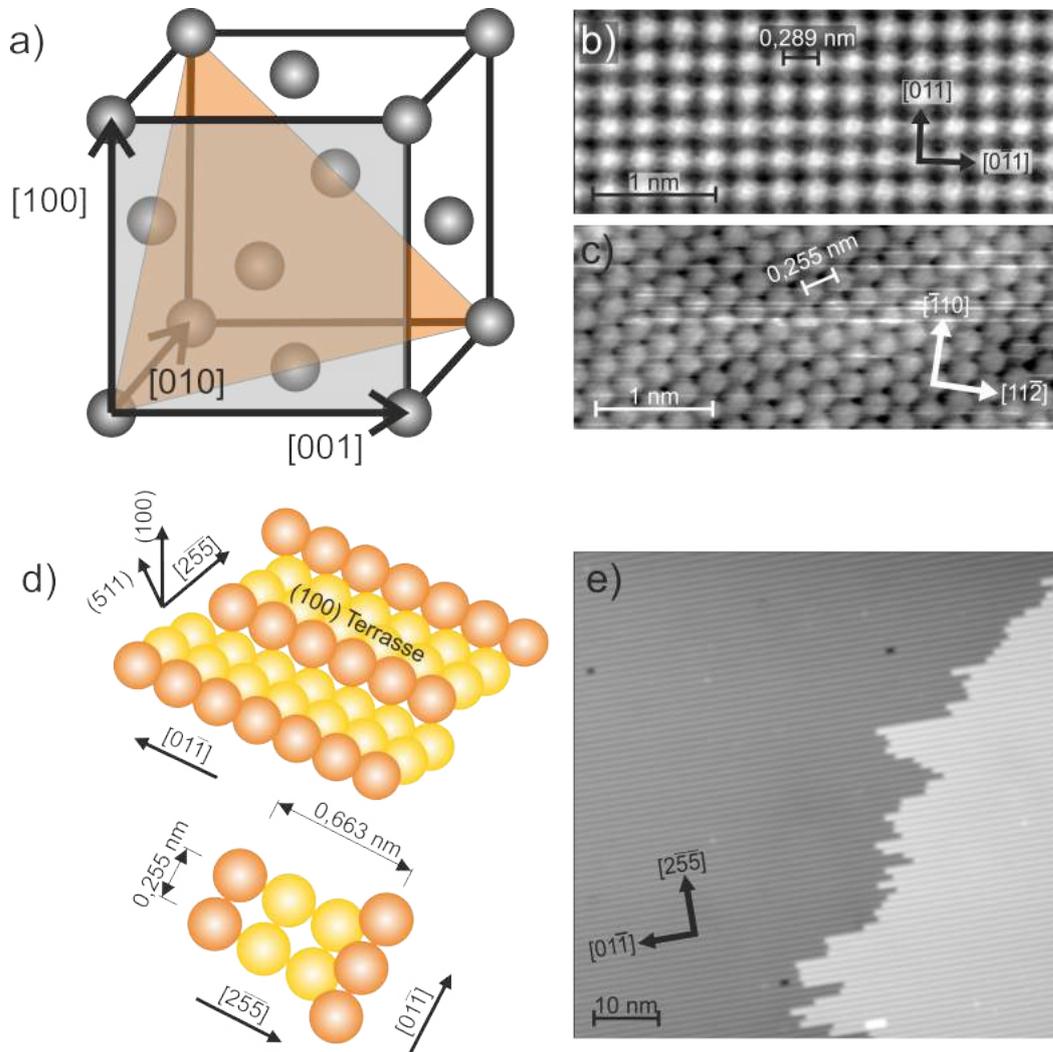


Abbildung 4.1.: Verwendete Substrate: (a) Schematische Darstellung der fcc-Kristallstruktur, die von Ag und Cu eingenommen wird. Die Atome sind als graue Kugeln dargestellt. Die (100)-Oberfläche ist in grau und die (111)-Oberfläche ist in orange markiert. (b) Atomare Auflösung der Ag(100)-Oberfläche ($I = 7,7 \text{ nA}$; $U = -10 \text{ mV}$). (c) Atomare Auflösung der Cu(111)-Oberfläche. Der Abstand nächster Atomnachbarn und die dicht gepackten Richtungen sind für beide Oberflächen angegeben ($I = 5 \text{ pA}$; $U = 50 \text{ mV}$). Cu(511)-Oberfläche: (d) Schematische Darstellung: Schrägsicht (oben), Draufsicht aus der (100)-Richtung (unten) (Abb. nach [73]) (e) RTM-Bild der Cu(511)-Oberfläche: zwei Richtungen im Kristall sind mit Pfeilen markiert ($I = 0,5 \text{ nA}$; $U = -500 \text{ mV}$).

erhitzt. Für Ag(100) wird die Präparation analog durchgeführt, jedoch mit einer Beschleunigungsspannung von 1 keV, da die Ne⁺-Ionen leichter in diese Oberfläche eindringen können. Der Strom beträgt 3 µA. Im letzten Zyklus wird nur für 2 bis 3 min geätzt. Folglich reicht dann eine kurze Ausheilzeit von 2 bis 3 min und eine Ausheiltemperatur von 800 K. Dieser Schritt führt dazu, dass weniger Defekte aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche diffundieren.

Die Cu(511)-Oberfläche besteht aus Terrassen der (100)-Orientierung, die eine Breite von 0,663 nm besitzen [73] (schematisch in Abb. 4.1 d). Im RTM-Bild erscheinen die Terrassen als Streifen (Abb. 4.1 e). Unterschiedliche Höhen entsprechen (511)-Oberflächen in unterschiedlicher Ebene.

Zum Ionenätzen von Cu(511) wird für das Ne⁺ eine Beschleunigungsspannung von 1 keV, ein Strom von 3 µA und ein Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar eingestellt. Nach 45 min wird die Oberfläche bei 850 K für etwa 10 s ausgeheilt. Im letzten Schritt wird nur für 2 bis 3 min geätzt und bei einer geringeren Temperatur von 720 K ausgeheilt, damit (wie oben) weniger Defekte aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche diffundieren.

4.2. Präparation von CO₂

CO₂ ist bei der gewählten Depositionstemperatur auf Ag(100) und Cu(111) so schwach gebunden und mobil, dass es nur heterogen an Defekten, Stufenkanten und Verunreinigungen auf Terrassen nukleiert [21]. Um diese Verunreinigungen zu identifizieren, wird die Reinheit des Gases vor dem Aufbringen des CO₂ mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers überprüft, indem das Massenspektrum der UHV-Kammer mit dem CO₂-Spektrum im Moleküleinlass verglichen wird. Das CO₂-Gas hat eine Reinheit von 97%. Die Hauptverunreinigungen sind Wasserstoff, Wasser und Sauerstoff mit Spurenmengen von 0,1% CO. Es ist bekannt, dass Wasserstoff bei den für dieses Experiment verwendeten Präparationstemperaturen nicht adsorbiert [75]. Wasser- und Sauerstoffmoleküle adsorbieren als intakte Moleküle aufgrund ihrer hohen Dissoziationsbarriere [76, 77]. Jedoch sind sie sehr mobil [76, 78]. Die RTM-Aufnahmen bestätigen, dass Wasser und Sauerstoff unter den gegebenen Versuchsbedingungen nur sehr selten auf den Terrassen verbleiben, da Wasser und Sauerstoff in RTM-Bildern leicht von CO und CO₂ unterschieden werden können [79–81]. Im Gegensatz dazu adsorbiert CO bei beiden Depositionstemperaturen [82] und ist bei der niedrigeren Depositionstemperatur nicht mobil [83, 84]. Es dient somit als Nukleationszentrum auf den Terrassen. Im Gegensatz zur Verwendung von Kalium-Ionen oder Sauerstoff als Nukleationszentrum [11, 12, 21] bleibt CO₂ physisorbiert und dissoziiert nicht.

Zwei verschiedene Verfahren zum Aufbringen von CO₂ werden verwendet, um eine Submonolagen- bzw. Multilagenbedeckung zu erreichen. Für die Submonolagenbedeckung (1% ML bis 15% ML) wird CO₂ *in-situ* mit der Probe im RTM-Kopf aufgebracht. Für die Multilagenbedeckung (bis zur dritten Lage) wird CO₂ *ex-situ* mit der Probe auf einem He-gekühlten Manipulator aufgebracht. Der Vorteil einer *in-situ* Präparation für niedrige Bedeckungen ist eine niedrige Adsorptionsrate ohne die Notwendigkeit eines niedrigen CO₂-Drucks, was die Gasreinheit erhöht. Der Vorteil einer *ex-situ* Präparation für eine hohe Bedeckung ist die direkte Freisetzung der Probe gegenüber dem CO₂-Fluss. Dies erhöht die Adsorptionsrate und verkürzt die Präparationszeit, was ebenfalls die Reinheit erhöht.

Für die Submonolagenpräparation (*in-situ* Präparation) wird über ein Leckventil aus einer CO₂-Druckgasflasche (Firma: Westfalen) im Moleküleinlass ein CO₂-Druck von $6 \cdot 10^{-5}$ mbar eingestellt. Der Moleküleinlass ist durch ein Leckventil von der CO₂-Gasflasche getrennt. Zur Deposition innerhalb des RTMs wird das Plattenventil zwischen dem Moleküleinlass und den beiden Hauptkammern sowie die Klappe der Schilde um den RTM-Kopf für 50 s geöffnet. Dabei ist zu beachten, dass die Proben temperatur beim Öffnen der Schilde von 7 auf 21 K ansteigt. Bei dieser Temperatur bilden sich kinetisch limitierte Multidomänen-Inseln.

Für Multilagenbedeckungen von bis zu 3 ML (*ex-situ* Präparation) wird die Probe zum He-gekühlten Manipulator transferiert, auf dem die Probe bei 43 K gehalten wird. Bei dieser höheren Temperatur ist die Inselbildung weniger durch die Kinetik beeinflusst. Die Probe befindet sich zunächst vor dem Ventil des Moleküleinlasses, zeigt jedoch mit der Fläche vom Ventil weg. Vor dem Öffnen des Ventils wird im Moleküleinlass ein CO₂-Druck zwischen $6 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1 \cdot 10^{-5}$ mbar eingestellt. Verunreinigungen, die durch das Öffnen des Ventils entstehen, werden auf der Rückseite der Probe aufgefangen. Nach dem Öffnen des Ventils wird die Probenoberfläche in Richtung des Ventils gedreht und zusätzlich zur *in-situ* Präparation 1 bis 4 min dem CO₂-Fluss ausgesetzt. Nach der Deposition wird die Probe schnell wieder in das RTM transferiert, wo Messungen bei 7 K durchgeführt werden.

4.3. Auswertungs- und Messmethoden

Auswertung mit STMAFM und WsXM

Mit dem Programm STMAFM wird für jedes RTM-Bild ein Planarabzug durchgeführt, hochfrequentes Rauschen entfernt und der Bildkontrast angepasst. Alle Bedeckungen werden mit dem sogenannten „flooding“ Werkzeug des Programms WsXM bestimmt [85]. Damit kann

die Substratoberfläche abgedeckt und die gesamte Fläche der Adsorbate bzw. Inseln ausgegeben werden. Nachfolgend lassen sich auch die Höhen- und Flächenhistogramme von Inseln bestimmen. Ebenfalls werden auch Fourier transformierte (FT) Bilder und Linienprofile mit diesem Programm erstellt.

Modifikation der RTM-Spitze

Um die Auflösung der RTM-Bilder zu erhöhen, wird die RTM-Spitze modifiziert. Dies geschieht durch zufällige Übertragung eines CO₂-Moleküls an die Spitze während eines Rastervorganges. Ähnliches Verhalten wurde für CO-Moleküle beobachtet [79]. Die Abbildung der Strukturen mit den beiden Spitzentypen (CO-Moleküle und O-Atome markiert mit Pfeilen in Abb. 4.2) bestätigt, dass es sich bei den Defekten um CO-Moleküle handelt, da belegt ist, dass CO jeweils als Vertiefung (Abb. 4.2 a) bzw. „sombreförmig“ mit einer Erhöhung innerhalb der Vertiefung (markiert mit einem Kreis in Abb. 4.2 b) abgebildet wird [79]. O-Atome werden dagegen unabhängig von einer Spitzenmodifizierung als Vertiefungen abgebildet (vgl. Abb. 4.2 a und b sowie [79]). In Kapitel 5 sind die Bilder, die mit einer modifizierten Spitze aufgenommen wurden, in der Bildunterschrift entsprechend gekennzeichnet. In Kapitel 6 wurden alle Bilder mit einer modifizierten Spitze aufgenommen. In Kapitel 7 wurde eine (nicht modifizierte) Metallspitze verwendet.

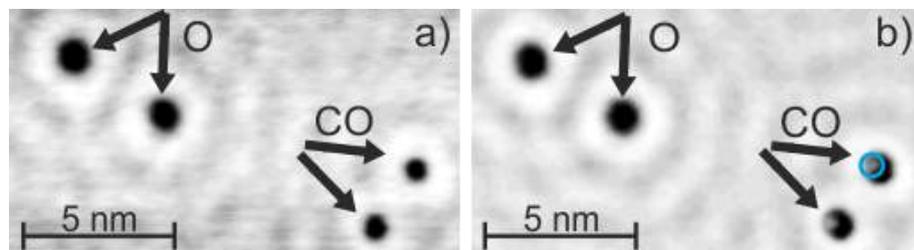


Abbildung 4.2.: O-Atome und CO-Moleküle auf Cu(111) abgebildet mit einer (a) Metall- und (b) modifizierten Spitze. Die jeweiligen Atome bzw. Moleküle sind mit Pfeilen markiert. Ein Kreis markiert eine Erhöhung im CO-Molekül ($I = 3,2 \text{ pA}$; $U = 44 \text{ mV}$).

Wahl der Tunnelparameter

Geeignete Tunnelparameter für die untersuchten Systeme wurden experimentell optimiert, um eine geringe Wechselwirkung zwischen der Spitze und den Adsorbaten bei hohem Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Physisorbierte Moleküle wie CO₂ können durch Wech-

selwirkungen zwischen Spitze und Probe leicht gestört werden [86]. Für die Submonolagenbedeckung wurde ein kleiner Strombereich zwischen $I = 5$ pA bis 8 pA und ein Spannungsbereich zwischen $U = 50$ mV bis 65 mV identifiziert. Für Strukturen in der ersten Lage auf Ag(100) sind Ströme von $I = 200$ pA möglich und werden bei $U = 50$ mV verwendet. Auf Cu(111) wurden $I = 15$ pA bis 20 pA und $U = 60$ mV bis 90 mV verwendet. Für die zweite und dritte Lage sind höhere Spannungen für größere Abstände zwischen Spitze und Probe erforderlich. Auf Ag(100) wurden $I = 6,5$ pA und $U = 400$ mV und auf Cu(111) $I = 8$ pA bis 10 pA und $U = 100$ mV verwendet.

Starke Wechselwirkungen mit der Spitze bei falsch gewählten Tunnelparametern wurden auch für Kupferadsorbate auf Cu(511) in Kapitel 7 beobachtet. Deswegen werden dort geringe Ströme von $I = 6$ pA bis 20 pA und hohe Spannungen von $U = -200$ mV verwendet.

Wahl der absorbierten Fluenzen

In Kapitel 6 werden die mit CO_2 bedeckten Ag(100)- und Cu(111)-Oberflächen in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten mit dem fs-Laser für jeweils 4 s beleuchtet. Die angegebene Fluenz entspricht immer der gesamten absorbierten Fluenz, die über alle vorherigen Schritte aufsummiert wird. Für Ag(100) und Cu(111) werden unterschiedliche Fluenzen verwendet. Die Experimente in Kapitel 6 haben gezeigt, dass Cu eine höhere Absorption benötigt als Ag, um ähnliche laserinduzierte Effekte hervorzurufen. Für Ag(100) wird in den ersten fünf Schritten eine absorbierte Fluenz von etwa (9 ± 2) $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ verwendet, und in den letzten Schritten eine von etwa (16 ± 2) $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Der höhere Wert berücksichtigt die verminderte Effizienz der Reaktion in den letzten Schritten (siehe Kapitel 6). Die akkumulierte Gesamtfluenz entspricht (107 ± 2) $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Für Cu(111) wird die absorbierte Fluenz erhöht; von (77 ± 2) $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ im ersten Schritt auf (256 ± 2) $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ im letzten Schritt zu einer akkumulierten Gesamtfluenz von (1330 ± 2) $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Um Kupfer aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche diffundieren zu lassen, werden in Kapitel 7 höhere absorbierte Fluenzen von $7,8$ mJ/cm^2 und 9 mJ/cm^2 verwendet. Die Beleuchtungszeit beträgt jeweils 1 s und 4 s.

Erweiterung des Rasterbereichs

Für die Messungen in Kapitel 7 wurde die maximale Grenze von etwa 1 μm^2 als Rasterbereich eines Bildes durch die Kombination von räumlich nebeneinander aufgenommenen Bildern in drei Schritten erweitert. Die ersten zwei Schritte wurden erstmals in [39] angewandt.

Der dritte Schritt wird hier erstmals verwendet. Für diese Methode wird der Offset für die Piezospannungen in x- und y-Richtung in einem Bereich von ± 100 V genutzt. Mit dem Offset kann die RTM-Spitze innerhalb einer Fläche von etwa $1 \mu\text{m}^2$ beliebig positioniert werden. Im ersten Schritt wird der Offset für ein nachfolgendes Bild so gewählt, dass es mit dem vorherigen Bild, das zu Beginn an der unteren Grenze des Offsets aufgenommen wird (≥ -100 V), teilweise überlappt; das heißt, es existiert ein schmaler Bereich, der für beide Bilder identisch ist (rot in Abb. 4.3).

Ist die obere Grenze des Offsets (≤ 100 V) nach mehrmaliger Wiederholung des ersten Schritts erreicht, wird im zweiten Schritt der Messmodus beendet und es wird in einen Modus gewechselt, in dem die Rampe bewegt werden kann. Dafür muss der Verstärkungsfaktor für die Piezospannungen von 10 auf 30 erhöht werden. Die Rampe wird in x- oder y-Richtung nur um einen Schritt verschoben, um den zuletzt abgebildeten Bereich leichter wiederzufinden. Das heißt für die Verschiebung der Rampe wird nur ein Spannungspuls an die Piezoelektroden geleitet. Die Spannung beträgt ohne Verstärkung 7,6 V. Die Pulsdauer beträgt 5 ms. In diesem Fall erfolgt eine Verschiebung von etwa 790 nm. An der neuen Position der Rampe steht der komplette Offset-Bereich wieder zur Verfügung.

Im idealen Fall zeigt die RTM-Spitze senkrecht in Richtung der Probenoberfläche. Eine leichte Neigung der Oberfläche aus der Horizontalen lässt sich experimentell jedoch nicht vermeiden. Daher wird sich der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche nach mehrmaliger Verschiebung der Rampe verändern. Ein zu großer oder zu kleiner Abstand würde eine Fortsetzung der

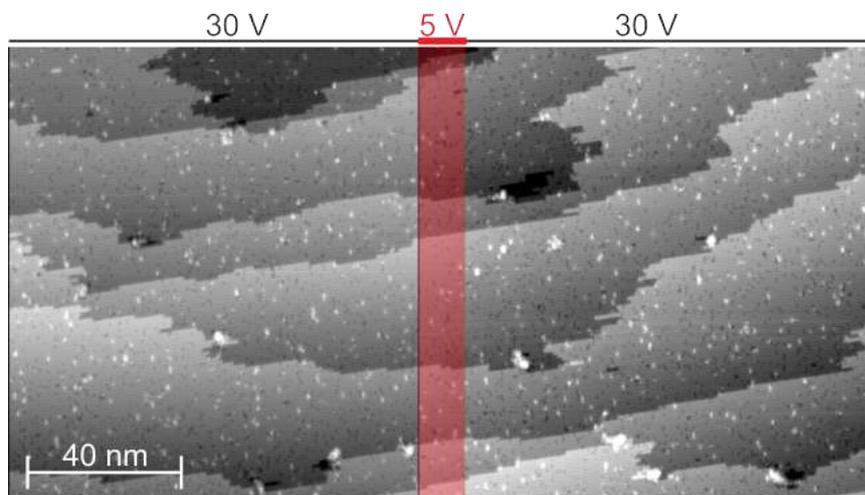


Abbildung 4.3.: Überlappung zweier RTM-Bilder: Beide Bilder entsprechen einem Spannungsbereich von 30 V. Das rechte Bild ist gegenüber dem linken in x-Richtung um 25 V versetzt, so dass eine Überlappung (rot) von 5 V entsteht. Abgebildet ist eine aufgeraute Cu(511)-Oberfläche nach Laserbeleuchtung (siehe Kapitel 7) ($I = 10$ pA; $U = -200$ mV).

Messung verhindern. Um dies zu kompensieren, wird im dritten Schritt die Rampe rotiert, bis der ursprüngliche Abstand zwischen Spitze und Oberfläche wiederhergestellt ist. Die Spannung beträgt ohne Verstärkung 0,7 V. Die Pulsdauer beträgt 6 ms. Zwischendurch muss sichergestellt werden, dass die Spitze sich immer noch in dem zuletzt abgebildeten Bereich befindet.

Im Rahmen dieser Messung muss darauf geachtet werden, dass der innere Tank vorsichtig mit Helium befüllt wird, da sonst eine unkontrollierte Bewegung der Rampe erfolgen kann. Auf diese Weise können im Prinzip beliebig große Flächen abgebildet werden.

5. Äquivalente Strukturen von CO₂ auf strukturell unterschiedlichen Oberflächen

In diesem Kapitel werden die untersuchten Systeme basierend auf einer Strukturanalyse vorgestellt: CO₂ wird von einer Submonolagenbedeckung bis zu einer Multilagenbedeckung von 2 bis 3 ML auf Ag(100) und Cu(111) aufgebracht. Bei jeder Bedeckung werden das Adsorptionsverhalten und die Struktur von CO₂ auf beiden Oberflächen analysiert und miteinander verglichen.

5.1. CO₂-Inseln auf Ag(100) und Cu(111) bei 21 K

Als Erstes wird der Wachstumsmechanismus von CO₂ auf Ag(100)- und Cu(111)-Terrassen bei einer Submonolagenbedeckung untersucht. Wie in Kapitel 4.2 diskutiert, ist die Mobilität von CO₂ sehr hoch. Bei einem verwendeten Fluss von $5 \cdot 10^3$ Molekülen/s·nm² diffundieren alle CO₂-Moleküle sogar bei der niedrigsten Adsorptionstemperatur von 21 K zu Stufenkanten. Hier dienen die nicht mobilen koadsorbierten CO-Moleküle anstelle von Stufenkanten als Defekte, an denen CO₂ nukleiert (siehe Kapitel 4.2).

5.1.1. CO₂-Inseln auf Ag(100)

Nach einer *in-situ* Präparation (siehe Kapitel 4.2) beträgt die lokale Bedeckung 0,7% ML (Abb. 5.1 a). CO₂ adsorbiert auf Ag(100) in Form von Inseln. Diese werden sowohl mit der Metall- als auch mit der modifizierten Spitze (siehe Kapitel 4.3) und mit den hier verwendeten Tunnelparametern mit einer größeren scheinbaren Höhe abgebildet als die Oberfläche. Zusätzlich zu den zwei CO₂-Inseln existiert ein CO-Molekül (Unterabbildung in Abb. 5.1 a).

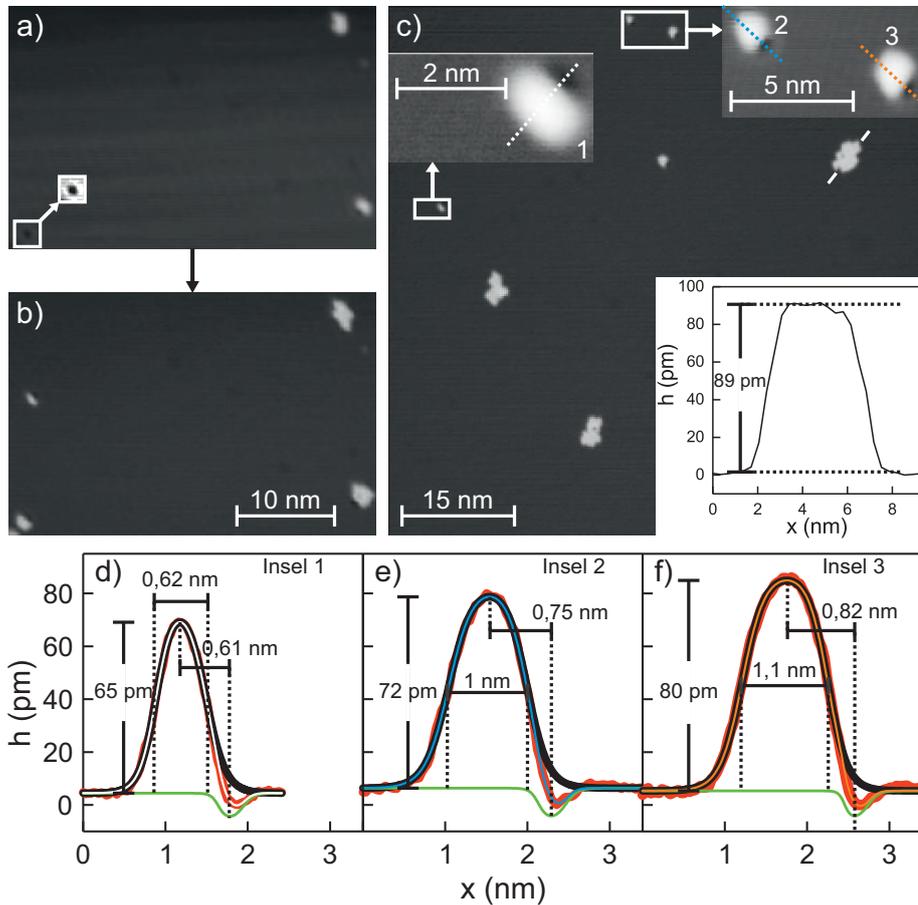


Abbildung 5.1.: Beginn des CO_2 -Wachstums auf $\text{Ag}(100)$ mit steigender lokaler Bedeckung: (a) Erste *in-situ* Präparation: 0,7% ML; Unterabbildung: ein CO-Molekül mit erhöhtem Kontrast. (b) Zweite *in-situ* Präparation: gleiche Position wie (a) bei 2% ML (c) Übersichtsbild mit Inseln unterschiedlicher Größe bei einer lokalen Bedeckung von 1% ML; obere Unterabbildung: Vergrößerungen der mit einem Rechteck markierten Bereiche, untere Unterabbildung: Höhenprofil einer Insel entlang der weißen Linie in (c) ($I = 5 \text{ pA}$; $U = 50 \text{ mV}$). (d-f) Höhenprofile entlang der drei gestrichelten Linien in den Vergrößerungen in (c): Das rote Profil entspricht der Messung. Das grüne Profil ist die Gaußanpassung für die Vertiefung und das schwarze für die Erhöhung. Die Summe der beiden Profile ist (d) weiß (Insel 1), (e) blau (Insel 2) und (f) orange (Insel 3). Angegeben sind jeweils die scheinbaren Höhen, Halbwertsbreiten und Abstände zum CO-Molekül.

Nach einer weiteren *in-situ* Präparation adsorbiert CO₂ an diesem CO-Molekül (Abb. 5.1 b). Dies bestätigt die heterogene Nukleation an Defekten. Die vorher vorhandenen CO₂-Inseln werden größer und eine weitere Insel bildet sich. Die lokale Bedeckung steigt auf 2% ML.

Bei einer lokalen Bedeckung von 1% ML nukleieren die drei kleinsten Inseln neben einem CO-Molekül (markiert mit 1 bis 3 in den oberen Vergrößerungen in Abb. 5.1 c). Die kleinsten Inseln sind kompakt während die größeren Inseln in Abb. 5.1 c unregelmäßig geformt sind. Auffällig ist der diffuse Rand der Insel 2, der aufgrund einer Wechselwirkung zwischen dieser Insel und der Spitze entstehen kann. Folglich ist die Insel 2 schwächer gebunden als die Inseln 1 und 3.

Für jede der drei Inseln wird zwischen dem CO-Molekül und der CO₂-Insel ein Höhenprofil erstellt (Abb. 5.1 d-f). Dieses Höhenprofil wird zur besseren Analyse mit einer Gaußfunktion angepasst. Für jede Insel werden die Werte für die scheinbare Höhe relativ zur Oberfläche, die Halbwertsbreite sowie der Abstand zwischen der Insel und dem CO-Molekül ausgemessen. Diese drei Werte nehmen mit der Nummerierung der Insel zu. Die scheinbare Höhe nimmt von (65 ± 1) pm auf (80 ± 1) pm zu. Die Breite nimmt von $(0,62 \pm 0,02)$ nm auf $(1,1 \pm 0,02)$ nm zu. Der Abstand einer Insel zum CO-Molekül nimmt von $(0,61 \pm 0,02)$ nm auf $(0,82 \pm 0,02)$ nm zu. Daher ist Insel 1 vermutlich der kleinste Baustein für die CO₂-Nukleation. Zusätzlich aufgebracht CO₂ adsorbiert bevorzugt an bereits adsorbiertem CO₂ und nicht an einem CO-Molekül. Bei größeren Inseln ist die scheinbare Höhe nicht mehr von der Größe der Insel abhängig. Entsprechend einem Höhenprofil entlang einer großen Insel (markiert mit einer weißen Linie in Abb. 5.1 c) nimmt sie auf etwa (89 ± 2) pm zu (untere Unterabbildung in Abb. 5.1 c). Es ist auffällig, dass die scheinbare Höhe von den drei kleinsten Inseln bis hin zu großen Inseln um einen jeweils ähnlichen Wert zunimmt (7 pm, 8 pm und 5 pm bis 9 pm). Folglich erhöht sich auch die lokale elektronische Zustandsdichte bei den verwendeten Tunnelparametern während des Wachstums um einen ähnlichen Wert.

