RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

RUB

Charakterisierung von amorphem und kristallinem Eis auf Ag(111) mittels Rastertunnelmikroskopie

Masterarbeit

Karsten Lucht

Lehrstuhl Physikalische Chemie I

Prof. Dr. Karina Morgenstern

Fakultät für Chemie und Biochemie

Ruhr-Universität Bochum

September 2013

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theorieteil **3**
2.1 Rastersondenmikroskopie . . . 3
2.1.1 Rastertunnelmikroskopie . . . 4
2.2 Wasserstoffbrückenbindungen . . . 7
2.3 Erscheinungsformen von Eis bei kryogenen Temperaturen im Ultrahochvakuum . . . 9
2.3.1 Unterschiede zwischen H_2O und D_2O . . . 11
2.4 Wechselwirkung von Wasser mit Edelmetalloberflächen . . . 11
2.5 Wasser auf Cu(111) . . . 13

3 Experimentalteil **16**
3.1 Das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop . . . 16
3.1.1 Kryogene Temperaturen . . . 18
3.1.2 Der Manipulator . . . 19
3.1.3 Der Messkopf . . . 19
3.1.4 Die Proben . . . 20
3.2 Probenvorbereitung . . . 21
3.3 Reinigung des D_2O . . . 22
3.4 Abscheidung von D_2O auf Metallsubstraten . . . 23
3.5 Thermische Desorptionsspektroskopie von D_2O auf Ag(111) . . . 25

4 Auswertung **27**
4.1 Abscheidung von amorphe-porösem Eis auf Cu(111) bei 88 K . . . 27
4.2 Abscheidung von amorphem Eis auf Ag(111) bei 87 K . . . 29
4.3 Höhenwachstum von amorphem Eis nach Ausheilen bei 118 K . . . 33
4.4 Vergleich der Eisstrukturen vor und nach dem Ausheilen . . . 35
4.5 Wachstum von teilweise kristallinem Eis auf Ag(111) bei 118 K . . . 37
4.6 Stoßheizen auf 126 K . . . 43
4.7 Ausheilen von amorphem Eis bei 130 K . . . 44

5 Zusammenfassung und Ausblick **46**

6 Anhang **48**

Literatur **49**

1 Einleitung

Flüssiges Wasser spielt unbestritten eine zentrale Rolle in der Entwicklung des Lebens auf unserem Planeten. Es besitzt die Fähigkeit, eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe zu lösen, sie dadurch in Kontakt zu bringen und chemische Reaktionen zu ermöglichen. Angefangen bei kleinen, einfachen Molekülen, wie z.B. Aminosäuren, hat sich daraus im Laufe von hunderten Millionen Jahren eine beeindruckende Biosphäre entwickelt [1].
Das Wissen um Prozesse, die dazu führen, dass ein Stoff von Wasser gelöst wird, hat sich in den letzten hundert Jahren zweifellos vervielfacht, jedoch steht ein allumfassendes Verständnis dieses komplexen Themenfeldes noch in weiter Ferne. Viele experimentelle Ansätze werden verfolgt, um mehr über Wasser und seine Interaktion mit anderen Stoffen zu erfahren. Häufig werden dazu spektroskopische Methoden eingesetzt [2–4], da es keine Mikroskopietechnik gibt, mit der flüssiges molekular Wasser abgebildet werden kann. Um dies zu bewerkstelligen, muss das Wasser in fester Form als Eis vorliegen.
Eis kommt in unserer Atmosphäre bevorzugt kristallin vor. Dies ist jedoch die Ausnahme, sofern man das restliche Universum mit ins Bild nimmt. Dort kommt Eis bevorzugt in amorpher Form vor [5, 6]. Amorphes Eis zeichnet sich durch das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung unter den Wassermolekülen aus.
Die strukturelle Untersuchung von Eis kann problemlos mit vielen Mikroskopietechniken bewerkstelligt werden. Bereits ein Lichtmikroskop reicht aus, um die hexagonale Symmetrie einer Schneeflocke zu erkennen. Soll jedoch die tatsächliche molekulare Anordnung der Wassermoleküle innerhalb des Eises erforscht werden, muss zweifellos auf fortschrittlichere Methoden zurück gegriffen werden. Hier bietet sich die Rastertunnelmikroskopie an, da sie leicht dazu im Stande ist, atomare Auflösung zu liefern. Dazu muss das Eis im Ultrahochvakuum auf eine Metalloberfläche bekannter Morphologie gebracht werden. Das Ultrahochvakuum sorgt dafür, dass allein das Eis ohne Kontamination durch Fremdstoffe untersucht werden kann. Gleichzeitig sorgt Kühlung mit flüssigem Helium dafür, dass sämtliche Bewegung auf der Oberfläche und innerhalb des Eises selbst gestoppt wird.

Moleküle, die sich gut in flüssigem Wasser lösen, müssen polar oder besser noch ionisch sein. Dessen Ladung bewirkt, dass sich die Wassermoleküle entsprechend ihres Dipolmomentes ausrichten. So entsteht eine erste Solvatationshülle, an die sich weitere anschließen, da nun die weiter entfernten Wassermoleküle auf die Ausrichtung der ersten Wassermoleküle reagieren. Da das elektrische Feld des Elektrons durch die entgegen stehenden Dipole der Wassermoleküle abgeschwächt wird, nehmen Ordnung und Bindungsstärke der äußeren Solvatationshüllen immer weiter ab, bis wieder ungestörte Interaktion zwischen den Wassermolekülen vorliegt. Der kleinste vorstellbare geladene Körper ist jedoch kein Ion, sondern ein einzelnes Elektron.

Im Eis ist diese Interaktion ebenfalls möglich und auch beschrieben [7–11]. Um ein Elektron im Eis zu solvatisieren, wird das Metallsubstrat mit Licht beschienen, dessen Energie unter der Austrittsarbeit des Metalls liegt. Elektronen im Metall werden damit über das Ferminiveau angehoben und können in das Leitungsband des Eises übertreten, wo Lokalisation und schließlich Solvatation des Elektrons statt finden kann. Mögliche Aufenthaltsorte für die Elektronen befinden sich im oder über dem Eis, wo sie eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen. Dort haben sie eine begrenze Lebensdauer (Picosekunden bis einige Minuten), bevor sie ins Metall zurück relaxieren.

Bringt man nun organische Moleküle auf die Eisoberfläche, ist es möglich, dass die freien Elektronen in ein unbesetztes Orbital des Moleküls springen und hernach eine Reaktion auslösen, die zum Beispiel zur Dissoziation des Moleküls führt (*dissociative electron attachment*). Eine nachfolgende Untersuchung der Oberfläche mit dem Tunnelmikroskop zeigt dann die Dissoziationsprodukte, welche sich deutlich von den Edukten unterscheiden.

In dieser Arbeit wird untersucht, welche Strukturen Eis auf Ag(111) ausbildet. Andere Substrate wie Kupfer oder Platin sind in dieser Hinsicht bereits besser erforscht[12, 13], sodass hier Nachholbedarf besteht. Weiter wird versucht abzuschätzen, ob sich Eis auf Ag(111) für die Solvatation von Elektronen und die anschließende Dissoziation von coadsorbierten Molekülen eignet.

2 Theorieteil

Die Charakterisierung von Strukturen im Subnanometerbereich erfordert eine räumliche Auflösung, die die von konventionellen Lichtmikroskopen bei Weitem übersteigt. Es existieren einige Methoden, die eine sehr hohe Auflösung liefern, wie zum Beispiel LEED (*low energy electron diffraction*) oder Röntgenbeugung. Diese bilden jedoch nicht den Realraum ab und mitteln über einen großen Bereich der Probenoberfläche (einige mm^2), was eine Untersuchung diskreter Strukturen im Inselwachstum von Eis auf Metalloberflächen nicht ermöglicht. Im Folgenden wird auf die Rastersondenmikroskopie im Allgemeinen und die Rastertunnelmikroskopie im Speziellen eingegangen, die ein topographisches Bild der Probe im Realraum liefert.

2.1 Rastersondenmikroskopie

Die Rastersondenmikroskopie stellt einen enormen Themenkomplex dar, der sich im Verlauf der letzten Jahre stark verzweigt und viele hoch spezialisierte Methoden hervorgebracht hat [14–18]. Unabhängig vom Mechanismus der Kontrasterzeugung ist allen Methoden gemein, dass eine Sonde in kurzem Abstand (Nanometerbereich) oder gar physischem Kontakt über die Probenoberfläche geführt wird. Die Oberfläche wird dabei zeilenweise abgerastert und innerhalb einer Zeile wird an äquidistanten Punkten ein Messwert aufgenommen. Jeder Messwert entspricht einem Bildpunkt des am Ende erhaltenen Bildes.
Die Positionierung der Sonde erfordert eine Präzision, die von einer feinmechanischen Ansteuerung nicht geleistet werden kann. Daher werden dazu Piezokeramiken verwendet. Diese reagieren auf das Anlegen einer elektrischen Spannung mit mechanischer Verformung (inverser-piezoelektrischer Effekt) [19], welche bis in den Picometerbereich präzise und reproduzierbar ist. Da der Abstand zwischen Sonde und Oberfläche oft sehr klein ist und ein ungewollter physischer Kontakt bei beiden meist zu Beschädigungen führt, muss der Abstand präzise kontrollierbar sein. Dieses wird durch einen Regelkreis erreicht, der einen voreingestellten Wert ständig mit dem aktuellen Messwert vergleicht und den Abstand entsprechend korrigiert. Eine Änderung des Abstands zwischen Spitze und Pro-

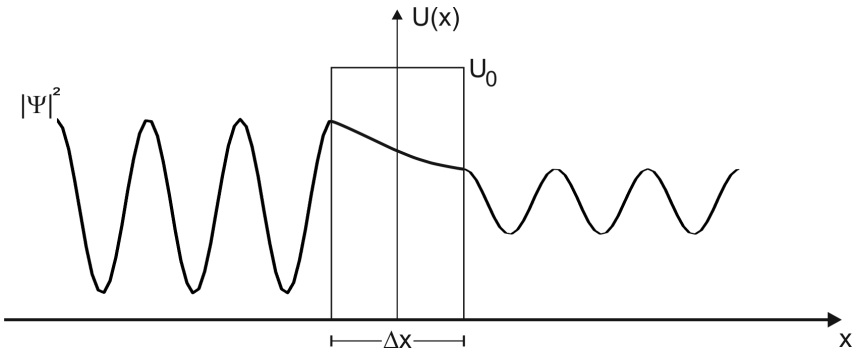

Abbildung 1: Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $|\Psi|^2$ eines von links kommenden Teilchens, das auf eine Potentialbarriere der Höhe U_0 trifft. Im Innerern der Barriere klingt die Funktion monoton ab, wird jedoch nicht null, so dass auf der rechten Seite der Barriere eine endliche Wahrscheinlichkeit besteht das Teilchen anzutreffen.

be bewirkt in der Rastertunnelmikroskopie beispielsweise eine sehr starke Änderung des gemessenen Tunnelstroms. Fährt die Spitze über eine Erhöhung auf der Oberfläche, erhöht sich der Tunnelstrom. Der Regelkreis registriert dies und hebt die Spitze soweit an, bis der Tunnelstrom wieder dem Ausgangswert entspricht. Aus diesem auf und ab der Tunnelspitze wird schließlich das topographische Bild der Oberfläche erzeugt.
Im Folgenden wird die Rastertunnelmikroskopie im Speziellen besprochen, da sie die für diese Arbeit relevante Methode der Abbildung der präparierten Strukturen darstellt.

2.1.1 Rastertunnelmikroskopie

Der Tunneleffekt hat seinen Ursprung in der Quantenmechanik und besitzt keine Entsprechung in der klassischen Mechanik. Er besagt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Wellenfunktion jenseits einer endlich breiten und hohen Potentialbarriere ungleich null ist.
Daher kann ein Teilchen diese Barriere auch dann überwinden, wenn seine Energie kleiner als die Höhe der Barriere ist. Abbildung 1 veranschaulicht dies. Werden zwei Metallelektroden genügend nah aneinander angenähert, so überlappen die Zustände der Elektronen in beiden Elektroden. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung, wird ein messbarer Tunnelstrom generiert, der je nach Vorzeichen der Spannung von der Spitze in die Probe oder umgekehrt fließen kann.

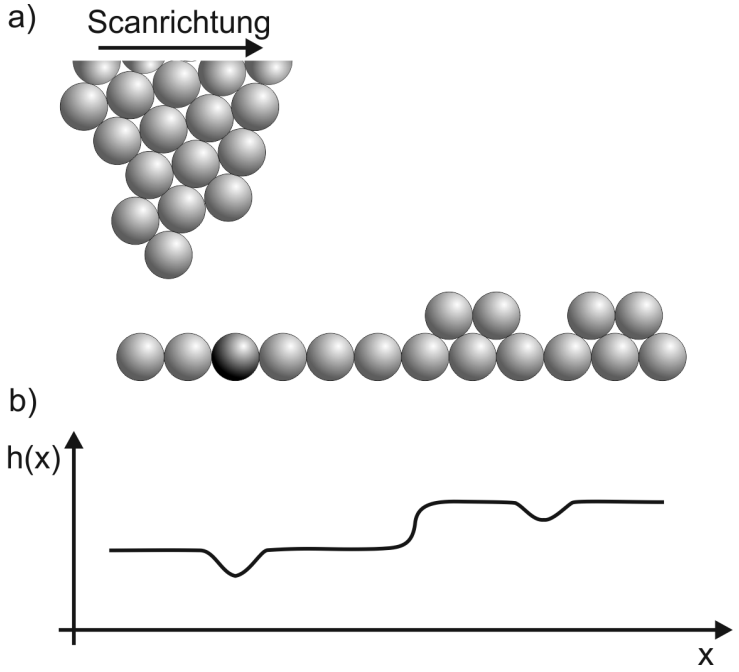

Abbildung 2: a) Schema einer Tunnelspitze im Tunnelkontakt mit einem Metallsubstrat. b) Entsprechendes schematisches Topographiesignal. Das dunkel gefärbte Fremdatom besitzt eine geringere Elektronendichte als die restlichen Atome und wird deshalb als Vertiefung abgebildet. Die Stufe bewirkt einen plötzlichen Anstieg des Tunnelstroms und somit ein Anheben der Tunnelspitze.

Der Tunneleffekt wurde 1928 von Fowler und Nordheim entdeckt und quantifiziert [20]. Bis er allerdings zur Charakterisierung von Oberflächen auf atomarer Ebene eingesetzt werden konnte, mussten viele technische Probleme gelöst werden: zunächst wurden Tunnelexperimente an Festkörpern (z.B. GaAs) durchgeführt [21]. Hier bestand die Potentialbarriere aus einem Festkörper, der in physischem Kontakt zu den beiden Elektroden stand. Dies macht die Untersuchung der Topographie einer Probe jedoch unmöglich, da sie durch das Aufsetzen der Tunnelbarriere verändert oder gar zerstört wird. Die einfachste denkbare Potentialbarriere ist ein Vakuum zwischen Probe und Spitze. Die Schwierigkeit bestand darin, einen konstanten Tunnelabstand (Nanometerbereich) zwischen beiden Elektroden einzuhalten. Mechanische Schwingungen (durch Gebäudeschwingungen, Trittschall und Luftbewegungen) stellten hier zunächst das größte Problem dar. 1982 gelang es Binnig und Kollegen dieses Problem zu lösen, indem sie die Messapparatur in einem Magnetfeld frei schwebend aufhängten und somit weitgehend von der Umwelt entkoppel-

ten [22]. Im Folgenden gelang es ihnen, die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen zwei Metallelektroden zu messen. Diese ergibt sich zu:

$$I_{\mathrm{T}} \sim \left(\frac{U_{\mathrm{T}}}{s}\right) \cdot e^{-A\sqrt{\Phi}s} \tag{1}$$

Dabei ist I_T der Tunnelstrom, U_T die angelegte Tunnelspannung, s der Abstand zwischen Oberfläche und Tunnelspitze, Φ die gemittelte Austrittsarbeit beider Metalle und $A \approx 1{,}025\frac{1}{\sqrt{eV}\text{Å}}$ [23]. Kurze Zeit später gelang es ihnen, monoatomare Stufen und schließlich auch einzelne Atome abzubilden [23, 24].

Bei der Rastertunnelmikroskopie existieren zwei grundsätzliche Betriebsarten: In der einen wird der Tunnelstrom konstant gehalten, indem ein Regelkreis ständig den tatsächlichen Tunnelstrom mit einem voreingestellten Wert vergleicht und den Abstand zwischen Spitze und Probe variiert. Die Höhe der Spitze über der Probe wird beim Antreffen einer Unebenheit so verändert, dass der Strom wieder dem Sollwert entspricht. Im zweiten Modus wird der Regelkreis abgeschaltet, so dass sich die Spitze in konstanter Höhe über die Probenoberfläche bewegt. Unebenheiten erzeugen dann starke Schwankungen des Stromsignals (exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Oberfläche und Spitze), die dann ebenfalls in ein topographisches Bild umgesetzt werden können.

