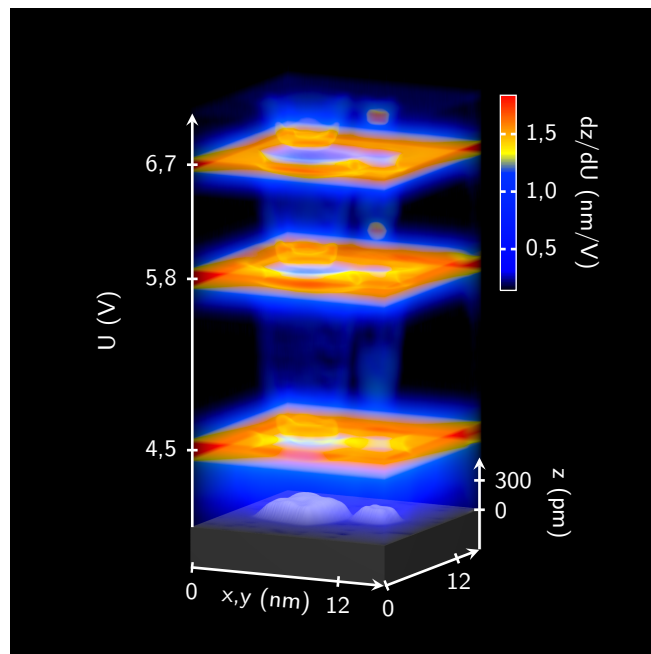


Lokale Untersuchung der Diffusion wechselwirkender Adsorbate auf Oberflächen verschiedener Elektronendichte



Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von Dipl.-Phys. Christopher Zaum
geboren am 5. August 1981 in Hannover

2013

Titelbild: Dreidimensionale Visualisierung des $dz/dU(x, y, U)$ -Skalarfelds an der Position einer Cu- (links) und einer Cu/Ag-Adatominsel (rechts) auf einer Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche. Hierbei ist das mit einem Tunnelmikroskop gemessene dz/dU -Signal proportional zur lokalen Elektronendichte (siehe Kapitel 5).

Referentin: Prof. Dr. K. Morgenstern
1. Korreferent: Prof. Dr. M. Oestreich
2. Korreferent: Prof. Dr. K. Reuter
Tag der Promotion: 10. Dezember 2012

Abstract

Adsorbate diffusion limits the reaction rates of many fundamental surface processes and has therefore been studied intensively. For a realistic view on surface diffusion, interactions between adsorbates cannot be neglected, especially at high adsorbate coverages. In this thesis, the diffusion of carbon monoxide (CO) as model adsorbate on metallic surfaces with different electronic densities and hence different adsorbate interactions is analyzed systematically by tracer diffusion measurements. A low-temperature scanning tunneling microscope (STM) operating under ultra-high vacuum conditions is utilized. This instrument enables the tracking of single adsorbate movements on an atomic scale as well as the local determination of the electronic substrate structure using tunneling spectroscopy (STS). Furthermore, a novel method for the structural analysis of metallic nanostructures based on STS measurements of stark-shifted image potential states is demonstrated.

The diffusion of CO-monomers on an isotropic Ag(100)-surface is utilized as a reference frame for the performed diffusion analysis. On this surface, the interaction of the adsorbed CO-molecules is only short-ranged. This CO-CO interaction exhibits an attractive minimum leading to the formation of a CO-dimer with a reduced diffusion barrier. The likewise reduced pre-exponential factor of the dimer diffusion is induced by an additional rotational degree of freedom in the diffusion ground state. To change the local electronic structure of the Ag(100) surface, Cu-atoms are deposited on the surface leading to the formation of an anisotropic Cu/Ag-alloy. Responding to the modified electronic potential, the CO-dimers exhibit an extremely asymmetrical binding to the surface thus preventing an unconstrained dimer diffusion.

In contrast to the previously analyzed (100)-surfaces, adsorbed CO-molecules on Cu(111) experience a surface state mediated long-range interaction characterized by the Fermi-vector and the scattering phase of the surface state. The diffusion potential, with an increased average diffusion barrier in respect to CO-monomer diffusion on Ag(100), is modified by this long-range interaction suppressing effectively the CO-dimer formation. Here, the resulting oscillatory diffusion barrier can be expanded into a series of interaction terms with increasing number of interaction partners. For certain adsorbate configurations, the triple interaction is found to be larger than the well-known pair interaction and must therefore be considered in the analysis of diffusion measurements with high adsorbate coverages as well as in the description of superlattices stabilized by surface state mediated interactions. Besides the described thermal activated CO-diffusion, also diffusion processes induced by optical excited substrate electrons during the illumination with ultra-short laser pulses are analyzed on the Cu(111) surface. This non-adiabatic diffusion leads to a reduced diffusion barrier and scattering phase. The observed phase shift indicates that the CO-molecules diffuse as negatively charged molecular ions. Here, the center-of-mass motion of the molecules occurs during the lifetime of the optical excited substrate electrons.

This results reveal a pathway towards the direct control of two-dimensional adsorbate diffusion. The formation of a molecule dimer or a molecular ion can decrease the diffusion barrier of CO-molecules significantly. As demonstrated, this goal can be achieved by selecting a particular diffusion excitation or a particular diffusion substrate. Independently from the diffusion barrier, the absolute diffusion speed of an adsorbate at a particular substrate temperature can be controlled by modification of the pre-exponential factor of the diffusion motion. For CO-dimers on Ag(100), such a modification can be induced artificially by excitation of the dimer rotation by the scanning tip of the STM.

Keywords: scanning tunneling microscope, adsorbate diffusion, adsorbate interaction

Kurzfassung

Die Diffusion von Adsorbaten auf einer Festkörperoberfläche bestimmt in vielen grundlegenden physikalischen Prozessen deren Reaktionsrate. Ab einer gewissen Adsorbatsbedeckung lassen sich hier die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Adsorbaten nicht mehr vernachlässigen. Ziel dieser Arbeit ist es, Diffusionsprozesse von Kohlenmonoxid (CO) als Modelladsorbat auf Metalloberflächen mit unterschiedlicher elektronischer Struktur und somit auch unterschiedlichen Adsorbatinteraktionen systematisch zu untersuchen. Durch den Einsatz eines hochauflösenden Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops (STM) ist es möglich, die verschiedenen Wechselwirkungen auf der Basis von einzelnen Adsorbaten zu analysieren und mithilfe von ortsaufgelöster Tunnelspektroskopie (STS) die lokale elektronische Struktur der Diffusionssubstrate zu charakterisieren. Zusätzlich wird exemplarisch ein neues Verfahren vorgestellt, das über die Vermessung von Stark-verschobenen Bildladungszuständen der Oberfläche mittels STS eine strukturelle Charakterisierung von Nanostrukturen zulässt.

Als Referenz zur Klassifizierung der Diffusionsprozesse wird die Diffusion von CO-Monomeren auf einer isotropen Ag(100)-Oberfläche betrachtet. Zwischen den CO-Molekülen existiert hier eine kurzreichweitige Wechselwirkung mit attraktivem Minimum, die zur Bildung von CO-Dimeren mit einer erniedrigten Diffusionsbarriere führt. Der ebenfalls erniedrigte Diffusionsvorfaktor der CO-Dimere wird durch einen zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad im Grundzustand verursacht. Legieren der Ag(100)-Oberfläche mit Kupfer führt zu einer anisotropen elektronischen Oberflächenstruktur. Die betrachteten CO-Dimere weisen hier eine asymmetrische Bindung zur Oberfläche auf und führen keine freie Diffusionsbewegung mehr aus.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten (100)-Oberflächen bildet eine Cu(111)-Oberfläche einen elektronischen Oberflächenzustand aus und CO-Moleküle auf dieser Oberfläche erfahren eine langreichweitige substratvermittelte Wechselwirkung. Die Diffusionsbarriere für Monomere ist hier aufgrund der stärkeren Bindung zum Cu-Substrat erhöht und durch die langreichweitige Wechselwirkung wird eine Dimerbildung unterdrückt. Das Interaktionspotenzial der substratvermittelten Wechselwirkung wird grundlegend durch den Fermiwellenvektor und die Streuphase der Elektronen des Oberflächenzustandes bestimmt und lässt sich als Reihenentwicklung nach Anzahl der interagierenden Adsorbate darstellen. Für bestimmte Konfigurationen der CO-Moleküle auf Cu(111) kann gezeigt werden, dass die ermittelte Wechselwirkungsenergie durch höhere Wechselwirkungsterme dominiert wird und diese Terme gegenüber der Paarwechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden können. Neben der thermisch aktivierten CO-Diffusion werden auch Messungen auf Cu(111) ausgewertet, in denen eine Moleküldiffusion durch eine Interaktion mit optisch angeregten Substratelektronen nach der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen ausgelöst wird. Für diese nicht-adiabatische Diffusion ergibt sich eine erniedrigte Diffusionsbarriere und Streuphase. Die Reduktion der Streuphase zeigt, dass die CO-Moleküle

als negative Molekülonen diffundieren und die CO-Schwerpunktsbewegung dabei innerhalb der Lebensdauer der optischen Anregung der Substratelektronen erfolgt.

Aus den vorgestellten Ergebnissen lassen sich Möglichkeiten zur direkten Kontrolle von zweidimensionaler Adsorbatdiffusion ableiten. So kann durch Bildung eines Molekülions oder eines Moleküldimers die Diffusionsbarriere von CO-Molekülen gesenkt werden. Wie gezeigt, kann dies durch die Selektion einer speziellen Diffusionsanregung oder eines speziellen Diffusionssubstrats erfolgen. Unabhängig von der Diffusionsbarriere kann auch die absolute Adsorbatdiffusivität bei einer bestimmten Substrattemperatur durch eine Variation des Diffusionsvorfaktors kontrolliert werden. Für CO-Dimere auf Ag(100) verringert eine Anregung der Dimerrotation durch eine Interaktion mit der STM-Messspitze die Diffusivität über eine Erniedrigung des Diffusionsvorfaktors.

Schlagnworte: Rastertunnelmikroskop, Adsorbatdiffusion, Adsorbatwechselwirkung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Elektronische Zustände an Metalloberflächen	5
2.1.1. Oberflächenzustände	5
2.1.2. Bildladungszustände	9
2.2. Diffusion auf Oberflächen	11
2.2.1. Thermische Diffusionsprozesse	11
2.2.2. Laserinduzierte Diffusionsprozesse	19
3. Experimentelle Methoden	21
3.1. Tunnelmikroskopie	21
3.1.1. Messprinzip	21
3.1.2. Messaufbau	22
3.1.3. Temperaturkalibrierung	25
3.1.4. Längenkalibrierung	30
3.1.5. Bestimmung von Wechselwirkungsenergien aus Abstandshistogrammen	31
3.1.6. Analyse von Adsorbatdiffusion mittels STM-Bildserien	34
3.2. Tunnelspektroskopie	39
3.2.1. Messprinzip	39
3.2.2. Numerische Berechnung und Normierung von dI/dU -Spektren	42
3.2.3. Numerische Berechnung von dz/dU -Kartierungen	47
4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen	49
4.1. Eigenschaften der CO-Metall-Bindung	49
4.2. Adsorption auf Ag(100)	52
4.3. Adsorption auf Cu/Ag(100)	57
4.4. Adsorption auf Cu(111)	65
5. Elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche	69
5.1. Ortsaufgelöste dz/dU -Kartierungen von Cu- und Cu/Ag-Adatominseln	69
5.2. Ortsaufgelöste dI/dU -Spektroskopie von Cu- und Cu/Ag-Adatominseln	73
6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen	83
6.1. Thermische Diffusion auf Ag(100)	83
6.2. Thermische Diffusion auf Cu/Ag(100)	94

6.3. Thermische Diffusion auf Cu(111)	97
6.4. Vergleich zwischen thermischer und laserinduzierter Diffusion auf Cu(111)	111
6.5. Übersicht der untersuchten Diffusionsprozesse	117
7. Zusammenfassung und Ausblick	121
A. Literaturverzeichnis	125
B. Abkürzungsverzeichnis	139
C. Technische Daten	141
D. Akademischer Lebenslauf	143
E. Publikationen	145
F. Danksagung	147

1. Einleitung

Viele grundlegende physikalische Prozesse beginnen mit dem Transport nanoskopischer Objekte auf einer Festkörperoberfläche. Zu solchen Prozessen zählen unter anderem das Wachstum von Kristallen und Dünnschichtsystemen [1, 2, 3], die Selbstorganisation von Nanostrukturen [4, 5, 6] sowie chemische Oberflächenreaktionen im Rahmen der heterogenen Katalyse [7, 8, 9]. In vielen Fällen kann sogar gezeigt werden, dass die Beweglichkeit der am Prozess beteiligten Objekte die Reaktionsrate des Gesamtprozesses limitiert [10, 11]. Der genannte Transport erfolgt durch die Bewegung einzelner auf einer Festkörperoberfläche adsorbierter Adatome oder Moleküle und wird durch eine spezialisierte mikroskopische Theorie [12] beschrieben. Die Adsorbatbewegung stellt in den meisten Fällen eine thermisch aktivierte Diffusionsbewegung dar, kann aber auch auf anderem Wege angeregt werden. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die elektronische Struktur des Diffusionssubstrates. Diese bestimmt die Beschaffenheit der Adsorbat-Oberflächen-Bindung und somit auch die Potenzialfläche, auf der die einzelnen Adsorbate diffundieren. Gleichzeitig wird das Oberflächenpotential durch die Bindung der Adsorbate lokal deformiert. Besonders elektronische Zustände des Substrates, die in der Nähe der Oberfläche lokalisiert sind, reagieren hierauf sensitiv. Bei hohen Adsorbatbedeckungen können auch globale Größen wie die Austrittsarbeit verändert werden. Die Modifikation des jeweiligen Oberflächenpotenzials in der Umgebung einzelner Adsorbate beeinflusst auch weitere Adsorbate und führt so zu Adsorbatinteraktion. Neben kurzreichweitigen Interaktionen können über elektronische Oberflächenzustände Wechselwirkungen langreichweitig vermittelt werden [13, 14, 15, 16, 17].

Erste Beobachtungen der Diffusion einzelner Adatome erfolgte mithilfe der Feldionenmikroskopie (FIM) [18, 19, 20]. Durch Beschränkungen dieser Methode sind jedoch die entsprechenden Messungen auf eine geringe Anzahl von Adsorbaten auf kleinen Oberflächenausschnitten begrenzt. Durch die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (Scanning Tunneling Microscope, STM) [21, 22, 23] konnten viele der experimentellen Beschränkungen aufgehoben werden und so die Diffusion von Adatomen, Adatominseln und adsorbierten Molekülen auf Metalloberflächen oder dünnen Isolatorschichten verfolgt werden [11, 24, 25, 12]. Durch die herausragende Eigenschaft des Rastertunnelmikroskops, Oberflächen in atomarer Auflösung abzubilden, ist es möglich, neben der direkten Beobachtung von Adsorbatbewegungen zwischen einzelnen Adsorbationsplätzen auch die atomare Struktur der jeweiligen Diffusionssubstrate zu bestimmen. Besonders wichtig ist eine solche Charakterisierung zur Identifikation reaktiver Bereiche der Nanocluster, an denen in der heterogenen Katalyse häufig entscheidende Reaktionsschritte ablaufen [26, 27, 28, 29, 30]. Die Erzielung der hierzu notwendigen atomaren Auflösung ist jedoch für manche schwach gebundenen Nanocluster mit herkömmlichen Rastertunnelmikroskopietechniken nicht möglich [31, 32]. Trotz der extrem hohen räumlichen Auflösung liefern die beschriebenen Experimente kein vollständiges Bild der Diffusionsdynamik, da ihnen eine entsprechend hohe

1. Einleitung

Zeitauflösung fehlt. Eine experimentelle Bestimmung der Zeitskalen, auf denen einzelne Adsorbatbewegungen stattfinden, ist erst durch zeitaufgelöste optische Spektroskopie mit ultrakurzen Laserpulsen an Festkörperoberflächen zu realisieren [33, 34, 35]. Hierbei wird die betrachtete Adsorbatdiffusion nicht thermisch aktiviert, sondern durch eine Wechselwirkung der Adsorbate mit optisch angeregten Substratelektronen hervorgerufen. Durch die verfügbaren experimentellen Verfahren zur Bestimmung der resultierenden Sprung- bzw. Reaktionsraten können Zeitkonstanten bisher nur gemittelt über ein großes Adsorbatensemble vermessen werden [36, 37]. Eine Ermittlung der Reaktionsraten in der zeitaufgelösten Laserspektroskopie durch ein Rastertunnelmikroskop böte hier die Möglichkeit, Zeitkonstanten an einzelnen Adsorbaten in Abhängigkeit ihrer lokalen Umgebung zu bestimmen.

Ziel dieser Arbeit ist es, Diffusionsprozesse auf Metalloberflächen mit unterschiedlicher elektronischer Struktur und somit auch unterschiedlichen Adsorbatinteraktionen systematisch zu untersuchen. Durch den Einsatz eines hochauflösenden Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops ist es dabei möglich, die verschiedenen Wechselwirkungen auf der Basis einzelner Adsorbate zu analysieren und mithilfe von orts aufgelöster Tunnelspektroskopie (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) die lokale elektronische Struktur der Diffusionssubstrate zu vermessen. Als Prototyp eines Adsorbats wird in den durchgeführten Experimenten Kohlenmonoxid verwendet. Gegenüber einem einfachen Adatom besitzt das adsorbierte Kohlenmonoxid-Molekül interne Vibrationsfreiheitsgrade und entspricht in Grundzügen so den Adsorbaten, die an typischen chemischen Oberflächenreaktionen beteiligt sind. Als Diffusionssubstrat mit der einfachsten elektronischen Struktur wird die Ag(100)-Oberfläche gewählt, die keinen elektronischen Oberflächenzustand aufweist und so nur kurzreichweitige Adsorbatwechselwirkungen erwarten lässt. Es wird gezeigt, dass diese kurzreichweitige Wechselwirkung ein attraktives Minimum besitzt und so zur Bildung von Kohlenmonoxiddimeren mit unerwarteten Diffusionseigenschaften führt. Um lokal die elektronischen Zustände der Oberfläche zu ändern, werden in einem nächsten Schritt Kupferatome in die Ag(100)-Oberfläche einlegiert [32]. Auch hier wird nur eine lokale Beeinflussung der Moleküladsorption und -diffusion antizipiert. Im Verlauf des Legierungsprozesses bilden sich metallische Nanocluster, deren interne Struktur mithilfe des Tunnelmikroskops nicht atomar aufgelöst werden kann. An diesen Nanoclustern wird exemplarisch ein neues Verfahren gezeigt, das über die Vermessung der elektronischen Zustände der Oberfläche mittels Tunnelspektroskopie trotzdem eine strukturelle Charakterisierung zulässt. Als letztes Substrat kommt eine Cu(111)-Oberfläche mit elektronischem Oberflächenzustand zum Einsatz, um den Einfluss einer langreichweitigen Wechselwirkung auf die Kohlenmonoxid-Diffusion zu studieren. Hier wird neben der oft untersuchten Paarwechselwirkung eine experimentelle Signatur der vorhergesagten Interaktion zwischen drei Adsorbaten ermittelt. Weiterhin zeigt eine Analyse der laserinduzierten Kohlenmonoxid-Diffusion auf derselben Oberfläche, dass Informationen über Diffusionsprozesse während ultrakurzer Laseranregungen in Abstandsverteilungen von wechselwirkenden Adsorbaten konserviert sein können. Dies ermöglicht erstmals die Abschätzung einer Zeitskala für laserinduzierte Diffusionsprozesse aus Messungen an einzelnen Adsorbaten.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: in Kapitel 2 und 3 werden die erforderlichen theoretischen Beschreibungen vorgestellt und die eingesetzten experimentellen Methoden erläutert. Kapitel 4 enthält eine Beschreibung der verwendeten Diffusionssubstrate sowie der Adsorptionsgeometrien der CO-Moleküle und ist hierbei eng mit Kapitel 5 verknüpft,

in dem die Zusammensetzung der Cu/Ag-Oberflächenlegierung eingehender untersucht wird. In Kapitel 6 werden schließlich die durchgeführten Diffusionsmessungen beschrieben und die daraus erwachsenen Schlussfolgerungen diskutiert. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der ermittelten Ergebnisse in Kapitel 7. Im Anhang finden sich noch Literaturverzeichnis, Abkürzungsverzeichnis und einige spezielle technische Daten des eingesetzten Messaufbaus.

1. *Einleitung*

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die zur späteren Analyse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente notwendig sind. Als erstes wird hierzu ein Überblick über elektronische Zustände an Metalloberflächen sowie resultierende substratvermittelte Adsorbatinteraktionen gegeben. Danach wird eine theoretische Beschreibung für die zweidimensionale Diffusion wechselwirkender Adsorbate eingeführt.

2.1. Elektronische Zustände an Metalloberflächen

Die elektronische Struktur kristalliner Festkörper wird durch die periodische Struktur des Kristallgitters bestimmt. An den Oberflächen und anderen Grenzflächen des Festkörpers ist diese Periodizität unterbrochen und es kommt daher zur Ausbildung lokalisierter elektronischer Zustände. Für die Beschreibung chemischer Oberflächenreaktionen sind diese lokalisierten Zustände von besonderer Bedeutung: einerseits wechselwirken ihre Elektronen mit Adsorbaten auf der Oberfläche und beeinflussen damit die Reaktionsdynamik, andererseits reagieren die lokalisierten Zustände durch diese Wechselwirkung sensitiv auf Veränderungen der Oberfläche und können so als Sonde eingesetzt werden. In den folgenden beiden Abschnitten werden kurz zwei Klassen oberflächen-lokalisierter elektronischer Zustände vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind: die Oberflächen- und die Bildladungszustände.

2.1.1. Oberflächenzustände

Oberflächenzustände wurden erstmals von *Tamm* [38] im Rahmen des Modells quasi-gebundener Elektronen und von *Schockley* [39] im Rahmen des Modells quasi-freier Elektronen vorhergesagt. Diese Zustände sind direkt oberhalb der Oberfläche lokalisiert und bilden ein zweidimensionales Elektronengas mit parabolischer Dispersion parallel und ohne Dispersion senkrecht zur Oberfläche. Hierbei besitzen Tamm-artige Zustände eine niedrige Dispersion und sind an den Oberflächen von Isolatoren, Halbleitern aber auch Metallen zu finden. Schockley-artige Zustände weisen hingegen eine höhere Dispersion auf und beschränken sich auf Metalloberflächen. Reale Oberflächenzustände werden durch diese beiden einfachen Modelle jedoch nicht vollständig beschrieben und stellen meist eine Mischung beider Ansätze dar.

Die (111)-Oberflächen der Übergangsmetalle Kupfer und Silber besitzen in der Nähe der Fermienergie E_F eine Bandlücke in der projizierten Bandstruktur des Volumenkristalls. Innerhalb dieser Bandlücke bildet sich ein Schockley-artiger Oberflächenzustand aus. Abbildung 2.1 zeigt

2. Grundlagen

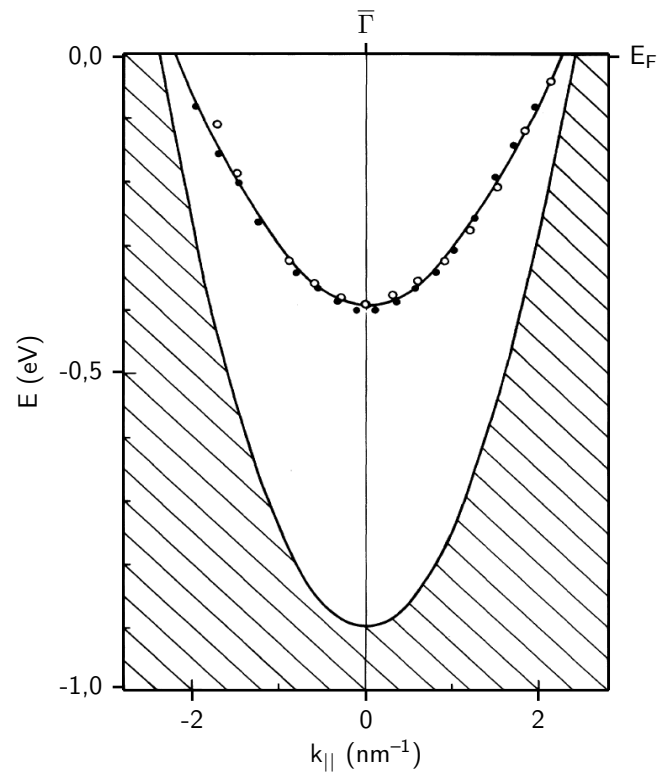


Abbildung 2.1.: ARPES-Messung der Dispersionsrelation des Oberflächenzustandes von Cu(111) parallel zur Oberfläche (Abbildung nach [40]).

eine Messung der Dispersionsrelation des Oberflächenzustandes von Cu(111) mittels winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (ARPES) [40]. Da die Energie des Oberflächenzustandes am $\bar{\Gamma}$ -Punkt unterhalb der Fermienergie liegt, ist er im Normalzustand mit Elektronen besetzt. Zwischen Adsorbaten auf Oberflächen mit Oberflächenzustand existiert eine über den Oberflächenzustand vermittelte langreichweitige Wechselwirkung [17]. Das aus der Wechselwirkung resultierende Interaktionspotenzial ΔE_{Int} lässt sich als Reihenentwicklung der Anzahl der Interaktionspartner darstellen [14, 15]:

$$\Delta E_{\text{Int}} = \Delta E_{\text{Duo}} + \Delta E_{\text{Trio}} + \Delta E_{\text{Quartett}} + \dots \quad (2.1)$$

Bricht man die Reihe nach dem Wechselwirkungsterm ΔE_{Trio} von drei Adsorbaten ab, ergeben sich die drei Terme $\Delta E_{\text{Duo}}(d_{12})$, $\Delta E_{\text{Duo}}(d_{13})$ sowie $\Delta E_{\text{Duo}}(d_{23})$ für die Paarwechselwirkung zwischen jeweils zwei Adsorbaten. Hierbei bezeichnet d_{ij} jeweils den Abstand zwischen den Adsorbaten i und j (siehe Abbildung 2.2). Die Trio-Wechselwirkung zwischen allen drei Adsorbaten wird durch den Term $\Delta E_{\text{Trio}}(d_{12}, d_{13}, d_{23})$ modelliert:

$$\Delta E_{\text{Int}}(d_{12}, d_{13}, d_{23}) \approx \Delta E_{\text{Duo}}(d_{12}) + \Delta E_{\text{Duo}}(d_{13}) + \Delta E_{\text{Duo}}(d_{23}) + \Delta E_{\text{Trio}}(d_{12}, d_{13}, d_{23}) \quad (2.2)$$

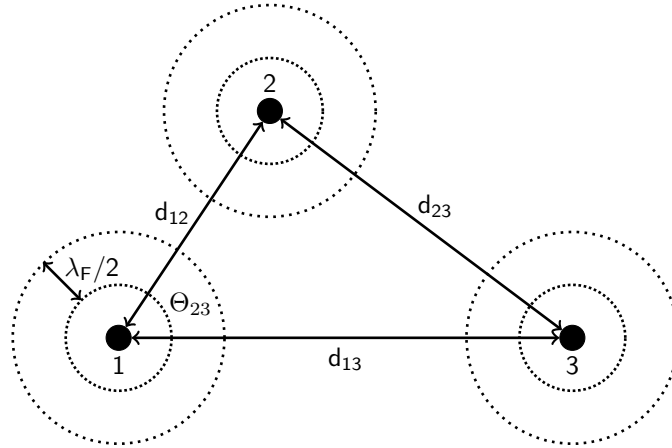


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung von drei Adsorbaten auf einer Oberfläche. Hierbei bezeichnet λ_F die Fermiwellenlänge des Oberflächenzustandes, d_{ij} den Abstand zwischen den Adsorbaten i und j sowie Θ_{23} den von d_{12} und d_{13} eingeschlossenen Winkel.

Für hinreichend große Adsorbatabstände $d > \lambda_F/2$ lässt sich ein analytischer Ausdruck für den Energiebeitrag der Paarwechselwirkung finden [14]:

$$\Delta E_{\text{Duo}} \approx -\frac{4}{\pi^2} \epsilon_F \sin^2 \varphi_F \frac{\sin(2k_F d + 2\varphi_F)}{(k_F d)^2} \quad (2.3)$$

2. Grundlagen

$\epsilon_F = (\hbar k_F)^2/2m_e^*$ ist hierbei der Energieabstand zwischen Unterkante des Oberflächenzustandes und der Fermienergie, m_e^* die effektive Elektronenmasse und k_F der Fermiwellenvektor des Oberflächenzustandes. Mit $k_F = 2\pi/\lambda_F$ ist ersichtlich, dass die Paarwechselwirkung mit der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$ des Oberflächenzustandes oszilliert. φ_F bezeichnet die Phasen dieser Oszillation und hängt über die Intraband-Reflexionsamplitude α_{Ref} des Oberflächenzustandes mit der Streuphase $\tilde{\varphi}_F$ der Elektronen im Oberflächenzustand zusammen. Ist die Intraband-Reflexionsamplitude $\alpha_{\text{Ref}} = 1$, treten also keine Streuprozesse auf, die Elektronen aus dem Oberflächenzustand in Volumenzustände streuen, entspricht φ_F der Streuphase $\tilde{\varphi}_F$ der Elektronen im Oberflächenzustand. Für $\alpha_{\text{Ref}} < 1$ ist die Beziehung komplizierter und es ergibt sich $\tan \varphi_F = (1 - \alpha_{\text{Ref}} \cos 2\tilde{\varphi}_F)/(\alpha_{\text{Ref}} \sin 2\tilde{\varphi}_F)$ [14]. Für die später experimentell beobachtete Phase $\varphi_F \approx \pi/2$ (siehe Abschnitt 6.3) verursachen Streuprozesse aus dem Oberflächenzustand heraus lediglich eine Abschwächung des Wechselwirkungsterms um maximal 75% auf 1/4 des ursprünglichen Wertes ($\alpha_{\text{Ref}} \rightarrow 0$) [14]. In den folgenden Betrachtungen wird $\alpha_{\text{Ref}} = 1$ angenommen.

Für hinreichend große Adsorbatabstände $d > \lambda_F/2$ lässt sich ebenfalls ein analytischer Ausdruck für den Energiebeitrag der Trio-Wechselwirkung angeben [15]:

$$\Delta E_{\text{Trio}} \approx -16\epsilon_F \sin^3 \varphi_F \sqrt{\frac{2d_{123}^3}{\pi^5 d_{12} d_{13} d_{23}}} \frac{\sin(k_F d_{123} + 3\varphi_F - \frac{3}{4}\pi)}{(k_F d_{123})^{\frac{5}{2}}} \quad (2.4)$$

$d_{123} = d_{12} + d_{13} + d_{23}$ bezeichnet hier der Umfang des von Adsorbat 1, 2 und 3 aufgespannten Dreiecks. In Fällen, in denen der übernächste Nachbar eines Adsorbates viel weiter entfernt ist als der nächste Nachbar ($d_{12} \ll d_{13}$ in Abbildung 2.2), ergibt sich aus dem Trio-Wechselwirkungsterm lediglich eine effektive Abschirmung des Paarwechselwirkungspotenzials [41]. Die theoretisch ermittelte Abschwächung liegt dabei in der Größenordnung von $\sim 30\%$.

Der Einfluss der substratvermittelten Wechselwirkung zwischen Paaren von Adsorbaten ist umfassend auf unterschiedlichen Oberflächen untersucht worden. Meist werden hierzu aus STM-Bildern gewonnene Abstandsverteilungen verwendet (siehe Abschnitt 3.1.5). Diese Art der Analyse ist auf Cu(111) z.B. für die Adsorbate Cu [42, 43], Co [43, 44], S [13], CO [16], H₂O [16], D₂O [16], 1,4-Dihydroxybenzol [16] und 1,2-Dinitrobenzol [16] durchgeführt worden. Auf Ag(111) sind unter anderem die Adsorbate Cu [45, 46], Co [43], CO [47] und D₂O [16] untersucht worden. Das so ermittelte Paarpotential stimmt qualitativ sehr gut mit der theoretischen Vorhersage aus Gleichung 2.3 überein. Quantitativ werden die Wellenlänge und die Streuphase des Potentials ebenfalls sehr gut wiedergegeben. Für die Amplitude der Wechselwirkung wird jedoch meist ein Wert ermittelt, der geringer als vorhergesagt ist. Auch gab es Versuche, die Paarwechselwirkung in dynamischen Messungen der Adsorbatdiffusion zu identifizieren, dies ist bisher aber nur für den repulsiven Teil der Wechselwirkung erfolgt [48]. Wie eigene Literaturrecherchen ergeben haben, ist bisher noch kein direkter experimenteller Nachweis der theoretisch bestimmten langreichweitigen Wechselwirkung zwischen drei Adsorbaten durch eine Messung an einzelnen Adsorbaten erfolgt. Kurzreichweitige Trio-Interaktionen werden hingegen schon seit frühen FIM-Experimenten betrachtet [49]. Erst kürzlich konnte in STM-Messungen auf Cu(111) gezeigt werden, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dreier in einem Nanoresonator

diffundierenden CO-Moleküle mit der Zustandsdichte des eingeschlossenen elektronischen Oberflächenzustandes korreliert [50, 51]. Eine Bestimmung der Diffusionsbarriere in Abhängigkeit verschiedener Adsorbatkonfigurationen durch eine statistische Analyse von Adsorbatbewegungen erfolgte in diesem Experiment jedoch nicht. Neben der Beeinflussung der Adsorbatdynamik können durch die substratvermittelte Wechselwirkung auch bestimmte Adsorbatanordnungen auf der Oberfläche stabilisiert werden. In manchen Fällen kann dies bis zur Ausbildung kompletter Überstrukturen führen. Erfolgreich wurde die Bildung solcher induzierter Übergitter für Ce auf Ag(111) [52, 53, 54, 55], Ag auf Pb-Adatominseln [6] und Fe auf Cu(111) [56] gezeigt.

2.1.2. Bildladungszustände

Eine zweite Klasse elektronischer Anregungen an Metalloberflächen bilden die Bildladungszustände. In einem einfachen Bild erzeugt hier eine Ladung vor einer Metalloberfläche durch elektrische Influenz eine Spiegelladung im Metall. Zwischen Ladung- und Spiegelladung wirkt eine attraktive Wechselwirkung, welche zur Ausbildung gebundener Zustände oberhalb der Metalloberfläche führt. Die Energien dieser Zustände bilden eine Rydberg-Serie mit der Vakuumenergie des Metalls E_{vak} als Bezugspunkt und einem zusätzlichen oberflächenabhängigen Parameter γ_{surf} (siehe Abbildung 2.3a) [57]:

$$E_n = E_{\text{vak}} - \frac{E_0}{(n + \gamma_{\text{surf}})^2} \quad (2.5)$$

Daher hängen die energetischen Positionen der Bildladungszustände stark von der jeweiligen Austrittsarbeit und somit von der physikalischen Struktur sowie der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche ab [57, 58].

Energie und Dispersion der Bildladungszustände verschiedenster Metalloberflächen sind intensiv mittels inverser Photoemissionsspektroskopie (IPES) [60, 61] und Zwei-Photonen Photoemissionsspektroskopie (2PPE) [62, 63, 64] untersucht worden. Hier kann bei 2PPE-Messungen zusätzlich auch die Lebensdauer der vermessenen Zustände bestimmt werden. Erste lateral aufgelöste Messungen mittels STS wurden von *Becker et al.* [65] und *Binnig et al.* [66] durchgeführt. In einer Vielzahl folgender STS-Messungen ist die laterale und energetische Auflösung dieser Methode weiter gesteigert worden [67, 68, 69, 70]. So ist es möglich, über die lokale Änderung der Eigenschaften von Bildladungszuständen Aufschluss über lokale Variationen des elektrostatischen Potentials zu ermitteln. Ähnliche Informationen können auch mit hoher Auflösung durch die Kelvinsondenkraftmikroskopie (Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM) gewonnen werden [71]. Eine Anwendung von KPFM auf metallische Nanostrukturen steht jedoch noch aus.

Die Vermessung von Bildladungszuständen mithilfe von STS wird durch das elektrische Feld zwischen Probe und Messspitze erschwert. Dieses Feld deformiert das Potenzial an der Metall-Vakuum-Grenzfläche (siehe Abbildung 2.3b) und führt so zu einer Verschiebung der Bildladungszustände zu höheren Energien (Stark-Verschiebung) [73, 72] sowie zu einer Erhöhung der gemessenen Linienbreite [59]. Abbildung 2.4 zeigt die theoretisch erwarteten Energieverschiebungen der ersten sechs Bildladungszustände von Ag(100) mit steigender elektrischer Feldstärke

2. Grundlagen

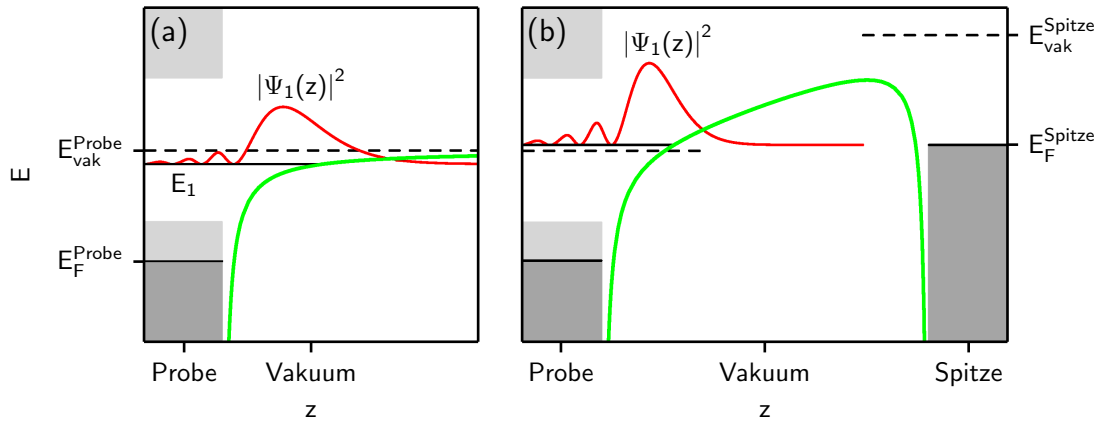


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des Potenzialverlaufs (—) sowie der Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi_1|^2$ des ersten Bildladungszustandes (—) mit Energie E_1 (siehe Gleichung 2.5) auf Cu(100) (a) ohne und (b) mit Berücksichtigung des elektrischen Feldes zwischen STM-Messspitze und Oberfläche (Abbildung nach [59]).

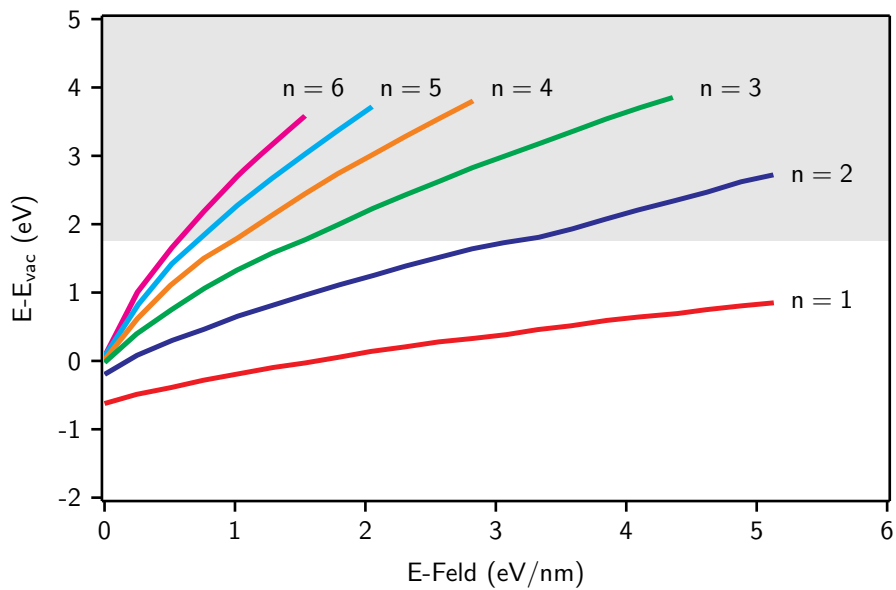


Abbildung 2.4.: Energetische Position der Bildladungszustände von Ag(100) mit $n = 1 \dots 6$ in Abhängigkeit der Feldstärke des elektrischen Feldes zwischen STM-Messspitze und Oberfläche. Die auf die (100)-Oberfläche projizierte Bandstruktur des Volumenkristalls ist als graue Fläche dargestellt (Abbildung nach [72]).

[72]. Bei höheren Feldstärken werden die Bildladungszustände bis über die Vakuumenergie verschoben. Gleichzeitig wächst der energetische Abstand zwischen den einzelnen Zuständen.

Relative Änderungen der Energie und der Linienbreite der einzelnen Bildladungszustände sind jedoch naturgemäß weniger betroffen als absolute Werte. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass relative Änderung innerhalb des zweiten Bildladungszustandes durch ein äußeres elektrisches Feld nur sehr begrenzt beeinflusst werden [68]. Daher wird im Folgenden vor allem der zweite feldverschobene Bildladungszustand für quantitative Messungen verwendet.

2.2. Diffusion auf Oberflächen

Die Diffusion von Adatomen oder anderen Adsorbaten auf Oberflächen beeinflusst entscheidend die Raten von epitaktischem Wachstum und chemischen Oberflächenreaktionen. In viele Prozessen ist die Diffusion sogar der ratenlimitierende Reaktionsschritt. Diffusionsprozesse können hierbei auf unterschiedliche Weise aktiviert werden. Am geläufigsten ist die thermisch aktivierte Diffusion, es können aber auch Diffusionsprozesse als Folge einer nicht-adiabatischen Energieverteilung z.B. nach Absorption eines ultrakurzen Laserpulses ausgelöst werden. In den folgenden Abschnitten wird kurz der mathematische Formalismus dargestellt, der zur Beschreibung thermischer Diffusion entwickelt wurde, sowie ein Überblick über bisher untersuchte laserinduzierte Diffusionsprozesse gegeben.

2.2.1. Thermische Diffusionsprozesse

Die thermische Diffusion eines Partikels wird durch eine Brownsche Bewegung beschrieben. Für eine eindimensionale Bewegung charakterisiert die Wahrscheinlichkeitsdichte w_{1D} die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen nach der Zeit $\Delta t = t - t_0$ im Abstand $\Delta x = x - x_0$ von seinem Ausgangspunkt x_0 anzutreffen [74, 75]:

$$w_{1D}(\Delta x, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D \Delta t}} e^{-\frac{\Delta x^2}{4D \Delta t}} \quad (2.6)$$

Die Breite dieser Gauß-Verteilung ist proportional zur Diffusivität D , die ein Maß der Diffusionsgeschwindigkeit ist. Für eine zweidimensionale Bewegung ist die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte w_{2D} das Produkt zweier eindimensionaler Diffusionsbewegungen in x - und y -Richtung mit $\Delta \vec{r} = (\Delta x, \Delta y) = (x - x_0, y - y_0)$:

$$w_{2D}(\Delta \vec{r}, \Delta t) = w_{1D}(\Delta x, \Delta t) \cdot w_{1D}(\Delta y, \Delta t) = \frac{1}{4\pi D \Delta t} e^{-\frac{\Delta \vec{r}^2}{4D \Delta t}} \quad (2.7)$$

Für eine isotrope Bewegung in zwei Dimensionen, wie sie auf den in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen vorliegt, sind die Diffusivitäten $D = D_x = D_y$ in x - und y -Richtung identisch.

2. Grundlagen

Aus Gleichung 2.7 lässt sich durch Mittelwertbildung die Einsteinrelation ableiten:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \Delta x_i^2 = \langle \Delta y^2 \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \Delta y_i^2 = 2D\Delta t \quad (2.8)$$

Der Mittelwert der Abstandsquadrate $\langle \Delta x^2 \rangle$ über m Partikelbewegungen entspricht also dem Produkt aus Wartezeit Δt und Diffusivität D . Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, dass die hier betrachtete Diffusivität für die Verfolgung einzelner Adsorbate nicht mit der aus makroskopischen Massentransporten bestimmten Diffusivität gleichzusetzen ist. Anwendung des Fickschen Gesetzes auf Oberflächendiffusion zeigt, dass für Einzelsprünge auf einem Punktgitter mit Gitterkonstante a die Diffusivität $D = \Gamma a^2$ durch die Sprungrate Γ ausgedrückt werden kann [12]. Bei tiefen Temperaturen kommen Sprunglängen, die größer als die Gitterkonstante sind, nur mit vernachlässigbarer Wahrscheinlichkeit vor [76, 77]. Für die in dieser Arbeit vermessenen Temperaturbereiche wird deshalb von einer Adsorbatbewegung ausschließlich zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen ausgegangen. Hierbei ist zu beachten, dass bei einem genügend großen Zeitintervall Δt Sprünge über mehrere Gitterplätze beobachtet werden. Diese sind dabei jedoch in einer Serie von Einzelsprüngen erfolgt.

Anpassen der Theorie des Übergangszustandes (Transition State Theory, TST) [78] auf die Adsorbatdiffusion ergibt ein Arrhenius-Verhalten [79] für die Temperaturabhängigkeit der Sprungrate Γ sowie mit $D = \Gamma a^2$ auch für die Diffusivität D [80, 12]:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \Gamma_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \\ D &= D_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Im Formalismus der TST-Theorie wird der Diffusionsprozess als Übergang des Systems durch einen Übergangszustand von einem in den nächsten identischen Grundzustand beschrieben. E_D bezeichnet hierbei die Diffusionsbarriere, die zwischen zwei den Grundzuständen entsprechenden Adsorptionsplätzen zu überwinden ist. Die Temperaturabhängigkeit aus Gleichung 2.9 kann ebenfalls aus einer mikroskopischen Theorie der Oberflächendiffusion bei niedrigen Temperaturen abgeleitet werden [81, 82, 83]. Für die Vorfaktoren ergibt sich mit Berücksichtigung der Dimensionalität der Diffusionsbewegung durch den Faktor $\eta_{\text{dim}} = N_{\text{ads}}/2N_{\text{dim}}$ [84, 80, 12]:

$$\begin{aligned} \Gamma_0 &= \eta_{\text{dim}} \nu_0 e^{\frac{\Delta S_D}{k_B}} \\ D_0 &= \eta_{\text{dim}} a^2 \nu_0 e^{\frac{\Delta S_D}{k_B}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Hierbei ist $\nu_0 = 10^{12 \dots 13}$ Hz die Versuchsfrequenz, N_{ads} die Anzahl der benachbarten, gleichartigen Adsorptionsplätze und N_{dim} die Anzahl der Dimensionen der Diffusionsbewegung. Für quadratische Oberflächen ist damit $\eta_{\text{dim}} = 1$ und für hexagonale Oberflächen $\eta_{\text{dim}} = 1, 5$. ΔS_D

ist ein Maß für die Entropiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand. Die TST-Theorie liefert einen weiteren Ausdruck für Γ_0 mit Annahme des zusätzlichen Faktors η_{dim} für die Dimensionalität der Diffusion [84, 80, 12]:

$$\Gamma_0 = \eta_{\text{dim}} \nu_0 \frac{Z'}{Z} \quad (2.11)$$

Hier bezeichnet Z die Zustandssumme im Grundzustand und Z' die Zustandssumme im Übergangszustand. Durch einen Vergleich mit Gleichung 2.10 erhält man eine Beziehung zwischen dem Verhältnis der Zustandssummen und dem Entropieterm:

$$\frac{Z'}{Z} = e^{\frac{\Delta S_D}{k_B}} \quad (2.12)$$

Die Zustandssummen Z und Z' sind jeweils Produkte der einzelnen Zustandssummen für Translation q^{trans} , Vibration q^{vib} , Rotation q^{rot} und elektronische Zustände q^{el} des Adsorbats im Grund- bzw. Übergangszustand. Für die Zustandssumme des Grundzustands gilt also:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = \sum_{i,j,k,l} e^{-\frac{1}{k_B T} (E_i^{\text{el}} + E_j^{\text{trans}} + E_k^{\text{vib}} + E_l^{\text{rot}})} \\ &= \sum_i e^{-\frac{E_i^{\text{el}}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{\text{trans}}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E_k^{\text{vib}}}{k_B T}} \cdot \sum_l e^{-\frac{E_l^{\text{rot}}}{k_B T}} \\ &= q^{\text{el}} \cdot q^{\text{trans}} \cdot q^{\text{vib}} \cdot q^{\text{rot}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Analog zum Grundzustand ergibt sich für die Zustandssumme des Übergangszustands:

$$\begin{aligned} Z' &= \sum_n e^{-\frac{E'_n}{k_B T}} = \sum_{i,j,k,l} e^{-\frac{1}{k_B T} (E'_i{}^{\text{el}} + E'_j{}^{\text{trans}} + E'_k{}^{\text{vib}} + E'_l{}^{\text{rot}})} \\ &= \sum_i e^{-\frac{E'_i{}^{\text{el}}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E'_j{}^{\text{trans}}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E'_k{}^{\text{vib}}}{k_B T}} \cdot \sum_l e^{-\frac{E'_l{}^{\text{rot}}}{k_B T}} \\ &= q'^{\text{el}} \cdot q'^{\text{trans}} \cdot q'^{\text{vib}} \cdot q'^{\text{rot}} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Für einfache Systeme lassen sich die Zustandssummen analytisch berechnen. So erhält man für die Rotation eines zweiatomigen Moleküls mit Rotationsenergien $E_l^{\text{rot}} = (l(l+1)\hbar^2)/(8\pi^2\mu\Delta s^2)$:

$$q^{\text{rot}} = \sum_l (2l+1) e^{-\frac{E_l^{\text{rot}}}{k_B T}} = 8\pi^2 \hbar^{-2} \mu \Delta s^2 k_B T \quad (2.15)$$

2. Grundlagen

Δs bezeichnet den Abstand der beiden Atome des Moleküls mit Massen m_1 und m_2 und $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ ist die reduzierte Masse der beiden Atome. Mit dem Faktor $2j + 1$ wird die Energieentartung der Rotationszustände berücksichtigt.