Bei einer höheren lokalen CO₂-Bedeckung von 3% ML lagert sich zusätzliches CO₂ entweder an bereits adsorbierten CO₂-Inseln an oder es nukleiert an anderen CO-Molekülen, um zusätzliche Inseln zu bilden (Abb. 5.2 a). Entsprechend nimmt sowohl die Anzahl als auch die Größe der Inseln zu. Bei dieser Bedeckung bestehen die Inseln zumeist aus einzelnen Domänen. Sie besitzen entweder eine homogene scheinbare Höhe und sind verbunden durch Stufen mit einem 90°-Winkel zwischen ihnen (linke Vergrößerung in Abb. 5.2 a) oder sie weisen Vertiefungen mit Kanten im Winkel von 120° auf (untere Vergrößerung in Abb. 5.2 a). Bei einer noch höheren Bedeckung von 18% ML bestehen die Inseln nicht mehr aus einzelnen Domänen und weisen stark unterschiedliche Formen auf (Abb. 5.2 b). Diese Inseln bestehen aus einer zufälligen Kombination von Domänen mit diesen zwei unterschiedlichen Winkeln. Jede CO₂-Insel besteht aus einzelnen Erhöhungen mit sphärischer oder länglicher Form,

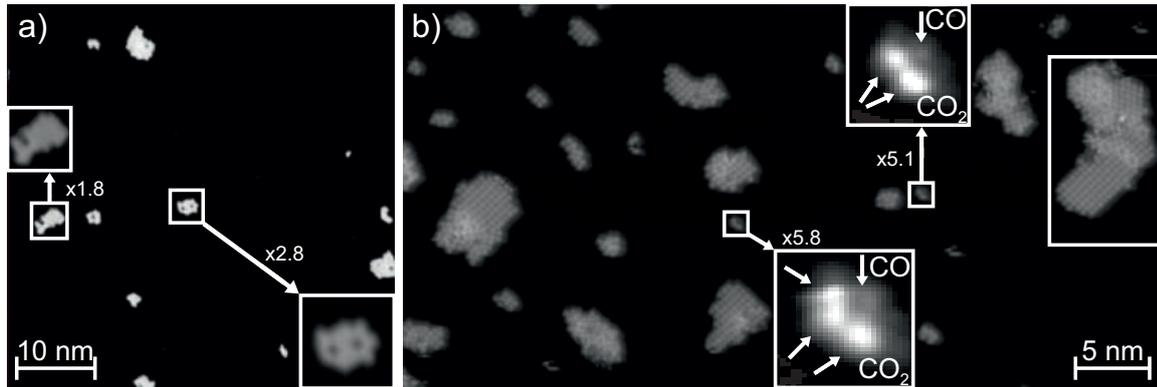


Abbildung 5.2.: CO_2 auf $\text{Ag}(100)$ im Submonolagenbereich mit steigender lokaler Bedeckung: (a) 3% ML; linke und rechte Unterabbildung: vergrößerte Inseln ($I = 5 \text{ pA}$; $U = 50 \text{ mV}$). (b) 18% ML (modifizierte Spitze); Unterabbildungen: vergrößertes Dimer (oben) und Trimer (unten) mit erhöhtem Kontrast. Die jeweiligen Moleküle sind mit einem Pfeil markiert ($I = 6 \text{ pA}$; $U = 65 \text{ mV}$). Der mit einem Rechteck markierte rechte Bereich wird in Abb. 5.3 a vergrößert dargestellt.

wenn sie mit einer modifizierten Spitze abgebildet wird (Abb. 5.2 b). Dabei kann jede Erhöhung einem einzelnen CO_2 -Molekül zugewiesen werden. Zwischen den Erhöhungen wird ein Abstand von $(0,42 \pm 0,01) \text{ nm}$ gemessen. Dieser Abstand liegt im Bereich für intermolekulare Abstände innerhalb eines CO_2 -Kristalls bei 20 K ($0,3919 \text{ nm}$ [87]). Mit Hilfe der erhöhten Auflösung können die kleinsten Inseln, die oben diskutiert wurden, hier als Dimere oder Trimere eingeordnet werden (obere und untere Vergrößerung in Abb. 5.2 b).

Wenn Erhöhungen mit einer modifizierten Spitze abgebildet werden, sind einige sphärisch und andere nicht (Abb. 5.3 a). Obwohl das CO_2 -Molekül linear ist, stimmt die sphärische Abbildung mit anderen nicht-sphärischen Molekülen überein [80]. Der Grund dafür ist die nahezu sphärische Form der lokalen Zustandsdichte solcher Moleküle an der Position der Spitze. Die nicht-sphärische Form könnte die lange Achse des CO_2 -Moleküls widerspiegeln. Diese Abbildung ist wahrscheinlich aufgrund von Abstoßungskräften durch die modifizierte Spitze möglich [88].

Die unterschiedlichen Domänen können über die unterschiedlichen Winkel der Inselkanten zueinander identifiziert werden. Am häufigsten sind Domänen mit einer quadratischen Einheitszelle (markiert in rosa in Abb. 5.3 a und d). Die Überstruktur der quadratischen Domänen ist $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ und besitzt ein Molekül pro Einheitszelle. Die Länge der Einheitszelle wird mit einem Höhenprofil bestimmt (markiert in rosa in Abb. 5.3 b). Die in diesem und den nachfolgenden Höhenprofilen angegebene Länge wird aus dem Mittelwert über möglichst viele intermolekulare Abstände gebildet. Die Länge von $(0,42 \pm 0,01) \text{ nm}$ liegt bei

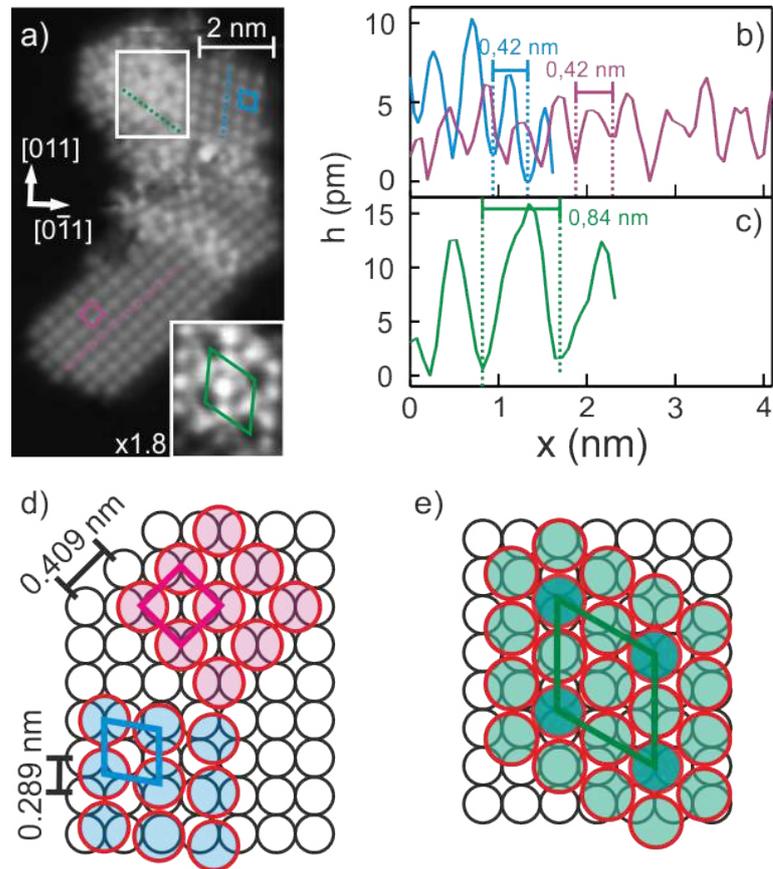


Abbildung 5.3.: Multidomänen-Insel von CO_2 auf $\text{Ag}(100)$: (a) Hochauflösendes RTM-Bild einer CO_2 -Insel mit Einheitszellen unterschiedlicher Symmetrie: quadratisch (pink) und schiefwinkelig (blau) (modifizierte Spitze); Unterabbildung: Vergrößerung des weiß markierten Bereichs mit hexagonaler Symmetrie und seiner Einheitszelle (grün) ($I = 6 \text{ pA}$; $U = 65 \text{ mV}$). (b,c) Höhenprofile entlang der Linien in (a) in gleicher Farbkodierung mit angegebenen Gitterparametern. (d,e) Strukturmodelle in derselben Farbkodierung wie die Einheitszellen in (a); offene Kreise: Ag, farbige Kreise: CO_2 .

einer Fehlanpassung von $(2,7 \pm 2,3)\%$ innerhalb des $\sqrt{2}$ -Abstands des Ag(100)-Substrats. Für diese kommensurate Überstruktur wird in dem Modell in Abb. 5.3 d als bevorzugter Adsorptionsplatz der Brückenplatz angenommen, da keine Informationen über den bevorzugten Adsorptionsplatz auf Ag(100) vorliegen. CO_2 adsorbiert auf Cu(111) ebenfalls auf dem Brückenplatz [8].

Die seltenere hexagonale Symmetrie enthält vier Moleküle pro Einheitszelle (markiert in grün in der Vergrößerung in Abb. 5.3 a). Entsprechend ist ihre Seitenlänge laut des Höhenprofils (Abb. 5.3 c) mit $(0,84 \pm 0,02)$ nm doppelt so lang wie die der quadratischen Einheitszelle. Da diese Einheitszelle nicht quadratisch ist, ist eine Schreibweise als Matrix erforderlich, um ihre Überstruktur zu beschreiben: $M_1 = \begin{pmatrix} 2,8 & 0 \\ -1,4 & 2,5 \end{pmatrix}$ (für die Bestimmung aller Matrizen siehe Anhang A.2). Ein Gittervektor der hexagonalen Überstruktur ist parallel, der andere ist um 30° zu den $\langle 011 \rangle$ -Richtungen der Ag(100)-Oberfläche gedreht. Wenn der zweite Vektor parallel zu den $\langle 031 \rangle$ -Richtungen von Ag(100) ist, dann folgt ein quasi-hexagonaler Winkel von 63° . Dieser Winkel liegt innerhalb der experimentellen Unsicherheit. Der Abstand zwischen den Erhöhungen beträgt ebenfalls $(0,42 \pm 0,01)$ nm. Folglich ist er identisch mit dem Abstand in der quadratischen Überstruktur.

Eine selten vorkommende dritte Struktur weist eine schiefwinkelige Einheitszelle auf, die ein Molekül enthält, mit einer Überstrukturmatrix $M_2 = \begin{pmatrix} 1,4 & 0 \\ -0,2 & 1,4 \end{pmatrix}$ (markiert in blau in Abb. 5.3 a und d). Ein Gittervektor ist parallel, der andere ist um 15° zu den $\langle 011 \rangle$ -Richtungen der Ag(100)-Oberfläche gedreht. Der Winkel dieser Einheitszelle liegt mit 80° zwischen den Winkeln der Einheitszellen für die quadratische und hexagonale Symmetrie. Der intermolekulare Abstand beträgt laut des Höhenprofils wieder $(0,42 \pm 0,01)$ nm (markiert in blau in Abb. 5.3 b).

Alle Überstrukturen besitzen einen intermolekularen Abstand von $(0,42 \pm 0,01)$ nm. Folglich ist die treibende Kraft für die Bildung dieser Überstrukturen die Optimierung des Abstands. Da der bevorzugte intermolekulare Abstand von CO_2 mit dem $\sqrt{2}$ -Abstand von Ag(100) übereinstimmt, dominiert die quadratische Überstruktur. Eine hexagonale Überstruktur auf dieser quadratischen Oberfläche ist weniger zu erwarten. Sie ist vermutlich eine Gleichgewichtsstruktur für eine hexagonale Oberflächensymmetrie. Dies wird im nächsten Kapitel für Cu(111) diskutiert.

Nachdem die Symmetrien und die Maße der Überstrukturen bestimmt wurden, werden deren scheinbare Höhen analysiert. Alle Moleküle der quadratischen Überstruktur werden bei der gleichen scheinbaren Höhe von (84 ± 2) pm relativ zur Oberfläche abgebildet, was auf eine gleiche Orientierung und einen gleichen Adsorptionsplatz des Moleküls hinweist. Dies

ist anders für die hexagonale Struktur. Die Moleküle an den Ecken der Einheitszelle befinden sich (84 ± 2) pm über der Oberfläche. Die anderen Moleküle der Einheitszelle haben eine (14 ± 2) pm größere scheinbare Höhe als das Molekül an der Ecke. Unterschiedliche scheinbare Höhen können durch unterschiedliche Adsorptionsplätze oder Orientierungen der Moleküle verursacht werden. Da die Moleküle an den Ecken die gleiche Höhe haben wie die Moleküle in der quadratischen Struktur, könnte es sich um Moleküle mit der gleichen Orientierung oder dem gleichen Adsorptionsplatz halten. Dagegen weisen die anderen Moleküle einen anderen Adsorptionsplatz oder eine andere Orientierung auf. Wenn die Moleküle an den Ecken gleichermaßen auf Brückenplätzen platziert werden, befinden sich die Moleküle mit der größeren scheinbaren Höhe näher an den „on-top“ Plätzen (Abb. 5.3 e). Als Grund für die unterschiedliche Höhe wird so ein anderer Adsorptionsplatz identifiziert.

Die Moleküle der schiefwinkligen, inkommensurablen Überstruktur werden mit derselben scheinbaren Höhe von (87 ± 2) pm wie die quadratische Struktur abgebildet. Diese Moleküle befinden sich notwendigerweise an verschiedenen Adsorptionsplätzen. Daher ist es unwahrscheinlich, dass die für die hexagonale Überstruktur beobachteten unterschiedlichen scheinbaren Höhen mit unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zusammenhängen. Ein weiterer Unterschied bei der Abbildung der Moleküle in den verschiedenen Überstrukturen ist ihre Form. In der quadratischen und schiefwinkligen Überstruktur werden sie als kreisförmige Erhöhungen abgebildet, während sie bei der größeren scheinbaren Höhe leicht elliptisch abgebildet werden. Daher hängen die unterschiedlichen scheinbaren Höhen vermutlich mit unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zusammenhängen.

5.1.2. CO₂-Inseln auf Cu(111)

Ein ähnliches Verhalten wie auf Ag(100) wird auch bei der Adsorption von CO₂ auf Cu(111) beobachtet (Abb. 5.4 a,b). Auch auf dieser Oberfläche wird jedes CO₂-Molekül als Erhöhung abgebildet. Das CO₂ adsorbiert in Form von Inseln bei einer lokalen Bedeckung von 2% ML nach einer *in-situ* Präparation (markiert mit 1 und 2 in Abb. 5.4 a). Zusätzlich adsorbiert ein CO-Molekül, das wie auf Ag(100) als Vertiefung abgebildet wird (Abb. 5.4 a). Eine CO₂-Insel adsorbiert an einem CO-Molekül nach einer weiteren *in-situ* Präparation (markiert mit 3 in Abb. 5.4 b). Da die Insel 2 wegdiffundiert, wird das CO-Molekül, an dem Insel 2 adsorbiert war, sichtbar. Die Insel 1 ist während der Präparation größer geworden (Abb. 5.4 b). Damit bleibt die lokale Bedeckung bei 2% ML. Die Inseln 1 bis 3 sind die drei kleinsten beobachteten Inseln. Im Gegensatz zu Ag(100) adsorbieren die kleinsten CO₂-Inseln nicht nur neben

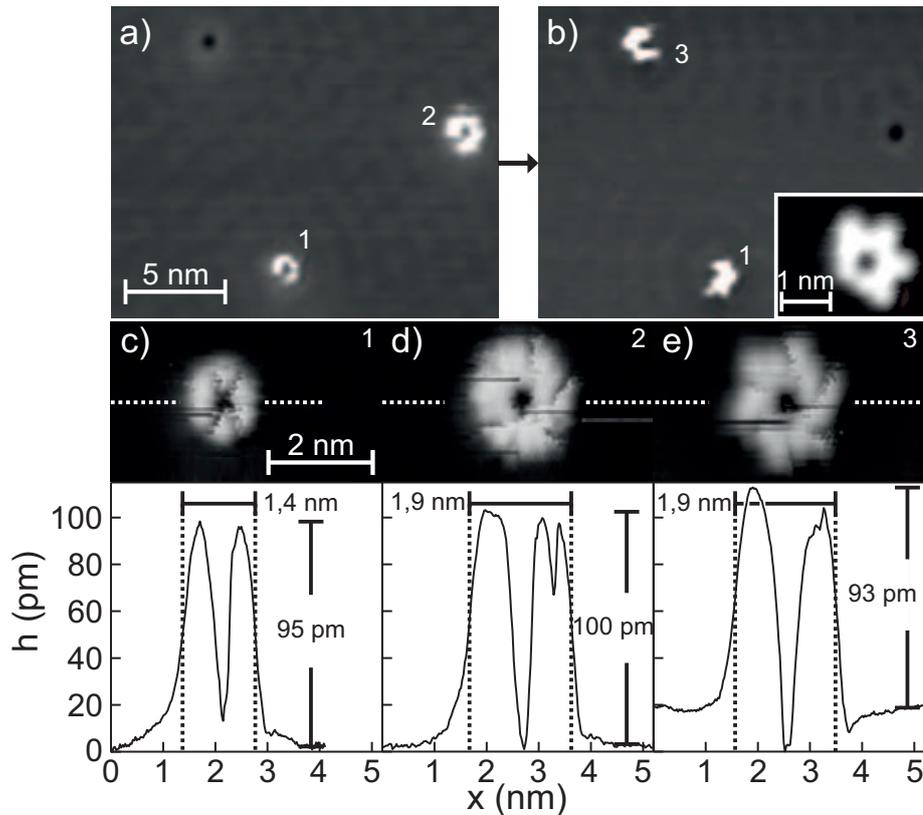


Abbildung 5.4.: CO_2 auf Cu(111) im Submonolagenbereich mit 2% ML lokaler Bedeckung: (a) Erste *in-situ* Präparation: zwei CO_2 -Inseln markiert mit 1 und 2 (b) Zweite *in-situ* Präparation: gleiche Stelle wie (a); zwei CO_2 -Inseln markiert mit 1 und 3; Unterabbildung: größere CO_2 -Insel ($I = 10$ pA; $U = 50$ mV). (c-e) Vergrößerte Inseln: (c) 1 (d) 2 (e) 3 mit Höhenprofilen entlang der gestrichelten Linien. Angegeben sind die scheinbaren Höhen und Halbwertsbreiten ($I = 8$ pA; $U = 50$ mV, $I = 10$ pA; $U = 50$ mV, $I = 10$ pA; $U = 45$ mV).

dem CO-Molekül, sondern umgeben es bereits bei einer geringen lokalen Bedeckung. Folglich wird eine Bindung an ein CO-Molekül gegenüber der Bindung an einem CO_2 -Molekül bevorzugt.

Da die Ränder aller drei Inseln diffus abgebildet werden, besteht eine erhöhte Wechselwirkung der Inseln mit der Spitze (vergrößert in Abb. 5.4 c-e). Bei den Inseln 2 und 3 entsteht zudem eine Rotationsbewegung. Da beide Inseln trotz ähnlicher Tunnelparameter unterschiedlich abgebildet werden (vergleiche Abb. 5.4 a mit d sowie b mit e), ist diese Bewegung durch die Wechselwirkung mit der Spitze induziert worden. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich eine Folge der Physisorption von CO_2 .

Entlang der drei Inseln wird ein Höhenprofil erstellt (Unterabbildungen in Abb. 5.4 c-e). Die

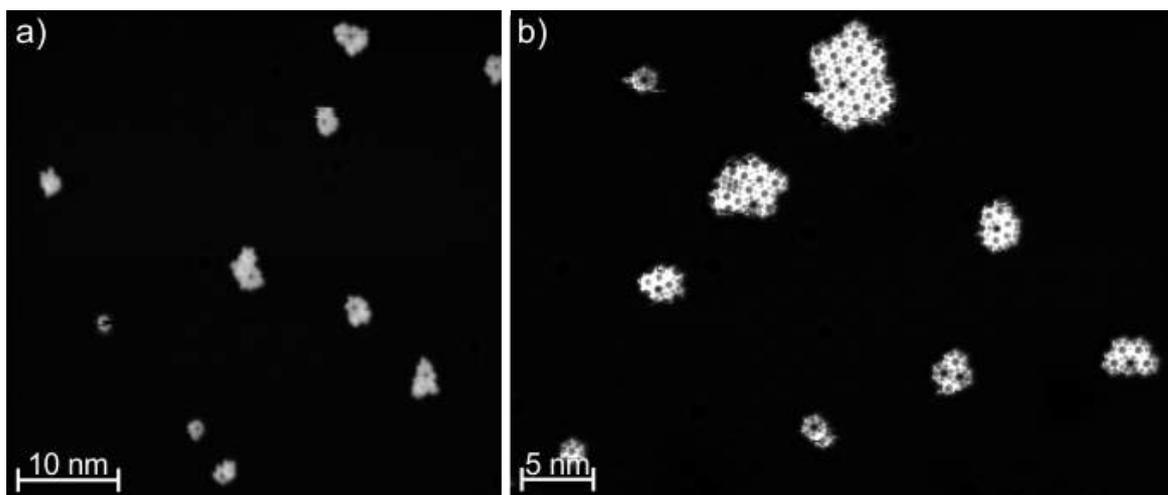


Abbildung 5.5.: CO_2 -Inseln im Submonolagenbereich bei zunehmender lokaler Bedeckung (modifizierte Spitze): (a) 4% ML ($I = 5 \text{ pA}$; $U = 50 \text{ mV}$) (b) 8% ML ($I = 5 \text{ pA}$; $U = 60 \text{ mV}$).

Skalierung der x-Achse ist für die jeweiligen Profile und RTM-Bilder identisch. Für jedes Höhenprofil ist die scheinbare Höhe und die Halbwertsbreite angegeben. Da die Insel 1 mit $(1,4 \pm 0,1) \text{ nm}$ die kleinste Breite hat, ist sie der kleinste Baustein zur Bildung größerer Inseln. Im Gegensatz zu $\text{Ag}(100)$ gibt es keine Zunahme der scheinbaren Höhe mit der Größe der Inseln. Sie bleibt bei etwa $(93 \pm 5) \text{ pm}$ bis $(100 \pm 5) \text{ pm}$ konstant.

Ab einer bestimmten Größe der Inseln ist eine stabile Abbildung möglich (Vergrößerung in Abb. 5.4 b). In der Mitte der Insel ist ein CO -Molekül umringt von sechs CO_2 -Molekülen. Außen besitzt die Insel vier CO_2 -Moleküle, die die Rotation verhindern. Demnach ist eine stabile Abbildung ab einer Inselgröße von zehn CO_2 -Molekülen möglich.

Bei einer höheren lokalen Bedeckung von 4% ML nehmen die Anzahl und die Größe der Inseln wie auf $\text{Ag}(100)$ zu (Abb. 5.5 a). Im Gegensatz zu den Inseln auf $\text{Ag}(100)$ betragen die Winkel an den Kanten der Inseln nur 120° oder 60° , jedoch niemals 90° . Bei 8% ML coexistieren kleinere Einzeldomänen- und größere Multidomänen-Inseln (Abb. 5.5 b).

Auf der hexagonalen $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche bestehen die Inseln hauptsächlich aus Domänen mit zwei unterschiedlichen hexagonalen Überstrukturen (Abb. 5.6 a und b). Eine der Überstrukturen ist nahezu identisch mit der quasi-hexagonalen Überstruktur auf $\text{Ag}(100)$ (markiert in grün in Abb. 5.6 a und c). Ihre $c(3,2 \times 3,2)R0^\circ$ -Einheitszelle enthält vier Moleküle. Der Gitterparameter ist mit $(0,82 \pm 0,02) \text{ nm}$ doppelt so groß wie der intermolekulare Abstand. Dieser ergibt sich mit $(0,41 \pm 0,01) \text{ nm}$ aus dem Höhenprofil (Abb. 5.6 e). Für diese Überstruktur sind beide Gittervektoren parallel zu den Richtungen mit dichtester Packung orientiert, hier den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen von $\text{Cu}(111)$. Während auch in dieser Überstruktur ein Molekül

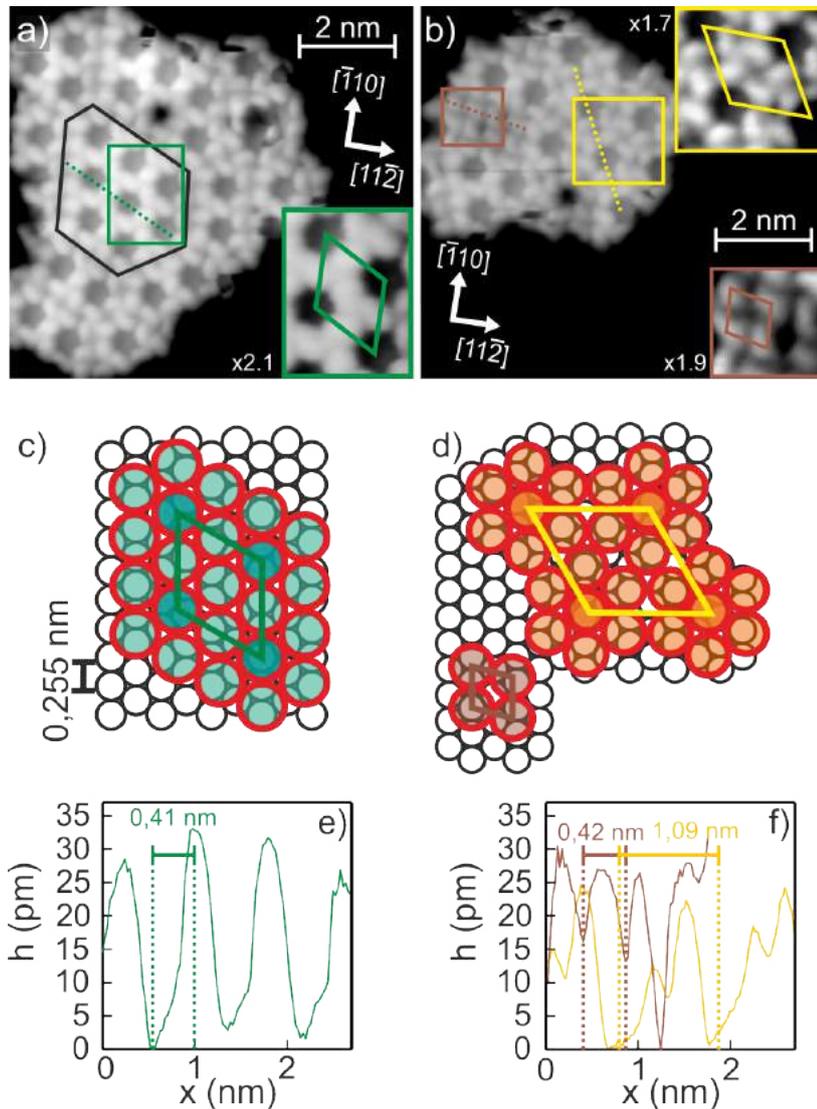


Abbildung 5.6.: Hochauflösendes RTM-Bild von CO_2 -Multidomänen-Inseln auf Cu(111) mit Einheitszellen bei zwei verschiedenen Orientierungen und verschiedener Symmetrie (modifizierte Spitze): (a) Erste Orientierung: Domänengrenze markiert in schwarz; Unterabbildung: Vergrößerung in den Bereich, der durch ein grünes Rechteck mit hexagonaler Symmetrie und seiner Einheitszelle (grün) markiert ist (b) Zweite Orientierung: Unterabbildung oben rechts: Vergrößerung in den Bereich, der durch ein gelbes Rechteck mit hexagonaler Symmetrie und seiner Einheitszelle (gelb) markiert ist; Unterabbildung unten rechts: Vergrößerung in den Bereich, der durch ein braunes Rechteck mit einer schiefwinkligen Einheitszelle (braun) markiert ist ($I = 6 \text{ pA}$; $U = 60 \text{ mV}$). (c,d) Strukturmodelle in derselben Farbkodierung wie die Einheitszellen in (a,b); offene Kreise: Ag, farbige Kreise: CO_2 . (e,f) Höhenprofile entlang der Linien in (a,b) in gleicher Farbkodierung mit angegebenen Gitterparametern.

pro Einheitszelle mit einer geringeren scheinbaren Höhe abgebildet wird als die umgebenden Moleküle, ist der Unterschied zwischen den beiden scheinbaren Höhen (87 ± 2) pm und (118 ± 2) pm über der Oberfläche mit (31 ± 3) pm doppelt so groß wie auf Ag(100). Da sich die Moleküle gleicher scheinbarer Höhe auf zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen befinden (vgl. Abb. 5.6 c, Molekül in der Mitte der Einheitszelle im Gegensatz zu Molekülen an ihren Rändern), wird dieser Unterschied wahrscheinlich wieder durch eine unterschiedliche Orientierung der CO₂-Moleküle verursacht. Die andere Überstruktur ist gegenüber den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen um 30° gedreht (markiert in gelb in oberer Vergrößerung in Abb. 5.6 b). Darüber hinaus ist ihre $c(4,3 \times 4,3)R30^\circ$ -Einheitszelle größer und enthält sieben Moleküle. Davon wird ein Molekül in der gleichen niedrigen und sechs Moleküle in der gleichen größeren scheinbaren Höhe abgebildet wie die Moleküle in der vorherigen hexagonalen Überstruktur. Folglich ist ihre Einheitszelle laut des Höhenprofils (gelb in Abb. 5.6 f) mit $(1,09 \pm 0,02)$ nm größer als die Einheitszelle der $c(3,2 \times 3,2)R0^\circ$ -Überstruktur. Trotzdem beträgt der intermolekulare Abstand wieder $(0,42 \pm 0,01)$ nm.