Die abgebildeten Höhenunterschiede in der Topographie entsprechen jedoch nur im Idealfall der geometrischen Höhe. Für einkristalline reine Metallproben ist dies der Fall. Sobald jedoch weitere Metalle oder gar Isolatoren (z.B. Metalloxide) auf die Oberfläche kommen, muss von der scheinbaren Höhe gesprochen werden. Isolatoren besitzen bei typischen Tunnelspannungen von einigen hundert Millivolt nur eine sehr geringe elektronische Zustandsdichte, da sich in diesem Energiebereich oftmals die Bandlücke befindet [25, 26]. Der Beitrag dieser Spezies zum Tunnelstrom ist damit sehr gering, was sich in einem zu geringen Höhensignal widerspiegelt. Ist die isolierende Schicht zu dick, ist es möglich, dass die Veränderung des Tunnelstroms so gering ist, dass die Spitze nicht angehoben wird und die Spitze in physischen Kontakt mit der Probe kommt und damit die Topographie der Probe verändert.

Tabelle 1: Siedepunkte der Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppen IV bis VII in °C aus [27].

CH_4	NH_3	**H_2O**	HF
-162	-33	**100**	20
SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
-112	-88	-60	-85

Abbildung 2 stellt schematisch das Abtasten einer Oberfläche dar. Das dunkelgefärbte Oberflächenatom besitzt eine geringere elektronische Zustandsdichte als seine Nachbarn. Folglich wird es als Vertiefung abgebildet, obwohl seine geometrische Höhe mit den umliegenden Atomen identisch ist.

Demgegenüber sind laterale Entfernungen bei sorgfältiger Kalibrierung sehr präzise bestimmbar und probenunabhängig.

2.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Nichtmetall-Wasserstoffverbindungen sind in der Regel unter Normalbedingungen gasförmig (z.B. NH_3, PH_3, H_2S, HCl). Einzig Fluorwasserstoff ist mit einem Siedepunkt von 19,5 °C bei Normalbedingungen noch flüssig[27], was sich mit der Fähigkeit dieser Moleküle zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erklären lässt. Eine Wasserstoffbrückenbindung kommt zu Stande, wenn das partiell positiv geladene Wasserstoffatom eines Moleküls an ein freies Elektronenpaar eines anderen Moleküls angenähert wird. Die-

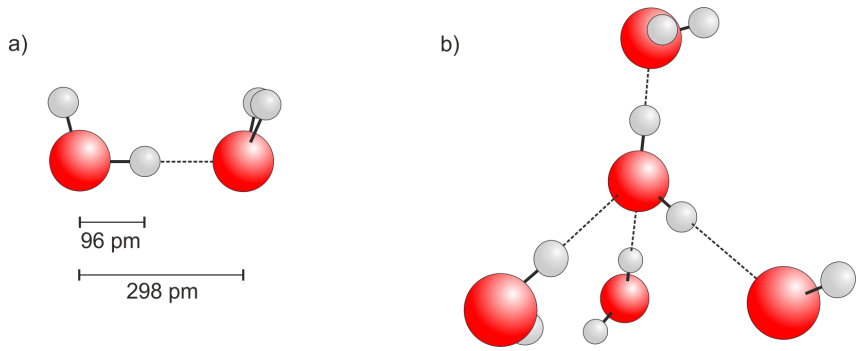

Abbildung 3: a) Schematische Darstellung einer einzelnen Wasserstoffbrückenbindung (in Gasphase), sowie entsprechenden Atomabständen [27]. b) Schematische Darstellung der tetraedrischen Koordination eines Wassermoleküls durch vier weitere Wassermoleküle [28].

ser Vorgang ergibt eine attraktive Wechselwirkung, sofern die H-X-Bindung stark genug polarisiert ist (X = Hauptgruppenelement).
Durch die Polarisierung wird zwischen Protonendonatoren und -akzeptoren unterschieden, wobei erstere ihr Proton in eine H-Brückenbindung geben, und letztere eines aufnehmen. Dieses Verhalten wird für alle Verbindungen beobachtet, die über Wasserstoff, freie Elektronenpaare und eine hinreichend starke Polarisierung der H-X-Bindung verfügen.
Einige Moleküle stellen einen dreifachen Donor für Wasserstoffbrückenbinduneg dar (NH_3, PH_3), andere einen dreifachen Akzeptor (HF, HCl). Dies limitiert die Fähigkeit der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks zwischen den Molekülen erheblich, was sich in den niedrigen Siedepunkten widerspiegelt (siehe Tab. 1).
Obwohl die Polarisierung für HF größer ist als für Wasser, sind nur Ketten und Ringe als Vernetzung der Moleküle denkbar. Dies liegt daran, dass HF effektiv nur zwei H-Brücken ausbilden kann. Daraus resultiert im Vergleich zwar immer noch ein recht hoher Siedepunkte, jedoch ist der Unterschied zur dreidimensionalen Vernetzung des Wassers sehr ausgeprägt [27].
Wassermoleküle bilden untereinander dreidimensionale Netzwerke aus, da das Wassermolekül als zweifacher Donator und Akzeptor für H-Brücken fungieren kann. Diese Netzwerke lassen sich nur unter großem energetischen Aufwand brechen, was den hohen Siedepunkt von Wasser (verglichen mit seinen homologen Verbindungen) erklärt.
Abbildung 3a) zeigt Atomabstände, sowie die tetraedrische Koordination eines Wassermoleküls von vier weiteren Wassermolekülen (b)). Diese Koordination tritt sowohl in festem Wasser als auch in flüssiger Phase auf, wobei in letzterer ständig H-Brückenbindungen gebrochen und neu geschlossen werden. Der O-O-Abstand verkleinert sich unter Normalbedingungen beim Übergang von gasförmig (0,298 nm) über flüssig (0,285 nm) nach fest (0,276 nm) [27].

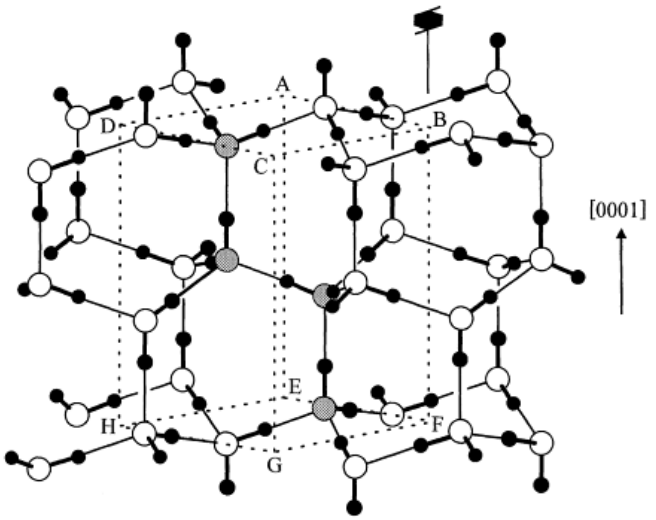

Abbildung 4: Kristallstruktur von Eis I_h. Neben der langreichweitigen Ordnung der Sauerstoffatome ist die Ausrichtung der OH-Bindungen statistisch verteilt (aus [29]).

2.3 Erscheinungsformen von Eis bei kryogenen Temperaturen im Ultrahochvakuum

Die häufigste Form, in der Eis auf der Erde vorkommt, ist Eis I_h. Es existieren noch weitere Modifikationen, von denen sich die meisten allerdings nur unter hohem Druck bilden und hier deshalb nicht besprochen werden. Das „h“ im Index von I_h steht für „hexagonal“, was die Elementarzelle kristallinen Eises beschreibt. Die strukturelle Klassifizierung basiert auf der Anordnung der Sauerstoffatome im Kristallgitter, da die Ausrichtungen der Wasserstoffatome keine Fernordnung aufweist [28]. Das Kristallgitter von Eis I_h ist in Abbildung 4 wiedergegeben.

Die kleinste Einheit eines Eiskristalls besteht aus einem Hexamer in sesselförmiger Konformation. Es ergibt sich eine doppellagige Anordnung, bei der jedes zweite Molekül innerhalb des Sechsrings in einer Ebene liegt. Der Abstand dieser Ebenen innerhalb des Sechsrings beträgt 96 pm. Diese Anordnung wird als Bilage oder Doppellage bezeichnet. Der Abstand zwischen zwei Bilagen beträgt 0,36 nm. Jedes Wassermolekül ist tetraedrisch von vier weiteren Wassermolekülen umgeben (siehe Abb. 3b)), wobei der O-O-Abstand 0,276 nm beträgt.

Tabelle 2: Vergleich einiger physikalischer Eigenschaften von D_2O und H_2O aus [27].

	H_2O	D_2O
Molekülmasse (g/mol)	18,02	20,03
Dichte bei 25 °C (g/cm^3)	0,997	1,104
Schmelzpunkt (°C)	0,00	3,81
Siedepunkt (°C)	100,00	101,42

Eine weitere Form stellt amorphes Eis dar. Dieses besteht ebenfalls aus wasserstoffverbrückten Wassermolekülen, jedoch weist es keine Fernordnung auf und kann daher als glasartig beschrieben werden. Die mittlere Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen pro Wassermolekül beträgt, im Gegensatz zu kristallinem Eis, weniger als vier. Damit stellt es gewissermaßen eine „Momentaufnahme“ der Anordnung der Wassermoleküle in flüssigem Wasser dar [30].

Amorphes Eis wird weiter unterteilt in eine poröse und eine kompakte Form. Ersteres ist mikroporös (Porengröße <2 nm), wie durch BET-Messungen herausgefunden wurde [31]. Es bildet sich, wenn Wassermoleküle aggregieren, jedoch noch kein ferngeordnetes Wasserstoffbrückennetzwerk ausbilden. Die Umwandlung in amorph-kompaktes Eis erfolgt durch Erwärmen über 100 K. Dabei wird den Wassermolekülen genug Energie zugeführt, um sich neu auszurichten und die durchschnittliche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül zu erhöhen. Dadurch schließen sich die Poren und das Eis verliert an Volumen [12].

Amorphes kompaktes Eis (engl. *amorphous solid water*) entsteht, wenn die Temperatur weit genug erhöht wird, sodass den unterkoordinierten Wassermolekülen genug Energie zugeführt wird, dass sie sich neu ausrichten können.

Es wird diskutiert, dass amorphes Eis die bevorzugte Form von Wasser im Universum ist. Zum Beispiel wurde es in Kometen und interstellarem Staub nachgewiesen [5, 6].

Tabelle 3: Oberflächenabstände verschiedener hexagonaler Oberflächen von Übergangsmetallen und Eis I_h, sowie Bindungsenergien und Gitterfehlanpassung der Metallgitter in Bezug auf die (0001)-Ebene des Eisgitters.

Oberfläche	$E_{ads}(H_2O)$ (eV)[1]	NN-Abstand (nm)	2.NN-Abstand (nm)	O-Metall-Abstand (nm)[1]	Gitterfehl-anpassung zu Eis I_h(%)
Ag(111)	0,18	0,289	0,501	0,278	+10
Cu(111)	0,24	0,255	0,442	0,225	-2
Pd(111)	0,33	0,275	0,476	0,228	+5
Ru(111)	0,38	0,271	0,469	0,229	+4
Eis I_h	0,2-0,3	0,275[2]	0,452[2]	—	—

[1]aus [32]
[2]O-O-Abstand

2.3.1 Unterschiede zwischen H_2O und D_2O

Für viele Experimente, die an Wasser durchgeführt werden, wird schweres Wasser (D_2O) an Stelle von „normalem“ Wasser (H_2O) verwendet. Dies begründet sich damit, dass sich oftmals Wasser im Restgas einer UHV-Anlage befindet. Für ein Massenspektrometer ist dieses „Hintergrundwasser“ nicht vom experimentell untersuchten Wasser zu unterscheiden, sodass mit einer Verfälschung der Messwerte zu rechnen ist. Dies wird mit dem Einsatz von schwerem Wasser umgangen. Da H_2O und D_2O physikochemisch sehr ähnlich sind (siehe Tab. 2), kann davon ausgegangen werden, dass die von ihnen geformten Eisstrukturen identisch sind.

2.4 Wechselwirkung von Wasser mit Edelmetalloberflächen

Wasser bindet unterschiedlich stark an verschiedene Metallsubstrate. Die Adsorption erfolgt fast ausschließlich zentral auf den Oberflächenatomen [32]. In Abhängigkeit von der Gitterkonstanten des Oberflächengitters und der Stärke der Bindung zwischen Metall und Wassermolekül werden sehr unterschiedliche Eisstrukturen beobachtet. So kann aufgebrachtes Wasser zur Bildung von Inseln, Lagen, oder gar zur Dissoziation neigen.

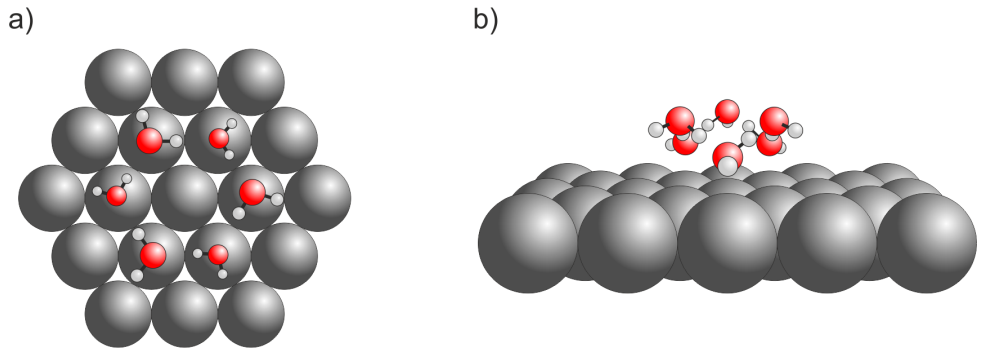

Abbildung 5: a) Draufsicht auf ein Wasserhexamer, wie es sich auf einer (111)-Oberfläche anordnet. Die kleiner gezeichneten Wassermoleküle sind zum Substrat gebunden, die größeren sind weiter vom Substrat entfernt und durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den unteren Molekülen verbunden. b) Seitenansicht von a) entlang der (112)-Richtung, um den Höhenversatz der Moleküle zu verdeutlichen (nach [33]).

Inselbildung wird allgemein auf Kupfer oder Silber beobachtet [34, 35], Dissoziation auf Ruthenium [36].

Hexagonal dichtest gepackte Oberflächen besitzen drei Hochsymmetrierichtungen, die unter einem Winkel von 120° zueinander stehen. Die Abstände zum nächsten Nachbaratom (NN-Abstand) entlang diesen Richtungen sind in Tabelle 3 für einige Metalle angegeben. Der zweitnächste Nachbar (2.NN) findet sich entlang der <112>-Richtung in entsprechend größerem Abstand. Dieser zweite Abstand ist ein wichtiger Faktor, wenn Eis kristallin auf dem Metall aufwächst. Dabei sind immer nur drei Moleküle eines Wasserhexamers an die Metalloberfläche gebunden. Die drei anderen Moleküle des Wasserhexamers befinden sind leicht erhöht, um Bindungswinkel innerhalb des Hexamers nahe des Tetraederwinkels zu ermöglichen. Dies ist in Abbildung 5 gezeigt. Eine kleine Gitterfehlanpassung in Bezug auf Festkörper Eis I_h ermöglicht zudem, dass kristallines Eis ohne Aufbau von mechanischer Spannung wachsen kann.

Die ersten Wassermoleküle, die auf einer Oberfläche adsorbieren, sammeln sich bevorzugt an Stufenkanten und Defekten, da hier die Bindung zum Substrat energetisch bevorzugt ist [37]. Auf Grund der hohen Diffusivität von Wassermolekülen auf Edelmetalloberflächen oberhalb von 50 K [38] wird davon ausgegangen, dass sich größere Ansammlungen von Wassermolekülen auf Terrassen erst finden lassen, wenn alle Stufenkanten und Defekte besetzt sind. Da der Betrag der attraktiven Wechselwirkung von Wasser mit sich selbst

Tabelle 4: Zusammenfassung der auftretenden Phasen von Eis auf Cu(111) in Abhängigkeit von der Temperatur (aus [12]).

Form	amorph		kristallin	
	porös	kompakt	an Stufenkanten	komplett
Temperatur (K)	<100	118	125	>130

(0,2-0,3 eV) und dem Metallsubstrat in vielen Fällen ähnlich ist (siehe Tab. 3), kann nicht vorhergesehen werden, welche Strukturen sich ausbilden. Es werden jedoch alle oben beschriebenen Phasen von Wasser (amorphe und kristalline) beobachtet.