Für einen harmonischen Oszillator mit Frequenz ν seiner Grundschwingung und Vibrationsenergien $E_k^{\text{vib}} = (k + 1/2) h\nu$ ergibt sich die Zustandssumme:

$$q^{\text{vib}} = \sum_k e^{-\frac{E_k^{\text{vib}}}{k_B T}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \approx \frac{k_B T}{h\nu} \quad (2.16)$$

Über den experimentell messbaren Vorfaktor D_0 lassen sich also nach Gleichung 2.10 Rückschlüsse auf die Zustandssumme des Grund- bzw. Übergangszustands ziehen. Bei der Diffusion auf Oberflächen beschränken sich auftretende Unterschiede zwischen Grund- und Übergangszustand typischerweise auf Änderungen der Rotations- bzw. Vibrationszustände [12]. Unter dieser Annahme ergibt sich für Z'/Z :

$$\begin{aligned} \frac{Z'}{Z} &= \frac{\sum_i e^{-\frac{E_i^{\text{vib}}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{\text{rot}}}{k_B T}}}{\sum_k e^{-\frac{E_k^{\text{vib}}}{k_B T}} \cdot \sum_l e^{-\frac{E_l^{\text{rot}}}{k_B T}}} \approx \frac{\sum_i \left(1 - \frac{E_i^{\text{vib}}}{k_B T}\right) \cdot \sum_j \left(1 - \frac{E_j^{\text{rot}}}{k_B T}\right)}{\sum_k \left(1 - \frac{E_k^{\text{vib}}}{k_B T}\right) \cdot \sum_l \left(1 - \frac{E_l^{\text{rot}}}{k_B T}\right)} \\ &= \frac{\left(i - \frac{1}{k_B T} \sum_i E_i^{\text{vib}}\right) \cdot \left(j - \frac{1}{k_B T} \sum_j E_j^{\text{rot}}\right)}{\left(k - \frac{1}{k_B T} \sum_k E_k^{\text{vib}}\right) \cdot \left(l - \frac{1}{k_B T} \sum_l E_l^{\text{rot}}\right)} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Da die Rotations- und Vibrationsenergien immer größer null sind, gilt für die einzelnen Summanden $0 < \exp(-E/k_B T) < 1$. Der Vorfaktor $D_0 \sim Z'/Z$ nimmt folglich zu, wenn es mehr Rotations- oder Vibrationszustände im Übergangszustand gibt, oder wenn die Rotations- bzw. Vibrationsenergien im Übergangszustand erniedrigt sind. Im Umkehrschluss nimmt D_0 ab, wenn es mehr Rotations- oder Vibrationszustände im Grundzustand gibt, oder wenn die Rotations- bzw. Vibrationsenergien im Grundzustand erniedrigt sind. Für den speziellen Fall, dass sich nur die Vibrationszustände des Grund- und Übergangszustandes unterscheiden, erhält man für den Vorfaktor Γ_0 folgenden Ausdruck mit Annahme des zusätzlichen Faktors η_{dim} für die Dimensionalität der Diffusionsprozesse [85]:

$$\Gamma_0 = \eta_{\text{dim}} \left(\prod_{i=1}^{n+1} \nu_i \right) / \left(\prod_{i=1}^n \nu'_i \right) \quad (2.18)$$

Hierbei bezeichnet ν_i die möglichen Schwingungsfrequenzen im Grundzustand und ν'_i die möglichen Schwingungsfrequenzen im Übergangszustand. In diesem Modell gibt es genau einen Vibrationszustand im Grundzustand mehr als im Übergangszustand, da im Übergangszustand ein Vi-

brationsfreiheitsgrad durch die Translationsbewegung eingeschränkt wird. Unter der Annahme $\prod_{i=1}^{n+1} \nu_i = \nu_0 \prod_{i=1}^n \nu_i$ ergibt sich:

$$\Gamma_0 = \eta_{\text{dim}} \nu_0 \left(\prod_{i=1}^n \nu_i \right) / \left(\prod_{i=1}^n \nu'_i \right) \quad (2.19)$$

Durch einen Vergleich mit Gleichung 2.10 lässt sich eine Beziehung zwischen dem Verhältnis der Vibrationsfrequenzen und dem Entropieterm ableiten:

$$\left(\prod_{i=1}^n \nu_i \right) / \left(\prod_{i=1}^n \nu'_i \right) = e^{\frac{\Delta S_D}{k_B}} \quad (2.20)$$

Die TST-Theorie wurde in der Vergangenheit erfolgreich eingesetzt, um Oberflächenreaktionen einschließlich der hier diskutierten Vorfaktoren zu modellieren. So wurde mit ihrer Hilfe die Diffusion von Wasserstoff und Deuterium auf Cu(100) [86] sowie die Desorption verschiedener Alkane von Au(111) [87] und von Graphit [88] beschrieben.

Die bisherigen Überlegungen sind von nicht-wechselwirkenden Adsorbaten ausgegangen. Für eine realistische Beschreibung der Diffusion muss jedoch eine solche Wechselwirkung einbezogen werden, da diese die Potenziallandschaft modifiziert, in der sich die Adsorbate bewegen und somit auch die möglichen Diffusionsprozesse verändert [89, 90, 91]. Im eindimensionalen Fall schwach wechselwirkender Dimere kann gezeigt werden, dass eine attraktive, durch ein Morsepotenzial beschriebene Wechselwirkung zu einer Absenkung oder auch zu einer Erhöhung der Energiebarriere für die Dimerdiffusion führen kann [92]. Bestimmt wird die Auswirkung der Interaktion durch das Verhältnis der Amplitude des Wechselwirkungspotenzials zur Amplitude des Diffusionspotenzials sowie durch das Verhältnis der Dimer-Bindungslänge zur Gitterkonstante des Diffusionsgitters. So ist für H₂O auf Pd(111) die Diffusivität der Dimere erhöht [93], für Ag auf Ag(100) jedoch erniedrigt [94].

Um den Einfluss des Paarpotenzials ΔE_{Duo} der in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen substratvermittelten Wechselwirkung auf die Diffusionsbarriere E_D theoretisch zu bestimmen, wird zunächst das folgende Diffusionspotenzial E_{Diff}^0 betrachtet, welches einer Diffusion auf einem hexagonalen Gitter entspricht:

$$E_{\text{Diff}}^0 = \frac{E_D^0}{4} (3 - \cos \vec{g}_1 \vec{r} - \cos \vec{g}_2 \vec{r} - \cos \vec{g}_3 \vec{r}) \quad (2.21)$$

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} \frac{2}{\sqrt{3}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{g}_3 = \vec{g}_2 - \vec{g}_1$$

Abbildung 2.5a zeigt E_{Diff}^0 für das System CO auf Cu(111) (siehe Abschnitt 6.3) mit $E_D^0 = 98,4 \text{ meV}$ und $a = 255,6 \text{ pm}$. Aus dieser Potenzialkarte kann für jeden möglichen Sprung die Diffusionsbarriere E_D als Differenz zwischen Maximal- und Minimalwert des Potenzials entlang

2. Grundlagen

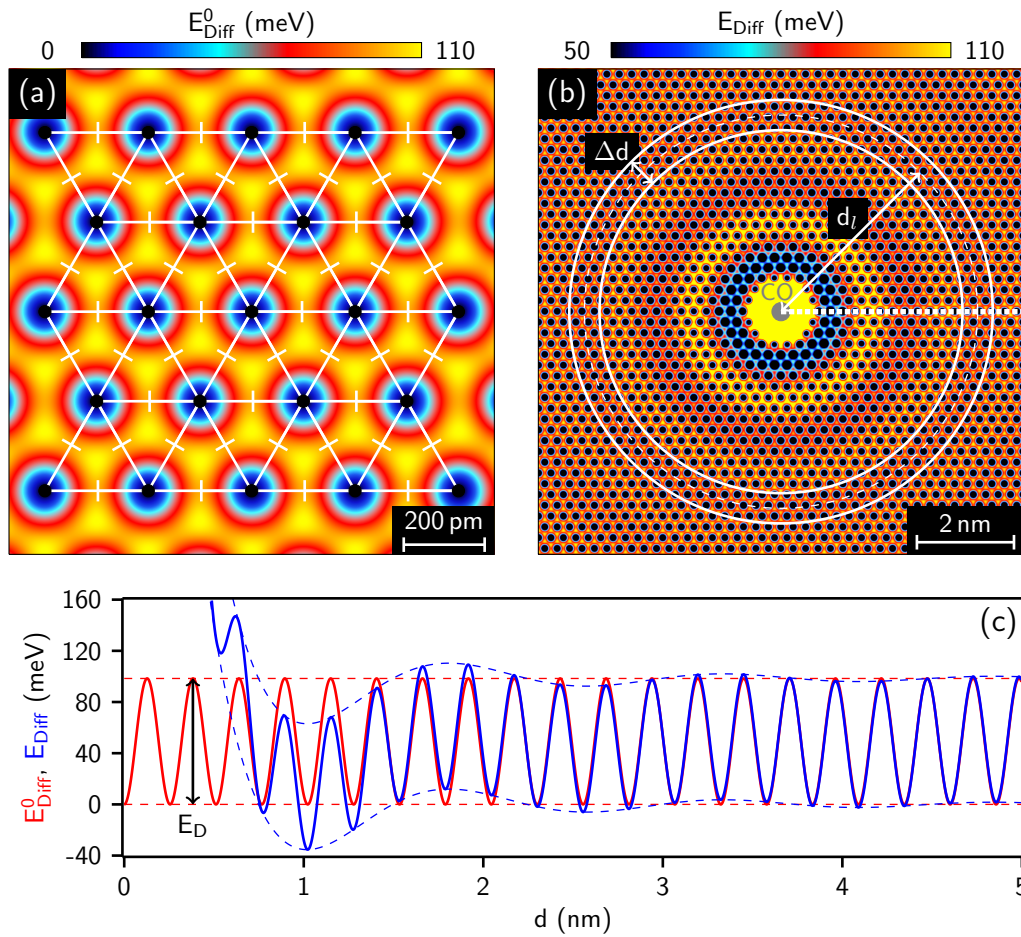


Abbildung 2.5.: Diffusionspotential E_{Diff} für CO auf Cu(111): (a) E_{Diff}^0 ohne und (b) E_{Diff} mit Paarwechselwirkung sowie (c) Schnitt durch die Potenzialflächen entlang der x-Achse wie in (b) gezeigt. In (a) sind die möglichen Sprungstrecken zur Bestimmung der Diffusionsbarriere E_D eingezeichnet. Die Potenzialminima entsprechen den Ontop-Plätzen der Cu(111) Oberfläche.

der Sprungstrecke bestimmt werden. Ist E_D für Hin- und Rücksprung unterschiedlich, wird für einen Vergleich mit den experimentell ermittelten Diffusionsbarrieren der jeweilige Mittelwert verwendet. Um das vollständige Diffusionspotenzial E_{Diff} für die Anwesenheit eines zweiten CO-Moleküls im Punkt (0,0) zu simulieren, wird zu E_{Diff}^0 das Paarwechselwirkungspotenzial ΔE_{Duo} aus Gleichung 2.3 addiert. Hier entspricht $|\Delta\vec{r}| = d$ dem Abstand d der beiden Adsorbate.

$$E_{\text{Diff}} = E_{\text{Diff}}^0 - \frac{4}{\pi^2} \epsilon_F \sin^2 \varphi_F \frac{\sin(2k_F |\Delta\vec{r}| + 2\varphi_F)}{(k_F |\Delta\vec{r}|)^2} \quad (2.22)$$

Abbildung 2.5b zeigt E_{Diff} mit $\epsilon_F = 440 \text{ meV}$, $k_F = 2,1 \text{ nm}^{-1}$ und $\varphi_F = 0,5\pi$ für das System CO auf Cu(111) (siehe Abschnitt 6.3). In einem Schnitt durch die Potenzialfläche entlang der x-Achse ist die aus der Paarwechselwirkung resultierende Potenzialverschiebung im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Potenzial zu erkennen (Abbildung 2.5c).

Werden nun für E_{Diff} die Potenzialbarrieren wie beschrieben bestimmt, zeigt sich wie zu erwarten eine radialsymmetrische Oszillation der Diffusionsbarriere mit der Wellenlänge $\lambda_F/2 = 1,5 \text{ nm}$. In Abbildung 2.6a ist die relative Änderung ΔE_D der Diffusionsbarriere entlang einer dicht gepackten Cu-Reihe, als auch radial gemittelt mit Intervallbreite $\Delta d = 0,25 \text{ nm}$, dargestellt. Die radiale Mittelung entspricht hierbei dem Verfahren, das zur experimentellen Bestimmung der abstandsabhängigen Diffusionsbarriere angewandt wird (siehe Abschnitt 3.1.6). Die Einzelwerte entlang der dicht gepackten Cu-Reihe unterscheiden sich kaum von den radial gemittelten Werten, die für einen Vergleich mit experimentellen Werten geeignet sind. Auffällig ist, dass die Oszillationsamplitude der Diffusionsbarriere deutlich geringer ist als die der vorgegebenen Paarwechselwirkung. Eine Kurvenanpassung mit der skalierten Funktion $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}(k_F, \varphi'_F)$ ergibt $k_F = (2,10 \pm 0,03) \text{ nm}^{-1}$, $\varphi'_F = (0,58 \pm 0,02)\pi$ und $\alpha_{\text{Duo}} = 0,064 \pm 0,003$. Dieses einfache Modell zeigt, dass die Modulation des hexagonalen Diffusionspotenzials durch die Paarwechselwirkungsenergie nicht zu einer Modulation der Diffusionsbarriere in gleicher Höhe führt. Ein direkter Vergleich der Oszillationsamplitude von experimentell bestimmten Diffusionsbarrieren mit der Oszillationsamplitude des Paarpotenzials ist ohne Berücksichtigung dieses Effekts nicht zulässig und kann im Ergebnis zu einer scheinbaren Abschwächung der Paarwechselwirkung führen. Neben der Streuung von Elektronen aus dem Oberflächenzustand in Volumenzustände (siehe Abschnitt 2.1.1) ist diese scheinbare Abschwächung ein weiterer Grund dafür, dass die experimentell ermittelten Wechselwirkungsenergien von den theoretisch vorhergesagten Werten der Paarwechselwirkung abweichen. Die scheinbare Abschwächung des Wechselwirkungspotentials ist hier mit einem Faktor 6/100 deutlich größer als die Abschwächung durch eine erniedrigte Interband-Reflexionsamplitude mit einem maximalen Faktor 1/4. Außer der besprochenen Amplitudendifferenz ist in Abbildung 2.6a auch eine geringe Abweichung der ermittelten Streuphase vom Modellwert zu bemerken. Die Differenz $\Delta\varphi_F = \varphi_F - \varphi'_F$ zwischen der Phase der Diffusionsbarriere φ'_F und der vorgegebenen Streuphase φ_F oszilliert zwischen $-0,07\pi$ und $-0,09\pi$ (siehe Abbildung 2.6b). Zur Beschreibung dieser Oszillation wird eine Sinusfunktion verwendet:

$$\Delta\varphi_F = \varphi_F - \varphi'_F = \alpha_\varphi \sin\left(\frac{\varphi'_F - \varphi_0}{\Omega_0}\right) + \Delta\varphi_0 \quad (2.23)$$

2. Grundlagen

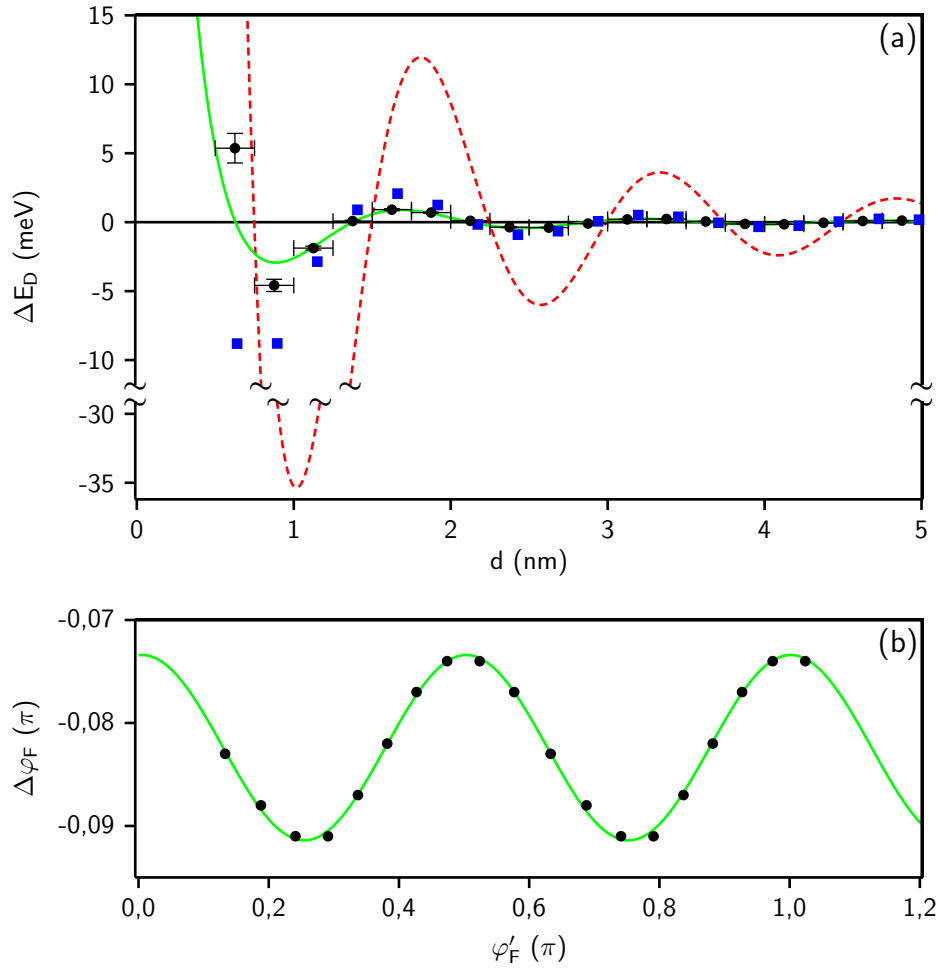


Abbildung 2.6.: Vergleich zwischen der aus Abbildung 2.5 ermittelten Diffusionsbarriere und der Paarwechselwirkung: (a) Relative Änderung der Diffusionsbarriere ΔE_D entlang einer dicht gepackten Cu-Reihe (■) sowie radial gemittelt (●) mit Intervallbreite $\Delta d = 0,25$ nm. Die farbigen Linien zeigen die Kurvenanpassung der Funktion — $\Delta E_D = \alpha_{Duo} \Delta E_{Duo}$ mit $k_F = (2,10 \pm 0,03) \text{ nm}^{-1}$, $\varphi'_F = (0,58 \pm 0,02)\pi$ und $\alpha_{Duo} = 0,064 \pm 0,003$ sowie das Wechselwirkungspotenzial --- ΔE_{Duo} mit $\epsilon_F = 440$ meV, $k_F = 2,1 \text{ nm}^{-1}$ und $\varphi_F = 0,5\pi$. (b) Differenz $\Delta\varphi_F = \varphi_F - \varphi'_F$ zwischen der ermittelten Phase der Diffusionsbarriere φ'_F und der vorgegebenen Streuphase φ_F . Die farbige Linie zeigt die Kurvenanpassung der Sinusfunktion — $\Delta\varphi_F = \alpha_\varphi \sin((\varphi'_F - \varphi_0)/\Omega_0) + \Delta\varphi_0$ mit $\alpha_\varphi = (9,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}\pi$, $\varphi_0 = (-0,119 \pm 0,003)\pi$, $\Omega_0 = 0,249 \pm 0,001$ und $\Delta\varphi_0 = (-0,0824 \pm 0,0001)\pi$.

Kurvenanpassung dieser Funktion an die ermittelten Phasendifferenzen $\Delta\varphi_F$ ergibt $\alpha_\varphi = (9,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}\pi$, $\varphi_0 = (-0,119 \pm 0,003)\pi$, $\Omega_0 = 0,249 \pm 0,001$ und $\Delta\varphi_0 = (-0,0824 \pm 0,0001)\pi$. Diese Beziehung wird im Folgenden verwendet, um die dem Wechselwirkungsmodell entsprechende Streuphase φ_F aus den experimentell bestimmten Diffusionsbarrieren zu ermitteln.

2.2.2. Laserinduzierte Diffusionsprozesse

Die bisher betrachtete thermisch aktivierte Oberflächendiffusion bei niedrigen Temperaturen erfolgt in einem thermischen Gleichgewichtszustand. In diesem Zustand sind das elektronische und das phononische System des Substrats miteinander thermalisiert und keiner kurzzeitigen Änderung unterworfen. Die Absorption ultrakurzer Laserpulse erlaubt es hingegen, Energie in sehr kurzen Zeitspannen auf ein Teil der Substratelektronen zu übertragen. Durch verschiedene Kopplungsmechanismen wird diese Energie auf das phononische System des Substrats sowie auf Adsorbate der Substratoberfläche verteilt und kann so eine Vielzahl von Oberflächenprozessen treiben. Die unterschiedlichen Zeitkonstanten der einzelnen Kopplungsmechanismen erlauben es, in geeigneten Experimenten die Zeitskalen zu bestimmen, auf denen die ausgelösten Prozesse ablaufen [33, 34, 35]. In diesem relativ neuen Feld der Femtochemie auf Oberflächen konnte so experimentell nachgewiesen werden, dass CO-Moleküle auf einer vizinalen Pt(553)-Oberfläche in < 1 ps von einem Stufenadsorptionsplatz auf einen Terrassenadsorptionsplatz wechseln [36]. Diese erstaunlich kurze Zeitspanne für einen Diffusionsprozess wurde durch zeitaufgelöste Messung der laserinduzierten Diffusion von Sauerstoff [95] und Kohlenmonoxid [37] an den Stufenkanten einer vizinalen Pt(111)-Oberfläche bestätigt. Die bisher vorgestellten Experimente liefern ihre extrem hohe Zeitaufösung nur gemittelt über eine große Zahl von Adsorbaten. Eine Untersuchung des Einflusses der lokalen Umgebung einzelner Adsorbate auf die Reaktionszeitskalen ist nicht möglich. STM-Messungen bieten hingegen die hierfür benötigte hohe räumliche Auflösung. Eine Kombination aus einer STM-Messung und einer zeitaufgelösten Lasermessung sollte somit das ultimative Werkzeug zur Analyse von Oberflächenprozessen darstellen. Ein erster Nachweis, dass die laserinduzierte Diffusion einzelner Adsorbate in einem STM-Experiment mit hoher räumlicher Auflösung nachgewiesen werden kann, wurde für das System CO auf Cu(110) erbracht [96]. Später erfolgten in komplexeren Experimenten eine quantitative Charakterisierung der Fluenzabhängigkeit der laserinduzierten Einzelmoleküldiffusion von D₂O [97] und CO [98] auf Cu(111) sowie der laserinduzierten Synthese von CO₂ auf Cu(111) [99]. Der Schritt hin zu einer zeitaufgelösten Lasermessung an einzelnen Adsorbaten ist bisher noch ausgeblieben. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch durch den Vergleich von STM-Messungen der thermischen und laserinduzierten Diffusion von CO auf Cu(111) erstmals eine Zeitskala für einen Diffusionsprozess angegeben, die aus an Einzelmolekülen auf Oberflächen gemessenen Größen ermittelt wurde (siehe Abschnitt 6.4).

2. Grundlagen

3. Experimentelle Methoden

Die in dieser Arbeit ausgewerteten Messungen wurden mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop durchgeführt. In diesem Kapitel sollen der verwendete Messaufbau sowie relevante Messprinzipien vorgestellt werden. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf den nicht-standardisierten Mess- und Analyseverfahren, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden. Etablierte Messtechniken werden nur kurz umrissen.

3.1. Tunnelmikroskopie

Seit seiner Entwicklung in den 1980er Jahren durch *Binnig* und *Rohrer* [21, 22, 23] hat sich das Rastertunnelmikroskop bis heute zu einem der vielseitigsten Instrumente der Oberflächenanalytik entwickelt. Es ermöglicht sowohl die Abbildung leitender Oberflächen in atomarer Auflösung im Realraum als auch die Manipulation einzelner Atome oder Moleküle [100, 101, 102]. Weiterhin kann durch die Tunnelspektroskopie das elektronische und phononische Spektrum der zu analysierenden Oberflächen und ihrer Adsorbate bestimmt werden [103, 104, 105]. Auch wurden STM-Messungen erfolgreich zur Analyse der Dynamik von Oberflächenprozessen eingesetzt [106, 25, 28].

3.1.1. Messprinzip

Wie bei allen Rastersondenverfahren wird bei der Rastertunnelmikroskopie die zu untersuchende Oberfläche mithilfe einer Sonde punktweise abgetastet. In diesem Fall besteht die eingesetzte Sonde aus einer sehr scharfen und elektrisch leitenden Spitze. Zwischen der Oberfläche der ebenfalls elektrisch leitenden Probe und der Messspitze wird eine Vorspannung im Bereich von einigen Millivolt bis Volt angelegt. Wird die Spitze bis auf Bruchteile eines Nanometers an die Probe herangeführt, kommt es durch den quantenmechanischen Tunneleffekt zu einem Elektronenfluss zwischen Spitze und Probe. Hierbei durchtunneln einige Elektronen die durch den fehlenden ohmschen Kontakt hervorgerufene Potentialbarriere zwischen Messspitze und Probenoberfläche. Dabei hängt die Stärke des Tunnelstroms¹ exponentiell vom Abstand zwischen STM-Spitze und Probenoberfläche ab (siehe Abschnitt 3.2.1). Wird nun eine z -Regelschleife eingesetzt, um über eine Kontrolle des Abstandes zwischen Messspitze und Probe einen konstanten Tunnelstrom zu halten, und die Probenoberfläche zeilenweise von der Messspitze abgetastet, so

¹ Wenn nicht anders angegeben, bezeichnet im Folgenden U die angelegte Vorspannung (auch: Tunnelspannung) sowie I den resultierenden Tunnelstrom.

3. Experimentelle Methoden

folgt die Messspitze einer Fläche konstanten Tunnelstroms und damit konstanter lokaler Elektronendichte. Für reine Metalloberflächen mit uniformer elektronischer Struktur stimmt diese Fläche mit dem geometrischen Höhenprofil der Probe überein. Dieser Prozess ist noch einmal in Abbildung 3.1 verdeutlicht. Zur Nanopositionierung der STM-Spitze werden in den meisten Tunnelmikroskopen piezoelektrische Aktuatoren eingesetzt, die über Hochspannungsverstärker von einer geeigneten Kontrollelektronik angesteuert werden. Eine besondere Konstruktionsherausforderung liegt hierbei in der Annäherung von STM-Spitze und Probe, bei der die Messspitze aus einigen Millimetern oder Zentimetern Entfernung bis auf Bruchteile eines Nanometers an die Probenoberfläche herangeführt werden muss. Typischerweise wird zur Bewältigung dieser Aufgabe ein Grobpositioniersystem wie z.B. ein piezoelektrischer Motor mit dem Nanopositioniersystem gekoppelt.

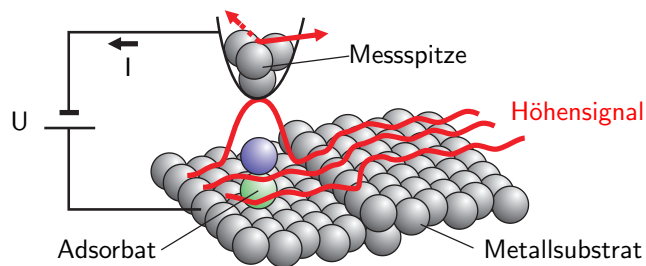


Abbildung 3.1.: Messprinzip des Rastertunnelmikroskops: zwischen Messspitze und Substrat wird eine Vorspannung U angelegt und der resultierende Tunnelstrom I gemessen. Wird der Tunnelstrom durch eine entsprechende Höhenregelung der Messspitze konstant gehalten, folgt die Messspitze dem Höhenprofil der Oberfläche (nach Abbildung 2.1 aus [107]).

3.1.2. Messaufbau

Die in dieser Arbeit betrachteten Messungen werden mit einem Tieftemperatur-STM durchgeführt, das im Ultrahochvakuum (UHV) unter einem Basisdruck $\leq 2 \cdot 10^{-10}$ mbar operiert. Als eins der wenigen weltweit verfügbaren Systeme dieser Art, besitzt der verwendete STM-Aufbau einen direkten optischen Zugang zur Probenoberfläche, der während des Messbetriebs zur Einkopplung eines Kurzpulslasers verwendet werden kann. An dieser Stelle soll nur ein kurzer Überblick über den Messaufbau gegeben werden. Eine detailliertere Beschreibung ist in den Referenzen [107] und [108] zu finden.

Abbildung 3.2 zeigt eine schematische Darstellung des Tieftemperatur-STMs. Der Aufbau ist in zwei Vakuumkammern geteilt, die durch ein Kastenschieberventil getrennt sind. In der STM-Kammer ist der eigentliche STM-Messkopf untergebracht, der über einen Badkryostaten für flüssiges Helium (Liquid Helium, LHe) auf die minimale Messtemperatur von 5,6 K gekühlt wird. Die Präparationskammer beinhaltet alle zur Probenvorbereitung nötigen Hilfsmittel. So sind hier ein Magazin zur Probenaufbewahrung, eine Ionenkanone zum Ionenstrahlätzen, ein

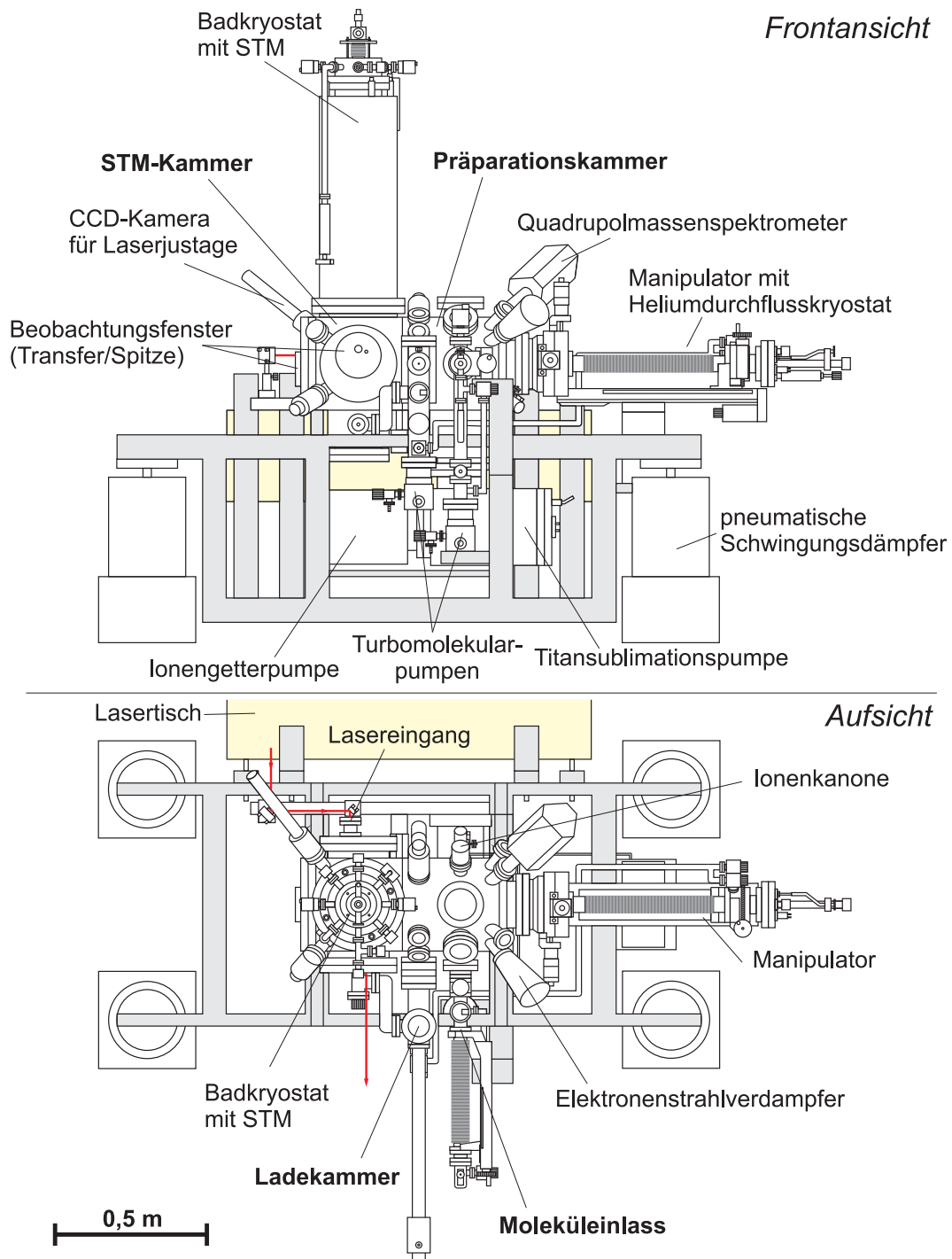


Abbildung 3.2.: Frontansicht und Aufsicht des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Tieftemperatur-STM (nach Abbildung 3.1 aus [107]).

3. Experimentelle Methoden

Quadropolmassenspektrometer zur Restgasanalyse sowie verschiedene Depositionsvorrichtungen für feste, flüssige oder gasförmige Stoffe untergebracht.²

Als Proben werden in der vorliegenden Arbeit Metalleinkristalle verwendet, die auf einem Probenträger zusammen mit einer elektrischen Widerstandsheizung sowie einem NiCr-Ni-Thermoelement untergebracht sind. An der Präparationskammer befindet sich ein Manipulator, mit dem diese Probenträger aufgenommen und zu den verschiedenen Präparations- und Messstationen des Versuchsaufbaus bewegt werden können. Der Manipulator ist mit einem LHe-Durchflusskryostaten ausgestattet, mit dem sich die Proben während des Präparationsprozesses auf eine minimale Temperatur von 22 K kühlen lassen. Weiterhin sind zwei Vorkammern über Kastenschieberventile mit der Präparationskammer verbunden. Über die Ladekammer können hierbei Proben und STM-Messspitzen im laufenden Betrieb in das Ultrahochvakuum eingeschleust werden. Die Moleküleinlass-Kammer wird dazu verwendet, die erwähnten Depositionsvorrichtungen aufzunehmen. Das beschriebene Vakuumsystem verfügt über mehrere Pumpstufen. Ladekammer und Moleküleinlass-Kammer werden über eine Kombination aus ölfreien Vorpumpen und dahintergeschalteten Turbomolekularpumpen evakuiert. Diese Pumpstufe wird auch zu einer Vorevakuierung der Hauptkammern verwendet. Zur weiteren Druckabsenkung kommen an der Präparationskammer eine Ionengetterpumpe sowie eine Titansublimationspumpe zum Einsatz. Die STM-Kammer wird während des Messbetriebs vollständig über den als Kryopumpe arbeitenden Badkryostaten gepumpt. Eine Druckmessung erfolgt in den Hauptkammern über Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter sowie in den Vorkammern über Kaltkathoden-Ionisations-Vakuummeter.

Die eigentliche STM-Messung erfolgt nach einem Transfer der Probe in den STM-Messkopf in der abgeschlossenen STM-Kammer. Der STM-Messkopf basiert auf einem modifizierten Besocke-Design [109, 110, 111] und beinhaltet eine Aufnahme für Probe und Messspitze, die piezoelektrischen Aktuatoren zur Spitzenbewegung sowie zwei elektrisch justierbare Parabolspiegel zur Bereitstellung eines optischen Zugangs zur Probenoberfläche. Weiterhin sind an dieser Stelle eine Siliziumdiode zur Temperaturmessung sowie vier Zener-Heizdioden zur Variation der Messstemperatur integriert. Zur Schwingungsisolation ist der STM-Messkopf über drei Federn an dem LHe-Badkryostaten aufgehängt und mit einer magnetischen Wirbelstromdämpfung ausgerüstet. Gleichzeitig wird im Messbetrieb die gesamte Vakuumkammer über pneumatische Schwingungsdämpfer von Bodenschwingungen isoliert. Der zu messende Tunnelstrom wird von der Messspitze über ein abgeschirmtes Koaxialkabel abgeleitet und zu einem Vorverstärker geführt, der am oberen Ende des Badkryostaten befestigt ist. Dort wird der Tunnelstrom verstärkt und in ein Spannungssignal gewandelt, das von der Messelektronik verarbeitet werden kann. Auf die von der Messelektronik aufgenommenen STM-Bilder wird standardmäßig ein numerischer Tiefpassfilter zur Rauschunterdrückung angewandt. Zur Bildauswertung kommt neben eigenen Softwareentwicklungen auch die Bildverarbeitungssoftware *WSxM* [112] von *Nanotec* zum Einsatz.

Der Metallrahmen, der die Vakuumkammern trägt, kann mit einem standardisiertem Tisch für optische Aufbauten gekoppelt werden, auf dem je nach Bedarf verschiedene Lasersysteme installiert sind. Ursprünglich war der vorgestellte Messaufbau mit einem Titan-Saphir-Lasersystem

² Eine genauere Beschreibung der verwendeten Prozeduren zur Oberflächenpräparation erfolgt in Kapitel 4.

Femtosource Scientific XL von *Femtolasers* sowie einer optischen Frequenzverdopplung ausgerüstet. Dieses System ermöglicht die Erzeugung von Laserpulsen mit einer Pulslänge $\tau = 40$ fs und Wellenlängen $\lambda = 400$ nm bei einer Repetitionsrate von 10 Mhz und einer maximalen Pulsenergie von 1,6 nJ am Ort der Probe [108]. Die spätere Umrüstung auf ein Titan-Saphir-Lasersystem *RegA 9050* von *Coherent* mit einem regenerativen optischen Verstärker sowie einer optischen Frequenzverdopplung erlaubt nun den Einsatz von Laserpulsen mit einer Pulslänge $\tau = 50$ fs und Wellenlängen $\lambda = 400$ nm bei einer Repetitionsrate von 250 kHz und einer maximalen Pulsenergie von ca. 300 nJ am Ort der Probe.

3.1.3. Temperaturkalibrierung

Für die durchgeführten Diffusionsmessungen ist die Bestimmung der Oberflächentemperatur des Substrates von entscheidender Bedeutung. Auf der Grundplatte des STM-Messkopfes sind eine Siliziumdiode (*Lakeshore DT-471-SD*) zur Temperaturmessung sowie vier jeweils paarweise in Reihe geschaltete Zener-Dioden zum Heizen des STM verbaut. Da der Messkopf mit gleichbleibender Kühlleistung von dem LHe-Badkryostaten gekühlt wird, kann durch Gegenheizen mit konstanter Heizleistung ein neues Temperaturgleichgewicht des Messkopfes bei einer erhöhten Temperatur eingestellt werden. Nach einer Änderung der Heizleistung stellt sich dieses Gleichgewicht nach einer Zeit von ca. 4 bis 8 Stunden ein. Die Heizdioden werden in Sperrrichtung über ein kommerzielles, hochstabiles Gleichspannungsnetzteil (Typ *LNC* von *Heinzinger Electronic*) betrieben, um eine gleichbleibende Heizleistung zu garantieren. Auch werden durch mehrere Rauschfilter die elektrischen Einstreuungen während des Heizens auf den gemessenen Tunnelstrom minimiert. Die Temperaturmessung erfolgt durch Bestimmung des Spannungsabfalls an der Siliziumdiode bei einem konstanten Stromfluss durch die Diode. Der Diodenstrom wird hierbei durch eine Konstantstromquelle stabilisiert. Über eine standardisierte Umrechnungsfunktion $T = \Lambda(U)$ kann aus dem Spannungsabfall an der Diode die Diodentemperatur berechnet werden.

$$\Lambda(U) = \sum_{i=0}^{11} \Xi_i X_i \left(\frac{2U - Z^+ - Z^-}{Z^+ - Z^-} \right) \quad (3.1)$$

Hierbei bezeichnet X_i die Chebychev-Polynome. Die Werte für Ξ_i , Z^+ und Z^- sind tabelliert verfügbar (siehe Tabelle C.1). Λ^{-1} mit $U = \Lambda^{-1}(T)$ bezeichnet die Umkehrfunktion von Λ und wird bei Bedarf numerisch berechnet. Unter alleiniger Verwendung der standardisierten Umrechnungsfunktion Λ wird lediglich eine Messgenauigkeit von $\pm 1,5$ K erreicht. Außerdem entspricht die an der Grundplatte des STM-Messkopfes gemessene Temperatur durch einen beim Gegenheizen auftretenden Temperaturgradienten nicht unbedingt der Substrattemperatur. Daher ist für die Diffusionsmessungen in dieser Arbeit, die einen Temperaturbereich von < 10 K abdecken, eine eigenständige Kalibrierung der verwendeten Temperaturdioden notwendig. Hierzu wird in einem ersten Schritt die Temperaturdifferenz zwischen der Siliziumdiode auf der Grundplatte des STM-Messkopfes und einer zweiten Referenzdiode an der Position der Probe bestimmt. Danach wird die Referenzdiode außerhalb des STM an verschiedenen Temperaturfixpunkten kalibriert (siehe Abbildung 3.3).

3. Experimentelle Methoden

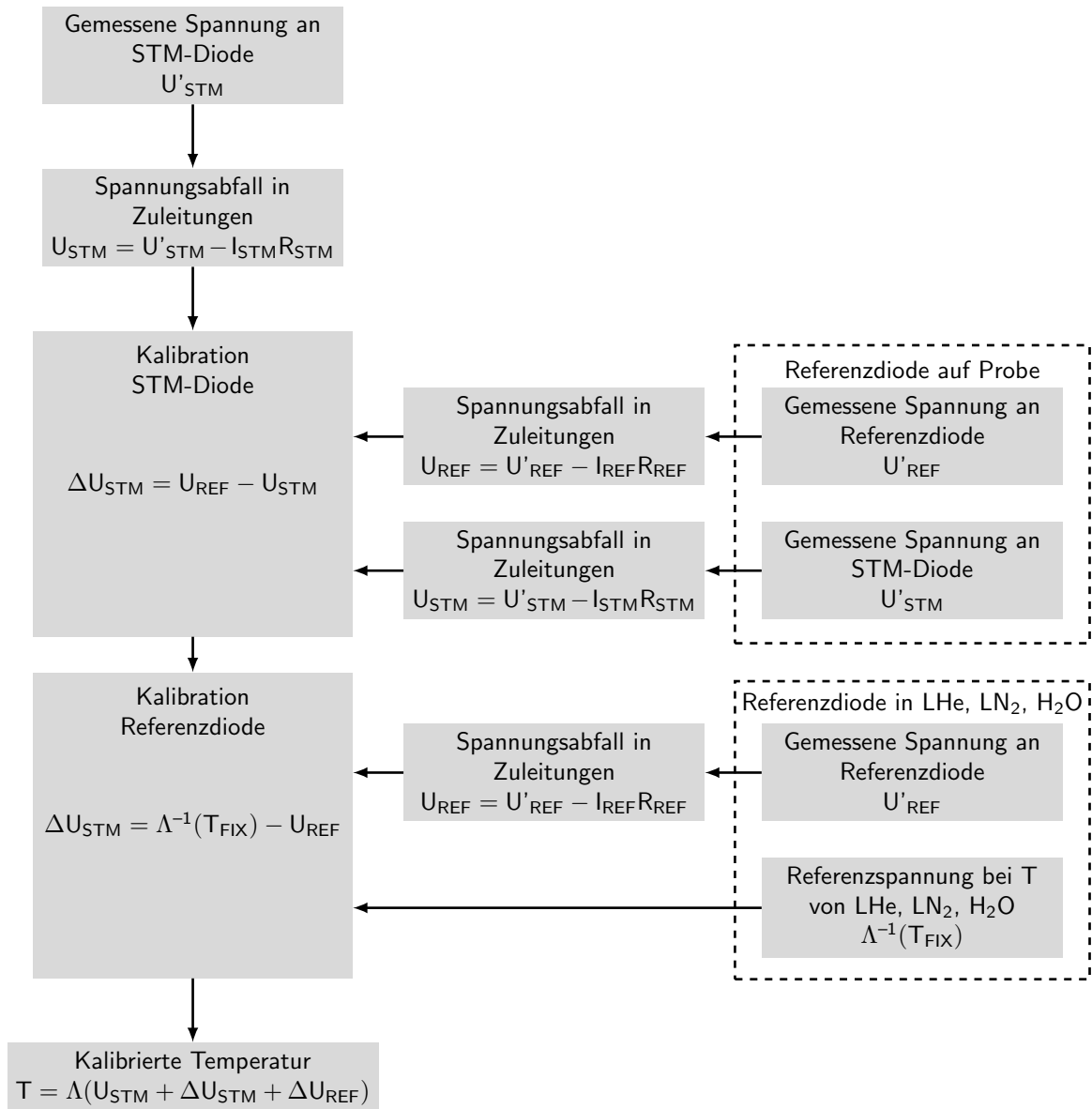


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der zur Temperaturkalibrierung erforderlichen Schritte. Die verwendeten Bezeichnungen sind im Fließtext erläutert.

Zur Bestimmung des Temperaturgradienten zwischen Grundplatte und Probenposition wird ein Probenträger mit einer zweiten Siliziumdiode auf einem Kupferblock anstelle der Probe in den STM-Messkopf eingebracht. Danach wird der Spannungsabfall der STM-Diode U'_{STM} auf der Grundplatte und der Spannungsabfall der Referenzdiode U'_{REF} auf dem Probenhalter unter Messbedingungen bei verschiedenen Heizleistungen vermessen. Diese Messung erfolgt in einem Temperaturbereich von 0 K bis 50 K.

Bei der Messung der Diodenspannung muss der Spannungsabfall an den Zuleitungsdrähten berücksichtigt werden. Die Zuleitungsdrähte bestehen aus Kupfer und Edelstahl, wobei sich beim Heizen des STM-Messkopfes nur die Temperatur im Bereich der Kupferleitungen verändert. Im Temperaturbereich $T < 50$ K ist die Leitfähigkeit von Kupfer annähernd konstant [113, 114]. Daher wird im Folgenden der Spannungsabfall an den Zuleitungsdrähten ebenfalls als konstant betrachtet. Für den Spannungsabfall an der STM-Diode ergibt sich also $U_{\text{STM}} = U'_{\text{STM}} - I_{\text{STM}} R_{\text{STM}}$ sowie für den Spannungsabfall an der Referenzdiode $U_{\text{REF}} = U'_{\text{REF}} - I_{\text{REF}} R_{\text{REF}}$. Hierbei ist $I_{\text{STM}} = (9,8 \pm 0,1) \mu\text{A}$, $R_{\text{STM}} = (265 \pm 1) \Omega$, $I_{\text{REF}} = (9,8 \pm 0,1) \mu\text{A}$ und $R_{\text{REF}} = (261 \pm 1) \Omega$. Die Messung der Leitungswiderstände erfolgt bei der niedrigst möglichen Temperatur $T = 5,6$ K unter Überbrückung der Siliziumdioden im STM-Messkopf. Nach Abzug des Spannungsabfalls wird die relative Temperaturdifferenz zwischen STM-Diode und Referenzdiode $\Delta T_{\text{STM}} = \Lambda(U_{\text{REF}}) - \Lambda(U_{\text{STM}})$ für die verschiedenen Heizleistungen gegen $\Lambda(U_{\text{STM}})$ aufgetragen (siehe Abbildung 3.4a). Die Umrechnung der Diodenspannungen in Temperaturwerte ist an dieser Stelle notwendig, um eine physikalisch sinnvolle Funktion zur Kurvenanpassung zu bestimmen.

Nach dem Fourierschen Gesetz ist die Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{STM}} \propto 1/\kappa$ invers proportional zur Wärmeleitfähigkeit κ . Die Siliziumdioden an der Probeposition und an der Grundplatte des STM-Messkopfes sind über die Materialien Cu und Al_2O_3 miteinander thermisch verbunden. Die Wärmeleitfähigkeit κ ändert sich für Metalle wie auch für Isolatoren nichtlinear mit der Temperatur im Temperaturbereich $T < 50$ K [115, 116]:

$$\kappa_{\text{Metall}} \propto \begin{cases} T & T \ll \theta_D \\ T^{-2} & T < \theta_D \\ \text{const.} & T > \theta_D \end{cases} \quad \kappa_{\text{Isolator}} \propto \begin{cases} T^3 & T \ll \theta_D \\ T^3 e^{T^{-1}} & T < \theta_D \\ T^{-1} & T > \theta_D \end{cases} \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet θ_D die Debye-Temperatur. Zur Kurvenanpassung wird aus den oben genannten Temperaturabhängigkeiten unter Berücksichtigung von $\Delta T_{\text{STM}} \propto 1/\kappa$ folgende Funktion zusammengesetzt:

$$\Delta T_{\text{STM}} = \frac{A_1}{\Lambda(U_{\text{STM}})^3 e^{A'_1/\Lambda(U_{\text{STM}})}} + \frac{A_2}{\Lambda(U_{\text{STM}})} + \frac{A_3}{\Lambda(U_{\text{STM}})^3} + A_4 \Lambda(U_{\text{STM}}) + A_5 \Lambda(U_{\text{STM}})^2 + A_6 \quad (3.3)$$

Anpassung dieser Funktion (Gleichung 3.3) an die Messwerte in Abbildung 3.4a ergibt $A_1 = (-228 \pm 2) \cdot 10^3 \text{ K}^4$, $A'_1 = (55,5 \pm 0,2) \text{ K}$, $A_2 = (-5,0 \pm 0,2) \text{ K}^2$, $A_3 = (47 \pm 5) \text{ K}^4$, $A_4 = (3,14 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$, $A_5 = (-6,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ und $A_6 = (0,60 \pm 0,01) \text{ K}$. Hieraus kann nun eine Funktion für die temperaturabhängige Spannungsdifferenz $\Delta U_{\text{STM}} = U_{\text{REF}} - U_{\text{STM}}$ zwischen

3. Experimentelle Methoden

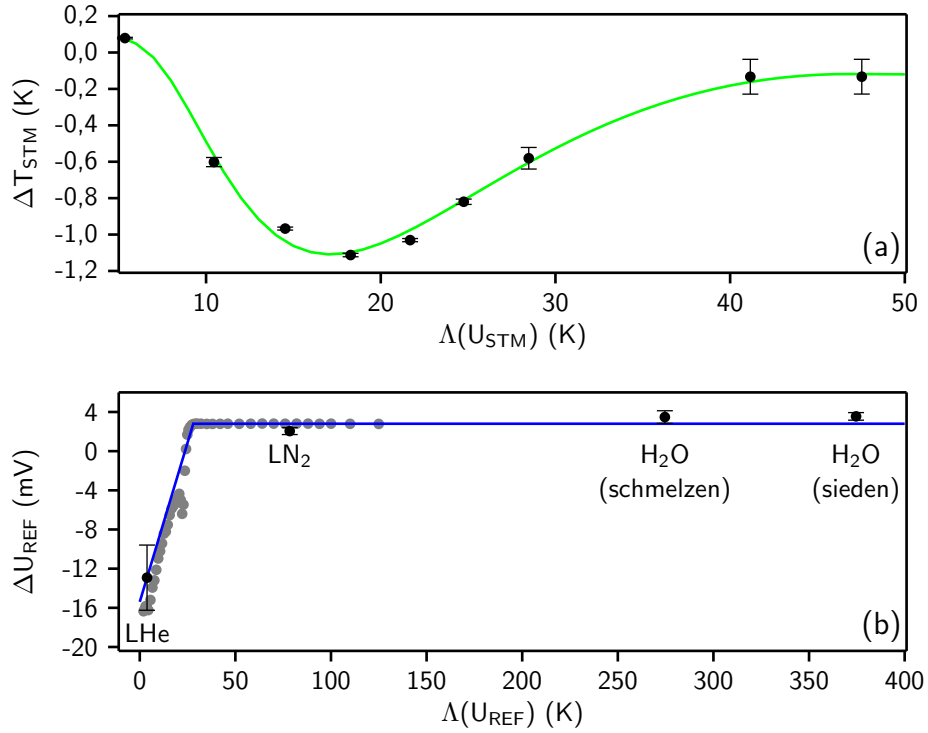


Abbildung 3.4.: Kalibrierung der Substrattemperatur: (a) Relative Temperaturdifferenz zwischen der Siliziumdiode auf der Grundplatte des STM-Messkopfes und der Referenzdiode an der Position der Probe. Die durchgezogene Linie zeigt die Kurvenanpassung der Funktion ΔT_{STM} (Gleichung 3.3) mit $A_1 = (-228 \pm 2) \cdot 10^3 \text{ K}^4$, $A'_1 = (55,5 \pm 0,2) \text{ K}$, $A_2 = (-5,0 \pm 0,2) \text{ K}^2$, $A_3 = (47 \pm 5) \text{ K}^4$, $A_4 = (3,14 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$, $A_5 = (-6,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ und $A_6 = (0,60 \pm 0,01) \text{ K}$. (b) Differenz zwischen dem erwarteten $\Lambda^{-1}(T_{\text{FIX}})$ und dem gemessenen Spannungsabfall U_{REF} an der Referenzdiode für verschiedene Temperaturfixpunkte. Die durchgezogene Linie zeigt die Kurvenanpassung der Funktion ΔU_{REF} (Gleichung 3.5) mit $B_1 = (-15,4 \pm 3,8) \text{ mV}$, $B'_1 = (0,65 \pm 0,12) \text{ mV/K}$ und $B_2 = (2,8 \pm 0,5) \text{ mV}$. In Grau (●) ist eine von *Lakeshore* durchgeführte Vergleichsmessung an einer Diode derselben Bauart gezeigt.