Schließlich existiert selten eine schiefwinkelige Einheitszelle. Sie besitzt einen Winkel von 75° und ein Molekül pro Einheitszelle (markiert in braun in unterer Unterabbildung in Abb. 1h).

Ihre Überstrukturmatrix ist $M_3 = \begin{pmatrix} 1,7 & 0 \\ -1,8 & 1,3 \end{pmatrix}$. Auch hier wird ein CO₂-CO₂-Abstand von $(0,42 \pm 0,01)$ nm gemessen (braun in Abb. 5.6 f).

5.1.3. Vergleich

Trotz der Unterschiede in Material und Symmetrie gibt es einige bemerkenswerte Ähnlichkeiten bei den auf Ag(100) und Cu(111) gewachsenen CO₂-Inseln: Erstens nukleieren CO₂-Inseln selbst bei 21 K nur heterogen an Defekten, was auf eine hohe Mobilität der CO₂-Moleküle und möglicherweise kleiner Inseln hinweist. Zweitens bestehen größere Inseln aus Domänen mit unterschiedlichen Symmetrien. Das lässt auf kinetisch limitierte Strukturen schließen. Drittens existiert trotz der unterschiedlichen Oberflächensymmetrie auf beiden Oberflächen eine hexagonale Überstruktur mit genau der gleichen Einheitszelle. Darüber hinaus unterscheidet sich der Winkel der seltenen schiefwinkligen Einheitszelle nur geringfügig. Dieser Winkel beträgt 80° auf Ag(100) bzw. 75° auf Cu(111). Innerhalb der RTM-Unsicherheit von $\pm 4^\circ$ kann dies als gleich interpretiert werden. Daher wird diese Struktur vermutlich nicht von der Oberflächensymmetrie beeinflusst. Viertens sind alle Strukturen parallel zu Oberflächenrichtungen hoher Symmetrie orientiert. Die drei hexagonalen Strukturen orientieren sich an zwei und die schiefwinkligen Einheitszellen an einer Oberflächenrichtung. Fünftens ist der intermolekulare Abstand in allen Überstrukturen bei $(0,42 \pm 0,02)$ nm innerhalb des Fehlers

identisch. Das bedeutet, dass die wesentliche Antriebskraft für die Bildung von Überstrukturen die Optimierung des intermolekularen Abstands ist. Für die meisten Strukturen ist ein kommensurates Übergitter nicht möglich. Nur auf $\text{Ag}(100)$, wo der bevorzugte Abstand nahe dem $\sqrt{2}$ -Abstand auf der Oberfläche ist, ist die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül stark genug, um eine quadratische Symmetrie zu erzwingen.

Es gibt jedoch auch Unterschiede. Im Gegensatz zu $\text{Ag}(100)$, wo eine quadratische Überstruktur mit einer geringen Fehlanpassung von 2,7% vorliegt, sind die Domänen auf $\text{Cu}(111)$ klein und bestehen nur aus wenigen Einheitszellen (siehe Domäne markiert in Abb. 5.6 a). Dies weist auf eine oberflächeninduzierte Verspannung aufgrund von Gitterfehlanpassungen hin. Tatsächlich beträgt die Fehlanpassung der $c(3,2 \times 3,2)\text{R}0^\circ$ -Überstruktur mit den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen von $\text{Cu}(111)$ 7.2%, und für die $c(4,3 \times 4,3)\text{R}30^\circ$ -Überstruktur in $\langle 112 \rangle$ -Richtungen beträgt sie sogar 17%. Diese Verspannungen werden mit Hilfe der Domänengrenze zwischen den beiden Strukturen gelöst.

5.2. CO_2 -Monolagen auf $\text{Ag}(100)$ und $\text{Cu}(111)$

Die Koexistenz von Domänen unterschiedlicher Symmetrie deutet auf kinetisch limitierte Strukturen hin. Zur Untersuchung der thermodynamisch bevorzugten Strukturen wird die CO_2 -Monolage analysiert, die bei etwa der doppelten Temperatur gewachsen wurde. Die untersuchten Monolagen auf $\text{Ag}(100)$ und $\text{Cu}(111)$ sind jeweils größer als 2000 nm^2 und 330 nm^2 . Daher werden die Strukturen innerhalb dieser Lage genau vor der Nukleation der zweiten Lage als Monolagenstrukturen bezeichnet.

5.2.1. CO_2 -Monolage auf $\text{Ag}(100)$

Bei einer Monolagenbedeckung auf $\text{Ag}(100)$ dienen neben CO -Molekülen auch Stufenkanten als weitere Defekte, an denen CO_2 adsorbieren kann (Abb. 5.7 a). Beginnend an den Stufenkanten adsorbiert CO_2 großflächig und bildet Monolagen. Die Form der Monolage wird durch 90° -Winkel zwischen ihren Kanten definiert. Auf der Monolage befinden sich einige Erhöhungen, die CO_2 -Molekülen zugewiesen werden (z.B. markiert mit einem Kreis in Abb. 5.7 a). Sie werden als Folge der Wechselwirkung mit der Spitze nicht stabil abgebildet. Dies weist auf eine noch höhere Mobilität der CO_2 -Moleküle auf der Monolage im Vergleich zu der auf dem Substrat hin. Deswegen wird das Wachstum der Monolage gegenüber einer Entstehung der zweiten Lage bevorzugt.

Die Monolage besitzt eine größere Homogenität als die Inseln bei tiefen Temperaturen. Auf

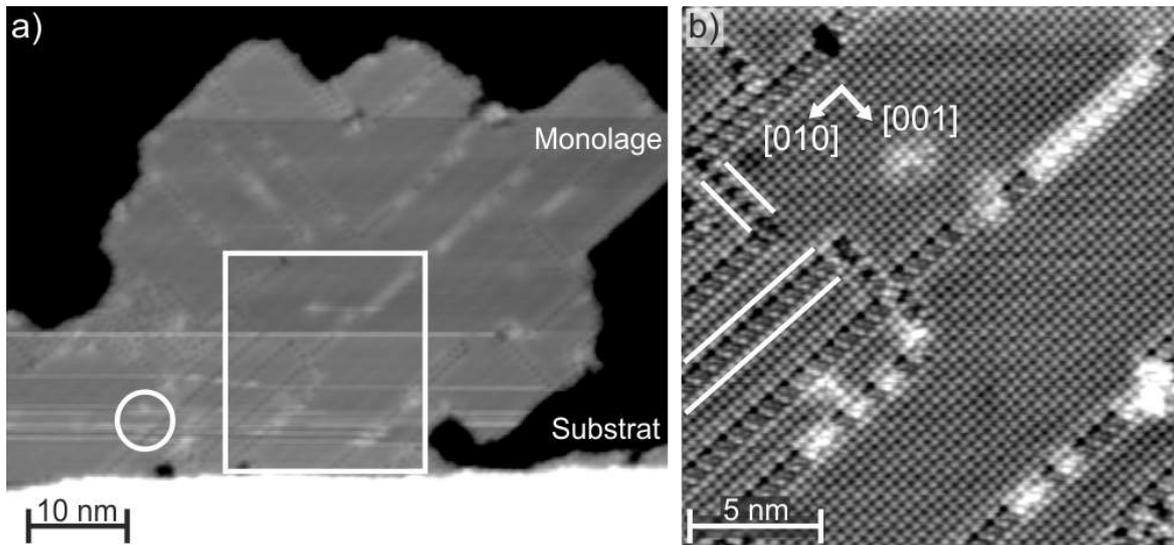


Abbildung 5.7.: CO₂-Monolage auf Ag(100): (a) Übersichtsbild: ein Kreis markiert einen Bereich, an dem die Spitze mit CO₂-Molekülen auf der Monolage wechselwirkt ($I = 9 \text{ pA}$; $U = 80 \text{ mV}$). (b) Vergrößerung des in (a) mit einem Rechteck markierten Bereiches mit Monolagenstrukturen (modifizierte Spitze). Linien markieren einige Liniendefekte ($I = 200 \text{ pA}$; $U = 50 \text{ mV}$).

Ag(100) besteht sie hauptsächlich aus Domänen mit quadratischer Symmetrie (Bereich markiert mit einem Rechteck in Abb. 5.7 a vergrößert in Abb. 5.7 b). Die quadratischen Domänen sind durch zufällig verteilte Liniendefekte getrennt. Sie folgen den beiden $\langle 001 \rangle$ -Richtungen von Ag(100) (markiert in Abb. 5.7 b). Ihre Einheitszelle (markiert in rosa in Abb. 5.8 a) ist identisch mit der quadratischen Einheitszelle, die für die Inseln auf Ag(100) diskutiert wurde (vgl. Abb. 5.3). Laut des Höhenprofils ist auch der intermolekulare Abstand in der quadratischen Struktur wieder $(0,41 \pm 0,01) \text{ nm}$ (Abb. 5.8 b).

Die Größe der Domänen ist im Vergleich zu den Inseln bei tiefen Temperaturen groß genug, um ihre Symmetrie und Struktur in einem FT-Bild zu analysieren (Abb. 5.8 d). Die Hauptmaxima ergeben sich aus den Bereichen mit quadratischer Einheitszelle (verbunden durch ein rosa Quadrat in Abb. 5.8 d). Darüber hinaus gibt es Maxima halbzahliger Ordnung, die in $\langle 001 \rangle$ -Richtungen verbreitert sind (gestrichelte Linien in Abb. 5.8 d). Eine solche Verbreiterung der Maxima im reziproken Raum wird durch sogenannte „Antiphasen-Domänengrenzen“ verursacht, die auch andere Bedingungen der Phasenverschiebung beinhalten [89]. Antiphasen-Domänengrenzen weisen eine eindimensionale Struktur mit langreichweitiger Ordnung auf und trennen Domänen mit identischer Symmetrie [90, 91]. Eine Phasenverschiebung senkrecht zu den Grenzen ergibt sich aus einem anderen intermolekularen Abstand innerhalb der Domänengrenzen als in den Domänen. Tatsächlich können die

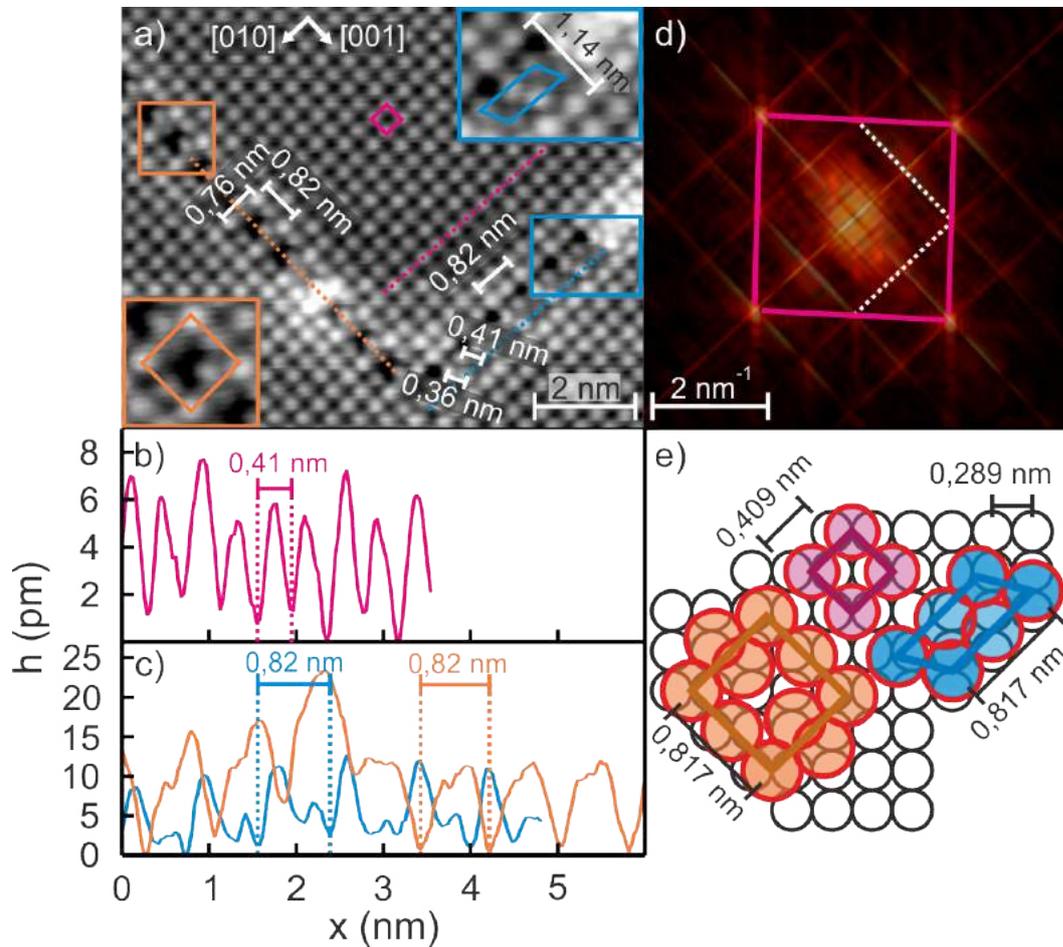


Abbildung 5.8.: CO_2 -Monolage auf $\text{Ag}(100)$ im Detail: (a) Hochauflösendes Bild mit Einheitszellen der Domänengrenze (modifizierte Spitze): quadratisch (pink), hexagonal (blau) und rechteckig (orange) mit Gitterparametern; Unterabbildungen: Vergrößerung der hexagonalen (rechts: blau umrahmten) und rechteckigen (links: orange umrahmten) Struktur mit Einheitszellen ($I = 200 \text{ pA}$; $U = 50 \text{ mV}$). (b,c) Höhenprofile entlang der Linien in (a) in gleicher Farbkodierung mit angegebenen Gitterparametern. (d) FT-Bild von (a) mit reziproken Einheitszellen markiert in rosa, gestrichelte Linien markieren verbreiterte Maxima. (e) Strukturmodell in derselben Farbkodierung wie die Einheitszellen in (a) mit einigen berechneten Gitterkonstanten; offene Kreise: Ag , farbige Kreise: CO_2 .

Liniendefekte hier als solche Antiphasen-Domänengrenzen charakterisiert werden (Abb. 5.7 b und vergrößert in 5.8 a). Überraschenderweise unterscheiden sich ihre Breite und Struktur entlang der beiden senkrechten $\langle 001 \rangle$ -Richtungen für die CO₂-Monolage. Die Breite der Domänengrenze in einer der Richtungen, hier der [001]-Richtung, beträgt $(0,76 \pm 0,02)$ nm und $(1,14 \pm 0,02)$ nm in der [010]-Richtung. Diese Abstände sind um 7% kleiner als der doppelte bzw. dreifache intermolekulare Abstand in den quadratischen Domänen. Dieser Unterschied führt zu der Phasenverschiebung. Die Domänengrenzen kompensieren wahrscheinlich die oben diskutierte Verspannung zwischen dem Substrat und der Adsorbatlage.

Die Struktur der Domänengrenze in [001]-Richtung ist mit vier Molekülen pro Einheitszelle rechteckig (orange markiert und in linker Unterabbildung von Abb. 5.8 a vergrößert, Modell in Abb. 5.8 e). Eine Raute wird durch die Moleküle in der Einheitszelle gebildet. Diese Moleküle werden mit unterschiedlichen scheinbaren Höhen abgebildet. Ein Gittervektor, der parallel zur Domänengrenze verläuft, ist laut des Höhenprofils (orange in Abb. 5.8 c) mit einer Länge von $(0,82 \pm 0,02)$ nm doppelt so lang wie der intermolekulare Abstand. Der andere Gittervektor ist um 7% kürzer. Die entsprechende Überstruktur ist $c(2\sqrt{2} \times 2,6)R45^\circ$. Die Struktur der Domänengrenze in [010]-Richtung ist mit zwei Molekülen pro Einheitszelle hexagonal (blau markiert und in rechter Unterabbildung von Abb. 5.8 a vergrößert, Modell in Abb. 5.8 e). Ein Gittervektor der Einheitszelle, der parallel zur Domänengrenze verläuft, besitzt laut Höhenprofil ebenfalls eine Länge von $(0,82 \pm 0,02)$ nm (blau in Abb. 5.8 c). Der andere Gittervektor beträgt $(0,41 \pm 0,01)$ nm. Da diese Überstruktur nicht rechteckig ist, wird sie mit einer Matrixnotation beschrieben: $M_4 = \begin{pmatrix} 0,3 & -1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$. Eines der Moleküle wird mit einer scheinbaren Höhe von (74 ± 1) pm abgebildet, während das andere mit (79 ± 1) pm nur etwas höher ist. Wie für die Inseln bei tiefen Temperaturen hängt der Unterschied in den scheinbaren Höhen nicht mit verschiedenen Adsorptionsplätzen zusammen (vgl. Abb. 5.8 e). Während der Abstand zwischen zwei Molekülen mit geringerer scheinbarer Höhe mit $(0,41 \pm 0,01)$ nm wieder im Bereich der intermolekularen Abstände liegt, ist der Abstand zwischen Molekülen bei größerer scheinbarer Höhe mit $(0,36 \pm 0,01)$ nm erheblich kleiner als die Abstände in einem CO₂-Kristall [87]. Da ein Abstand von nur 0,36 nm zwischen zwei CO₂-Molekülen aufgrund der Pauli-Abstoßung unwahrscheinlich ist, deutet ein geringerer Abstand in der Ebene auf Moleküle in unterschiedlichen Adsorptionshöhen über der Oberflächenebene hin. Mit diesen Höhen wird wahrscheinlich der intermolekulare Abstand ermöglicht.

5.2.2. CO_2 -Monolage auf Cu(111)

Ähnlich wie auf Ag(100) dienen auch auf Cu(111) Stufenkanten als weitere Defekte, an denen CO_2 bei einer höheren Bedeckung adsorbiert und Monolagen bildet (Abb. 5.9 a). Die Winkel zwischen den Kanten der Monolage erscheinen beliebig. Folglich besitzt die Struktur eine kurzreichweitige Ordnung.

Im Gegensatz zu der Monolage mit langreichweitiger Ordnung auf Ag(100), besitzt die Überstruktur der Monolage auf Cu(111) eine kurzreichweitige Ordnung (Abb. 5.9 b). Wie die Inseln bei tiefen Temperaturen besteht sie aus hexagonalen Strukturen (markiert in grün und gelb in Abb. 5.9 b), deren Moleküle mit unterschiedlichen scheinbaren Höhen abgebildet werden. Auch diese Monolagenstruktur wird in einem FT-Bild analysiert (Abb. 5.9 c). Die Hauptmaxima gehören zu zwei hexagonalen Symmetrien (reziproke Einheitszellen markiert in grün und gelb in Abb. 5.9 c). Eine Überstruktur ist mit einem Gittervektor von $(0,82 \pm 0,02)$ nm parallel zu den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und eine andere ist mit einem Gittervektor von $(1,09 \pm 0,02)$ nm 30° relativ zu den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen gedreht. Beide Einheitszellen sind identisch mit den Einheitszellen der hexagonalen Symmetrien für die Inseln bei tiefen Temperaturen (vgl. Abb. 5.6 a-d). Die hexagonalen Domänen sind klein und bestehen nur aus wenigen Einheitszellen. Ihre Verteilung ist zufällig. Dies führt zu einer Lage mit kurzreichweitiger Ordnung.

Das FT-Bild enthält einen Kreis mit Radius $(0,49 \pm 0,03)$ nm⁻¹ im reziproken Raum (in Abb. 5.9 c blau markiert), der im Realraum $(2,0 \pm 0,2)$ nm entspricht. Wenn nur der Kreis aus dem FT-Bild zurück in den Realraum transformiert wird, zeigt das Bild hauptsächlich stehende Wellen (Abb. 5.9 d). Ähnliche Wellen bei diesen Wellenlängen wurden auf Cu(111) als an einzelnen Molekülen gestreute Elektronen des Oberflächenzustandes identifiziert [92]. Abb. 5.9 d zeigt also die gestreuten Elektronen in der Grenzfläche zwischen Cu(111) und der Monolage. Es ist zu beachten, dass diese Oberflächenzustände leichter zu erkennen sind, wenn eine Metallspitze verwendet wird (Abb. 5.9 a). Sie sind jedoch weniger ausgeprägt als in Abb. 5.9 d.

Wie auf Ag(100) befinden sich auf der Monolage Erhöhungen, die nicht stabil abgebildet werden (Abb. 5.10 a). Dies weist wieder auf eine noch höhere Mobilität der CO_2 -Moleküle auf der Monolage im Vergleich zu der auf dem Substrat hin. Deswegen wird auch hier das Wachstum der Monolage gegenüber einer Entstehung der zweiten Lage bevorzugt.

Zudem wird in einem RTM-Bild mit kleinerem Maßstab eine schiefwinkelige Einheitszelle identifiziert (markiert in braun in Abb. 5.10 c). Ihr Winkel von 75° liegt im Bereich des Winkels der schiefwinkligen Einheitszelle der Inseln bei tiefen Temperaturen (Abb. 5.6 c). Die schiefwinkelige Einheitszelle hier wird im RTM-Bild als Domänengrenze zwischen hexa-

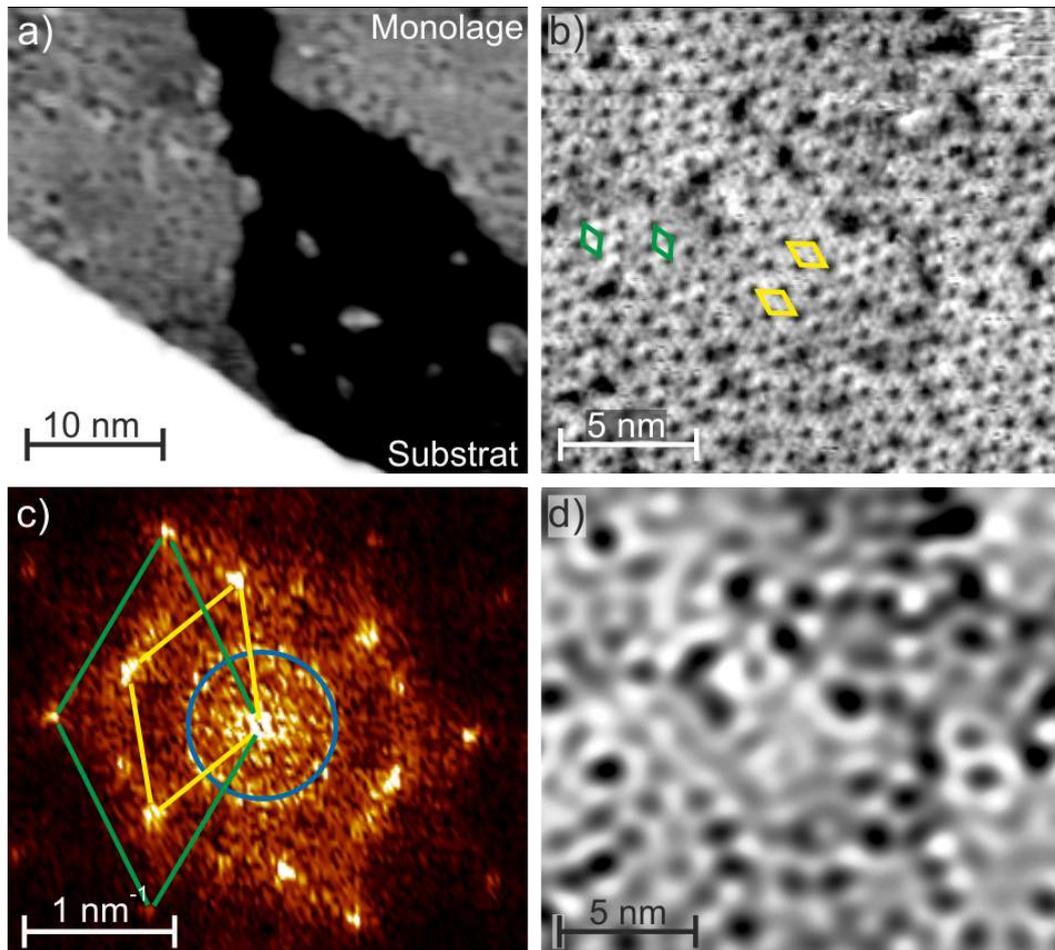


Abbildung 5.9.: CO_2 -Monolage auf $\text{Cu}(111)$: (a) Übersichtsbild der Monolage und des Substrats (b) Vergrößerte Aufnahme mit zwei Überstrukturen hexagonaler Symmetrie und ihren Einheitszellen (grün und gelb) (modifizierte Spitze); für die Modelle dieser Überstrukturen siehe Abb. 5.6 c, d ($I = 20 \text{ pA}$; $U = 60 \text{ mV}$). (c) FT-Bild von (b): mit reziproken Einheitszellen in derselben Farbkodierung wie die realen Einheitszellen in (b); für den blauen Kreis siehe Text. (d) Rücktransformation des Kreises aus (c) in den Realraum.

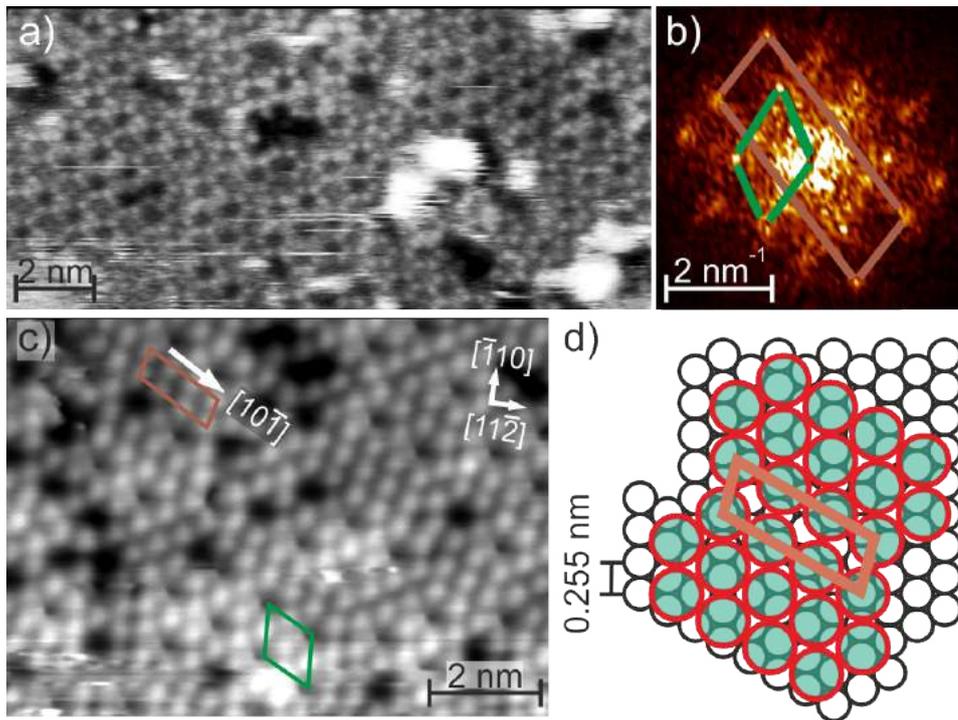


Abbildung 5.10.: HOCHAUFGELOSTE CO₂-MONOLAGE AUF Cu(111): (a) ÜBERSICHTSBILD MIT TEILWEISER BEDECKUNG IN DER ZWEITEN LAGE (MODIFIZIERTE SPITZE) ($I = 6 \text{ pA}$; $U = 150 \text{ mV}$). (b) FT-BILD VON (c) MIT REZIPROKEN EINHEITZELLEINEN IN DERSELBEN FARBCODIERUNG WIE REALE EINHEITZELLEINEN. (c) HOCHAUFLÖSUNGS-BILD MIT HEXAGONALEN (GRÜN) UND SCHIEFWINKELIGEN (BRAUN) EINHEITZELLEINEN (MODIFIZIERTE SPITZE) ($I = 15 \text{ pA}$; $U = 90 \text{ mV}$). (d) STRUKTURMODELL MIT DERSELBEN FARBCODIERUNG WIE DIE EINHEITZELLEINEN IN (b); OFFENE KREISE: Cu, FARBIGE KREISE: CO₂.

gonalen Domänen identifiziert und enthält drei Moleküle (markiert in braun in Abb. 5.10 b, vgl. Modell in Abb. 5.10 d). Ein Gittervektor der Einheitszelle ist parallel zu den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Seine Länge von $(1,26 \pm 0,02) \text{ nm}$ entspricht dem dreifachen intermolekularen Abstand. Der andere Gittervektor ist gegenüber den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen um 15° gedreht. Seine Länge von $(0,42 \pm 0,01) \text{ nm}$ ist wieder identisch mit dem intermolekularen Abstand. Die Überstrukturmatrix ist $M_5 = \begin{pmatrix} 1,1 & 0,7 \\ -4,8 & 4,2 \end{pmatrix}$.