2.5 Wasser auf Cu(111)

Die Struktur von amorphem und kristallinem Eis auf Cu(111) wurde von M. Mehlhorn in seiner Dissertation und einigen Veröffentlichungen beschrieben [12, 35, 39]. Sofern nicht anders gekennzeichnet, stammen sämtliche aufgeführten Werte aus diesen Arbeiten.
Wasser, das bei Stickstofftemperatur (<90 K) auf Kupfer abgeschieden wird, findet sich zu amorphen Inseln zusammen, welche viele Poren aufweisen. Trotz des amorphen Wachstums bilden sich Lagen innerhalb der Inseln aus. Diese liegen bei niedrigen Bedeckungen bei scheinbaren Höhen von 0,15 nm, 0,22 nm und 0,28 nm [12]. Die geometrische Höhe wird bestimmt, indem die Inseln mit steigender Tunnelspannung vermessen werden. Da die elektronische Zustandsdichte von Wasser innerhalb seiner Bandlücke gering ist, ändert sich die scheinbare Höhe nur wenig, wenn in diesem Bereich getunnelt wird. Sobald die Kante des Leitungsbandes des Eises erreicht wird, steigt die Zustandsdichte und die scheinbare Höhe nähert sich der geometrischen Höhe an. Eine Insel die bei 100 mV eine scheinbare Höhe von 0,28 nm besitzt, zeigt bei 3,5 V Tunnelspannung eine Höhe von 1,1 nm. Dieser Wert entspricht demnach der geometrischen Höhe der dritten Bilage von Eis [35].
Wird das Eis auf 118 K geheizt, fällt das amorph-poröse Eis in sich zusammen, da sich die Poren schließen. Es entsteht amorph-kompaktes Eis dessen Inseln im Durchschnitt um ei-

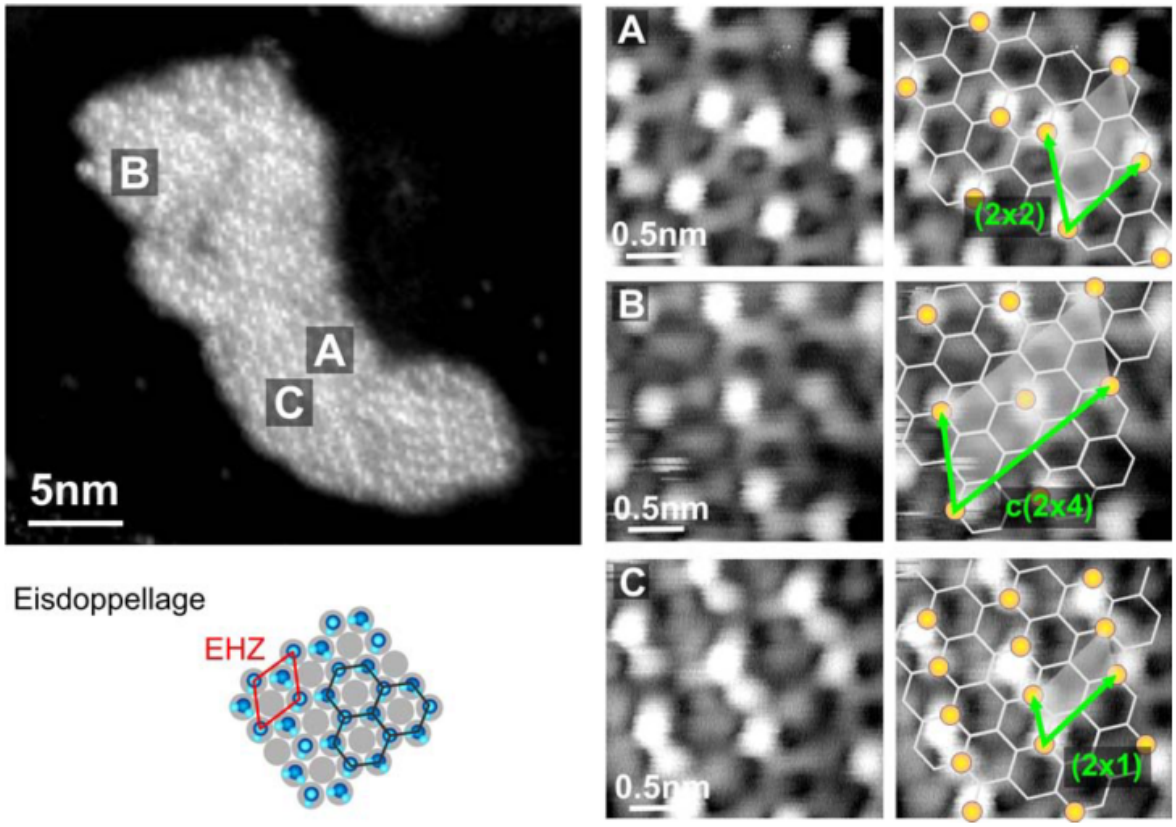

Abbildung 6: Überstrukturen, die sich auf kristallinem Eis auf Cu(111) ergeben. Die Bildung einer neuen Bilage erfolgt vermutlich über die Verdichtung der Überstruktur von c(2x4)(B) über (2x2)(A) nach (2x1)(C)(A-C: U_T = 110 mV, I_T = 2,1 pA). Aus [12].

ne Bilage flacher sind als die des porösen Eises. Aus dem Vergleich der Bedeckung vor und nach dem Ausheilen ergibt sich, dass das poröse Eis zu 40 % aus Poren besteht[12]. Die während des Heizens zugeführte Energie ermöglicht es unterkoordinierten Wassermolekülen sich neu auszurichten und die Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zu erhöhen. Stoßheizen auf 130 K bringt Eis, das an Stufenkanten sitzt, zur Kristallisation. Da das Oberflächengitter von Cu(111) und die (0001)-Ebene von Eis I_h eine Fehlanpassung von nur 2 % aufweisen, kann das Eis nahezu wie im Volumenkristall wachsen. Es werden sowohl die Sechsringe des Eisgrundgerüsts, als auch der vertikale Versatz der Doppellage von 95 pm beobachtet[12]. Freie Eisdoppellagen werden jedoch nicht beobachtet. Stattdessen entstehen kristalline Bereiche mit periodischen Überstrukturen, die als verschiedene Stadien des Aufwachsens neuer Doppellagen gedeutet werden. Es wird angenommen, dass

sich die Überstrukturen von c(2x4) über (2x2) nach (2x1) verdichten und schließlich eine neue Doppellage abgeschlossen wird(siehe Abb. 6) [12].
Durch längeres Ausheilen des kristallinen Eises bei 130 K wird sämtliches Eis auf der Oberfläche kristallisiert. Dabei entsteht eine ausgedehnte Facettierung auf den Inseln, der die schon erwähnte (2x1)-Überstruktur zu Grunde liegt. Alle Eisphasen sind in Tabelle 4 zusammengefasst [12].

3 Experimentalteil

3.1 Das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop

Tabelle 5: Arbeitsdrücke der separaten Kammern, der UHV-Anlage.

RTM-Kammer	$< 2 \cdot 10^{-10}$ mbar
Präparationskammer	$< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar
Molekülkammer	$< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar
Ladekammer	$< 5 \cdot 10^{-9}$ mbar

Alle Experimente werden an einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (TT-RTM) durchgeführt, welches sich im Ultrahochvakuum (UHV) befindet. Hersteller ist die Firma SPS CreaTec GmbH, die die Anlage nach Spezifikationen des Lehrstuhls aufgebaut hat (siehe Abb. 7). Es verfügt über alle notwendigen Einrichtungen, um Proben im UHV zu reinigen, zu präparieren und zu vermessen. Die Kühlung des RTM erfolgt über einen Badkryostaten mit vier Litern Fassungsvermögen, der bei Einsatz von flüssigem Helium die Temperatur des RTM bis auf 5 K senken kann. Um ein zu schnelles Verdampfen des Heliums zu verhindern, ist der Heliumkryostat von einem weiteren Kryostaten umgeben, der 14 l flüssigen Stickstoff fasst. Beide Kryostaten haben eine Standzeit von bis zu 72 Stunden bevor sie neu befüllt werden müssen. Das verdampfende Helium wird aufgefangen und wieder verflüssigt.

Beide Kryostaten sind jeweils thermisch mit einem Schild verbunden, die in die RTM-Kammer ragen und das eigentliche Mikroskop umschließen. Die Kühlung des RTM in Messposition erfolgt mittels eines zusätzlichen Kühlfingers, der an der Unterseite des Heliumkryostaten angebracht ist. Durch die niedrige Temperatur innerhalb des Heliumschildes werden alle Restgase ausgefroren (Kryopumpeffekt), sodass bei dieser Temperatur mehrere Monate lang gemessen werden kann, ohne eine zunehmende Verschmutzung der Probenoberfläche festzustellen. Zusätzlich wird die RTM-Kammer von einer Ionengetterpumpe gepumpt.

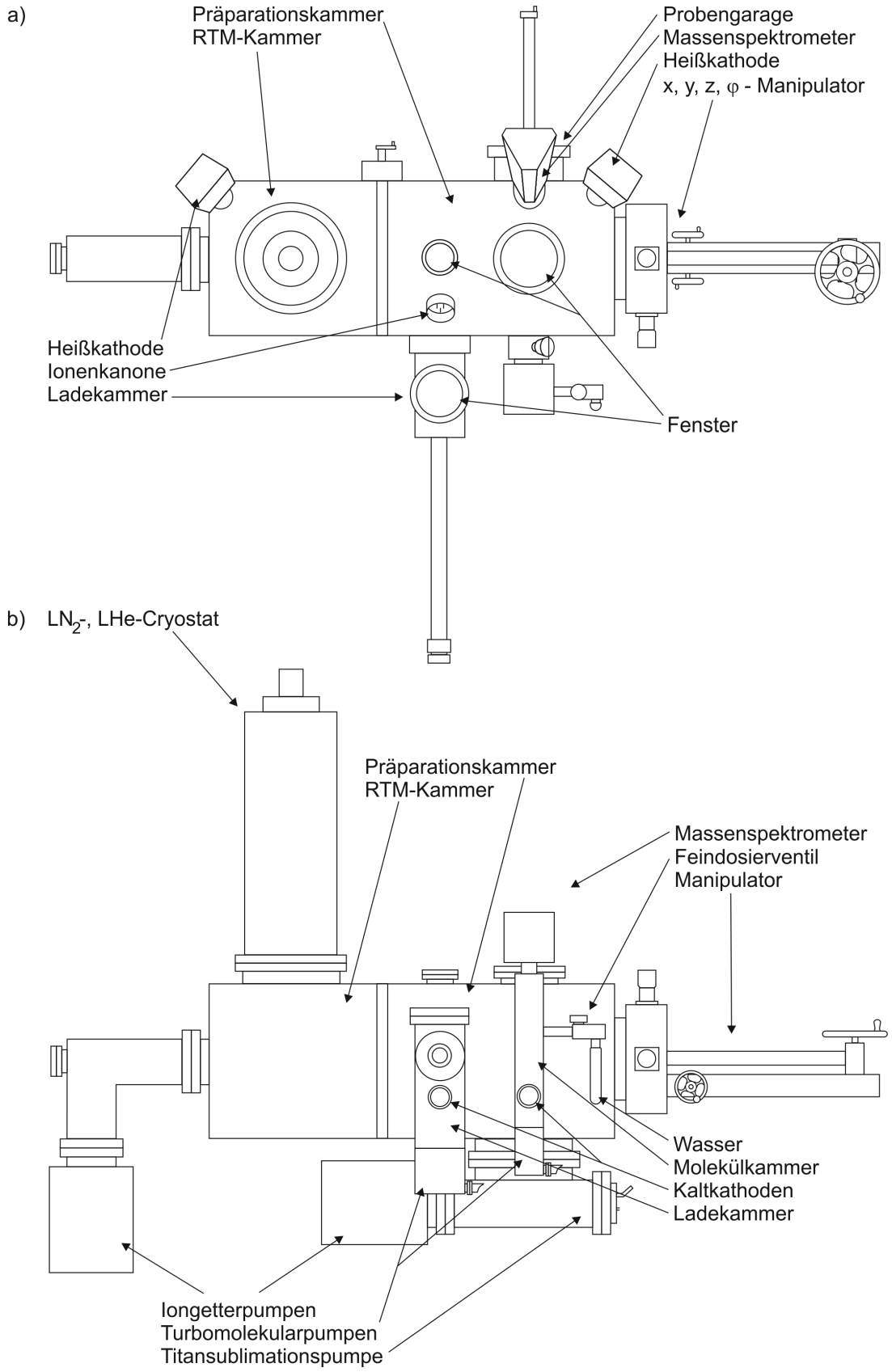

Abbildung 7: Schema der UHV-Anlage mit den wichtigsten Komponenten. a) Draufsicht. b) Seitenansicht.

In der Präparationskammer werden alle Arbeitsschritte unternommen, die für die Durchführung einer gewünschten Messung notwendig sind. Dies beinhaltet: Transfer der Probe, Ionenätzen und anschließendes thermisches Ausheilen der Probe, Aufbringen von Molekülen und thermische Desorptionsspektroskopie. Die Kammer wird von einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe gepumpt. Letztere ist im Verlauf dieser Arbeit leckgeschlagen und musste ausgebaut werden.
Die Molekülkammer ermöglicht die Kontrolle der Reinheit von Molekülen, die auf eine Probe aufgebracht werden sollen, über ein Massenspektrometer. Der Einlass der Moleküle erfolgt durch ein Feindosierventil, mit dem der gewünschte Druck in der Molekülkammer eingestellt werden kann. Das UHV in der Kammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (TMP) aufrechterhalten.
Durch die Ladekammer können Proben aus- oder eingeschleust werden. Die Proben werden auf einen Transferstab gesetzt, der eine Übergabe an den Manipulator in der Präparationskammer ermöglicht. Wie auch die Molekülkammer wird das UHV durch eine TMP erzeugt und aufrechterhalten. Für beide TMPs wird der Vordruck durch Scrollpumpen erzeugt. Diese erreichen einen Vordruck von 0,01 mbar bis 0,1 mbar.
Die Arbeitsdrücke der einzelnen Kammern sind in Tabelle 5 angegeben. Die Drücke in RTM- und Präparationskammer werden mit Heißkathoden gemessen. In Molekül- und Ladekammer kommen Kaltkathoden zum Einsatz. Die gesamte UHV-Anlage ist auf vier pneumatischen Füßen gelagert, die ihrerseits in mit Sand gefüllten Kisten stehen, um ein Einkoppeln von Gebäudeschwingungen in die Anlage zu unterdrücken.

3.1.1 Kryogene Temperaturen

Tiefe Temperaturen sind unerlässlich, sobald Adsorbate abgebildet werden sollen, die nur schwach an die Substratoberfläche binden. Zum Einen muss sichergestellt werden, dass die Adsorbate im UHV überhaupt auf der Oberfläche bleiben. Zum Anderen werden gebildete Strukturen eingefroren, um sie charakterisieren zu können. Im Fall von Wasser muss die Temperatur sehr weit gesenkt werden, da einzelne Wassermoleküle, zum Beispiel

auf Edelmetalloberflächen, bereits ab 50 K so mobil sind, dass sie etwa jede Sekunde den Adsorptionsplatz wechseln [38]. Das ist deutlich schneller als die Zeitskala, in der ein RTM abbildet (mehrere Minuten). Daraus folgt, dass die Probe bei der Messung auf Heliumtemperatur gekühlt werden muss. Vorteilhaft wirkt sich dabei aus, dass im thermischen Gleichgewicht bei diesen Temperaturen nur noch sehr wenig thermische Drift auftritt.

3.1.2 Der Manipulator

Der Manipulator kann in alle drei Raumrichtungen bewegt und um seine Längsachse rotiert werden. Über diesen ist es möglich, eine aufgenommene Probe zu Heizen oder zu Kühlen und dabei die Temperatur der Probe zu kontrollieren. Der Manipulatorkopf kann elektrisch auf bis zu 100 °C geheizt oder mit flüssigem Stickstoff/Helium auf etwa −190 °C/−250 °C gekühlt werden. Die Temperaturkontrolle erfolgt über eine Siliziumdiode, die am Manipulatorkopf angebracht ist. Aufgabe des Manipulators ist es, die Probe innerhalb der UHV-Kammer zu bewegen, um Prozeduren wie das Reinigen, das Aufbringen von Molekülen und den Transfer in die RTM-Kammer durchzuführen.

3.1.3 Der Messkopf

Das verwendete Rastertunnelmikroskop arbeitet nach dem Besocke-Design [40]. Dieses wird im Folgenden kurz beschrieben. Auf einer Grundplatte stehen drei Piezoröhren, an denen auf der Oberseite Saphirkugeln befestigt sind. Saphir wird verwendet, da es besonders hart ist und nur ein geringe Reibung auf Metall erzeugt. Auf diesen drei Kugeln ruht die Probe, die durch Oszillation der Piezoröhren bewegt werden kann. Dazu erfolgt zunächst eine langsame Bewegung entgegen der gewünschten Bewegungsrichtung und eine schnelle Bewegung in die Gewünschte. Bei der langsamen Bewegung wird die Probe von den Piezoröhren mitgenommen, bei der schnellen kann sie auf Grund ihrer Massenträgheit nicht folgen. Die Saphirkugeln rutschen in der Folge auf der Oberfläche entlang (*stick-slip effect*). Diese Anordnung wird benutzt, um die RTM-Spitze im Groben über der Probe zu positionieren. Die RTM-Spitze sitzt auf einem weiteren Piezoelement, das

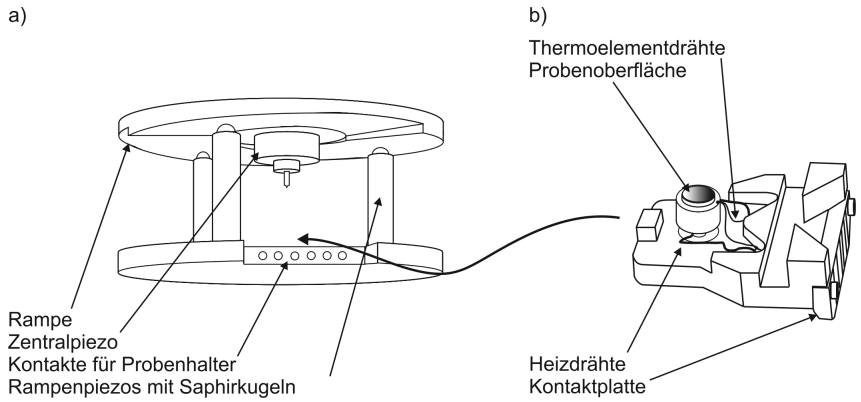

Abbildung 8: a) Vereinfachte schematische Darstellung des RTM. Auf einer Grundplatte stehen drei Piezoelemente, die eine Rampe tragen, mit der es möglich ist die Position der RTM-Spitze über der Probenoberfläche grob zu kontrollieren. Die Feinsteuerung erfolgt über das zentrale Piezoelement. b) Schematische Darstellung des Probenhalters mit Probe. Die elektrische Kontaktierung ermöglich das Heizen der Probe durch den unter ihr angebrachten Ofen, sowie die Kontrolle der Temperatur durch ein Thermoelement.

zentral zwischen den drei Trägerelementen steht. Dieses kann lateral und axial zur Probe bewegt werden und führt die eigentliche Messung durch.