STM-Diode und Referenzdiode bestimmt werden und somit die gemessenen Spannungswerte der STM-Diode in die Spannungswerte der Referenzdiode umgerechnet werden:

$$\Delta U_{\text{STM}} = U_{\text{REF}} - U_{\text{STM}} = \Lambda^{-1}(\Lambda(U_{\text{STM}}) + \Delta T_{\text{STM}}(U_{\text{STM}})) - U_{\text{STM}} \quad (3.4)$$

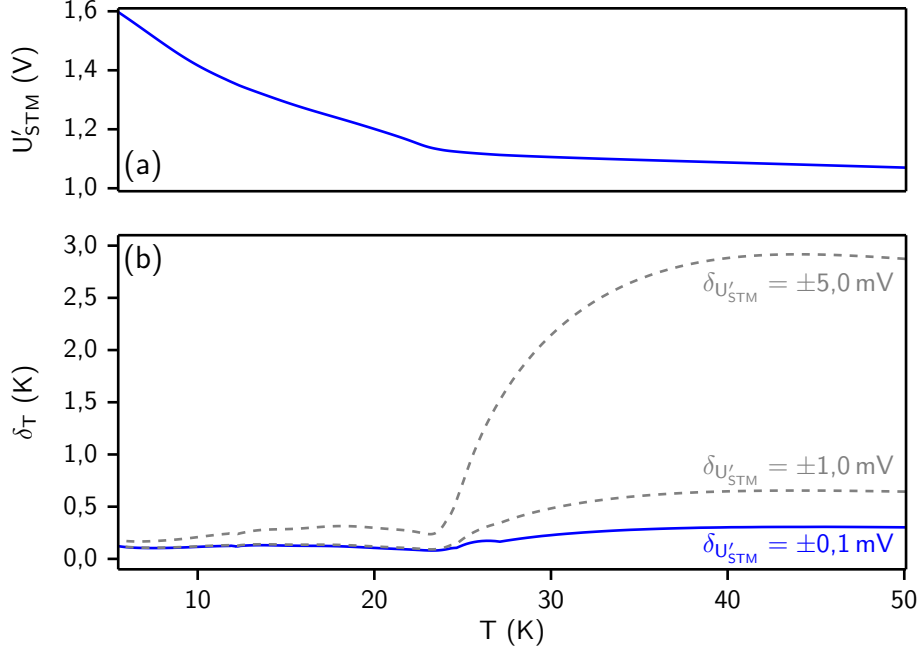


Abbildung 3.5.: Ergebnis der Temperaturkalibrierung: (a) Umrechnung zwischen der im Experiment gemessenen Spannung U'_{STM} und der Temperatur T des Substrats. (b) Fehler δ_T der Temperaturmessung für verschieden große Fehler der Messung der Diodenspannung — $\delta_{U'_{\text{STM}}} = \pm 0,1 \text{ mV}$, - - - $\delta_{U'_{\text{STM}}} = \pm 1,0 \text{ mV}$ und - · - $\delta_{U'_{\text{STM}}} = \pm 5,0 \text{ mV}$. Der Spannungsfehler beträgt im realen Experiment $\delta_{U'_{\text{STM}}} = \pm 0,1 \text{ mV}$.

Um die Referenzdiode zu kalibrieren, wird außerhalb des STM der Spannungsabfall der Diode für vier bekannte Temperaturen gemessen. Diese Temperaturnormale sind flüssiges Helium ($T_{\text{FIX}} = 4,2 \text{ K}$), flüssiger Stickstoff ($T_{\text{FIX}} = 77,35 \text{ K}$), schmelzendes Eis ($T_{\text{FIX}} = 273,15 \text{ K}$) und kochendes Wasser ($T_{\text{FIX}} = 373,15 \text{ K}$). Hierbei wird die Spannungsdifferenz $\Delta U_{\text{REF}} = \Lambda^{-1}(T_{\text{FIX}}) - U_{\text{REF}}$ zwischen der Diodenspannung U_{REF} und der aus der Temperaturumrechnung erwarteten Spannung $\Lambda^{-1}(T_{\text{FIX}})$ bestimmt und gegen $\Lambda(U_{\text{REF}})$ aufgetragen (siehe Abbildung 3.4b). Aus einer von *Lakeshore* durchgeführten Vergleichsmessung an einer Diode gleicher Bauart wird zur Kurvenanpassung folgende Funktion bestimmt:

$$\Delta U_{\text{REF}} = \Lambda^{-1}(T_{\text{FIX}}) - U_{\text{REF}} = \begin{cases} B'_1 \Lambda(U_{\text{REF}}) + B_1 & \Lambda(U_{\text{REF}}) < 28 \text{ K} \\ B_2 & \Lambda(U_{\text{REF}}) > 28 \text{ K} \end{cases} \quad (3.5)$$

3. Experimentelle Methoden

Anpassung dieser Funktion (Gleichung 3.5) an die Messwerte in Abbildung 3.4b ergibt $B_1 = (-15, 4 \pm 3, 8) \text{ mV}$, $B'_1 = (0, 65 \pm 0, 12) \text{ mV/K}$ und $B_2 = (2, 8 \pm 0, 5) \text{ mV}$. Mit diesen Parametern kann nun eine kalibrierte Temperatur aus dem Spannungsabfall an der Referenzdiode bestimmt werden. Insgesamt ergibt sich für die Temperatur an der Position der Probe folgender Ausdruck:

$$T = \Lambda(U_{\text{STM}} + \Delta U_{\text{STM}} + \Delta U_{\text{REF}}) \quad (3.6)$$

In Abbildung 3.5a ist die resultierende Umrechnung zwischen der im Experiment gemessenen Spannung U'_{STM} und der Temperatur T des Substrats aufgetragen. Der Fehler für jeden Berechnungsschritt wird numerisch als größte mögliche Abweichung innerhalb der Fehlergrenzen der Parameter der verwendeten Kurvenanpassungen berechnet. Mit dieser Vorgehensweise wird eine obere Grenze für den Fehler der Temperaturmessung δ_T bestimmt. Diese beträgt bei der im Experiment erreichten Genauigkeit der Spannungsmessung $\delta_{U'_{\text{STM}}} = \pm 0,1 \text{ meV}$ im Temperaturbereich bis 50 K maximal $\pm 0,3 \text{ K}$ (siehe Abbildung 3.5b). Damit ist durch die individuelle Kalibrierung der STM-Diode die Genauigkeit der Temperaturmessung um einen Faktor 5 gegenüber der Standardkalibrierung verbessert worden. Schon ein Spannungsmessfehler von $\delta_{U'_{\text{STM}}} = \pm 5 \text{ meV}$ lässt den maximalen Temperaturfehler auf $\pm 3 \text{ K}$ ansteigen. Daher ist es von großer Wichtigkeit für die temperaturabhängigen Diffusionsmessungen jegliche elektrische Störung des Messsignals der Siliziumdioden zu vermeiden.

3.1.4. Längenkalibrierung

Die Bewegung der Messspitze des STM in x -, y - oder z -Richtung wird durch Expansion oder Kontraktion einer piezoelektrischen Keramik in einem äußeren elektrischen Feld hervorgerufen. Das elektrische Feld wird durch Anlegen einer Spannung U an die entsprechenden Elektroden der Piezokeramik aufgebaut. Hierbei ist die Auslenkung des Piezoelements annähernd proportional zur angelegten Spannung und es gilt $x = \alpha_x U_x$, $y = \alpha_y U_y$ sowie $z = \alpha_z U_z$. Der Proportionalitätsfaktor α wird als Piezokonstante bezeichnet. Die Piezokonstanten für die x -, y - oder z -Bewegung sind temperaturabhängig. Für die Piezokonstante α_z in z -Richtung erfolgt keine systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit. Für die gezeigten Höhenwerte erfolgt die Kalibrierung einzeln an Objekten mit bekannter Höhe (z.B. an Stufenkanten). Bei der minimalen Messtemperatur $T = 5,6 \text{ K}$ werden die Piezokonstanten α_x und α_y in x - und y -Richtung aus atomar aufgelösten STM-Bildern der Cu(111)- (Abbildung 4.13) und Ag(100)-Oberfläche (Abbildung 4.3) bestimmt. Hierbei ist α_y ca. 5% größer als α_x .

Bei höheren Temperaturen können die Sprungabstände der CO-Diffusion (siehe Kapitel 6) eindeutig bestimmten Gitterabständen mit bekannter Länge zugeordnet werden. Hieraus werden die temperaturabhängigen Piezokonstanten α_x und α_y bestimmt. Dieser Zusammenhang kann auch genutzt werden, um aus gemessenen Sprungabständen die Substrattemperatur zu bestimmen. Abbildung 3.6 zeigt den Zusammenhang der Substrattemperatur T und der Piezokonstante α_x in x -Richtung.³ Eine Kurvenanpassung der Funktion $T = C_1 + C_2 \alpha_x + C_3 \alpha_x^2$ ergibt

³ Im Anhang ist in Abbildung C.1 der Zusammenhang der Substrattemperatur T und der Heizleistung P_{STM} am STM-Messkopf angegeben.

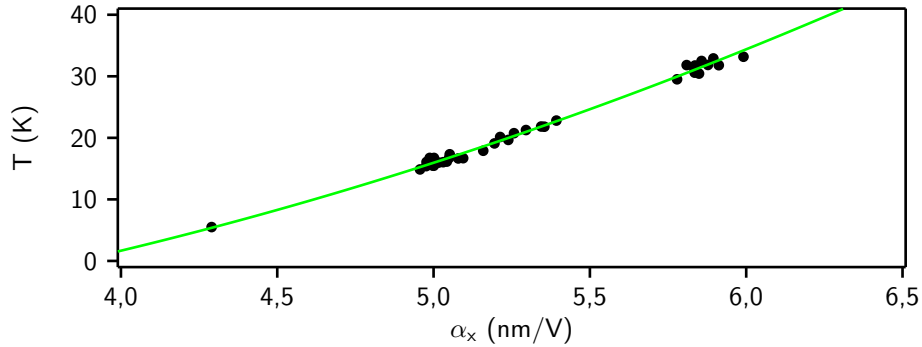


Abbildung 3.6.: Substrattemperatur T gegen Piezokonstante α_x : Die durchgezogene Linie zeigt die Kurvenanpassung der Funktion $T = C_1 + C_2\alpha_x + C_3\alpha_x^2$ mit $C_1 = (-14,0 \pm 0,1) \text{ K}$, $C_2 = (-4,38 \pm 0,02) \text{ KVnm}^{-1}$ und $C_3 = (2,074 \pm 0,003) \text{ KV}^2\text{nm}^{-2}$.

$C_1 = (-14,0 \pm 0,1) \text{ K}$, $C_2 = (-4,38 \pm 0,02) \text{ KVnm}^{-1}$ und $C_3 = (2,074 \pm 0,003) \text{ KV}^2\text{nm}^{-2}$. Bei einigen Bildserien der CO-Diffusion auf Cu(111) bei einer Bedeckung von 0,005 ML (siehe Abschnitt 6.3) ist die Temperaturmessung durch elektromagnetische Einstreuungen gestört. Für diese Messreihen wird die Abhängigkeit in Abbildung 3.6 zur Berechnung der Temperatur benutzt. In Abbildung 3.7 sind für die CO-Diffusion auf Cu(111) bei einer Bedeckung von 0,005 ML für alle ausgewerteten Bildserien die Diffusivität D halblogarithmisch gegen die inverse mittlere Temperatur $1/k_B T$ der jeweiligen Bildserie aufgetragen (siehe Abschnitt 3.1.6 zur Bestimmung von D). Innerhalb des Messfehlers liegen die Messpunkte der Bildsequenzen mit ungestörter Temperaturmessung (blau) zusammen mit den Messpunkten der Bildsequenzen mit nachträglich berechneter Substrattemperatur (rot) in diesem Arrhenius-Graphen auf einer Geraden. Somit ist gezeigt, dass die nachträgliche Temperaturberechnung ein physikalisch sinnvolles Ergebnis liefert und in der folgenden Diffusionsanalyse verwendet werden kann.

3.1.5. Bestimmung von Wechselwirkungsenergien aus Abstandshistogrammen

Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, wird die Diffusionsbarriere E_D für eine Diffusion wechselwirkender Adsorbate durch die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten beeinflusst. Im Falle der über den Oberflächenzustand vermittelten Wechselwirkung ist die Interaktionsenergie und somit die Diffusionsbarriere in der einfachsten Näherung vom Abstand zweier benachbarter Adsorbate abhängig. Betrachtet man nun eine zufällige Anordnung von Adsorbaten auf einer Oberfläche bei einer Temperatur, die eine Diffusion ermöglicht, wird diese Abstandsabhängigkeit nach gegebener Zeit auch in der Abstandsverteilung der Adsorbate sichtbar. Anschaulich lässt sich dieses Phänomen dadurch erklären, dass sich Adsorbate in Bereichen mit erniedrigter und erhöhter Diffusionsbarriere unterschiedlich schnell bewegen und daher im Mittel in diesen Bereichen unterschiedlich häufig anzutreffen sind. Um die relative Änderung ΔE_D der Diffusionsbarriere E_D in Abhängigkeit des Abstandes d zweier wechselwirkenden Adsorbate zu bestimmen, werden in

3. Experimentelle Methoden

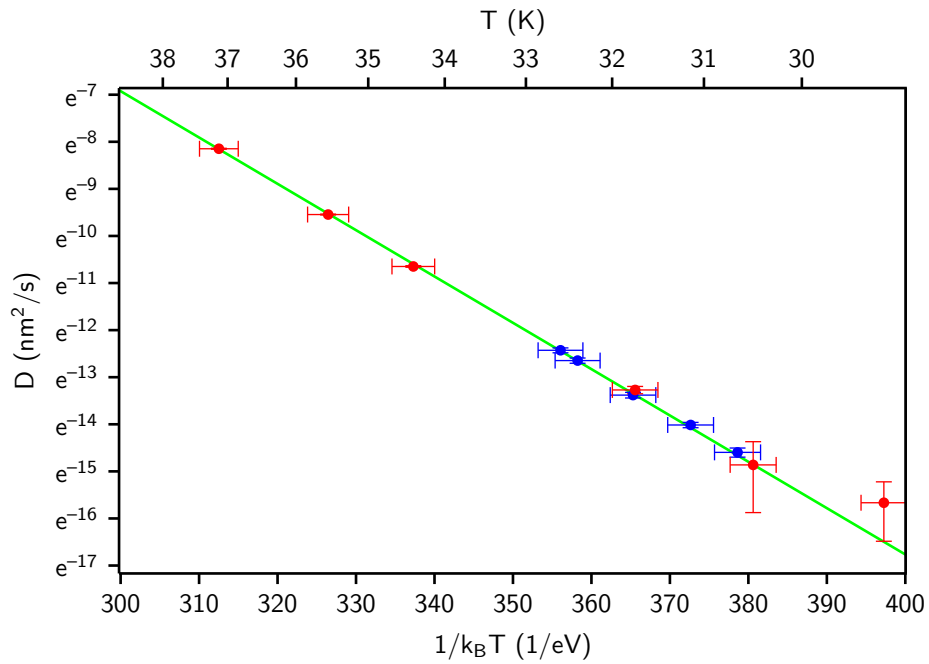


Abbildung 3.7.: Arrhenius-Graph für die Diffusion von CO auf Cu(111) bei einer Bedeckung von 0,005 ML getrennt nach Bildserien mit ungestörter Temperaturmessung (●) und Bildserien mit nachträglich berechneter Substrattemperatur (●). Die durchgezogene Linie zeigt die Funktion $D = D_0 \exp(-E_D/k_B T)$ mit $E_D = 98,4 \text{ meV}$ und $D_0 = 6,5 \cdot 10^9 \text{ nm}^2/\text{s}$.

einem STM-Bild mit Kantenlänge L alle Abstände d_{ij} zwischen zwei beliebigen Adsorbaten i und j erfasst (siehe Abbildung 3.8) und in einem Histogramm $P(d)$ mit Klassenbreite ξ dargestellt. Für eine zufällige Verteilung nicht-wechselwirkender Adsorbate hat dieses Histogramm für $L \rightarrow \infty$ folgende Form [42, 117]:

$$N_0(d) = n\rho A = 2\pi\xi n\rho d = 2\pi\xi \frac{n^2}{L^2} d \quad (3.7)$$

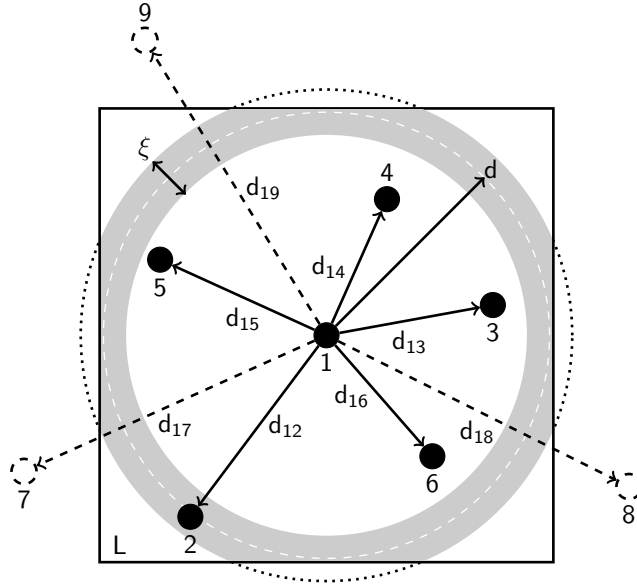


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung zur Berechnung des wechselwirkungsfreien Abstandshistogramms. Die verwendeten Bezeichnungen sind im Fließtext erläutert.

Hierbei ist n die Adsorbatanzahl, $\rho = n/L^2$ die Adsorbatdichte und $A = \pi(d + \xi/2)^2 - \pi(d - \xi/2)^2 = 2\pi\xi d$ der Flächeninhalt der Abstandsklasse. Für eine endliche Bildgröße L muss ein Korrekturfaktor $C(d) = 1 - d(4L - 4d + \pi d)/\pi L^2$ eingeführt werden, um die nicht gezählten Adsorbate für $d > L/2$ zu berücksichtigen. Hiermit ergibt sich für das Histogramm nicht-wechselwirkender Adsorbate [42, 117]:

$$P_0(d) = C(d) \cdot N_0(d) = 2\pi\xi \frac{n^2}{L^2} \left(1 - \frac{d(4L - 4d + \pi d)}{\pi L^2} \right) d \quad (3.8)$$

Die Energiedifferenz ΔE_D kann nun aus der Abweichung des bei einer bestimmten Diffusionstemperatur T gemessenen Histogramms $P(d)$ vom Histogramm $P_0(d)$ der ohne Wechselwirkung

3. Experimentelle Methoden

erwarteten zufälligen Verteilung berechnet werden [42, 117]:

$$\Delta E_D = -k_B T \ln \left(\frac{P(d)}{P_0(d)} \right) \quad (3.9)$$

Der Fehler von $P(d)$ ist hierbei gegeben durch $\delta_P = \sqrt{P}$. Es ist zu beachten, dass bei einer Substrattemperatur, bei der die thermische Energie der Adsorbate sehr viel größer als die Diffusionsbarriere ist, der Wechselwirkungseinfluss in der gemessenen Abstandsverteilung nicht mehr aufgelöst werden kann. In diesem Fall reichen die meist geringen lokalen Unterschiede der Diffusionsbarriere nicht aus, die Adsorbatdiffusion messbar zu beeinflussen.

3.1.6. Analyse von Adsorbatdiffusion mittels STM-Bildserien

Mithilfe von STM-Messungen kann die Dynamik von Adsorbaten und Nanostrukturen auf Oberflächen verfolgt und analysiert werden [118]. Hierbei wird bei einer festen Temperatur T wiederholt nach einem festen Zeitintervall Δt der gleiche Oberflächenbereich mit dem STM abgebildet (siehe Abbildung 3.9). Bei dem eingesetzten Tieftemperatur-STM wird hier eine Vorlaufzeit vor Messbeginn von mindestens vier Stunden eingehalten, in der das System sich auf die vorgewählten Messparameter stabilisieren kann. So werden Temperaturänderungen und laterale Drift während der Messung minimiert. Trotzdem ist es notwendig, für jede Bildserie eine Restdrift in x - und y -Richtung zu korrigieren. Die benötigten Korrekturfunktionen werden aus den Schwerpunktsbewegungen unbeweglicher Objekte, wie z.B. Stufenkanten oder Oberflächendefekten, bestimmt. Nach der Driftkorrektur wird in jedem STM-Bild der Serie der Schwerpunkt jedes Adsorbats ermittelt. Für CO-Moleküle erfolgt dies durch Anpassung einer zweidimensionalen Gauß-Funktion. Damit kann der Schwerpunkt auf Bruchteile eines Pixels genau bestimmt werden. Für CO-Dimere wird zur Kurvenanpassung eine Superposition von zwei jeweils zweidimensionalen Gauß-Funktion verwendet. Andere, nicht zu identifizierende Adsorbate, werden als Verunreinigungen betrachtet und ihre Position und Größe über einen individuell gewählten Hörschwellwert ermittelt. Auch CO-Cluster, die bei höheren Bedeckungen auftreten und deren genaue Konfiguration nicht zu bestimmen ist, werden zu dieser Kategorie gerechnet. Zusätzlich zur Position wird für jedes Adsorbat auch der Abstand und der Typ der nächsten benachbarten Objekte bestimmt.

Die weitere Analyse bezieht sich auf die thermisch aktivierte Diffusion einzelner CO-Moleküle. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die CO-Moleküle nicht unterscheidbar sind, also in einer gleichen lokalen Umgebung auch das gleiche Diffusionsverhalten zeigen. Dies ermöglicht die Bestimmung der statistischen Diffusionsparameter nicht nur an einzelnen Molekülen sondern an Klassen von Molekülen in ähnlicher Umgebung (siehe Abbildung 3.10). Erst durch die so erhöhte Datenbasis kann ein ausreichend kleiner statistischer Fehler erreicht werden. Um die lokale Umgebung der CO-Moleküle eindeutig definieren zu können, werden nur Daten von CO-Molekülen verwendet, deren nächster Nachbar ebenfalls ein CO-Molekül ist und näher an dem Ausgangsmolekül liegt als der Rand des jeweiligen STM-Bildes. Aus den STM-Bildserien wird

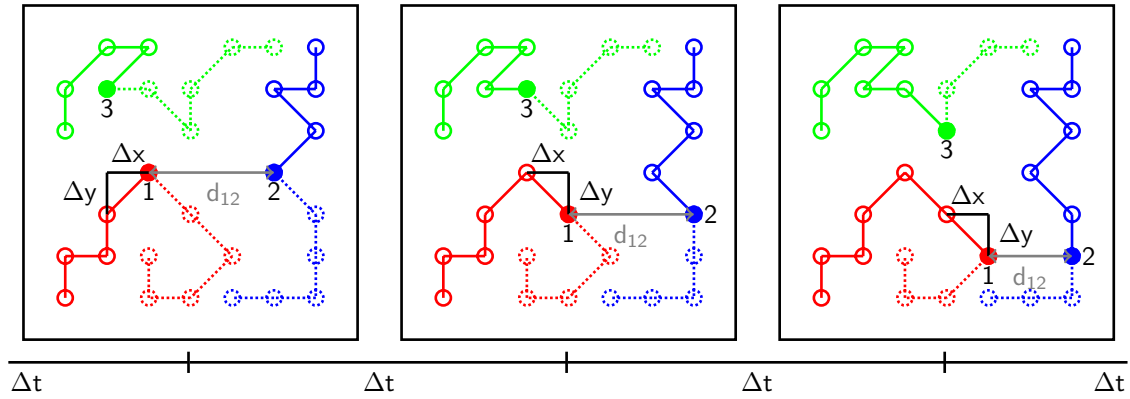


Abbildung 3.9.: Schematische Darstellung einer Bildserie der Diffusion von drei Adsorbaten: Im zeitlichen Abstand Δt werden STM-Bilder der Oberfläche erstellt. Von Bild zu Bild bewegen sich die Adsorbate um den Sprungabstand $\Delta \vec{r} = (\Delta x, \Delta y)$. Dabei verändern sie jeweils die Adsorbatabstände d_{ij} .

für die Schwerpunktsbewegung jedes Adsorbats ein Pfad bestimmt. Kann ein Adsorbat in einem STM-Bild einer Bildserie nicht genau identifiziert werden oder verlässt es den abgebildeten Oberflächenbereich, wird der Pfad dieses Adsorbats beendet. Sollte das Adsorbat danach wieder eindeutig zu bestimmen sein bzw. wieder im Bildbereich auftauchen, wird ein neuer Pfad für dieses Adsorbat angelegt. Die Pfade einer Bildserie mit Zeitintervall Δt werden in m Teilstücke mit Sprungabständen $\Delta \vec{r}_i = (\Delta x_i, \Delta y_i)$ zerlegt. Da sich die CO-Moleküle auf einem bekannten, durch die Oberfläche definierten Diffusionsgitter bewegen (siehe Kapitel 6), werden die gemessenen Sprungabstände sowie die gemessenen Nachbarabstände auf die jeweiligen Gitterabstände normiert. Wegen $D_x = D_y$ können die Sprungabstände Δx_i und Δy_i zu $\Delta \chi_i \in \{\Delta x_1, \dots, \Delta x_m, \Delta y_1, \dots, \Delta y_m\}$ zusammengefasst werden. Daraus ergibt sich mit $n = 2m$ für die Diffusivität folgende Gleichung aus der Einsteinrelation (Gleichung 2.8):

$$\langle \Delta \chi^2 \rangle = 2D\Delta t \leftrightarrow D = \frac{\langle \Delta \chi^2 \rangle}{2\Delta t} = \frac{1}{2\Delta t} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta \chi_i^2 \quad (3.10)$$

Wird D für gleichartige Diffusionsprozesse aus Bildserien mit unterschiedlichen Zeitintervallen Δt bestimmt, so wird als Gesamtdiffusivität der Mittelwert der Einzeldiffusivitäten der Bildserien verwendet. Für die Berechnung des Fehlers δ_D der Diffusivität D werden nur statistische Fehler betrachtet, da die systematischen Fehler von $\Delta \chi_i$ und Δt jeweils verschwinden. Im Falle von $\Delta \chi_i$ geschieht dies aufgrund der Normierung der Sprungabstände auf ein Diffusionsgitter. Bei der Messung von Δt entsteht die größte Ungenauigkeit durch Adsorbatbewegungen entlang der langsamen Scanrichtung des Tunnelmikroskops. Bei einer typischen Zeilenfrequenz von $\sim 3 \text{ Hz}$ ($\Delta t = 180 \text{ s}$) und einer typischen Sprungweite von 3 Zeilenabständen ergibt sich ein Messfehler von $\sim 1 \text{ s}$. Dies entspricht für ein typisches Zeitintervall $\Delta t = 180 \text{ s}$ einer Abweichung von 0,6%. Für die Betrachtung vieler Sprungereignisse heben sich die einzelnen Messfehler je-

3. Experimentelle Methoden

doch auf, da aufgrund der isotropen Diffusion gleich viele Adsorbate mit oder entgegen der Scanrichtung springen.

Die Berechnung des statistischen Fehlers der Diffusivität hängt von dem Verhältnis der Anzahl $n_{\neq 0}$ der Sprungabstände $\Delta\chi_i$ mit $\Delta\chi_i \neq 0$ zur Gesamtanzahl n der Sprungabstände ab: Für $n_{\neq 0} \ll n$ ergibt sich der Fehler $\delta_D^{n_{\neq 0} \ll n}$, für $n_{\neq 0} \approx n$ hingegen der Fehler $\delta_D^{n_{\neq 0} \approx n}$:

$$\delta_D^{n_{\neq 0} \ll n} = \frac{D}{\sqrt{n_{\neq 0}}} \quad (3.11)$$

$$\delta_D^{n_{\neq 0} \approx n} = \frac{1}{2\Delta t} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\Delta\chi_i^2 - \langle \Delta\chi^2 \rangle)^2} \quad (3.12)$$

Für Diffusionsprozesse, die keiner freien Diffusion entsprechen (siehe Abschnitt 6.2), werden keine Diffusivitäten D sondern Sprungraten $\Gamma = m_+/m_0t$ bestimmt. Hierbei ist m_+ die Anzahl der beobachteten Sprünge, m_0 die Anzahl der beobachteten Adsorbate und t die Gesamtzeitlaufzeit der Bildserie. Jeder Sprungrate kann dann die mittlere Temperatur T der Bildserie zugeordnet werden. Als statistischer Fehler der Sprungrate ergibt sich $\delta_\Gamma = \Gamma/\sqrt{m_+}$.

Zur Analyse der Temperaturabhängigkeit nach Gleichung 2.9 werden Adsorbatbewegungen aus einer Reihe von Bildserien betrachtet, die jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden. Hier wird jedem aus den Bildserien bestimmten Sprungabstand $\Delta\chi_i$ eine simultan mit dem jeweiligen STM-Bild gemessene Temperatur T_i zugewiesen. Die einzelnen Sprungabstände werden dann anhand dieser Temperaturen auf aneinander anschließende Temperaturintervalle $\tilde{T}_k = [T_k^{min}, T_k^{max}]$ mit gleicher Intervallbreite ΔT verteilt. Jedes Temperaturintervall enthält n_k Temperaturen und wird durch eine mittlere Temperatur $T_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^{n_k} T_i$ charakterisiert. Wegen der hohen Anzahl von Messwerten dominiert im Temperaturfehler δ_{T_k} von T_k der systematische gegenüber dem statistischen Fehler der Temperaturmessung. Es wird im Folgenden also nur der in Abschnitt 3.1.3 bestimmte systematische Temperaturfehler betrachtet. Mit Hilfe von Gleichung 3.10 kann nun für jede Temperatur T_k eine Diffusivität D_k berechnet werden. Enthält ein Temperaturintervall \tilde{T}_k nur Sprungabstände $\Delta\chi = 0$, kann einzig eine obere Grenze von D_k bestimmt werden. Hierzu wird zu den im Temperaturintervall \tilde{T}_k enthaltenen Sprungabständen ein weiterer Sprungabstand $\Delta\chi = a$ hinzugefügt und die Diffusivität wie oben angegeben berechnet. Die Strecke a bezeichnet in diesem Fall die auf der jeweiligen Oberfläche kürzt mögliche Adsorbatbewegung. In der Auswertung werden nur Temperaturintervalle berücksichtigt, für die die Einsteinrelation erfüllt ist, da sonst keine freie Diffusion vorliegt. Bis auf einige wenige Fälle genügen alle analysierten Temperaturintervalle dieser Bedingung.

Für interagierende Adsorbate wird das Diffusionspotenzial von dem Abstand der einzelnen Adsorbate zueinander beeinflusst. Um die Abhängigkeit der Diffusionsbarriere von den Adsorbatabständen zu bestimmen, wird zu jedem Sprungabstand $\Delta\chi_i$ der Abstand d_i des jeweiligen Adsorbats zu seinem nächsten Nachbarn bestimmt. Da sich dieser Abstand durch die Bewegung des ursprünglichen Adsorbates verändert, wird jeweils der Abstand d_i^0 vor und der Abstand d_i nach dem Verstreichen des Zeitintervalls Δt gemessen. Die Abstände zum

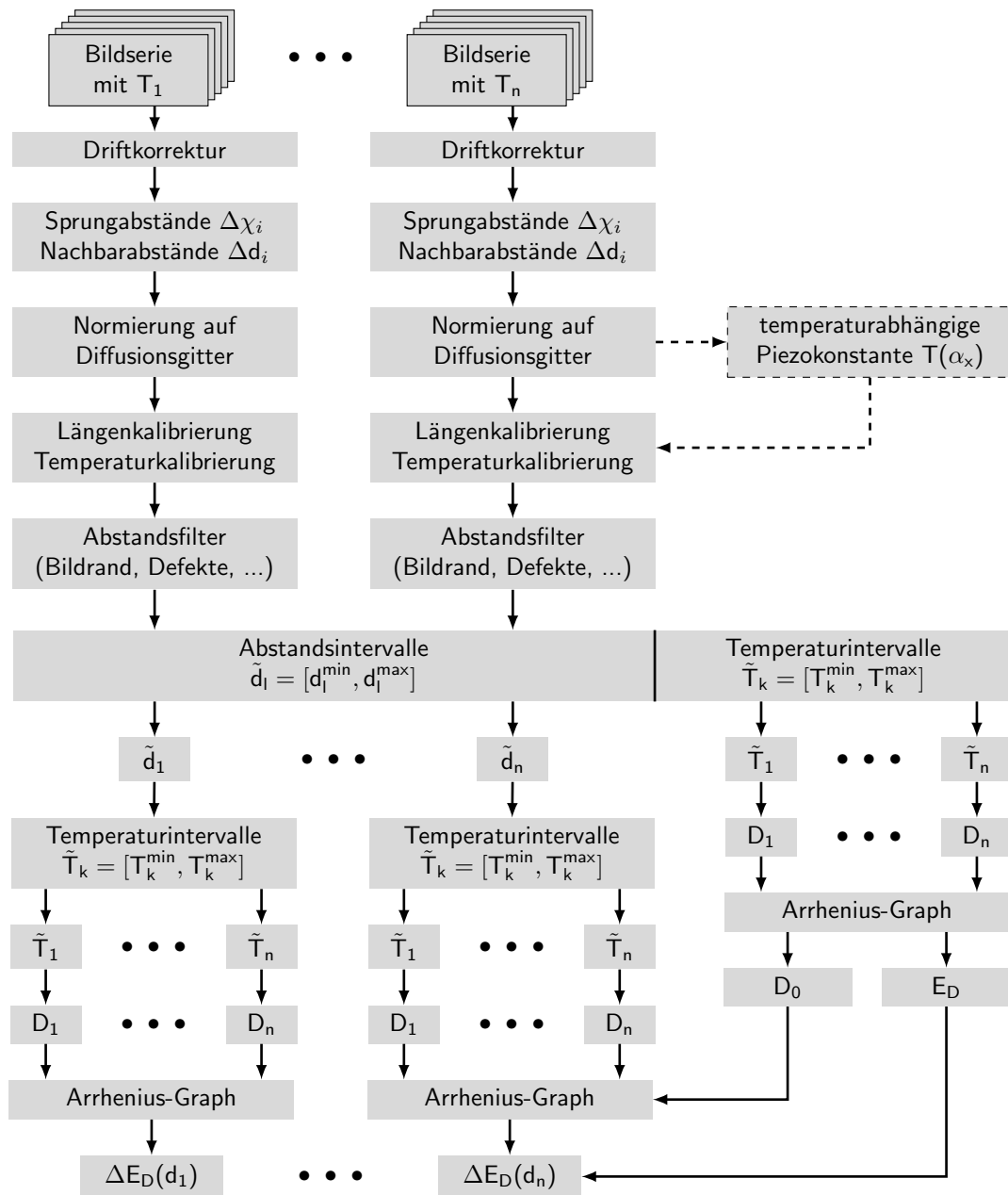


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung der zur Bestimmung der abstandsabhängigen Diffusionsbarriere erforderlichen Schritte. Die verwendeten Bezeichnungen sind im Fließtext erläutert.

3. Experimentelle Methoden

nächsten Nachbarn werden auf aneinander anschließende Abstandsintervalle $\tilde{d}_l = [d_l^{min}, d_l^{max}]$ mit gleicher Intervallbreite Δd verteilt und für jedes Abstandsintervall \tilde{d}_l wird ein mittlerer Abstand $d_l = \frac{1}{2} (d_l^{max} + d_l^{min})$ angenommen. Bei der Intervalleinteilung werden nur solche Werte berücksichtigt, für die d_i^0 und d_i dem selben Intervall angehören. Anschaulich bedeutet dies, dass nur Diffusionsbewegungen auf einem Kreissegment mit Radius d_l und Breite Δd um das nächste benachbarte Adsorbat betrachtet werden. Die Werte eines Abstandsintervalls \tilde{d}_l können weiterhin in Temperaturintervalle \tilde{T}_k unterteilt werden. Hierdurch ist es möglich, für jedes Abstandsintervall einen Arrhenius-Graphen zu erstellen und durch Kurvenanpassung der Funktion $D = -E_D/k_B T + \ln D_0$ die Diffusionsbarriere E_D in Abhängigkeit von dem Abstand d des nächsten CO-Moleküls zu bestimmen. Für D_0 wird hierbei der Wert aus der Kurvenanpassung des Arrhenius-Graphen ohne Einteilung in Abstandsintervalle angenommen.

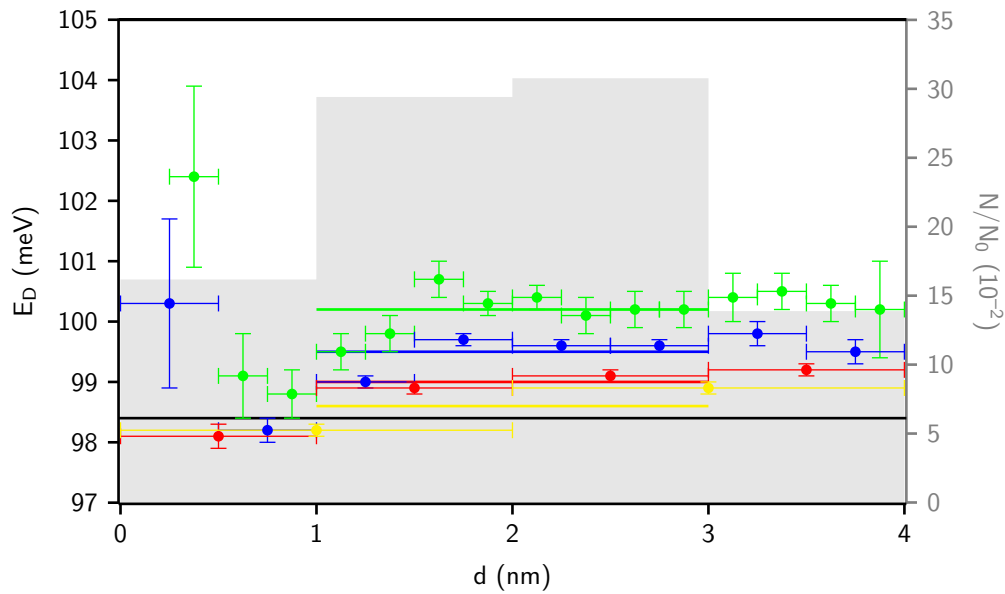


Abbildung 3.11.: Diffusionsbarriere E_D gegen Abstand d des nächsten CO-Moleküls für verschiedene Breiten Δd der Abstandsintervalle ($\Delta d =$ — 0,25 nm, — 0,50 nm, — 1,00 nm, — 2,00 nm) am Beispiel von CO auf Cu(111) (Abschnitt 6.3). Das Balkenhistogramm (■ rechte Skala) zeigt die Abstandsverteilung der CO-Moleküle über alle ausgewerteten Bildserien.

Der so ermittelte Wert der Diffusionsbarriere wird durch die Wahl der Intervallbreite Δd beeinflusst. Da nur Diffusionsereignisse berücksichtigt werden, für die d_i^0 und d_i im selben Abstandsintervall liegen, werden für kleine Werte von Δd Bereiche mit sehr starken Adsorbatbewegungen ausgeschlossen, die in der Berechnung der Diffusionsbarriere ohne Abstandsabhängigkeit noch enthalten sind. Dies kann am Beispiel der Diffusion von CO auf Cu(111) veranschaulicht werden (siehe Abschnitt 6.3). Bei einer Intervallbreite von $\Delta d = 2$ nm liegt der Mittelwert von $\bar{E}_D = 98,6$ meV im Bereich der häufigsten Nachbarabstände (1 nm - 3 nm) noch sehr dicht an

dem für alle d bestimmten Wert $E_D^{\text{CO/Cu}(111)} = (98,4 \pm 0,2) \text{ meV}$ (siehe Abbildung 3.11). Schon für eine Intervallbreite $\Delta d = 1 \text{ nm}$ erhöht sich die Differenz $|E_D^{\text{CO/Cu}(111)} - \bar{E}_D|$ auf $0,6 \text{ meV}$ und erreicht für $\Delta d = 0,25 \text{ nm}$ einen Wert von $1,6 \text{ meV}$. Aus diesem Grund werden im Folgenden keine absoluten Werte von E_D sondern nur relative Energiedifferenzen ΔE_D in Abhängigkeit des Adsorbatabstandes d betrachtet.

3.2. Tunnelspektroskopie

Die Anzahl der aus Zuständen der STM-Spitze in Zustände der Probenoberfläche tunnelnden Elektronen und damit auch die Stärke des gemessenen Tunnelstroms hängt von der lokalen elektronischen Zustandsdichte der Messspitze und Probe bei einer durch die angelegte Vorspannung gewählten Energie ab. Wird die elektronische Zustandsdichte der metallischen STM-Spitze als konstant angenommen, kann also eine Messung des Tunnelstroms in Abhängigkeit von der Vorspannung Informationen über die lokale Zustandsdichte der Probenoberfläche liefern. Durch die extreme räumliche Einschränkung des betrachteten Tunnelkontakts kann eine solche Messung mit hoher Ortsauflösung durchgeführt werden.

3.2.1. Messprinzip

In Rahmen dieser Arbeit werden nur elastische Tunnelspektroskopiemessungen an metallischen Nanostrukturen durchgeführt (siehe Kapitel 5). Daher werden in der folgenden theoretischen Beschreibung auch nur elastische Tunnelprozesse zwischen metallischen Elektroden betrachtet. In Abbildung 3.12a ist das Energieniveauschema eines typischen STM-Tunnelkontaktes dargestellt. Durch die zwischen Messspitze und Probenoberfläche angelegte Vorspannung U wird die Fermienergie E_F^{Spitze} der STM-Spitze um die Energie $\Delta E = eU$ gegenüber der Fermienergie der Probe E_F^{Probe} verschoben. Diese Energieverschiebung reicht aber nicht aus, um Elektronen aus dem Leitungsband der Spitze die durch die jeweiligen Vakuumenergien $E_{\text{vak}}^{\text{Spitze}}$ und $E_{\text{vak}}^{\text{Probe}}$ definierte Potenzialbarriere zwischen den beiden Metallen direkt überwinden zu lassen. Durch den quantenmechanischen Tunneleffekt können aber einige Elektronen aus dem Leitungsband der Messspitze aus der Nähe von E_F^{Spitze} die Potenzialbarriere durchqueren und freie Zustände im Leitungsband der Probe oberhalb von E_F^{Probe} besetzen. Ein Umpolen der Vorspannung führt zu einem Elektronenfluss in die umgekehrte Richtung (Abbildung 3.12b).

Mithilfe zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung kann ein Ausdruck für die Übergangsrates $J_{\mu\nu}$ für elastisches Tunneln zwischen den Zuständen ψ_μ und ψ_ν auf unterschiedlichen Seiten der entsprechenden Energiebarriere angegeben werden [119]:

$$J_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (3.13)$$

Hier bezeichnen E_μ und E_ν die Energien der beiden Zustände ψ_μ und ψ_ν .

3. Experimentelle Methoden

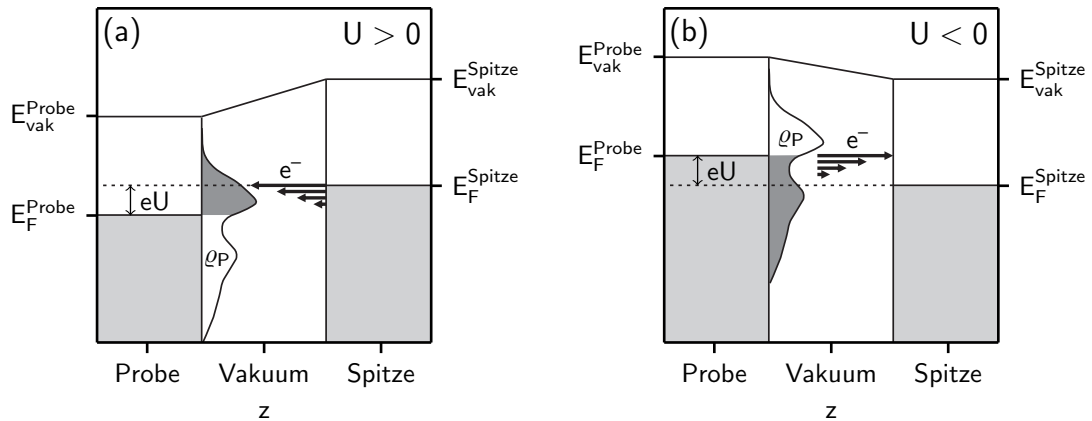


Abbildung 3.12.: Energieniveauschema eines typischen STM-Tunnelkontaktes: in Abhängigkeit von der Polung der angelegten Vorspannung U tunneln Elektronen (a) von besetzten elektronischen Zuständen der Messspitze in unbesetzte elektronische Zustände der Probe oder (b) von besetzten elektronischen Zuständen der Probe in unbesetzte elektronische Zustände der Messspitze. Die angelegte Vorspannung U führt hierbei zu einer relativen Verschiebung der Fermienergie der Messspitze E_F^{Spitze} gegenüber der Fermienergie der Probe E_F^{Probe} . In dunkelgrau ist der Teil der Zustände der Probe markiert, der bei der jeweiligen Polarität untersucht wird. $E_{\text{vak}}^{\text{Spitze}}$ und $E_{\text{vak}}^{\text{Probe}}$ bezeichnen die Vakuumenergie der Messspitze und Probe. Die Austrittsarbeit wird jeweils durch die Differenz zwischen Vakuum- und Fermienergie definiert (nach Abbildung 2.2 aus [107]).

Für das Übergangsmatrixelement des Tunnelkontakts $M_{\mu\nu}$ ergibt sich dabei [119]:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_A d\vec{A} \left(\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^* \right) \quad (3.14)$$

Hierbei ist ψ^* die komplexe Konjugation von ψ . Die Integration erfolgt in dieser Gleichung über eine virtuelle Fläche A , die die beiden Elektroden des Tunnelkontaktes trennt und deren Normalenvektor in Richtung des Tunnelübergangs zeigt. Dieser Ansatz gilt für beliebige, elastische Tunnelprozesse von Elektronen mit Masse m_e . Für die Situation in dem Tunnelkontakt eines Rastertunnelmikroskops können weitere Einschränkungen dieses allgemeinen Falles angenommen werden. In dem bekannten Ansatz von *Tersoff* und *Hamann* [120, 121] werden für die elektronischen Zustände der Messspitze s -artige Wellenfunktionen angenommen und für die elektronischen Zustände der Probe solche Wellenfunktionen, die senkrecht zur Probenoberfläche exponentiell abfallen. Im Grenzfall kleiner Tunnelspannungen $U \rightarrow 0$ und niedriger Temperaturen $T \rightarrow 0$ ergibt sich für eine kugelförmige Tunnelspitze mit Krümmungszentrum \vec{r}_0 gegenüber einer planaren Oberfläche folgender Ausdruck für den Tunnelstrom I [120, 121, 122]:

$$I(\vec{r}_0, U) \propto \int_{E_F}^{E_F + eU} dE \varrho_S(\vec{r}_0, E - eU) \Upsilon(\vec{r}_0, E, eU) \varrho_P(\vec{r}_0, E) \quad (3.15)$$

Die Variablen ϱ_S und ϱ_P bezeichnen die lokalen elektronischen Zustandsdichten von Messspitze und Probe sowie die Variable Υ den Transmissionskoeffizienten des Tunnelkontakts. Als Energiebezugspunkt E_F ist hier die Fermienergie der Probe gewählt. Durch Berechnen des Integrals in Gleichung 3.15 unter Annahme derselben Austrittsarbeiten für Probenoberfläche und Messspitze ergibt sich die Beziehung [120, 121, 122]:

$$I_T \propto U \cdot \varrho_S(E_F) \cdot \varrho_P(\vec{r}_0, E_F) \quad (3.16)$$

Somit ist der Tunnelstrom I bei konstanter Zustandsdichte der STM-Spitze ϱ_S proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe ϱ_P in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche, der durch die Position des Krümmungszentrums der Messspitze definiert wird. In einer STM-Messung wird folglich die Kontur der lokalen elektronischen Zustandsdichte der Probe in der Nähe der Fermienergie abgebildet.

Die Ableitung des in Gleichung 3.15 beschriebenen Tunnelstroms bei einer bestimmten Tunnelspannung U_0 , auch differentielle Leitfähigkeit genannt, besitzt folgende Form [122]:

$$\frac{dI}{dU}(U_0) \propto \varrho_S(E_F) \varrho_P(E_F + eU_0) \Upsilon(eU) + \xi(\varrho_P, \varrho_S, \Upsilon) \quad (3.17)$$

Die differentielle Leitfähigkeit ist also direkt proportional zu den lokalen elektronischen Zustandsdichten der Probe und Messspitze. Wie schon im vorherigen Abschnitt wird die Zustandsdichte der STM-Spitze als konstant angenommen. Für metallische Systeme variieren die Größen Υ und

3. Experimentelle Methoden

$\xi(\varrho_P, \varrho_S, \Upsilon)$ hier nur langsam mit der Tunnelspannung und bilden gegenüber dem Signal der lokalen elektronischen Zustandsdichte der Probe einen langsam mit der Tunnelspannung anwachsenden Signalhintergrund. Diese unerwünschte Überlagerung mit einem Signalhintergrund kann durch die Bildung der normierten differentiellen Leitfähigkeit vermieden werden [123, 124, 122]:

$$\frac{dI/dU}{I/U}(U_0) \propto \varrho_P(E_F + eU_0) \quad (3.18)$$

Unter Berücksichtigung der bisher betrachteten Näherung ist diese Messgröße nur von der lokalen elektronischen Zustandsdichte der Probe abhängig. Die Änderung dieser Zustandsdichte mit der Energie $E_F + eU$ kann somit in einem STM-Experiment mit hoher räumlicher Auflösung bestimmt werden.