5.2.3. Vergleich

Während die Größe der Domänen mit langreichweitiger Ordnung in den CO₂-Monolagen auf Ag(100) im Vergleich zu den Inseln bei tiefen Temperaturen zunimmt, ändern sich diese auf Cu(111) kaum. Vermutlich resultiert das aus der unterschiedlichen Gitterfehlانpassung, die

in Kapitel 5.1.3 diskutiert wurde. Die quadratische Einheitszelle auf Ag(100) kann großflächige Bedeckungen mit zufälligen Antiphasen-Domänengrenzen bilden. Im Gegensatz dazu kann die viel größere Verspannung durch die erheblich größere Gitterfehlانpassung auf Cu(111) nur durch die Koexistenz von zwei Überstrukturen ausgeglichen werden. Diese Koexistenz von zwei hexagonalen Überstrukturen verhindert selbst bei der höheren Präparationsstemperatur eine langreichweitige Ordnung. Auf beiden Oberflächen und in allen Überstrukturen, ist der intermolekulare CO₂-Abstand ($0,42 \pm 0,02$) nm. Der Unterschied in der Ordnung ergibt sich daraus, dass der intermolekulare CO₂-Abstand mit dem Abstand der Ag-Atome in der (100)-Oberfläche korreliert. Dies bestätigt, dass die treibende Kraft für die Bildung von Überstrukturen die Abstandsoptimierung ist.

5.3. CO₂-Multilagen auf Ag(100) und Cu(111)

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass bei höherer Temperatur die Symmetrie der Monolagen durch die Substratsymmetrie beeinflusst wird. Als nächstes wird untersucht, in wieweit dieser Einfluss des Substrats in nachfolgende Lagen hineinreicht. Die treibende Kraft für die Adsorption der Multilagen ist Kondensation, da die Nukleation der zweiten und dritten Lage erst unmittelbar vor dem Abschluss der ersten Monolage einsetzt.

5.3.1. CO₂-Multilagen auf Ag(100)

Auf Ag(100) wächst bei weiterer Deposition von CO₂ eine zweite und dritte Lage auf der Monolage. Die Inseln der zweiten Lage bestehen hauptsächlich aus geraden Kanten in 90°-Winkeln (Abb. 5.11). Hier werden im Gegensatz zur Monolage ausschließlich Stufenkanten als Defekte bevorzugt, an denen die zweite Lage adsorbieren kann (Abb. 5.11 a). Diese zweite Lage besteht aus einer Vielzahl von Strukturen mit rechteckiger oder quadratischer Symmetrie. Davon sind einige in Abb. 5.12 dargestellt. Verschiedene Überstrukturen sind durch Domänengrenzen getrennt (markiert durch gestrichelte Linien in Abb. 5.12 a). In der dritten Lage existiert zusätzlich zu den Strukturen aus der zweiten Lage (unterer Bereich in Abb. 5.11 a) auch eine hexagonale Symmetrie (oberer Bereich in Abb. 5.11 a und b).

Drei sehr ähnliche Überstrukturen A, B und C werden hier diskutiert. Die Überstrukturen in Bezug auf die Ag(100)-Oberfläche sind: $(2 \times 2)R0^\circ$ für A, $(1,7 \times 2,3)R6^\circ$ für B und $(1,8 \times 2,1)R0^\circ$ für C (vergrößert, modelliert und markiert in türkis, braun und grün umrahmter Unterabbildung in Abb. 5.12 a). Die Maße der Einheitszellen betragen laut den Höhenprofilen jeweils $(0,58 \pm 0,02)$ nm \times $(0,58 \pm 0,02)$ nm, $(0,66 \pm 0,02)$ nm \times $(0,49 \pm$

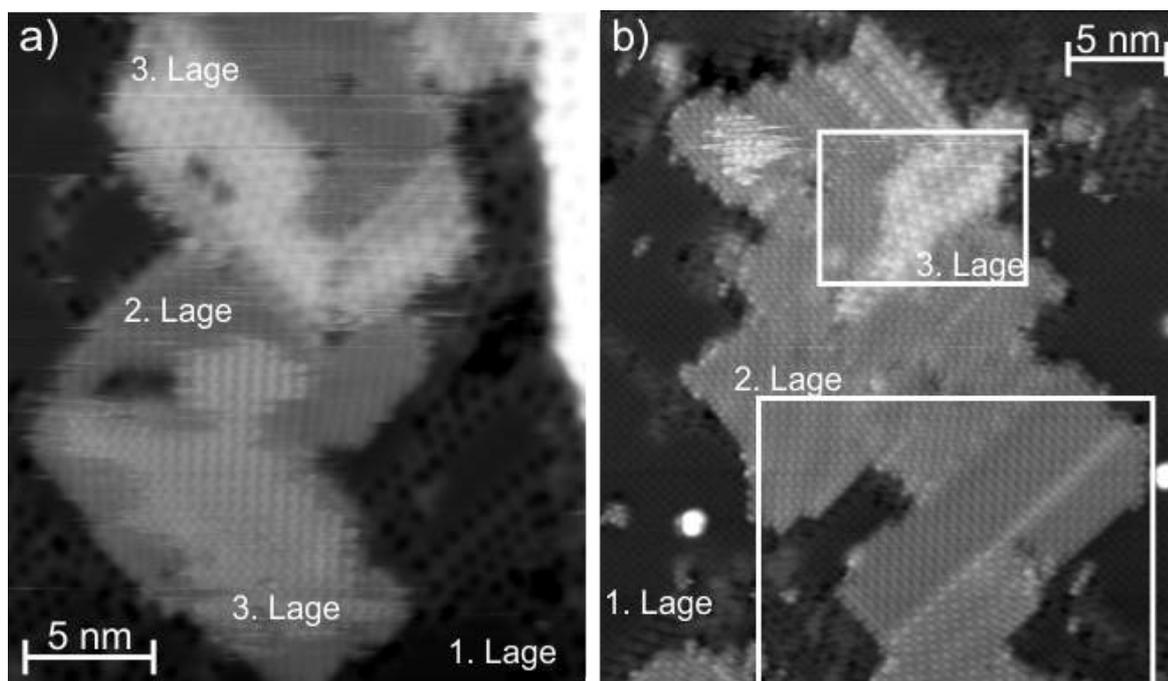


Abbildung 5.11.: Übersichtsbild der zweiten und dritten Lage von CO_2 auf $\text{Ag}(100)$ mit (a) metallischer ($I = 10 \text{ pA}$; $U = 400 \text{ mV}$) und (b) modifizierter Spitze ($I = 6,5 \text{ pA}$; $U = 400 \text{ mV}$). Die mit einem Rechteck markierten Bereiche sind in Abb. 5.12 a und f vergrößert dargestellt.

$0,02 \text{ nm}$ und $(0,62 \pm 0,02) \text{ nm} \times (0,52 \pm 0,02) \text{ nm}$ (Abb. 5.12 b-d). Somit sind ihre Flächen bei $0,34 \text{ nm}^2$, $0,32 \text{ nm}^2$ und $0,32 \text{ nm}^2$ nahezu gleich. Es ist zu beachten, dass Überstruktur C in unterschiedlichen Orientierungen existiert, z.B. um 6° gegeneinander gedreht (dargestellt durch grüne Pfeile in Abb. 5.12 a). Alle Überstrukturen enthalten zwei Moleküle pro Einheitszelle. Im Gegensatz zu den quadratischen Überstrukturen in der ersten Lage ist das zweite Molekül in den Einheitszellen dieser drei Strukturen mit einem Abstand von $(0,32 \pm 0,03) \text{ nm}$ zu seinem nächsten und $(0,42 \pm 0,03) \text{ nm}$ zu seinem entferntesten Nachbar deutlich aus der Mitte verschoben. Wie in Kapitel 5.2.1 diskutiert, weist der kürzere Abstand auf Moleküle hin, die sich in unterschiedlichen Adsorptionshöhen über der Oberflächenebene befinden.

Es ist zu beachten, dass das nicht-zentrierte Molekül in der Domäne B und einer Domäne mit dem Namen A^* (markiert in gelb in Abb. 5.12 a), die dieselben Gittervektoren wie Domäne A besitzt, an derselben Stelle entweder gut (Abb. 5.12 e), weniger gut (Überstruktur B in Abb. 5.12 a) oder gar nicht abgebildet wird (Überstruktur A^* in Abb. 5.12 e). Eine mögliche Erklärung für diese unterschiedliche Abbildung ist, dass dieses Molekül aufgrund einer größeren Adsorptionshöhe schwächer gebunden ist als die anderen Moleküle der Einheitszelle.

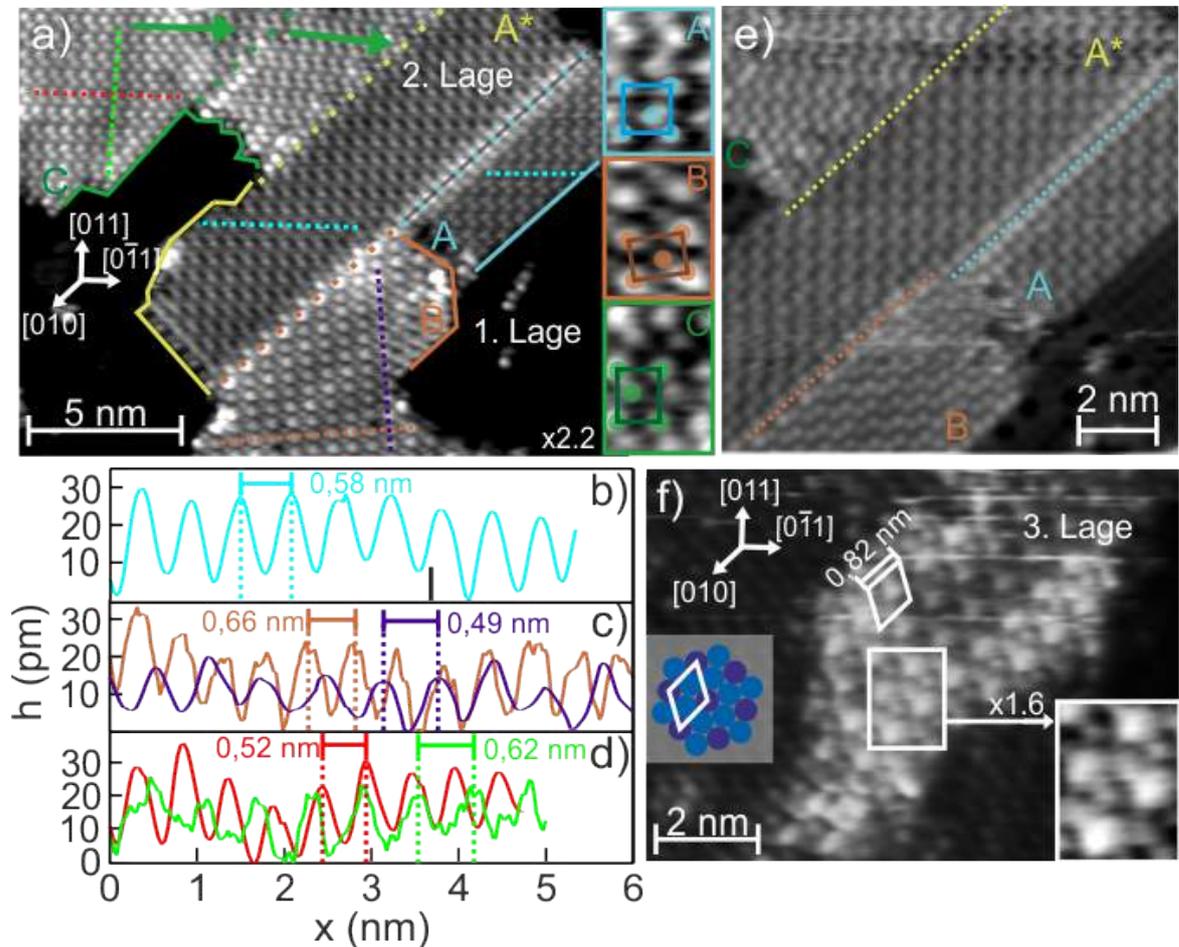


Abbildung 5.12.: Strukturen in der zweiten und dritten Lage CO₂ auf Ag(100) (modifizierte Spitze): (a) Vergrößerung des Bereiches der zweiten Lage markiert in Abb. 5.11 b mit vier Strukturen: A (türkis), A* (gelb), B (braun) und C (grün), Domänengrenzen sind mit gestrichelten Linien markiert; Unterabbildung rechts: Vergrößerung der drei Strukturen sowie Modell und Einheitszelle in derselben Farbe ($I = 6,5 \text{ pA}$; $U = 400 \text{ mV}$). (b-d) Höhenprofile entlang der gestrichelten Linien in (a) in gleicher Farbkodierung mit angegebenen Gitterparametern. (e) Die vier Strukturen aus (a) unterschiedlich abgebildet ($I = 7 \text{ pA}$; $U = 400 \text{ mV}$) (f) Vergrößerung der Strukturen in der dritten Lage, die in Abb. 5.11 b markiert sind, mit hexagonaler Symmetrie sowie deren Einheitszelle (weiß) und Gitterparameter; Unterabbildung rechts: Vergrößerung des Bereiches markiert mit einem Rechteck, links: Strukturmodell für die hexagonale Symmetrie und ihre Einheitszelle (weiß). Unterschiedlich gefärbte Kreise repräsentieren unterschiedlich abgebildete CO₂-Moleküle.

Allen Überstrukturen ist gemeinsam, dass die Länge der Diagonalen ihrer Einheitszellen mit $(0,82 \pm 0,02)$ nm doppelt so groß ist wie der intermolekulare Abstand in der Monolage. Die Diagonalen der Einheitszellen der Überstrukturen A und B verlaufen parallel zu den $\langle 010 \rangle$ -Richtungen von Ag(100). Das führt im Falle der Überstruktur B aufgrund ihrer rechteckigen Symmetrie zu einer leichten Drehung gegenüber den $\langle 011 \rangle$ -Richtungen. Die Überstruktur B bildet also nur in $\langle 010 \rangle$ -Richtungen ein kommensurates Übergitter.

Für die Überstruktur A sind die beiden Gittervektoren parallel zu den $\langle 011 \rangle$ -Richtungen von Ag(100) orientiert. Ihre Länge ist nahezu doppelt so groß wie der Atomabstand von Ag(100). Deswegen ist A die einzige Überstruktur in der zweiten Lage, die ein zweidimensionales kommensurates Übergitter bildet. Dies ist wahrscheinlich der Grund für ihre im Vergleich zu den Überstrukturen B und C um (10 ± 5) pm geringere scheinbare Höhe. Ein kommensurates Übergitter ist ein Zeichen für eine starke Wechselwirkung zwischen zwei Lagen, die zu einem kürzeren Abstand zwischen den Lagen führt, was in einer geringeren scheinbaren Höhe im Bild resultiert.

Die rechteckigen Überstrukturen weisen darauf hin, dass trotz des gezeigten Einflusses auf Überstruktur A, das Substrat einen geringeren Einfluss auf die Symmetrie in der zweiten als in der ersten Lage besitzt. Die Kombination von Domänen mit rechteckiger und quadratischer Symmetrie führt zu einer Lage mit kurzreichweitiger Ordnung ähnlich zu der Monolage auf Cu(111).

Die für die zweite Lage beschriebenen Überstrukturen existieren auch in der dritten Lage. Hier lässt sich die Überstruktur A in der dritten Lage in Abb. 5.11 a wiederfinden. Zusätzlich zeigt eine Überstruktur mit hexagonaler Symmetrie, dass der Einfluss des Substrats auf die Symmetrie in der dritten Lage noch weiter abnimmt (oberer Bereich in Abb. 5.11 b, vergrößert in Abb. 5.12 f mit Einheitszelle markiert in weiß). Die hexagonale Überstruktur in der dritten Lage bildet entweder ein kommensurates Übergitter entlang der $\langle 010 \rangle$ -Richtungen von Ag(100) (Abb. 5.12 f) oder ist um 20° gegenüber diesen Richtungen gedreht (Abb. 5.11 a). Die Existenz von mindestens zwei Orientierungen für die hexagonale Überstruktur ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der Einfluss des Substrats abnimmt. Die Maße der Einheitszelle sind mit einer Länge von $(0,82 \pm 0,02)$ nm mit denen der Einheitszelle mit hexagonaler Symmetrie der Inseln bei tiefen Temperaturen auf Ag(100) und der kleineren hexagonalen Überstruktur auf Cu(111) identisch. Anstelle von vier gibt es jedoch nur drei Moleküle pro Einheitszelle. Folglich ist der intermolekulare Abstand mit $(0,47 \pm 0,02)$ nm größer als bei den beiden anderen Überstrukturen. Darüber hinaus werden die drei Moleküle mit einer modifizierten Spitze in zwei unterschiedlichen scheinbaren Höhen relativ zur CO_2 -Monolage abgebildet. Der Unterschied in der scheinbaren Höhe, (125 ± 4) pm für das eine und (107 ± 4) pm für die beiden anderen Moleküle (vergrößert in rechter Unterabbil-

dung und Modell in linker Unterabbildung in Abb. 5.12 f), entspricht dem Unterschied, der für die quasi-hexagonale Struktur der Inseln bei tiefen Temperaturen auf Ag(100) diskutiert wurde. Wenn mit einer metallischen Spitze gerastert wird, erscheinen die drei Moleküle als eine Erhöhung (Abb. 5.11 a). Diese besondere Abbildungscharakteristik deutet wieder eher auf unterschiedliche Orientierungen der Moleküle in der Einheitszelle als auf unterschiedliche Adsorptionsplätze hin.

5.3.2. CO₂-Multilagen auf Cu(111)

Auf Cu(111) wächst interessanterweise bereits auf der Monolage mit kurzreichweitiger Ordnung eine Struktur mit ähnlicher langreichweitiger Ordnung in der zweiten Lage (Abb. 5.13 a). Winkel von 120° werden an den Kanten dieser Lage bevorzugt. Wie schon auf Ag(100) sind die Moleküle in der zweiten Lage so mobil, dass sie nur an Stufenkanten adsorbieren. Die langreichweitige Ordnung dieser zweiten Lage wird nur durch einige zufällige Defekte unterbrochen (Bereich markiert in Abb. 5.13 a vergrößert in Abb. 5.13 b). Bei niedriger Auflösung scheint die zweite Lage aus dreieckigen Erhöhungen zu bestehen (Unterabbildung in Abb. 5.13 b). Der Eindruck einer dreieckigen Erhöhung bei geringerer Auflösung resultiert daraus, dass die drei Moleküle innerhalb eines Dreiecks näher beieinander liegen als zu einem Molekül eines benachbarten Dreiecks. Dies wird mit einer modifizierten Spitze demonstriert (Abb. 5.13 c). Mit dieser modifizierten Spitze werden die Moleküle mit drei verschiedenen scheinbaren Höhen relativ zur Monolage abgebildet: (105 ± 2) pm, (82 ± 2) pm und (75 ± 2) pm (drei benachbarte Gruppen dreier Moleküle markiert mit blauen Dreiecken in Abb. 5.13 c). Der intermolekulare Abstand zwischen den Molekülen eines Dreiecks ist mit $(0,43 \pm 0,02)$ nm etwa 10% kleiner als zwischen den Molekülen in der hexagonalen Überstruktur der dritten Lage auf Ag(100). Er entspricht aber wieder dem bevorzugten CO₂-Abstand. Die zugehörige Einheitszelle (markiert in schwarz in Abb. 5.13 c, siehe Modell in Abb. 5.13 d) hat mit $(0,82 \pm 0,02)$ nm die gleichen Maße wie die $c(3, 2 \times 3, 2)R0^\circ$ -Überstruktur auf Cu(111) und die Einheitszelle für die hexagonale Symmetrie in der dritten Lage auf Ag(100). Die Gittervektoren der Einheitszelle verlaufen parallel zu den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen von Cu(111) so wie die $c(3, 2 \times 3, 2)R0^\circ$ -Einheitszelle für die Inseln bei tiefen Temperaturen. Ihre Orientierung wird daher immer noch vom Substrat beeinflusst. Die Abbildung der Moleküle in unterschiedlichen scheinbaren Höhen weist darauf hin, dass die Moleküle unterschiedlich orientiert sind. Unterschiedliche Adsorptionsplätze können ausgeschlossen werden, da die Monolage keine langreichweitige Ordnung aufweist.

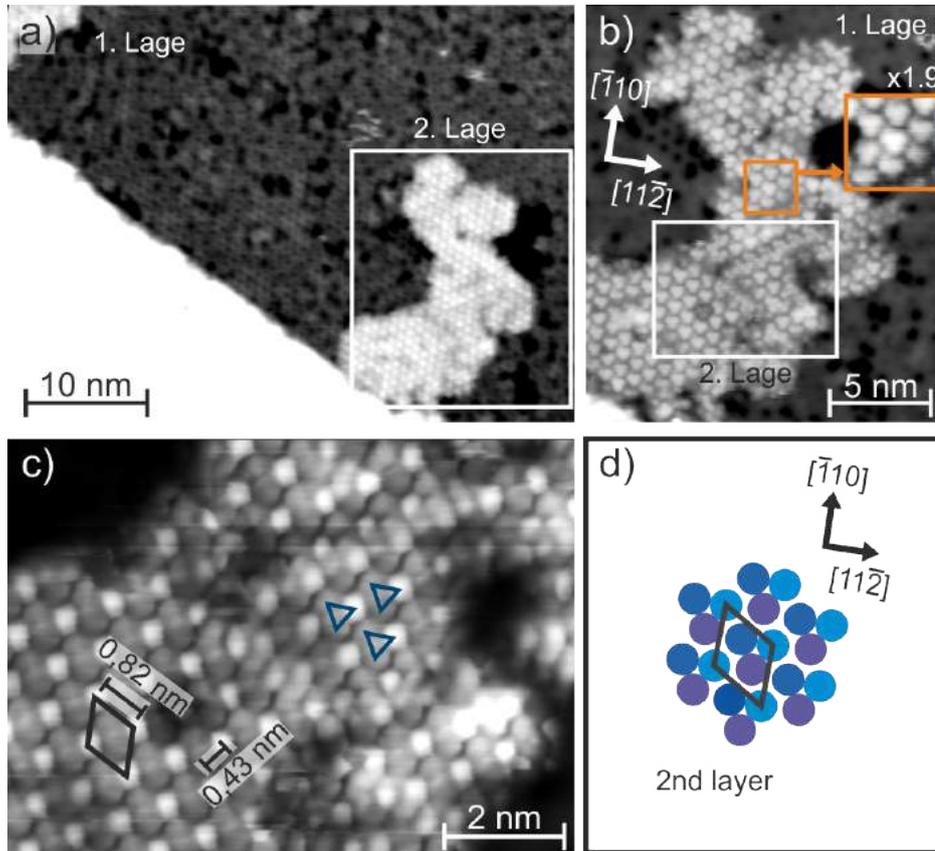


Abbildung 5.13.: Strukturen in der zweiten Lage CO_2 auf $\text{Cu}(111)$ (modifizierte Spitze): (a) Übersichtsbild der ersten und zweiten Lage. (b) Übersichtsbild der in (a) markierten Strukturen der zweiten Lage; Unterabbildung: Vergrößerung des Bereiches markiert durch ein oranges Rechteck. (c) Hochauflösendes Bild des in (b) markierten Bereichs mit hexagonaler Symmetrie und markierter Einheitszelle (schwarz) sowie markiertem Gitterparameter. Drei Gruppen von jeweils drei Molekülen sind mit einem Dreieck markiert (blau) ($I = 8 \text{ pA}$; $U = 100 \text{ mV}$). (d) Strukturmodell für die zweite Lage. Unterschiedlich gefärbte Kreise repräsentieren unterschiedlich abgebildete CO_2 -Moleküle.

5.3.3. Vergleich

Interessanterweise wachsen beide hexagonalen Überstrukturen auf Lagen mit kurzreichweitiger Ordnung, die durch die Koexistenz von Domänen unterschiedlicher Symmetrie und (bzw. oder) Orientierung verursacht werden. Dies ist die zweite Lage auf Ag(100) und die erste auf Cu(111). Daraus folgt, dass CO₂-Lagen eine hexagonale Symmetrie bevorzugen, die durch die intermolekulare Abstandsoptimierung angetrieben wird. Der Einfluss der Substratsymmetrie auf die CO₂-Struktur wird durch eine Zwischenlage mit kurzreichweitiger Ordnung signifikant verringert. Die Zwischenlagen mit kurzreichweitiger Ordnung sind notwendig, um das CO₂ vom Substrat zu entkoppeln und eine Lage mit bevorzugter Symmetrie und einer langreichweitigen Ordnung zu ermöglichen. Innerhalb dieser hexagonalen Lagen nehmen die CO₂-Moleküle bis zu drei verschiedene Orientierungen ein.

5.4. Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass CO₂, das an CO-Adsorbaten nukleiert, sowohl auf Ag(100)- als auch Cu(111)-Terrassen bei 21 K Inseln unterschiedlicher Symmetrien bildet. Trotz der Unterschiede des Materials und der Oberflächenstruktur gibt es auf beiden Oberflächen jeweils eine identische hexagonale und schiefwinkelige Überstruktur. Eine dritte Struktur spiegelt die Oberflächensymmetrie wider. Nur bei einer höheren Präparationstemperatur von 43 K werden Monolagenstrukturen weitgehend von der Oberflächensymmetrie dominiert. Auf Ag(100) weist die quadratische Überstruktur eine langreichweitige Ordnung auf, während auf Cu(111) zwei hexagonale Überstrukturen existieren, die eine Lage ohne langreichweitige Ordnung bilden. Beide Strukturen weisen Domänengrenzen auf, um Verspannungen zu lösen. Der Grad der Ordnung ist in der zweiten Lage umgekehrt: Die Strukturen besitzen auf Ag(100) im Vergleich zu Cu(111) eine kurzreichweitige Ordnung. Während die Symmetrien der zweiten Lagen noch die Symmetrien der Oberflächen widerspiegeln, ist die Struktur der dritten Lage auf der quadratischen Ag(100)-Oberfläche ebenfalls hexagonal. Diese Struktur der dritten Lage ähnelt weitgehend der Struktur der zweiten Lage auf Cu(111), wobei beide eine hexagonale Symmetrie mit identischen Einheitszellen aufweisen. Die Einheitszellen enthalten Moleküle unterschiedlicher Orientierung und werden auf Zwischenlagen mit kurzreichweitiger Ordnung gebildet. Alle Strukturen, unabhängig von der Lage und Präparationstemperatur, werden durch einen intermolekularen Abstand von $(0,42 \pm 0,02)$ nm dominiert. Deswegen wird dies als die maßgebliche Antriebskraft für die Strukturbildung identifiziert.

Ähnliche Zwischenlagen mit kurzreichweitiger Ordnung könnten für andere physisorbierte Moleküle auf kristallinen Oberflächen zu gasähnlichen Gleichgewichtsstrukturen führen, die nicht durch die Oberflächensymmetrie beeinflusst werden. Diese Studie ebnet daher den Weg für die Herstellung von Strukturen aus physisorbierten Molekülen auf Metalloberflächen, für die die intermolekularen Wechselwirkungen dominieren. Da sich diese physisorbierten Moleküle dann in einem Gleichgewichtszustand befinden, können sie als Modellsystem für weitere Untersuchungen dienen. Mit diesem Ansatz könnte beispielsweise die Wechselwirkung von CO₂ mit H₂ für die äußerst wichtige CO₂-Reduktion untersucht werden.

6. Oberflächenvergiftung während der femtochemischen CO₂-Dissoziation

Nachdem im vorherigen Kapitel die Struktur von CO₂ analysiert wurde, wird in diesem Kapitel untersucht, wie sich CO₂-Inseln infolge der Verwendung des in Kapitel 3.3 vorgestellten fs-Lasers verhalten. Dabei wird vor allem untersucht, wie sich die Reaktionsausbeute von CO₂ mit der absorbierten Gesamtfluenz verändert. Wie schon im vorherigen Kapitel, werden die Ergebnisse für die Ag(100)- und Cu(111)-Oberflächen analysiert und miteinander verglichen.