Für das verwendete TT-RTM wird dieser Aufbau leicht abgewandelt. Hier wird die Probe zwischen den Trägerpiezoelementen positioniert, welche das Zentralpiezoelement mit der RTM-Spitze tragen. Die Trägerplatte, der RTM-Spitze ist zusätzlich mit einer Rampe ausgestattet, die einen Hub von 2 mm aufweist. Damit wird durch Rotation der Trägerplatte eine grobe Positionskontrolle in axialer Richtung realisiert. Schematisch ist dieser Aufbau in Abbildung 8a) gezeigt. Die Vorteile dieses Aufbaus liegen in der hohen Steifigkeit, die Eigenschwingungen des Aufbaus minimiert.

3.1.4 Die Proben

Die Proben bestehen aus Einkristallen der jeweiligen Metalle. Diese können durch einen resistiv geheizten Ofen geheizt oder über den Manipulatorkopf gekühlt werden. Der Probenträger besteht aus Kupfer, das mit Gold beschichtet wurde. Ersteres bewirkt eine gute thermische Leitfähigkeit zu Manipulator und RTM, letzteres besitzt eine große Reflektivität für Infrarotstrahlung, was im Tieftemperaturregime von Vorteil ist. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein Thermoelement, dass in unmittelbarer Nähe zur Probe befestigt

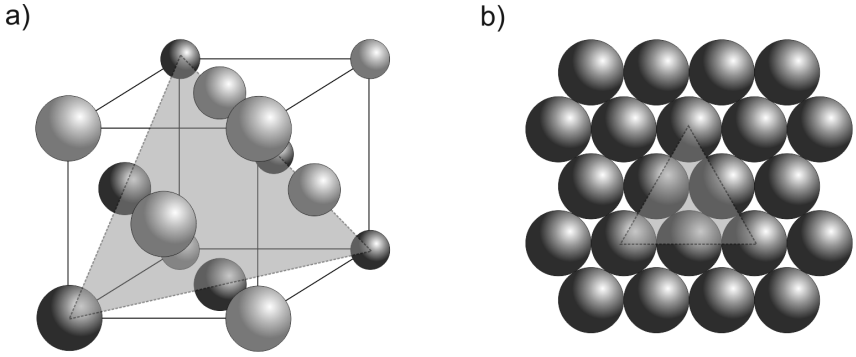

Abbildung 9: a) Darstellung einer kubischflächenzentrierten Einheitszelle, wie sie in Kupfer und Silber zu finden ist. Alle dunklen Atome liegen in der (111)-Ebene und bilden die Oberfläche, die in b) dargestellt ist. Das eingezeichnete Dreieck entspricht der Spaltebene aus a).

Tabelle 6: Zusammenfassung der Parameter für die Präparation der Kupfer- und Silberproben.

$p(Ne)_{Präparationskammer}$	$3 \cdot 10^{-5}$	mbar
$E_{kin}(Ne^+)$	1,3	keV
I_{Ne^+}	∼1,2	μA[1]
Dauer Ionenätzen	30	min
T (während Ionenätzen)	298	K
Dauer Ausheilen	30	min
T (während Ausheilen)	870	K

[1]stark druckabhängig

ist (siehe Abb. 8b). Die Thermospannung kann bis auf ein 0,001 mV genau abgelesen werden, was einer Unsicherheit in der Temperatur von ±0,3 K entspricht.
Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate bestehen aus Silber und Kupfer, welche beide kubischflächenzentriert kristallisieren. Spaltet man die Einheitszelle entlang der (111)-Ebene (Abb. 9a)), ergibt sich eine dichtest gepackte hexagonale Oberfläche (Abb. 9b)). Atomabstände auf diesen Oberflächen wurden bereits in Tabelle 3 wiedergegeben.

3.2 Probenvorbereitung

Vor den Messungen werden die Kupfer- und Silberproben gereinigt. Es wird abwechselnd für 30 Minuten mit Neonionen geätzt und danach bei 870 K für 30 Minuten ausgeheilt. Diese Prozedur wird mehrere Male wiederholt. Im letzten Zyklus wird das Heizen auf 15 Minuten verkürzt, um die Nachdiffusion von Verunreinigungen aus größeren Tiefen an

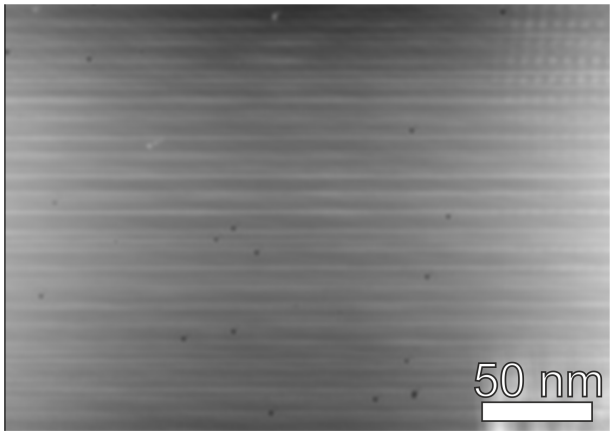

Abbildung 10: RTM-Bild der gereinigten Ag(111)-Oberfläche. Es befinden sich nur noch sehr wenige Verunreinigungen an der Oberfläche.
U_T = 100 mV, I_T = 70 pA

die Oberfläche der Probe zu unterbinden. In Tabelle 6 sind alle wichtigen Größen der Präparation aufgeführt.

Abbildung 10 zeigt eine RTM-Aufnahme der gesäuberten Ag(111) Oberfläche. Auf einer Fläche von 53000 nm^2 befinden sich 20 Verunreinigungen. Dies entspricht $3 \cdot 10^{-5}$ Verunreinigungen pro Oberflächenatom. Die Präparation der Oberfläche ist damit hinreichend sauber.

3.3 Reinigung des D_2O

Für alle Experimente wurde D_2O der Firma Sigma-Aldrich verwendet. Der Deuterierungsgrad ist mit 99,96 Atom-% angegeben. Um es weiter aufzureinigen, wurde es wiederholt eingefroren und wieder aufgetaut. Dabei wurde das Volumen über dem Eis mittels einer TMP abgepumpt. Das Eis wurde zusätzlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Um den Druck über dem Wasser zu verringern wird zunächst eine Scrollpumpe eingesetzt. Der verringerte Druck bewirkt, dass gelöste Gase aus dem Wasser entweichen. Nach einiger Zeit friert das Wasser durch die Abgabe der Verdampfungswärme von selbst ein, ohne dass zusätzlich gekühlt werden muss.

Nach insgesamt drei Reinigungszyklen betrug die Reinheit 97,4 %. Abbildung 11 zeigt ein Massespektrum des so gereinigten Wassers.

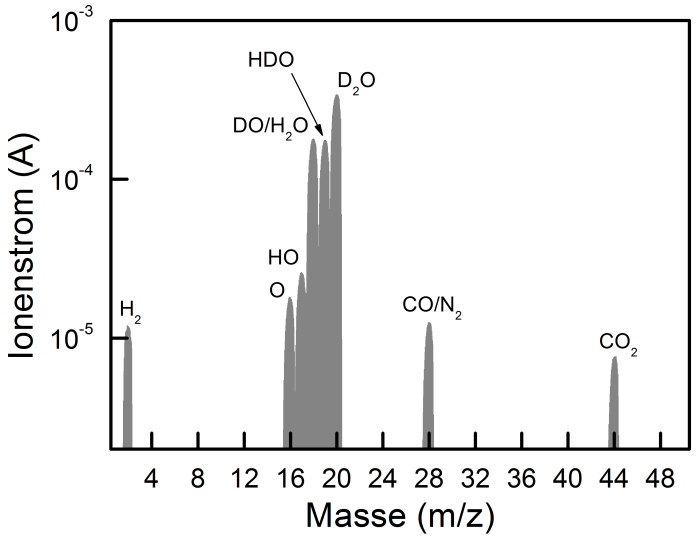

Abbildung 11: Massespektrum des gereinigten Wassers.

3.4 Abscheidung von D_2O auf Metallsubstraten

Tabelle 7: Zusammenfassung der Parameter für alle Abscheidungen, die durchgeführt wurden.

Präparation	Substrat	Substrattemperatur (K)	$p_{Molekülkammer}$ (mbar)[1]	Zeit (s)	Ausheiltemperatur (K)
I	Cu(111)	88	$1 \cdot 10^{-6}$	72	118
II	Ag(111)	87	$5 \cdot 10^{-7}$	72	118
III	Ag(111)	118	$5 \cdot 10^{-7}$	132	126[2]

[1]Druck vor öffnen des Ventils zwischen Molekül- und Präparationskammer
[2]Temperatur wurde nur für wenige Sekunden erreicht

Im Folgenden wird exemplarisch der Ablauf einer Abscheidung von Wasser auf die Oberfläche beschrieben. Alle weitere Präparationen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.
Zunächst werden alle Geräte in Molekül- und Präparationskammer, die über ein heißes Filament verfügen, abgestellt. Die Molekülkammer wird mit D_2O gesättigt und der Druck über das Feindosierventil auf $5 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt. Die Probe wird durch den Manipulator mit flüssigem Stickstoff auf 87 K gekühlt, so nah wie möglich an das Ventil zur

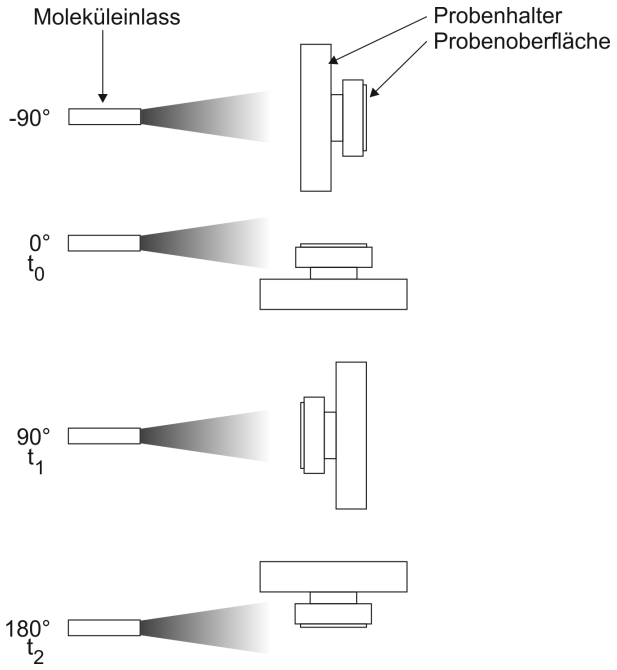

Abbildung 12: Ablauf der Abscheidung von Wasser auf einer Metallprobe. Zunächst ist die Probenoberfläche vom Moleküleinlass weggedreht. Mit Überschreiten der 0°-Marke zum Zeitpunkt t_0 wird die Aufbringzeit gemessen. In der 90°-Stellung wird eine Minute gewartet und dann weiter gedreht. Mit dem Überschreiten der 180°-Marke wird die Abscheidung gestoppt.

Molekülkammer herangefahren und von dieser weggedreht.

Dann wird das Ventil zwischen Molekül- und Präparationskammer geöffnet und damit begonnen, die Probe in Richtung Molekülkammer zu drehen. Die Abscheidungszeit wird ab dem Zeitpunkt gestartet, wenn die Probenoberfläche auf 0° steht (t_0). In dieser Stellung steht die Probenoberfläche parallel zum Boden. In 90°-Stellung (t_1) (Probenoberfläche steht senkrecht zum Boden) wird eine Minute verharrt und schließlich die Probe in der gleichen Richtig wie vorher weiter gedreht. Die Zeit wird ab dem Zeitpunkt gestoppt, wenn die Probenoberfläche die 180° überschreitet (t_2). Das Ventil zur Molekülkammer wird geschlossen und die Probe in das RTM transferiert. Die Gesamtzeit beträgt eine Minute und 24 Sekunden. Abbildung 12 zeigt den Vorgang schematisch.

3.5 Thermische Desorptionsspektroskopie von D_2O auf Ag(111)

Wasser bindet nur schwach an Metallsubstrate und geht daher im UHV bei sehr niedrigen Temperaturen in die Gasphase über. Um die maximale Temperatur zu ermitteln, die während einer Eispräparation möglich ist, wurde Eis auf die Silberprobe aufgebracht und dann kontrolliert wieder abgedampft. Dabei wird die Temperatur und das D_2O-Signal des Massenspektrometers aufgezeichnet. Die Durchführung ist im Folgenden wiedergegeben. Der Druck in der Molekülkammer wird mittels des Feindosierventils auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Abscheidung des Wassers erfolgte auf die gleiche Weise, wie zur Präparation der Inseln. Lediglich die Aufbringzeit wird bis auf zehn Minuten verlängert, um eine genügend große Bedeckung der Oberfläche zu gewährleisten. Diese ist notwendig, da das Massenspektrometer der Präparationskammer nicht mit einem Feulner-Cup ausgestattet ist und daher nicht nah genug an die Oberfläche herangefahren werden kann.

Nach dem Aufbringen des Wasser wird die Probe vor das Massenspektrometer gefahren und gewartet, bis der Druck in der Präparationskammer wieder annähernd auf seinen Anfangswert gefallen ist. Dann wird damit begonnen zu heizen und manuell versucht eine möglichst lineare Temperaturrampe zu erzeugen. Nach anfänglichem Verdampfen des Wasser von den Heizdrähten des Probenträgers, sublimiert das aufgebrachte Eis ab einer Temperatur von etwa 145 K. Ein weiteres Signal ab 170 K entspricht Wasser, das an Defekte (z.B. Stufenkanten) der Oberfläche gebunden ist. Durch die stärkere Wechselwirkung an diesen Stellen, wird mehr Energie benötigt, um es in die Gasphase zu bringen. Die gemessenen Werte entsprechen den in der Literatur gefundenen [41]. Da keine weiteren Signale zu erwarten sind, wird die Probe schnell bis etwa Raumtemperatur hochgeheizt, um möglichst alle verbliebenen Adsorbate zu entfernen. Ein aufgezeichnetes Spektrum ist in Abbildung 13 gezeigt.

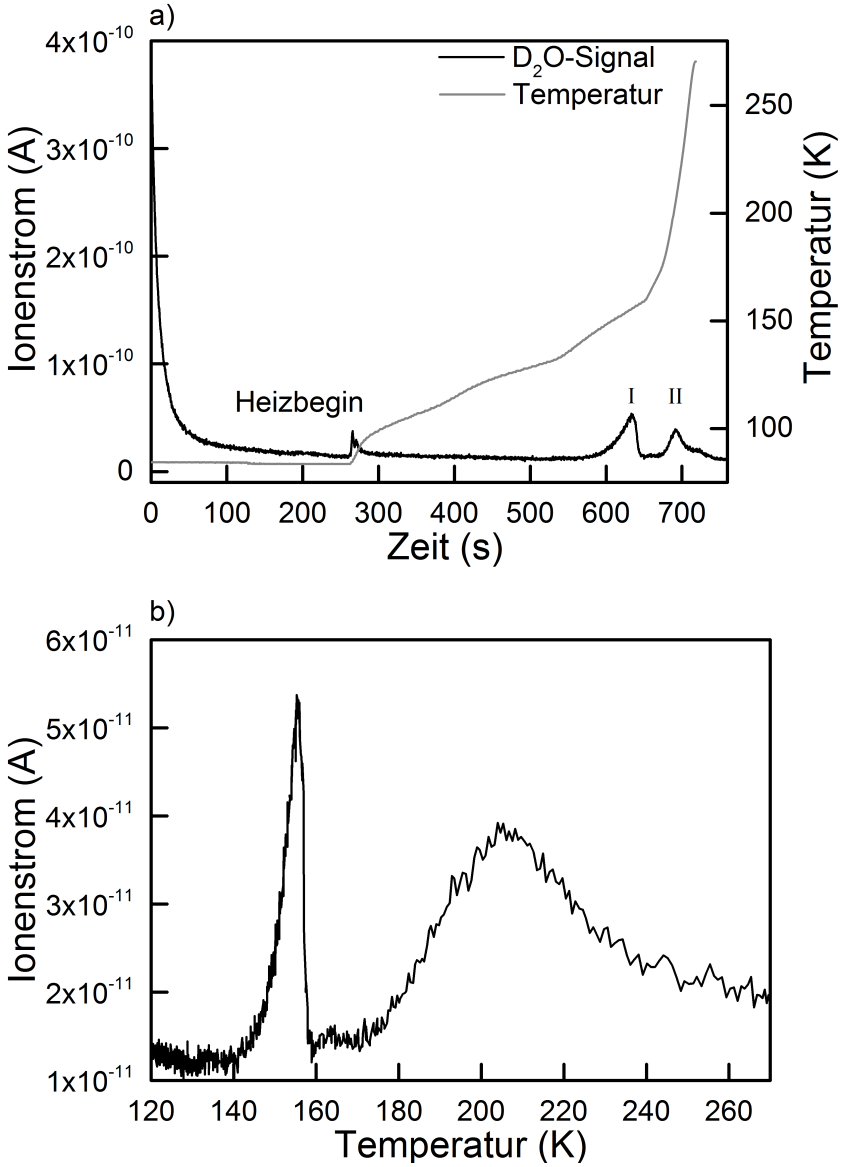

Abbildung 13: a) Aufgezeichnete Daten für Temperatur (grau) und D_2O-Signal (schwarz). Das D_2O-Signal fällt nach dem Abscheiden zunächst ab und ist dann konstant. Bei Heizbeginn verdampft Wasser, das sich auf den Heizdrähten der Probe befindet. Ab etwa 145 K desorbiert des Wassers (I). Ab etwa 170 K geschieht dies auch mit Wasser, das direkt an die Oberfläche gebunden ist (II). Dieser Bereich ist in b) vergrößert dargestellt. Zusätzlich wird in b) das D_2O-Signal gegen die Temperatur aufgetragen.