3.2.2. Numerische Berechnung und Normierung von dI/dU -Spektren

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, ist die Messung von dI/dU -Spektren eine wichtige Erweiterung der Rastertunnelmikroskopie. Von besonderer Bedeutung für die technische Umsetzung dieses Messverfahrens ist hierbei die Bereitstellung eines akzeptablen Signal-Rausch-Verhältnisses. In den meisten Fällen wird dies durch eine sinusoidale Modulation der Tunnelspannung und Einsatz eines Lock-In-Verstärkers erzielt. In der vorliegenden Arbeit wird Tunnelspektroskopie vor allem an den feldverschobenen Bildladungszuständen von Metalloberflächen betrieben. Die hier auftretenden hohen Intensitätsänderungen sowie die besondere Stabilität des verwendeten Tunnelmikroskops ermöglichen eine direkte numerische Berechnung von dI/dU -Spektren aus $I(U)$ -Kurven ohne Verwendung eines Lock-In-Verstärkers. Eine zusätzliche instrumentelle Verbreiterung der vermessenen Bildladungszustände durch die Modulation der Tunnelspannung tritt also nicht auf.

Die zur Berechnung der dI/dU -Spektren erforderlichen $I(U)$ -Kurven werden mit deaktivierter z -Regelschleife über einer festen Position der Probe aufgenommen. Hierbei wird der Tunnelstrom I für linear steigende Werte der Tunnelspannung U gemessen. Da mit einer $I(U)$ -Kurve sehr große Tunnelspannungsbereiche (~ 5 V) abgedeckt werden und der resultierende Tunnelstrom exponentiell von der Tunnelspannung abhängt, überstreicht der gemessene Tunnelstrom einen Wertebereich von einigen Dekaden. Der Dynamikbereich des eingesetzten Tunnelstromverstärkers ist jedoch zu klein um bei solch großen Signaländerungen ein adäquates Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Daher wird bei der Messung der $I(U)$ -Kurven die Messspitze proportional zur Erhöhung der Tunnelspannung um $\Delta z = \kappa_z U$ zurückgezogen. κ_z bezeichnet hier den empirisch gewählten Proportionalitätsfaktor zwischen Auslenkung Δz und Tunnelspannung U . Die so erzeugte Verbreiterung der Tunnelbarriere wirkt dem Anstieg des Tunnelstroms entgegen und ermöglicht eine weder unter- noch übersteuerte Tunnelstrommessung über den vollen Spannungsbereich. Damit hängt der gemessene Tunnelstrom I' jedoch nicht nur von der angelegten Tunnelspannung ab, sondern auch von der relativen Positionsänderung Δz der Messspitze in z -Richtung. Weiterhin ändert sich mit dem Rückziehen der Messspitze die elektrische Feldstärke im Tunnelkontakt und somit auch die Position U' der feldverschobenen Bildladungs-

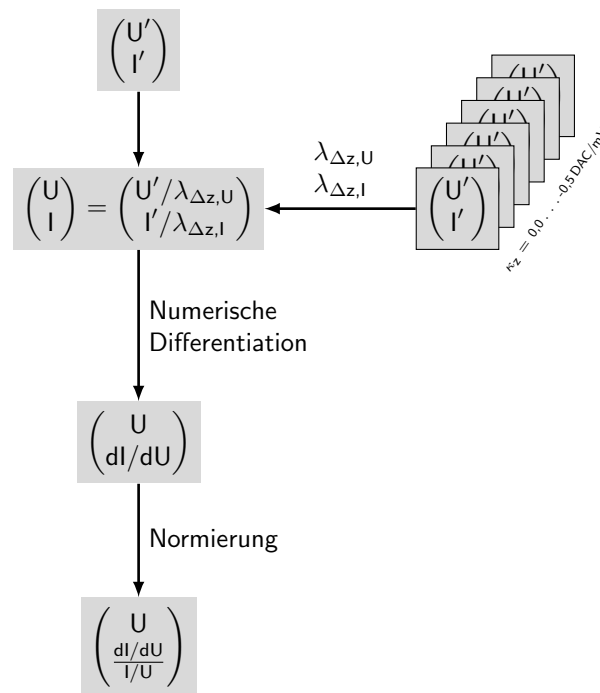


Abbildung 3.13.: Schematische Darstellung der numerischen Berechnung von dI/dU -Spektren. Die verwendeten Bezeichnungen sind im Fließtext erläutert.

3. Experimentelle Methoden

zustände. Wie in Abbildung 3.13 dargestellt, muss also vor der numerischen Berechnung der dI/dU -Spektren die Δz -Abhängigkeit der gemessenen $I'(U')$ -Kurven bereinigt werden.

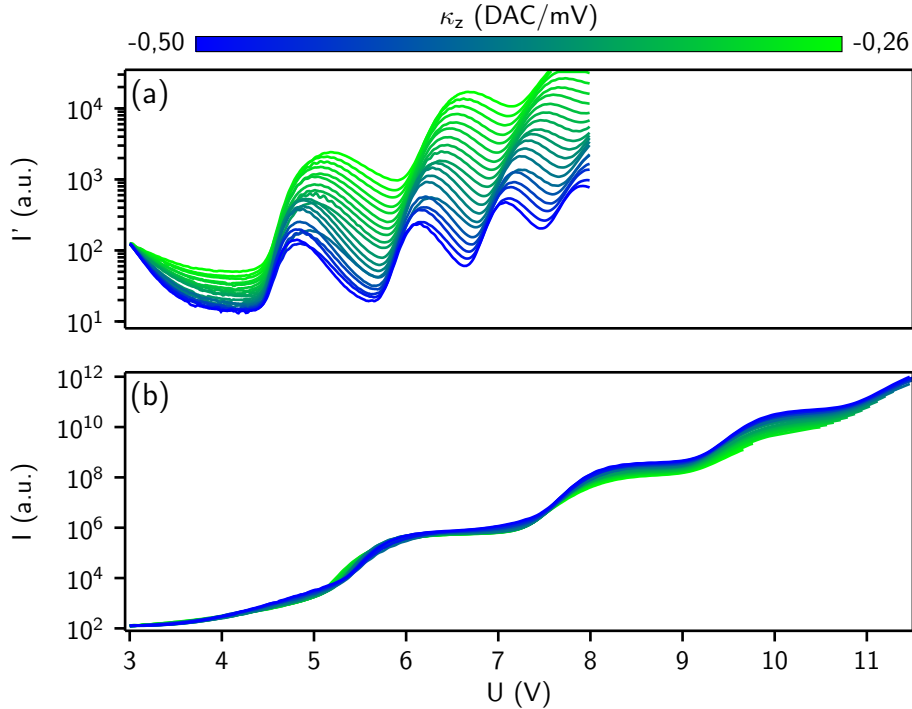


Abbildung 3.14.: Strom-Spannungskurven mit unterschiedlichen Werten für κ_z der reinen Ag(100)-Oberfläche (a) ohne und (b) mit Korrektur der Δz -Abhängigkeit ($T = 5, 6$ K).

Um die Beeinflussung der $I'(U')$ -Kurven durch das Rückziehen der Spitze zu bestimmen, werden Testmessungen auf Ag(100) durchgeführt. Am selben Punkt der Probe werden $I'(U')$ -Kurven mit jeweils unterschiedlichem κ_z vermessen. Um einen Einfluss der lokalen Struktur des Tunnelkontakts auszuschließen, werden vier Serien von $I'(U')$ -Kurven mit insgesamt 170 Kurven an unterschiedlichen Punkten der Probenoberfläche aufgenommen. Zwischen den Serien wird hierbei die Messspitze kontrolliert in Kontakt mit der Oberfläche gebracht, um auch die Spitzenstruktur zu variieren. Abbildung 3.14a zeigt $I'(U')$ -Kurven⁴ aus solch einer Testmessung. Die in den Kurven sichtbaren Maxima lassen sich den ersten vier feldverschobenen Bildladungszuständen der Ag(100)-Oberfläche zuordnen. Hierbei entspricht die Position der Maxima nicht wie bei dI/dU -Spektren direkt der Energie der feldverschobenen Bildladungszuständen. Dies ist jedoch zur Bestimmung der Δz -Abhängigkeit der $I'(U')$ -Kurven unerheblich. Mit Erhöhung

⁴ Die Werte von Δz sind hier in Einheiten des Digital-zu-Analog-Konverters (DAC) der STM-Elektronik angegeben, da dies einen späteren Vergleich mit weiteren Messdaten erheblich erleichtert. Hierbei entspricht $\Delta z = 1$ DAC dem kleinsten möglichen Spannungsschritt $\Delta U_z \approx 0,3$ mV des z-Kanals der STM-Elektronik. Bei einer STM-Temperatur $T = 5, 6$ K entspricht dies einer z-Bewegung $\Delta z \approx 0,2$ pm.

des Betrages von κ_z erniedrigt sich die Intensität der vermessenen Maxima und ihre Position verschiebt sich zu niedrigeren Spannungswerten.

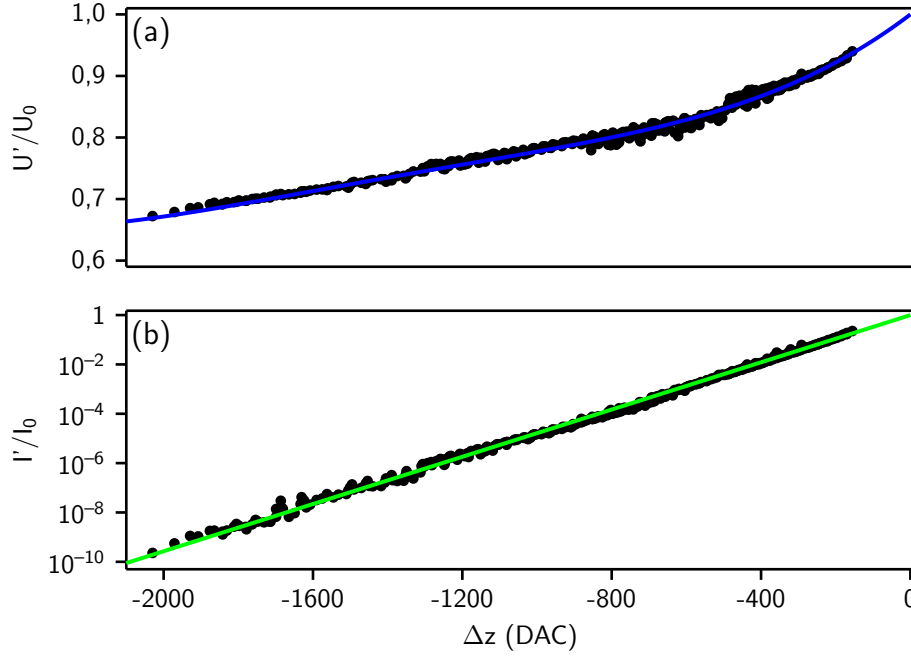


Abbildung 3.15.: Veränderung der relativen Position (a) und relativen Intensität (b) der den feldverschobenen Bildladungszuständen entsprechenden Maxima in $I'(U')$ -Kurven auf Ag(100) in Abhängigkeit der relativen Position Δz der Messspitze (1 DAC \approx 0,2 pm). Durchgezogene Linien zeigen Kurvenanpassung der Funktion (a) — $\lambda_{\Delta z,U} = U'/U_0 = 1 + G_1\Delta z + G_2\Delta z^2 + G_3\Delta z^3 + G_4\Delta z^4$ mit $G_1 = (4,63 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ DAC}^{-1}$, $G_2 = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ DAC}^{-2}$, $G_3 = (2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ DAC}^{-3}$, $G_4 = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ DAC}^{-4}$ sowie (b) — $\lambda_{\Delta z,I} = I'/I_0 = e^{H_1\Delta z}$ mit $H_1 = (1,102 \pm 0,001) \cdot 10^{-2} \text{ DAC}^{-1}$.

Für jeden Bildladungszustand wird nun pro Serie von $I'(U')$ -Kurven die Position des Strommaximums (I', U') in Abhängigkeit von Δz bestimmt und U' sowie I' einzeln gegen Δz aufgetragen. Durch Kurvenanpassung der Funktionen $U'(\Delta z) = U_0 + G'_1\Delta z + G'_2\Delta z^2 + G'_3\Delta z^3 + G'_4\Delta z^4$ und $I'(\Delta z) = I_0 e^{H'_1\Delta z}$ werden der Spannungswert U_0 und der Stromwert I_0 für $\Delta z = 0$ extrapoliert und für alle Messwerte die Verhältnisse U'/U_0 sowie I'/I_0 berechnet. Wie in Abbildung 3.15 gezeigt, werden für alle Maxima aus allen Serien von $I'(U')$ -Kurven die Verhältnisse U'/U_0 und I'/I_0 gegen Δz aufgetragen. Kurvenanpassung der Funktionen $\lambda_{\Delta z,U} = U'/U_0 = 1 + G_1\Delta z + G_2\Delta z^2 + G_3\Delta z^3 + G_4\Delta z^4$ und $\lambda_{\Delta z,I} = I'/I_0 = e^{H_1\Delta z}$ liefern die zur Korrektur der $I'(U')$ -Kurven erforderlichen Faktoren $\lambda_{\Delta z,U}$ und $\lambda_{\Delta z,I}$. Abbildung 3.14b zeigt das Ergebnis dieser Korrektur für die $I'(U')$ -Kurven aus Abbildung 3.14a mit $U = U'/\lambda_{\Delta z,U}$ und $I = I'/\lambda_{\Delta z,I}$. Trotz unterschiedlicher Werte für κ_z fallen die Δz -bereinigten Kurven gut aufeinander.

3. Experimentelle Methoden

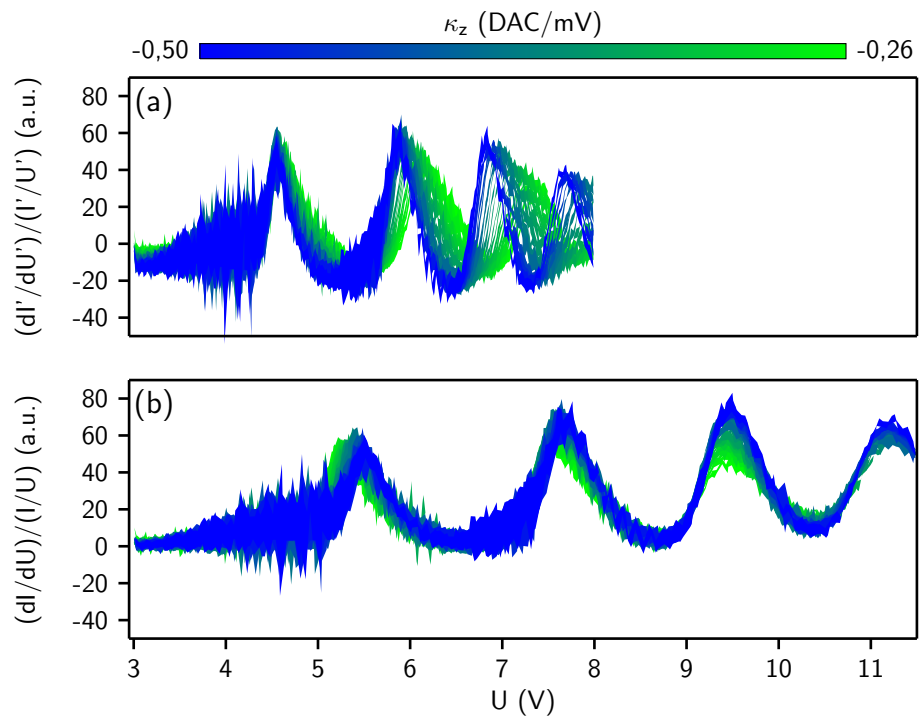


Abbildung 3.16.: Numerisch aus den Strom-Spannungskurven aus Abbildung 3.14 berechnete normierte differentielle Leitfähigkeit (a) ohne und (b) mit Korrektur der Δz -Abhängigkeit. Die Maxima entsprechen den ersten vier feldverschobenen Bildladungszuständen der Ag(100)-Oberfläche.

Nach Bereinigung der Δz -Abhängigkeit werden die so gewonnenen $I(U)$ -Kurven numerisch abgeleitet, um die normierte differentielle Leitfähigkeit $(dI/dU)/(I/U)$ [123, 124] zu bestimmen. Obwohl diese Normierung bei Adsorbaten mit komplexer elektronischer Struktur zu Verschiebungen der Energiemaxima führt [125], kann sie problemlos für metallische Systeme angewandt werden. Zur Rauschunterdrückung werden nach der numerischen Ableitung noch einmal jeweils 10 Datenpunkte über Mittelwertbildung zusammengefasst. Abbildung 3.16 zeigt dI/dU -Spektren mit unterschiedlichen κ_z -Werten jeweils mit und ohne Korrektur der Δz -Abhängigkeit. Wie schon die $I(U)$ -Kurven liegen alle Spektren nach der Korrektur gut aufeinander.

Bei später verwendeten Reihenaufnahmen von dI/dU -Spektren muss eine laterale Restdrift korrigiert werden. Daher wird ein STM-Bild der zu untersuchenden Struktur jeweils vor und nach Messung der Spektren aufgenommen. Aus dem Verschiebungsvektor zwischen erstem und zweitem Bild sowie dem zeitlichen Abstand der Bilder wird ein zeitabhängiger Driftvektor berechnet und zur Korrektur der Positionen der einzelnen Spektren eingesetzt. Weiterhin führt das Rückziehen der Messspitze während der Aufnahme einer $I(U)$ -Kurve zu einer Δz -abhängigen lateralen Drift, da die z -Achse des Piezoscanners und die Probenoberfläche nicht genau senkrecht aufeinander stehen. Durch Vergleichen des symmetrischen Verlaufs der Energieverschiebung des ersten und zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes oberhalb von metallischen Adatominseln (siehe Kapitel 5) kann auch für diese Drift ein Korrekturfaktor bestimmt werden.

3.2.3. Numerische Berechnung von dz/dU -Kartierungen

Das dz/dU -Signal ist wie das dI/dU -Signal von der lokalen Zustandsdichte der zu untersuchenden Oberflächenstruktur abhängig [66, 70, 126]. Da dz/dU -Spektren jedoch im Gegensatz zu dI/dU -Spektren mit aktivierter z -Regelschleife aufgenommen werden, bietet sich die Möglichkeit innerhalb kurzer Zeit lateral aufgelöste dz/dU -Messungen durchzuführen. Hierzu wird an einer festen Stelle der Probe eine Serie von STM-Bildern mit unterschiedlicher Tunnelspannung aufgenommen. Nach Korrektur von eventuell verbleibender lateraler Drift, enthält jedes Pixel der Bildserie eine $z(U)$ -Kurve. Diese $z(U)$ -Kurven können nun jeweils numerisch differenziert werden, um aus der Bildserie ein $dz/dU(x, y, U)$ -Skalarfeld zu extrahieren [70]. Die Auflösung in x, y -Richtung wird hierbei durch den Pixelabstand der STM-Bilder bestimmt und die Spannungs- bzw. Energieauflösung wird durch die Tunnelspannungsdifferenz zwischen den STM-Bildern vorgegeben. Aus einer Bildserie mit 200 Elementen und jeweils 512×512 Pixeln pro Bild kann so ein Skalarfeld mit $\sim 5 \cdot 10^7$ Elementen aufgebaut werden. Bei einer Zeilenfrequenz von 4 Hz werden zur Messung der Rohdaten ca. 6 h benötigt. Für eine Matrix von $I(U)$ -Kurven mit der selben lateralen Auflösung benötigt die Aufnahme der Rohdaten bei einer Messdauer von 30 s pro $I(U)$ -Kurve ca. 90 Tage und ist somit aus praktischen Gründen nicht durchführbar. Die ständige Veränderung der z -Position der Messspitze durch die eingeschaltete z -Regelschleife führt bei der dz/dU -Spektroskopie wie schon bei der dI/dU -Spektroskopie zu einer Verschiebung der gemessenen Energiemaxima [127]. Diese Änderung kann jedoch im Gegensatz zur dI/dU -Spektroskopie nicht durch eine einfache lineare Abhängigkeit beschrieben werden. Daher ist eine Korrektur dieses Effektes nicht ohne weiteres möglich und es wird im Folgenden ausschließlich dI/dU -Spektroskopie für quantitative Messungen eingesetzt.

3. Experimentelle Methoden

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

In den einführenden Kapiteln wurde bisher gezeigt, dass die Diffusion von Adsorbaten stark durch die elektronischen Eigenschaften einer Oberfläche beeinflusst wird. Für metallische Systeme lassen sich diese elektronischen Eigenschaften mit Hilfe der Tunnelmikroskopie nicht nur vermessen, sondern auch ihr Einfluss auf die Diffusion einzelner Adsorbate experimentell untersuchen. Als Prototyp eines Adsorbates wird in der folgenden Analyse das Kohlenmonoxid-Molekül verwendet. Gegenüber einem einfachen Adatom besitzt das adsorbierte CO-Molekül interne Vibrationsfreiheitsgrade sowie ein internes Dipolmoment und entspricht in Grundzügen so den Adsorbaten, die an typischen chemischen Oberflächenreaktionen beteiligt sind. In diesem Kapitel werden die verwendeten Oberflächen vorgestellt und die sich ausbildenden CO-Strukturen sowie die zugrundeliegenden Bindungsmechanismen diskutiert.

Als Diffusionssubstrat mit der einfachsten elektronischen Struktur wird die Ag(100)-Oberfläche verwendet, die keinen Shockley-artigen Oberflächenzustand ausbildet. Zwischen den adsorbierten CO-Molekülen werden hier also nur kurzreichweitige Wechselwirkungen erwartet. Um lokal die elektronischen Zustände der Oberfläche zu ändern, werden in einem nächsten Schritt Cu-Atome in die Ag(100)-Oberfläche durch Austauschdiffusion einlegiert [32]. Für das umgekehrte System Ag auf Cu(100) tritt dieser Prozess nicht auf [128]. Auch hier wird nur eine lokale Beeinflussung der CO-Adsorption und Diffusion antizipiert. Im Verlauf des Legierungsprozesses bilden sich auf der Cu/Ag(100)-Oberfläche Adatominselfen, deren Zusammensetzung mit etablierten STM-Techniken nicht bestimmt werden kann. Die genaue Struktur solcher Nanocluster spielt bei chemischen Oberflächenreaktionen häufig eine entscheidende Rolle [129] und es wird im nächsten Kapitel exemplarisch gezeigt, wie die Vermessung der elektronischen Zustände der Oberfläche mittels Tunnelspektroskopie eine strukturelle Charakterisierung dieser Cluster zulässt. Als letztes Substrat wird eine (111)-Oberfläche mit Shockley-artigem Oberflächenzustand verwendet, um den Einfluss einer langreichweitigen Wechselwirkung auf die CO-Diffusion zu studieren. Die Wahl fällt hier auf die Cu(111)-Oberfläche, da hier die Fermiwellenlänge des Oberflächenzustandes kürzer ist als auf Ag(111) und deshalb bei einer höheren Auflösung der verwendeten STM-Bilder mehr Oszillationen der substratvermittelten Wechselwirkung abgebildet werden können. Weiterhin wird auf der (111)-Oberfläche nicht nur die thermische, sondern auch die laserinduzierte CO-Diffusion [107, 98] untersucht und Kupfer besitzt dabei eine sehr viel höhere Lichtabsorption bei der verwendeten Laserwellenlänge als Silber.

4.1. Eigenschaften der CO-Metall-Bindung

Die Deposition der CO-Moleküle auf die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Metalloberflächen erfolgt im Ultrahochvakuum über ein Feindosierventil aus dem Restgashintergrund bei

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

CO-Partialdrücken von $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Hierbei wird das jeweilige Metallsubstrat auf der im Versuchsaufbau während der Probenpräparation tiefst möglichen Temperatur $T = 22$ K gehalten. Mit diesem Verfahren werden Depositionsraten im Bereich von 0,001 ML/s erreicht.

Kohlenmonoxid ist ein lineares Molekül mit einer C-O-Bindungslänge von ca. 110 pm [130]. Das bindende 5σ -Orbital ist das höchste besetzte Orbital des Moleküls (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) und das antibindende $2\pi^*$ -Orbital des niedrigste unbesetzte Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) [130]. Sowohl das 5σ - als auch das $2\pi^*$ -Orbital besitzen ihre größte Elektronendichte auf Seiten des C-Atoms. Hierdurch weist das CO-Molekül ein Dipolmoment von 0,1 D auf [130]. Um die Wechselwirkung von CO-Molekülen in der Gasphase zu beschreiben, muss neben der elektrostatischen Wechselwirkung auch die quantenmechanische Austauschwechselwirkung betrachtet werden. Die Austauschwechselwirkung führt dazu, dass das resultierende Wechselwirkungspotenzial nicht nur für Paare von antiparallel angeordneten sondern auch für Paare von parallel angeordneten Molekülen ein attraktives Minimum besitzt [131]. In der Gasphase können also CO-Dimere in verschiedenen Konfigurationen existieren. Für parallel angeordnete Moleküle beträgt hierbei die Bindungslänge ~ 380 pm und die Bindungsenergie ~ 10 meV [131]. Das auf einer Metalloberfläche gebundene CO-Molekül ist leicht chemisorbiert. So verschiebt sich die Frequenz der C-O-Streckschwingung im ungebundenen Molekül von $\sim 6,4 \cdot 10^{13}$ Hz [130] für ein auf Cu(111) adsorbiertes Molekül um ca. 5% auf $\sim 6,1 \cdot 10^{13}$ Hz [132, 133]. Das CO-Molekül bindet senkrecht auf Metalloberflächen mit dem C-Atom auf einen Ontop-Platz [134]. In einem einfachen Bild formt sich hierbei zwischen dem CO 5σ -Orbital und dem Metall d-Band eine σ -Bindung (Blyholder-Modell [135]). Hierbei kommt es zu einem Ladungsübertrag vom 5σ -Orbital in das Metall. Dieser Übertrag wird durch eine teilweise Besetzung des CO $2\pi^*$ -Orbitals ausgeglichen. Rechnungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zeigen, dass dieses Bild nicht vollständig ist. Die σ - und π -Orbitale des Moleküls hybridisieren mit den Metallzuständen und ändern damit die elektronische Struktur im Vergleich zum freien Molekül erheblich [136]. Das vom $2\pi^*$ -Orbital abgeleitete CO-Cu-Orbital ist gegenüber dem freien Molekül verbreitert und kann effizient durch angeregte Oberflächenenergie besetzt werden [107].

Im STM wird ein auf einer Metalloberfläche adsorbiertes CO-Molekül als Vertiefung abgebildet [138], da es eine destruktive Interferenz zwischen dem Tunnelkanal durch das Vakuum und dem Tunnelkanal durch das 5σ -Orbital des CO-Moleküls gibt [137] (siehe Abbildung 4.1). Aus Symmetriegründen trägt das $2\pi^*$ -Orbital für ein aufrecht stehendes CO-Molekül nicht zum Tunnelprozess bei [137]. CO-Moleküle, die auf benachbarten Ontop-Plätzen der Ag(100)- oder Cu(111)-Oberfläche adsorbieren, sind durch eine Dipolabstoßung zwischen den Molekülen leicht verkippt und das $2\pi^*$ -Orbital trägt wieder zum Tunnelprozess bei [139]. Im Folgenden wird eine Konfiguration aus zwei CO-Molekülen, die auf nächsten oder übernächsten Ontop-Plätzen adsorbieren, als CO-Dimer bezeichnet. Hierbei wird ein $1a$ -Dimer als Molekülpaar auf Adsorptionsplätzen im Abstand a der Gitterkonstante definiert. Analog dazu beträgt der Molekülabstand in einem $\sqrt{2}a$ -Dimer und einem $\sqrt{3}a$ -Dimer jeweils $\sqrt{2}$ oder $\sqrt{3}$ Gitterabstände. Weiterhin wird eine Konfiguration aus drei CO-Molekülen, die jeweils auf nächsten oder übernächsten Ontop-Plätzen adsorbieren, als CO-Trimer und ein einzelnes adsorbiertes CO-Molekül als CO-Monomer bezeichnet.

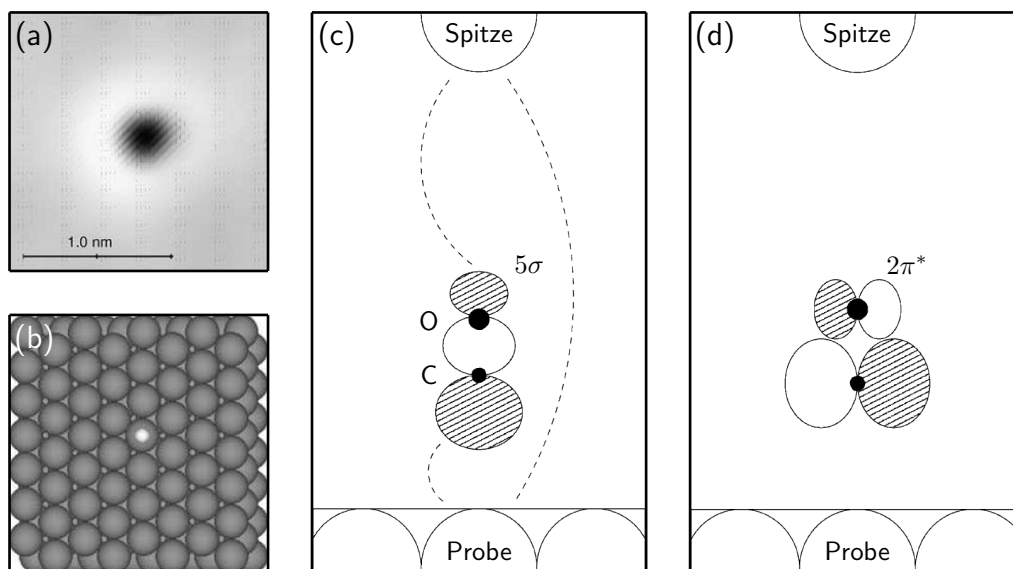


Abbildung 4.1.: CO-Monomer auf Cu(111): (a) Simuliertes STM-Bild eines CO-Monomers. (b) Adsorptionsgeometrie für ein CO-Monomer. (c,d) Mögliche Tunnelkanäle über das 5σ - und $2\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls (Abbildung nach [137]).

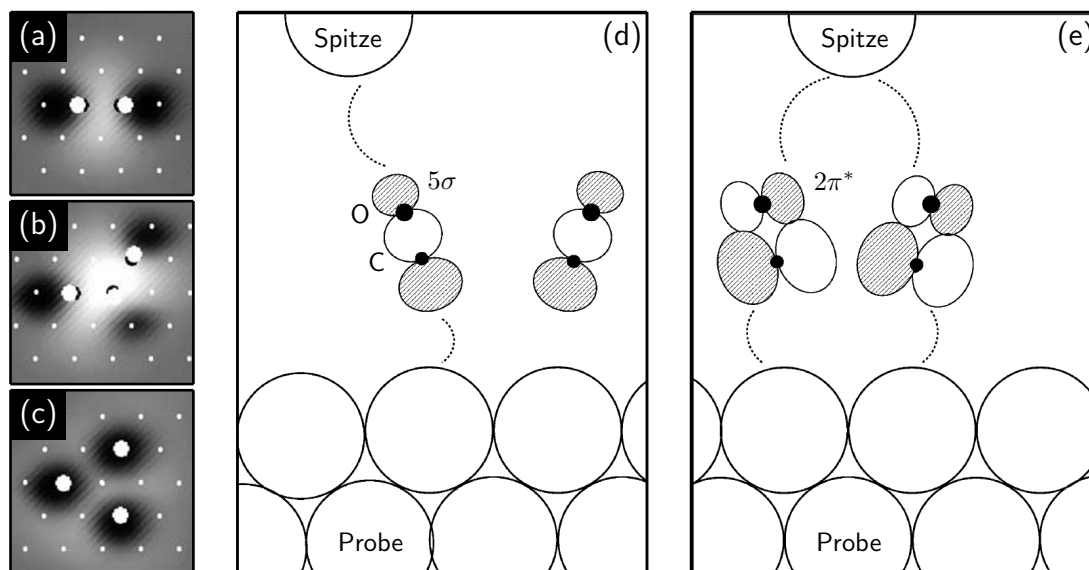


Abbildung 4.2.: CO-Dimere und CO-Trimere auf Cu(111): (a) Simuliertes STM-Bild eines CO-Dimers. (b,c) Simulierte STM-Bilder zweier Konfigurationen eines CO-Trimers. (d,e) Mögliche Tunnelkanäle über die 5σ - und $2\pi^*$ -Orbitale der CO-Moleküle eines CO-Dimers (Abbildung nach [139]).

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

Auf Cu(111) treten bei der thermischen CO-Diffusion keine $1a$ -Dimere auf. Solche $1a$ -Dimere können jedoch durch eine Laseranregung [98] oder eine laterale Manipulation mit dem STM [140, 141] erzeugt werden. Wie weiter oben beschrieben, verkippen hierbei die beiden am Dimer beteiligten CO-Moleküle leicht gegeneinander. Im $1a$ -Dimer erscheinen die beiden CO-Moleküle nicht mehr als getrennte Vertiefungen, sondern als längliche Erhebung mit zwei Vertiefungen an den jeweiligen Endpunkten (Abbildung 4.2a). Wie in Abbildung 4.2e gezeigt, erfolgt diese Kontrastinversion, da im gekippten Molekül ein weiterer Tunnelkanal über das $2\pi^*$ -Orbital geöffnet wird, der konstruktiv mit dem Tunnelkanal über das Vakuum interferiert [139]. Die Randbereiche werden durch einen Tunnelprozess über das jeweilige 5σ -Orbital wie das Einzelmolekül als Vertiefung abgebildet (Abbildung 4.2d). Trimere erscheinen in Übereinstimmung mit diesem Bild je nach Konfiguration als eine Kombination von Vertiefungen und Erhöhungen (Abbildungen 4.2b und 4.2c).

4.2. Adsorption auf Ag(100)

Silber ist ein kubisch-flächenzentrierter (Face Centered Cubic, fcc) Kristall mit Gitterkonstante $l_{\text{Ag}} = 408,6 \text{ pm}$ [142]. Die Gitterkonstante der quadratischen (100)-Oberfläche beträgt $a_{\text{Ag}} = l_{\text{Ag}}/\sqrt{2} = 288,9 \text{ pm}$ und ihre Stufenhöhe beträgt $l_{\text{Ag}}/2 = 204,3 \text{ pm}$. Für die STM-Messungen wird ein vorpolierter Kristall eingesetzt, der durch wiederholte Zyklen von Ionenstrahlätzen mit Argonionen bei einem Argonpartialdruck $p_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und Aufheizen bis kurz unter die Schmelztemperatur gereinigt wird [143, 144]. In Tabelle 4.1 sind die typischen Präparationsschritte solch eines Reinigungszyklus zusammengefasst. Abbildung 4.3a zeigt Stufenkanten der Ag(100)-Oberfläche nach durchgeführter Reinigung sowie Abbildung 4.3b ein STM-Bild derselben Oberfläche in atomarer Auflösung.

Abbildung 4.4 zeigt CO-Moleküle auf der Ag(100)-Oberfläche bei einer CO-Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,01 \text{ ML}$. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, werden die senkrecht adsorbierten CO-Moleküle in einem STM-Bild als Vertiefung abgebildet. Neben CO-Monomeren sind auch CO-Dimere auf der Oberfläche zu finden (Abbildung 4.5a). In Abbildung 4.5b ist jeweils ein Höhenprofil über ein CO-Monomer und ein CO-Dimer dargestellt. Kurvenanpassung einer Gauß-Funktion $z = z_0 \exp(-(x - x_0)^2/2\sigma_0^2)$ an das Höhenprofil des Monomers ergibt eine Tiefe $z_0 = (-22,0 \pm 0,2) \text{ pm}$ und eine Breite $\sigma_0 = (0,20 \pm 0,01) \text{ nm}$.

Zur Kurvenanpassung an das Höhenprofil des Dimers wird eine Superposition von zwei Gauß-Funktionen $z = z_0 \exp(-(x - x_0)^2/2\sigma_0^2) + z_1 \exp(-(x - x_1)^2/2\sigma_1^2)$ verwendet. Hier ergibt sich jeweils eine im Rahmen des Fehlers gleiche Tiefe $z_0 = (-20,1 \pm 0,4) \text{ pm} \approx z_1 = (-20,8 \pm 0,4) \text{ pm}$ und Breite $\sigma_0 = \sigma_1 = (0,18 \pm 0,01) \text{ nm}$ wie für die Parameter der Kurvenanpassung des CO-Monomers. Der Abstand der Minima der beiden Gauß-Funktionen beträgt $\Delta s = x_1 - x_0 = (0,42 \pm 0,02) \text{ nm}$ und entspricht damit recht genau dem $\sqrt{2}a$ -Abstand in Richtung der [100]- oder [010]-Kristallrichtung (siehe Abbildung 4.3) zwischen zwei Adsorptionsplätzen der Ag(100)-Oberfläche. Ein auf diesen Werten basierendes Modell des CO-Dimers ist in Abbildung 4.5c gezeigt. Da es nicht zu der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Kontrastinversion kommt, ist es wahrscheinlich, dass die Längsachsen der CO-Moleküle des Dimers, wie bei einem CO-Monomer, in Richtung der Oberflächennormale ausgerichtet sind.

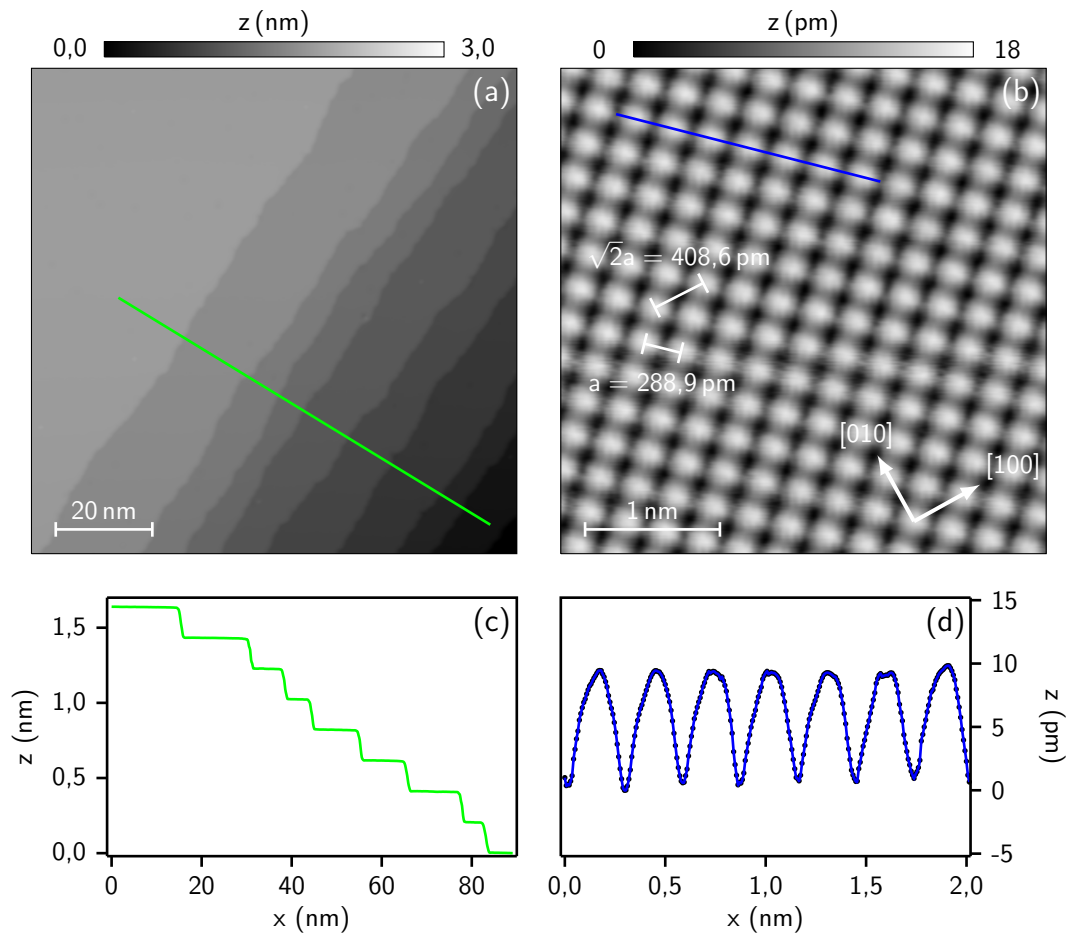


Abbildung 4.3.: STM-Bild der Ag(100)-Oberfläche nach durchgeführten Reinigungszyklen (a) mit Stufenkanten ($I = 44 \text{ pA}$, $U = 211 \text{ mV}$, $T = 5,6 \text{ K}$) und (b) in atomarer Auflösung ($I = 210 \text{ pA}$, $U = 37 \text{ mV}$, $T = 5,6 \text{ K}$). (c,d) Höhenprofile wie in (a) und (b) gekennzeichnet. Die weißen Pfeile in (b) zeigen ausgewählte Kristallrichtungen an.

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

Präparationsschritt	Parameter	T (K)	t (min)
Ar ⁺ -Ionenstrahlätzen	$p_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar	293	60
	$U_{\text{Ar}} = 1,3$ kV		
	$I_{\text{Ar}} = 5,0$ μ A		
Heizen	$P_{\text{Heat}} \approx 22$ W	923	6
Ar ⁺ -Ionenstrahlätzen	$p_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar	293	3
	$U_{\text{Ar}} = 0,7$ kV		
	$I_{\text{Ar}} = 3,0$ μ A		
Heizen	$P_{\text{Heat}} \approx 18$ W	823	1,5

Tabelle 4.1.: Typischer Präparationszyklus zur Reinigung der Ag(100)-Oberfläche im UHV. Neben der Oberflächentemperatur T und der Zeitdauer t eines Präparationsschritts sind für das Ionenstrahlätzen der Argonpartialdruck p_{Ar} , die Beschleunigungsspannung U_{Ar} und der Ionenstrom I_{Ar} sowie für das Heizen der Oberfläche die Heizleistung P_{Heat} angegeben.

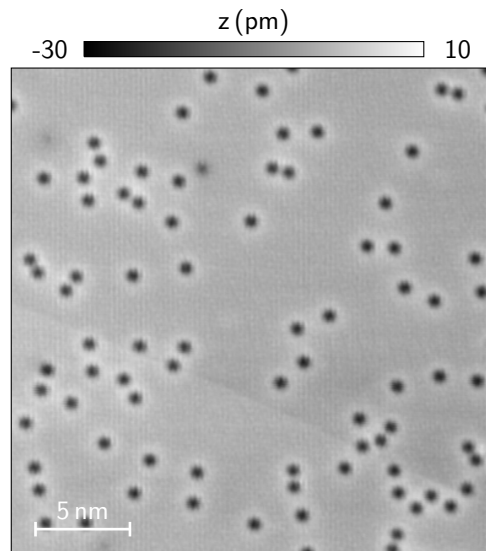


Abbildung 4.4.: CO-Moleküle auf einer Ag(100)-Oberfläche bei einer CO-Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,01$ ML ($I = 44$ pA, $U = 50$ mV, $T = 21,3$ K).

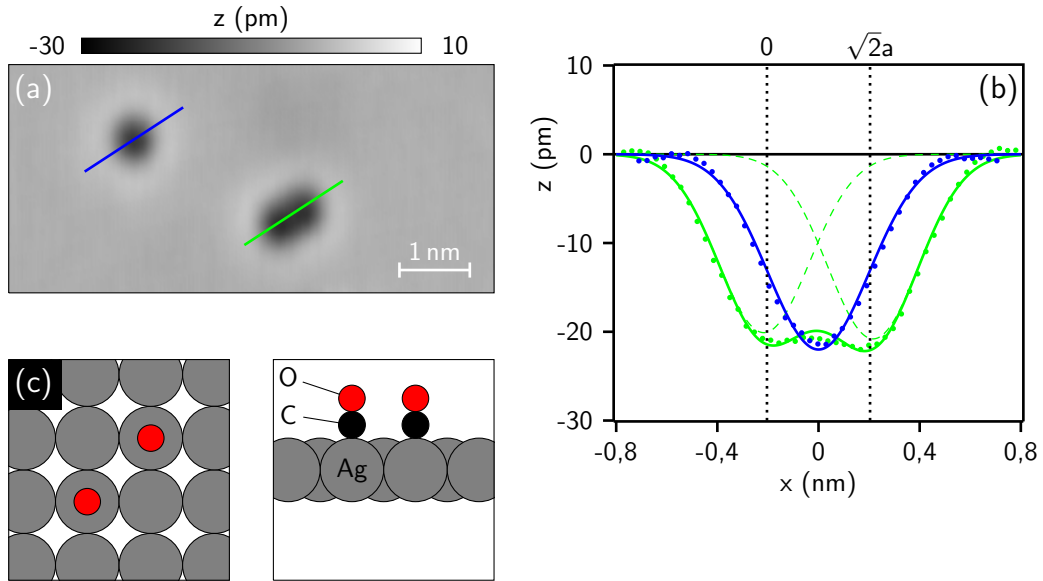


Abbildung 4.5.: Vergleich zwischen einem CO Monomer und einem CO Dimer auf Ag(100). (a) Übersichtsbild ($I = 44$ pA, $U = 50$ mV, $T = 16,0$ K) (b) Höhenprofil eines CO-Monomers (●) und eines CO-Dimers (●) entlang der Markierungslinien in (a). Durchgezogene Linien zeigen Kurvenanpassung der Funktionen $z = z_0 \exp(-(x - x_0)^2/2\sigma_0^2)$ mit $z_0 = (-22,0 \pm 0,2)$ pm, $x_0 = (0,00 \pm 0,01)$ nm und $\sigma_0 = (0,20 \pm 0,01)$ nm sowie $z = z_0 \exp(-(x - x_0)^2/2\sigma_0^2) + z_1 \exp(-(x - x_1)^2/2\sigma_1^2)$ mit $z_0 = (-20,1 \pm 0,4)$ pm, $z_1 = (-20,8 \pm 0,4)$ pm, $-x_0 = x_1 = (0,21 \pm 0,01)$ nm und $\sigma_0 = \sigma_1 = (0,18 \pm 0,01)$ nm. (c) Kugelmodell eines $\sqrt{2}a$ -Dimers auf Ag(100) in Aufsicht und Seitenansicht.

4. CO-Adsorbtion auf metallischen Oberflächen

Um festzustellen, ob noch weitere Konfigurationen der CO-Dimere existieren, wird der CO-CO-Abstand Δs und der Drehwinkel Θ_{Dimer} gegenüber den dichtgepackten Atomreihen der Ag(100)-Oberfläche für jedes Dimer untersucht, das für die spätere Diffusionsanalyse erfasst worden ist. Ein Histogramm der gemessenen Abstände Δs ist in Abbildung 4.6a gezeigt. Ein deutliches Maximum der Abstandsverteilung ist bei dem $\sqrt{2}a$ -Abstand der Ag(100)-Oberfläche zu erkennen. CO-Moleküle auf direkt benachbarten Adsorptionsplätzen im $1a$ -Abstand werden hingegen nicht gefunden. Die Verteilung der Drehwinkel Θ_{Dimer} ist in Abbildung 4.6b dargestellt. Hier gibt es zwei Maxima bei $+45^\circ$ und -45° . Diese entsprechen einer Ausrichtung der Längsachse der Dimere entweder in Richtung der $[100]$ -Kristallachse oder in Richtung der $[010]$ -Kristallachse. Es werden also nur $\sqrt{2}a$ -Dimere auf der Ag(100)-Oberfläche gefunden.

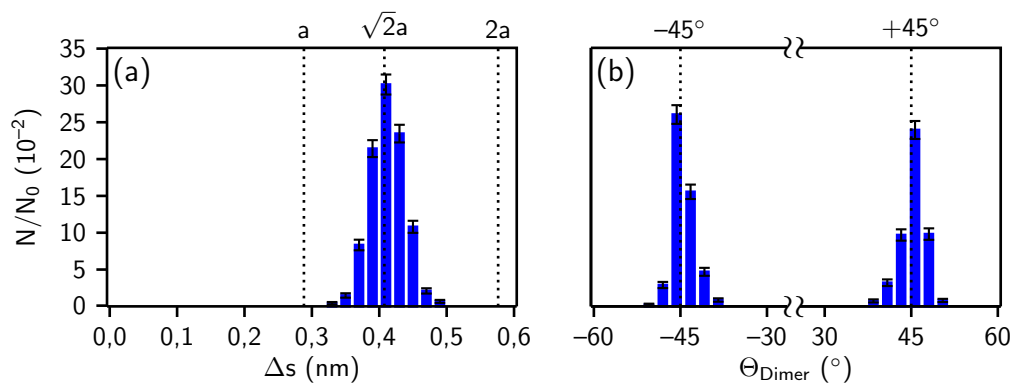


Abbildung 4.6.: Verteilung der (a) CO-CO-Abstände Δs und (b) Drehwinkel Θ_{Dimer} gegenüber dem Oberflächengitter für CO Dimere auf Ag(100) ($N_0 = 1620$). Die Maxima in (b) bei -45° und $+45^\circ$ entsprechen einer Ausrichtung der Längsachse der Dimere entweder in Richtung der $[100]$ -Kristallachse oder in Richtung der $[010]$ -Kristallachse (siehe Abbildung 4.3).

Wie in Abschnitt 4.1 vorgestellt, besteht in der Gasphase zwischen parallel ausgerichteten CO-Molekülen eine Wechselwirkung. Das attraktive Energieminimum liegt hier bei einem Molekülabstand $\Delta s \approx 380$ pm mit einer Bindungsenergie von $\Delta E \approx -10$ meV [131]. Der Abstand $\sqrt{2}a = 409$ pm liegt im attraktiven Teil der Wechselwirkung in der Gasphase. Es lässt sich vermuten, dass auch adsorbierte CO-Moleküle einer ähnlichen Wechselwirkung unterliegen und so im $\sqrt{2}a$ -Abstand ein CO-Dimer bilden. Ab einem Abstand $\Delta s \approx 340$ pm wird das Wechselwirkungspotenzial in der Gasphase repulsiv. Auch für adsorbierte CO-Moleküle ist eine solche wechselseitige Abstoßung zu beobachten. So ist eine Repulsion zwischen auf einer Pd(110)-Oberfläche adsorbierten CO-Molekülen bei einem Molekülabstand von ~ 280 pm nachgewiesen worden [145]. Der Abstand zweier direkt benachbarter Adsorptionsplätze beträgt auf Ag(100) ~ 289 pm und liegt so im abstoßenden Bereich der Wechselwirkung. Daher wird auf der Ag(100)-Oberfläche kein $1a$ -Dimer von CO-Molekülen beobachtet.