Vor der Diskussion der laserinduzierten Veränderungen werden die auf Ag(100) gebildeten CO₂-Inseln charakterisiert und die zum Verständnis dieses Kapitels wichtigsten Ergebnisse aus Kapitel 4.2 und 5.1 zusammengefasst (Abb. 6.1 a). Bei der gewählten Depositionstemperatur nukleieren die CO₂-Moleküle nur heterogen auf Ag(100). Dazu gehören Defekte wie Stufenkanten und Verunreinigungen auf der Terrasse. Hier handelt es sich bei den Nukleationszentren um koadsorbierte CO-Moleküle (Vergrößerung in Abb. 6.1 a), da das CO₂-Gas 0,1% CO enthält. Alle CO₂-Strukturen werden mit den verwendeten Tunnelparametern als Erhöhungen mit einer größeren scheinbaren Höhe als die Oberfläche abgebildet. CO₂-Moleküle können aufgrund ihrer größeren scheinbaren Höhe bei etwa 80 pm relativ zur Oberfläche leicht von CO-Molekülen unterschieden werden. Dagegen erreicht das Maximum der sombrero-förmigen CO-Moleküle nicht mehr als etwa dieselbe scheinbare Höhe wie die Oberfläche. Diese Verunreinigungen dienen nachfolgend zur Identifizierung der Reaktionsprodukte.

Bei einer lokalen Bedeckung von 17% ML bilden die CO₂-Moleküle Inseln mit einer Fläche zwischen 1 nm² und 33 nm². Diese Inseln variieren in ihrer Form aufgrund einer Koexistenz von Domänen unterschiedlicher Symmetrie. Die charakteristischen Winkel von 90° zwischen den Kanten spiegeln die Symmetrie der Oberfläche wider (siehe Kapitel 5.1.1).

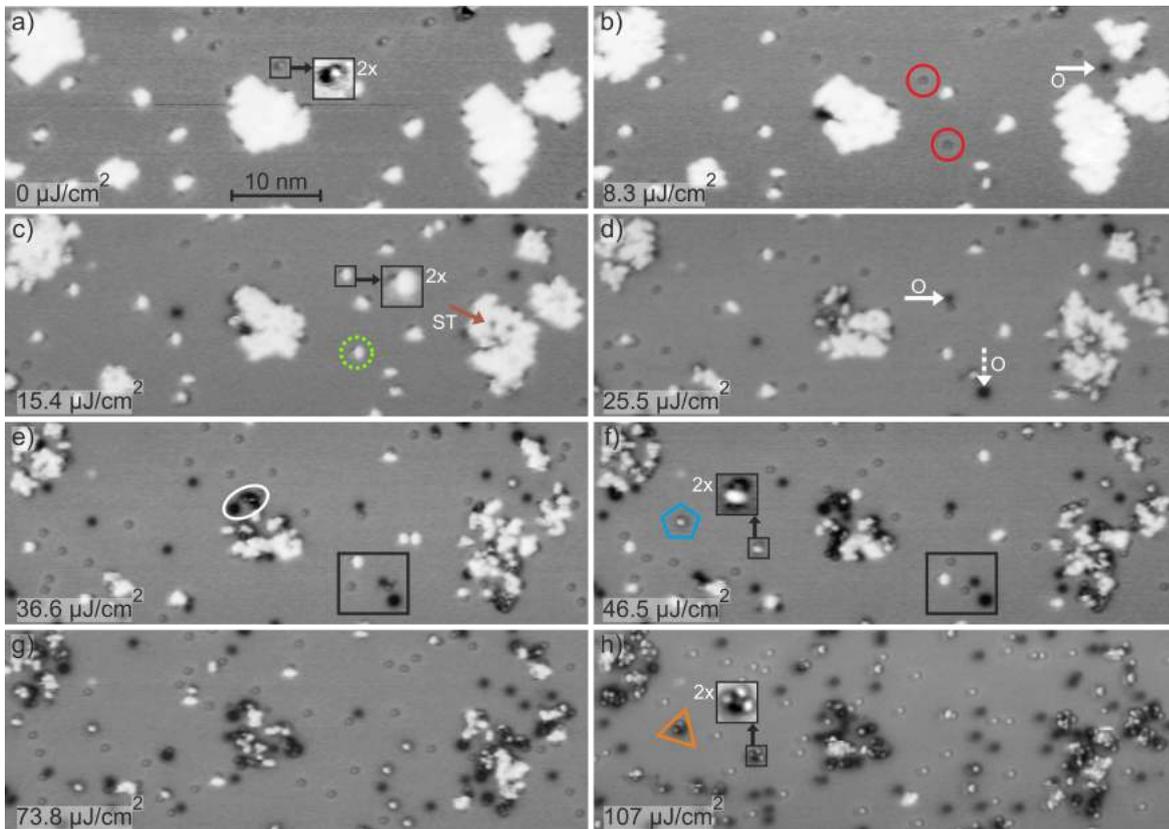


Abbildung 6.1.: Schrittweise Dissoziation von CO_2 auf $\text{Ag}(100)$ bei absorbierten Gesamtfluenzen, wie in der unteren linken Ecke angegeben. Folgende Adsorbate sind in den Unterabbildungen vergrößert und markiert: CO -Moleküle durch rote Kreise, CO_2 - CO -Agglomerate durch einen gestrichelten, grünen Kreis, CO_2 - CO - O -Agglomerate durch ein Pentagon, CO - O -Agglomerate durch ein Dreieck. Die weiße Ellipse markiert eine Mischung aus CO -Molekülen und O -Atomen, die weißen Pfeile zeigen auf O -Atome, die gestrichelten Pfeile auf eine Agglomeration der O -Atome, die braunen Pfeile auf die scheinbare Tiefe (ST) in der CO_2 -Insel, ein Rechteck markiert einen Bereich mit unbeweglichen O -Atomen und beweglichem CO - und CO_2 -Molekülen ($I = 6,5 \text{ pA}$; $U = 100 \text{ mV}$).

Um verschiedene Stadien der CO₂-Dissoziation zu identifizieren, wird die Probe in zehn aufeinanderfolgenden Schritten beleuchtet, von denen sieben in Abb. 6.1 b-h gezeigt sind. Mit dem verwendeten experimentellen Aufbau ist es möglich, genau den gleichen Bereich der Oberfläche vor und nach der Beleuchtung abzubilden. Die erste Beleuchtung mit einer absorbierten Gesamtfluenz von 8,3 μJ/cm² verändert die Form der Inseln geringfügig (Abb. 6.1 b). Darüber hinaus erscheinen zwei Arten von Adsorbaten auf der Terrasse zwischen den Inseln. Adsorbate, die eine Sombrero-Form besitzen, werden als CO-Moleküle identifiziert (markiert durch Kreise in Abb. 6.1 b, vgl. Abb. 6.1 a). Die Adsorbate mit einer Vertiefung können O-Atomen zugeordnet werden, da bekannt ist, dass O-Atome unabhängig von der Modifikation der Spitze auf Ag(100) über einen weiten Bereich von Tunnelparametern als Vertiefungen abgebildet werden [76]. Daher wurden einige CO₂-Moleküle während der Beleuchtung dissoziiert. Dabei werden einige der Vertiefungen in zwei unterschiedlichen scheinbaren Tiefen relativ zur Oberfläche abgebildet (markiert durch einen Pfeil bzw. einen gestrichelten Pfeil in Abb. 6.1 d, für unterschiedliche Höhen siehe Anhang A.3).

Während der nächsten Beleuchtung (absorbierte Gesamtfluenz von 15,4 μJ/cm²) nimmt die Anzahl der CO-Moleküle und O-Atome wie im vorherigen Schritt bei einer stärkeren Formänderung der Inseln nur geringfügig zu. Zudem treten scheinbare Tiefen in den Inseln auf (markiert durch einen Pfeil in Abb. 6.1 c). Darüber hinaus gibt es kleine, zusätzliche CO₂-Inseln, die auf der Terrasse entweder an CO-Molekülen (markiert durch einen gestrichelten Kreis und Vergrößerung in Abb. 6.1 c) oder an O-Atomen (markiert durch ein Pentagon und Vergrößerung in Abb. 6.1 f) adsorbiert sind. Sie erinnern an die Dimere und Trimere aus Abb. 5.2 b. Meistens ist ihre Existenz auf die Aufspaltung der großen CO₂-Inseln zurückzuführen. Einige von den kleinen Inseln können jedoch von den großen Inseln, deren Fläche während der Beleuchtung abnimmt, abspalten und diffundieren. Diese Diffusion sowie Dissoziation werden bereits bei einer niedrigen absorbierten Gesamtfluenz von 15,4 μJ/cm² beobachtet. Dies entspricht nur 0,5 Photonen pro CO₂-Molekül. Dies weist auf eine sehr hohe Ausbeute dieses Prozesses hin.

Nach der folgenden Beleuchtung ist die absorbierte Gesamtfluenz 25,5 μJ/cm². Dies führt zu einer deutlichen Zunahme der neu entstandenen CO-Moleküle und O-Atome. Die größere Anzahl der scheinbaren Vertiefungen in den größeren Inseln führt zu deren Spaltung. Weiterhin ändert sich die Form der CO₂-Inseln. Die oben beschriebenen Prozesse während der nächsten zwei Beleuchtungen, die zu absorbierten Gesamtfluenzen von 36,6 μJ/cm² und 46,5 μJ/cm² führen, setzen sich fort (Abb. 6.1 e,f). Die Inseln werden in weitere kleinere Inseln aufgeteilt. Ihre Form verändert sich derart, dass 90°-Winkel kaum noch erkennbar sind. Bereiche der Oberfläche, die zuvor von CO₂-Inseln bedeckt waren, sind nur teilweise von einer Mischung aus CO-Molekülen und O-Atomen bedeckt (z.B. markiert durch eine Ellipse

in Abb. 6.1 e). Diese Prozesse werden während der letzten beiden Schritte weitergeführt (absorbierte Gesamtfluenzen von $73,8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $107 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, Abb. 6.1 g,h). Nach $107 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ sind nur noch wenige CO_2 -Moleküle übrig, während die Positionen der ursprünglichen Inseln mit CO-O-Agglomeraten besetzt sind. Weiter entfernt von den Inseln existieren kleine CO-O-Agglomerate (markiert durch ein Dreieck und Unterabbildung in Abb. 6.1 h).

Während Produkte in der Nähe der Reaktanten zu erwarten sind, deutet die Bildung der von den ursprünglichen Inseln weit entfernten CO-O-Agglomeraten auf eine laserinduzierte Bewegung hin. Mögliche Erklärungen sind, dass der Laser eine Diffusionsbewegung induziert (wie zuvor für CO-Moleküle auf Cu(111) beobachtet [30, 32]) oder dass die bei der Dissoziation freiwerdende überschüssige Energie in kinetische Energie umgewandelt wird (wie zuvor für die CO_2 -Synthese beobachtet [29]). In dem hier präsentierten Experiment diffundieren bei jedem Beleuchtungsschritt alle CO-Moleküle, einige kleine CO_2 -Inseln diffundieren während mehrerer Beleuchtungsschritte. Die O-Atome diffundieren jedoch, nachdem sie eine Position weit weg von den Ausgangsmolekülen angenommen haben, fast gar nicht (z.B. Rechteck in Abb. 6.1 e,f). Diese Hierarchie impliziert eine Zunahme der Diffusions- und damit wahrscheinlich der Adsorptionsenergie von CO über CO_2 zu O. Sie deutet ferner auf einen erheblichen Energieüberschuss hin, der während der Reaktion freigesetzt wird und zu einer kanonenkugelartigen Bewegung der O-Atome über die Oberfläche führt.

Um quantitative Informationen über die Dissoziationsausbeute zu erhalten, wird im Folgenden die molekulare Auflösung der CO_2 -Inseln verwendet. Trotz der größeren statistischen Unsicherheit wird nur eine einzelne Insel analysiert, da die lokale Abhängigkeit des Prozesses bewirkt, dass derselbe Effekt für verschiedene Insel bei geringfügig unterschiedlichen Fluenzwerten wirksam ist. Mittels besserer Auflösung werden Anzahl und Position der einzelnen CO_2 -Moleküle innerhalb einer Insel identifiziert und markiert (Abb. 6.2 mit Unterabbildungen). Zu Beginn besteht die Insel aus 117 überwiegend quadratisch angeordneten CO_2 -Molekülen (Abb. 6.2 a). Beim ersten Beleuchtungsschritt verringert sich die Gesamtzahl der CO_2 -Moleküle bei einer absorbierten Gesamtfluenz von $8,3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ nur geringfügig auf 115. Die Kristallinität der Insel ist insbesondere rechts oben jedoch stark reduziert (Abb. 6.2 b). Bei einer Verdoppelung der absorbierten Gesamtfluenz auf $15,4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ reduziert sich die Anzahl der CO_2 -Moleküle innerhalb der Insel auf 91 signifikant (Abb. 6.2 c). Nur wenige Bereiche mit CO_2 -Molekülen zeigen noch quadratische Symmetrie. Die größte absolute Änderung um ein Drittel auf 61 Moleküle wird während des nächsten Beleuchtungsschritts, bei dem sich die erste absorbierte Gesamtfluenz auf $25,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ verdreifacht, erreicht (Abb. 6.2 d). Die ursprüngliche Insel wird in diesem Schritt in drei kleinere Inseln aufgeteilt. Noch weniger Moleküle verbleiben in quadratischer Symmetrie (siehe oberen Teil der rechten Insel in Abb. 6.2 d). Nach dem nächsten Schritt ist keine quadratische Symmetrie

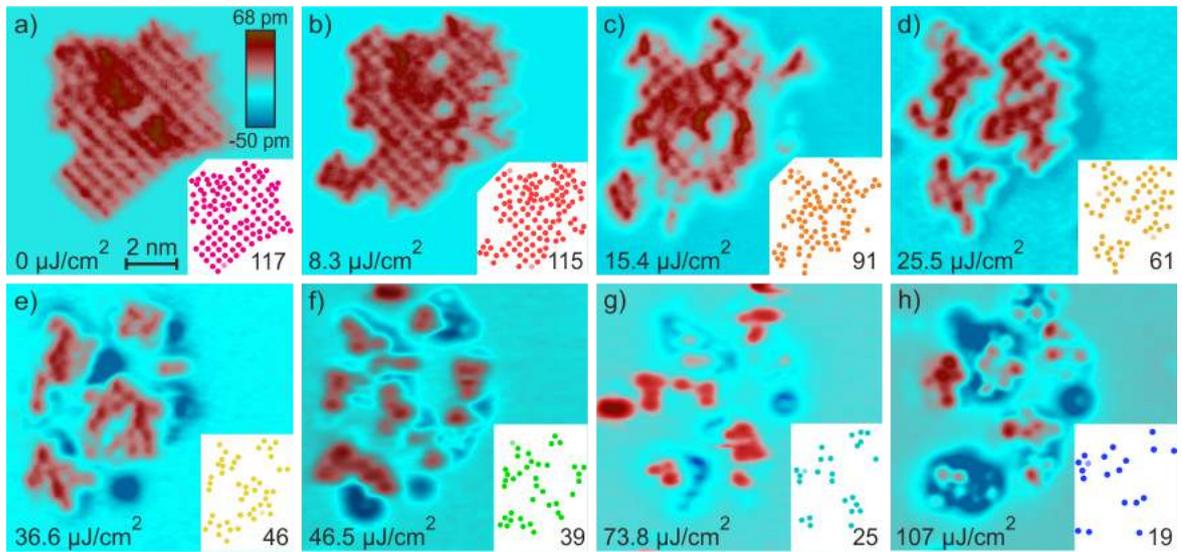


Abbildung 6.2.: Schrittweise Dissoziation einer einzelnen CO₂-Insel auf Ag(100) bei absorbierten Gesamtfluenzen wie in der unteren linken Ecke angegeben; Unterabbildungen: ein Punkt pro CO₂-Molekül innerhalb der entsprechenden Insel in unterschiedlichen Farbkodierungen mit Anzahl der Punkte ($I = 6 \text{ pA}$; $U = 250 \text{ mV}$).

mehr erkennbar (absorbierten Gesamtfluenz von $36,6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). In diesem Schritt reduziert sich die Anzahl der Moleküle auf 46 (Abb. 6.2 e). Die Anzahl der Moleküle nimmt in den letzten drei Schritten zwar weiter ab, aber nicht so stark wie in den vorherigen Schritten (Abb. 6.2 f bis h). Sie fällt von 39 bei einer absorbierten Gesamtfluenz von $46,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ auf 19 bei einer absorbierten Gesamtfluenz von $107 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die geringe Anzahl dissoziierter Moleküle bei einer mehr als verdoppelten absorbierten Gesamtfluenz zwischen Abb. 6.2 f und h unterstreicht, dass die Dissoziationsausbeute stark reduziert ist.

Die geometrischen Änderungen werden durch das Verhältnis der Fläche A zum Umfang P zum Quadrat (Abb. 6.3 a) und durch die scheinbaren Höhenverteilungen (Abb. 6.3 b) quantifiziert. Wenn sich die Insel in kleinere aufteilt (vgl. Abb. 6.2 c und d), wird die Summe des Verhältnisses für jede Insel angegeben ($A/P^2 = \sum A_i / \sum P_i^2$). In Bezug auf laterale Änderungen beträgt das A/P^2 -Verhältnis für eine quadratische Insel $1/16 = 0,0625$ und ist für weniger kompakte Strukturen kleiner. Der erste Wert von 0,05 vor der Beleuchtung bedeutet also, dass die Form der Insel weitgehend quadratisch ist (Abb. 6.3 a). Das Verhältnis nimmt rapide bis etwa $35 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ab, was die Abnahme der Kristallinität widerspiegelt (vgl. Abb. 6.2). Dann bleibt das Verhältnis und damit die Form bei $(7 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ nahezu konstant. Dies bestätigt, dass der erste Prozess, die Umordnung der Inseln, bei etwa $35 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ weitgehend abgeschlossen ist.

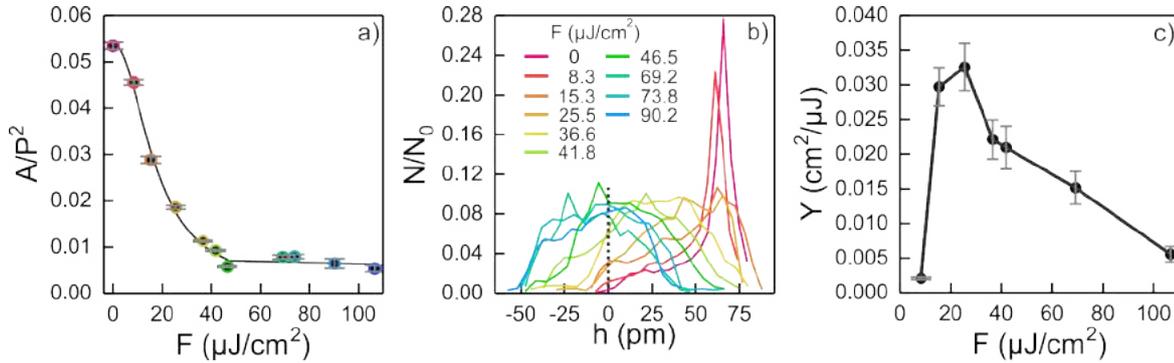


Abbildung 6.3.: Fluenzabhängige Veränderungen der in Abb. 6.2 gezeigten Insel: (a) Form dargestellt als Fläche geteilt durch den Umfang zum Quadrat A/P^2 aufgetragen gegen die absorbierte Gesamtfluenz F . (b) Scheinbare Höhenverteilung in Form von Pixelhistogrammen mit derselben Farbkodierung wie in Abb. 6.2 für verschiedene absorbierte Gesamtfluenzen. 0 pm entspricht der Oberfläche. N_0 ist die Gesamtpixelzahl des Bildes. (c) Dissoziationsausbeute Y aufgetragen gegen die absorbierte Gesamtfluenz F .

Vertikale geometrische Änderungen werden im Rahmen der scheinbaren Höhenverteilungen der Insel diskutiert. Die Insel besitzt vor der Beleuchtung ein scharfes Maximum bei etwa (66 ± 2) pm (rosa Kurve, Abb. 6.3 b). Die Schulter des Maximums bei niedrigeren Werten ist ein Abbildungsartefakt, da sie vom Rand der Insel resultiert. Die Position des Maximums ist nach dem ersten Beleuchtungsschritt bei etwas verkleinerter Fläche auf einen etwas niedrigeren Wert von (61 ± 2) pm verschoben (rote Kurve). Nach dem zweiten Beleuchtungsschritt ist die Fläche des Maximums auf ungefähr ein Drittel ihres ursprünglichen Werts stark verringert (orange Kurve). Das Maximum bei ungefähr (63 ± 4) pm ist weniger scharf als bei den beiden vorherigen Verteilungen. Bei dieser absorbierten Gesamtfluenz von $15,3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ besitzen die Maxima der scheinbaren Höhen der Inseln eine Schulter bei etwa 70 pm. Die Höhe des Maximums ändert sich in allen folgenden Schritten nur unwesentlich. Das Maximum verbreitert sich jedoch und verschiebt sich ab der orangen Kurve bei $15,3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ zu niedrigeren Werten.

Negative auf O-Atome hinweisende Werte, existieren ab einer absorbierten Gesamtfluenz von $25,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (gelbe Kurve). Bei diesem Schritt ist die Verteilung ungefähr 90 pm breit, ein Wert, der in allen folgenden Schritten beibehalten wird. Die Verteilungen verschieben sich jedoch innerhalb der nächsten vier Schritte weiter zu niedrigeren Werten der scheinbaren Höhen (absorbierte Gesamtfluenzen von $36,6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ bis $69,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) auf einen Mittelwert von -7 pm, wo sie für die letzten beiden Beleuchtungsschritte nahezu konstant bleiben.

Drei verschiedene Effekte bewirken die Erhöhung der scheinbaren Höhenverteilungen zwischen 0 pm und 50 pm in den ersten vier Schritten. Erstens wird der Anstieg der Werte

für die scheinbaren Höhen im Bereich zwischen 35 pm und 50 pm auf eine Veränderung der Adsorptionsplätze der CO₂-Moleküle zurückgeführt. Dies ist aufgrund der verringerten Kristallinität möglich. Eine solche Beziehung zwischen scheinbarer Höhe und Adsorptionsplatz ist für CO₂ auf Ni(110) bekannt [93]. Zweitens resultiert der Anstieg der Werte zwischen 25 pm und 35 pm aus den scheinbaren Vertiefungen (SV) in den Inseln (vgl. Abb. 6.1 c), die entweder auf fehlende CO₂-Moleküle oder auf Dissoziationsprodukte zurückzuführen sind. Letztlich führen die Vergrößerung des Randes der Insel aufgrund seiner größeren Rauheit und die Aufspaltung der Inseln zu einer allgemeinen Vergrößerung der ursprünglichen Schulter bei allen Werten.

Die Veränderungen der scheinbaren Höhe bei und unterhalb von etwa 0 pm nach späteren Beleuchtungsschritten spiegeln die Dissoziationsprodukte, CO-Moleküle und O-Atome wider. Sie sind nur bei absorbierten Gesamtfluenzen über 36,6 μJ/cm² deutlich sichtbar (vgl. Abb. 6.2 e). Bei diesen Werten ist die Formänderung der Inseln abgeschlossen.

Das wichtigste Ergebnis der quantitativen Analyse ist die erhebliche Variation der Dissoziationsausbeute im untersuchten Fluenzbereich. Die Dissoziationsausbeute Y wird relativ zu der in das System dissipierten Energie als

$$Y_{i \rightarrow i+1} = \Delta N / \Delta F N_i \quad (6.1)$$

mit der Anzahl dissoziierter CO₂-Moleküle ΔN , der zusätzlichen Fluenz ΔF und der Anzahl N_i der verfügbaren CO₂-Moleküle in Schritt i quantifiziert (Abb. 6.3 c). Die aus Abb. 6.2 abgeleitete Ausbeute variiert zwischen 0,002 cm²/μJ und 0,033 cm²/μJ um mehr als eine Größenordnung. Im ersten Schritt ist sie mit 0,002 cm²/μJ nahezu vernachlässigbar. Nach einem steilen Anstieg wird das Maximum von 0,033 cm²/μJ bei einer absorbierten Gesamtfluenz von 25,5 μJ/cm² erreicht. Danach nimmt die Ausbeute zuerst stark und dann kontinuierlich ab und erreicht bei einer absorbierten Gesamtfluenz von 107 μJ/cm² wieder einen nahezu vernachlässigbaren Wert von 0,006 cm²/μJ.

Insgesamt zeigen diese Beobachtungen, dass eine Dissoziation für eine kristalline Insel weniger wahrscheinlich ist als für eine nichtkristalline Insel. Dies kann durch eine schnelle Dissipation der Anregungsenergie innerhalb der Insel erklärt werden, die stattdessen deren Umordnung verursacht. Ein Maximum der Dissoziationsausbeute wird durch eine Verringerung der Kristallinität erreicht, ohne dass die Umgebung der CO₂-Insel schon wesentlich verändert wurde. Die Dissoziationsausbeute nimmt ab, sobald sich die scheinbare Höhe auf Werte unterhalb der Oberfläche verschiebt, was auf eine erhöhte Anzahl von Dissoziationsprodukten innerhalb der Insel hinweist. Somit verringert eine Vergiftung die Dissoziationsausbeute. Da CO-Moleküle unter Laserbeleuchtung weitgehend auf die Terrasse transferiert werden, wird die Vergiftung

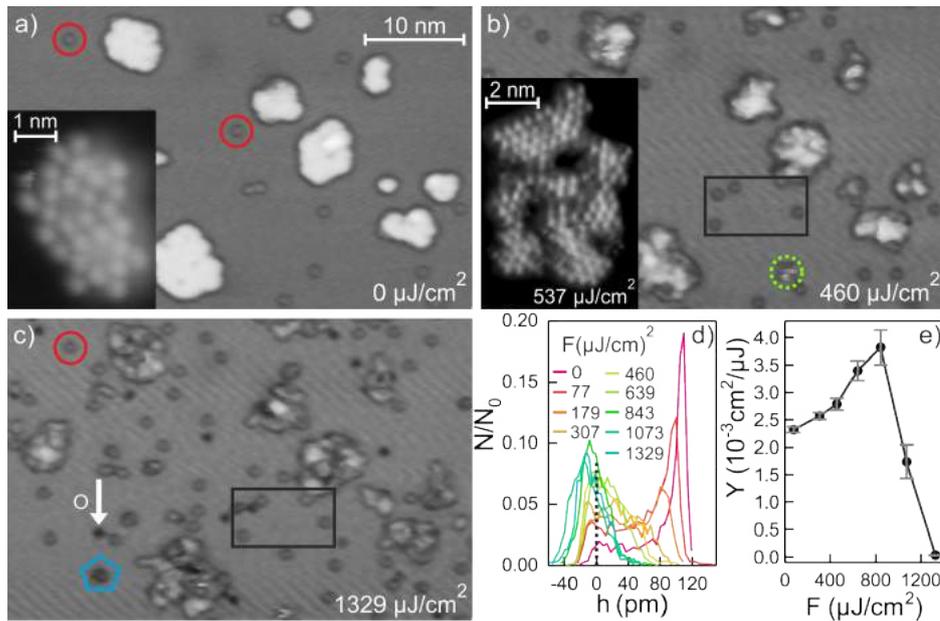


Abbildung 6.4.: Schrittweise Dissoziation von CO_2 auf Cu(111) bei absorbierten Gesamtfluenzen, wie in der unteren rechten Ecke angegeben ($I = 6 \text{ pA}$; $U = 250 \text{ mV}$). Folgende Adsorbate sind markiert: CO -Moleküle durch rote Kreise, CO_2 - CO -Agglomerat durch einen gestrichelten, grünen Kreis, O-Atom durch einen Pfeil, (mögliches) CO_2 - CO -O-Agglomerat durch ein Pentagon, ein Rechteck markiert einige unbewegliche CO -Moleküle. Die modifizierte Spitze führt hier zu einem dunklen Rand um CO_2 -Inseln und CO -Moleküle. Unterabbildungen in (a,b): Insel mit hoher Auflösung, abgebildet mit unterschiedlich modifizierter Spitze ($I = 9 \text{ pA}$, 10 pA ; $U = 50 \text{ mV}$, 100 mV). (d) Scheinbare Höhenverteilung als Pixelhistogramme mit unterschiedlicher Farbkodierung für unterschiedliche absorbierte Gesamtfluenzen. 0 pm entspricht der Oberfläche. N_0 ist die Gesamtpixelzahl des Bildes. (e) Dissoziationsausbeute Y gegen die absorbierte Gesamtfluenz F .

höchstwahrscheinlich durch O-Atome induziert. Diese Interpretation ist konsistent mit Berechnungen, da O-Koadsorbate die thermische CO_2 -Dissoziationsbarriere sowohl auf Ag- als auch auf Cu-Oberflächen erhöhen [33].