4 Auswertung

Im Folgenden werden die Ergebnisse aller Messungen vorgestellt und diskutiert. Es werden Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den Präparationen auf Cu(111) und Ag(111) herausgestellt und versucht diese zu erklären.

4.1 Abscheidung von amorphe-porösem Eis auf Cu(111) bei 88 K

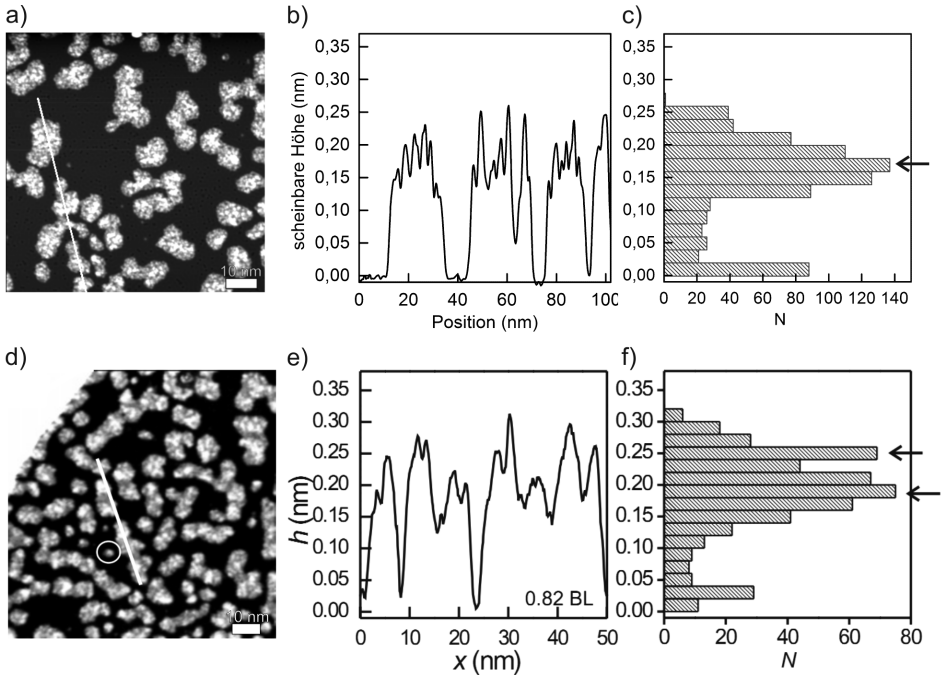

Abbildung 14: a) RTM-Aufnahme von Wasserinseln auf Cu(111); $U_T = 100$ mV, $I_T = 75$ pA. b) Höhenprofil entlang der weißen Linie in der RTM-Aufnahme. c) Histogramm des Höhenprofils. d) RTM-Aufnahme von Wasser auf Cu(111); $U_T = 310$ mV, $I_T = 1$ pA. e) Höhenprofil entlang der weißen Linie im RTM-Bild. f) Histogramm des Höhenprofils. (Obere Reihe: eigene Messungen, untere Reihe: Daten von M. Mehlhorn [39])

Mit der Präparation von D_2O auf Cu(111) werden die Daten von Michael Mehlhorn [39] reproduziert, um sicherzustellen, dass die Parameter und Ergebnisse später mit vorherigen Ergebnissen vergleichbar sind. Es zeigt sich, dass zumindest für die Abscheidung bei 88 K die gleichen Ergebnisse erhalten werden. Abbildung 14a) zeigt Inseln, die bei 88 K aufgebracht sind im Vergleich mit solchen aus der Arbeit von Michael Mehlhorn d). Die Präparationen unterschieden sich hauptsächlich in der Bedeckung der Oberfläche. Die

erhaltenen Strukturen gleichen sich auf den ersten Blick sehr stark. Abbildung 14b) und e) zeigen zudem Höhenprofile durch beide Aufnahmen und entsprechende Histogramme der Profile in c) und f). Das entstandene Eis ist amorph und porös, was sich darin widerspiegelt, dass die Inseln leicht durch die Tunnelspitze verändert werden können, da die Wassermoleküle innerhalb der Inseln noch kein effektives Wasserstoffbrückennetzwerk ausgebildet haben. So sind besonders Moleküle auf den Inseln nur schwach gebunden und können leicht auf die Tunnelspitze springen, was ab einem gewissen Bedeckungsgrad der Spitze die Abbildung der Eisstrukturen verhindert.

In Mehlhorns Arbeit wurde trotz des amorphen Wachstums des Eises ein Lagenwachstum festgestellt. Dies ist an Häufungen bestimmt scheinbarer Höhen im Histogramm zu erkennen. Bei Bedeckungen zwischen 0,13 BL und 2,1 BL ergaben sich scheinbare Höhen von 0,15 nm, 0,21 nm und 0,27 nm für die erste, zweite respektive dritte Bilage. Die in den eigenen Messungen ermittelte Höhe von 0,17 nm stimmt mit dem Wert der ersten Bilage überein (Vergleiche mit Pfeilen markierte Höhen in den Histogrammen). Die Abweichung ist wahrscheinlich dem geänderten Substrat und leicht unterschiedlichen Tunnelparametern geschuldet. Damit ergibt sich bei beiden Präparationen ein sehr ähnliches Bild, sodass davon ausgegangen werden kann, dass beide Präparationen strukturell identisch sind.

Das Ausheilen bei 118 K ergab nicht das gewünschte Ergebnis. Das Erwärmen soll den Wassermolekülen genug Energie zur Umordnung zuführen, um die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül zu erhöhen. Dabei werden Hohlräume im Eis geschlossen, was sich im Einfallen der Inseln zeigt. Stattdessen findet eine Erhöhung der Inseln statt, die sich mit dem starken Verschmutzungsgrad der Substratoberfläche erklären lässt. Eine Wiederholung der Präparation konnte nicht stattfinden, da ein elektrischer Kontakt der Probe beim Transfer aus der RTM-Kammer brach.

Die erfolgreiche Präparation von amorph-porösem Eis bei 88 K wurde jedoch zum Anlass genommen mit ähnlichen Parametern die Ag(111)-Probe in Angriff zu nehmen.

4.2 Abscheidung von amorphem Eis auf Ag(111) bei 87 K

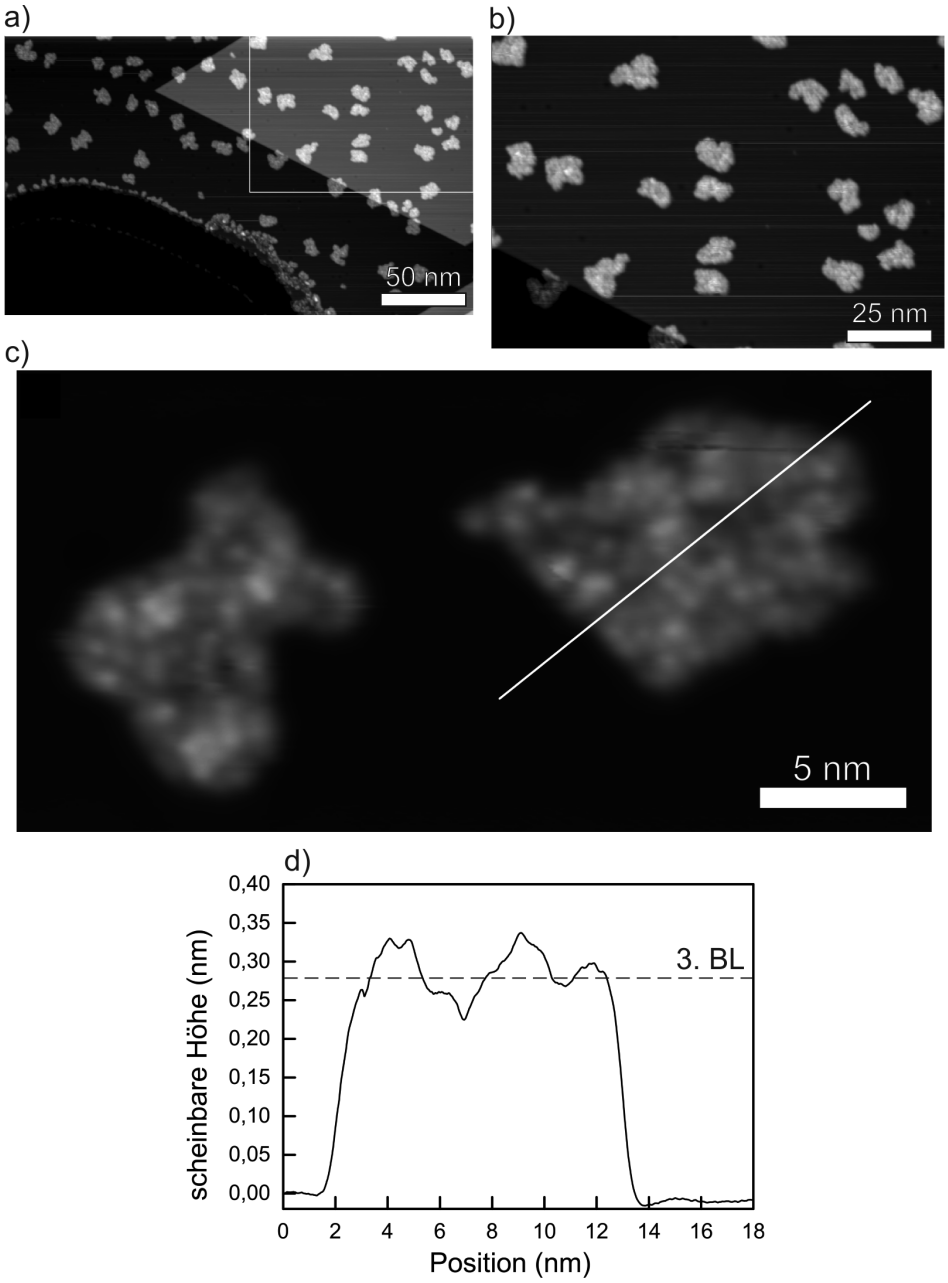

Abbildung 15: a) Inseln, wie sie nach Abscheidung bei 87 K erhalten wurden. Zu sehen ist das Silbersubstrat mit Stufenkanten unten links, sowie einem Plateau, das durch eine Verwerfung entstanden ist. b) Vergrößerter Bereich aus dem eingerahmten Bereich in a). Neben den hellen Inseln sind auch einige Verunreinigungen der Oberfläche zu erkennen (dunkle Punkte) (U_T = 100 mV, I_T = 45 pA). c) Auflösung der inneren Struktur zweier amorpher Inseln. Sie weisen keine innere Ordnung auf. Bei den hellen Punkten handelt es sich wahrscheinlich um niedere Polymere aus Wassermolekülen ($_T$ = 100 mV, I_T = 8,6 pA). d) Höhenprofil entlang der weißen Linie in c).

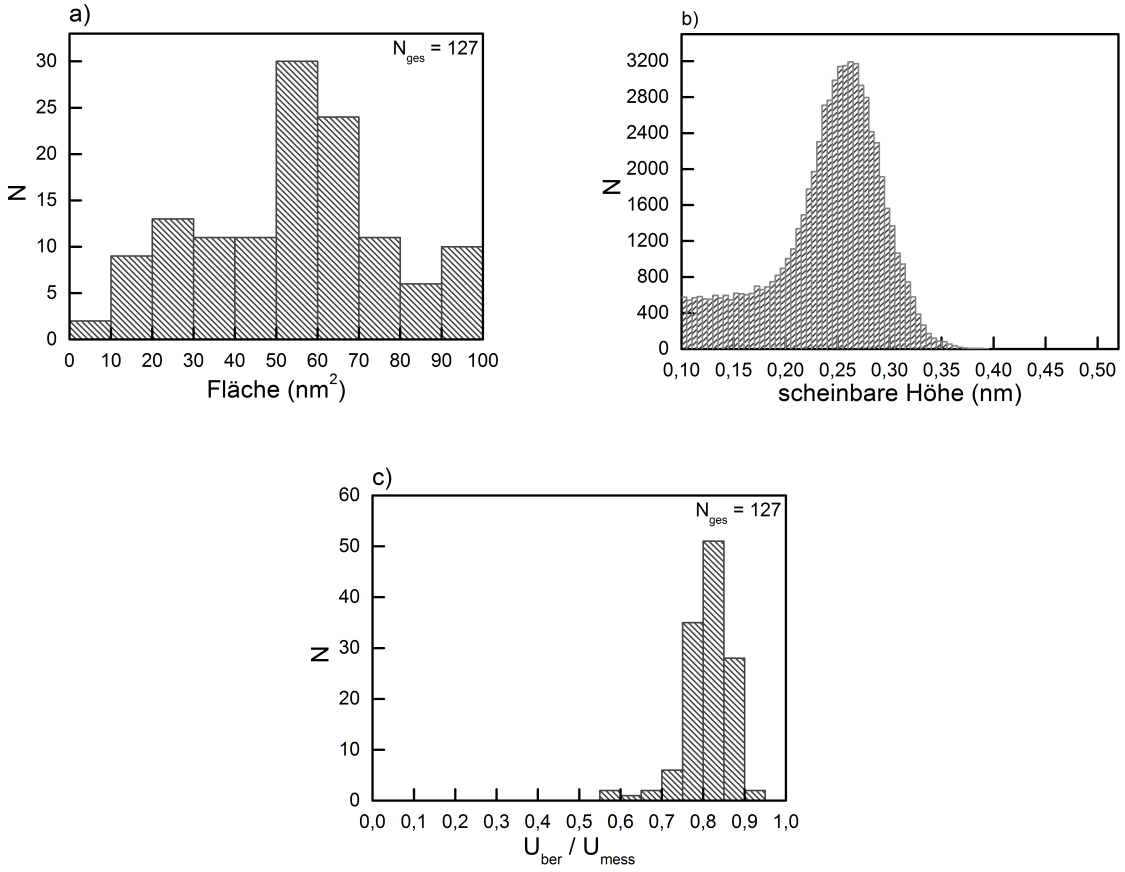

Abbildung 16: Histogramme, die die Abmessungen der Inseln beschreiben, wie sie nach dem Aufbringen bei 87 K erhalten wurden. a) Verteilung der Fläche der Inseln b) Scheinbaren Höhe der Inseln. c) Abweichung von der idealen Kreisform.

Analog zum Vorgehen von M. Mehlhorn wird Wasser bei 87 K auf Ag(111) aufgebracht und in einem weiteren Schritt bei 118 K ausgeheilt. Im Folgenden werden die entstandenen Strukturen charakterisiert und miteinander und den Ergebnissen der Präparation D_2O/Cu(111) verglichen. Abbildung 15 zeigt ein Übersichtsbild, das die Abscheidung von D_2O bei 87 K zeigt. Es entsteht eine Vielzahl kleiner, unregelmäßig geformter Inseln, die gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt sind. Zur Charakterisierung der Inseln werden Histogramme erzeugt, aus welchen sich die Verteilung der scheinbaren Höhen ablesen lässt. Die Fläche der Inseln wird durch die Messsoftware bestimmt. Die Fläche einer Insel wird erfasst, sobald sie höher als 0,2 nm ist, was für alle Inseln der Fall ist.

Die mittlere Fläche der Inseln beträgt $(55 \pm 10)\text{nm}^2$. Die mittleren scheinbaren Höhen be-

trägt $(0,28 \pm 0,03)$ nm. Da der O-Ag-Abstand für ein einzelnes Wassermolekül ebenfalls 0,28 nm beträgt, wird hier deutlich, wie stark die scheinbare Höhe von der geometrischen Höhe abweicht. Die scheinbare Höhe von 0,28 nm entspricht auf Cu(111) der dritten Bilage Wasser [12]. Es wird angenommen, dass dieser Wert für Ag(111) übernommen werden kann, da sich Kupfer und Silber elektronisch nicht zu stark unterscheiden sollten. Um die Form der Inseln zu quantifizieren wird ihr Umfang mit dem berechneten Umfang $U_{berechnet}$, der sich aus ihrer Fläche ergibt, ins Verhältnis gesetzt. Die Fläche der Inseln wird hier hypothetisch kreisförmig angenommen. Die Fläche A Eines Kreises ergibt sich aus:

$$A = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \tag{2}$$

$$\Leftrightarrow d^2 = \frac{4 \cdot A}{\pi} \qquad \text{mit} : U = \pi \cdot d$$

mit d als Durchmesser des Kreises. Umgeformt ergibt sich der Umfang U als:

$$\Rightarrow U = \sqrt{4 \cdot \pi \cdot A} \tag{3}$$

Die Abweichung vom idealen Kreis ist damit:

$$\text{Abweichung Kreis} = \frac{U_{\text{berechnet}}}{U_{\text{gemessen}}} \tag{4}$$

Aus dem Verhältnis der Umfänge ergibt sich ein Wert zwischen null und eins. Null entspräche einer unendlich gestrecktem Insel; eins einer perfekt runden. Es wird ein Wert von 0,82 ± 0,05 für die Präparation bei 87 K erhalten. Diese abstrakte Zahl sagt für sich allein wenig aus. Im späteren Vergleich der Inseln, die bei 87 K entstehen und denen, die bei Ausheilen bei 118 K entstehen, wird dieser Wert wieder auftauchen.
Die bedeckte Fläche der Probenoberfläche wird ermittelt indem die Fläche aller Inseln eines RTM-Bildes aufsummiert und schließlich durch die Fläche des Bildes geteilt wird. Es ergibt sich hierfür ein Wert von (12,3 ± 2,6) %. Demgegenüber wird die Bedeckung zu (0,46 ± 0,07) BL ermittelt, was zusammen mit der Aufbringzeit von 72 Sekunden einen

Flux von 0,38 $^{BL}/_{min}$ ergibt. Für die Angabe der Bedeckung in Bilagen wird theoretisch angenommen, dass sich eine geschlossene Wasserschicht ausbildet.