4.3. Adsorption auf Cu/Ag(100)

Nach der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Präparation einer reinen Ag(100)-Oberfläche werden auf diese Oberfläche 0,01 ML bis 0,05 ML Kupfer aus einem Elektronenstrahlverdampfer (Typ *EFM3* von *Omicron*) bei Depositionsraten von 0,01 ML/min bis 0,03 ML/min bei Raumtemperatur aufgebracht. Das Substrat wird hiernach noch weitere 10 min bei Raumtemperatur gehalten, damit sich die bei der Cu-Deposition gebildeten Adatominseln in ihre thermische Gleichgewichtsform entwickeln können [25]. Durch die danach erfolgende Abkühlung der Oberfläche auf die Messtemperatur von 5,6 K wird die Inselreifung gestoppt. Abbildung 4.7b zeigt die Ag(100)-Oberfläche nach Cu-Deposition in atomarer Auflösung. Durch Austauschdiffusion sind ca. 2% der Ag-Oberflächenatome durch Cu-Atome ersetzt worden [128, 32]. Im STM-Bild werden diese einlegierten Atome als Vertiefungen abgebildet [32] (Abbildung 4.7d). Weiterhin haben sich rechteckige Adatominseln in einem Größenbereich von 1 nm^2 bis 35 nm^2 auf der Oberfläche gebildet (Abbildung 4.7a). Die Fläche einer rechteckigen Insel wird hierbei als Produkt ihrer zwei Seitenlängen definiert sowie die Seitenlänge einer Insel als Breite des Höhenprofils entlang einer Mittellinie bei 90% der Inselhöhe. Es existieren zwei Typen von Adatominseln, die sich in ihrer scheinbaren Höhe unterscheiden. Adatominseln kleiner als 5 nm^2 besitzen eine scheinbare Höhe¹ von $\sim 140 \text{ pm}$ und Adatominseln größer als 7 nm^2 eine scheinbare Höhe von $\sim 200 \text{ pm}$. Mithilfe dynamischer Analyse der Inseldiffusion und des Inselzerfalls sowie DFT-Rechnungen konnte indirekt gezeigt werden, dass der niedriger abgebildete Inseltyp aus Kupfer und der höher abgebildete Inseltyp aus einer Kupfer-Silber-Legierung besteht [32].

Abbildung 4.8 zeigt die Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche² in einem Bereich ohne Adatominseln mit einer CO-Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,07 \text{ ML}$. Auffällig ist, dass es auf dieser Oberfläche zusätzlich zu den als Vertiefung abgebildeten CO-Molekülen Strukturen gibt, die aus einer Vertiefung und einer Erhöhung mit dunklem Rand bestehen. In Abbildung 4.9a ist eine solche Struktur noch einmal vergrößert dargestellt. Da diese Strukturen vor dem Aufbringen der CO-Moleküle auf die Oberfläche noch nicht zu beobachten waren, ist davon auszugehen, dass sie aus einem oder mehreren CO-Molekülen aufgebaut sind. Um ihre genaue Zusammensetzung zu untersuchen, wird die Struktur in Abbildung 4.9a mit der STM-Spitze manipuliert. Dazu wird bei deaktivierter z -Regelschleife ein Abstand zwischen Messspitze und Oberfläche eingestellt, der geringer ist als normalerweise zur Bildaufnahme verwendet und durch einen festen Widerstand R_t des Tunnelkontakts gekennzeichnet ist. Kleinere Widerstände bedeuten hier einen kleineren Abstand zwischen Probe und Spitze und somit eine erhöhte Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe oder Adsorbat. Nach Einstellen des gewählten Tunnelwiderstands wird die Spitze entlang des in der Abbildung eingezeichneten Pfeils bewegt und danach ein STM-Bild mit normalen Tunnelparametern aufgenommen, um das Ergebnis der Manipulation zu begutachten. Da CO-Moleküle bei dieser Art der Manipulation von der Spitze geschoben und nicht gezogen werden, ist eine genaue Kontrolle des Punktes nicht möglich, zu dem die einzelnen CO-Moleküle hin verschoben werden [138].

Eine solche laterale Manipulation mit der STM-Spitze wird an der in Abbildung 4.9a mit A

¹ Die scheinbare Höhe der Adatominseln ist bei einer Tunnelspannung $U = 200 \text{ mV}$ bestimmt worden.

² Zum Vergleich ist ein ähnlicher Ausschnitt auch in Abbildung 4.7b zu sehen.

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

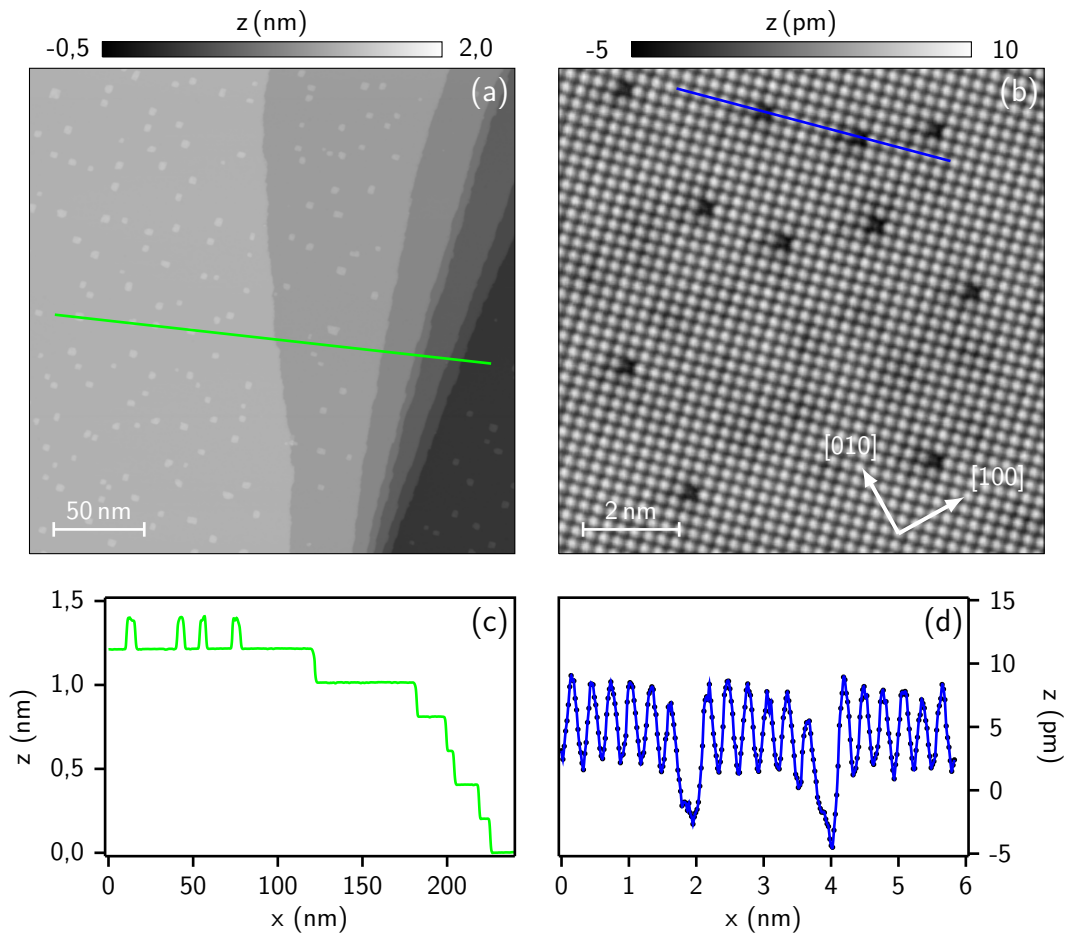


Abbildung 4.7.: STM-Bild der Cu/Ag(100)-Oberfläche nach Cu-Deposition (a) mit Stufenkanten und Adatomsinseln ($I = 110$ pA, $U = 50$ mV, $T = 5,6$ K) sowie (b) in atomarer Auflösung ($I = 55$ pA, $U = 425$ mV, $T = 5,6$ K). (c,d) Höhenprofile wie in (a) und (b) gekennzeichnet. Die weißen Pfeile in (b) zeigen ausgewählte Kristallrichtungen an.

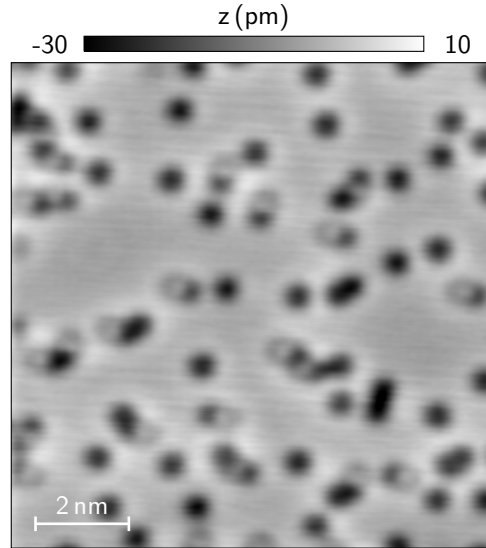


Abbildung 4.8.: CO-Moleküle auf einer CuAg(100)-Legierungsoberfläche bei einer CO-Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,07 \text{ ML}$ ($I = 20 \text{ pA}$, $U = 50 \text{ mV}$, $T = 16,0 \text{ K}$).

gekennzeichneten Erhöhung der CO-Struktur mit einem Tunnelwiderstand $R_t = 1 \cdot 10^8 \Omega$ durchgeführt. Das Ergebnis der Manipulation ist in Abbildung 4.9b gezeigt. Die CO-Struktur wurde in zwei Vertiefungen zerlegt (A und B in Abbildung 4.9b), von denen die mit A gekennzeichnete Vertiefung durch die Manipulation verschoben wurde. Wie in Abbildung 4.9d dargestellt, liefert Kurvenanpassung einer Gauß-Funktion $z = z_0 \exp(-x^2/2\sigma_0^2)$ an das Höhenprofil beider Vertiefungen für A³ eine Breite $\sigma_0 = (0,21 \pm 0,01) \text{ nm}$ und eine Tiefe $z_0 = (-22,0 \pm 0,2) \text{ pm}$ sowie für B eine Breite $\sigma_0 = (0,21 \pm 0,01) \text{ nm}$ und eine Tiefe $z_0 = (-24,7 \pm 0,1) \text{ pm}$. Damit lässt sich Vertiefung A als ein auf ein Ag-Atom gebundenes CO-Molekül identifizieren.

Die Vertiefung B entspricht in ihrer Breite ebenfalls einem CO-Molekül, wird jedoch ca. 3 pm tiefer als das mit A gekennzeichnete CO-Molekül abgebildet. Auffällig ist auch, dass die Vertiefung durch die laterale Manipulation nicht verschoben wurde. Daher wird an dieser Vertiefung entlang des in Abbildung 4.9b gekennzeichneten Pfeils eine weitere laterale Manipulation mit $R_t = 2 \cdot 10^7 \Omega$ durchgeführt. In Abbildung 4.9c ist das Ergebnis der Manipulation zu sehen. Die Vertiefung B ist von ihrer ursprünglichen Position verschoben worden. Durch die bei dieser Manipulation verwendeten größeren Wechselwirkung zwischen Messspitze und Oberfläche sind außerdem Umordnungen weiterer im STM-Bild abgebildeter CO-Moleküle zu erkennen. Kurvenanpassung einer Gauß-Funktion an das Höhenprofil der Vertiefung B in Abbildung 4.9c ergibt eine Breite $\sigma_0 = (0,21 \pm 0,01) \text{ nm}$ und eine Tiefe $z_0 = (-22,0 \pm 0,2) \text{ pm}$ (siehe Ab-

³ Hierbei ist das Höhenprofil der Vertiefung A in Abbildung 4.9b identisch zu dem Höhenprofil der Vertiefung B in Abbildung 4.9c. Aus diesem Grund ist in Abbildung 4.9d exemplarisch nur das Höhenprofil der Vertiefung B in Abbildung 4.9c gezeigt.

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

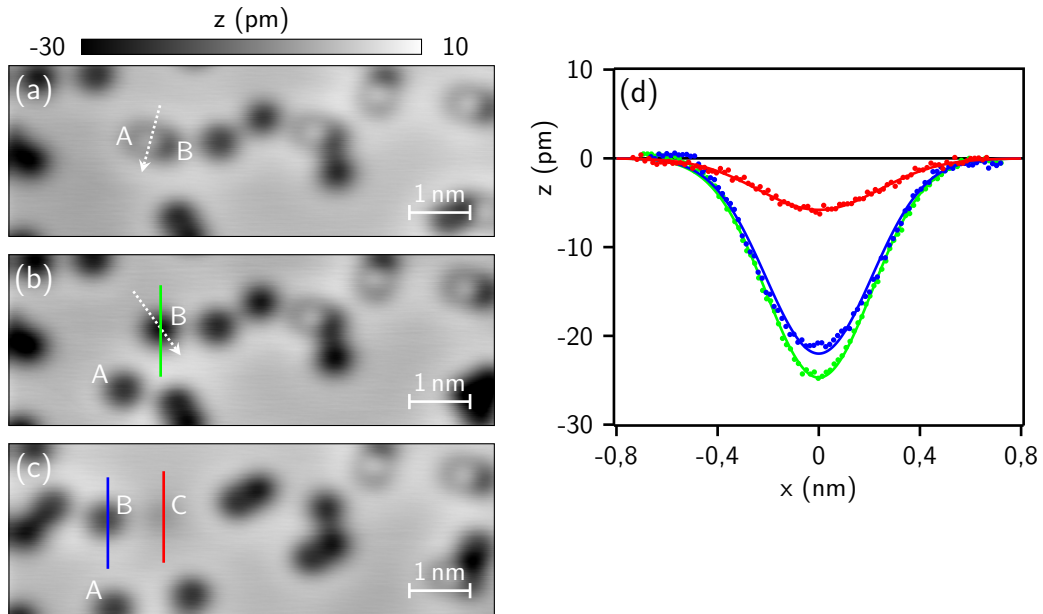


Abbildung 4.9.: Manipulation eines $1a$ -Dimers auf der Cu/Ag(100)-Oberflächenlegierung mit der STM-Spitze: (a,b,c) Bildserie zur lateralen Manipulation ($I = 20$ pA, $U = 50$ mV, $T = 5, 6$ K). Von (a) nach (b) erfolgt eine Manipulation mit $R_t = 1 \cdot 10^8 \Omega$ und von (b) nach (c) eine Manipulation mit $R_t = 2 \cdot 10^7 \Omega$ jeweils entlang des Pfeils in (a) und (b). A und B bezeichnen hier jeweils ein CO-Molekül und C bezeichnet ein in die Ag(100)-Oberfläche einlegiertes Cu-Atom. (c) Höhenprofil eines auf einem einlegiertem Cu-Atom gebundenen CO-Monomers (\bullet), eines auf einem Ag-Atom gebundenen CO-Monomers (\bullet) sowie eines in die Ag(100)-Oberfläche einlegierten Cu-Atoms (\bullet) entlang der Markierungslinien in (b) und (c). Durchgezogene Linien zeigen Kurvenanpassung der Funktion $z = z_0 \exp(-x^2/2\sigma_0^2)$ mit --- $z_0 = (-24, 7 \pm 0, 1)$ pm, $\sigma_0 = (0, 21 \pm 0, 01)$ nm --- $z_0 = (-22, 0 \pm 0, 2)$ pm, $\sigma_0 = (0, 21 \pm 0, 01)$ nm sowie --- $z_0 = (-5, 8 \pm 0, 1)$ pm, $\sigma_0 = (0, 24 \pm 0, 01)$ nm.

bildung 4.9d). Damit kann auch die Vertiefung B als CO-Molekül identifiziert werden. An der ursprünglichen Position des CO-Moleküls B befindet sich eine weitere, deutlich schwächere Vertiefung im STM-Bild (C in Abbildung 4.9c). Kurvenanpassung einer Gauß-Funktion liefert hier eine Breite $\sigma_0 = (0,24 \pm 0,01)$ nm und eine Tiefe $z_0 = (-5,8 \pm 0,1)$ pm. Diese scheinbare Vertiefung entspricht einem in die Ag(100)-Oberfläche einlegierten Cu-Atom [32]. Die untersuchte CO-Struktur ist also ein CO-Dimer, dessen CO-Moleküle jeweils auf einem Ag-Atom und einem Cu-Atom der Legierungsoberfläche gebunden sind. Der kleinere Tunnelwiderstand, der zur Manipulation des auf einem Cu-Atom gebundenen CO-Moleküls notwendig ist, zeigt hierbei, dass die Bindung des CO-Moleküls zum einlegierten Cu-Atom stärker ist, als die zu einem Ag-Atom der Ag(100)-Oberfläche. Solche Unterschiede in der Bindungsstärke der CO-Moleküle sind auch auf anderen Legierungsoberflächen wie z.B. Ag/Pd(111) [146] bekannt.

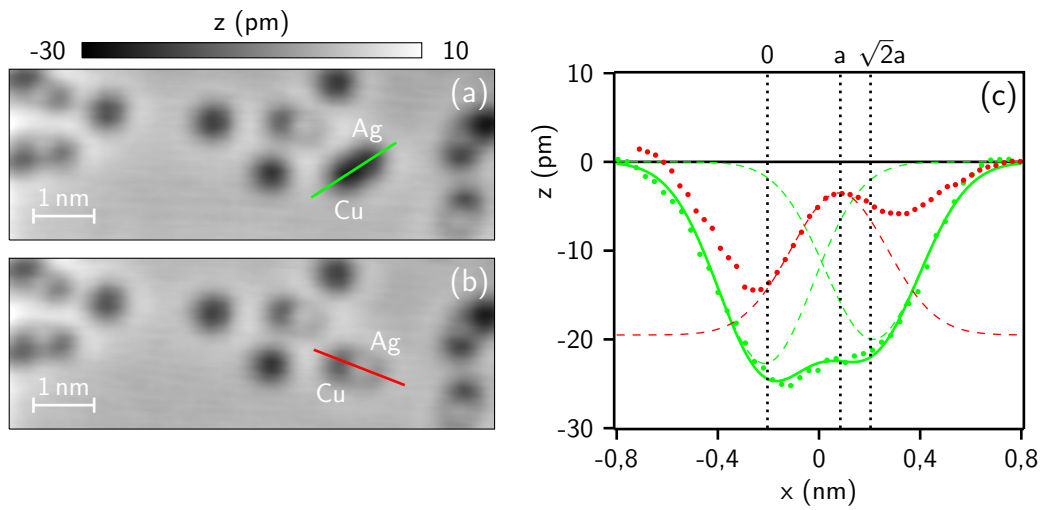


Abbildung 4.10.: Vergleich zwischen zwei CO-Dimeren auf der Cu/Ag(100) Oberflächenlegierung: (a,b) Zwei aufeinanderfolgende Bilder aus einer Bildserie mit $\Delta t = 285$ s ($I = 20$ pA, $U = 50$ mV, $T = 16,0$ K). Cu und Ag bezeichnen hierbei die Atome, auf denen jeweils eines der CO-Moleküle des Dimers gebunden ist. (c) Höhenprofil eines einseitig auf ein Cu-Atom gebundenen CO-Dimers mit $\Delta s = \sqrt{2}a$ (●) und desselben CO-Dimers nach der Zeit $\Delta t = 285$ s mit $\Delta s = 1a$ (●) entlang der Markierungslinien in (a) und (b). Durchgezogene bzw. gestrichelte Linien zeigen Kurvenanpassung der Funktionen $z = z_0 \exp(-(x - x_0)^2/2\sigma_0^2) + z_1 \exp(-(x - x_1)^2/2\sigma_1^2)$ mit $z_0 = (-22,7 \pm 0,4)$ pm, $z_1 = (-20,0 \pm 0,4)$ pm, $-x_0 = x_1 = (0,21 \pm 0,01)$ nm und $\sigma_0 = \sigma_1 = (0,19 \pm 0,01)$ nm sowie $z = z_0 \exp(-(x - x_0)^2/2\sigma_0^2) + y_0$ mit $z_0 = (16 \pm 2)$ pm, $x_0 = (0,08 \pm 0,01)$ nm, $\sigma_0 = (0,19 \pm 0,02)$ nm und $y_0 = (-19 \pm 2)$ pm.

Zur genaueren Untersuchung der Geometrie des Dimers werden nun unterschiedliche, während der CO-Diffusion auftretende, Dimerkonfigurationen analysiert. Abbildung 4.10 zeigt zwei auf-

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

einanderfolgende Bilder einer Bildserie der Cu/Ag(100)-Oberfläche bei einer Temperatur $T = 16$ K. Im ersten Bild ist ein CO-Dimer zu sehen, der in seiner Erscheinung einem $\sqrt{2}a$ -Dimer auf der reinen Ag(100)-Oberfläche entspricht (Abbildung 4.10a). Kurvenanpassung der Superposition zweier Gauß-Funktionen $z = z_0 \exp(-(x - x_0)^2/2\sigma_0^2) + z_1 \exp(-(x - x_1)^2/2\sigma_1^2)$ an das Höhenprofil dieses Dimers ergibt $z_0 = (-22,7 \pm 0,4)$ pm, $z_1 = (-20,0 \pm 0,4)$ pm, $-x_0 = x_1 = (0,21 \pm 0,01)$ nm und $\sigma_0 = \sigma_1 = (0,19 \pm 0,01)$ nm (siehe Abbildung 4.10c). Der Abstand $\Delta s = x_1 - x_0 = (0,42 \pm 0,02)$ nm der beiden Minima dieser Funktion entspricht damit dem $\sqrt{2}a$ -Abstand der Ag(100)-Oberfläche. Im Gegensatz zum $\sqrt{2}a$ -Dimer auf der reinen Oberfläche ist hier aber ein Minimum um ca. 3 pm tiefer als das andere Minimum. Das dem tieferen Minimum entsprechende CO-Molekül ist also auf einem in die Ag(100)-Oberfläche einlegierten Cu-Atom gebunden. Im Folgenden werden solche einseitig auf Cu-Atomen adsorbierte CO-Dimere als asymmetrische Dimere bezeichnet. Im nächsten Bild der Bildserie (Abbildung 4.10b) hat das CO-Dimer sein Erscheinungsbild geändert. Nun wird das Dimer als Kombination aus einer Erhöhung und einer Vertiefung abgebildet und auch seine Längsachse ist im Vergleich zum vorherigen Bild gedreht. Ein Höhenprofil dieser neuen Dimerkonfiguration ist in Abbildung 4.10c dargestellt. Dabei ist dieses neue Höhenprofil so gewählt, dass es das Höhenprofil des asymmetrischen $\sqrt{2}a$ -Dimers aus Abbildung 4.10a über dem Mittelpunkt des auf einem Cu-Atom gebundenen CO-Moleküls schneidet. Kurvenanpassung einer Gauß-Funktion an die Erhöhung der neuen Dimerkonfiguration ergibt so einen Abstand $\Delta s = (0,29 \pm 0,02)$ nm zwischen dem Mittelpunkt der Erhöhung und dem als Fixpunkt verwendeten auf Kupfer gebundenem CO-Molekül des Dimers. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die neue Anordnung des Dimers ein asymmetrisches $1a$ -Dimer ist, das mit einem CO-Molekül auf ein einlegiertes Cu-Atom gebunden ist. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, zeigt die Kontrastinversion gegenüber dem $\sqrt{2}a$ -Dimer analog zu CO auf Cu(111) eine Verkippung der CO-Moleküle des $1a$ -Dimers an. Diese Kontrastinversion erfolgt, da im gekippten Molekül ein weiterer Tunnelkanal über das $2\pi^*$ -Orbital geöffnet wird, der konstruktiv mit dem Tunnelkanal über das Vakuum interferiert [139]. Das asymmetrische Erscheinungsbild des $1a$ -Dimers ist hier ein Hinweis darauf, dass das auf dem Ag-Atom adsorbierte CO-Molekül stärker verkippert als das stärker gebundene CO-Molekül auf dem Cu-Atom. In der Gasphase führt eine ähnliche Konfiguration zur Verschiebung des Potenzialminimums zu kürzeren Abständen. Die Wechselwirkung zwischen den beiden CO-Molekülen wird so erst unter einem Abstand von ~ 320 pm repulsiv [131]. In Abschnitt 4.1 wurde ein einfaches Bild der CO-Metall-Bindung vorgestellt, das die Bindung nur über das HOMO und LUMO des CO-Moleküls beschreibt. Die stärkere Bindung eines CO-Moleküls zu einem Cu-Atom führt in diesem Bild auch zu einer größeren Ladungsverschiebung vom 5σ -Orbital des CO-Moleküls in das Metall und damit auch zu einer größeren Ladungsverschiebung zurück in das $2\pi^*$ Orbital. Diese erhöhte Ladungsverschiebung könnte im Fall des asymmetrischen $1a$ -Dimers dafür verantwortlich sein, dass das Wechselwirkungspotenzial der CO-Moleküle in einer Weise modifiziert wird, die im Gegensatz zur reinen Ag(100)-Oberfläche die Bildung des $1a$ -Dimers ermöglicht.

Die im Zuge der CO-Diffusion auftretenden $1a$ - und $\sqrt{2}a$ -Konfigurationen des asymmetrischen CO-Dimers sind zusammen mit einem Kugelmodell in Abbildung 4.11 dargestellt. In dieser Abbildung sind den STM-Bildern die Positionen der Ontop-Plätze der Cu/Ag(100)-Oberfläche überlagert. Hierbei sind die gezeigten Bilder nur Ausschnitte einer größeren Aufnahme und das überlagerte Gitter ist auf die Positionen von adsorbierten CO-Monomeren angepasst worden,

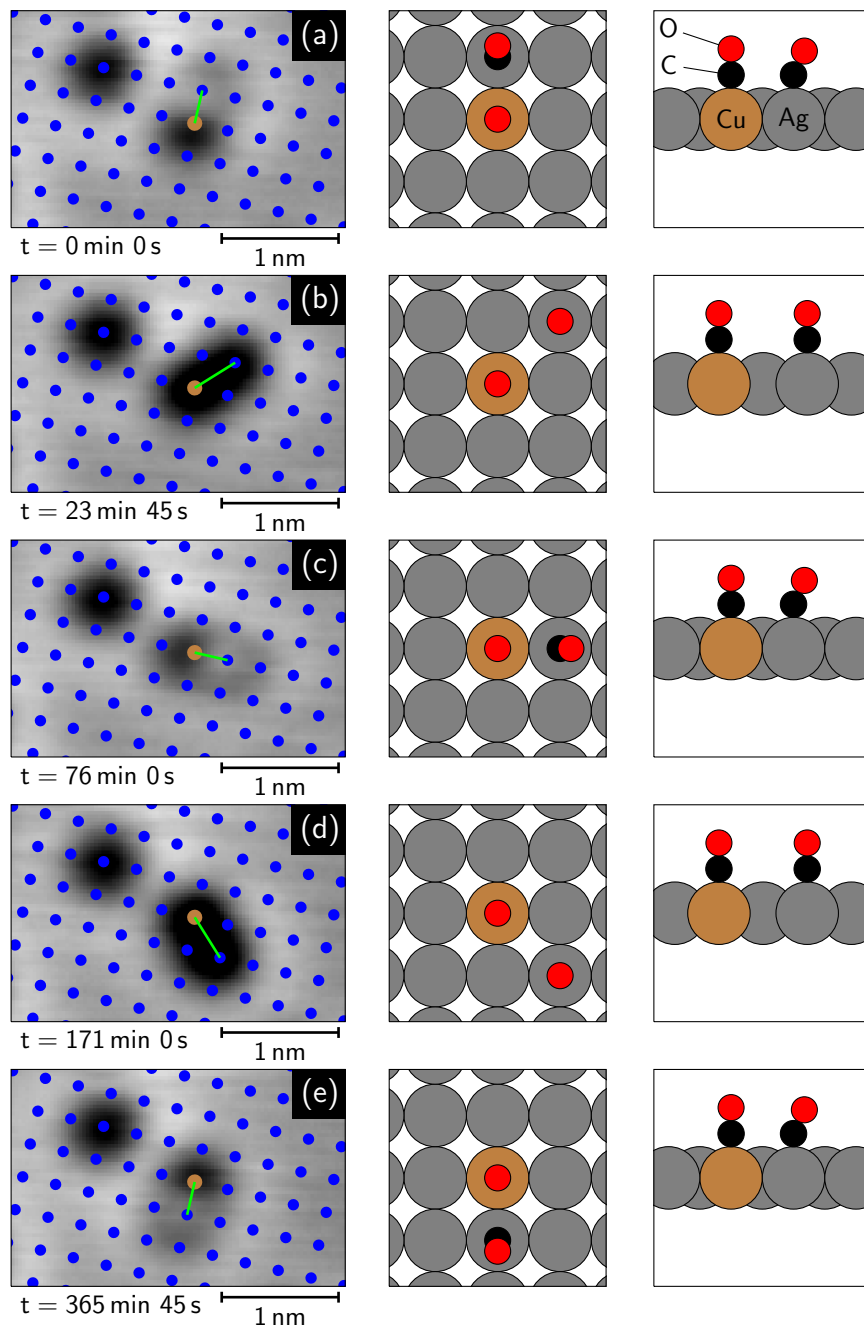


Abbildung 4.11.: Asymmetrisches CO-Dimer auf Cu/Ag(100): (a-e) STM-Bilder einer Bildserie (80 Bilder, $\Delta t = 285$ s) nach jeweils angegebener Zeit t ($I = 20$ pA, $U = 50$ mV, $T = 16,0$ K). Hierbei nimmt das Dimer in (a,c,e) eine $1a$ -Konfiguration und in (b,d) eine $\sqrt{2}a$ -Konfiguration ein. In den STM-Bildern sind die Positionen (●) der Ontop-Plätze der Oberfläche angegeben. Die Positionen (●) der in die Oberfläche einlegierten Cu-Atome sind gesondert dargestellt. Neben den STM-Bildern ist jeweils ein Kugelmodell der entsprechenden Dimerkonfiguration in Aufsicht und Seitenansicht gezeigt.

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

die in den gezeigten Ausschnitten nicht sichtbar sind. Durch ihre unterschiedlichen scheinbaren Höhen können auf Cu-Atomen gebundene Monomere von auf Ag-Atomen gebundenen Monomeren unterschieden werden. Aufgrund der weiter oben beschriebenen Manipulationsexperimente ist bekannt, dass die CO-Monomere auf den Ontop-Plätzen der Cu-Atome adsorbieren. Die Überlagerung des Oberflächengitters zeigt nun, dass die CO-Monomere in den unlegierten Bereichen der Cu/Ag(100)-Oberfläche ebenfalls auf den Ontop-Plätzen adsorbieren. Da davon auszugehen ist, dass die ca. 2% einlegierten Cu-Atome die Oberfläche nur lokal verändern, sollte dieses Ergebnis auch für eine reine Ag(100)-Oberfläche Bestand haben. Nach gründlicher Literaturrecherche ist dies die erste direkte experimentelle Bestimmung des Adsorptionsplatzes einzelner CO-Moleküle auf einer Silberoberfläche.

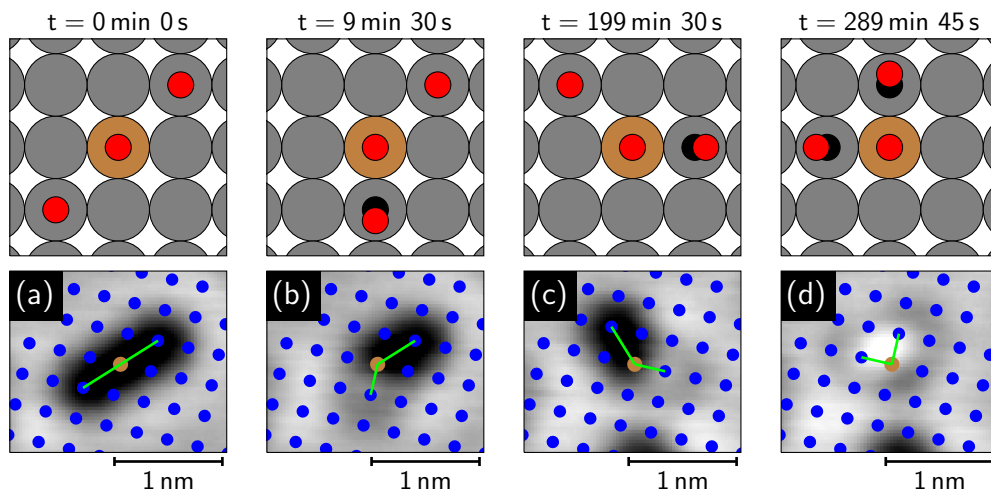


Abbildung 4.12.: CO-Trimer auf Cu/Ag(100): (a-d) STM-Bilder einer Bildserie (60 Bilder, $\Delta t = 285$ s) nach jeweils angegebener Zeit t ($I = 20$ pA, $U = 50$ mV, $T = 16,0$ K). Das mittlere CO-Molekül des Trimers ist auf einem Cu-Atom adsorbiert. In den STM-Bildern sind die Positionen (●) der Ontop-Plätze der Oberfläche angegeben. Die Positionen (●) der in die Oberfläche einlegierten Cu-Atome sind gesondert dargestellt. Über den STM-Bildern ist jeweils ein Kugelmodell der entsprechenden Trimerkonfiguration in Aufsicht gezeigt. Die Farben des Modells sind hierbei wie in Abbildung 4.11 gewählt.

In Abbildung 4.12 sind verschiedene Konfigurationen eines CO-Trimers gezeigt, dessen mittleres CO-Molekül auf einem Cu-Atom adsorbiert ist. Dieses Trimer erscheint in Übereinstimmung mit den vorangegangenen Überlegungen je nach Konfiguration als Kombination von Vertiefungen und Erhöhungen. Damit entspricht das Trimer im Prinzip dem für einen CO-Trimer auf Cu(111) vorhergesagten Erscheinungsbild (siehe Abbildung 4.2b und 4.2c). Im Gegensatz zur Cu(111)-Oberfläche ist die durch das Verkippen der CO-Moleküle im $1a$ -Abstand hervorgerufene Kontrastinversion nicht symmetrisch. Dies deutet wiederum daraufhin, dass das auf einem Cu-Atom adsorbierte mittlere CO-Molekül weniger stark verkippt als die auf Ag-Atomen gebundenen äußeren CO-Moleküle.

4.4. Adsorption auf Cu(111)

Kupfer ist ein fcc-Kristall mit Gitterkonstante $l_{\text{Cu}} = 361,5 \text{ pm}$ [142]. Die hexagonale (111)-Oberfläche besitzt eine Gitterkonstante $a_{\text{Cu}} = l_{\text{Cu}}/\sqrt{2} = 255,6 \text{ pm}$ und eine Stufenhöhe $l_{\text{Cu}}/\sqrt{3} = 208,7 \text{ pm}$. Für die STM-Messungen wird ein vorpolierter Kristall eingesetzt, der durch wiederholte Zyklen von Ionenstrahlätzen mit Neonionen bei einem Neonpartialdruck $p_{\text{Ne}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und Aufheizen bis kurz unter die Schmelztemperatur gereinigt wird [143, 144]. In Tabelle 4.2 sind die typischen Präparationsschritte solch eines Reinigungszyklus zusammengefasst. Abbildung 4.13a zeigt Stufenkanten der Cu(111)-Oberfläche nach durchgeführter Reinigung und Abbildung 4.13b ein STM-Bild derselben Oberfläche in atomarer Auflösung.

Die projizierte elektronische Bandstruktur hat entlang der Richtung $\Gamma - L$ des reziproken Gitters eine Bandlücke, in der sich ein Schockley-artiger Oberflächenzustand ausbildet (siehe Abschnitt 2.1.1). Dieser Oberflächenzustand wird durch einen Energieabstand $\epsilon_F = (440 \pm 10) \text{ meV}$ zwischen Fermienergie und Unterkante des Oberflächenzustandes sowie einer effektiven Elektronenmasse $m_e^* = (0,38 \pm 0,02)m_e$ charakterisiert [147]. Damit ergibt sich der Fermiwellenvektor $k_F = \sqrt{2m_e^*\epsilon_F}/\hbar = 2,1 \text{ nm}^{-1}$ und die Fermiwellenlänge $\lambda_F = 2\pi/k_F = 3,0 \text{ nm}$. Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, existiert eine über den Oberflächenzustand vermittelte langreichweitige Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen.

Präparationsschritt	Parameter	T (K)	t (min)
Ne ⁺ -Ionenstrahlätzen	$p_{\text{Ne}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$	293	45
	$U_{\text{Ne}} = 1,3 \text{ kV}$		
	$I_{\text{Ne}} = 5,0 \mu\text{A}$		
Heizen	$P_{\text{Heat}} \approx 22 \text{ W}$	923	8

Tabelle 4.2.: Typischer Präparationszyklus zur Reinigung der Cu(111)-Oberfläche im UHV. Neben der Oberflächentemperatur T und der Zeitdauer t eines Präparationsschritts sind für das Ionenstrahlätzen der Neonpartialdruck p_{Ne} , die Beschleunigungsspannung U_{Ne} und der Ionenstrom I_{Ne} sowie für das Heizen der Oberfläche die Heizleistung P_{Heat} angegeben.

Abbildung 4.14a zeigt die Cu(111)-Oberfläche mit einer CO-Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, werden die CO-Moleküle mit dem STM als Vertiefung abgebildet. Kurvenanpassung einer Gauß-Funktion $z = z_0 \exp(-(x - x_0)^2/2\sigma_0^2)$ an das Höhenprofil eines CO-Moleküls ergibt hier eine Tiefe $z_0 = (-28,8 \pm 0,2) \text{ pm}$ und eine Breite $\sigma_0 = (0,23 \pm 0,01) \text{ nm}$ (siehe Abbildung 4.14c). Bei einer höheren CO-Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,05 \text{ ML}$ fällt auf, dass im STM-Bild CO-Moleküle in Bereichen einer hohen lokalen Bedeckung scheinbar einen geringeren Durchmesser haben als freistehende CO-Moleküle (siehe Abbildung 4.14b). Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Oberflächen besitzt Cu(111) einen Oberflächenzustand. Die Elektronen des Oberflächenzustandes werden an den adsorbierten CO-Molekülen gestreut und

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

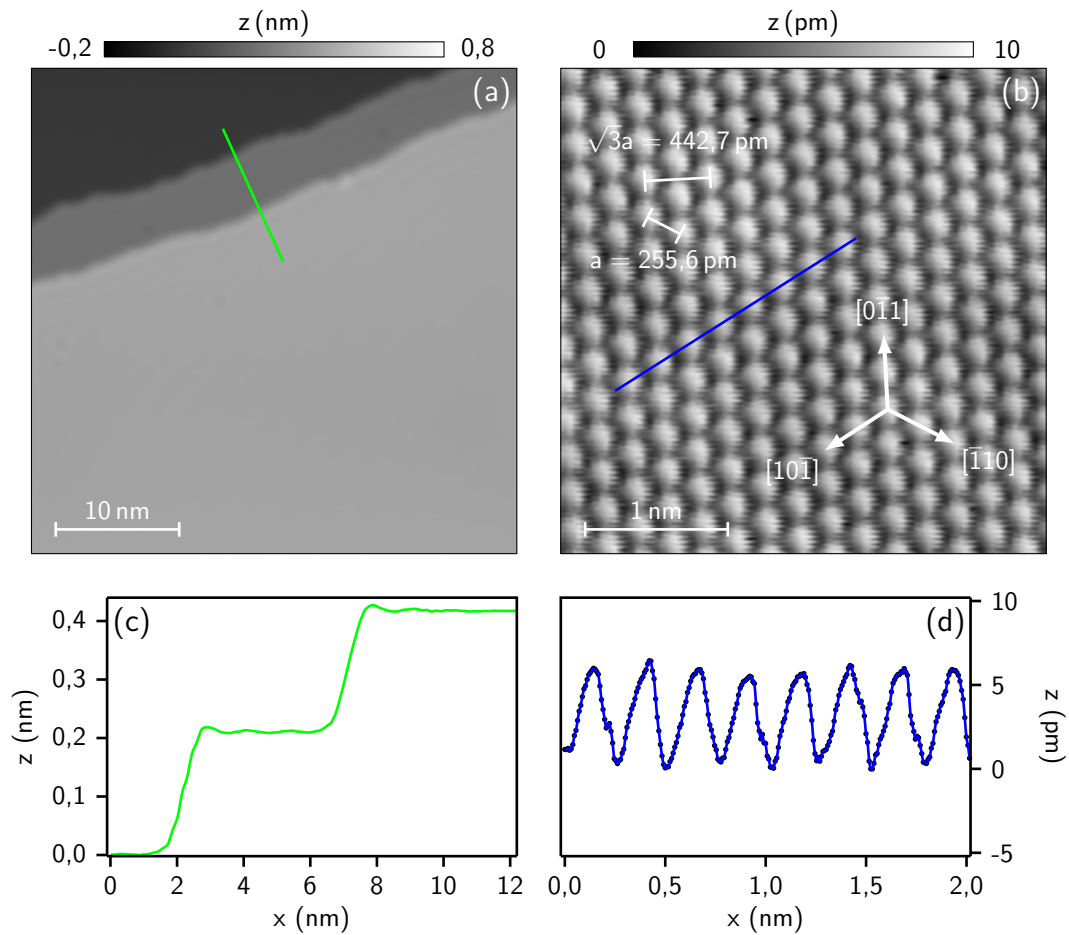


Abbildung 4.13.: STM-Bild der Cu(111)-Oberfläche nach durchgeführten Reinigungszyklen (a) mit Stufenkanten ($I = 43 \text{ pA}$, $U = 228 \text{ mV}$, $T = 5,6 \text{ K}$) und (b) in atomarer Auflösung ($I = 190 \text{ pA}$, $U = 104 \text{ mV}$, $T = 5,6 \text{ K}$). (c,d) Höhenprofile wie in (a) und (b) gekennzeichnet. Die weißen Pfeile in (b) zeigen ausgewählte Kristallrichtungen an.

bilden stehende Wellen aus, die die lokale elektronische Zustandsdichte verändern. Die im STM gemessene scheinbare Höhe spiegelt die lokale elektronische Zustandsdichte wider und wird daher auch modifiziert. In Bereichen mit vielen adsorbierten CO-Molekülen werden dadurch die gemessenen scheinbaren Höhen angehoben und ein entsprechendes CO-Molekül erscheint auf der gewählten Farbskala des STM-Bildes heller. Dadurch wird es bei der Betrachtung des STM-Bildes als kleiner wahrgenommen. Dieser Effekt ist in Abbildung 4.14d an den Höhenprofilen zweier CO-Moleküle aus Bereichen unterschiedlicher lokaler Adsorbatdichte demonstriert. Die jeweiligen Profile sind bis auf eine Höhenverschiebung identisch. Wie in Abschnitt 6.3 noch gezeigt wird, ist eine Dimerbildung auf Cu(111) unterdrückt, da die hier vorhandene substratvermittelte Wechselwirkung im Bereich der attraktiven kurzreichweitigen Wechselwirkung der CO-Moleküle repulsiv ist.

4. CO-Adsorption auf metallischen Oberflächen

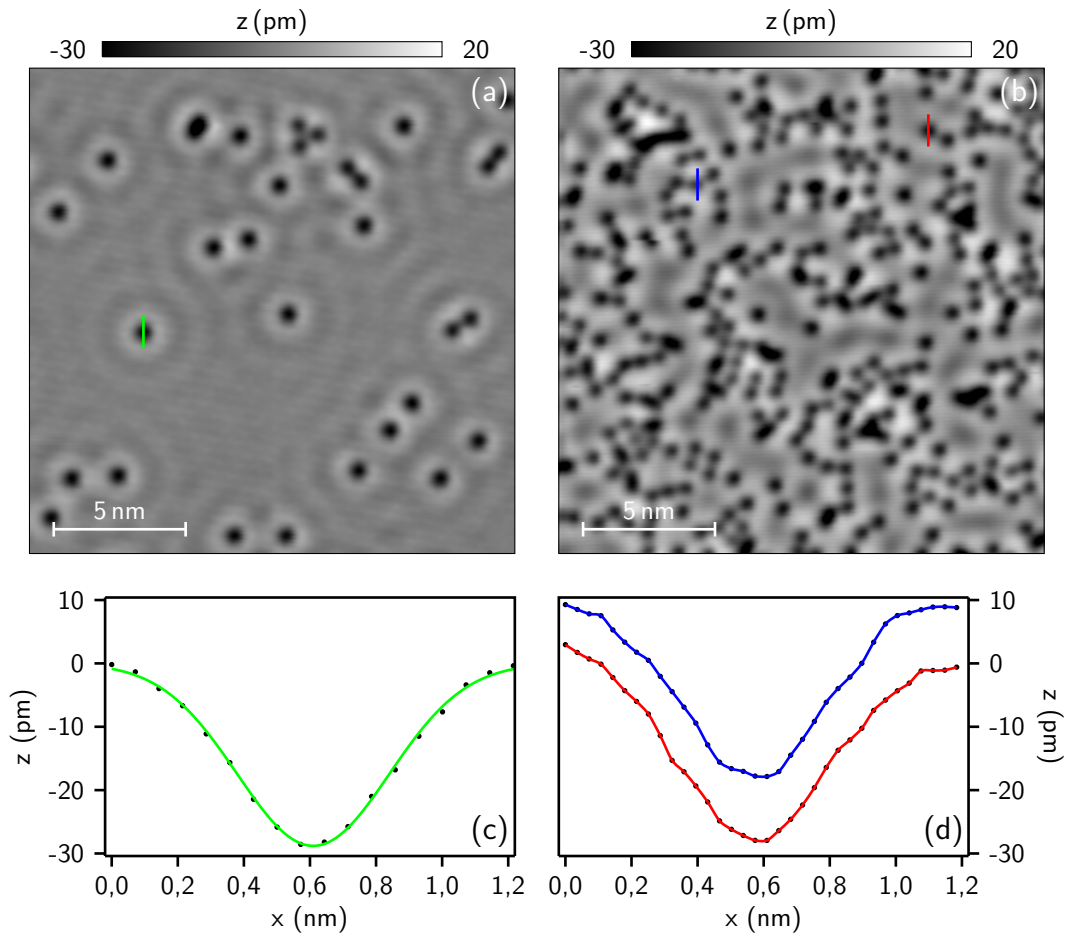


Abbildung 4.14.: CO-Moleküle auf einer Cu(111)-Oberfläche bei einer CO-Bedeckung von (a) $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$ ($I = 44 \text{ pA}$, $U = 200 \text{ mV}$, $T = 32,5 \text{ K}$) und (b) $\rho_{\text{CO}} = 0,05 \text{ ML}$ ($I = 44 \text{ pA}$, $U = 200 \text{ mV}$, $T = 31,8 \text{ K}$). (c,d) Höhenprofile einzelner CO-Moleküle entlang der in (a,b) farbig markierten Strecken. Die durchgezogene Linie in (c) zeigt die Kurvenanpassung der Funktion $z = z_0 \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma_0^2}\right)$ mit $z_0 = (-28,8 \pm 0,2) \text{ pm}$, $x_0 = (0,61 \pm 0,01) \text{ nm}$ und $\sigma_0 = (0,23 \pm 0,01) \text{ nm}$.

5. Elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche

In der heterogenen Katalyse spielt die Struktur der Katalysatoroberfläche auf der Nanoskala eine entscheidende Rolle. Oft befinden sich gerade auf Nanoclustern des Katalysatormaterials die aktiven Zonen, an denen der Katalyseprozess abläuft. So konnten mithilfe von STM-Untersuchungen Molybdän-Schwefel-Nanocluster mit eingelagerten Cobalt- oder Nickelatomen als reaktive Bereiche für die katalytische Hydrodesulfurierungsreaktion zur Entschwefelung von Mineralölprodukten identifiziert werden [26, 27, 28]. Eindimensionale elektronische Zustände, die sich entlang der mit Cobalt- oder Nickelatomen besetzten Kanten der Nanocluster ausbilden, scheinen die erhöhte Reaktivität zu verursachen. Nicht immer können, wie in diesem Beispiel, die entsprechenden Nanocluster zur Strukturanalyse mit dem STM atomar aufgelöst werden [31]. In diesem Kapitel wird exemplarisch an Cu- und Cu/Ag-Adatominseln auf Ag(100) ein neuartiges Verfahren vorgestellt, das auch in solchen Fällen eine Bestimmung der Geometrie und unter Umständen auch der chemischen Zusammensetzung von Nanostrukturen zulässt. Dies ist besonders für STM-Untersuchungen katalytischer Reaktionen von Interesse, die nicht unter Idealbedingungen im Ultrahochvakuum stattfinden [106, 148].

5.1. Ortsaufgelöste dz/dU -Kartierungen von Cu- und Cu/Ag-Adatominseln

Wie im Abschnitt 4.3 ausgeführt, existieren auf der Cu/Ag(100)-Oberfläche zwei Sorten von Adatominseln. DFT-Rechnungen und dynamische STM-Messungen der Inselfusion lassen die indirekte Schlussfolgerung zu, dass Inseln kleiner als 5 nm^2 aus Kupfer und Inseln größer als 7 nm^2 aus einer Kupfer-Silber-Legierung bestehen [32]. Zur späteren Untersuchung der CO-Diffusion auf dieser Oberfläche ist eine genaue Kenntnis der Oberflächenzusammensetzung notwendig. Da Energieverschiebungen der Bildladungszustände Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und physikalische Struktur von Metalloberflächen zulassen (siehe Abschnitt 2.1.2), werden die Oberflächenlegierung und ihre Adatominseln mit räumlich aufgelöster dz/dU - und dI/dU -Spektroskopie vermessen (siehe Abschnitt 3.2).

Abbildung 5.1a zeigt ein STM-Bild der Cu/Ag(100)-Oberfläche mit zwei Adatominseln unterschiedlicher Fläche. Nach der oben genannten Einteilung ist die kleinere Adatominsel eine reine Kupferinsel während die größere Adatominsel aus einer Kupfer-Silber-Legierung besteht. Aus einer Bildserie von 100 STM-Bildern ($\Delta U = 50 \text{ mV}$) wird das $dz/dU(x, y, U)$ -Skalarfeld an der Position der beiden Adatominseln durch numerisches Differenzieren extrahiert. Eine dreidimensionale Visualisierung dieses Skalarfelds ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Abbildung 5.1b zeigt

5. Elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche

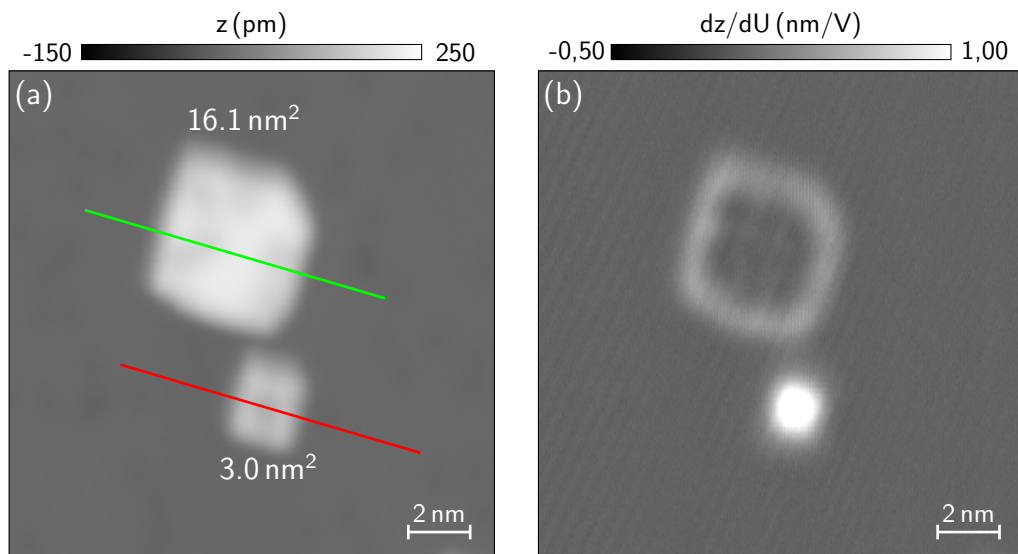


Abbildung 5.1.: (a) STM-Bild einer Cu-Insel ($3,0 \text{ nm}^2$) und einer Cu/Ag-Insel ($16,1 \text{ nm}^2$) auf der Cu/Ag(100)-Oberfläche ($I = 44 \text{ pA}$, $U = 0,2 \text{ V}$, $T = 5,6 \text{ K}$). Die farbigen Linien zeigen die Positionen der Schnitte durch das $dz/dU(x, y, U)$ -Skalarfeld in Abbildung 5.3. (b) Räumlich aufgelöste Intensität des dz/dU -Signals bei $6,1 \text{ V}$ Tunnelspannung über den Adatominseln aus (a) ($I = 44 \text{ pA}$, $U = 6,1 \text{ V}$, $T = 5,6 \text{ K}$).