Um zu demonstrieren, dass der diskutierte Vergiftungsprozess nicht auf das spezifische Substratmaterial oder die Symmetrie beschränkt ist, wird ein ähnliches Experiment auf Cu(111) durchgeführt. Wegen der Bedeutung der Cu(111)-Oberfläche als Katalysator für die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion, ist die CO_2 -Dissoziation auf dieser Oberfläche von großer Bedeutung [94]. Bei einer lokalen Bedeckung von 12% ML bilden die CO_2 -Moleküle auch auf dieser Oberfläche Multidomäneninseln an koadsorbierten CO -Molekülen (markiert durch rote Kreise in Abb. 6.4 a). Diese Inseln spiegeln die hexagonale Symmetrie der Oberfläche wider (siehe molekulare Auflösung in der Vergrößerung in Abb. 6.4 a). Obwohl sich die Substra-

te unterscheiden, sind die Auswirkungen der Laserbeleuchtung auf den beiden Oberflächen weitgehend identisch (Abb. 6.4 a bis c). Wie auf Ag(100) geht eine Änderung der Inselnform mit einem Verlust der Kristallinität einher (siehe molekulare Auflösung in der Vergrößerung in Abb. 6.4 b). Auch hier spalten sich die Inseln in kleinere Inseln auf. Von diesen Inseln werden CO₂-Moleküle zu CO-Molekülen transportiert (markiert durch einen gestrichelten Kreis in Abb. 6.4 b). Dieses Verhalten entspricht dem der kleinen CO₂-Inseln aus Abb. 5.4. Die Anzahl der CO-Moleküle auf der Terrasse nimmt zu (z.B. Abb. 6.4 c). Gleichzeitig treten Vertiefungen auf, die O-Atomen entsprechen (markiert durch einen Pfeil in Abb. 6.4 c). Es gibt auch Agglomerate, die den CO₂-CO-O-Agglomeraten auf Ag(100) ähneln (markiert mit einem Pentagon in Abb. 6.4 c).

Im Gegensatz zu Ag(100) agglomerieren die O-Atome nicht und haben folglich auf Cu(111) eine geringere Affinität als auf Ag(100). Darüber hinaus sind CO-Moleküle auf Cu(111) im Vergleich zu Ag(100) weniger beweglich (z.B. Rechteck in Abb. 6.4 b,c). Folglich ist auch die Barriere für die thermische Diffusion von CO-Molekülen auf Ag(100) (72 meV) [84] niedriger als auf Cu(111) (98 meV) [32]. Der Grad an Mobilität von CO-Molekülen auf Cu(111) ist mit der in [30] vergleichbar, wo eine Fluenz gleicher Größenordnung verwendet wurde. Daher hängt auf Cu(111) der Transport der CO-Moleküle von den CO₂-Inseln weitgehend mit der überschüssigen Energie der Dissoziation zusammen.

Ein ähnliches Verhalten wie auf Ag(100) (vgl. Abb. 6.3 a) zeigt auch die Änderung der scheinbaren Höhen der CO₂-Inseln (Abb. 6.4 d). Vor der Laserbeleuchtung existiert wie auf Ag(100) ein scharfes Maximum mit einer Schulter (rosa Kurve). Dieses Maximum verbreitert sich ebenfalls zwischen (109 ± 2) pm und (85 ± 4) pm. Außerdem verringert sich nach den ersten beiden Beleuchtungsschritten die Fläche des Maximums (rote und orange Kurve). Auch dieses Verhalten wird auf die Veränderungen der Adsorptionsplätze der CO₂-Moleküle infolge der verringerten Kristallinität zurückgeführt. Der Verlust an Kristallinität ist auf der Vergrößerung in Abb. 6.4 b ersichtlich. Wie auf Ag(100) ist nach dem zweiten Schritt bei $179 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ die Fläche des Maximums nur bei einem Drittel ihres ursprünglichen Wertes. Bei einer absorbierten Gesamtfluenz von $307 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ weist die Verteilung für die scheinbare Höhe eine Breite im Bereich von etwa -20 pm bis 77 pm auf (gelbe Kurve). Ein neues, breites Maximum wächst beginnend mit dem nächsten Beleuchtungsschritt bei etwa -3 pm aus dieser Verteilung (hellgelbe Kurve). Dieses Maximum verschiebt sich in den folgenden Schritten auf ungefähr -13 pm, was wiederum auf scheinbare Tiefen durch O-Atome hinweist. Die Verteilungen der letzten drei Schritte bleiben wie bei Ag(100) nahezu konstant. Daraus folgt, dass die weitere Dissoziation aufgrund von Vergiftung unterdrückt wird, obwohl wei-

tere nicht dissoziierte CO₂-Moleküle verfügbar sind.

Dies wird durch die Dissoziationsausbeute Y bestätigt, die hier aus Abb. 6.4 d als

$$Y_{i \rightarrow i+1} = \Delta A / \Delta F A_i \quad (6.2)$$

relativ zu der in das System dissipierten Energie quantifiziert wird (Abb. 6.4 e). Die Fläche A_i stellt die in Schritt i verfügbaren CO₂-Moleküle dar (hier Werte über 45 pm). ΔA stellt die Änderung der Fläche aufgrund eines Verlustes von CO₂-Molekülen durch Dissoziation dar. Die Ausbeute variiert wieder stark. Ausgehend von einem ursprünglichen Wert von $2,32 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 / \mu\text{J}$ wird das Maximum von $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 / \mu\text{J}$ bei einer absorbierten Gesamtfluenz von $843 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ erreicht. Im Gegensatz zu Ag(100) beginnt die Ausbeute bei einem Wert, der näher am Maximum liegt. Dieser Unterschied wird auf die schon vor der ersten Beleuchtung geringere Kristallinität der Insel auf Cu(111) zurückgeführt (siehe Kapitel 5.1.2), da die Gitterfehlpassung die Energiedissipation durch die Insel verringert.

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Oberflächen besteht darin, dass die zur Erzielung ähnlicher Effekte erforderliche Fluenz auf Cu(111) 40-mal größer als auf Ag(100) ist. Dies ist überraschend, da angenommen wird, dass Cu bei thermischen Reaktionen ein effizienterer Katalysator als Ag [33] ist. Die Ursache hierfür sollte daher mit Prozessen zusammenhängen, die nur für eine photochemische Reaktion relevant sind. Diese Prozesse entsprechen den Anregungs- oder Relaxationsmechanismen der Moleküle. Die geringere Dissoziationseffizienz auf Cu(111) impliziert, dass entweder der Elektronentransfer zu dem Molekül weniger aktiv oder die Lebensdauer des Elektrons im Molekül viel kürzer als auf Ag(100) ist. Das geringere Diffusionsvermögen der CO-Moleküle deutet auf eine stärkere Adsorption auf Cu(111) als auf Ag(100) zugunsten der zweiten Annahme hin.

Nachdem gezeigt wurde, dass bei $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ -Fluenzen eine photolytische CO₂-Dissoziation auf Münzmetalloberflächen möglich ist, wird nun diskutiert, wie die entsprechend geringe Anzahl an Photonen dies erreichen kann. Femtochemische Reaktionen werden üblicherweise im Zusammenhang mit thermalisierten Elektronen diskutiert [26]. Dabei führt die in das Elektronensystem eingebrachte Energie zu einer Energieverteilung, der eine Temperatur zugewiesen werden kann. Es wird angenommen, dass diese Elektronen ausreichender Energie innerhalb der Verteilung eine Reaktion durch Anlagerung an das Molekül auslösen. Bei den hier verwendeten geringen Fluenzen ist eine Mehrfachanregung eher unwahrscheinlich. Somit muss ein einzelnes Elektron genügend Energie für die Dissoziation tragen. Dies ist für die thermalisierten Elektronen hier nicht möglich, da zur Auslösung einer CO₂-Dissoziation (Aktivierungsenergien von 2,7 eV auf Ag und 1,48 eV auf Cu [33]) nach dem 2TM (siehe Kapitel 2.2) Fluenzen von etwa $20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ für Ag und $6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ für Cu erforderlich sind. Dies

ist um einige Größenordnungen höher als die hier verwendeten absorbierten Fluenzen, die zu Elektronentemperaturen von etwa nur 130 K und 355 K führen. Das entspricht Elektronenenergien, die weniger als 0,1 eV und 0,2 eV über dem Fermi-Niveau für Ag bzw. Cu liegen. Diese Energien reichen bei weitem nicht aus, um eine Dissoziation auszulösen. Die maximale Elektronenenergie vor der Thermalisierung entspricht dagegen der Photonenenergie von 3,1 eV. Dies deutet darauf hin, dass die Dissoziation durch die ursprünglich erzeugten, nicht-thermalisierten Elektronen induziert wird. Dieser nicht-thermalisierte Zustand hält umso länger an, je geringer die absorbierte Fluenz ist (siehe Kapitel 2.2). Die hier verwendeten geringen Fluenzen implizieren eine Thermalisierungszeit der Elektronen von mindestens 1 ps in Cu [48] und sogar eine längere in Ag aufgrund der geringeren verwendeten Fluenz. Diese Zeit reicht weitgehend aus, um die Elektronen an die CO₂-Moleküle zu koppeln und die Dissoziation auszulösen [95].

Weil dieser Anregungsweg in Gegenwart von O-Atomen bestehen bleibt, könnte eine Vergiftung auf eine erhöhte Dissoziationsbarriere zurückzuführen sein. Berechnungen zufolge erhöhen koadsorbierte O-Atome die Aktivierungsbarriere für die CO₂-Dissoziation von 1,48 eV auf 3,25 eV auf Cu(111) [33]. Diese Werte liegen unterhalb und oberhalb der hier verwendeten Photonenenergie von 3,1 eV. Obwohl noch nicht für Ag(100) berechnet, deutet ein ähnlicher Anstieg der Dissoziationsbarriere für Ag(111) [33] auf die gleichen Mechanismen hin, die für die Vergiftung von Ag(100) verantwortlich sind.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Dissoziation von CO₂-Inseln auf Ag(100) und Cu(111) unter Femtosekunden-Laserbeleuchtung zunächst zu einer Erhöhung der Reaktivität durch Umordnung führt. Die Abbildung der Reaktanten und Produkte während einer Reaktion mit molekularer Auflösung zeigt die nachfolgende Vergiftung der Oberfläche. Diese Erkenntnis legt nahe, dass die Effizienz der CO₂-Dissoziation stark verbessert werden könnte, indem zum einen eine Unordnung eingeführt und zum anderen die Sauerstoffmenge an der Oberfläche verringert wird. Diese Vorschläge sollten in Zukunft für den Entwurf effizienterer Katalysatoren berücksichtigt werden. Es bieten sich heterogene Oberflächen an, bei denen der katalytisch aktive Platz für die Dissoziation nahe an Plätzen liegt, von denen aus die Desorption der Vergiftungsadsorbate leicht umsetzbar ist. Wie an zwei Oberflächen mit unterschiedlichem Material und unterschiedlicher Struktur gezeigt, sind diese Ergebnisse möglicherweise für eine Vielzahl von Festkörperoberflächen gültig. Sie bieten wahrscheinlich nützliche Denkansätze für photochemische Reaktionen im Allgemeinen. Die hier erstmals

vorgestellte lokale Untersuchung von Zwischenzuständen während einer photochemischen Reaktion trägt zu einem besseren mikroskopischen Verständnis des Einflusses von Änderungen in der Umgebung des Reaktanten auf photochemische sowie thermische Reaktionen bei.

7. Laser induzierte katalytische Deaktivierung durch Oberflächenaufrauung auf Cu(511)

Nachdem im letzten Kapitel ein laserinduzierter Vergiftungsprozess während einer CO₂-Dissoziation demonstriert wurde, wird in diesem Kapitel zu höheren Fluenzen übergegangen, um mit der Oberflächenaufrauung einen anderen katalytischen Deaktivierungsprozess auf einer adsorbatfreien Cu(511)-Oberfläche zu untersuchen. Dazu wird die laserinduzierte Diffusion von Leerstellen und Kupferatomen aus dem Volumen des Kristalls an die Oberfläche infolge einer Laserbeleuchtung diskutiert. Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel wurden die hier angegebenen Fluenzen nicht akkumuliert.

Direkt nach einer Präparation weist die Cu(511)-Oberfläche auf den zwei gezeigten Ebenen einzelne Vertiefungen und Erhöhungen auf (markiert jeweils in schwarz und weiß in Abb. 7.1 a). Die Erhöhungen haben eine Höhe von (68 ± 3) pm. Dies entspricht ungefähr der Stufenhöhe von (64 ± 3) pm zwischen den beiden Ebenen in Abb. 7.1 a. Die nahezu identischen Werte der Höhen deuten darauf hin, dass auch das Material der Erhöhung dem Material der Stufe entspricht. Demnach werden den Erhöhungen Inseln aus Kupferatomen zugewiesen. Die Vertiefungen entsprechen mit einer scheinbaren Tiefe von (40 ± 3) pm nicht den Stufenhöhen. Die reale, geometrische Tiefe ist aber vermutlich größer als dieser Wert, da die Spitze kleine Vertiefungen nicht korrekt abbilden kann (analog zu Anhang A.3). Deswegen werden die Vertiefungen als Leerstelleninseln charakterisiert. Diese beiden Defekte resultieren wahrscheinlich von der Probenpräparation. Die Defekte und die Stufenkante werden als Orientierungshilfe benutzt, um die oben beschriebene Position nach der Beleuchtung leichter zu identifizieren. Nach der Beleuchtung mit einer Fluenz von 9 mJ/cm^2 , sind die beiden Ebenen mit Vertiefungen und Erhöhungen bedeckt (Abb. 7.1 b und vergrößert in Abb. 7.1 c), was zu einer Aufrauung der Oberfläche führt. Um zu untersuchen, inwiefern die hinzugekommenen Erhöhungen und Vertiefungen mit denen vor der Beleuchtung vergleich-

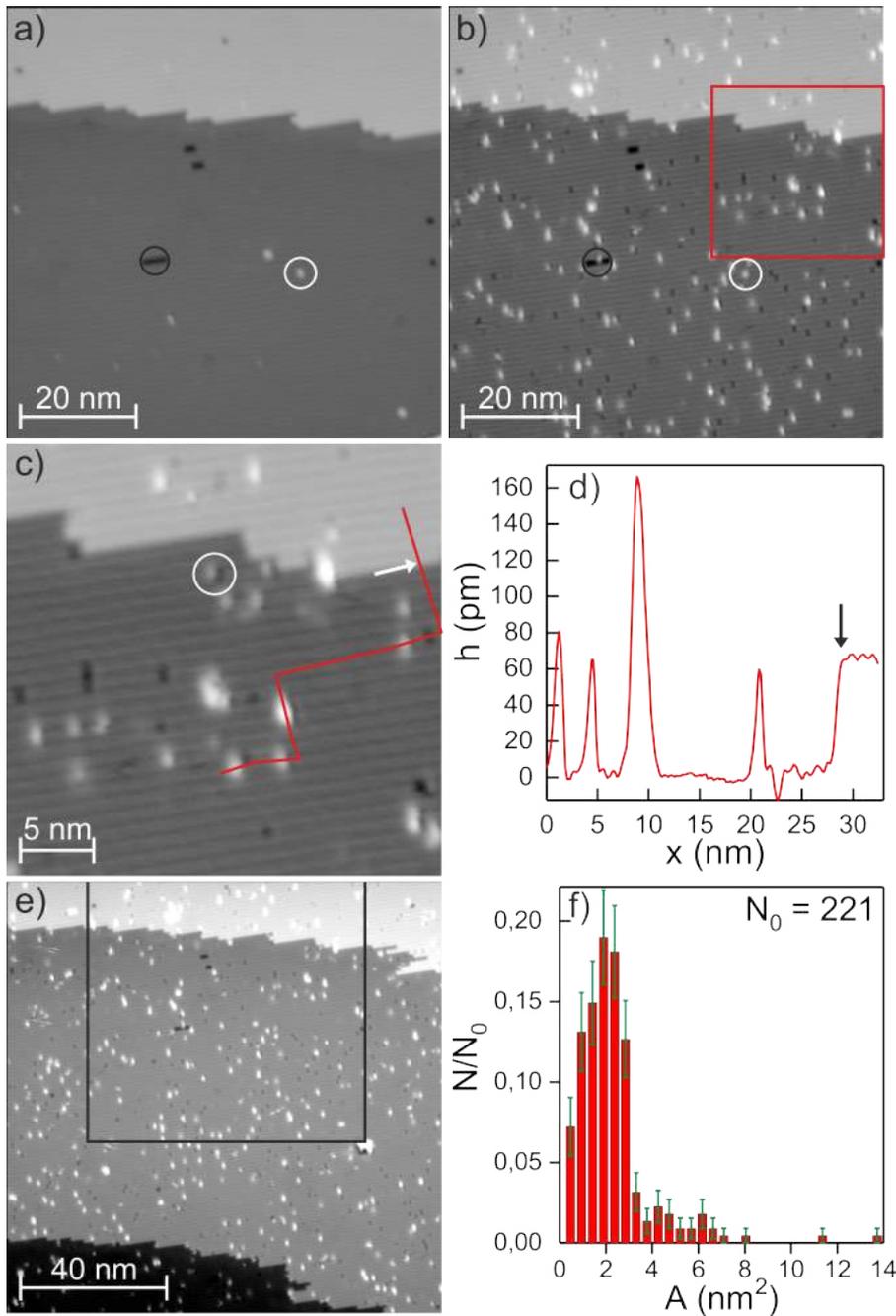


Abbildung 7.1.: Entstehung von Adatom- und Leerstelleninseln: (a) Vor und (b) nach Laserbeleuchtung (Vertiefung markiert in schwarz und Erhöhung in weiß) ($I = 500 \text{ pA}$; $U = -200 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ pA}$; $U = -200 \text{ mV}$) (c) Vergrößerung der markierten Stelle in (b). Ein Kreis markiert ein Paar aus Adatominsel und Leerstelle. (d) Höhenprofil entlang der Linie in (c); Pfeile in (c,d) markieren eine Stufenkante an der gleichen Position. (e) Übersichtsbild: die markierte Stelle entspricht einem Teil von (b). (f) Histogramm für die Inselgrößen in (e).

bar sind, wird ein Höhenprofil entlang Erhöhungen verschiedener Größe und einer Vertiefung in Abb. 7.1 c erstellt (Abb. 7.1 d). Die Höhe der Erhöhungen korreliert mit deren Größen. Für die kleinen Erhöhungen entspricht die Höhe von (60 ± 3) pm etwa der Höhe der Adatominseln vor der Beleuchtung. Deswegen werden die Erhöhungen nach der Beleuchtung ebenfalls als Adatominseln charakterisiert. Die kleinen Adatominseln besitzen eine Fläche von etwa $(0,7 \pm 0,2)$ nm² und bestehen somit aus etwa zehn Kupferatomen. Die große Adatominsel ist mit einer Fläche von $(1,3 \pm 0,2)$ nm² knapp doppelt so groß wie die kleinen Adatominseln. Ihre Höhe ist mit (166 ± 5) pm fast dreimal so hoch wie die Höhe der kleinen Adatominseln. Die Kupferatome können somit infolge der Beleuchtung auch in höhere Lagen gelangen, bevor die erste Lage abgeschlossen ist. Deswegen wird im Folgenden immer anstelle der lokalen Bedeckung die lokale bedeckte Oberfläche für die Adatominseln angegeben. In Abb. 7.1 b beträgt diese 0,1 ML. Weil die Vertiefungen kleiner sind als die Leerstelleninseln vor der Beleuchtung, besitzen sie mit (16 ± 2) pm auch eine kleinere scheinbare Tiefe (wieder analog zu Anhang A.3). Da die geometrische Tiefe größer sein muss, werden die Vertiefungen nach der Beleuchtung ebenfalls den Leerstelleninseln zugewiesen.

Es stellt sich die Frage, was der Ursprung für die Adatom- und Leerstelleninseln ist. Während die Größe der Adatominseln variiert, bleibt sie mit $(0,7 \pm 0,2)$ nm² für die Vertiefungen unverändert. Damit besitzen die kleinen Adatom- und die Leerstelleninseln die gleiche Fläche. Folglich entstammt jede kleine Adatominsel einer Leerstelleninsel. Dies wird weiter dadurch bekräftigt, dass Paare aus Adatom- und Leerstelleninseln existieren (z.B. markiert mit einem Kreis in Abb. 7.1 c). Die Anzahl der Adatominseln ist jedoch etwa 1,5 mal höher als die der Leerstelleninseln. Folglich stammen die Adatome nicht aus der Oberfläche. Die Adatome stammen auch nicht von der Ebenenkante, da diese nach der Beleuchtung unverändert bleibt. Damit liegt die Vermutung nah, dass die Leerstellen und Adatome aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren.

Um die statistische Genauigkeit zu erhöhen, wird ein Übersichtsbild erstellt (Teilbereich aus Abb. 7.1 b markiert in Abb. 7.1 e). Die lokale bedeckte Oberfläche in Abb. 7.1 e beträgt 0,07 ML. Über die mittlere Ebene wird ein Histogramm der Größen der Adatominseln ermittelt (Abb. 7.1 f). 85% der Adatominseln sind mit einem Maximum von etwa 2 nm² zwischen 0,5 nm² und 2,8 nm² groß. Die übrigen 15% bestehen aus Inseln, die mit einer Größe von bis zu 14 nm² bis zu siebenmal größer sind. Es ist unwahrscheinlich, dass die kleinen Adatominseln aufgrund der Diffusion von Kupferatomen an der Oberfläche zu Größeren agglomerieren. Diffusion von Kupferatomen entlang der Stufenkanten der Cu(100)-Terrassen, aus denen die Cu(511)-Oberfläche besteht, ist erst oberhalb von Raumtemperatur zu erwarten [96]. Für dieses Experiment wird jedoch laut des 2TMs (siehe Kapitel 2.2) eine Phononentemperatur von nur 140 K erreicht. Wahrscheinlicher ist, dass Kupferatome nach der Diffusion aus

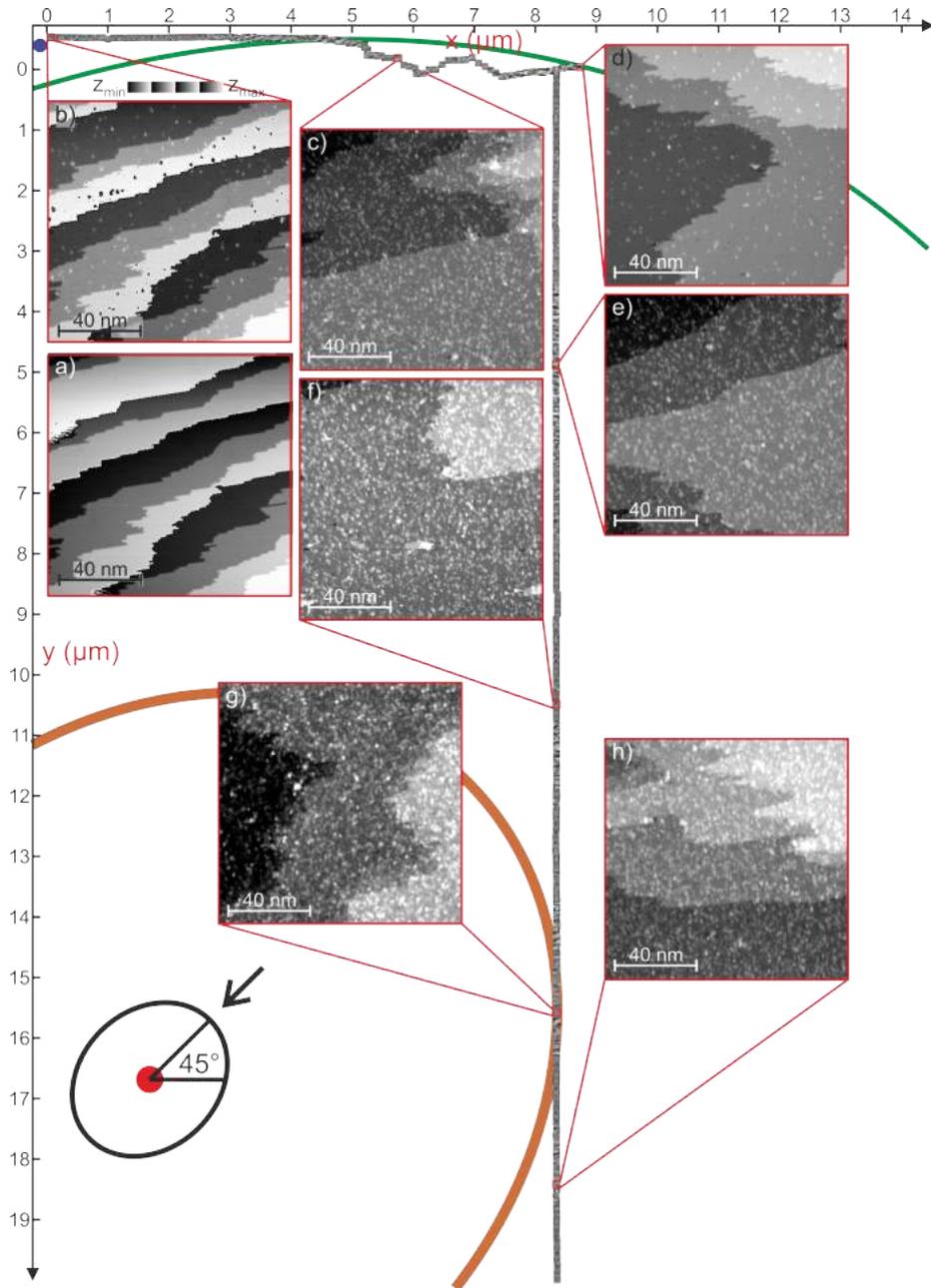


Abbildung 7.2.: Großflächige Abbildung des beleuchteten Bereiches in x- und y-Richtung: Startpunkt (a) vor und (b) nach der Beleuchtung mit zyklischer z-Skalierung ($I = 100 \text{ pA}$, 20 pA ; $U = -200 \text{ mV}$) (c-h) Vergrößerungen bei verschiedenen bedeckten Oberflächen ($I = 6 \text{ pA} - 20 \text{ pA}$; $U = -200 \text{ mV}$). Die Position der Spitze während der Beleuchtung ist mit einem blauen Punkt markiert. Ausschnitte zweier Ellipsen (grün und braun) werden benutzt, um die globale Position mit maximaler Bedeckung (roter Punkt) zu bestimmen. Die schwarze Ellipse symbolisiert Form und Orientierung des Laserspots auf der Probe. Ein Pfeil markiert die Einfallsrichtung des Laserstrahls.

dem Volumen an zufälligen Plätzen dicht nebeneinander auf der Oberfläche adsorbieren und Inseln verschiedener Größe bilden. Wenn jedoch Adatome an Plätze der Oberfläche diffundieren, an denen andere Adatome bereits adsorbiert sind, werden Letztere von den Ersteren in eine höhere Lage verschoben.

Da die Intensität des Laserspots über dessen Größe variiert, verändert sich damit auch die lokale Fluenz. Weil ein RTM-Bild deutlich kleiner ist als der Laserspot [39], ist eine Änderung der Bedeckung der Adatom- und Leerstelleninseln abhängig vom Aufnahmeort eines RTM-Bildes innerhalb des Laserspots zu erwarten. Um endgültig zu beweisen, dass der Ursprung für die induzierten Effekte das Kristallvolumen und nicht etwa die RTM-Spitze ist, wird die Bedeckung innerhalb der beleuchteten Fläche untersucht. Dazu werden mehrere benachbarte Bilder aufgenommen (Abb. 7.2 und detailliert in Anhang A.4). In x-Richtung wird mit einer Kombination aus 106 Bildern eine Strecke von 8,7 μm und in y-Richtung mit einer Kombination aus 223 Bildern eine Strecke von 19,7 μm abgebildet. Für dieses Experiment wird der Laserspot etwas versetzt zu der Position der Spitze justiert. Wenn die induzierten Effekte nicht von der Spitze stammen, ist damit auch zu erwarten, dass der Ort maximaler Bedeckung versetzt zur Spitze positioniert sein wird.

Vor der Beleuchtung weist die Oberfläche lokal viele Ebenen auf (vergrößert in Abb. 7.2 a). Eine Beleuchtung mit einer Fluenz von 7,8 mJ/cm^2 führt wieder zu einer Bedeckung der Oberfläche mit Adatom- und Leerstelleninseln (vergrößert in Abb. 7.2 b). Die Koordinaten dieses Bildes werden als $x = 0 \mu\text{m}$ und $y = -0,6 \mu\text{m}$ definiert. Ausgehend von dieser Position nimmt zunächst die lokale Oberflächenbedeckung der Adatominseln in x-Richtung zu. Die höchsten lokalen Oberflächenbedeckungen existieren zwischen 5 μm und 6 μm (vergrößert in Abb. 7.2 c). Danach sinken sie wieder (vergrößert in Abb. 7.2 d). Die lokale Oberflächenbedeckung entlang der y-Richtung ist deutlich größer als die in x-Richtung. Sie nimmt zunächst ebenfalls zu (vergrößert in Abb. 7.2 e-g), erfährt ein Maximum zwischen 15 μm und 17 μm (vergrößert in Abb. 7.2 g) und sinkt anschließend wieder (vergrößert in Abb. 7.2 h).