Für die Untersuchung der inneren Struktur der Inseln werden Bilder mit höherer Auflösung aufgenommen (siehe Abb. 15c)), die zeigen, dass sie tatsächlich amorph sind und keine Fernordnung aufweisen. Die hellen Punkte in den Inseln sind wahrscheinlich Hexamere, die unregelmäßig vernetzt sind.

Diese Ergebnisse stehen in einem gewissen Kontrast zu denen, die auf Cu(111) erhalten wurden. Auf Cu(111) entstehen bei größerer Bedeckung deutlich flachere Inseln, deren Höhe bis zu drei Bilagen Wasser entspricht. Auf Ag(111) ergibt sich unter der Annahme, dass die scheinbaren Höhen der Bilagen auf beiden Metallen identisch sind Inselhöhen von vier und mehr Bilagen. Dieser Unterschied kann dem Substrat zugeschrieben werden, da die Adsorptionsbedingungen in beiden Fällen sehr ähnlich sind. Auf Cu(111) wurde das Wasser bei 88 K und einem Fluss von 0,30 $^{BL}/_{min}$ aufgebracht, auf Ag(111) bei 87 K und einem Fluss von 0,38 $^{BL}/_{min}$. Die geringere Bindungsstärke von Wasser zu Silber scheint hier die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einzelnen Wassermolekülen zu begünstigen, was in höheren Inseln resultiert.

4.3 Höhenwachstum von amorphem Eis nach Ausheilen bei 118 K

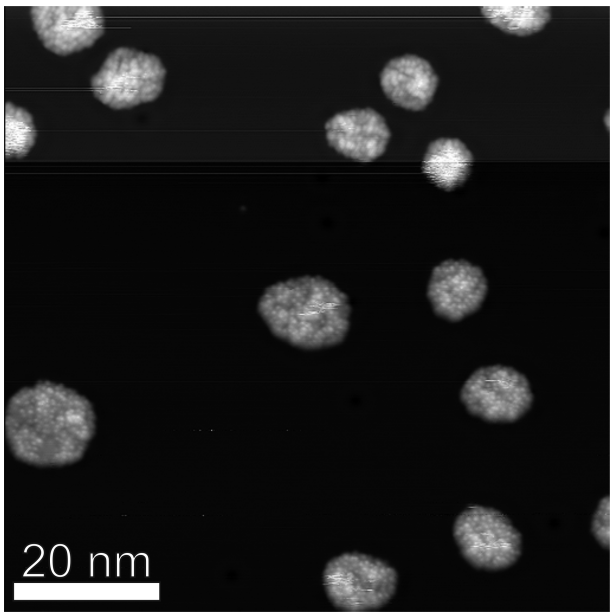

Abbildung 17: RTM-Bild von Inseln, wie sie nach dem Ausheilen bei 118 K erhalten wurden. Im oberen Bereich des Bildes ist zu erkennen, dass die Spitze Veränderungen an den Inseln hervorruft. Ab dem oberen Viertel hört diese Wechselwirkung auf und die Inseln werden detailliert abgebildet (U_T = 100 mV, I_T = 7 pA).

Das Aussehen der Inseln hat sich nach dem Ausheilen verändert (vgl. Abb. 15 und Abb. 17). Am auffälligsten ist, dass sie eine deutlich rundere Form angenommen haben und die RTM-Spitze leichter Veränderungen an ihnen hervorruft. Die scheinbare Höhe hat sich im Schnitt von (0,28 ± 0,03) nm auf (0,32 ± 0,04) nm vergrößert. Die Inselfläche hat sich von $(55 \pm 10)^2$ nm auf $(45 \pm 10)^2$ nm verkleinert. Die bedeckte Fläche hat sich damit ebenfalls von (12,3 ± 2,6) % auf (9,4 ± 1,2) % verkleinert. Die Bedeckung der Oberfläche hat sich hingegen nicht verändert. Sie beträgt (0,46 ± 0,06) BL und ist damit identisch zur Bedeckung vor dem Ausheilen. Die Abweichung vom idealen Kreis ergibt für die ausgeheilten Strukturen einen Wert von 0,92 ± 0,03 (vorher: 0,82 ± 0,05). Die Beobachtung, dass die Inseln runder geworden sind, ist damit auch quantitativ bewiesen. Abbildung 19 zeigt die Histogramme auf denen diese Werte basieren. Bei direktem Vergleich der Histogramme der scheinbaren Höhe (Abb. 16b) und Abb. 19b)) fällt zunächst auf, dass die Maxima beider Histogramme eng bei einander liegen, das Histogramm der ausgeheilten

Tabelle 8: Zusammenfassung der ermittelten Werte für die erste Präparation auf Ag(111).

Temperatur (K)	87	118
Inselfläche (nm^2)	55 ± 10	45 ± 10
scheinbare Inselhöhe (nm)	$0,28 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,04$
bedeckte Fläche (%)	$12,3 \pm 2,6$	$9,4 \pm 1,2$
U_{ber}/U_{mess}	$0,82 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,03$
Bedeckung (BL)	$0,46 \pm 0,07$	$0,46 \pm 0,06$
Flux (BL/min)	0,38	—
Inseldichte ($1/nm^2$)	0,002	0,002

Inseln jedoch zu deutlich größeren Höhen ausläuft. Das Histogramm in Abbildung 19b) enthält neben dem Hauptmaximum noch eine Schulter bei etwa 0,27 nm scheinbarer Höhe (Pfeile). Diese entspricht dem Hauptmaximum der scheinbaren Höhe in Abbildung 16, was einen Hinweis auf Lagenbildung gibt. Die Schulter ist allerdings zu klein, um quantitativ ausgewertet zu werden. Die maximale Höhe beträgt vor dem Ausheilen etwa 0,37 nm und danach mehr als 0,5 nm. Während des Ausheilens findet folglich ein deutliches Auftürmen der Inseln statt. Diese Tatsache steht im Gegensatz zum Verhalten des Wassers auf Cu(111), wo das entgegengesetzte Verhalten beobachtet wird, da sich dort die Poren im Eis schließen und damit die Bedeckung sinkt. Da auf Silber die Bedeckung konstant ist, findet dieser Vorgang nicht statt. Es wird daher angenommen, dass die Inseln bereits bei der Aufbringtemperatur von 87 K in Form von amorph-kompaktem Eis vorliegen oder der Übergang von porösem zu kompaktem Eis bei tieferen Temperaturen als 118 K abläuft und bei dieser Temperatur bereits eine weitere Umformung der Inseln stattfindet.
Die Struktur der Inseln bleibt während des Ausheilens amorph. Abbildung 18 zeigt eine Insel in hoher Auflösung. Es ist keine Fernordnung innerhalb der Inseln zu erkennen. Auch hier stellen die hellen Punkte wahrscheinlich Zusammenlagerungen von wenigen Molekülen dar.

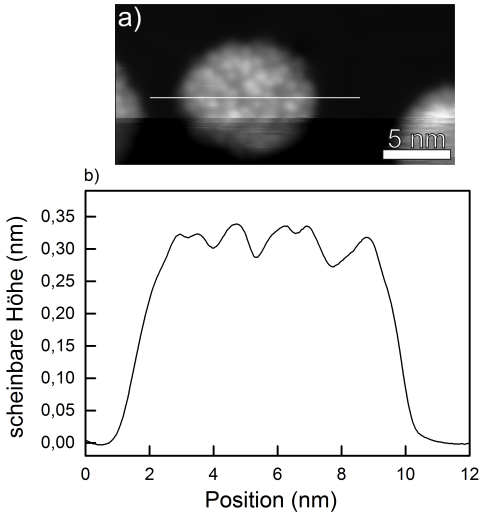

Abbildung 18: a) RTM-Bild einer Insel nach dem Ausheilen bei 118 K (U_T = 100 mV, I_T = 8,6 pA). b) Höhenprofil entlang der weißen Linie in a).

4.4 Vergleich der Eisstrukturen vor und nach dem Ausheilen

Alle ermittelten Werte sind in Tabelle 8 zusammen gefasst. Das Verhalten der Inseln kann mit der schwachen Wechselwirkung der Wassermoleküle mit dem Substrat erklärt werden (siehe Tab. 3). Die Wassermoleküle versuchen, die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen zu maximieren, was in einer Minimierung der Kontaktfläche mit dem Substrat mündet und gleichzeitig bewirkt, dass die Inseln in die Höhe wachsen.

Es wird keine Änderung der Bedeckung zu kleineren Werten nach dem Ausheilen beobachtet. Daraus folgt, dass der Übergang von amorph-porösem Eis zu amorph-kompaktem Eis nicht bei der Ausheiltemperatur von 118 K stattfindet. Dies legt den Schluss nah, dass die Bildung des kompakten Eises bereits bei der Aufbringtemperatur von 87 K abläuft und abgeschlossen ist, bevor die Probe im RTM auf Heliumtemperatur abgekühlt werden kann. Bei weiterem Erwärmen findet nur noch ein Auftürmen der Inseln aus oben genannten Gründen statt. Dies kann auch aus dem Vergleich der Höhenprofile vor und nach dem Ausheilen abgelesen werden (siehe Abb. 19d)). Vor dem Ausheilen besitzen die Inseln eine scheinbare Höhe bis zu drei Bilagen, danach wird teilweise bereits die sechste Bilage begonnen. Das Profil zeigt auch, dass die Insel an den Rändern höher ist, als in der Mitte. Dies kann damit erklärt werden, das Wassermoleküle vom Rand der Insel auf

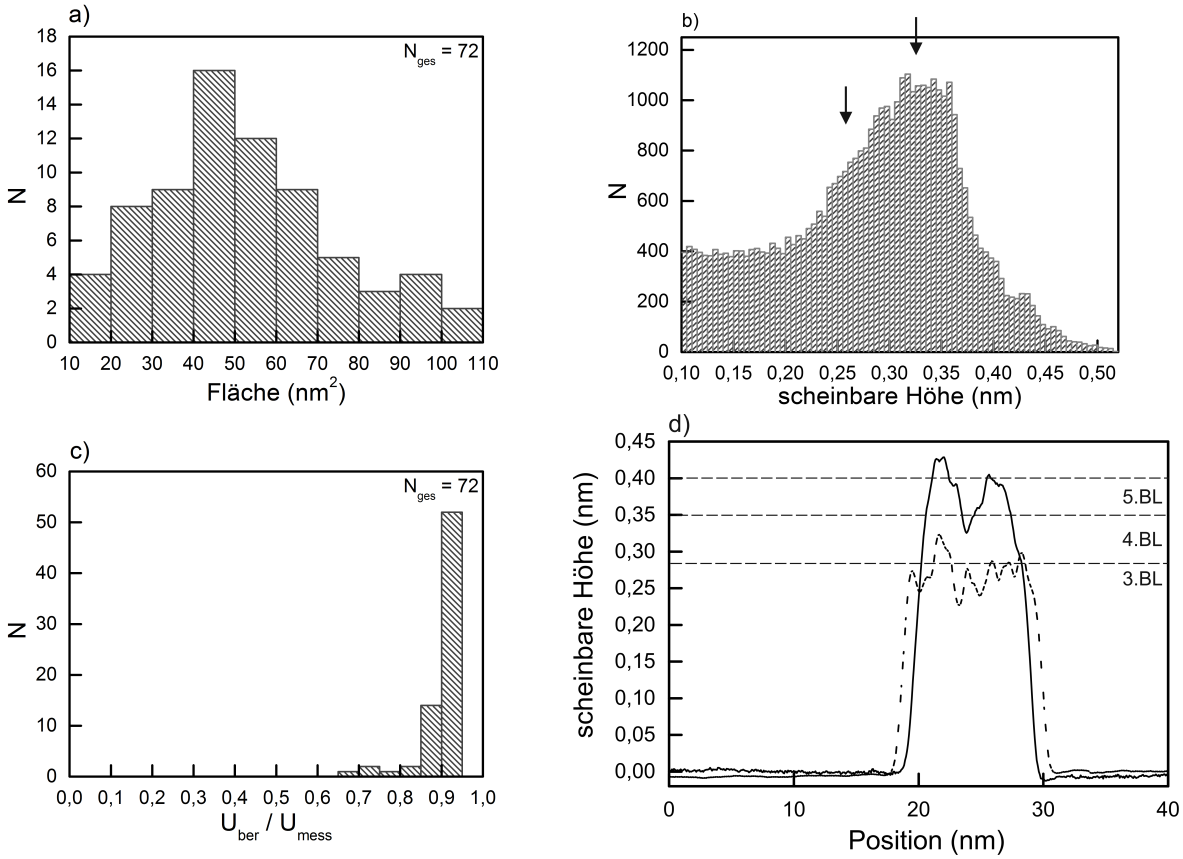

Abbildung 19: Histogramme, die die Abmessungen der Inseln nach dem Ausheilen bei 118 K zeigen. a) Verteilung der Fläche der Inseln. b) Verteilung der scheinbaren Höhe der Inseln. c) Abweichung von der idealen Kreisform. d) Vergleich der Höhenprofile zweier ähnlich großer Inseln vor (gestrichelte Linie) und nach (durchgezogene Linie) dem Ausheilen. Der Zuwachs in der Höhe ist deutlich zu sehen.

diese springen und dann vornehmlich am Rand liegen bleiben.

Die Ag(111)-Oberfläche verhält sich damit signifikant unterschiedlich zur Cu(111)-Oberfläche. Die geringere Bindungsstärke des Wassers zur Oberfläche scheint hier der entscheidende Faktor zu sein. Des Weiteren stellt die größere Gitterfehlanpassung zwischen Ag(111) und Eis I_h wahrscheinlich eine energetische Barriere für die Ausbreitung von Wasserhexameren auf der Oberfläche dar, da diese stark gestreckt werden müssen, damit alle drei zum Substrat bindenden Wassermoleküle zentral auf einem Oberflächenatom sitzen.

4.5 Wachstum von teilweise kristallinem Eis auf Ag(111) bei 118 K

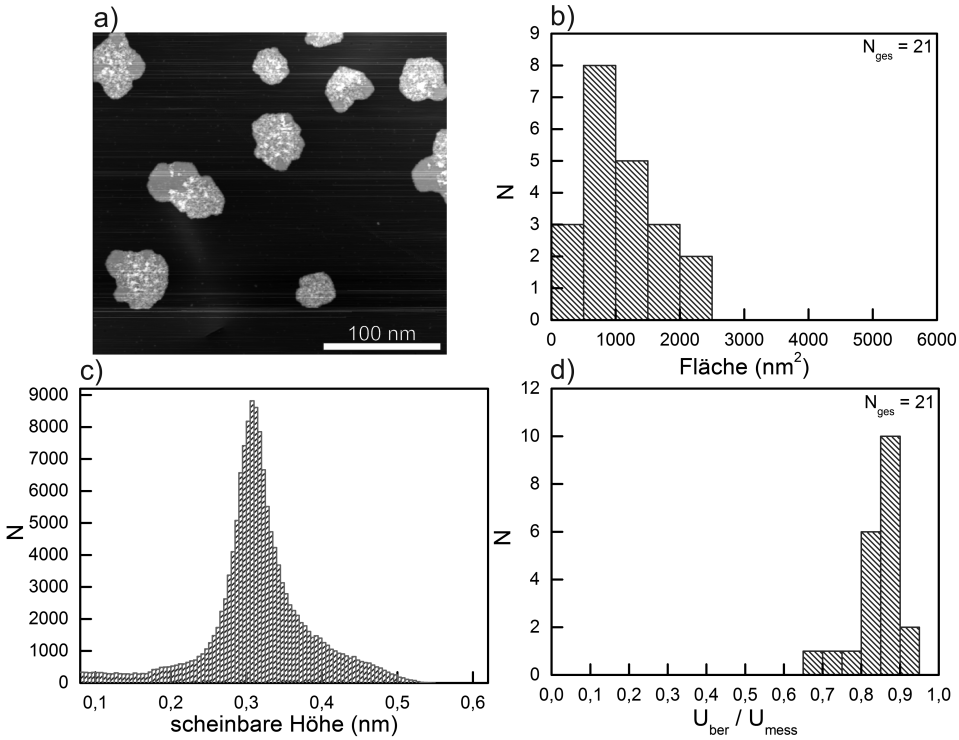

Abbildung 20: a) RTM-Übersichtsbild von Inseln, wie sie nach der Abscheidung bei 118 K erhalten wurden (U_T = 109 mV, I_T = 7,4 pA). b) Verteilung der Fläche der Inseln. c) Verteilung der scheinbaren Höhe der Inseln. d) Abweichung von der idealen Kreisform.