5.1. Ortsaufgelöste dz/dU -Kartierungen von Cu- und Cu/Ag-Adatominseln

einen Schnitt durch das $dz/dU(x, y, U)$ -Skalarfeld parallel zur $(x, y, U = 6,1 \text{ V})$ -Ebene. Die Intensität des dz/dU -Signals variiert deutlich zwischen den Positionen der beiden Adatominseln. Auf der kleinen Insel wird eine hohe Intensität gemessen, während bei der großen Insel nur der Rand ein schwaches Signal zeigt. Diese Intensitätsverteilung alterniert mit steigender Tunnelspannung.

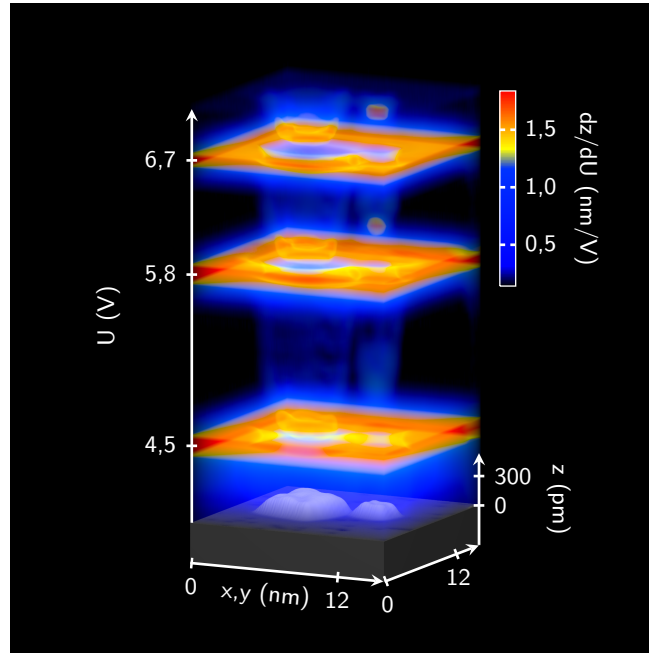


Abbildung 5.2.: Dreidimensionale Visualisierung des $dz/dU(x, y, U)$ -Skalarfelds an der Position der Adatominseln aus Abbildung 5.1.

Eine genauere Betrachtung der Spannungsabhängigkeit zeigt den Grund für die unterschiedlichen Intensitäten des dz/dU -Signals. In Abbildung 5.3 sind zwei Schnitte durch das $dz/dU(x, y, U)$ -Skalarfeld aus Abbildung 5.2 senkrecht zur $(x, y, 0)$ -Ebene jeweils entlang der Mittellinie der kleinen und großen Adatominsel dargestellt. In beiden Schnitten sind die ersten drei feldverschobenen Bildladungszustände der Oberfläche deutlich bei $U_1 \approx 4,5 \text{ V}$, $U_2 \approx 5,8 \text{ V}$ und $U_3 \approx 6,7 \text{ V}$ zu erkennen. Auf der großen Adatominsel ist nur eine leichte Energieerhöhung der feldverschobenen Bildladungszustände auszumachen ($\Delta U \approx 0,05 \text{ V}$). Auf der kleinen Adatominsel ist die Verschiebung jedoch sehr viel größer ($\Delta U \approx 0,3 \text{ V}$). Auch die Breite der feldverschobenen Bildladungszustände ist zwischen beiden Inseln unterschiedlich. Im Verhältnis zur Oberfläche ändert sich z.B. die Breite der zweiten gemessenen Resonanz auf der großen Adatominsel nicht. Auf der kleinen Adatominsel ist der entsprechende Wert jedoch mindestens auf die Hälfte des Oberflächenwertes verringert. Dabei können wegen der niedrigen Spannungsauflösung $\Delta U = 50 \text{ mV}$ die Resonanzbreiten hier nur abgeschätzt werden. Im Rahmen dieser Betrachtungen lässt sich auch die räumliche Verteilung der dz/dU -Intensität in Abbildung 5.1b erklären. Eine Tunnel-

5. Elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche

spannung von 6,1 V entspricht der energetischen Position des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes auf der kleinen Adatominsel. Daher wird dort eine hohe Intensität gemessen. Bei der gleichen Tunnelspannung existiert kein feldverschobener Bildladungszustand auf der großen Adatominsel und dort wird folglich eine geringe Intensität des dz/dU -Signals bestimmt. Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, kann für das dz/dU -Signal die Beeinflussung durch die aktivierte z -Regelschleife nicht mit vertretbarem Aufwand korrigiert werden. Daher ist unter Verwendung dieser Daten keine weitere quantitative Analyse möglich.

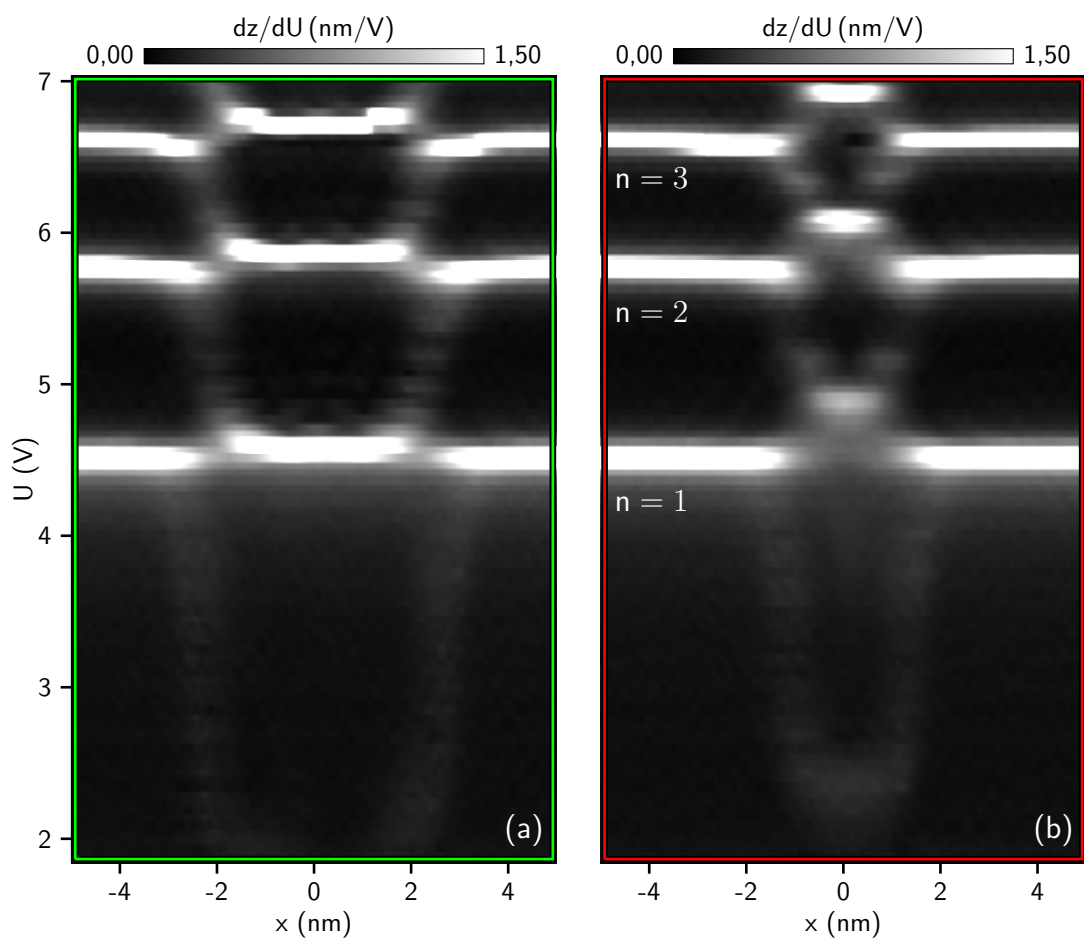


Abbildung 5.3.: Schnitte durch das $dz/dU(x, y, U)$ -Skalarfeld aus Abbildung 5.2 senkrecht zur $(x, y, 0)$ -Ebene entlang der Mittellinie (a) einer Cu/Ag-Insel (— in Abbildung 5.1) und (b) einer Cu-Insel (— in Abbildung 5.1).

5.2. Ortsaufgelöste dI/dU -Spektroskopie von Cu- und Cu/Ag-Adatominseln

Zur Durchführung einer quantitativen Untersuchung der Energieverschiebungen der Bildladungszustände durch die Adatominseln wird nun der zweite feldverschobene Bildladungszustand mittels dI/dU -Spektroskopie untersucht. Hierzu wird jeweils eine Serie von Spektren entlang der Mittellinie der zu untersuchenden Adatominsel aufgenommen. Spektren, die Anzeichen einer Veränderung der Messspitze aufweisen oder ein zu niedriges Signal-Rausch-Verhältnis besitzen, werden von dieser Analyse ausgeschlossen. Insgesamt werden 510 Spektren über 23 Adatominseln mit verschiedener Fläche ausgewertet.

Der Analyseprozess soll nun exemplarisch am Beispiel zweier Adatominseln unterschiedlicher Größe veranschaulicht werden (Abbildung 5.4a). Entlang der farbigen Linie in Abbildung 5.4a werden normierte dI/dU -Spektren aufgenommen. Diese Spektren sind in Abbildung 5.4b dargestellt. An die normierten dI/dU -Spektren werden Lorentzfunktionen [149]

$$f(U) = \frac{\gamma}{1 + \left(\frac{U-E/e}{\sigma/e}\right)^2} \quad (5.1)$$

mit Energiemaximum E , Linienbreite σ und Amplitude γ angepasst. Abbildung 5.4c zeigt ein Beispiel einer solchen Kurvenanpassung. Da das Tunnelmikroskop bei den verwendeten hohen Tunnelspannungen im Feldemissionsregime arbeitet, ist seine laterale Auflösung gegenüber Messungen bei typischerweise geringeren Tunnelspannungen eingeschränkt. Aus diesem Grund wird in den gemessenen dI/dU -Spektren bis zu einer gewissen Position auf den Adatominseln noch eine Signatur der feldverschobenen Bildladungszustände der Oberfläche gefunden. In diesem Fall wird zur Kurvenanpassung eine Superposition aus zwei Lorentzfunktionen verwendet, um die Bildladungszustände von Insel und Oberfläche trennen zu können. Weiterhin wird aus der Linienbreite σ die Lebensdauer $\tau = \hbar/\sqrt{\sigma^2 - (3,5k_B T)^2}$ [150, 149] bestimmt.

Jetzt wird die Verschiebung der Energiemaxima $\Delta E_{\text{measured}} = E_{\text{measured}} - \bar{E}_{\text{terrace}}$ des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes gegenüber dem Mittelwert der Energiemaxima auf der Oberfläche \bar{E}_{terrace} über dem Höhenprofil der Adatominseln aufgetragen (Abbildung 5.5). Die gleiche Darstellung wird auch für die relative Lebensdauer $\tau'_{\text{measured}} = \tau_{\text{measured}}/\bar{\tau}_{\text{terrace}}$ des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes im Verhältnis zur mittleren Lebensdauer auf der Oberfläche $\bar{\tau}_{\text{terrace}}$ angewandt (Abbildung 5.6). Wie schon in der dz/dU -Messung sichtbar, ist die Energieverschiebung E_{measured} in der Mitte der kleinen Inseln sehr viel höher als in der Mitte der großen Insel. Am Inselrand ergeben sich Veränderungen der Energie und der relativen Lebensdauer, die vor allem auf zwei Effekten beruhen: Erstens werden an den Inselrändern durch den Smoluchowski-Effekt Dipole induziert, die eine zusätzliche Energieverschiebung der Bildladungszustände verursachen. Zweitens ist der Tunnelkontakt am Inselrand asymmetrisch. Dies führt zu zusätzlichen Veränderungen des lokalen Feldes und somit zu zusätzlichen energetischen Verschiebungen der Bildladungszustände. Beide Effekte verursachen außerdem eine Verschiebung der relativen Lebensdauer.

5. Elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche

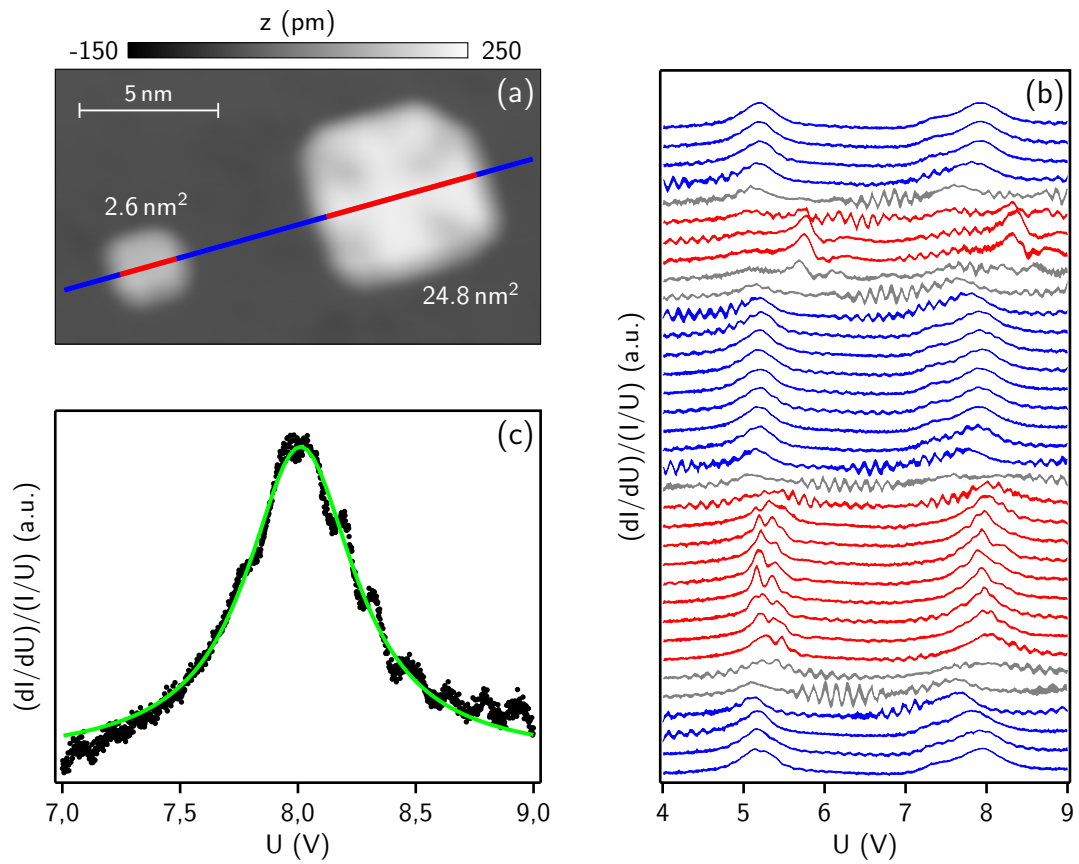


Abbildung 5.4.: Normierte differentielle Leitfähigkeit $(dI/dU)(I/U)$ auf Adatominseln unterschiedlicher Fläche. (a) STM-Bild einer Cu-Insel ($2,6 \text{ nm}^2$) und einer Cu/Ag-Insel ($24,8 \text{ nm}^2$) auf der Cu/Ag(100)-Oberfläche ($I = 44 \text{ pA}$, $U = 200 \text{ mV}$, $T = 5,6 \text{ K}$) (b) $(dI/dU)(I/U)$ -Spektren entlang der farbigen Linie in (a). Hierbei werden — Spektren über der Oberfläche, — Spektren über den Adatominseln und — nicht auswertbare Spektren farblich unterschieden. (c) Beispiel einer Kurvenanpassung nach Gleichung 5.1 an ein $(dI/dU)(I/U)$ -Spektrum des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes über der Cu/Ag-Insel aus (a).

5.2. Ortsaufgelöste dI/dU -Spektroskopie von Cu- und Cu/Ag-Adatominseln

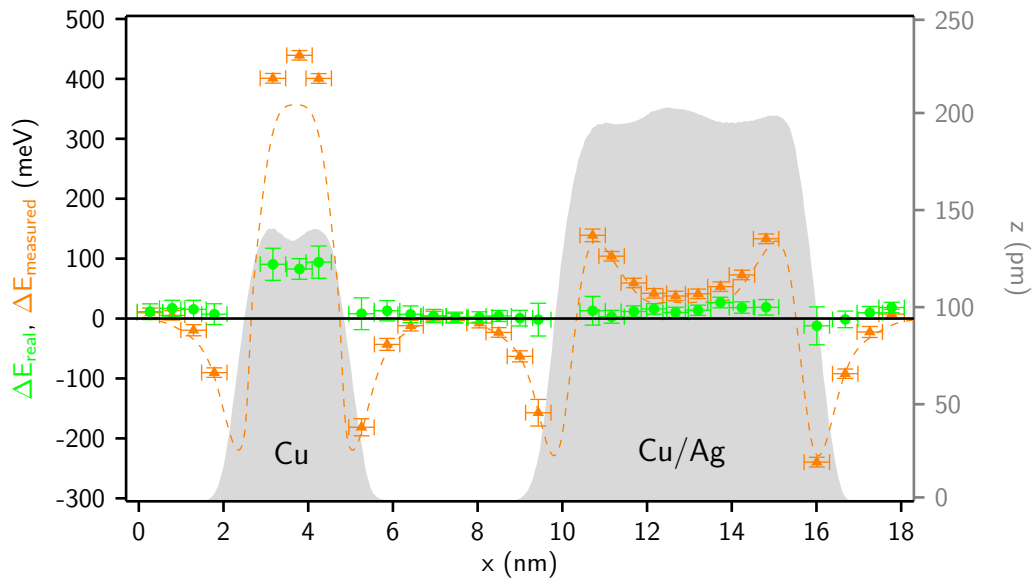


Abbildung 5.5.: Energieverschiebungen $\Delta E_{\text{measured}} = E_{\text{measured}} - \bar{E}_{\text{terrace}}$ (\blacktriangle) und $\Delta E_{\text{real}} = \Delta E_{\text{measured}} - \Delta E_{\text{corr}}$ (\bullet) sowie Höhenprofil z (\blacksquare) der Adatominseln gegen Position x entlang der farbigen Linie in Abbildung 5.4a. Die gestrichelte Linie zeigt die Energiekorrekturfunktion E_{corr} .

5. Elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche

Die Änderungen von Energie und relativer Lebensdauer am Inselrand enthalten somit keine Information über die Inselstruktur und müssen vor einer weiteren Analyse korrigiert werden. In vorhergehenden Arbeiten wurde dieser Punkt bei einer quantitativen Analyse nicht berücksichtigt (siehe z.B. [126, 151]).

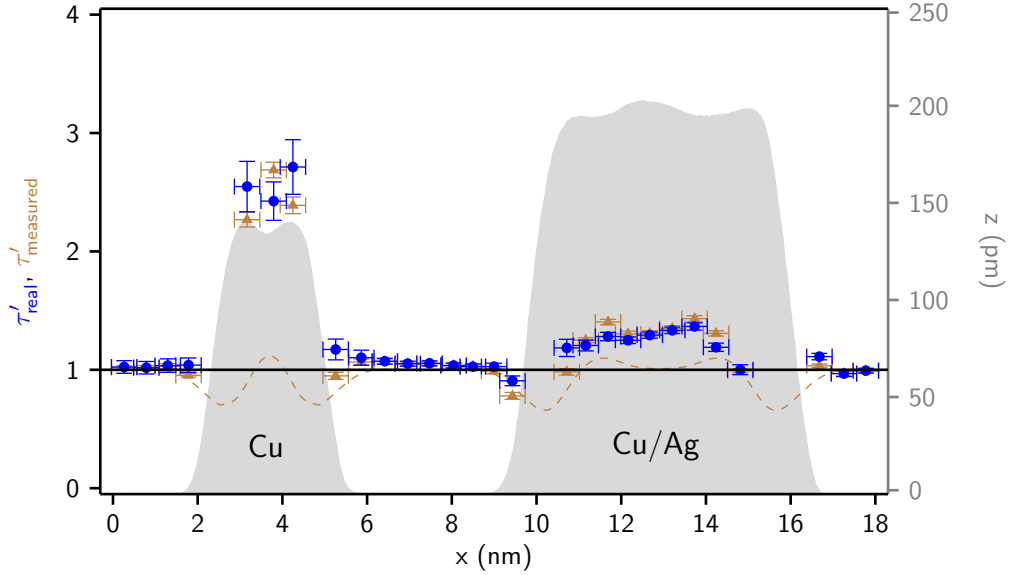


Abbildung 5.6.: Relative Lebensdauern $\tau'_{\text{measured}} = \tau_{\text{measured}}/\bar{\tau}_{\text{terrace}}$ (\blacktriangle) und $\tau'_{\text{real}} = \tau'_{\text{measured}}/\tau'_{\text{corr}}$ (\bullet) sowie Höhenprofil z (\blacksquare) der Adatominselfen gegen Position x entlang der farbigen Linie in Abbildung 5.4a. Die gestrichelte Linie zeigt die Korrekturfunktion der relativen Lebensdauer τ'_{corr} .

Zur Bestimmung der notwendigen Korrekturfunktionen werden Serien von normierten dI/dU -Spektren senkrecht zu intrinsischen Stufenkanten der Ag(100)-Oberfläche (Abbildung 4.3) aufgenommen. Insgesamt werden 475 Spektren an acht verschiedenen Stufenkanten ausgewertet. Zwischen den Serien wird hierbei die Messspitze kontrolliert in Kontakt mit der Oberfläche gebracht, um auch die Spitzenstruktur zu variieren. Aus diesen Serien werden die Energieverschiebung $\Delta E_{\text{step}}(x) = E_{\text{step}}(x) - \bar{E}_{\text{terrace}}$ und die relative Lebensdauer $\tau'_{\text{step}}(x) = \tau_{\text{step}}(x)/\bar{\tau}_{\text{terrace}}$ relativ zur Stufenkante bestimmt. Alle so ermittelten Energieverschiebungen und relativen Lebensdauern werden jeweils in einem Graphen dargestellt und mit einer kubischen Spline-Funktion angenähert (Abbildung 5.7).

Für jede Insel wird mit diesen Spline-Funktionen eine zweidimensionale Korrekturfunktion ΔE_{corr} für die Energieverschiebung und relative Lebensdauer τ'_{corr} berechnet. In einem Koordinatensystem, dessen Ursprung in der Inselmitte liegt, gibt es jeweils einen Inselrand bei $x = \pm x_0$ und $y = \pm y_0$ (Abbildung 5.8a). Senkrecht zu jedem Inselrand werden nun die Energieverschiebungen bzw. relativen Lebensdauern aus der Stufenkantenmessung aufgetragen und addiert bzw. multipliziert. Ein Vergleich des Höhenprofils der Stufenkante mit Höhenprofilen der jeweiligen

5.2. Ortsaufgelöste dI/dU -Spektroskopie von Cu- und Cu/Ag-Adatominseln

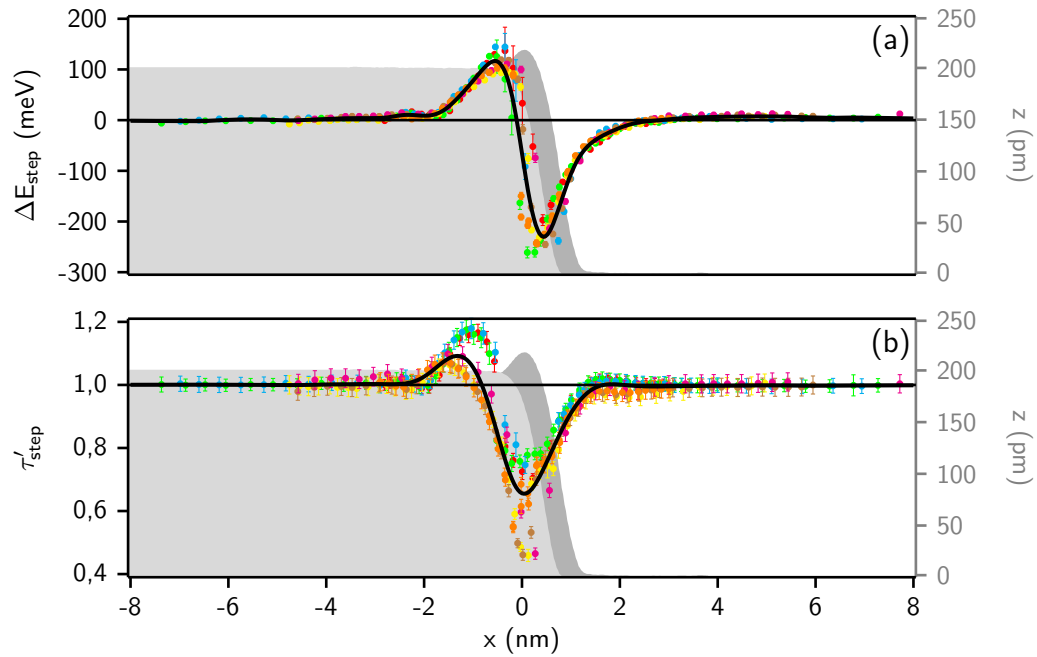


Abbildung 5.7.: (a) Energieverschiebung $\Delta E_{\text{step}} = E_{\text{step}} - \bar{E}_{\text{terrace}}$ und (b) relative Lebensdauer $\tau'_{\text{step}} = \tau_{\text{step}}/\bar{\tau}_{\text{terrace}}$ des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes senkrecht zu Stufenkanten der Ag(100)-Oberfläche. Unterschiedliche Farben kennzeichnen Datenpunkten aus Messreihen senkrecht zu unterschiedlichen Stufenkanten. Die rechte Koordinatenachse zeigt exemplarisch das Höhenprofil z senkrecht zu einer Stufenkante bei einer Tunnelspannung von $U_t = 0,2 \text{ V}$ (■) und $U_t = 4,0 \text{ V}$ (■). Die durchgezogenen Linien zeigen die Näherung mit einer kubischen Spline-Funktion für Energieverschiebung und relative Lebensdauer.

5. Elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche

Adatominsel in x - und y -Richtung bei einer Tunnelspannung von 0,2 V bzw. 4,0 V wird hierbei zur Bestimmung der Konstanten x_0 und y_0 für die einzelnen kubischen Spline-Funktionen verwendet. Damit ergeben sich als Korrekturfunktionen:

$$\begin{aligned}\tau'_{\text{corr}}(x, y) &= \tau'_{\text{step}}(x - x_0) \cdot \tau'_{\text{step}}(-x - x_0) \cdot \tau'_{\text{step}}(y - y_0) \cdot \tau'_{\text{step}}(-y - y_0) \\ \Delta E_{\text{corr}}(x, y) &= \Delta E_{\text{step}}(x - x_0) + \Delta E_{\text{step}}(-x - x_0) + \Delta E_{\text{step}}(y - y_0) + \Delta E_{\text{step}}(-y - y_0)\end{aligned}\quad (5.2)$$

Da die zu korrigierenden Spektren alle entlang einer der Symmetrieachsen der zu untersuchenden Adatominseln aufgenommen sind, ist für diesen Fall y eine Konstante. Abbildung 5.8b zeigt exemplarisch die zweidimensionale Korrekturfunktion der Energieverschiebung ΔE_{corr} für eine Adatominsel mit Flächeninhalt $A = 20 \text{ nm}^2$.

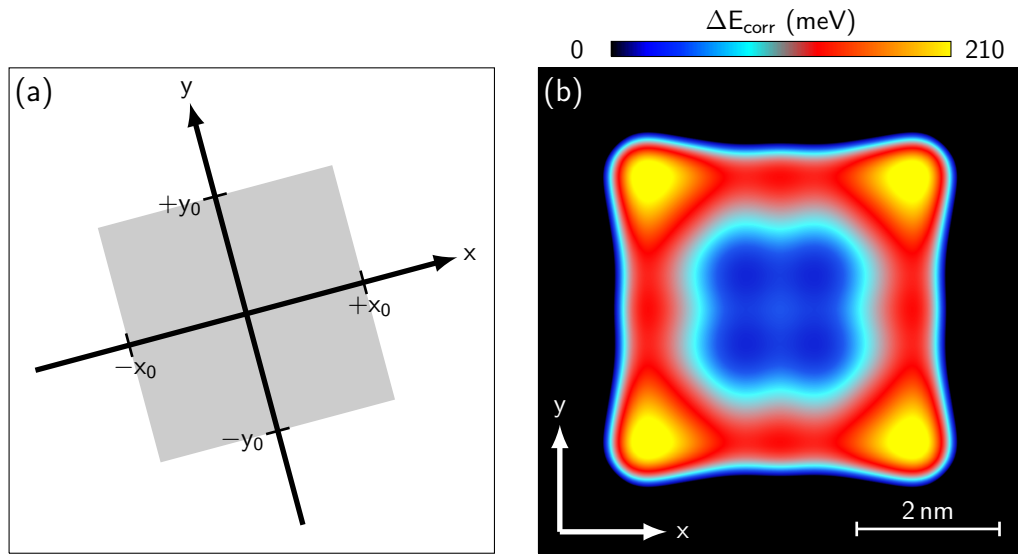


Abbildung 5.8.: (a) Schematische Darstellung des Inselkoordinatensystems zur Bestimmung der Korrekturfunktionen $\Delta E_{\text{corr}}(x, y)$ und $\tau'_{\text{corr}}(x, y)$. (b) Energiekorrekturfunktion $\Delta E_{\text{corr}}(x, y)$ für eine Adatominsel mit $A = 20 \text{ nm}^2$.

Nun werden die korrigierten Energieverschiebungen $\Delta E_{\text{real}} = \Delta E_{\text{measured}} - \Delta E_{\text{corr}}$ und korrigierten relativen Lebensdauern $\tau'_{\text{real}} = \tau'_{\text{measured}}/\tau'_{\text{corr}}$ berechnet. Am Beispiel der beiden Adatominseln aus Abbildung 5.4a ist ersichtlich, dass diese Prozedur die Energieverschiebung am Inselrand fast auf null reduziert. Weiterhin weist die Energieverschiebung auf der Insel einen nahezu konstanten Wert auf (Abbildung 5.5). Dieselbe Beobachtung gilt auch für die korrigierte relative Lebensdauer (Abbildung 5.6). Im Folgenden werden nun für die Adatominseln die mittlere Energieverschiebung $\overline{\Delta E}_{\text{real}}$ und die mittlere relative Lebensdauer $\overline{\tau'}_{\text{real}}$ des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes betrachtet.¹

¹ Die mittlere Energieverschiebung $\overline{\Delta E}_{\text{real}}$ des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes wird durch lineare

5.2. Ortsaufgelöste dI/dU -Spektroskopie von Cu- und Cu/Ag-Adatominseln

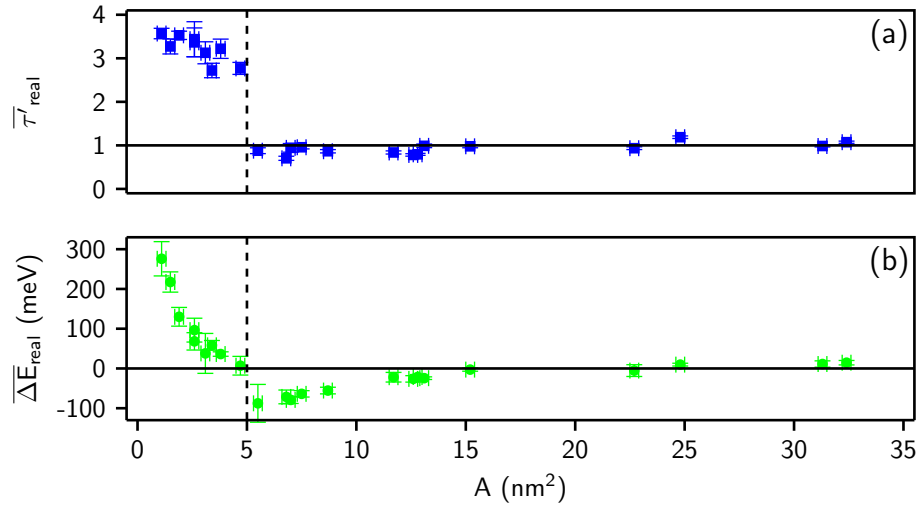


Abbildung 5.9.: Abhängigkeit des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes von der Inselgröße A : (a) Mittlere relative Lebensdauer $\overline{\tau}_{\text{real}}$ in Bezug auf den Lebensdauerwert der Oberfläche. (b) Mittlere Energieverschiebung $\overline{\Delta E}_{\text{real}}$ in Bezug auf den Energiewert der Oberfläche.

In Abbildung 5.9 wird $\overline{\tau}_{\text{real}}$ und $\overline{\Delta E}_{\text{real}}$ für Adatominseln unterschiedlicher Größe in Abhängigkeit von der Inselgröße dargestellt. Zwischen 35 nm^2 und 15 nm^2 verschwindet die Energieverschiebung des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes im Messfehler und die relative Lebensdauer liegt nahe bei eins. Dies bedeutet, dass Oberfläche wie Adatominseln aus einer Kupfer/Silber-Legierung bestehen. Da jedoch die Austrittsarbeit und somit die Energien der Bildladungszustände nicht-linear mit dem Legierungsverhältnis zusammenhängen [152], ist eine genauere Aussage über die Legierungsverhältnisse nicht ohne weitere theoretische Rechnungen möglich. Zwischen 15 nm^2 und 5 nm^2 fällt die Energieverschiebung zu negativen Werten hin ab, die relative Lebensdauer bleibt jedoch konstant. Dieses Verhalten kann auf einer Veränderung des

Kurvenanpassung der Funktion $\Delta E_{\text{real}} = mx + \overline{\Delta E}_{\text{real}}$ mit $m = 0$ an die Energieverschiebungen auf der jeweiligen Adatominsel bestimmt. Im Gegensatz zu einer einfachen Mittelwertbildung wird bei dieser Prozedur der Fehler jedes Messwertes durch den zur Kurvenanpassung eingesetzten Algorithmus berücksichtigt. Die Anwendung des gleichen Verfahrens auf die relativen Lebensdauern auf der jeweiligen Adatominsel ergibt die zugehörige mittlere relative Lebensdauer $\overline{\tau}_{\text{real}}$. Weiterhin werden, wie in Abbildung 5.4 zu sehen, die aus den dI/dU -Spektren direkt am Inselrand bestimmten Werte von der Analyse ausgeschlossen, da diese aus zwei Gründen einen überproportional großen Messfehler aufweisen. Erstens ergibt sich durch die niedrige Amplitude dieser dI/dU -Spektren und dem daraus resultierenden schlechten Signal-Rausch-Verhältnis für die in der Kurvenanpassung bestimmten Parameter ein großer Fehler. Zweitens liegen diese Werte direkt auf einer Flanke der bestimmten Korrekturfunktionen für Energie und Lebensdauer. Damit kann es bei der Anwendung der Korrekturfunktionen durch kleine Schwankungen der für die entsprechenden Werte bestimmten lateralen Position zu großen Änderungen des berechneten Endwerts kommen. Solche Schwankungen in der lateralen Position können z.B. durch eine Abweichung von der zur Korrektur angenommenen linearen Drift in x - und y -Richtung hervorgerufen werden. Der zweite Effekt ist hierbei für kleinere Adatominseln größer, da für diese die absoluten Werte der Korrekturfunktionen größer sind.

5. Elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche

Mischungsverhältnisses der Cu/Ag-Legierung oder auf einer strukturellen Umordnung innerhalb der Adatominseln beruhen. Da Kupfer und Silber eine 13%ige Gitterfehlpassung aufweisen, kann eine solche Umordnung durch den resultierenden mechanischen Stress innerhalb der Adatominseln verursacht werden. Zu einer genaueren Interpretation der Energieverschiebung ist jedoch auch hier wegen der Komplexität des Legierungssystems eine genauere theoretische Beschreibung nötig. Zwischen 5 nm^2 und 4 nm^2 ist eine Verdreifachung der mittleren Lebensdauer zu beobachten. Gleichzeitig erhöht sich auch die Energieverschiebung wieder. Das Verhalten der relativen Lebensdauer deutet auf eine Erniedrigung der Anzahl von Streuzentren hin und bestätigt die Annahme, dass Inseln kleiner als 5 nm^2 nicht aus der Cu/Ag-Legierung bestehen, sondern aus reinem Kupfer [32]. Eine ähnliche Abhängigkeit der Lebensdauer der Bildladungszustände von elektronischen Streuprozessen wird für den ersten Bildladungszustand auf Ag(111) im Zusammenhang mit einer temperaturabhängigen Elektron-Elektron-Streuung beobachtet [153]. Die mittlere Energieverschiebung steigt von 5 nm^2 bis 1 nm^2 Inselgröße auf bis zu 300 meV an. Damit liegt diese Verschiebung in derselben Größenordnung wie eine Energieverschiebung, die zuvor für Ag-Adatominseln ähnlicher Grundfläche auf Pd(111) mithilfe von 2PPE-Messungen bestimmt wurde [154, 155, 156]. Im Gegensatz zu der vorliegenden lokalen STS-Messung, kann für die Ag-Adatominseln hierbei nur eine mittlere Inselgröße aus einem theoretischen Modell abgeleitet werden. Die mittlere Lebensdauer behält von 5 nm^2 bis 1 nm^2 Inselgröße ihren hohen Wert. Daher ist es wahrscheinlich, dass die chemische Inselzusammensetzung über diesen Größenbereich konstant bleibt. Die beobachtete Energieverschiebung könnte durch ein Confinement der Bildladungszustände innerhalb der Cu-Adatominseln verursacht werden [154, 157, 158, 126]. Schon ein einfaches zweidimensionales Potenzialtopfmodell $\Delta E_{\text{box}} = \pi^2 \hbar^2 (n_x^2 + n_y^2) / (2m_e^* A)$ für quadratische Inseln mit effektiver Elektronenmasse $m_e^* = m_e$ und $n_x = n_y = 1$ [159] erzeugt eine Verschiebung, die invers proportional zur Inselgröße A ist und somit den Verlauf der Messdaten qualitativ widerspiegelt (Abbildung 5.10).

Eine quantitative Übereinstimmung mit den Messdaten ist jedoch nur mit einer unrealistisch großen effektiven Masse m_e^* zu erreichen. Auch eine Abweichung der Inselform von einer quadratischen Grundfläche ergibt keine Verbesserung der Anpassung. Weiterhin ist es unwahrscheinlich, dass die Annahme einer unendlichen Potenzialbarriere für den quantitativen Unterschied verantwortlich ist. Die besten momentan verfügbaren Rechnungen für ein entsprechendes Modellsystem zeigen keine großen Abweichungen zu dem einfachen Modell mit unendlicher Potenzialbarriere [157, 158]. Bisher wurde bei der Betrachtung der flächenabhängigen Energieverschiebung des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes keine Restrukturierung innerhalb der Adatominseln berücksichtigt. Dies führt im Allgemeinen zu signifikanten Änderungen des lokalen elektrostatischen Potentials und somit zu einer Verschiebung der Bildladungszustände des Systems. Die zuvor beschriebenen theoretischen Modelle basieren jedoch alle auf Modell-Hamiltonoperatoren, die explizit einlagige zweidimensionale Adatominseln mit Zylindersymmetrie annehmen. DFT Rechnungen zeigen hingegen, dass die Inselstruktur für kleine Cu-Inseln stark von einer idealen (100) Struktur abweicht (siehe Kugelmodelle in Abbildung 5.10) [160, 32]. Dieses Verhalten beruht auf der Verkürzung der Cu-Cu-Bindungen und einer daraus resultierenden Annäherung der Bindungslänge an die Gitterkonstante einer reinen Kupferoberfläche. Eine direkte Berechnung der resultierenden Energien der Bildladungszustände ausgehend von der durch DFT-Rechnungen gelieferten elektronischen Struktur der adsorbierten Inselstrukturen ist

5.2. Ortsaufgelöste dI/dU -Spektroskopie von Cu- und Cu/Ag-Adatominseln

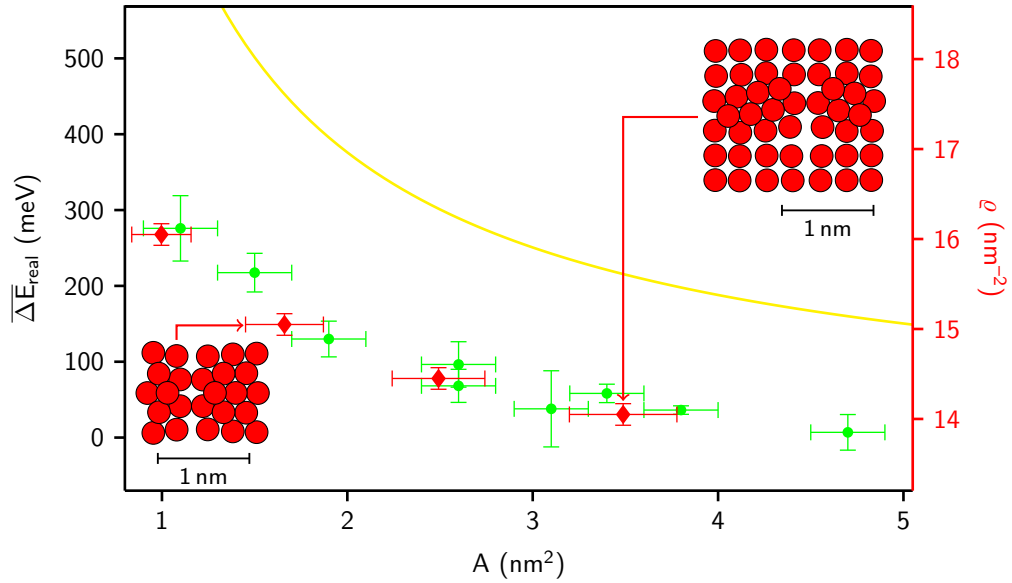


Abbildung 5.10.: Mittlere Energieverschiebung $\overline{\Delta E}_{\text{real}}$ (●) des zweiten feldverschobenen Bildladungszustandes in Bezug auf den Energiewert der Oberfläche, Flächenatomdichte ρ (◆) aus DFT-Rechnungen [160, 32] sowie von einem einfachen Potenzialtopfmodell vorhergesagte Energieverschiebung $\Delta E_{\text{box}} = \pi^2 \hbar^2 (n_x^2 + n_y^2) / (2m_e^* A)$ [159] in Abhängigkeit der Inselgröße A . Die Kugelmodelle zeigen Inselstrukturen aus DFT-Rechnungen für Cu-Adatominsel mit je 25 und 49 Atomen [160, 32].

5. Elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche

jedoch bedingt durch grundlegende Schwächen heutiger Austauschkorrelationsfunktionale nicht möglich [57, 72]. Auch komplexere *ab initio* Theorien können derzeit noch nicht angewendet werden, da diese für solche großen Inselfsysteme momentan noch zu rechenintensiv sind [58, 157]. Trotzdem lässt sich die Energieverschiebung des zweiten Bildladungszustandes aus den berechneten Inselstrukturen abschätzen. Da die Austrittsarbeit und somit die Energien der Bildladungszustände linear von der Flächenatomdichte der Oberfläche ϱ abhängen [161, 162, 163] und bei heteroepitaktischen Metallsystemen der Endwert der Austrittsarbeit schon nach Aufbringen einer Monolage erreicht ist [156], kann mithilfe von ϱ eine relative Energieverschiebung ΔE berechnet werden. Die Flächenatomdichte ϱ wird hierbei als Anzahl der Cu-Atome geteilt durch die Fläche des äußeren Rahmens des berechneten Kugelmodells der jeweiligen Adatominsel definiert. Der Flächenfehler wird als Differenz zwischen der Fläche des um einen halben Kugeldurchmesser vergrößerten bzw. verkleinerten äußeren Rahmens des berechneten Kugelmodells bestimmt. Für eine reine Cu(100)-Oberfläche ist nach dieser Definition $\varrho = 15,3 \text{ nm}^{-2}$ und für eine reine Cu(111)-Oberfläche $\varrho = 17,7 \text{ nm}^{-2}$. Die relative Energieverschiebung des zweiten Bildladungszustandes gegenüber einer Ag(100)-Oberfläche beträgt für Cu(100) $\Delta E = (180 \pm 10) \text{ meV}$ [156, 57] und für Cu(111) $\Delta E = (460 \pm 10) \text{ meV}$ [57, 164]. Unter Annahme der linearen Abhängigkeit zwischen ΔE und ϱ lässt sich so für jedes Inselmodell aus der Flächenatomdichte eine relative Energieverschiebung bestimmen (Abbildung 5.10). Die so ermittelten semi-empirischen Energieverschiebungen stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein.

Dieses Ergebnis zeigt einen neuen Weg zur Bestimmung der Geometrie und unter Umständen auch der chemischen Zusammensetzung von Nanostrukturen auf. Von besonderem Interesse ist ein solches Verfahren für Systeme, die mittels herkömmlichen STM-Methoden nicht atomar aufgelöst werden können. Dies ist z.B. für Silizium-Cluster auf einer Ag(111)-Oberfläche der Fall [31]. Solche Strukturaufklärung ist auch für die Interpretation von Diffusionsmessungen von großer Bedeutung, da durch die Oberflächengeometrie bzw. -zusammensetzung das Diffusionspotential für Adsorbatbewegungen definiert wird. Durch die hohe räumliche Auflösung der vorgestellten Methode von momentan $\pm 0,3 \text{ nm}$ können sogar Strukturen im Größenbereich von Einzelsprünge adsorbierter Atome bzw. Moleküle aufgelöst werden. Der ermittelte semi-empirische Zusammenhang zwischen Flächenatomdichte und energetischer Position des zweiten Bildladungszustandes kann dabei vorerst als Arbeitsgrundlage dienen, bis eine weiterentwickelte *ab initio* Theorie der herausfordernden Berechnung derartiger Verschiebungen für realistische heteroepitaktische Metallsysteme gewachsen ist.

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

In diesem Kapitel wird die Diffusion von CO-Molekülen auf den bereits vorgestellten Diffusionssubstraten untersucht. Von besonderem Interesse ist hierbei die Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander. Diese Wechselwirkung ist auf der Ag(100)-Oberfläche und auf der davon abgeleiteten Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche kurzreichweitig. Im Gegensatz hierzu existiert auf der Cu(111)-Oberfläche eine zusätzliche langreichweitige Wechselwirkung zwischen den einzelnen CO-Molekülen, die über den Oberflächenzustand vermittelt wird. Zur Analyse der CO-Diffusion wurden insgesamt ca. 13000 STM-Bilder ausgewertet. Dies entspricht einer Gesamtzeit von ungefähr 530 Stunden beobachteter Moleküldiffusion.¹

6.1. Thermische Diffusion auf Ag(100)

Die Abbildungen 6.1a bis 6.1e zeigen exemplarisch STM-Bilder einer bei der Temperatur $T = 21,8$ K aufgenommenen Bildserie der Ag(100)-Oberfläche mit einer CO-Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,01$ ML. Die relativen Bewegungen, der in den Abbildungen farbig gekennzeichneten CO-Moleküle, sind in Abbildung 6.1f aufgetragen. Die aus diesen Diffusionsbewegungen gewonnenen Sprungabstände $\Delta\chi$ erfüllen die Einsteinrelation (Abbildung 6.1g) und so kann der in Abschnitt 3.1.6 vorgestellte Formalismus zur Diffusionsanalyse angewandt werden. Ein Beispiel für die Diffusion eines $\sqrt{2}a$ -Dimers bei $T = 15,5$ K ist in gleicher Weise wie für die Monomerdiffusion in Abbildung 6.2 dargestellt. Hierbei wird die Bewegung des Dimer-Schwerpunkts betrachtet, der laut dem Modell aus Abbildung 4.5c immer über einem Muldenplatz der Ag(100)-Oberfläche liegt, wenn die CO-Moleküle des Dimers jeweils auf Ontop-Plätzen adsorbieren. Auch bei dieser Bewegung ist für die Sprungabstände $\Delta\chi$ die Einsteinrelation erfüllt (Abbildung 6.2g). Auffällig ist, dass eine beobachtbare Diffusion der CO-Dimere schon bei sehr viel geringeren Temperaturen einsetzt als die Diffusion der CO-Monomere. Dies führt dazu, dass in einem STM-Experiment die Monomer- und die Dimerdiffusion nicht gleichzeitig beobachtet werden kann. Bei Temperaturen, für die die Dimerdiffusion aufgelöst werden kann ($T \lesssim 17$ K), finden auf einer im Experiment zusammenhängend erfassbaren Zeitskala von < 30 h vernachlässigbar wenig Diffusionsprozesse der Monomere statt. Für höhere Temperaturen, bei denen sich die Monomerdiffusion beobachten lässt ($T \gtrsim 20$ K), ist die Dimerbewegung so schnell, dass sie mit der langsamen Bildaufnahme des STM nicht mehr aufgelöst werden kann. Die später ausführlich besprochene Diffusionsanalyse ergibt, dass sich bei einer Temperatur von 17 K die Diffusivitäten von Monomer und Dimer um mehr als sieben Größenordnungen unterscheiden. Aus diesem Grund kann auch die Bildung

¹ Ein Teil der hier ausgewerteten Messungen der thermischen CO-Diffusion auf Cu(111) sind im Rahmen der Bachelorarbeit von K. Meyer auf der Heide durchgeführt worden [165].