Um die Position des Maximums sowie den Anstieg der Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit des Abstandes in x- und y-Richtung genauer zu untersuchen, wird die Oberflächenbedeckung lokal für ausgewählte Bilder bestimmt (Abb. 7.3 a,d). Für die x-Richtung ist die Bedeckung innerhalb der ersten 3,5 μm mit etwa 0,07 ML konstant (Abb. 7.3 a). Innerhalb von weniger als 2 μm erreicht die Bedeckung von 0,35 ML ein Maximum bei etwa 5,1 μm . Insgesamt ergibt sich ein gaußähnliches Profil, das wahrscheinlich seinen Ursprung in dem Gaußprofil des Laserspots hat. In y-Richtung verläuft der Anstieg der Oberflächenbedeckung deutlich flacher als in x-Richtung (Abb. 7.3 d). Das Maximum befindet sich mit einer Bedeckung von 0,74 ML bei etwa 15,5 μm . Danach fällt die Bedeckung wieder ab. Der flache Anstieg der Bedeckung ist auf die Auswertemethode zurückzuführen. Für die Auswertung

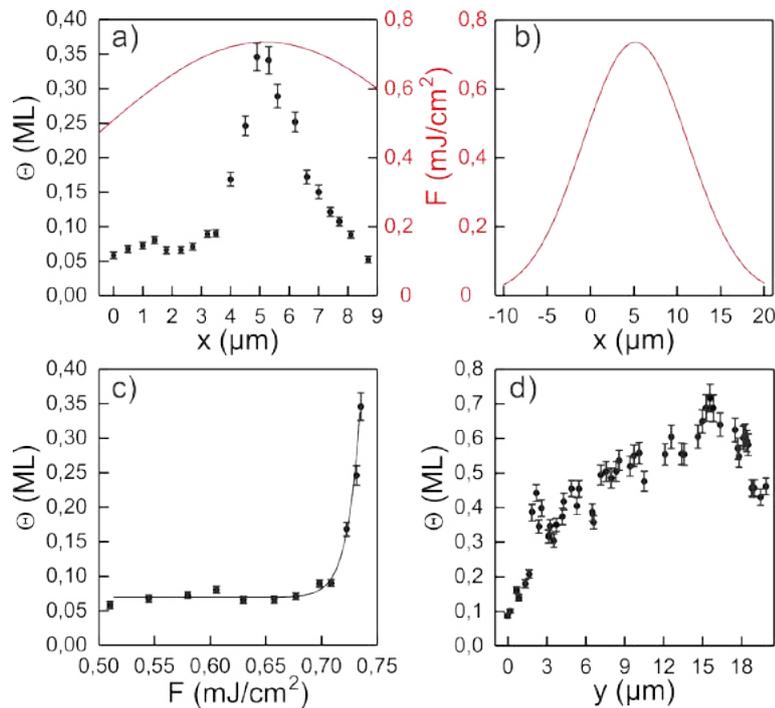


Abbildung 7.3.: Zusammenhang zwischen lokaler Fluenz und lokaler Oberflächenbedeckung: Ortsabhängigkeit für die (a) lokale Fluenz (rot) und Bedeckung der Adatominseln (schwarz) aus Abb. 7.2 (b) lokale Fluenz; (c) lokale Bedeckung aufgetragen gegen lokale Fluenz für die x-Richtung (d) Ortsabhängigkeit in y-Richtung für die Bedeckung aus Abb. 7.2.

wird nur die bedeckte Oberfläche anstelle der Bedeckung berücksichtigt. Daher ist in y-Richtung eine höhere Bedeckung zu erwarten, die wahrscheinlich einem Gaußprofil folgt. Damit ist sowohl für die x- als auch die y-Richtung der Bereich maximaler Bedeckung bekannt. Mit diesen Informationen wird die Position der globalen maximalen Bedeckung, die sich außerhalb des gerasterten x- und y-Bereiches befindet, wie folgt geometrisch abgeschätzt: Der Laserspot erfährt aufgrund des Einfallswinkels von 65° (siehe Kapitel 3.3) eine Verzerrung und entspricht auf der Probe einer Ellipse. Die Ellipse ist um 45° gegenüber der x-Richtung gedreht und besitzt eine Exzentrizität von 0,58 [39] (schwarze Ellipse in Abb. 7.2). Zwei unterschiedlich große Ellipsen mit diesen Eigenschaften werden in Abb. 7.2 so platziert, dass die größere Ellipse den Bereich maximaler Bedeckung in x-Richtung tangiert (grün) und die kleinere den Bereich maximaler Bedeckung in y-Richtung (braun). Um die Dimensionen der beiden Ellipsen zu bestimmen, werden ihre Größen so lange variiert, bis sich ihre Mittelpunkte möglichst genau überlappen. Die Position der Überlappung entspricht dem globalen Maximum der Fluenz und damit auch dem globalen Maximum der Bedeckung (markiert mit einem roten Punkt in Abb. 7.2). Diese Position ist etwa $16,7 \mu\text{m}$ von der Position der Spitze

während der Beleuchtung entfernt. Folglich wird die Oberfläche auch an Stellen weit entfernt von der ursprünglichen Position der Spitze bedeckt (markiert mit einem blauen Punkt in Abb. 7.2). Damit lässt sich ausschließen, dass die induzierten Effekte während der Beleuchtung von der Spitze beeinflusst bzw. verursacht werden. Für eine eventuelle laserinduzierte Desorption von Fremdatomen von der Spitze auf die Oberfläche müsste sich der Ort maximaler Bedeckung am Ort der Spitze befinden.

Mit diesen Informationen und der bereits bekannten Ortsabhängigkeit der lokalen Fluenz (Abb. 7.3 b erstellt mit Daten aus [39]) wird der Zusammenhang zwischen lokaler Fluenz und lokaler Oberflächenbedeckung bestimmt. Durch Überlagerung der Ortsabhängigkeiten dieser zwei Größen für die x-Richtung (Abb. 7.3 a) wird ein starker nichtlinearer Zusammenhang zwischen ihnen festgestellt. Während sich die Bedeckung zwischen $3,5 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ ungefähr verdreifacht, bleibt die lokale Fluenz nahezu konstant. Die lokale Oberflächenbedeckung wird mit Hilfe von Abb. 7.3 a gegen die lokale Fluenz aufgetragen (Abb. 7.3 c). Es gibt offenbar eine Schwelle für die Erzeugung von Adatominseln bei etwa $0,7 \text{ mJ/cm}^2$. Während unterhalb dieser lokalen Fluenz die Bedeckung etwa konstant ist, existiert oberhalb ein steiler Anstieg. Als nächstes werden vier ausgewählte lokale Oberflächenbedeckungen entlang der x-Richtung mit Hilfe von Flächenhistogrammen der Adatominseln genauer untersucht (Abb. 7.4). Bei der Position $x = 0,31 \mu\text{m}$ und einer Bedeckung von etwa $0,06 \text{ ML}$ (Bereich markiert in Abb. 7.4 a und vergrößert in b) ist die Anzahl der Leerstelleninseln etwa $2,7$ mal größer als die der Adatominseln. Die meisten Adatominseln sind nicht größer als 4 nm^2 (Abb. 7.4 c). Einige größere Inseln besitzen eine Fläche von fast 10 nm^2 . Bei der Position $x = 3,54 \mu\text{m}$ und einer Bedeckung von $0,09 \text{ ML}$ (Bereich markiert in Abb. 7.4 d und vergrößert in e) ist die Anzahl der Leerstelleninseln nur noch $2,3$ mal größer als die der Adatominseln. Bei einem konstanten Verhältnis wäre ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Adatom- bzw. Leerstelleninseln mit der lokalen Fluenz zu erwarten. Da dies nicht der Fall ist, ist das ein weiterer Hinweis auf eine nichtlineare Abhängigkeit. Ein nichtlinearer Zusammenhang wurde auch für ein analoges Experiment auf $\text{Ag}(100)$ beobachtet [97]. Mit steigender Bedeckung steigt auch der Anteil kleiner Adatominseln im Vergleich zu den Größeren an (Abb. 7.4 f). Die absolute Anzahl an großen Adatominseln, hier bis zu 24 nm^2 groß, nimmt zu. Bei den letzten beiden Bedeckungen, $0,17 \text{ ML}$ bei $4 \mu\text{m}$ sowie $0,35 \text{ ML}$ bei $4,9 \mu\text{m}$ (Bereich markiert in Abb. 7.4 g,j und vergrößert in h,k), kann das Verhältnis zwischen Leerstellen- und Adatominseln nicht bestimmt werden. Die Dichte der Defekte ist so hoch, dass zwischen einzelnen Defekten zu großen Teilen nicht unterschieden werden kann. Außerdem sind bei einer $0,35 \text{ ML}$ Bedeckung das Substrat und somit auch die Leerstelleninseln nur schwer erkennbar. Aus den Histogrammen für diese beiden Bedeckungen (Abb. 7.4 i,l) geht hervor, dass der Anteil kleiner Adatominseln weiterhin ansteigt. Gleichzeitig wird ihre Dichte größer, so dass

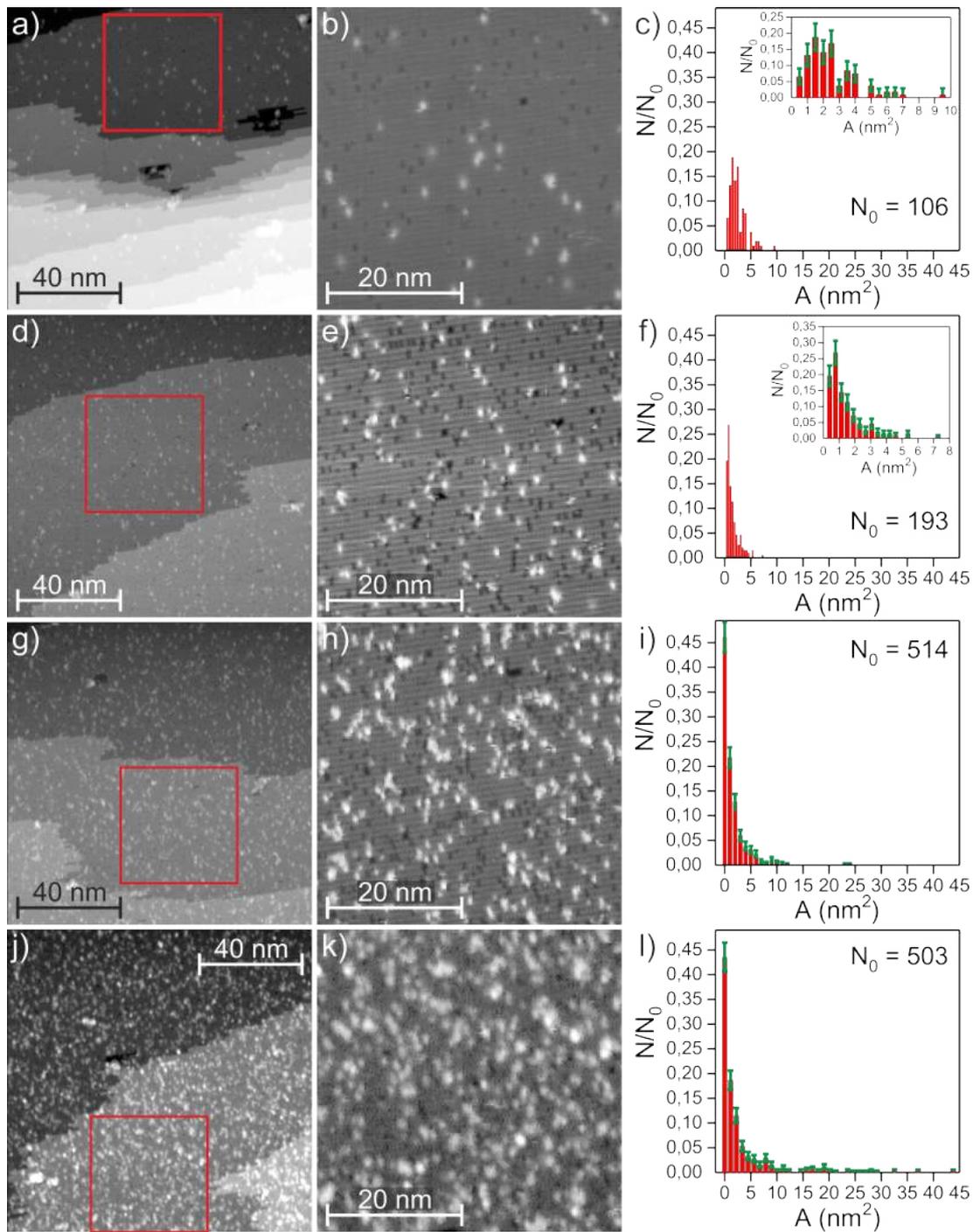


Abbildung 7.4.: Analyse der Adatominseln mit jeweils einem Übersichtsbild, einer Vergrößerung und einem Flächenhistogramm für vier verschiedene lokale Oberflächenbedeckungen entlang der x-Richtung aus Abb. 7.2: (a-c) 0,06 ML bei $x = 0,31 \mu\text{m}$, (d-f) 0,09 ML bei $x = 3,54 \mu\text{m}$, (g-i) 0,17 ML bei $x = 4 \mu\text{m}$, (j-l) 0,35 ML bei $x = 4,9 \mu\text{m}$. In c und f sind die Histogramme nochmals vergrößert dargestellt ($I = 20 \text{ pA}$; $U = -200 \text{ mV}$).

große Inseln von bis zu 45 nm^2 entstehen.

In einem analogen Experiment auf Cu(111) bei einer ähnlichen Fluenz wurden im Gegensatz dazu dendritische Kupferinseln von bis zu 100 nm^2 beobachtet [39]. Ein wahrscheinlicher Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse ist die deutlich geringere Diffusionsbarriere auf der Cu(111)-Oberfläche [98], die es Adatomen ermöglicht auf der Oberfläche große Inseln zu bilden [39].

Es stellt sich die Frage, ob die Energie, die die Defekte an die Oberfläche diffundieren lässt, von den Phononen oder Elektronen stammt. Laut dem 2TM beträgt in diesem Experiment die Temperatur der Phononen nur 130 K. Diese Temperatur ist weit unter dem Schmelzpunkt von Cu [99]. Sie reicht auch nicht für die Diffusion der Atome im Volumen aus [100]. Die Temperatur der Elektronen beträgt dagegen 3300 K. Dies entspricht im Maximum etwa 1,5 eV oberhalb des Fermi-Niveaus. Für die thermische Erzeugung von Leerstellen werden 1,33 eV benötigt [101]. Daher wird die Diffusion vermutlich von den heißen Elektronen angetrieben. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der Prozess nichtlinear verläuft, da die Elektronentemperatur laut des 2TMs nichtlinear von der Fluenz abhängt. Das Ergebnis ist überraschend, weil Elektronen im Metall eigentlich delokalisiert sind, d.h. die Energie eines Elektrons kann nicht vollständig an ein Atom übertragen werden. Der Energieübertrag muss hier jedoch lokalisiert verlaufen, damit die Atome genügend Energie für die Diffusion erhalten. Eine mögliche Erklärung dafür sind transiente Exzitonen, die für den lokalen Energieübertrag sorgen [102]. Sowohl für die Leerstellen- als auch die Adatominseln gibt es keine kleinere Fläche als $(0,7 \pm 0,2) \text{ nm}^2$. Das deutet darauf hin, dass die (Quasi)teilchen, die für den Energieübertrag verantwortlich sind, einen bestimmten Energieanteil besitzen, der dafür sorgt, dass keine Adatome und Leerstellen existieren.

Die beschriebene Oberflächenaufrauung besitzt große Ähnlichkeiten mit der mechanisch erzeugten Abreibung einer Oberfläche, weil dort ebenfalls Materialverlust an der Oberfläche entsteht. Abreibung als Folge von Materialverlust ist ein weiterer katalytischer Deaktivierungsprozess [23]. Bei einer eventuellen femtochemischen Reaktion auf der Oberfläche, deren Aktivierungsenergie im selben Bereich liegt wie die Energie, die notwendig ist um die Oberfläche mit Adatomen und Fehlstellen zu bedecken, ist also eine Fluenz abhängige Deaktivierung der Reaktion zu erwarten.

Zusammenfassung

Mit Hilfe von ultrakurzen Pulsen und den daraus resultierenden heißen Elektronen wird eine Diffusion von Adatomen und Leerstellen aus dem Volumen an die Oberfläche des Cu(511)-Substrats angetrieben, die zu einer Aufrauung der Oberfläche führt. Die Bedeckung der

Adatominseln hängt nichtlinear von der Fluenz ab. Der lokalisierte Energieübertrag wird möglicherweise durch Exzitonen ermöglicht.

Die Aufrauung der Oberfläche wird als ein weiterer katalytischer Deaktivierungsprozess interpretiert. Da das Maß an Rauigkeit je nach Fluenz beliebig eingestellt werden kann, wurde hier eine Möglichkeit präsentiert, wie der Einfluss der Aufrauung auf die Katalyse in der Zukunft besser untersucht werden kann. Die Ergebnisse legen nahe für femtochemische Prozesse, die eine hohe Aktivierungsenergie benötigen, Materialien zu verwenden, deren Atome eine hohe Diffusionsbarriere besitzen.

Zudem wurde die Möglichkeit demonstriert, mit dem RTM beliebig große Flächen abzubilden. Dies bietet einen Denkanstoß für neuartige Experimente, in denen makroskopische Eigenschaften mit hoher Auflösung untersucht werden können.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Effekt von ultrakurzen Laserpulsen auf CO₂-Adsorbate und Metalloberflächen zu untersuchen. Dafür wurden zunächst die strukturellen Eigenschaften von CO₂ auf Ag(100) und Cu(111) analysiert. CO₂ nukleiert an CO-Defekten. Bei einer Submonolagenbedeckung wachsen CO₂-Inseln mit kurzreichweitiger Ordnung bei 21 K. Während die Oberflächensymmetrie die Überstrukturen der Inseln weitgehend widerspiegelt, existieren auf beiden Oberflächen Inseln mit hexagonaler und schiefwinkliger Überstruktur.

Bei einer Monolagenbedeckung bei 43 K werden die CO₂-Überstrukturen auf Ag(100) von der Oberfläche so stark dominiert, dass eine langreichweitige Ordnung der quadratischen Überstruktur entsteht. Auf Cu(111) erhöht sich die Fernordnung dagegen nicht. Die Monolage besteht auf dieser Oberfläche aus zwei hexagonalen Überstrukturen. Der Unterschied in der Fernordnung resultiert daraus, dass ein intermolekularer Abstand von $(0,42 \pm 0,2)$ nm auf beiden Oberflächen dominiert. Dieser Abstand passt recht gut zu dem $\sqrt{2}$ -Abstand der Ag(100)-Oberfläche. Auf Cu(111) existiert jedoch kein passender Abstand. Auf beiden Oberflächen lösen Domänengrenzen Verspannungen auf.

In der zweiten CO₂-Lage ist der Ordnungsgrad invertiert. Auf Ag(100) existieren unterschiedliche quadratische und rechteckige Überstrukturen, die durch Domänengrenzen getrennt sind, während auf Cu(111) hingegen nur eine hexagonale Überstruktur existiert. Eine nahezu identische hexagonale Überstruktur gibt es in der dritten Lage auf Ag(100). Auch in höheren Lagen bleibt der intermolekulare Abstand von $(0,42 \pm 0,2)$ nm bestehen, der somit hauptsächlich für die CO₂-Strukturbildung verantwortlich ist.

Die beiden hexagonalen Lagen befinden sich in einem gasähnlichen Gleichgewichtszustand. Eine ähnliche Herstellung von Gleichgewichtszuständen ist auch für andere physisorbierte Moleküle denkbar. Daher wird mit dieser Präparationsmethode ein Modellsystem für physisorbierte Moleküle hergestellt an dem weitere Untersuchungen, wie z.B. die Wechselwirkung mit anderen Molekülen durchgeführt werden können.

Werden die CO₂-Inseln mit einem 400 nm fs-Laser bei Fluenzen von einigen 10 μJ/cm² bis 100 μJ/cm² beleuchtet, findet eine Dissoziation der CO₂-Moleküle statt, die durch nicht-thermalisierte Elektronen initiiert wird. Während CO-Moleküle zwischen die Inseln transferiert werden, verbleiben die O-Atome weitgehend in der Nähe der CO₂-Inseln. Die Ausbeute für die Dissoziation steigt aufgrund von erhöhter Unordnung zunächst an, verringert sich jedoch mit fortwährender Beleuchtung. Verantwortlich dafür sind die O-Atome, die eine Vergiftung des Prozesses auslösen. Diese Ergebnisse liefern neue Hinweise, wie die Effizienz für die CO₂-Dissoziation in Zukunft gesteigert werden kann. So sollte z.B. die Unordnung erhöht und die Menge an Sauerstoff reduziert werden. Da diese Ergebnisse unabhängig vom gewählten Substrat sind, sind sie eventuell auch für andere Oberflächen gültig.

Wird eine adsorbatfreie Metalloberfläche, hier Cu(511), bei Fluenzen von einigen mJ/cm² beleuchtet, entsteht eine durch heiße Elektronen angetriebene Diffusion von Adatomen und Leerstellen aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche. Um zu beweisen, dass die Adatome nicht von der Spitze stammen, wurde eine Methode entwickelt mit der beliebig große Flächen abgebildet werden können. Die Position maximaler Bedeckung ist dabei mehrere μm von der Position der Spitze während der Beleuchtung entfernt. Zusätzlich konnte mit dieser Methode gezeigt werden, dass die Abhängigkeit der Bedeckung der Adatom-Inseln von der lokalen Fluenz nichtlinear ist. Die dadurch aufgeraute Oberfläche kann in Zukunft als Modellsystem verwendet werden, um den Einfluss der Rauheit auf die Katalyse genauer zu untersuchen.

A. Anhang

A.1. Berechnung der Fluenz

Um aus der mit dem Powermeter gemessenen Laserleistung P die Fluenz F zu berechnen sind folgende Gleichungen notwendig:

$$E_p = \frac{P}{R} \quad (\text{A.1})$$

$$F = \frac{E_p T}{A} \quad (\text{A.2})$$

R ist die Repetitionsrate des Lasers (250 kHz). E_p ist die Energie des Lasers pro Puls. T ist die Transmission für p-polarisiertes Licht bei 400 nm und einem Einfallswinkel von 65° (Ag: 0,056, Cu: 0,72 [57]). A ist die Fläche des Laserspots bei $1/e^2$ der Maximalintensität ($470 \mu\text{m}^2$ [39]). Das Endergebnis muss noch mit dem Anteil an p-polarisierter Strahlung (0,97) und der Transmission für den Optikring (0,43) multipliziert werden, da an dem Spiegel des Optikrings Leistung verloren geht.

A.2. Berechnung der Matrizen für die CO₂-Überstrukturen

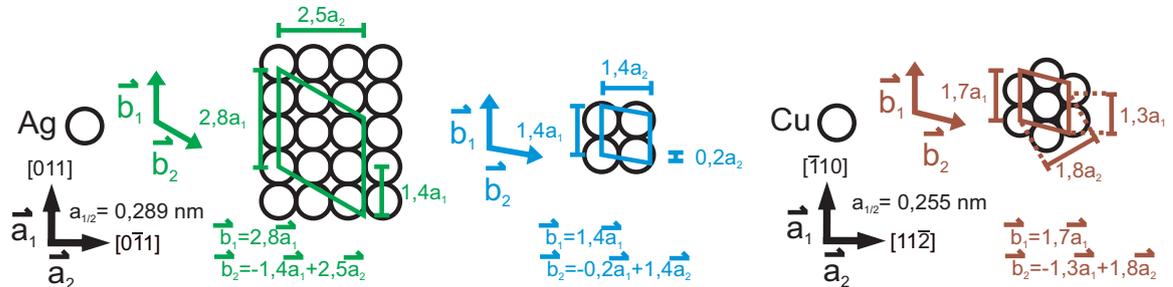


Abbildung A.1.: Bestimmung der Matrizen für die Überstrukturen der CO₂-Inseln: hexagonale (grün) und schräge (blau) Einheitszelle auf Ag(100) (schwarz) sowie schiefwinkelige (braun) Einheitszelle auf Cu(111) (schwarz). $\vec{a}_{1/2}$ beschreiben die Richtungen in der Oberfläche und $\vec{b}_{1/2}$ die Richtungen in der Überstruktur.

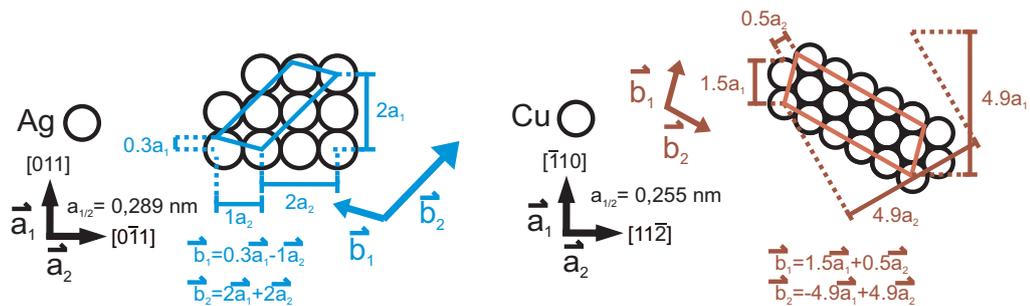


Abbildung A.2.: Bestimmung der Matrizen für die Überstrukturen der CO₂-Monolagen: hexagonale (blau) Einheitszelle auf Ag(100) (schwarz) sowie schiefwinkelige (braun) Einheitszelle auf Cu(111) (schwarz). $\vec{a}_{1/2}$ beschreiben die Richtungen in der Oberfläche und $\vec{b}_{1/2}$ die Richtungen in der Überstruktur.

Zur Bestimmung der Matrizen für die Überstrukturen werden folgende Informationen benötigt: der Literaturwert für die Gitterkonstante $a_{1/2}$ des jeweiligen Substrats, der Abstand der CO₂-Moleküle in der jeweiligen Überstruktur und die Orientierung der Einheitszelle der Überstruktur relativ zu einer Richtung der Substratoberfläche. Die Überstrukturvektoren $\vec{b}_{1/2}$ können dann als Vielfache der Oberflächenvektoren $\vec{a}_{1/2}$ ausgedrückt werden.

A.3. Erklärungen bezüglich verschiedener scheinbarer Tiefen der O-Atome

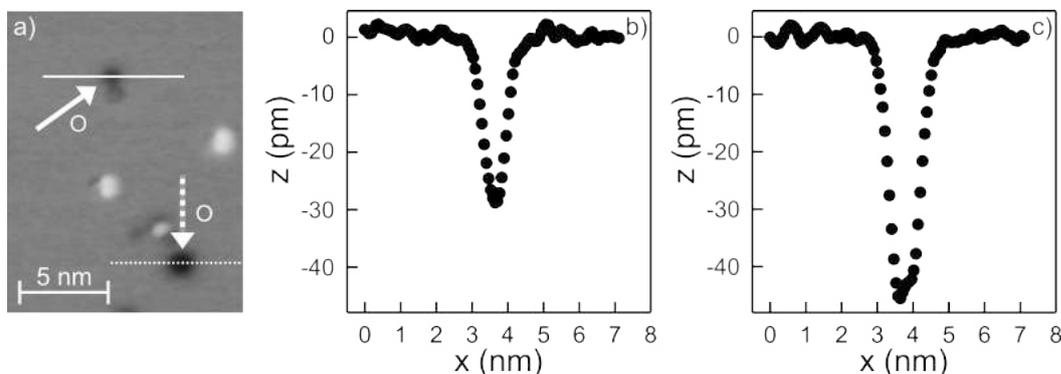


Abbildung A.3.: Unterschiedliche scheinbare Tiefen für O-Atome: (a) Vergrößerung von Abb. 6.1 d (b) Linienprofil entlang der durchgezogenen Linie in (a) (c) Linienprofil entlang der gestrichelten Linie in (a).

Einige der Vertiefungen, die für O-Atome kennzeichnend sind (in Abb. A.3 a durch einen Pfeil bzw. einen gestrichelten Pfeil markiert), werden in zwei verschiedenen scheinbaren Tiefen von (28 ± 2) pm (Abb. A.3 b) und (46 ± 2) pm (Abb. A.3 c) bezogen auf die Oberfläche abgebildet. Die mit der größeren scheinbaren Vertiefung hat im Vergleich zu einer Breite von $(0,78 \pm 0,02)$ nm für die mit der kleineren scheinbaren Vertiefung auch eine größere Breite von $(0,95 \pm 0,02)$ nm. Da bekannt ist, dass nur O-Atome als Vertiefung abgebildet werden, besteht die größere Vertiefung höchstwahrscheinlich aus mindestens zwei O-Atomen. Aufgrund der Faltung mit der Spitze erscheinen Strukturen, die durch das RTM als Vertiefungen abgebildet werden, weniger breit und tief als sie tatsächlich sind [103]. Da die beiden O-Atome nahe beieinander liegen, wird das Abbildungsartefakt reduziert. Daher werden zwei O-Atome mit einer geringfügig größeren scheinbaren Tiefe abgebildet als ein einzelnes O-Atom. Andererseits wird das Artefakt für das einzelne O-Atom vergrößert und daher bei einer kleineren scheinbaren Vertiefung abgebildet.