Abbildung 20a) zeigt ein Übersichtsbild der Inseln nach der zweiten Präparation von D_2O auf Ag(111). Die Inseln sind deutlich größer, als bei der vorherigen Präparation. Des Weiteren sind sie auch erheblich höher, was sich darin äußert, dass es fast nicht möglich ist die Inseln abzubilden, ohne dass die RTM-Spitze mit ihnen wechselwirkt.

Zudem bilden sich zwei unterschiedliche Domänen innerhalb der Inseln aus. Die eine ist amorph und bewirkt durch ihre Höhe die Wechselwirkung mit der RTM-Spitze. Die andere Domäne zeichnet sich durch eine homogene Höhenverteilung und linear verlaufende Kanten aus. Die Fläche der Inseln ist bei der zweiten Präparation von D_2O auf Ag(111) sehr viel größer und beträgt nun (750 ± 230) nm^2. Die mittlere scheinbare Höhe ist auf (0,36 ± 0,04) nm angewachsen. Die Abweichung von der perfekten Kreisform liegt bei

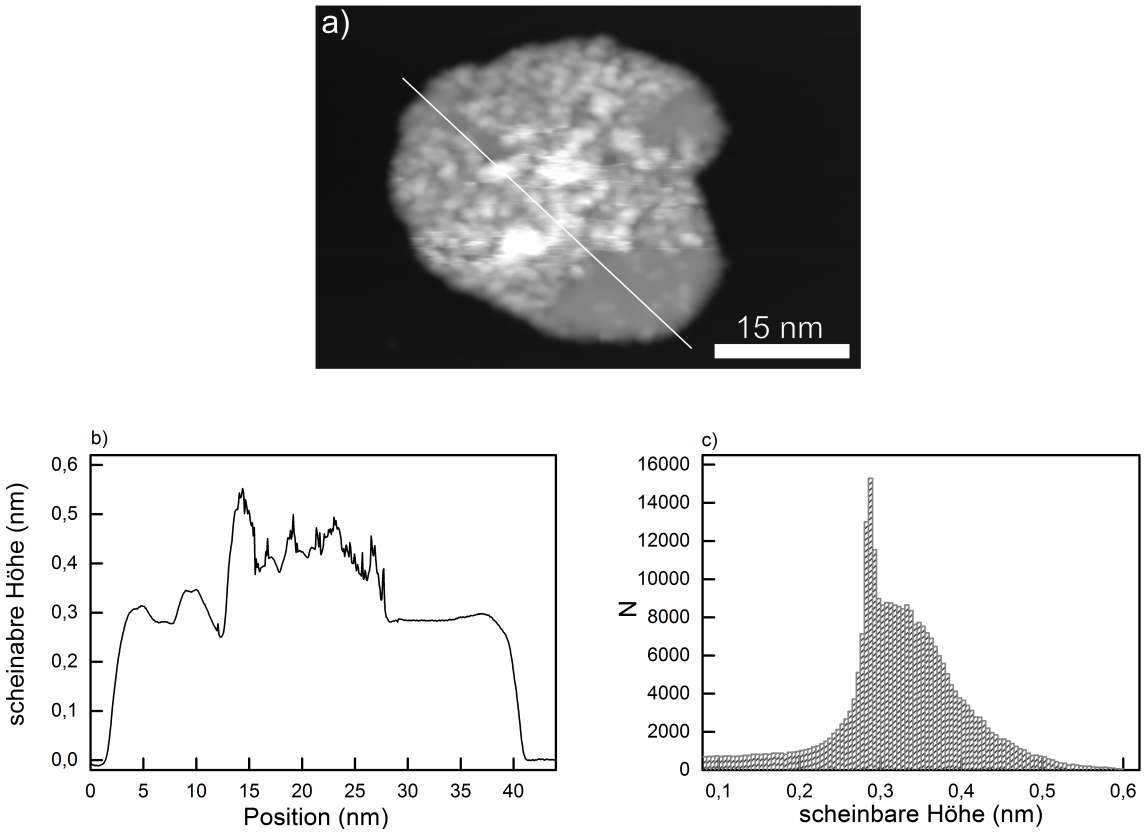

Abbildung 21: a) RTM-Bild einer Insel, wie sie nach der Abscheidung bei 118 K erhalten wird. Da die Höhe der Inseln stark gewachsen ist, können sie nicht mehr abgebildet werden, ohne dass die Spitze die höchsten Bereiche verändert (U_T = 109 mV, I_T = 8,2 pA). b) Höhenprofil entlang der weißen Linie in a). c) Histogramm der scheinbaren Höhen der Inseln.

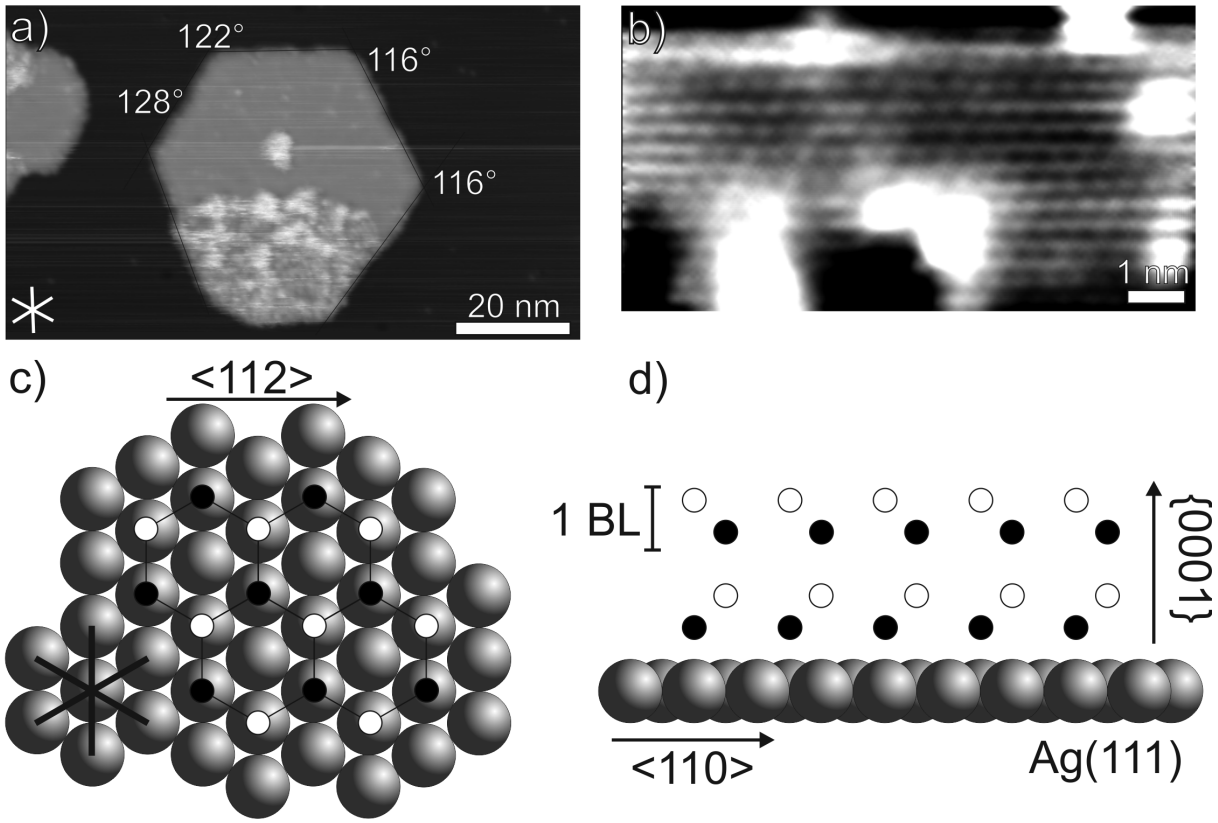

Abbildung 22: a) RTM-Aufnahme einer teilweise kristallinen Insel,die deutliche facettiert ist. Der Stern gibt die Ausrichtung der Hochsymmetrierichtungen an. U_T = 100 mV, I_T = 8 pA b) RTM-Aufnahme eines kristallinen Bereichs, der per FFT von Rauschen bereinigt wurde, um die Eisstruktur besser zu erkennen. U_T = 100 mV, I_T = 8,1 pA c) Schematisches Modell der Struktur, die in b) abgebildet wurde. Helle Kreise deuten Wassermoleküle an, die abgebildet werden, während die schwarzen Kreise Molekülen entsprechen, die nicht abgebildet werden. d) Seitenansicht von c) entlang der <112>-Richtung. Die gemessene scheinbare Höhe von 0,28 nm legt eine Schichtdicke von zwei Bilagen nahe.

(0,87 ± 0,07). In Abbildung 20b)-d) sind die entsprechenden Histogramme abgebildet. Dem Histogramm der scheinbaren Höhe kann entnommen werden, dass die maximale Höhe angewachsen ist, im Vergleich zu den bei 118 K ausgeheilten Inseln der ersten Präparation auf Silber. Außerdem deutet die annähernd gaußglockenförmige Form des Histogramms auf eine amorphe Struktur der Insel, die damit scheinbar keine diskreten Lagen ausbilden.

Die Bedeckung der Oberfläche hat sich von in Folge der annähernd verdoppelten Aufbringzeit auf (0,92 ± 0,09) BL ebenfalls verdoppelt, was einen Flux von 0,42 $^{\mathrm{BL}}/_{\mathrm{min}}$ ergibt. Der Fehler wird hier recht groß angenommen, da die Spitze sehr stark mit den oberen Lagen der Inseln interagiert und deshalb viel Wasser auf den Inseln umher geschoben wird.

Abbildung 21a) zeigt eine RTM-Aufnahme, die eine Insel im Detail zeigt. Die Bereiche, in denen die Spitze stark mit den Inseln wechselwirkt, zeigen sich als „ausgefranste“ Bereiche des Höhenprofils (b)). Der scharfe Peak bei 0,28 nm entspricht dem flachen Bereich der Insel, der auch im Höhenprofil zu erkennen ist. Das restliche Histogramm besitzt eine Glockenform, was auf eine amorphe Struktur der Inseln hindeutet.

Die erhöhte Substrattemperatur von 118 K beim Aufbringen des Wassers bewirkt scheinbar eine weitere Art des Inselwachstums, die vorher nicht beobachtet wurde (siehe Abb. 20a) und 18)). Die scheinbare Höhe von (0,29 ± 0,01) nm der flachen Bereiche ist dem Wert von 0,25 nm, der in M. Mehlhorns Arbeit [12] für zwei Bilagen kristallinem Eis gefunden wurden, sehr ähnlich. Da diese Bereiche teilweise Facetten besitzen, die einen Innenwinkel von (122 ± 5)°aufweisen, ist es wahrscheinlich, dass es sich hier um kristallines Eis handelt. Damit wäre hier die erste Realraumabbildung von kristallinem Eis auf Ag(111) realisiert worden. Die Facetten erstrecken sich entlang der <112>-Richtung und damit unter einem Winkel von 30° zu den Hochsymmetrierichtungen. Dies wird auch auf Cu(111) beobachtet, jedoch ergeben sich dort Kristallite in Form gleichseitiger Dreiecke, während sich auf Ag(111) eine sechszählige Symmetrie bildet. Der Grund hierfür ist unbekannt.

Die die innere Struktur (siehe Abb. 22b)) der kristallinen Bereiche lässt sich nicht, wie auf Cu(111), durch Erhöhung der Tunnelspannung abbilden. Bei diesem Vorgehen werden einzelne Wassermoleküle, die auf dem Eis liegen, umher geschoben und verschlechtern so

die Abbildungsqualität erheblich. Stattdessen werden diese Strukturen bei 100 mV Tunnelspannung und einigen Picoampere Tunnelstrom gemessen.
Es wird angenommen, dass die Wassermoleküle, die Kontakt mit dem Silbersubstrat haben, zentral auf den Silberatomen sitzen. Dies wurde für einzelne Wasserhexamere auf Ag(111) beobachtet [42]. Erhöhungen in der Aufnahme entsprechen Wassermolekülen, die innerhalb eines Wassersechsrings jeweils erhöht angeordnet sind (siehe weiße Kreise in Abb.22c)). Die fehlenden drei Wassermoleküle (schwarze Kreise) werden nicht abgebildet. Dies ist vermutlich auf die Sesselkonformation des Wassersechsrings zurückzuführen, in der jeweils drei Moleküle innerhalb unterschiedlich hoher Ebenen liegen.
Da die Gitterfehlanpassung für die Distanz zum zweitnächsten Nachbarn (2.NN) zwischen Eis I_h und Ag(111) 10% beträgt, muss sich zwangsläufig mechanische Spannung im Eis aufbauen, sofern es die Ausdehnung des Silbergitters über größere Entfernung übernimmt (Abb. 22c)). Es werden jedoch keine Versetzungslinien in den kristallinen Bereichen beobachtet. Die Spannung muss sich deshalb auf anderem Wege abbauen.
Der durchschnittlich gemessene 2.NN-Abstand Beträgt (0,48 $\pm$ 0,04) nm, was den 2.NN-Abstand von Eis I_h (0,453 nm) und Ag(111) (0,501 nm) beinhaltet. Das kristalline Eis passt sich demnach dem Silberoberflächengitter an, versucht aber gleichzeitig sein natives Gitter einzunehmen. Dies könnte durch Wassersechsringe innerhalb des Eises geschehen, die abwechselnd gestaucht und gestreckt sind. Damit wäre ein Weg geschaffen, das Eis auf das Silberoberfläche anzupassen ohne Versetzungslinien zu erzeugen.
Das kristalline Eis auf Cu(111) besitzt eine ausgedehnte (2x1)-Überstruktur, die teilweise von Reihen einzelner Wassermoleküle terminiert wird [12]. Dem gegenüber wird das Eis auf Ag(111) durch die (0001)-Ebene von Eis I_h terminiert. Verantwortlich ist wahrscheinlich ein unterschiedlicher Kristallisationsmechanismus. Während auf Cu(111) amorphe Inseln auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend Ausgeheilt und Kristallisiert wurden, geschieht die Kristallisation auf Ag(111) bereits während des Wachstums der Inseln. Neben dem amorphen Inselwachstum gibt es offensichtlich Stellen auf der Oberfläche, die kristallines Wachstum auslösen. Wenn nun ein auf der Oberfläche ankommendes Wassermolekül auf dieser umher diffundiert und auf eine bereits kristalline Insel trifft

wird es wahrscheinlich direkt in diese eingebaut und damit sofort koordinativ abgesättigt (vier Wasserstoffbrückenbindungen). Damit besitzt das Molekül kein Bestreben mehr auf die Insel zu springen, wie es bei amorphem Wachstum der Fall ist, und es findet nur Wachstum in lateraler Richtung statt. Daraus ergibt sich auch eine deutlich geringere Kristallisierungstemperatur. Auf Cu(111) erfordert die Kristallisierung die Neuausrichtung von Wassermolekülen, um ein kristallines Gitter aufzubauen. Jede Umorientierung eines Wassermoleküls zieht jedoch eine Kaskade von Umorientierungen anderer Wassermoleküle nach sich. Die Kristallisation ist in jedem Fall thermodynamisch bevorzugt, jedoch kinetisch gehemmt. Dies wird mit dem Einbau einzelner Moleküle in den Kristall umgangen. Abscheidungen von D_2O auf Cu(111) wurden bisher nicht bei erhöhter Substrattemperatur vorgenommen. Es wäre sicherlich interessant zu überprüfen, ob dieser Kristallisationsmechanismus auch auf Cu(111) abläuft.

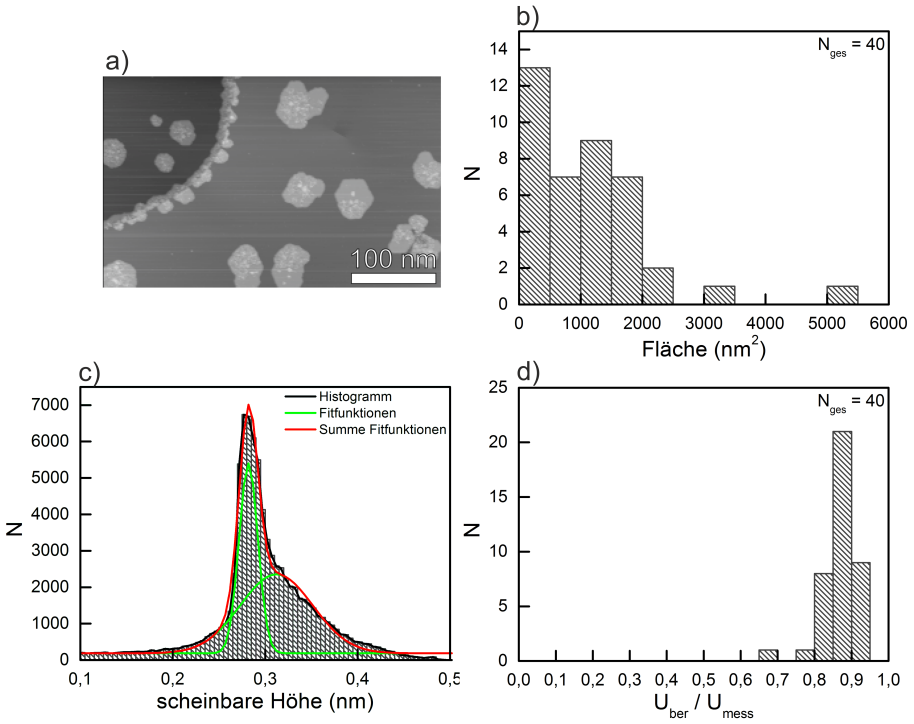

Abbildung 23: a) RTM-Bild, das einen Überblick über die Verteilung und Größe der Inseln nach dem Stoßheizen auf 126 K gibt. $U_T = 100$ mV, $I_T = 8$ pA b) Histogramm der Inselflächen. c) Histogramm der scheinbaren Höhe mit Fitfunktionen. d) Histogramm der Abweichung von der idealen Kreisform.