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

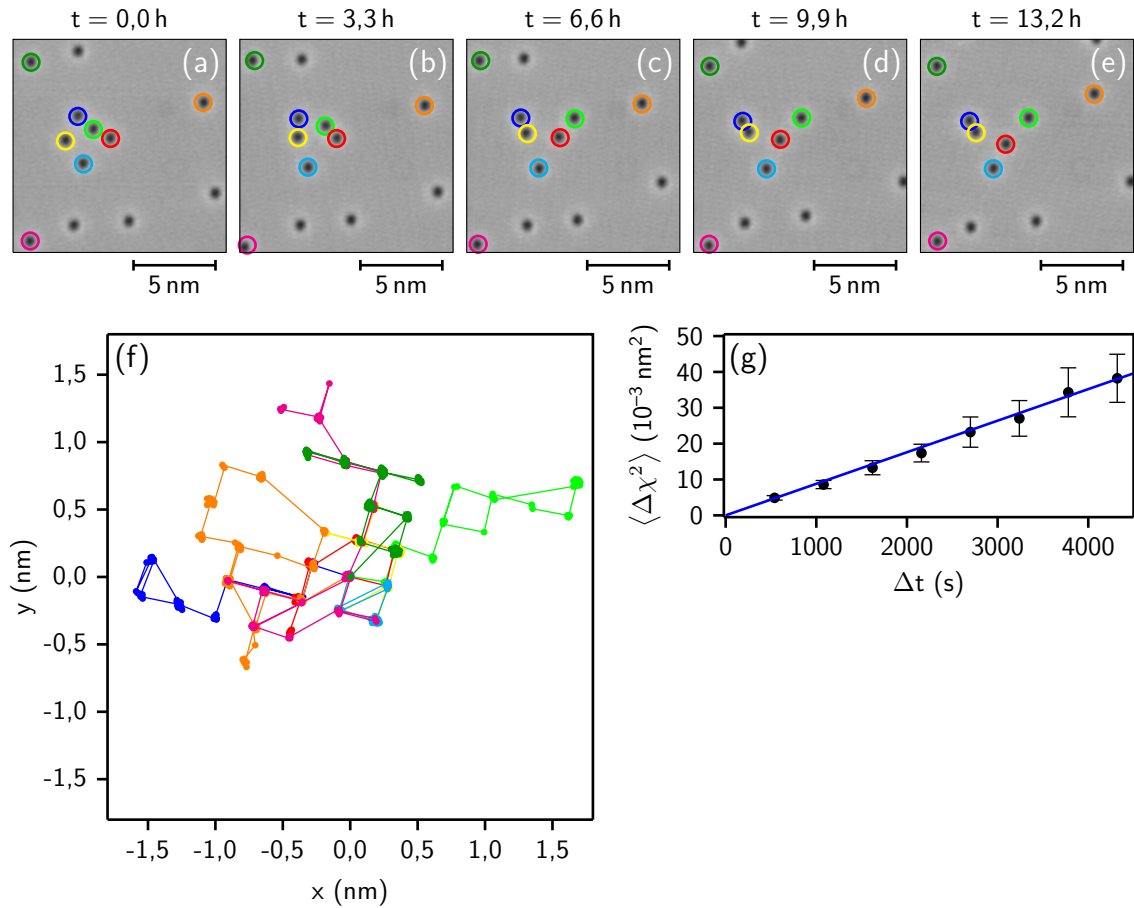


Abbildung 6.1.: CO-Monomere auf Ag(100) bei einer Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,01 \text{ ML}$: (a-e) STM-Bilder einer Bildserie (90 Bilder, $\Delta t = 540 \text{ s}$) nach jeweils angegebener Zeit t ($I = 44 \text{ pA}$, $U = 50 \text{ mV}$, $T = 21,8 \text{ K}$). (f) Relative Bewegung der in (a-e) farbig markierten CO-Monomere. (g) Graphische Darstellung der Einsteinrelation (Gleichung 3.10) für die relativen Bewegungen aus (f). Kurvenanpassung der Funktion $\langle \Delta \chi^2 \rangle = 2D\Delta t$ ergibt $D = (4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ nm}^2/\text{s}$.

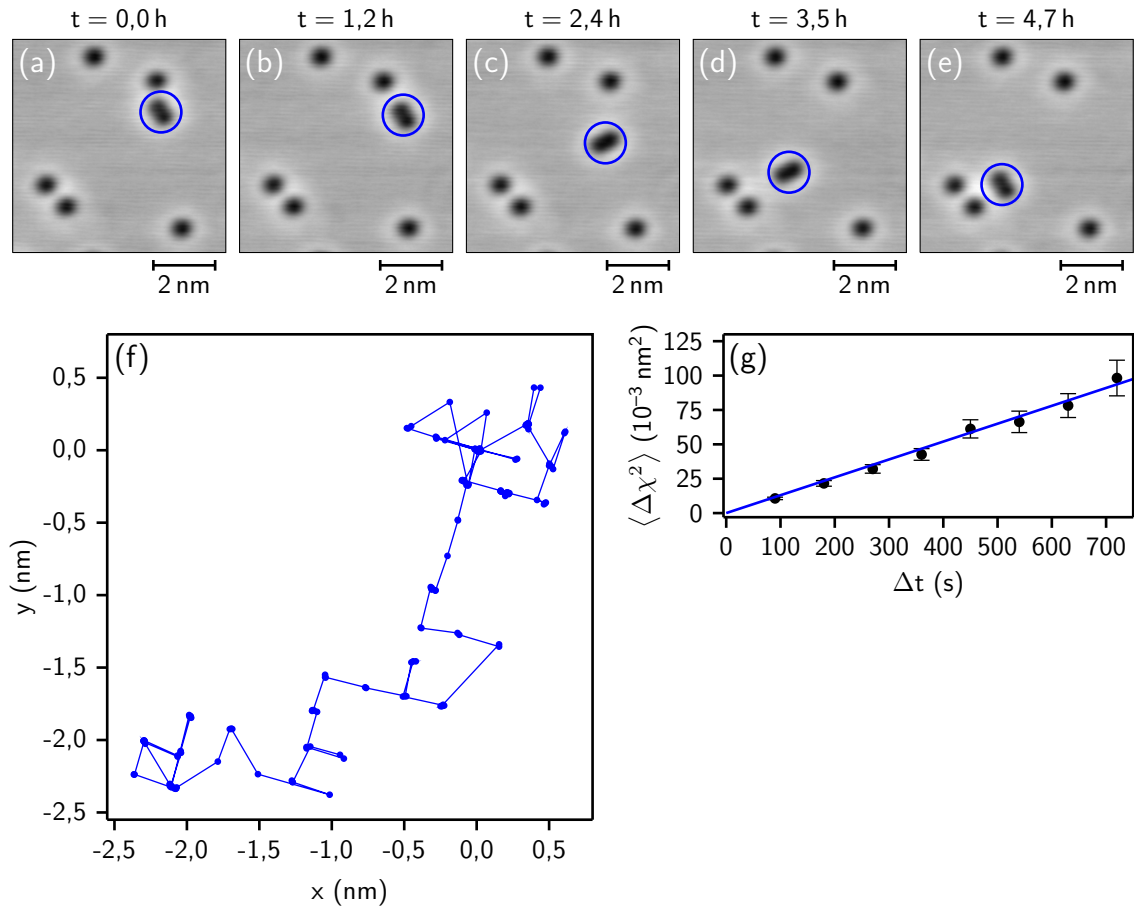


Abbildung 6.2.: CO-Dimer auf Ag(100): (a-e) STM-Bilder einer Bildserie (190 Bilder, $\Delta t = 90\text{ s}$) nach jeweils angegebener Zeit t ($I = 44\text{ pA}$, $U = 50\text{ mV}$, $T = 15,5\text{ K}$). (f) Relative Bewegung des in (a-e) farbig markierten CO-Dimers. (g) Graphische Darstellung der Einsteinrelation (Gleichung 3.10) für die relativen Bewegungen aus (f). Kurvenanpassung der Funktion $\langle \Delta \chi^2 \rangle = 2D\Delta t$ ergibt $D = (6,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ nm}^2/\text{s}$.

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

oder der Zerfall eines Dimers während der Monomerdiffusion nicht vollständig beobachtet werden. Einziges Indiz hierfür ist, dass Paare von CO-Molekülen während der Diffusion auf dem STM-Bild verschwinden oder erscheinen. Das an dem Prozess beteiligte Dimer wird aus den oben genannten Gründen nicht aufgelöst. Falls die Diffusion der Monomere signifikant von den diffundierenden Dimeren beeinflusst wird, sollte jedoch die Temperaturabhängigkeit der Diffusivität der Monomere von dem, für eine freie Diffusion erwarteten, Arrhenius-Verhalten abweichen. Für die Messung der Dimerdiffusion kann ein Effekt der Monomerdiffusion ausgeschlossen werden, da bei den verwendeten Temperaturen keine Diffusion der Monomere auftritt. Alle bei tieferen Temperaturen auf der Ag(100)-Oberfläche beobachteten CO-Dimere zerfallen nach einigen Stunden wieder und bilden sich aufgrund der bei diesen Temperaturen praktisch nicht stattfindenden Monomerdiffusion auch nicht erneut. So ist es schwer möglich, CO-Dimere, die im Zuge der Monomerdiffusion gebildet wurden, bei tieferen Temperaturen direkt zu beobachten. In der Zeit, die zur Temperaturabsenkung des STM-Messkopfes benötigt wird, ist der Großteil der gebildeten Dimere wieder zerfallen. Die bei $T < 17$ K zur Diffusionsanalyse beobachteten CO-Dimere wurden deshalb durch eine Manipulation einzelner CO-Moleküle mit der STM-Spitze erzeugt [138].

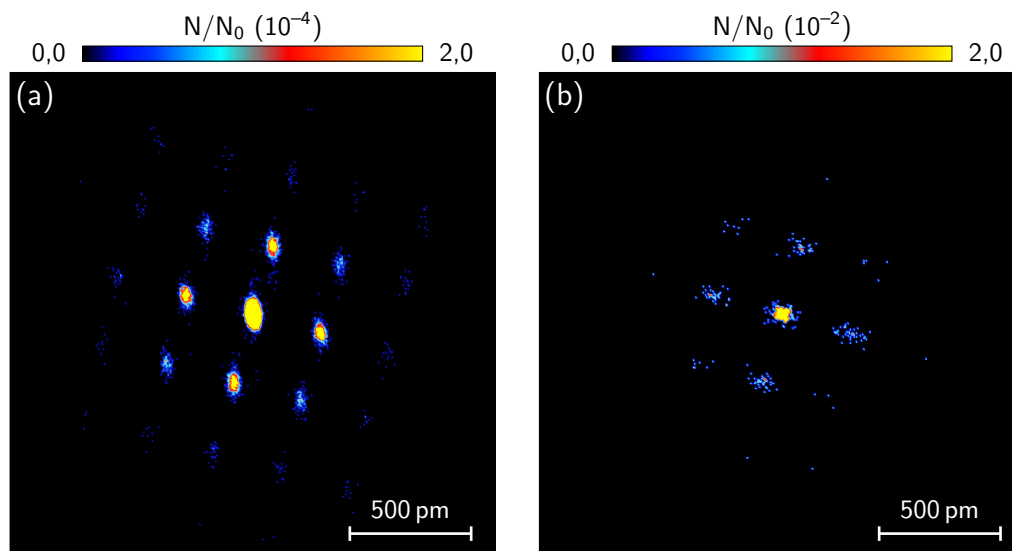


Abbildung 6.3.: Verteilung der Sprungabstände $\Delta\vec{r} = (\Delta x, \Delta y)$ für (a) einzelne CO-Moleküle ($T = 22,8$ K, $N_0 = 25668$) und (b) CO-Dimere ($T = 15,5$ K, $N_0 = 623$) auf Ag(100).

Zur Analyse der Dynamik von CO-Monomer und CO-Dimer werden die Bewegungen von ungefähr 500 Monomeren aus ca. 1600 STM-Bildern und die Bewegungen von 10 Dimeren aus ca. 2600 STM-Bildern ausgewertet. Die Bildserien repräsentieren hierbei eine Gesamtzeit von ~ 100 h beobachteter Monomerdiffusion im Temperaturbereich von 19 K bis 23 K und ~ 90 h beobachteter Dimerdiffusion im Temperaturbereich von 15 K bis 17 K. Abbildung 6.3 zeigt exemplarisch die Verteilung der Sprungabstände $\Delta\vec{r} = (\Delta x, \Delta y)$ vor der Normierung auf ein festes

Gitter für die Diffusion von CO-Monomeren bei $T = 22,8$ K und die Diffusion von CO-Dimeren bei $T = 15,5$ K. Die Streuung der Messwerte um die einzelnen Gitterpunkte des Diffusionsgitters entspricht hierbei der Auflösungsgrenze der Schwerpunktsbestimmung der CO-Moleküle. Diese erfolgt für die Monomere durch Kurvenanpassung einer zweidimensionalen Gauß-Funktion und für die Dimere durch Kurvenanpassung der Superposition zweier zweidimensionaler Gauß-Funktionen (siehe Abschnitt 3.1.6). Die Kurvenanpassung wird hierbei jeweils mit Subpixel-Genauigkeit durchgeführt. Im gezeigten Beispiel der Monomerdiffusion ist die Halbwertsbreite der Streuung in x -Richtung mit ~ 30 pm weniger als halb so groß wie die Breite eines Pixels der zugrundeliegenden STM-Bildserie mit ~ 70 pm. Im Vergleich zum Gitterabstand ist die Halbwertsbreite der Streuung für die Dimerdiffusion geringer, da die zugrundeliegende Bildserie mit einer höheren Auflösung und somit geringeren Pixelbreite von ~ 30 pm aufgenommen wurde. Die aus der Bestimmung der Schwerpunktsbewegung resultierende Streuung der Messwerte ist für quadratische Pixel radialsymmetrisch. Durch den leichten Unterschied zwischen den Piezokonstanten in x - und y -Richtung (siehe Abschnitt 3.1.4) werden die Pixel eines STM-Bildes und somit auch die beobachtete Streuung bei der Längskalibrierung in y -Richtung gestreckt. Daher ist die zweidimensionale Form der Streuung um die Gitterpunkte im vorgestellten Beispiel leicht oval.

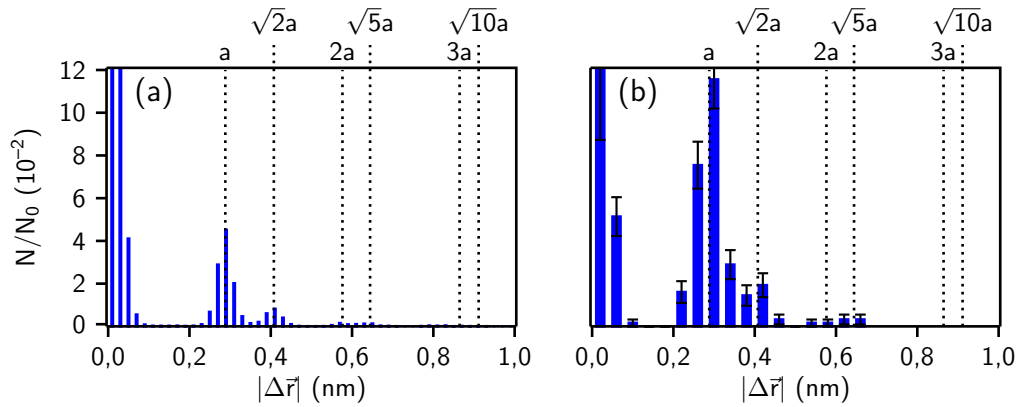


Abbildung 6.4.: Verteilung der Sprungweite $|\Delta\vec{r}|$ für (a) einzelne CO-Moleküle ($T = 22,8$ K, $N_0 = 25668$) und (b) CO-Dimere ($T = 15,5$ K, $N_0 = 623$) auf Ag(100). Die vertikalen Linien geben die Abstände zwischen benachbarten Ontop-Plätzen der Ag(100)-Oberfläche an. Die Fehlerbalken in (a) sind kleiner als die y -Auflösung des gezeigten Graphen.

Die Symmetrie des Diffusionsgitters der CO-Monomere und seine relative Ausrichtung zu den ermittelten Kristallrichtungen entsprechen dem Gitter, das die Ontop-Plätze der Ag(100)-Oberfläche bilden (siehe Abbildung 4.3b). Das Gleiche gilt für die Schwerpunktsbewegung der CO-Dimere, die zwischen den Gitterpunkten der Muldenplätze der Ag(100)-Oberfläche stattfindet. Hierbei sind die Gitter der Ontop- und Muldenplätze bis auf eine Verschiebung gleich. Da nur relative Bewegungen betrachtet werden, kann nicht zwischen einer Diffusion nur zwischen Ontop-

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

Plätzen oder nur zwischen Muldenplätzen unterschieden werden. Es ergibt sich also in beiden Fällen ein identisches Diffusionsgitter. Die Maxima der in Abbildung 6.4 gezeigten Verteilung der Sprungweiten $|\Delta\vec{r}| = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$ der Monomer- und Dimerdiffusion aus Abbildung 6.3 lassen sich vollständig Abständen zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen dieses Diffusionsgitters zuordnen. So werden keine Hinweise auf eine signifikante Besetzung der Brückenplätze durch die CO-Moleküle gefunden, die zu zusätzlichen Maxima in der betrachteten Sprungweitenverteilung führen würde. Entsprechend kann auch ausgeschlossen werden, dass bei der Diffusion der Monomere oder Dimere Bewegungen zwischen Ontop-Plätzen und Muldenplätzen in relevanter Form vorkommen. Ob jedoch nicht die Monomere die Muldenplätze einnehmen und dementsprechend die Schwerpunktsbewegung der Dimere zwischen den Ontop-Plätzen erfolgt, kann aus dieser Analyse nicht bestimmt werden. Ein direkter Nachweis, dass die CO-Moleküle auf den Ontop-Plätzen der Ag(100)-Oberfläche adsorbieren, erfolgte jedoch schon in Abschnitt 4.3. Im Folgenden werden die ermittelten Sprungabstände $\Delta\vec{r}$ wie in Abschnitt 3.1.6 beschrieben auf das entsprechende Ag(100)-Oberflächengitter normiert.

Zur Bestimmung der Diffusionsbarriere E_D und der Vorfaktors D_0 für die Diffusion von CO-Monomeren und CO-Dimeren auf Ag(100) werden die ermittelten Sprungabstände $\Delta\chi$ aus allen Bildserien in Temperaturintervalle \tilde{T}_k aufgeteilt und die Diffusivität D_k jedes Temperaturintervalls mit mittlerer Temperatur T_k halblogarithmisch in einem Arrhenius-Graphen gegen die inverse Temperatur $1/k_B T$ dargestellt (Abbildung 6.5). Für die Monomerdiffusion wurden hierbei insgesamt ca. 99300 Messwerte mit mindestens 1000 Messwerten pro Temperaturintervall und für die Dimerdiffusion insgesamt ca. 1400 Messwerte mit mindestens 100 Messwerten pro Temperaturintervall ausgewertet. Die Datenpunkte der Monomerdiffusion fallen in dieser Darstellung auf eine Gerade, d.h. eine möglicherweise durch die Dimerdiffusion verursachte Abweichung von einer freien Diffusion wird nicht festgestellt. Kurvenanpassung der Funktion $\ln D = -E_D/k_B T + \ln D_0$ liefert eine Diffusionsbarriere $E_D = (72 \pm 1)$ meV und einen Vorfaktor $D_0 = 1,9 \cdot 10^{11,0 \pm 0,3} \text{ nm}^2/\text{s}$. Der bestimmte Vorfaktor fällt genau in den für eine angenommene Versuchsfrequenz $\nu_0 = 10^{12 \dots 13} \text{ Hz}$ erwarteten Bereich. Dies bestätigt die Annahme, dass bei den betrachteten tiefen Temperaturen eine Adsorbatbewegung ausschließlich zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen erfolgt, da das Auftreten längerer Adsorbatsprünge den Diffusionsvorfaktor erhöhen würde [76, 77]. Aus dem ermittelten Vorfaktor ergibt sich mit $\nu_0 = 10^{12 \dots 13} \text{ Hz}$, $\eta_{dim} = 1$ und $a = 288,9 \text{ pm}$ nach Gleichung 2.10 ein Entropiewert $\Delta S_D = k_B \ln(D_0 \eta_{dim}^{-1} \nu_0^{-1} a^{-2}) = (0, 0 \pm 0, 2) \text{ meV/K}$. Die TST-Theorie verknüpft nach Gleichung 2.12 diesen Wert mit dem Verhältnis der Zustandssummen $Z'/Z = \exp(\Delta S_D/k_B)$ in Grund- und Übergangszustand des Diffusionsprozesses. Da ein senkrecht adsorbiertes CO-Molekül augenscheinlich keine Rotationsfreiheitsgrade besitzt und die Rotationszustandssummen in Grund- und Übergangszustand somit gleich sind, müssen für eine Interpretation des Verhältnisses der Zustandssummen nur noch die jeweiligen Vibrationszustandssummen betrachtet werden. Eine übliche Annahme für schwach gebundene Moleküle ist hierbei, dass die Vibrationszustände des Übergangszustandes gegenüber dem Grundzustand nur um den Vibrationszustand in Translationsrichtung des Diffusionsprozesses reduziert sind. Unter dieser Annahme ist nach Gleichung 2.20 damit das Verhältnis der Vibrationsfrequenzen im Grund- und Übergangszustand $(\prod_i \nu_i) / (\prod_i \nu'_i) = \exp(\Delta S_D/k_B) \approx 1$ und es gibt folglich keine messbaren Frequenzverschiebungen zwischen den jeweiligen Vibrationszuständen. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da selbst die

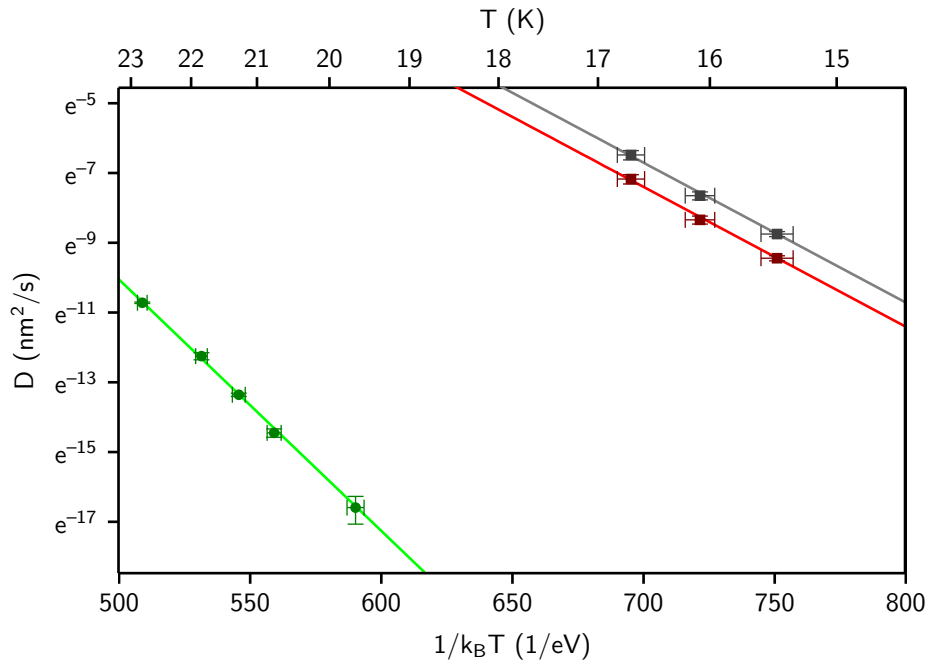


Abbildung 6.5.: Arrhenius-Graph für die Diffusion von CO-Monomeren (●) und CO-Dimeren (■) auf Ag(100) bei einer Bedeckung von 0,01 ML. Für die Dimerdiffusion ist zur Demonstration des Einflusses der Messspitze zusätzlich zu der Diffusivität $D(T)$ auch die Diffusivität $2 \cdot D(T)$ (■) gezeigt. Kurvenanpassung der Funktion $\ln D = -E_D/k_B T + \ln D_0$ ergibt für die Monomerdiffusion — $E_D = (72 \pm 1) \text{ meV}$ und $D_0 = 1,9 \cdot 10^{11,0 \pm 0,3} \text{ nm}^2/\text{s}$, für die Dimerdiffusion — $E_D = (40 \pm 2) \text{ meV}$ und $D_0 = 9,5 \cdot 10^{8,0 \pm 0,6} \text{ nm}^2/\text{s}$ sowie für die aus der Dimerdiffusion abgeleiteten Werte $2 \cdot D(T)$ — $E_D = (40 \pm 2) \text{ meV}$ und $D_0 = 1,9 \cdot 10^{9,0 \pm 0,6} \text{ nm}^2/\text{s}$.

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

Adsorption eines CO-Moleküls auf einer Silberoberfläche dessen Vibrationsfrequenzen nur geringfügig verschiebt. So hat die C-O-Streckschwingung für ein auf Ag(111) adsorbiertes Molekül eine Frequenz von ca. 64,1 THz (~ 265 meV) [166, 133] und ist somit gegenüber dem ungebundenen Molekül mit ca. 64,3 THz (~ 266 meV) [130] nur leicht verändert. Entsprechend geringer sollten die Frequenzunterschiede bei einem Wechsel zwischen Grund- und Übergangszustand des adsorbierten Moleküls ausfallen. Das Diffusionsverhalten von CO-Monomeren auf Ag(100) entspricht damit im Prinzip der Diffusion einzelner Ag-Adatome auf dieser Oberfläche [167]. Im Fall der Ag-Adatome ist lediglich die Diffusionsbarriere mit $E_D \approx 400$ meV deutlich höher.

		Monomer	
		Messreihe Δt	Messreihe $\Delta t' = 3\Delta t$
T	(K)	21, 8	21, 8
ρ_{CO}	(ML)	0, 01	0, 01
f_Z	(Hz)	3, 0	3, 0
Δt	(s)	180	540
D	(nm ² /s)	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
		Dimer	
		Messreihe Δt	Messreihe $\Delta t' = 3\Delta t$
T	(K)	15, 5	15, 5
ρ_{CO}	(ML)	0, 01	0, 01
f_Z	(Hz)	6, 1	6, 1
Δt	(s)	90	270
D	(nm ² /s)	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(15 \pm 2) \cdot 10^{-5}$

Tabelle 6.1.: Messreihen mit Zeilenfrequenz f_Z bei Temperatur T und CO-Bedeckung ρ_{CO} zur Analyse spitzeninduzierter Diffusionsprozesse von CO-Molekülen auf Ag(100): D gibt die gemessene Diffusivität bei unterschiedlichen Zeitintervallen Δt und $\Delta t' = 3\Delta t$ an.

Bei Messungen von Adsorbatdiffusion mit dem STM muss berücksichtigt werden, dass eine Wechselwirkung zwischen der Messspitze und den Adsorbaten das Messergebnis stark beeinflussen kann [118]. Hierbei kann das elektrische Feld zwischen STM-Spitze und Probenoberfläche, die Elektronen des Tunnelstroms oder auch ein mechanischer Kontakt zwischen STM-Spitze und Adsorbaten für eine mögliche Wechselwirkung verantwortlich sein. Um eine Beeinflussung durch den Messprozess auszuschließen, werden typischerweise bei gleichbleibender Temperatur und Zeilenfrequenz f_Z an der selben Stelle der Probe zwei Bildsequenzen mit unterschiedlichem zeitlichen Abstand Δt und $\Delta t' = 3\Delta t$ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern aufgenommen. Hierbei werden bei der letzteren Bildserie in einem gleichen Zeitintervall weniger STM-Bilder aufgenommen, d.h. die Interaktionsdauer zwischen Adsorbaten und Messspitze ist verringert. Nun wird die Diffusivität der Adsorbate jeweils einzeln aus beiden Bildreihen ermittelt und die so gewonnenen Werte miteinander verglichen. Unterscheiden sich die beiden Werte für die Diffusivität, deutet dies auf eine Verfälschung der Messwerte durch den Messprozess hin. Für die CO-Monomere

ergibt sich so bei $T = 21,8\text{ K}$ und $\Delta t = 180\text{ s}$ eine Diffusivität $D_{\Delta t} = (4 \pm 1) \cdot 10^{-6}\text{ nm}^2/\text{s}$ sowie bei $\Delta t' = 3\Delta t = 540\text{ s}$ eine Diffusivität von $D_{\Delta t'} = (5 \pm 1) \cdot 10^{-6}\text{ nm}^2/\text{s}$ (siehe Tabelle 6.1). Die Diffusivitäten sind innerhalb ihres Fehlers gleich und es gibt somit keine signifikante Störung der Messungen durch die Anwesenheit der Messspitze. Für die CO-Dimere liefert dieselbe Analyse bei $T = 15,5\text{ K}$ und $\Delta t = 90\text{ s}$ eine Diffusivität $D_{\Delta t} = (8 \pm 1) \cdot 10^{-5}\text{ nm}^2/\text{s}$ sowie bei $\Delta t' = 3\Delta t = 270\text{ s}$ eine Diffusivität von $D_{\Delta t'} = (15 \pm 2) \cdot 10^{-5}\text{ nm}^2/\text{s}$ (siehe Tabelle 6.1). Damit ist die Diffusivität bei größeren zeitlichen Abständen zwischen den einzelnen STM-Bildern um einen Faktor 2 erhöht. Dies zeigt eine Beeinflussung der Diffusionsmessung der CO-Dimere durch die Messspitze und daher kann aus den vorliegenden Messungen mit $\Delta t = 90\text{ s}$ nur eine untere Grenze der Diffusivität bestimmt werden.

In Abbildung 6.5 sind die für die Dimerdiffusion aus Bildserien mit $\Delta t = 90\text{ s}$ ermittelten Diffusivitäten bei unterschiedlicher Temperatur in einem Arrhenius-Graphen dargestellt. Kurvenanpassung der Funktion $\ln D = -E_D/k_B T + \ln D_0$ liefert $E_D = (40 \pm 2)\text{ meV}$ und $D_0 = 9,5 \cdot 10^{8,0 \pm 0,6}\text{ nm}^2/\text{s}$. Zur weiteren Beurteilung dieser Parameter muss die Auswirkung der ermittelten Beeinflussung der Messergebnisse durch den Messprozess abgeschätzt werden. Da die oben genannten Vergleichsmessungen bei $T = 15,5\text{ K}$ ergeben, dass die gemessenen Diffusivitäten um mindestens einen Faktor 2 erniedrigt sind, werden im Arrhenius-Graphen in Abbildung 6.5 die um einen Faktor 2 erhöhten Diffusivitäten dargestellt. Eine Kurvenanpassung dieser Werte mit der Funktion $\ln D = -E_D/k_B T + \ln D_0$ ergibt $E_D = (40 \pm 2)\text{ meV}$ und $D_0 = 1,9 \cdot 10^{9,0 \pm 0,6}\text{ nm}^2/\text{s}$. Durch die Wechselwirkung mit der Messspitze wird also nur der Vorfaktor der Diffusion messbar erniedrigt. Diese Betrachtung gilt unter der Annahme, dass die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Messspitze nicht temperaturabhängig ist.

Die Diffusionsbarriere des CO-Dimers ist gegenüber der Barriere des CO-Monomers um ca. 30 meV erniedrigt. Als Erklärung für ein solches Verhalten wurde vorgeschlagen, dass bei der Bildung eines Dimers oder mehratomigen Clusters die Bindungen zur Oberfläche durch die zusätzlichen Bindungen zwischen den Adsorbaten geschwächt und so die Diffusionsbarriere gesenkt wird [168, 169, 170]. In Abbildung 6.6 ist die Diffusionsbewegung des $\sqrt{2}a$ -Dimers verdeutlicht. Das CO-Molekül A muss die ermittelte Energiebarriere $E_D = (40 \pm 2)\text{ meV}$ überwinden (Abbildung 6.6a), um einen Zwischenzustand des Dimers (Abbildung 6.6b) zu erreichen, der für diese spezielle Diffusionsbewegung dem in der TST-Theory beschriebenen Übergangszustand entspricht. Durch die Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen ist diese Barriere im Vergleich zur Diffusion eines einzelnen CO-Monomers um ca. 30 meV erniedrigt. Im Zwischenzustand des Dimers nehmen die CO-Moleküle die Konfiguration eines $1a$ -Dimers ein. In diesem Abstand befinden sie sich im repulsiven Teil ihrer Wechselwirkung und daher ist nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie notwendig, um durch Bewegung des CO-Moleküls B (oder A) wieder in die energetisch günstigere $\sqrt{2}a$ -Konfiguration zu wechseln. Im Zuge dieses Prozesses verschiebt sich der Schwerpunkt des CO-Dimers um einen Gitterplatz. Durch die exponentielle Abhängigkeit der Diffusivität von der Diffusionsbarriere kann innerhalb des Messfehlers kein Beitrag der im Verhältnis sehr niedrigen Energiebarriere des zweiten Diffusionsschritts in dem Arrhenius-Graphen aus Abbildung 6.5 festgestellt werden. Mit dem für die Dimerdiffusion bestimmten Vorfaktor ergibt sich ein Entropiewert $\Delta S_D = k_B \ln(D_0 \eta_{\text{dim}}^{-1} \nu_0^{-1} a^{-2}) = (-0,5 \pm 0,2)\text{ meV/K}$ mit $\nu_0 = 10^{12 \dots 13}\text{ Hz}$, $\eta_{\text{dim}} = 1$ und $a = 288,9\text{ pm}$. Da der Vorfaktor bei der zugrundeliegenden Messung durch den Messprozess beeinflusst wurde, stellt dieses Ergebnis eine obe-

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

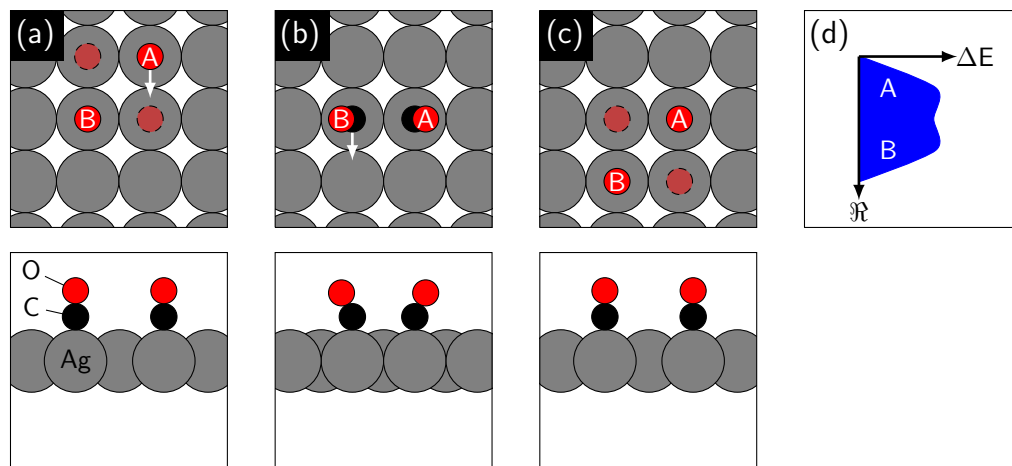


Abbildung 6.6.: Diffusion eines CO-Dimers auf Ag(100): (a-c) Aufsicht und Seitenansicht eines Kugelmodells eines $\sqrt{2}a$ -Dimers jeweils (a) im Grundzustand, (b) im Übergangszustand und (c) wieder im Grundzustand des Diffusionsprozesses. (d) Schematische Darstellung der Energiebarriere ΔE zur Aktivierung der Diffusion von CO-Molekül A im Grundzustand und die Energiebarriere zur Aktivierung der Diffusion von CO-Molekül B im Zwischenzustand entlang der Reaktionskoordinate \mathfrak{R} . Die gestrichelten Kreise in (a,c) geben jeweils die zweite mögliche Ausrichtung des CO-Dimers im Grundzustand an.

re Grenze des Absolutwerts der Entropieänderung ΔS_D dar. Nach Gleichung 2.12 ist damit $Z'/Z = \exp(\Delta S_D/k_B) \approx 3/10^2 \dots 3/10^4$. Mit dem aus den verdoppelten Werten von D berechneten und nach Abschätzung des Spitzeneinflusses damit realistischeren Werts des Vorfaktors ergibt sich $\Delta S_D = (-0,4 \pm 0,2) \text{ meV/K}$ und $Z'/Z = \exp(\Delta S_D/k_B) \approx 1/10^1 \dots 1/10^3$. Also ist die Zustandssumme des Grundzustandes größer als die des Übergangszustandes der Diffusionsbewegung. Das einfache Modell aus Abbildung 6.6 liefert hierfür eine Erklärung. Im Grundzustand kann das CO-Dimer um seinen Schwerpunkt rotieren. Diese Rotation ist im Übergangszustand blockiert, da hier statt der $\sqrt{2}a$ - eine $1a$ -Konfiguration des Dimers vorliegt. Geht man davon aus, dass dies der einzige Unterschied zwischen Grund- und Übergangszustand ist, ergibt sich für das Verhältnis der Zustandssummen $Z'/Z = 1/q^{\text{rot}}$ und damit für den Anteil der Rotation $q^{\text{rot}} \approx 10^1 \dots 10^3$. Nach Gleichung 2.15 für die Rotationszustandssumme q^{rot} eines zweiatomigen Moleküls lässt sich q^{rot} des CO-Dimers abschätzen. Mit $T = 16 \text{ K}$, $\Delta s = 409 \text{ pm}$ und $\mu = 14 \text{ u}$ erhält man hier $q^{\text{rot}} \approx 8\pi^2 h^{-2} \mu \Delta s^2 k_B T \approx 1,5 \cdot 10^2$. Dieses Ergebnis passt gut zu den experimentell bestimmten Werten. Der für das CO-Dimer vom Wert des CO-Monomers abweichende Diffusionsvorfaktor D_0 kann also mit einem zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad im Grundzustand des Dimers erklärt werden. In diesem Bild ist auch die Erniedrigung von D_0 bei einer erhöhten Interaktion zwischen Messspitze und adsorbierten CO-Molekülen erklärbar: durch die Wechselwirkung mit der Spitze wird vermehrt die Dimerrotation angeregt. Dies senkt die effektive Energiebarriere der Rotation und führt somit nach Gleichung 2.17 zu einer weiteren Erhöhung der Zustandssumme des Grundzustandes sowie zu einer resultierenden Absenkung des Vorfaktors D_0 . Ähnliche Modelle sind auch schon erfolgreich auf die Diffusion von weiteren Molekülen auf Oberflächen angewandt worden. So ist der Vorfaktor der Diffusion von Tetrapyridylporphyrin-Dimeren auf Cu(111) erhöht, da hier die Freiheitsgrade des Dimers im Grundzustand eingeschränkt werden [171]. Die Diffusivität des CO-Dimers auf Cu(110) im Temperaturbereich von 42 K bis 53 K ist wie auf Ag(100) im Vergleich zum CO-Monomer erhöht [172]. Für das Monomer ergibt sich $E_D = (97 \pm 4) \text{ meV}$ und $D_0 = 2,5 \cdot 10^{6 \pm 2} \text{ nm}^2/\text{s}$ sowie für das Dimer $E_D = (103 \pm 5) \text{ meV}$ und $D_0 = 3,6 \cdot 10^{7 \pm 2} \text{ nm}^2/\text{s}$ [172]. Ein relativ großer Messfehler der Temperaturmessung führt hier zu den großen Fehlern der Absolutwerte von D_0 . Da die Vorfaktoren für Monomer- und Dimerdiffusion aus den selben Messdaten bestimmt werden, ergibt sich jedoch für das Verhältnis der Vorfaktoren nur ein Fehler von einer halben Größenordnung [172]. Damit liegen die Diffusionsbarrieren im Bereich der später für CO-Diffusion auf Cu(111) ermittelten Barrieren und die Vorfaktoren unterscheiden sich innerhalb des angegebenen absoluten Messfehlers um weniger als eine Größenordnung von dem auf Cu(111) bestimmten Wert (siehe Abschnitt 6.3). Das auf den ersten Blick identische Ergebnis des Vergleichs der Monomer- und Dimerdiffusivitäten von CO-Molekülen auf Ag(100) und Cu(110) basiert nach den angegebenen Diffusionsparametern auf jeweils unterschiedlichen Ursachen. Im Gegensatz zur Diffusion auf Ag(100) ist auf Cu(110) die Diffusionsbarriere des Monomers niedriger als die des Dimers. Ebenfalls ist der Vorfaktor der Monomerdiffusion kleiner als der der Dimerdiffusion. Die Erhöhung des Vorfaktors kann für dieses System nicht wie im Fall von CO auf Ag(100) durch ein einfaches Modell begründet werden. Dieses Experiment zeigt jedoch, dass ein auf einem beschränkten Temperaturbereich phänomenologisch identisches Diffusionsverhalten auf unterschiedlichen Grundlagen beruhen kann.

6.2. Thermische Diffusion auf Cu/Ag(100)

Die in Abschnitt 4.3 gezeigten Konfigurationsänderungen des asymmetrischen CO-Dimers auf Cu/Ag(100) sind thermisch aktiviert. Im vermessenen Temperaturbereich bis 20 K kommt ein Zerfall eines solchen Dimers nicht mit signifikanter Häufigkeit vor. Deshalb bietet sich das asymmetrische CO-Dimer als Modellsystem an, um die Diffusionsbewegung eines CO-Moleküls innerhalb des im vorherigen Abschnitt beschriebenen kurzreichweitigen Wechselwirkungspotenzials zu studieren. Die zu betrachtende kurzreichweitige Wechselwirkung ist hierbei die Interaktion des auf einem Ag-Atom gebundenen ersten CO-Moleküls des Dimers mit dem ortsfesten auf einem Cu-Atom adsorbierten zweiten CO-Molekül des Dimers. Zur Analyse der Dynamik werden, wie in Abschnitt 3.1.6 beschrieben, die Sprungraten Γ von der $1a$ - in die $\sqrt{2}a$ -Konfiguration sowie die Sprungraten Γ' von der $\sqrt{2}a$ - in die $1a$ -Konfiguration des asymmetrischen Dimers in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Hierzu werden die Konfigurationsänderungen von ungefähr 40 Dimeren aus ca. 5100 STM-Bildern ausgewertet. Dabei repräsentieren die verwendeten Bildserien eine Gesamtzeit von ~ 150 h beobachteter Dimerdynamik im Temperaturbereich von 15 K bis 20 K.

In Abbildung 6.7 sind die bestimmten Sprungraten Γ und Γ' in einem Arrhenius-Graphen halb-logarithmisch über die inverse Temperatur $1/k_B T$ aufgetragen. Wie nach Gleichung 2.9 erwartet, fallen die Messwerte für Γ und Γ' in dieser Darstellung im Temperaturbereich bis 17,5 K auf eine Gerade. Für Temperaturen größer 17,5 K weichen die Datenpunkte deutlich von einer Geraden ab. Dies liegt daran, dass bei diesen Temperaturen die Konfigurationsänderungen im Vergleich zur Geschwindigkeit der Bildaufnahme so schnell erfolgen, dass nicht mehr alle Konfigurationsänderungen beobachtet werden. Daher wird dieser Temperaturbereich von einer weiteren Analyse ausgeschlossen. Kurvenanpassung der Funktionen $\ln \Gamma = -E_D/k_B T + \ln \Gamma_0$ und $\ln \Gamma' = -E'_D/k_B T + \ln \Gamma'_0$ ergeben $E_D = (39 \pm 2)$ meV und $\Gamma_0 = 1,5 \cdot 10^{8,0 \pm 0,7}$ Hz sowie $E'_D = (40 \pm 2)$ meV und $\Gamma'_0 = 2,9 \cdot 10^{8,0 \pm 0,7}$ Hz. Damit sind Diffusionsbarriere und Vorfaktor für beide Prozesse innerhalb ihrer Fehler gleich. Folglich besitzen die Ontop-Adsorptionsplätze im Abstand $1a$ und $\sqrt{2}a$ von dem auf einem Cu-Atom gebundenen CO-Molekül für ein weiteres CO-Molekül die gleiche Potenzialtiefe. Somit kann wie bisher für eine weitere Analyse die an Diffusionsprozesse auf Oberflächen angepasste TST-Theorie angewendet werden.

	Messreihe Δt	Messreihe $\Delta t' = 3\Delta t$
T (K)	16, 1	16, 1
f_Z (Hz)	6, 1	6, 1
Δt (s)	95	285
Γ (Hz)	$(1, 2 \pm 0, 3) \cdot 10^4$	$(1, 6 \pm 0, 3) \cdot 10^4$

Tabelle 6.2.: Messreihen mit Zeilenfrequenz f_Z bei Temperatur T zum Ausschluss spitzeninduzierter Konfigurationsänderungen des asymmetrischen CO-Dimers auf Cu/Ag(100). Betrachtet wird hierbei der Wechsel eines $1a$ -Dimers zu einem $\sqrt{2}a$ -Dimer. Γ gibt die gemessene Sprungrate bei unterschiedlichen Zeitintervallen Δt und $\Delta t' = 3\Delta t$ an.

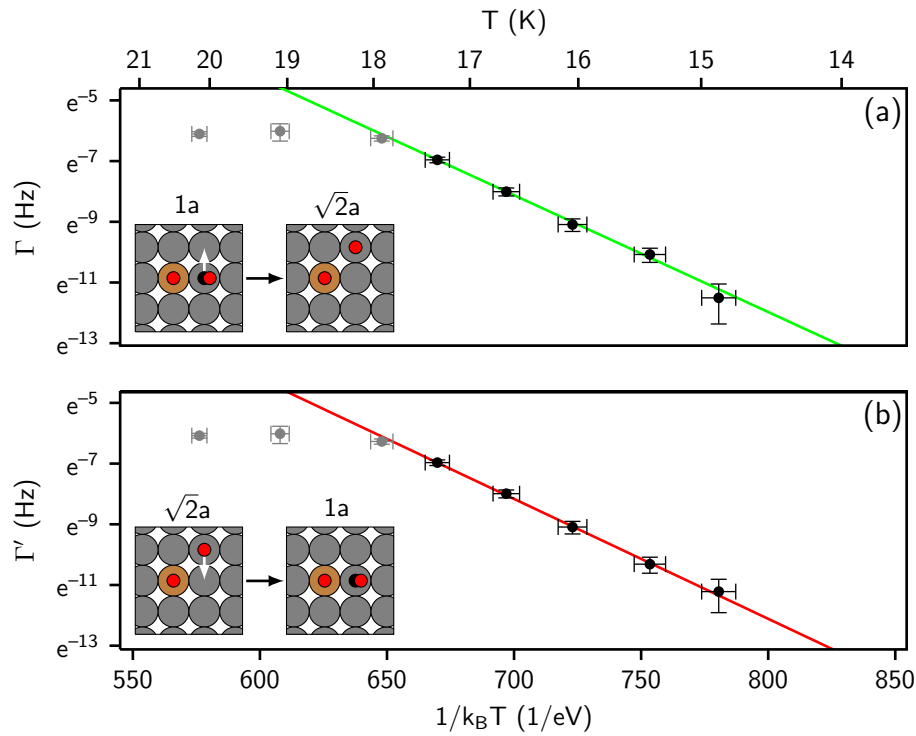


Abbildung 6.7.: Arrhenius-Graph für die Konfigurationsänderung von asymmetrischen CO-Dimeren auf Cu/Ag(100): (a) Sprungrate Γ für den Wechsel von der $1a$ - in die $\sqrt{2}a$ -Konfiguration. Kurvenanpassung der Funktion $\ln \Gamma = -E_D/k_B T + \ln \Gamma_0$ ergibt $E_D = (39 \pm 2)$ meV und $\Gamma_0 = 1,5 \cdot 10^{8,0 \pm 0,7}$ Hz. (b) Sprungrate Γ' für den Wechsel von der $\sqrt{2}a$ - in die $1a$ -Konfiguration. Kurvenanpassung der Funktion $\ln \Gamma' = -E'_D/k_B T + \ln \Gamma'_0$ ergibt $E'_D = (40 \pm 2)$ meV und $\Gamma'_0 = 2,9 \cdot 10^{8,0 \pm 0,7}$ Hz. Die in (a) und (b) grau dargestellten Datenpunkte werden nicht zur Kurvenanpassung verwendet.

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

Vorher soll aber noch ein Einfluss der Messspitze ausgeschlossen werden. Hierzu werden, wie schon für das System CO auf Ag(100), Bildserien des gleichen Oberflächenbereiches mit unterschiedlichen zeitlichen Abständen Δt der einzelnen STM-Bilder aufgenommen. Für die Sprungrate Γ der Konfigurationsänderungen von einem $1a$ - zu einem $\sqrt{2}a$ -Dimer ergibt sich bei $T = 16,1\text{K}$ und $\Delta t = 95\text{s}$ der Wert $\Gamma_{\Delta t} = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^4\text{Hz}$. Für eine weitere Messung mit gleichen Parametern und $\Delta t' = 3\Delta t = 285\text{s}$ wird $\Gamma_{\Delta t'} = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^4\text{Hz}$ bestimmt (siehe Tabelle 6.2). Damit sind die beiden Sprungraten innerhalb ihrer Fehler gleich. Der erhöhte Mittelwert der für $\Delta t'$ ermittelten Sprungrate könnte jedoch darauf hindeuten, dass hier eine ähnliche Beeinflussung durch die Messspitze vorliegt wie für das CO-Dimer auf Ag(100). Für das asymmetrische Dimer auf Cu/Ag(100) ist diese Beeinflussung jedoch so klein, dass sie innerhalb der Messunsicherheit verschwindet.

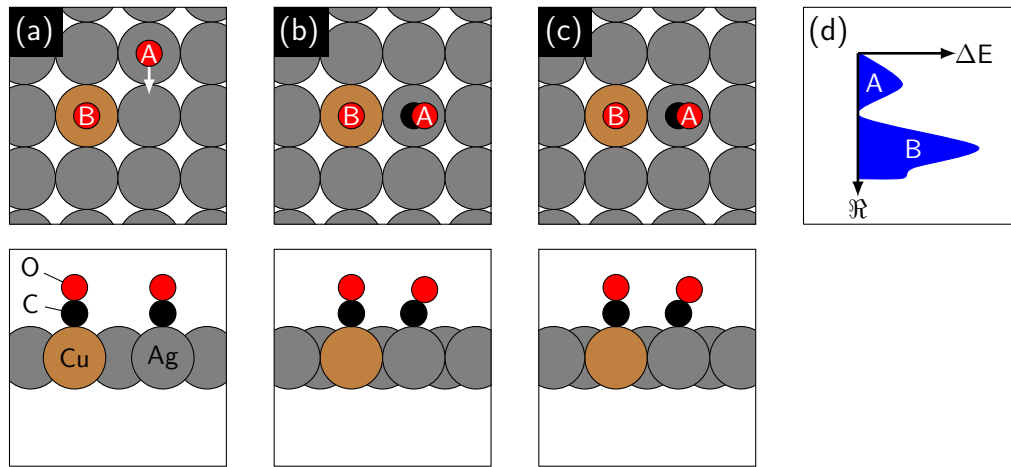


Abbildung 6.8.: Konfigurationsänderung eines asymmetrischen CO-Dimers auf Cu/Ag(100): (a) Aufsicht und Seitenansicht eines Kugelmodells der $\sqrt{2}a$ -Konfiguration. (b,c) Aufsicht und Seitenansicht eines Kugelmodells der $1a$ -Konfiguration. Im Gegensatz zu der in Abbildung 6.6 dargestellten Diffusionsbewegung des $\sqrt{2}a$ -Dimers auf Ag(100) erfolgt in (c) keine Bewegung von CO-Molekül B. (d) Schematische Darstellung der Energiebarriere ΔE zur Aktivierung der Diffusion von CO-Molekül A in der $\sqrt{2}a$ -Konfiguration und die Energiebarriere zur Aktivierung der Diffusion von CO-Molekül B in der $1a$ -Konfiguration entlang der Reaktionskoordinate \mathfrak{R} .