A.4. Detaillierte Ansicht von Cu(511)

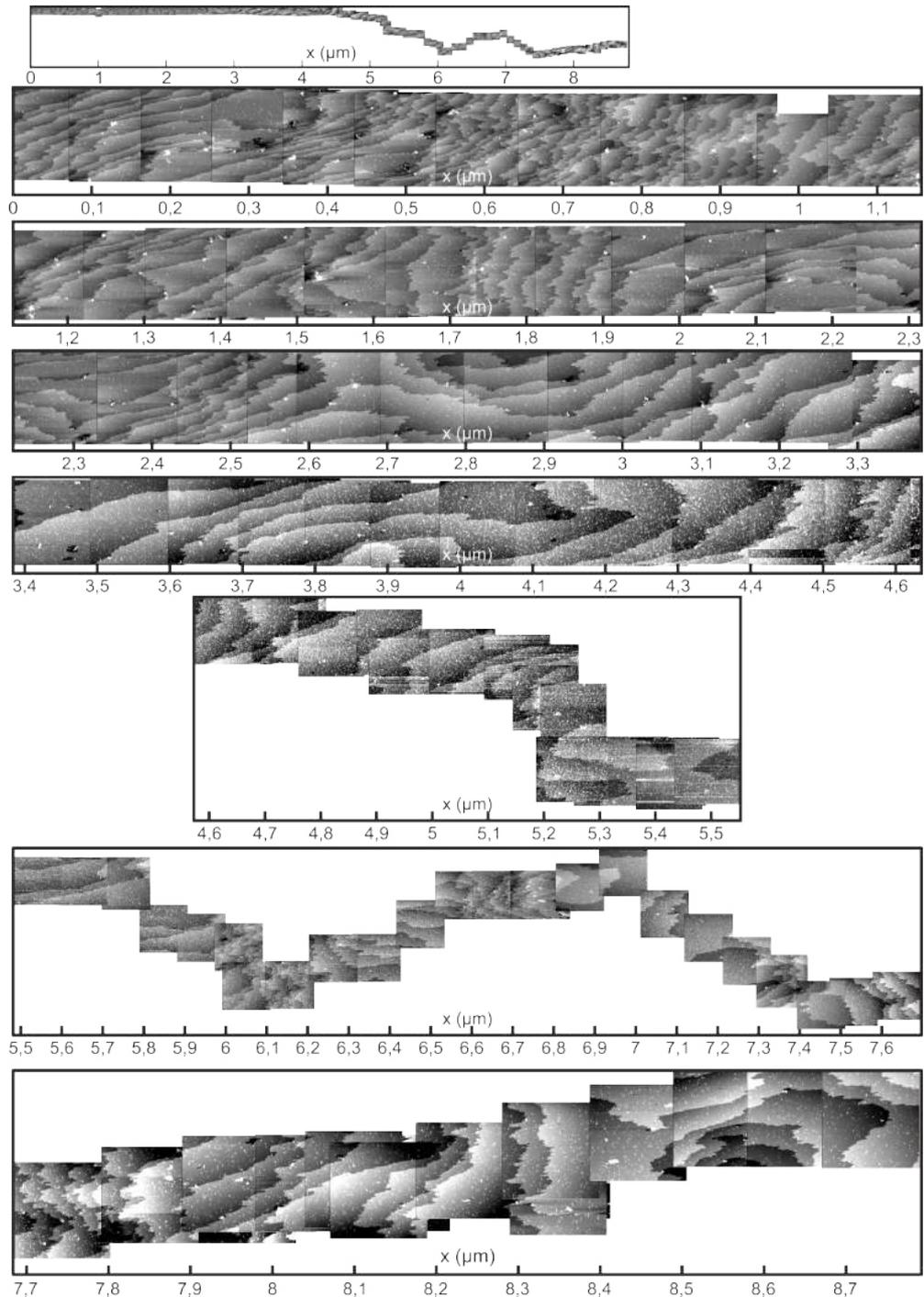


Abbildung A.4.: Vergrößerung der Bilderserie aus Abb. 7.2 für die x-Richtung.

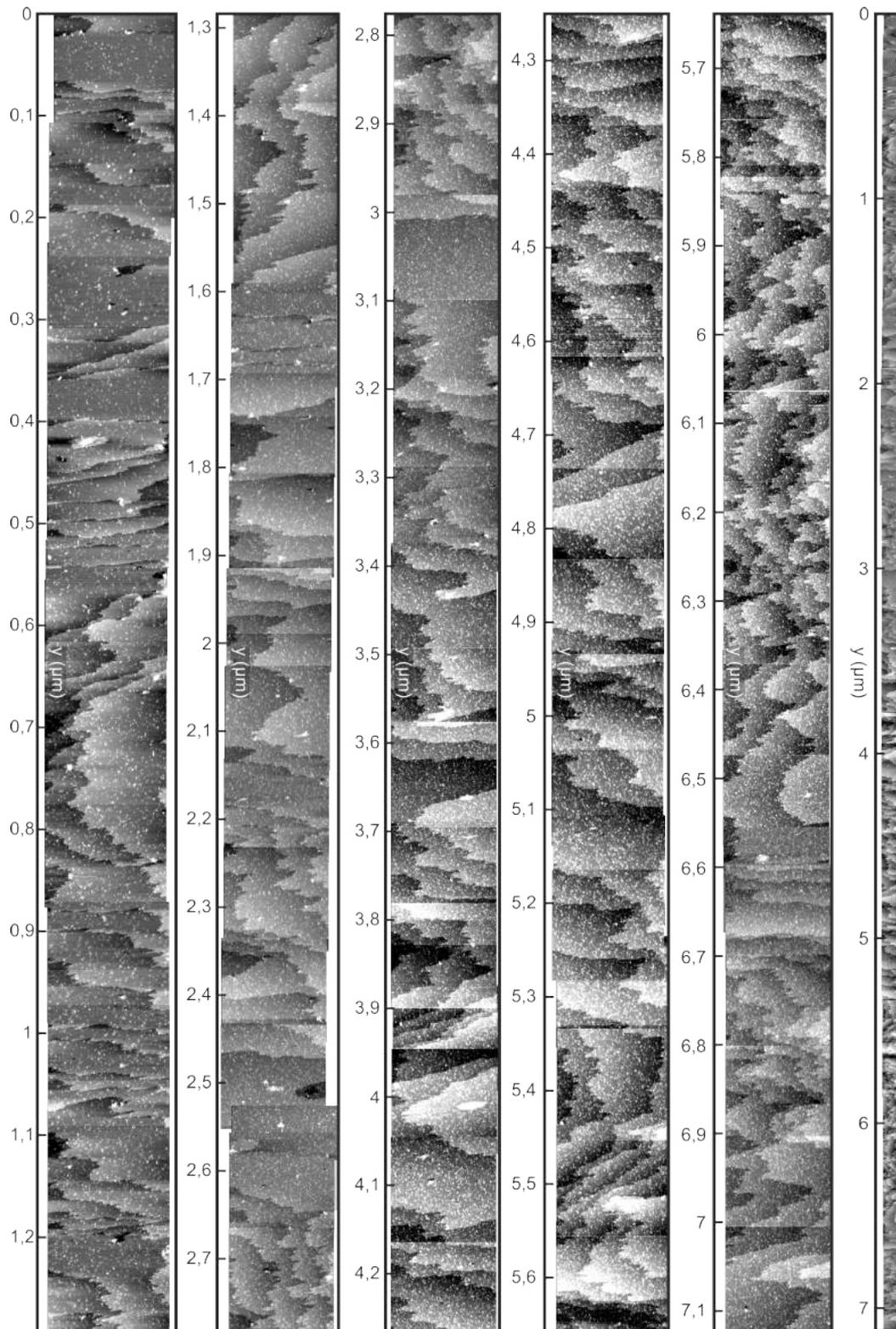


Abbildung A.5.: Vergrößerung der Bilderserie aus Abb. 7.2 für die y-Richtung bis etwa 7 μm .

A.4. Detaillierte Ansicht von Cu(511)

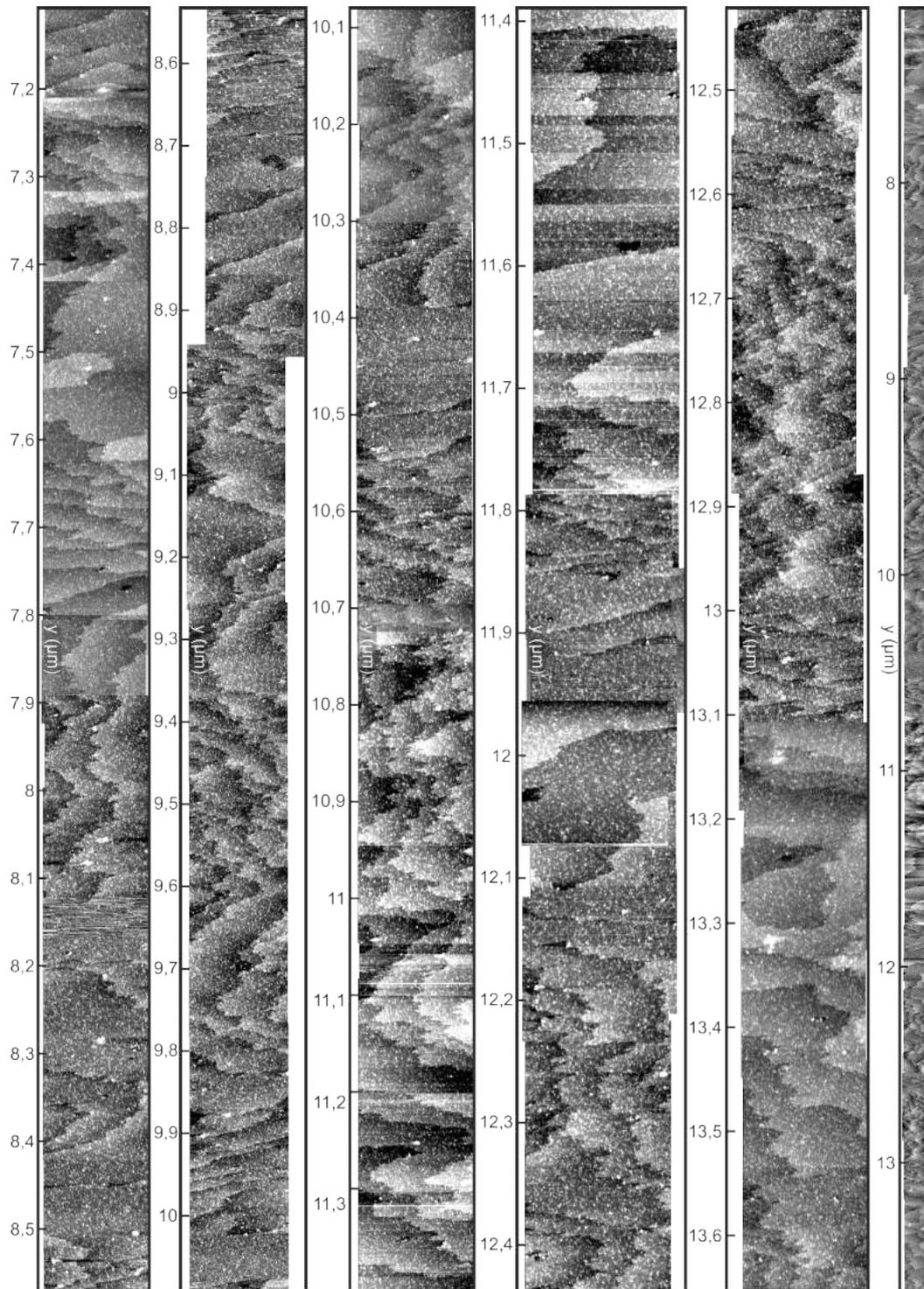


Abbildung A.6.: Vergrößerung der Bilderserie aus Abb. 7.2 für die y-Richtung bis etwa 14 μm.

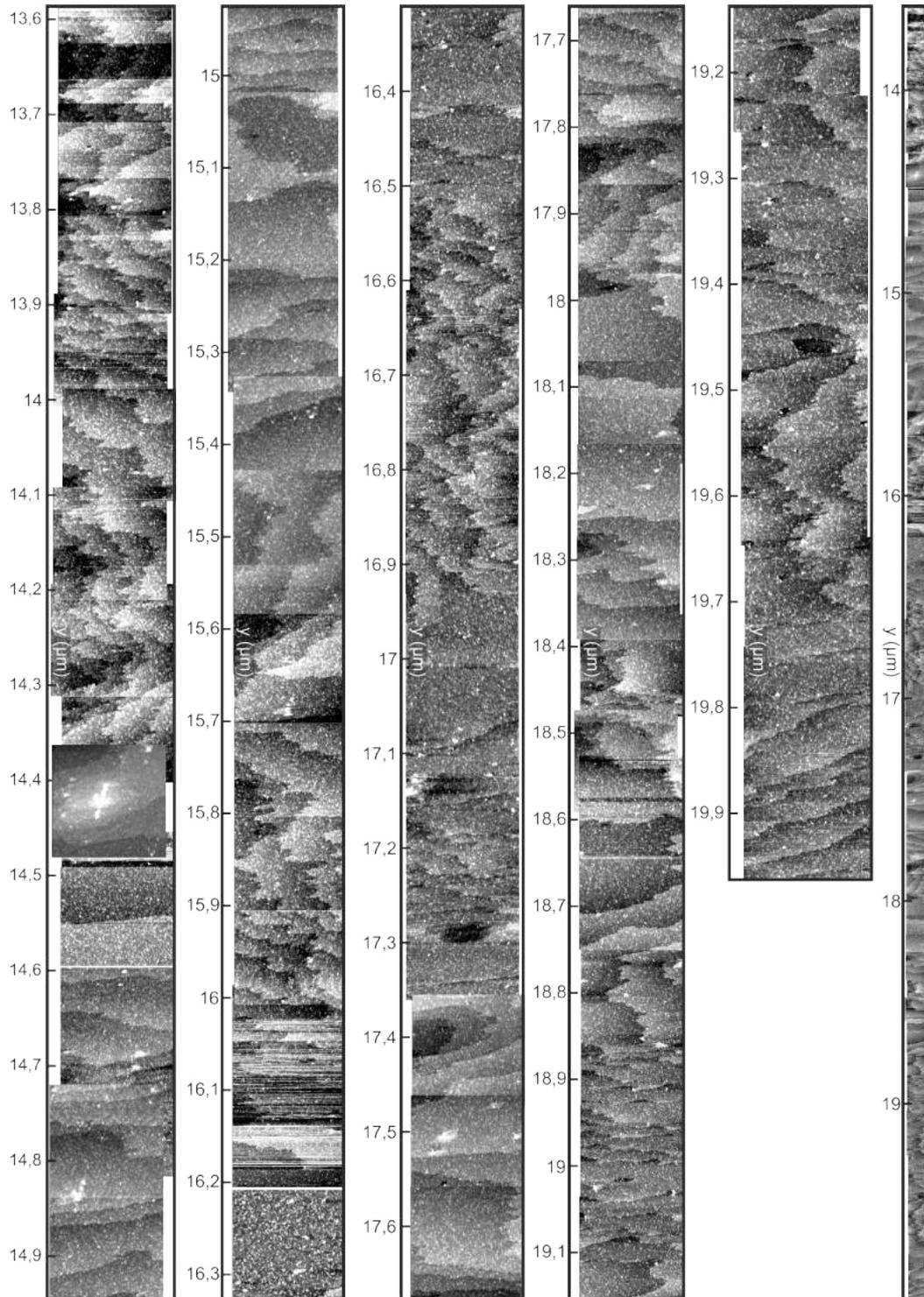


Abbildung A.7.: Vergrößerung der Bilderserie aus Abb. 7.2 für die y-Richtung bis etwa 20 μm .

Literaturverzeichnis

- [1] H.-J. Freund und M. Roberts, Surf. Sci. Rep. **25**, 225 (1996).
- [2] U. Burghaus, Prog. Surf. Sci. **89**, 16 (2014).
- [3] W. Taifan, J. F. Boily, und J. Baltrusaitis, Surf. Sci. Rep. **71**, 595 (2016).
- [4] C. Liu, T. R. Cundari, und A. K. Wilson, J. Phys. Chem. C **116**, 5681 (2012).
- [5] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazabal, und J. P. Ramirez, Energy Environ. Sci. **6**, 3112 (2013).
- [6] K. Wandelt, Hsg., *Surface and Interface Science-Volume 5* (Wiley, 2015), 1st ed.
- [7] F. Muttaqien, Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, Y. Shiozawa, K. Mukai, T. Koitaya, S. Yoshimoto, J. Yoshinobu, und Y. Morikawa, J. Chem. Phys. **147**, 094702 (2017).
- [8] S. G. Wang und H. Jiao, J. Phys. Chem. C **111**, 16934 (2007).
- [9] B. K. Min, A. R. Alemozafar, D. Pinnaduwege, X. Deng, und C. M. Friend, J. Phys. Chem. B **110**, 19833 (2006).
- [10] R. A. Ojifinni, J. Gong, N. S. Froemming, D. W. Flaherty, M. Pan, G. Henkelman, und C. B. Mullins, J. Am. Chem. Soc. **130**, 11250 (2008).
- [11] E. Stuve, R. Madix, und B. Sexton, Chem. Phys. Lett. **89**, 48 (1982).
- [12] U. Burghaus und H. Conrad, Surf. Sci. **352-354**, 201 (1996).
- [13] M. Sakurai, T. Okano, und Y. Tuzi, J. Vac. Sci. Technol. **5**, 431 (1986).
- [14] R. Hadden, H. Vandervell, K. Waugh, und G. Webb, Catal. Lett. **1**, 27 (1987).

-
- [15] K.-H. Ernst, D. Schlatterbeck, und K. Christmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4105 (1999).
- [16] P. Rasmussen, P. Taylor, und I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* **269**, 352 (1992).
- [17] P. Norton und R. Tapping, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 207 (1976).
- [18] J. Krause, D. Borgmann, und G. Wedler, *Surf. Sci.* **347**, 1 (1996).
- [19] A. A. B. Padama, J. D. Ocon, H. Nakanishi, und H. Kasai, *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 415201 (2019).
- [20] G.-C. Wang, L. Jiang, Y. Morikawa, und J. Nakamura, *Surf. Sci.* **570**, 205 (2004).
- [21] S. Hadenfeldt, C. Benndorf, A. Stricker, und M. Towe, *Surf. Sci.* **352-354**, 295 (1996).
- [22] C. N. Berglund und W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).
- [23] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: Gen.* **212**, 17 (2001).
- [24] H. Öström, H. Öberg, H. Xin, J. LaRue, M. Beye, M. Dell'Angela, J. Gladh, M. Ng, J. Sellberg, S. Kaya, G. Mercurio, D. Nordlund, M. Hantschmann, F. Hieke, D. Kühn, W. Schlotter, G. Dakovski, J. Turner, M. Minitti, A. Mitra, S. Moeller, A. Föhlisch, M. Wolf, W. Wurth, M. Persson, J. Nørskov, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, L. Petersson, und A. Nilsson, *Science* **347**, 978 (2015).
- [25] M. Dell'Angela, T. Anniyev, M. Beye, R. Coffee, A. Föhlisch, J. Gladh, T. Katayama, S. Kaya, O. Krupin, J. LaRue, A. Møgelhøj, D. Nordlund, J. Nørskov, H. Öberg, H. Ogasawara, H. Öström, L. Petersson, W. Schlotter, J. Sellberg, F. Sorgenfrei, J. Turner, M. Wolf, W. Wurth, und A. Nilsson, *Science* **339**, 1302 (2013).
- [26] C. Frischkorn und M. Wolf, *Chem. Rev.* **106**, 4207 (2006).
- [27] G. Fuchs, J. Tremblay, T. Klamroth, P. Saalfrank, und C. Frischkorn, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 33098303 (2012).
- [28] R. Frigge, T. Hoger, B. Siemer, H. Witte, M. Silies, H. Zacharias, T. Olsen, und J. Shiøtz, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 256102 (2010).
- [29] H. Gawronski, M. Mehlhorn, und K. Morgenstern, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **49**, 5913 (2010).
- [30] M. Mehlhorn, H. Gawronski, und K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 076101 (2010).
- [31] L. Bartels, F. Wang, D. Möller, E. Knoesel, und T. F. Heinz, *Science* **305**, 648 (2004).

- [32] C. Zaum, K. M. M. auf-der Heide, M. Mehlhorn, S. McDonough, W. F. Schneider, und K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 146104 (2015).
- [33] L. Dietz, S. Piccinin, und M. Maestri, *J. Phys. Chem. C* **119**, 4959 (2015).
- [34] Y. A. Daza und J. N. Kuhn, *RSC Adv.* **6**, 49675 (2016).
- [35] C. Liu, B. Yang, E. Tyo, S. Seifert, J. DeBartolo, B. von Issendorf, P. Zapol, S. Vajda, und L. A. Curtiss, *J. Am. Chem. Soc.* **6**, 8676 (2015).
- [36] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, und Y. Sun, *Catal. Today* **148**, 221 (2009).
- [37] J. Yu, J. Low, W. Xiao, P. Zhou, und M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8839 (2014).
- [38] S. Liu, H. Tao, L. Zeng, Q. Liu, Z. Xu, Q. Liu, und J.-L. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 2160 (2017).
- [39] N. Osterloh, T. Pan, und K. Morgenstern, in Vorbereitung (2020).
- [40] G. Binnig, R. Rohrer, C. Gerber, und E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [41] G. Binnig und H. Rohrer, *Surf. Sci.* **126**, 236 (1983).
- [42] G. Binnig und H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [43] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, und E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1981).
- [44] F. Schwabl, *Quantenmechanik 1* (Springer, 2004).
- [45] M. Mehlhorn, Dissertation: Dynamik von CO und D₂O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse, Freie Universität Berlin (2005).
- [46] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, und G. Simon, *Phys. Rev. B* **65**, 214303 (2002).
- [47] B. Y. Mueller und B. Rethfeld, *Phys. Rev. B* **87**, 035139 (2013).
- [48] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, und J. Bokor, *Phys. Rev. B* **46**, 13592 (1992).
- [49] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, und L. V. Tanatarov, *Sov. Phys. JETP* **4**, 173 (1957).
- [50] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, und T. L. Perelman, *Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974).
- [51] P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1460 (1987).
- [52] S. I. Anisimov und B. Rethfeld, *Proc. SPIE* **192**, 3093 (1996).

-
- [53] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3* (Springer, 2005).
- [54] H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente* (S. Hirzel Verlag, 1999).
- [55] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Sounders College, 1988).
- [56] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, und P. G. Klemens, *Thermophysical Properties of Matter, the TPRC Data Series, Thermal Conductivity of Nanmetallic Solids* (IFI/Plenum, New York, 1970).
- [57] S. Babar und J. H. Weaver, *Appl. Opt.* **54**, 477 (2015).
- [58] Z. Lin und L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. B* **77**, 075133 (2008).
- [59] E. Knoesel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf, und G. Ertl, *Surf. Sci.* **368**, 76 (1996).
- [60] E. Knoesel, A. Hotzel, und M. Wolf, *Phys. Rev. B* **57**, 12812 (1998).
- [61] M. Aeschlimann, M. Bauer, und S. Pawlik, *Chem. Phys.* **205**, 127 (1996).
- [62] T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G. O. Smith, C. Suarez, und W. E. Bron, *Phys. Rev. B* **48**, 15488 (1993).
- [63] J. Hohlfeld, J. Mueller, S. Wellershoff, und E. Matthias, *Appl. Phys. B* **64**, 387 (1997).
- [64] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, und J. Bokor, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2834 (1992).
- [65] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, und A. Lagendijk, *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995).
- [66] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, und A. Lagendijk, *Phys. Rev. B* **45**, 5079 (1992).
- [67] N. D. Fatti, R. Bouffanais, F. Vallee, und C. Flytzanis, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 922 (1998).
- [68] N. D. Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, und F. Vallee, *Phys. Rev. B* **61**, 16956 (2000).
- [69] G. Meyer, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2960 (1996).
- [70] K. Besocke, *Surf. Sci.* **181**, 145 (1986).
- [71] M. Mehlhorn, H. Gawronski, L. Nedelmann, und K. Morgenstern, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 033905 (2007).
- [72] P. Tesarik, Bachelorarbeit: Interferometrische Autokorrelation im TT-RTM zur Untersuchung Laser induzierter CO₂-Dissoziation, Ruhr-Universität Bochum (2019).
- [73] J. Braun, J. Toennies, und G. Witte, *Surf. Sci.* **340**, 265 (1995).

- [74] I.-K. Suh, H. Ohta, und Y. Waseda, *J. Mater. Sci.* **23**, 757 (1988).
- [75] W. Eberhardt, R. Cantor, F. Greuter, und E. W. Plummer, *Solid State Comm.* **42**, 799 (1982).
- [76] C. Sprodowski, M. Mehlhorn, und K. Morgenstern, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 264005 (2010).
- [77] K. Andersson, G. Ketteler, H. Bluhm, S. Yamamoto, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, M. Salmeron, und A. Nilsson, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2793 (2008).
- [78] C. Bertram, W. Fang, P. Pedevilla, A. Michaelides, und K. Morgenstern, *Nano Lett.* **19**, 3049 (2019).
- [79] L. Bartels, G. Meyer, und K.-H. Rieder, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 213 (1997).
- [80] M. Mehlhorn und K. Morgenstern, *New J. Phys.* **11**, 093015 (2009).
- [81] G. Bakradze und K. Morgenstern, *ChemPhysChem* **19**, 2858 (2018).
- [82] S. Vollmer, G. Witte, und C. Wöll, *Catal. Lett.* **77**, 97 (2001).
- [83] C. Zaum und K. Morgenstern, *Nano Lett.* **16**, 3001 (2016).
- [84] C. Zaum und K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 185901 (2018).
- [85] I. Horcas, R. Fernandez, J. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, und A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- [86] K. Morgenstern, N. Lorente, und K.-H. Rieder, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 1671 (2013).
- [87] W. H. Keesom und J. W. L. Kohler, *Physica* **1**, 655 (1934).
- [88] P. Hapala, R. Temirov, S. Tautz, und P. Jelinek, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 226101 (2014).
- [89] T. Schroeder, J. B. Giorgi, A. Hammoudeh, N. Magg, M. Bäumer, und H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **65**, 115411 (2002).
- [90] M. Kulawik, N. Nilus, H.-P. Rust, und H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256101 (2003).
- [91] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, T. Bertrams, H. Neddermeyer, und K. Müller, *Surf. Sci.* **318**, 61 (1994).

- [92] M. Mehlhorn, V. Simic-Milosevic, S. Jaksch, P. Scheier, und K. Morgenstern, *Surf. Sci.* **604**, 1698 (2010).
- [93] C. Dri, A. Peronio, E. Vesselli, C. Africh, M. Rizzi, A. Baldereschi, M. Peressi, und G. Comelli, *Phys. Rev. B* **82**, 165403 (2010).
- [94] B. Eren, R. S. Weatherup, N. Liakakos, G. A. Somorjai, und M. Salmeron, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 8207 (2016).
- [95] H. Ueba, Y. Ootsuka, M. Paulsson, und B. Persson, *Phys. Rev. B* **82**, 121411 (2010).
- [96] C.-L. Liu, *Surf. Sci.* **316**, 294 (1994).
- [97] C. Zaum und K. Morgenstern, in Vorbereitung (2020).
- [98] J. Wang, H. Huang, und T. S. Cale, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **12**, 1209 (2004).
- [99] R. Li, O. Ashour, H. Elsayed-Ali, und P. Rentzepis, *J. Appl. Phy.* **121**, 055102 (2017).
- [100] S. J. Rothman und N. L. Peterson, *Phys. Status Solidi* **35**, 305 (1969).
- [101] T. Korhonen, M. J. Puska, und R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **51**, 9526 (1995).
- [102] X. Cui, C. Wang, A. Argondizzo, S. Garrett-Roe, B. Gumhalter, und H. Petek, *Nat. Phys.* **10**, 505 (2014).
- [103] D. Keller, *Surf. Sci.* **253**, 353 (1991).

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.

Bochum, den 14. Mai 2020

Michael Vyshnepolsky

Danksagung

Zunächst bedanke ich mich bei Prof. Dr. Karina Morgenstern, die mich vor allem in der Endphase meiner Promotion intensiv unterstützt hat. Bei Prof. Dr. Horn-von Hoegen möchte ich für das Zweitgutachten bedanken. An die Zeit in seiner Arbeitsgruppe denke ich immer noch gerne zurück.

Ich bedanke mich bei allen Mitgliedern der PCI, insbesondere bei Dr. Cord Bertram, Christina Pentzek, Kastur Meyer auf der Heide, Irene Weber, Dr. Sandra Jendrzej, Marvin Quack, Inga Langguth, Prashant Srivastava und Dr. Birkner.

Ganz besonders möchte ich mich bei Patrik Tesarik für die Unterstützung bei den Laserexperimenten bedanken. Besonderer Dank gilt auch an Dr. Tianluo Pan, mit dem ich viele anstrengende Tage verbracht habe, um die Cu(511)-Probe großflächig abzubilden. Am meisten möchte ich mich bei Niklas Osterloh bedanken, der von Anfang an dabei war und alle Widrigkeiten mit mir durchgehalten hat.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Familie und vor allem meinen Eltern bedanken, die mich während der langen Promotionszeit unterstützt haben.