4.6 Stoßheizen auf 126 K

Das weitere Kristallisieren der Inseln soll durch langsames Herantasten an höhere Temperaturen realisiert werden. Es wird schnell auf 126 K hochgeheizt und nachdem diese Temperatur erreicht wird, wieder auf Heliumtemperatur abgekühlt.

Es kann keine wesentlich morphologische Änderung an den Inseln festgestellt werden. Die Inselfläche ist annähernd gleich geblieben und die Werte für scheinbare Höhe $(0{,}33 \pm 0{,}08)$ nm und Abweichung von der Kreisform $0{,}87 \pm 0{,}04$ sind identisch zu den Werten, die direkt nach der Präparation erhalten wurden. Die Bedeckung ist mit $(0{,}87 \pm 0{,}09)$ BL ebenfalls gleich geblieben. Es wird daher davon ausgegangen, dass das Stoßheizen auf 126 K keinen Effekt auf die Inseln hat und damit beide Präparationsschritte als ein einziger betrachtet werden können.

Abbildung 23 zeigt dazu ein Übersichtsbild, sowie entsprechende Histogramme.

4.7 Ausheilen von amorphem Eis bei 130 K

Wiederum in Anlehnung an die Arbeit von M. Mehlhorn wird versucht, die Inseln bei 130 K zu kristallisieren, nachdem die bei 118 K ausgeheilten Strukturen der ersten Präparation auf Ag(111) gründlich untersucht sind. Die Probe wird dafür über einen Zeitraum von zehn Minuten auf 130 K geheizt. Nach dieser Prozedur werden keine Inseln mehr gefunden, die an die vorher gesehenen erinnern. Viele Terrassen des Substrats sind nach dem Heizen komplett frei von Wasser. Auch an den Stufenkanten ist keines mehr zu entdecken. Da das TDS zeigt, dass das Wasser frühestens bei 145 K anfängt zu sublimieren, ist dies recht überraschend. Drei Erklärungen erscheinen hier möglich.

- Ganze Inseln sind so mobil geworden, dass sie über die Oberfläche diffundieren können und sich an einem beliebigen Ort sammeln.
- Das Auslesen der Temperatur während des Ausheilens war fehlerhaft und die wahre Probentemperatur lag bereits über der Desorptionstemperatur.
- Pech beim Absuchen der Oberfläche.

Abbildung 24 zeigt ein RTM-Bild einer Struktur, die vermutlich aus Eis besteht. Da die Struktur mit einer Tunnelspannung von 1,77 V gemessen wurde, kann es sich hier nur um kristallines Eis handeln, da sie durch den Abbildungsvorgang nicht zerstört wird. Es sind deutlich Stufen zu erkennen, die eine scheinbare Höhe zwischen 0,15 und 0,30 nm aufweisen. Dies sind Werte, die für die Höhen einzelner und mehrerer Bilagen Wasser schon gemessen wurden [12]. Jedoch ist eine genauere Auswertung der Aufnahme aufgrund der schlechten Abbildungsqualität nicht möglich, sodass hier unnötig viel spekuliert werden müsste.

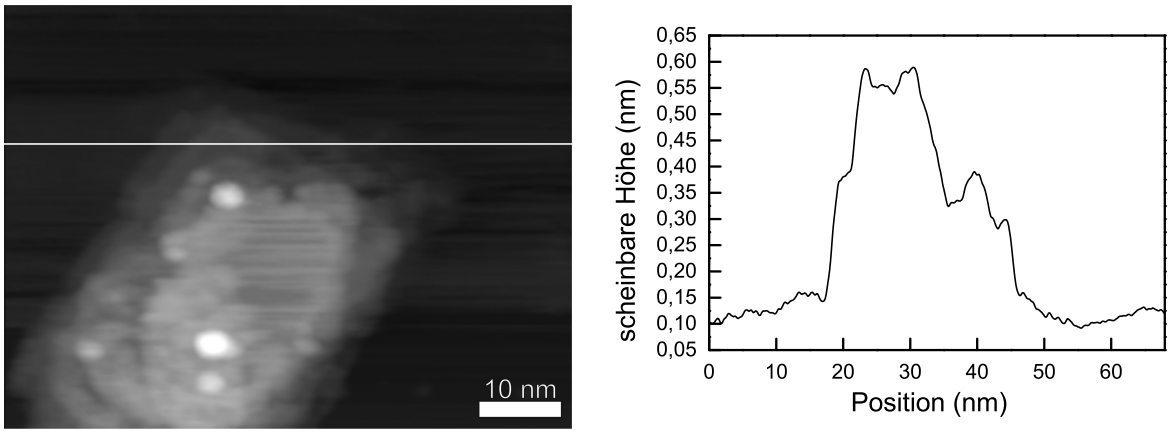

Abbildung 24: Links: RTM-Aufnahme einer vermutlich kristallinen Eisstruktur (Tunnelparameter: $U_T = 1{,}77$ V, $I_T = 3{,}6$ pA). Rechts: Höhenprofil entlang der weißen Linie links. Es sind Stufen zu erkennen, die ungefähr der scheinbaren Bilagenhöhe von kristallinem Eis entsprechen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Präparationen von D_2O auf Ag(111) zeigen, dass die Morphologie der amorphen Eisinseln deutliche Unterschiede zum System D_2O/Cu(111) aufweist. Diese zeigen sich vor Allem in der Höhe der Inseln, sowie dem Verhalten beim Ausheilen bei 118 K. Auch wird bei den Inseln auf Ag(111) bei der gewählten Bedeckung kein Wachstum in diskreten Lagen beobachtet.

Die Bildung von amorph-kompaktem Eis scheint auf Ag(111) bei anderen Temperaturen abzulaufen, als auf Cu(111). Auf Kupfer bildet sich nach Abscheidung bei Stickstofftemperatur zunächst sehr poröses Eis, das nach einem Ausheilschritt bei 118 K in sich zusammenfällt. Die geschieht auf Silber scheinbar nicht oder aber bei anderen Temperaturen. Aus den gesammelten Daten wird der Schluss gezogen, dass das bei Stickstofftemperatur abgeschiedene Eis bereits in der kompakten Form vorliegt. Grund zu dieser Annahme liefert die Tatsache, dass bei gleichbleibender Bedeckung die Inseln beim Ausheilen bei 118 K höher statt kleiner werden. Der Materialtransport auf die Inseln geht mit einer Verkleinerung der Inselflächen einher. Ein Verschmelzen mehrerer kleiner Inseln kann ausgeschlossen werden, da die Inseldichte vor und nach dem Ausheilen identisch ist. Um die Vermutung zu überprüfen, dass sich das amorph-kompakte Eis bereits bei Stickstofftemperatur bildet, sollten noch einige Experimente bei höheren Bedeckungen durchgeführt werden. Größere Inseln zeigen vielleicht ein anderes Verhalten, das dem von Wasser auf Cu(111) ähnlicher ist. Auch sollte das bei Stickstofftemperatur abgeschiedene Eis bei niedrigeren Temperaturen (etwa um 100 K) ausgeheilt werden.

Die zweite Präparation von D_2O auf Ag(111) bei 118 K liefert wiederum ein deutlich anderes Bild im Vergleich zur ersten. Die Inseln sind von erheblich größerer Fläche und Höhe, sodass nicht ein Bild einer Insel aufgenommen werden könnte, ohne dass Interaktion zwischen Spitze und Insel stattfand. Dies gilt allerdings nur für amorphen Teile der Inseln. Es zeigte sich bei der erhöhten Abscheidetemperatur ein weiterer Mechanismus des Inselwachstum, der kristalline Inseln zu erzeugen scheint. Dies ist insofern bemerkenswert, als das Wachstum kristallinen Eises auf Ag(111) wegen der großen Gitterfehlanpassung von

11 % nicht spannungsfrei ablaufen sollte. Es werden jedoch keine Versetzungslinien innerhalb der kristallinen Inseln beobachtet, was den Schluss nahe legt, dass die Wasserhexamere innerhalb des Eises flexibel genug sind, die entstehende Spannung zu kompensieren. Meines Wissens nach wurde diese kristalline Phase noch nicht im Realraum abgebildet. Weitere Messungen an dieser Phase, die die Hexamere im Eis strukturell besser Auflösen, könnten zeigen, auf welche Weise die Spannung abgebaut wird. Auch könnte durch weitere Abscheidungen versucht werden die Wachstumsbedingungen kristallinen Eises auf Ag(111) in Erfahrung zu bringen, indem Aufdampfrate, Aufbringtemperatur und Ausheiltemperatur variiert werden.

Die Dissoziation co-adsorbierter Moleküle mit Hilfe im Eis solvatisierter Elektronen erfordert, dass möglichst viele Elektronen einen Aufenthaltsort im Eis vorfinden und dass sie für mehrere Minuten dort verweilen, bis die Moleküle auf die Oberfläche gebracht werden können. Da die Verweildauer solvatisierter Elektronen in amorphem Eis meist nur einige hundert Femtosekunden beträgt, bevor sie in das Metallsubstrat zurück relaxieren [7], scheidet amorphes Eis hier aus. Demgegenüber sind für kristallines Eis Verweilzeiten bis zu einigen Minuten beobachtet worden [43, 44]. Die Solvataion von Elektronen erfolgt in kristallinem Eis an Fehlstellen, welche in Form von fehlausgerichteten Molekülen in der obersten Eislage vorkommen. An diesen Stellen wird das Elektron effektiv vom Metall abgeschirmt und damit über dem Eis gefangen [43].

Daher ist es notwendig kristallines Eis mit möglichst vielen Fehlstellen zu erzeugen, da eine geringe Fehlstellendichte mit einer geringen Zahl dissoziierter Moleküle einher geht, was den Nachweis einer erfolgreichen Dissoziation deutlich zeitaufwändiger machen würde.

Dies ist ein weiterer Grund kristallines Eis auf Ag(111) weiter zu untersuchen und die kristalline Struktur besser aufzulösen. Die schon erwähnte große Gitterfehlanpassung könnte für eine deutlich gesteigerte Anzahl an Fehlstellen, im Vergleich zu Cu(111) sorgen, was für eine deutlich Erhöhte Ausbeute an solvatisierten Elektronen und damit dissoziierten Molekülen sorgen könnte.

6 Anhang

Alle RTM-Messungen wurden mit der von der Firma CreaTec gelieferten Software STMAFM 3.0 durchgeführt. Mit dieser konnten die entstandenen Bilder teilweise ausgewertet werden (z.B. Bestimmung der Inselfläche) oder Daten als Bilder oder ASCII-Dateien exportiert werden. Die Bedeckung wurde mit WSxM 5.0 ermittelt. Alle Graphen und Histogramme wurden mit Origin 9 Pro erstellt. Schemata wurde in Corel Draw X5 erstellt.

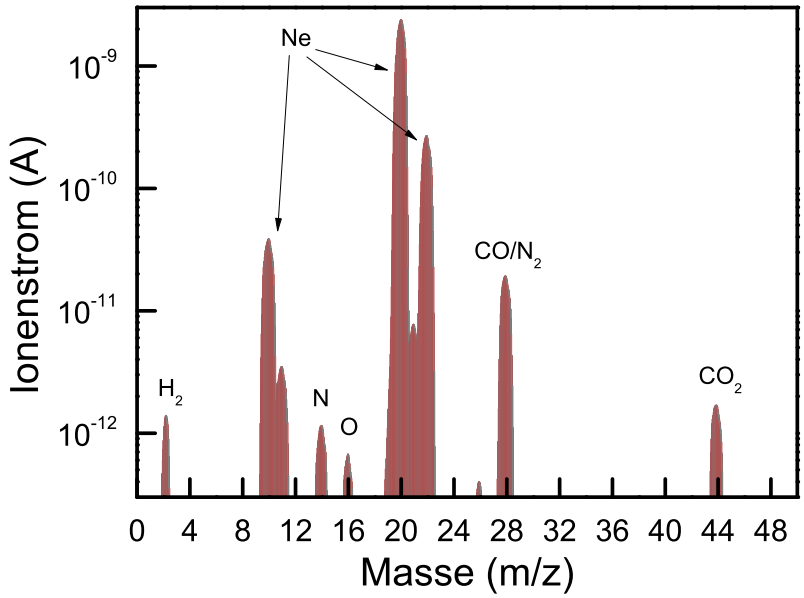

Abbildung 25: Massespektrum der Präparationskammer während des Ionenätzens der Probe mit Neonionen.

Literatur

[1] W. Martin, J. Baross, D. Kelley and M. J. Russell, *Nature reviews. Microbiology*, 2008, **6**, 805–14.

[2] S. Funkner, M. Havenith and G. Schwaab, *The journal of physical chemistry B*, 2012, **116**, 13374–80.

[3] U. Heugen, G. Schwaab, E. Bründermann, M. Heyden, X. Yu, D. M. Leitner and M. Havenith, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, **103**, 12301–6.

[4] J. Sibik, E. Shaleav and J. Zeitler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 11931.

[5] M. Festou, H. Rickman and R. West, *The Astronomy and Astrophysics Review*, 1993, **5**, 37–163.

[6] P. Jenniskens and D. F. Blake, *Science*, 1994, **265**, 753–756.

[7] U. Bovensiepen, C. Gahl and M. Wolf, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 8706–8715.

[8] U. Bovensiepen, *Progress in Surface Science*, 2005, **78**, 87–100.

[9] J. Stähler, C. Gahl, U. Bovensiepen and M. Wolf, *The journal of physical chemistry. B*, 2006, **110**, 9637–44.

[10] J. Stähler, M. Mehlhorn, U. Bovensiepen, M. Meyer, D. O. Kusmierek, K. Morgenstern and M. Wolf, *Physical Review Letters*, 2007, **98**, 206105.

[11] M. Meyer, *Ph.D. thesis*, Freie Universität Berlin, 2011.

[12] M. Mehlhorn, *Ph.D. thesis*, 2005.

[13] K. Thürmer and N. C. Bartel, *Physical Review B*, 2008, 195425.

[14] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris and J. S. Weiner, *Science*, 1991, **251**, 1468–1470.

[15] W. Bergbauer, T. Lutz, W. Frammelsberger and G. Benstetter, *Microelectronics Reliability*, 2006, **46**, 1736–1740.

[16] A. F. Raigoza, J. W. Dugger and L. J. Webb, *ACS applied materials & interfaces*, 2013.

[17] G. Benstetter, R. Biberger and D. Liu, *Thin Solid Films*, 2009, **517**, 5100–5105.

[18] C. Artieda-Guzmán and N. Llorca-Isern, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **580**, 276–283.

[19] H. Adriaens, W. De Koning and R. Banning, *Transactions on Mechatronics*, 2000, **5**, 331–341.

[20] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proceedings of The Royal Society*, 1928, **119**, 173–181.

[21] T. Carruthers, *Physical Review B*, 1974, **10**, 3356–3374.

[22] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Applied Physics Letter*, 1982, **40**, 178–180.

[23] G. Binnig and H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta*, 1982, **55**, 726–735.

[24] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Physical Review Letters*, 1982, **49**, 57–61.

[25] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De Vita and W.-D. Schneider, *Physical Review Letters*, 2001, **87**, 276801.

[26] P. Avouris and R. Wolkow, *Applied Physics Letters*, 1989, **55**, 1074.

[27] A. Hollemann, E. Wiberg and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Auflage*, de Gruyter, 2007.

[28] J. D. Bernal and R. H. Fowler, *The Journal of Chemical Physics*, 1933, **1**, 515.

[29] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, 1999.

[30] J. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. Soper and D. Bowron, *Physical Review Letters*, 2002, **88**, 225503.

[31] E. Mayer and R. Pletzer, *Nature*, 1986, **319**, 298–301.

[32] A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. D. Andres and D. A. King, *Physical Review Letters*, 2003, **90**, 216102.

[33] A. Hodgson and S. Haq, *Surface Science Reports*, 2009, **64**, 381–451.

[34] K. Morgenstern, *Surface Science*, 2002, **504**, 293–300.

[35] M. Mehlhorn and K. Morgenstern, *New Journal of Physics*, 2009, 2–12.

[36] D. Denzler, S. Wagner, M. Wolf and G. Ertl, *Surface Science*, 2003, **532-535**, 113–119.

[37] B. J. Hinch and L. H. Dubois, *The Journal of Chemical Physics*, 1992, **96**, 3262.

[38] T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree and M. Salmeron, *Science*, 2002, **297**, 1850–2.

[39] M. Mehlhorn and K. Morgenstern, *Physical Review Letters*, 2007, **99**, 246101.

[40] K. Besocke, *Surface Science*, 1987, **181**, 145–153.

[41] M. Klaua and T. E. Madey, *Surface Science Letters*, 1984, **136**, 42–50.

[42] K. Morgenstern and J. Nieminen, *Physical Review Letters*, 2002, **88**, 066102.

[43] J. Stähler, *Ph.D. thesis*, 2007.

[44] M. Bertin, M. Meyer, J. Stähler, C. Gahl, M. Wolf and U. Bovensiepen, *Faraday Discussions*, 2008, **141**, 293–307.