In Abbildung 6.8 ist die Konfigurationsänderung eines asymmetrischen Dimers von der $\sqrt{2}a$ - in die $1a$ -Konfiguration anhand eines einfachen Kugelmodells dargestellt. Wie bei dem $\sqrt{2}a$ -Dimer auf Ag(100) (siehe Abbildung 6.6) überwindet Molekül A im ersten Schritt die Diffusionsbarriere von $E'_D = (40 \pm 2)\text{meV}$ und bringt das CO-Dimer so in eine $1a$ -Konfiguration. Im Gegensatz zu der Situation auf Ag(100) stellt diese Konfiguration aber nicht den Übergangszustand sondern den Endzustand des Diffusionsprozesses dar. Dieses Verhalten liegt darin begründet, dass CO-Molekül B in diesem Fall auf einem Cu-Atom adsorbiert und damit stärker an die Oberfläche

gebunden ist. Daher kann die $1a$ -Konfiguration bei den betrachteten Temperaturen nur durch erneute Diffusion von CO-Molekül A über die gleich hohe Barriere $E_D = (39 \pm 2)$ meV auf einen Adsorptionsplatz in einem $\sqrt{2}a$ -Abstand aufgelöst werden. Für beide beschriebenen Prozesse ergibt sich aus den für die temperaturabhängige Sprungrate bestimmten Vorfaktoren aus Gleichung 2.10 mit $\nu_0 = 10^{12 \dots 13}$ Hz ein Entropiewert $\Delta S_D = k_B \ln(\Gamma_0 \eta_{\text{dim}}^{-1} \nu_0^{-1}) = (-0,8 \pm 0,2)$ meV/K. Hierbei wird die betrachtete Konfigurationsänderung als eindimensionale Diffusionsbewegung des auf einem Ag-Atom adsorbierten CO-Moleküls um das auf einem Cu-Atom adsorbierten CO-Molekül betrachtet. Das diffundierende CO-Molekül hat hierbei jeweils die Möglichkeit zwei verschiedene Adsorptionsplätze zu erreichen und folglich ist $\eta_{\text{dim}} = 1$. Nach Gleichung 2.12 ist das Verhältnis der Zustandssummen in Grund- und Übergangszustand $Z'/Z = \exp(\Delta S_D/k_B) \approx 1/10^3 \dots 1/10^5$. Somit ist die Zustandssumme des Grundzustandes Z größer als die Zustandssumme des Übergangszustandes Z' . Bei den betrachteten Konfigurationsänderungen gibt es im Gegensatz zu dem $\sqrt{2}a$ -Dimer auf Ag(100) weder im Grund- noch im Übergangszustand verschiedene Rotationseinstellungen des CO-Dimers. Wie im vorherigen Abschnitt besprochen, besitzen die annähernd senkrecht adsorbierten CO-Moleküle jeweils keine eigenen Rotationsfreiheitsgrade. Daher muss der abgeleitete Unterschied zwischen Grund- und Übergangszustand in einem Unterschied der jeweiligen Vibrationsanregungen begründet liegen. Ändert sich die Anzahl an Vibrationszuständen zwischen Übergangs- und Grundzustand nur durch Wegfall der Schwingungsanregung in Translationsrichtung im Übergangszustand, ist nach Gleichung 2.20 das Verhältnis der entsprechenden Vibrationsfrequenzen $(\prod_i \nu_i) / (\prod_i \nu'_i) \approx 1/10^3 \dots 1/10^5$. Es müsste sich also die Frequenz einer Schwingung zwischen Grund- und Übergangszustand um den Faktor 10^3 bis 10^5 verschieben, um das experimentell bestimmte Verhältnis der Vibrationsfrequenzen zu erklären. Dies erscheint unrealistisch bei gemessenen Energieverschiebungen von $\sim 5\%$ zwischen der C-O-Streckschwingung des ungebundenen Moleküls ($\sim 64,3$ THz [130]) sowie der eines auf Cu(111) adsorbierten Moleküls ($\sim 61,2$ THz [132, 133]). Auch durch die Verschiebung mehrerer Vibrationsfrequenzen lässt sich unter realistischen Annahmen der ermittelte Faktor $10^3 \dots 10^5$ nicht erreichen. Eine Frequenzverschiebung ist damit nicht ausgeschlossen, kann aber nicht den Hauptteil des Unterschieds zwischen den Zustandssummen von Grund- und Übergangszustand ausmachen. Die relative Erhöhung der Zustandssumme des Grundzustandes muss also darauf zurückzuführen sein, dass es hier mehr Vibrationszustände gibt als im Übergangszustand (siehe Gleichung 2.17). Ohne eine genauere theoretische Berechnung oder numerische Simulation der beteiligten Schwingungsanregungen kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, welche Vibrationen genau hiervon betroffen sind.

6.3. Thermische Diffusion auf Cu(111)

Die thermische Diffusion von CO-Molekülen auf Cu(111) wird bei zwei Bedeckungen $\rho_{\text{CO}} = 0,005$ ML und $\rho_{\text{CO}} = 0,05$ ML beobachtet. Die Abbildungen 6.9a bis 6.9e zeigen exemplarisch STM-Bilder einer Bildserie der Cu(111)-Oberfläche mit $T = 32,5$ K und $\rho_{\text{CO}} = 0,005$ ML. Die relativen Bewegungen, der in den Abbildungen farbig gekennzeichneten CO-Moleküle, sind in Abbildung 6.9f aufgetragen. Die aus diesen Diffusionsbewegungen gewonnenen Sprungabstände $\Delta\chi$ erfüllen die Einsteinrelation (Abbildung 6.9g) und so kann der in Abschnitt 3.1.6 vorgestellte Formalismus zur Diffusionsanalyse verwendet werden.

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

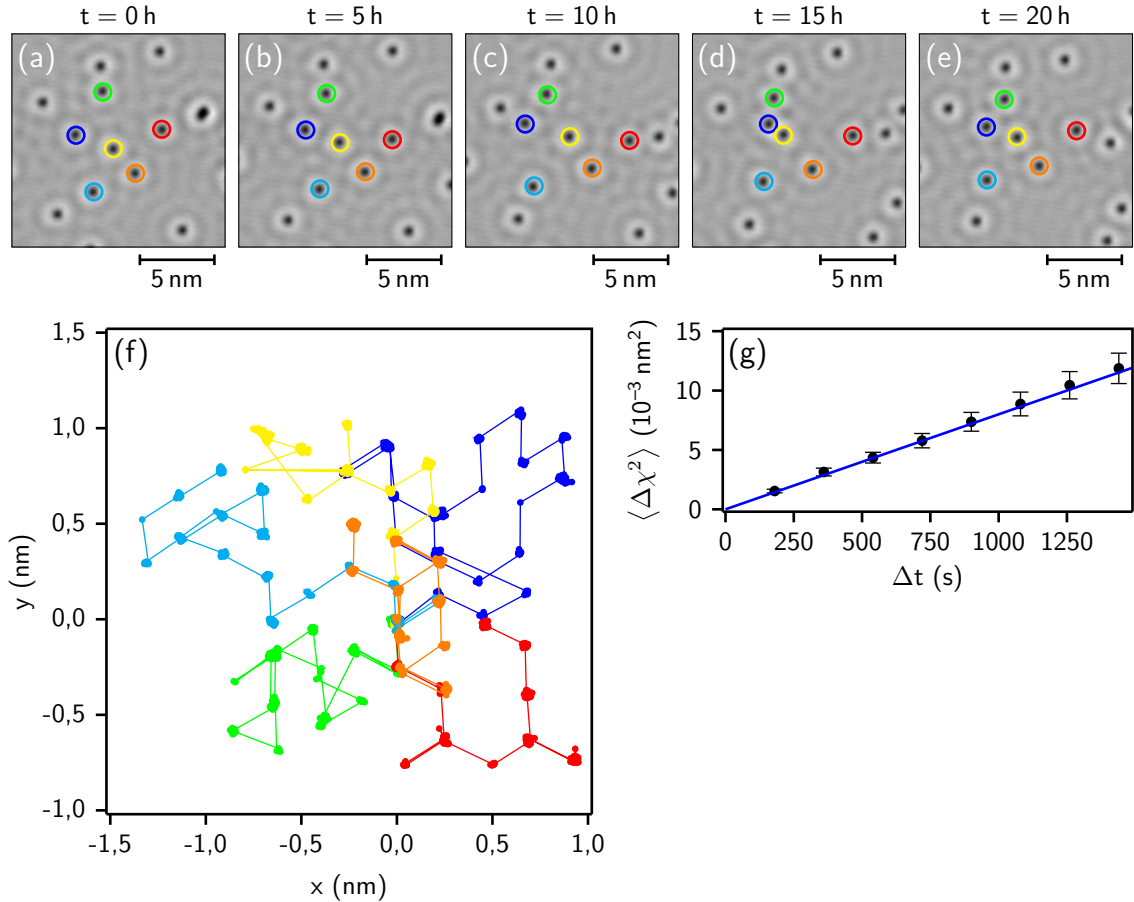


Abbildung 6.9.: CO-Moleküle auf Cu(111) bei einer Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$: (a-e) STM-Bilder einer Bildserie (400 Bilder, $\Delta t = 180 \text{ s}$) nach jeweils angegebener Zeit t ($I = 44 \text{ pA}$, $U = 200 \text{ mV}$, $T = 32,5 \text{ K}$). (f) Relative Bewegung der in (a-e) farbig markierten CO-Moleküle. (g) Graphische Darstellung der Einsteinrelation (Gleichung 3.10) für die relativen Bewegungen aus (f). Kurvenanpassung der Funktion $\text{---} \langle \Delta \chi^2 \rangle = 2D\Delta t$ ergibt $D = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ nm}^2/\text{s}$.

Zur Analyse der Dynamik der CO-Moleküle werden die Bewegungen von ungefähr 2200 Molekülen aus ca. 3400 STM-Bildern ausgewertet. Die Bildserien repräsentieren hierbei eine Gesamtzeit von $\sim 190 \text{ h}$ beobachteter CO-Diffusion im Temperaturbereich von 30 K bis 38 K. Abbildung 6.10 zeigt exemplarisch die Verteilung der Sprungabstände $\Delta \vec{r} = (\Delta x, \Delta y)$ vor der Normierung auf ein Diffusionsgitter für die Diffusion von CO-Molekülen bei $T = 34,4 \text{ K}$ und $T = 37,1 \text{ K}$. Wie in Abschnitt 6.1 ausführlich beschrieben, weisen die einzelnen Maxima der Sprungabstandsverteilung durch eine geringe Abweichung zwischen der Piezokonstante α_x in x -Richtung und α_y in y -Richtung eine leicht ovale Form auf.

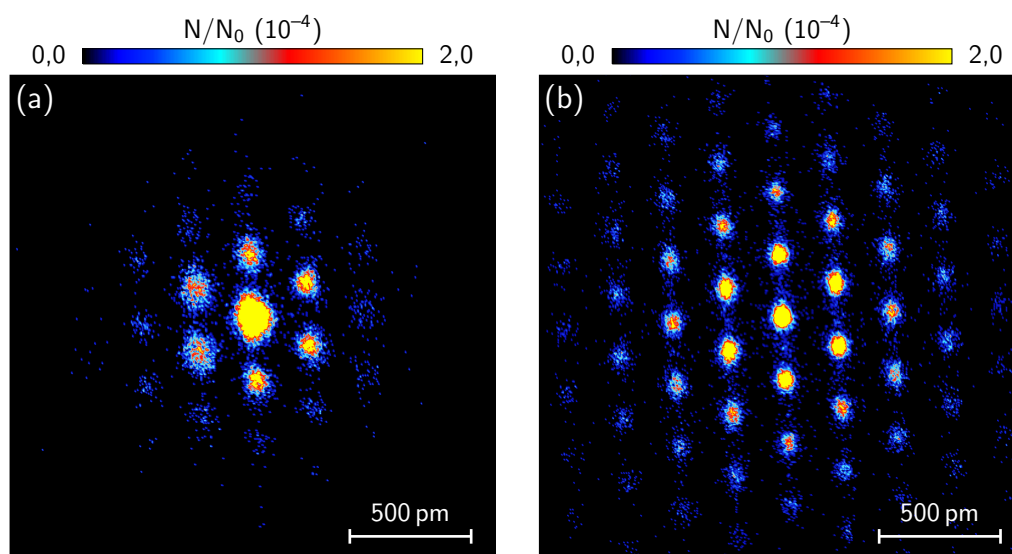


Abbildung 6.10.: Verteilung der Sprungabstände $\Delta\vec{r} = (\Delta x, \Delta y)$ einzelner CO-Moleküle auf Cu(111) für (a) $T = 34,4\text{ K}$ ($N_0 = 14968$) und für (b) $T = 37,1\text{ K}$ ($N_0 = 24247$) bei einer CO-Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,005\text{ ML}$.

Die Symmetrie des Diffusionsgitters der CO-Moleküle und seine relative Ausrichtung zu den ermittelten Kristallrichtungen entsprechen dem Gitter, das die Ontop-Plätze der Cu(111)-Oberfläche bilden (siehe Abbildung 4.13b). Im Gegensatz zur quadratischen Ag(100)-Oberfläche besitzt die hexagonale Cu(111)-Oberfläche zwei Arten von Muldenplätzen: fcc- und hcp-Muldenplätze. Hierbei sind die Oberflächengitter der Ontop-Plätze sowie der fcc- und hcp-Muldenplätze bis auf eine Verschiebung gleich. Mithilfe der in Abbildung 6.10 gezeigten Darstellung kann somit nicht zwischen einer Diffusion nur zwischen Ontop-Plätzen oder nur zwischen fcc- bzw. hcp-Muldenplätzen unterschieden werden, da nur relative Molekülbewegungen betrachtet werden und das resultierende Diffusionsgitter in allen drei Fällen identisch ist. Die Maxima der in Abbildung 6.11 gezeigten Verteilung der Sprungweiten $|\Delta\vec{r}| = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$ der CO-Diffusion aus Abbildung 6.10 lassen sich vollständig Abständen zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen dieses Diffusionsgitters zuordnen. So können keine Hinweise auf eine signifikante Besetzung der Brückenplätze durch die CO-Moleküle im analysierten Temperaturbereich gefunden werden, da diese zu abweichenden Maxima der gemessenen Sprungweitenverteilung führen würde. Entsprechend kann auch ausgeschlossen werden, dass bei der Diffusion der CO-Moleküle Bewegungen zwischen Ontop-Plätzen und fcc- bzw. hcp-Muldenplätzen sowie nur zwischen fcc- und hcp-Muldenplätzen in relevanter Form vorkommen. Für Cu-Adatome auf Cu(111) beträgt der Unterschied der Bindungsenergie zwischen fcc- und hcp-Muldenplätzen $4 \dots 8\text{ meV}$ [173] und beide Arten von Muldenplätzen werden während der thermischen Diffusion besetzt [173]. Daher erscheint es für CO-Moleküle auf Cu(111) unwahrscheinlich, dass eine Diffusion ausschließlich zwischen fcc- oder hcp-Muldenplätzen erfolgt. Aus diesen Gründen wird im Folgenden eine Adsorption der CO-Moleküle auf den Ontop-Plätzen der Cu(111)-Oberfläche angenommen (siehe

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

Abschnitt 4.1) und die ermittelten Sprungabstände $|\Delta\vec{r}|$ werden wie in Abschnitt 3.1.6 beschrieben auf das entsprechende Oberflächengitter normiert.

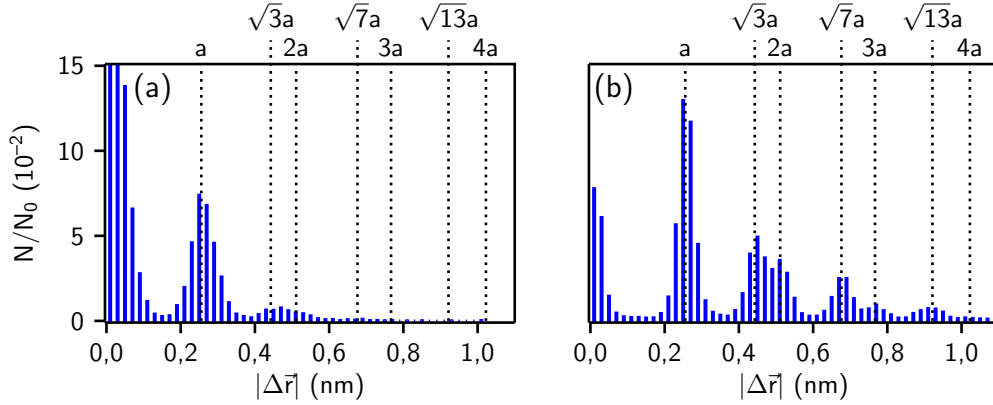


Abbildung 6.11.: Verteilung der Sprungweiten $|\Delta\vec{r}|$ einzelner CO-Moleküle auf Cu(111) für (a) $T = 34,4\text{ K}$ ($N_0 = 14968$) und für (b) $T = 37,1\text{ K}$ ($N_0 = 24247$) bei einer CO-Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,005\text{ ML}$. Die vertikalen Linien geben die Abstände zwischen benachbarten Ontop-Plätzen der Cu(111)-Oberfläche an. Die Fehlerbalken in (a) und (b) sind kleiner als die y-Auflösung der gezeigten Graphen.

Wie schon in den vorangehenden Abschnitten erwähnt, kann die Anwesenheit der Messspitze, bei hinreichend großer Wechselwirkung zwischen Spitze und Adsorbaten, Diffusionsprozesse induzieren und so die Messwerte verfälschen. Um einen Einfluss des Messprozesses für CO-Moleküle auf Cu(111) auszuschließen, werden bei gleichbleibender Temperatur und Zeilenfrequenz f_Z an derselben Stelle der Probe zwei Messreihen mit unterschiedlichem zeitlichen Abstand Δt und $\Delta t' = 3\Delta t$ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern aufgenommen. Die für beide Messreihen ermittelte Diffusivitäten $D_{\Delta t} = (5 \pm 1) \cdot 10^{-6}\text{ nm}^2/\text{s}$ und $D_{\Delta t'} = (6 \pm 1) \cdot 10^{-6}\text{ nm}^2/\text{s}$ weichen innerhalb des Messfehlers nicht voneinander ab (siehe Tabelle 6.3). Eine Beeinflussung der Messergebnisse durch eine Interaktion zwischen STM-Spitze und Adsorbat kann daher ausgeschlossen werden.

Zur Bestimmung der Diffusionsbarriere E_D und des Vorfaktors D_0 für die Diffusion von CO-Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche bei einer CO-Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,005\text{ ML}$ werden die ermittelten Sprungabstände $\Delta\chi$ aus allen Bildserien mit dieser CO-Bedeckung in Temperaturintervalle \tilde{T}_k aufgeteilt und die Diffusivität D_k jedes Temperaturintervalls mit mittlerer Temperatur T_k halblogarithmisch in einem Arrhenius-Graphen gegen die inverse Temperatur $1/k_B T$ dargestellt (Abbildung 6.12). Hierbei werden insgesamt ca. 155000 Messwerte mit mindestens 5000 Messwerten pro Temperaturintervall ausgewertet. Kurvenanpassung der Funktion $\ln D = -E_D/k_B T + \ln D_0$ an den Arrhenius-Graphen ergibt $E_D = (98,4 \pm 0,5)\text{ meV}$ und $D_0 = 6,5 \cdot 10^{9,0 \pm 0,1}\text{ nm}^2/\text{s}$. Damit stimmt die Diffusionsbarriere sehr gut mit dem aus aktuellen Messungen mittels Helium-Spin-Echo-Spektroskopie (HSES) ermittelten Wert $E_D =$

		Messreihe Δt	Messreihe $\Delta t' = 3\Delta t$
T	(K)	31, 8	31, 8
ρ_{CO}	(ML)	0, 05	0, 05
f_Z	(Hz)	4, 9	4, 9
Δt	(s)	115	345
D	(nm ² /s)	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6.3.: Messreihen mit Zeilenfrequenz f_Z bei Temperatur T und CO-Bedeckung ρ_{CO} zum Ausschluss spitzeninduzierter Diffusionsprozesse von CO-Molekülen auf Cu(111): D gibt die gemessene Diffusivität bei unterschiedlichen Zeitintervallen Δt und $\Delta t' = 3\Delta t$ an.

(98 ± 5) meV [174] überein. Bei den letzteren Messungen werden Hinweise auf Besetzung der Brückenplätze gefunden, die gegenüber den Ontop-Plätzen eine um 38 meV erhöhte Diffusionsbarriere aufweisen. Durch diese hohe Energiedifferenz werden die Brückenplätze bei den für die STM-Messung betrachteten niedrigen Temperaturen nicht in signifikanter Anzahl besetzt. Da die HSES-Messung in einem Temperaturbereich von 175 K bis 210 K erfolgt, kann dort eine Besetzung der Brückenplätze nachgewiesen werden. Frühere STM-Messungen ergaben $E_D = (75 \pm 5)$ meV und $D_0 = 3, 5 \cdot 10^{6,00 \pm 0,03}$ nm²/s [48]. Gegenüber den hier bestimmten Werten ist die Diffusionsbarriere sowie der Vorfaktor deutlich erniedrigt. Eine genauere Betrachtung der Quelle ergibt, dass ein Großteil der in der Auswertung verwendeten STM-Bilder mit einer Messspitze aufgenommen wird, an deren Ende ein CO-Molekül adsorbiert ist. Der Einsatz einer solchen modifizierten STM-Spitze erfolgt häufig, um aufgrund von Tunnelprozessen durch die stark lokalisierten Orbitale des Adsorbats an der Spitze eine Kontrastverbesserung zu erzielen. Dies kann jedoch gleichzeitig zu einer erhöhten Wechselwirkung zwischen Messspitze und Adsorbaten führen. Ein Ausschluss solch einer Wechselwirkung erfolgt in der vorliegenden Quelle nicht. Daher ist dies ein möglicher Grund für die Abweichung von den hier bestimmten Diffusionsparametern. Auch ist bei dem angegebenen Fehler der Temperaturmessung von ± 1 K insbesondere zu bezweifeln, dass der Vorfaktor mit der angegebenen Genauigkeit bestimmt werden kann.

Mit dem für die CO-Diffusion bestimmten Vorfaktor ergibt sich nach Gleichung 2.10 mit $\nu_0 = 10^{12 \dots 13}$ Hz, $\eta_{dim} = 1, 5$ und $a = 255, 6$ pm ein Entropiewert $\Delta S_D = k_B \ln(D_0 \eta_{dim}^{-1} \nu_0^{-1} a^{-2}) = (-0, 3 \pm 0, 1)$ meV/K. Dies entspricht nach Gleichung 2.12 einer relativen Erhöhung der Zustandssumme des Grundzustandes des Diffusionsprozesses gegenüber der Zustandssumme des Übergangszustandes. Da ein senkrecht adsorbiertes CO-Molekül augenscheinlich keine Rotationsfreiheitsgrade besitzt, wird dieser Unterschied durch die Vibrationsanregungen des CO-Moleküls bestimmt. Wie schon in den vorherigen Abschnitten erwähnt, ist hierbei eine übliche Annahme, dass die Vibrationszustände des Übergangszustandes gegenüber dem Grundzustand nur um den Vibrationszustand in Translationsrichtung des Diffusionsprozesses reduziert sind. Mit dieser Annahme ist nach Gleichung 2.20 das Verhältnis der entsprechenden Vibrationsfrequenzen $(\prod_i \nu_i) / (\prod_i \nu'_i) = \exp(\Delta S_D / k_B) \approx 1/10 \dots 1/100$. Somit besitzen die Vibrationszustände im Übergangszustand höhere Frequenzen als die im Grundzustand. Eine solche Frequenzverschiebung wird tatsächlich durch die Adsorption von CO-Molekülen auf der Cu(111)-

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

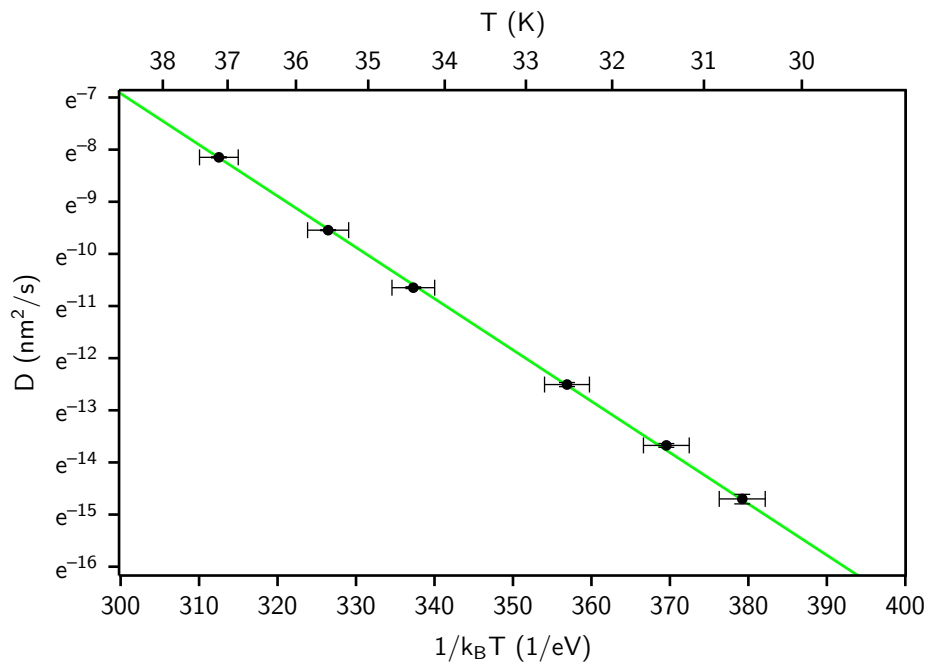


Abbildung 6.12.: Arrhenius-Graph für die Diffusion von CO-Molekülen auf Cu(111) bei einer Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$. Kurvenanpassung der Funktion $\ln D = -E_D/k_B T + \ln D_0$ ergibt $E_D = (98,4 \pm 0,5) \text{ meV}$ und $D_0 = 6,5 \cdot 10^{9,0 \pm 0,1} \text{ nm}^2/\text{s}$.

Oberfläche hervorgerufen. So hat die C-O-Streckschwingung im ungebundenen Molekül eine Frequenz von $\sim 64,3$ THz (~ 266 meV) [130] und für ein auf Cu(111) adsorbiertes CO-Molekül eine Frequenz von $\sim 61,2$ THz (~ 253 meV) [132, 133]). Die Schwingungsfrequenz im schwächer gebundenen Übergangszustand sollte also größer sein als die im stärker gebundenen Grundzustand. Für eine quantitative Abschätzung wird die für die C-O-Streckschwingung gefundene Verschiebung um $\sim 5\%$ für alle Schwingungsmoden des CO-Moleküls angenommen. Um das ermittelte Verhältnis $(\prod_i \nu_i) / (\prod_i \nu'_i) \approx 1/10 \dots 1/100$ zu erreichen, müssen in Grund- und Übergangszustand mindestens 40 Schwingungen diese Frequenzverschiebung zueinander aufweisen. Diese Annahme erscheint unrealistisch, da sich bei einer Betrachtung des Cu-C-O-System als lineares dreiatomiges Molekül nur vier Normalschwingungen ergeben [175]. Trotz qualitativer Übereinstimmung ergibt dieses Modell also keine quantitative Beschreibung der experimentellen Befunde. Daher ist wahrscheinlich, dass der Unterschied zwischen Grund- und Übergangszustand nicht nur auf Veränderung von Schwingungsfrequenzen beruht, sondern im Übergangszustand zusätzlich Vibrationsmoden blockiert sind. Das schon weiter oben zitierte HSES-Experiment zeigt eine Erhöhung des Vorfaktors der CO-Diffusion auf Cu(111) mit steigender Bedeckung [174]. Diese Erhöhung wird im Rahmen der TST-Theorie mit einem Wiederanstieg der Anzahl der Vibrationszustände im Übergangszustand begründet. Die zugrunde liegenden Messungen erfolgen bei CO-Bedeckung von 0,04 ML und 0,1 ML in einem Temperaturbereich von 175 K bis 210 K. Für die in dem vorliegenden STM-Experiment betrachteten niedrigen Temperaturen und Bedeckungen besitzt dieser Effekt jedoch keinen signifikanten Einfluss [77, 12].

Bisher wurden auf Ag(100) und Cu/Ag(100) nur die Auswirkung einer kurzreichweitigen Wechselwirkung auf die thermisch aktivierte Diffusion von CO-Molekülen betrachtet. Die Cu(111)-Oberfläche besitzt einen elektronischen Oberflächenzustand, über den eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen adsorbierten CO-Molekülen vermittelt wird [48, 16]. Die in der Literatur bisher experimentell bestimmten Wechselwirkungsenergien wurden mithilfe des in Gleichung 2.3 definierten Wechselwirkungspotenzials zwischen zwei Adsorbaten quantitativ beschrieben. Die theoretisch ebenfalls vorhergesagten höheren Wechselwirkungsterme für eine Interaktion zwischen mehr als zwei Adsorbaten sind hierbei, wenn überhaupt, als effektive Abschirmung der Paarwechselwirkung betrachtet worden. Um den Einfluss der substratvermittelten Wechselwirkung auf die bisher bestimmte mittlere Diffusionsbarriere $E_D = (98,4 \pm 0,5)$ meV zu ermitteln, wird die in Abschnitt 3.1.6 beschriebene Analyseprozedur angewandt. Dafür werden die bestimmten Sprungabstände $\Delta\chi$ auf aneinander anschließende Intervalle \tilde{d}_l des Abstandes zum jeweils nächst benachbarten CO-Molekül mit Intervallbreite $\Delta d = 0,25$ nm verteilt. Anschaulich bedeutet dies, dass nur Diffusionsbewegungen auf einem Kreissegment mit Radius d_l und Breite Δd um das nächste benachbarte Adsorbat betrachtet werden. Für jedes Abstandsintervall wird wie gehabt eine Einteilung der Sprungabstände auf Temperaturintervalle \tilde{T}_k vorgenommen und die jeweils pro Temperaturintervall bestimmten Diffusivitäten in einem Arrhenius-Graphen aufgetragen. Aus diesen Arrhenius-Graphen kann durch Kurvenanpassung der Funktion $\ln D = -E_D/k_B T + \ln D_0$ unter Annahme des vorher bestimmten Vorfaktors $D_0 = 6,5 \cdot 10^9$ nm²/s eine abstandsabhängige Diffusionsbarriere bestimmt werden. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass durch die Einteilung in Abstandsintervalle nach dem verwendeten Formalismus die Absolutwerte der Diffusionsbarriere verschoben werden (siehe Abbildung 3.11) und deshalb im Folgenden nur die relativen Änderungen der Dif-

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

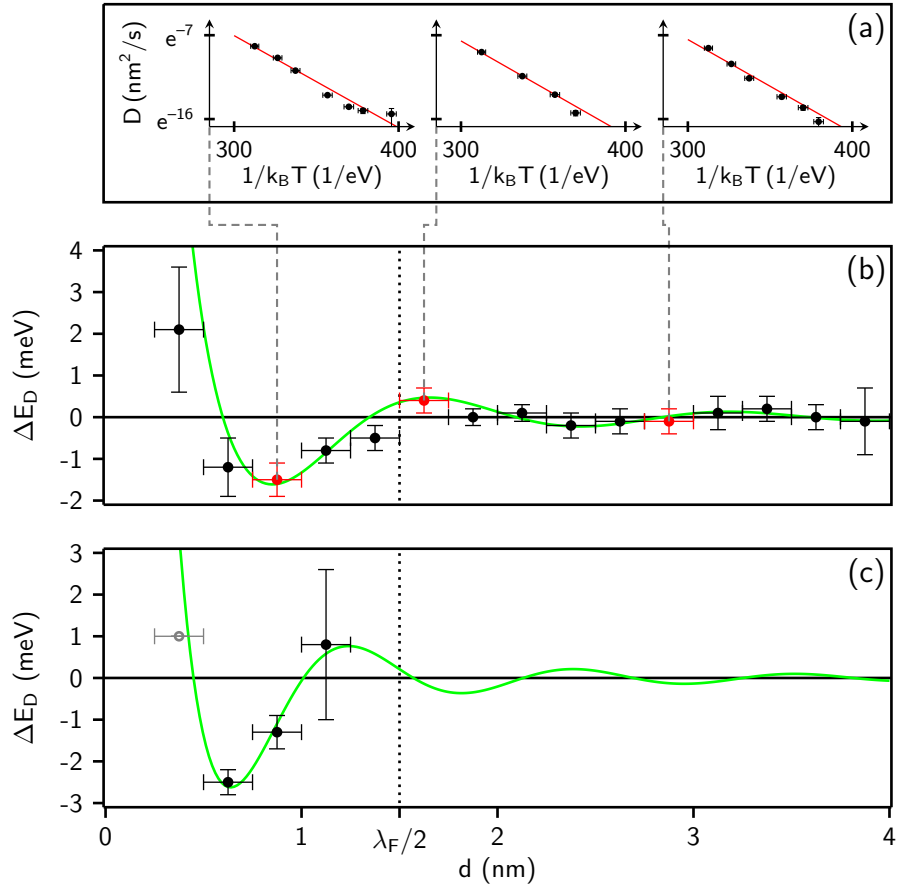


Abbildung 6.13.: Relative Änderung ΔE_D der Diffusionsbarriere gegen Abstand d des nächsten CO-Moleküles für (b) $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$ und (c) $\rho_{\text{CO}} = 0,05 \text{ ML}$. Eine Kurvenanpassung der Funktion $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}(k_F, \varphi'_F)$ und Berechnung der Streuphase φ_F nach Gleichung 2.23 ergibt in (b) $k_F = (2,1 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$, $\varphi_F = (0,5 \pm 0,1)\pi$ und $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03 \pm 0,01$ sowie in (c) mit $\varphi_F = 0,50\pi$ und $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03$ den Wert $k_F = (2,8 \pm 0,3) \text{ nm}^{-1}$. Graue Datenpunkte ohne Füllung geben untere Grenzen für die Diffusionsbarriere an. In (a) sind für markierte Datenpunkte (●) exemplarisch die Arrhenius-Graphen dargestellt, die den Energiewerten zugrunde liegen.

fusionsbarriere ΔE_D betrachtet werden. In Abbildung 6.13b ist ΔE_D für eine CO-Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$ gegen den Abstand d zum nächsten benachbarten CO-Molekül aufgetragen. Insgesamt werden für diesen Graphen ~ 112000 Sprungabstände mit mindestens 100 Messwerten pro Temperaturintervall der zugrundeliegenden Arrhenius-Graphen ausgewertet. In Abbildung 6.13a sind exemplarisch für drei gekennzeichnete Nachbarabstände solche Arrhenius-Graphen zusammen mit der Kurvenanpassung zur Bestimmung der Diffusionsbarriere gezeigt. Die ermittelte relative Änderung der Diffusionsbarriere oszilliert sinus-förmig mit dem Nachbarabstand (Abbildung 6.13b). Hierbei nimmt die Oszillationsamplitude mit zunehmendem Abstand ab und verschwindet ab einem Nachbarabstand von 4 nm in der Messunsicherheit. Die Oszillationen von ΔE_D können hierbei gut durch eine skalierte Version der in Gleichung 2.3 definierten Paarwechselwirkung ΔE_{Duo} beschrieben werden. Eine Kurvenanpassung mit $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}(k_F, \varphi_F)$ und Berechnung der Streuphase φ_F nach Gleichung 2.23 liefert hier den Fermiwellenvektor $k_F = (2,1 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$, die Streuphase $\varphi_F = (0,5 \pm 0,1)\pi$ und den Amplitudenfaktor $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03 \pm 0,01$ (siehe Tabelle 6.4). Damit entsprechen k_F und φ_F innerhalb der Fehlergrenzen den erwarteten Literaturwerten $k_F = 2,1 \text{ nm}^{-1}$ und $\varphi_F = \pi/2$ [147, 14]. Der Amplitudenfaktor α_{Duo} beträgt nur die Hälfte des in Abschnitt 2.2.1 theoretisch bestimmten Faktors $\alpha_{\text{Duo}} \approx 0,06$. In der Berechnung des theoretischen Wertes wurden weder Streuprozesse von Elektronen aus dem Oberflächenzustand heraus in Volumenzustände noch eine effektive Abschwächung des Paarwechselwirkungspotentials durch höhere Wechselwirkungsterme berücksichtigt [41]. Beide Effekte können zu einer Reduktion der Wechselwirkungsamplitude in der beobachteten Größenordnung führen und sind somit wahrscheinlich für die Diskrepanz zwischen gemessenem und theoretisch bestimmtem Amplitudenfaktor verantwortlich. Unter Berücksichtigung des theoretisch bestimmten Unterschieds zwischen Wechselwirkungsenergie und Diffusionsbarriere zeigt Abbildung 6.13b, dass das erste Energieminimum der Paarwechselwirkung eine Tiefe von mindestens 25 meV besitzt und somit die Paarwechselwirkung um eine Größenordnung stärker ist, als bisher experimentell bestimmt wurde. Mit den bisherigen Ergebnissen zur langreichweitigen Wechselwirkung der CO-Moleküle lässt sich auch verstehen, warum sich auf der Cu(111)-Oberfläche im Gegensatz zur Ag(100)-Oberfläche kein CO-Dimer auf übernächsten Adsorptionsplätzen der Oberfläche im Abstand $\sqrt{3}a \approx 443 \text{ pm}$ bildet. Einerseits ist der $\sqrt{3}a$ -Abstand auf Cu(111) größer als der entsprechende $\sqrt{2}a$ -Abstand auf Ag(100). Unter der Annahme, dass auf Cu(111) ebenso wie auf Ag(100) dieselbe kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen CO-Molekülen existiert, ist daher die Anziehung zwischen zwei CO-Molekülen im $\sqrt{3}a$ -Abstand auf Cu(111) geringer als im $\sqrt{2}a$ -Abstand auf Ag(100). Andererseits wird der anziehende Effekt der kurzreichweitigen Wechselwirkung durch die substratvermittelte langreichweitige Wechselwirkung überdeckt, die schon unter einem Molekülabstand von $\sim 600 \text{ pm}$ repulsiv ist (siehe Abbildung 6.13b).

Nach gründlicher Literaturrecherche erweist sich diese Messung als erste Bestimmung einer substratvermittelten Adsorbatwechselwirkung aus direkter Verfolgung der Diffusionsdynamik eines Adsorbatensembles. Die einzige ebenfalls auf Verfolgung der Diffusionsdynamik beruhende Messung von Adsorbatinteraktionen beschränkt sich bisher auf den repulsiven Teil des Wechselwirkungspotenzials für $d < 0,8 \text{ nm}$ [48]. Dahingegen ist eine quantitative Vermessung der substratvermittelte Wechselwirkung auf Cu(111) durch Analyse von statischen Abstandsverteilungen aus STM-Bildern für verschiedene Adsorbate erfolgt. So ergeben sich für Co-Adatome auf Cu(111)

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

bei einer Bedeckung von 0,002 ML die Parameter $k_F = (2,0 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$, $\varphi_F = (0,49 \pm 0,03)\pi$ und $\alpha_{\text{Duo}} = 0,12 \pm 0,01$ [43] sowie für Cu-Adatome auf Cu(111) bei einer Bedeckung von 0,001 ML $k_F = (2,0 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$, $\varphi_F = (0,50 \pm 0,07)\pi$ und $\alpha_{\text{Duo}} = 0,13 \pm 0,01$ [43]. Die für diese Systeme gefundenen Fermiwellenvektoren und Streuphasen stimmen somit innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit den aus der Diffusionsanalyse bestimmten Werten überein. Die Amplitudenfaktoren α_{Duo} sind dagegen deutlich erhöht. Diese Diskrepanz liegt darin begründet, dass für diese Analyse in der Kurvenanpassung ein weiterer Dämpfungsterm proportional zu $1/k_F^2$ verwendet wird, der zu einer Erhöhung des Amplitudenfaktors führt. Die aus den unterschiedlichen Experimenten stammenden Amplitudenfaktoren beruhen demnach auf verschiedenen Definitionen und lassen sich nicht ohne weiteres quantitativ miteinander vergleichen. Eine frühere STM-Messung, ebenfalls für Cu-Adatome auf Cu(111), ermittelt bei einer Bedeckung von 0,01 ML die Parameter $k_F \approx 2 \text{ nm}^{-1}$ und $\varphi_F \approx 0,3\pi$ [42]. Als mögliche Begründung für die Abweichung der Streuphase vom erwarteten Wert $\pi/2$ wird hier die Vernachlässigung des elektrostatischen Interaktionsterms in der theoretischen Beschreibung angegeben. In diesem Fall sollte aber bei den oben genannten späteren Messungen am gleichen System auch eine abweichende Streuphase festgestellt werden. Für die Abweichung eher verantwortlich scheint deshalb ein bedeckungsabhängiger Effekt zu sein, da die Adsorbatbedeckung in der früheren Messung um einen Faktor 10 gegenüber der späteren erhöht ist. Wie weiter unten noch ausgeführt wird, kann eine solche Änderung der Bedeckung den Fermiwellenvektor des Oberflächenzustandes verschieben. Je nach den gewählten Vorgaben kann dies bei einer Kurvenanpassung an die Messdaten auch als Veränderung der Streuphase interpretiert werden. Da in der Quelle jedoch keine Messunsicherheiten angegeben sind, ist es schwer die Größe eines solchen Effektes abzuschätzen.

Die bisher betrachtete CO-Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$ ist sehr viel niedriger, als die Bedeckungen, die tatsächlich bei chemischen Oberflächenreaktionen vorkommen. Daher wird nun die substratvermittelte Wechselwirkung noch einmal für die zehnfach erhöhte CO-Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,05 \text{ ML}$ untersucht. Da keine große Abweichung des Diffusionsvorfaktors D_0 gegenüber der niedrigeren Bedeckung erwartet wird, werden STM-Bildserien jetzt nur bei einer Temperatur $T = 32 \text{ K}$ aufgenommen und die Diffusionsbarrieren mithilfe von Gleichung 2.9 unter Annahme von $D_0 = 6,5 \cdot 10^9 \text{ nm}^2/\text{s}$ direkt aus den Diffusivitäten der einzelnen Abstandsintervalle berechnet. Die Einteilung der gemessenen Sprungabstände in Abstandsintervalle erfolgt hierbei wie gehabt. Abbildung 6.13c zeigt die relative Änderung der Diffusionsbarriere ΔE_D für eine CO-Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,05 \text{ ML}$ gegen den Abstand d zum nächsten benachbarten CO-Molekül. Insgesamt werden für diesen Graphen ~ 7800 Sprungabstände ausgewertet. Da aufgrund der hohen CO-Bedeckung nur sehr geringe Abstände zwischen benachbarten CO-Molekülen mit einer für die Analyse signifikanten Häufigkeit auftreten, kann keine vollständige Oszillation des substratvermittelten Wechselwirkungspotenzials aufgelöst werden. Um die Datenpunkte trotzdem quantitativ auswerten zu können, wird die Streuphase $\varphi_F = 0,50\pi$ sowie der Amplitudenfaktor $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03$ der CO-Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$ für eine Kurvenanpassung der Funktion $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}(k_F, \varphi'_F)$ verwendet. Mit Berechnung der Streuphase φ'_F nach Gleichung 2.23 ergibt sich dann einen Fermiwellenvektor $k_F = (2,8 \pm 0,3) \text{ nm}^{-1}$ (siehe Tabelle 6.4). Gegenüber der CO-Bedeckung von 0,005 ML ist k_F also deutlich erhöht. Dies entspricht einer Energieabsenkung des Oberflächenzustandes um $(340 \pm 150) \text{ meV}$ durch Erhöhung der Adsorbatbedeckung. ARPES-Messungen zeigen für Cs-Adatome auf Ag(111) eine ähnliche Absenkung des Ober-

flächenzustandes um 250 meV bei einer Erhöhung der Bedeckung von 0,005 ML auf 0,05 ML [176]. Als Alkalimetall binden Cs-Adatome auf Ag(111) über eine partiell ionische Bindung mit großem Dipolmoment [177]. Bei einer genügend hohen Adsorbatbedeckung führt dieses Dipolmoment zu einer Reduktion der Austrittsarbeit der Oberfläche. So wurde in STM-Messungen für Cs-Adatome auf Ag(111) bei einer Bedeckung von 0,04 ML eine Verringerung der Austrittsarbeit um ~ 1 eV festgestellt [178]. Bisher ist diese elektrostatisch verursachte Änderung des Oberflächenpotenzials für die Verschiebung des Oberflächenzustandes verantwortlich gemacht worden [176]. Die Adsorption von CO-Molekülen auf Cu(111) führt ebenfalls zu einer Verringerung der Austrittsarbeit. Hierbei steigt die Energieabsenkung bis zu einer Bedeckung von 0,33 ML näherungsweise linear auf $\sim 0,5$ eV an [179, 130]. Für die betrachtete CO-Bedeckung von 0,05 ML ergibt sich somit eine Verringerung der Austrittsarbeit um nur $\sim 0,07$ eV. Dies ist weniger als ein Zehntel der durch die Cs-Adatome auf Ag(111) hervorgerufenen Absenkung der Austrittsarbeit. Gleichwohl verursachen die CO-Moleküle auf Cu(111) bei ähnlicher Bedeckung eine Verschiebung des Oberflächenzustandes, die in der Größenordnung der durch Cs-Adatome induzierten Verschiebung auf Ag(111) liegt. Dieses Ergebnis zeigt also, dass das einfache elektrostatische Bild der Beeinflussung des Oberflächenzustandes durch adsorbierte Adatome oder Moleküle nicht vollständig ist. Im Besonderen wird hierdurch bisher eine Energieverschiebung des Oberflächenzustandes durch schwach gebundene Adsorbate unterschätzt.

Neben den bisher betrachteten substratvermittelten Interaktionen von Adsorbatpaaren treten über den Oberflächenzustand auch Wechselwirkungen zwischen mehr als zwei Adsorbaten auf. Insbesondere wurde hier theoretisch das Wechselwirkungspotenzial für ein Trio aus drei Adsorbaten modelliert (siehe Abschnitt 2.1.1). Bisher ist aber noch keine experimentelle Bestimmung der zugehörigen Wechselwirkungsenergie erfolgt. Dies liegt darin begründet, dass vorangegangene Studien vor allem Abstandsverteilungen von interagierenden Adsorbaten analysiert haben. Die hierbei erfolgende Mittelung über beliebige Konfigurationen vieler Adsorbattrios führt lediglich zu einer effektiven Dämpfung des Paarwechselwirkungspotenzials. Für eine Analyse der Trio-Interaktion muss also eine Konfiguration der Adsorbattrios gefunden werden, deren Wechselwirkungspotenzial sich deutlich von dem Potenzial der Paarwechselwirkung unterscheidet. Im Gegensatz zur Bestimmung von Wechselwirkungsenergien aus Abstandsverteilungen ist die hierfür notwendige Filterung der Messdaten bei einer dynamischen Diffusionsanalyse leicht möglich. Im Folgenden werden also für die CO-Diffusion auf Cu(111) bei einer Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,005$ ML nur Sprungabstände $\Delta\chi$ von CO-Molekülen betrachtet, von denen das übernächste Nachbarmolekül doppelt so weit entfernt ist wie das nächste Nachbarmolekül.

Benutzt man die in Abbildung 6.14 eingeführten Bezeichnungen der Abstände zwischen drei Adsorbaten (siehe auch Abschnitt 2.1.1), ist unter der oben genannten Bedingung an die Nachbarabstände $d_{13} = 2d_{12} = 2d$. Für die Auswertung realer Messdaten wird hierbei statt einer festen Beziehung der Nachbarabstände ein Abstandsintervall $d_{13} = (2 \pm 0,2)d_{12}$ definiert, um eine genügend hohe Anzahl von Datenpunkten für eine statistische Analyse zu erhalten. Unter Berücksichtigung der Dreieckskonstruktion in Abbildung 6.14 ergibt sich so:

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

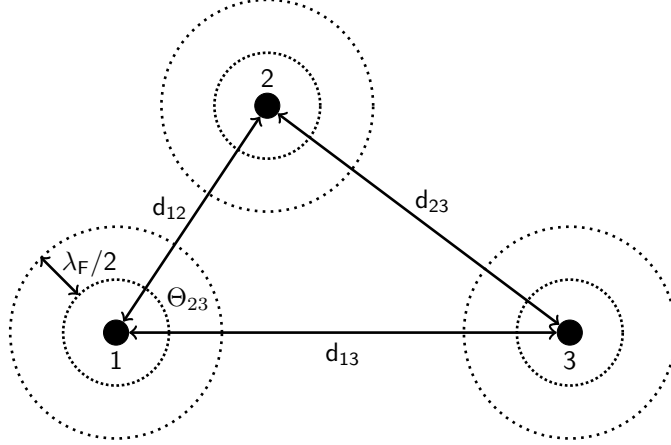


Abbildung 6.14.: Schematische Darstellung von drei Adsorbaten auf einer Oberfläche. Hierbei bezeichnet λ_F die Fermiwellenlänge des Oberflächenzustandes, d_{ij} den Abstand zwischen den Adsorbaten i und j sowie Θ_{23} den von d_{12} und d_{13} eingeschlossenen Winkel (Diese Abbildung ist identisch zu Abbildung 2.2 und wurde zur besseren Lesbarkeit des Textes noch einmal an dieser Stelle eingefügt).

$$\begin{aligned}
 d_{13} &= 2d_{12} = 2d & (6.1) \\
 d_{23} &= \sqrt{d_{12}^2 + d_{13}^2 + 2d_{12}d_{13} \cos \Theta_{23}} = \sqrt{5 + 4 \cos \Theta_{23}} d = \beta_{\text{Trio}} d \\
 d_{123} &= d_{12} + d_{13} + d_{23} = d + 2d + \beta_{\text{Trio}} d = (3 + \beta_{\text{Trio}}) d
 \end{aligned}$$

Je nach Konfiguration der Adsorbatrios nimmt hier der dimensionslose Parameter β_{Trio} einen Wert zwischen 1 und 3 an. Das resultierende Wechselwirkungspotential $\Delta E'_{\text{Int}}$ für drei interagierende Adsorbate setzt sich aus dem Term der jeweiligen paarweisen Wechselwirkung $\Delta E'_{\text{Duo}}$ sowie dem Term der Trio-Wechselwirkung $\Delta E'_{\text{Trio}}$ zusammen. Mit der in Gleichung 6.1 formulierten Einschränkung an die Abstände zwischen den Adsorbaten ergibt sich aus Gleichung 2.2 für $\Delta E'_{\text{Int}}$:

$$\begin{aligned}
 \Delta E'_{\text{Int}} &\approx \underbrace{\Delta E_{\text{Duo}}(d) + \Delta E_{\text{Duo}}(2d) + \Delta E_{\text{Duo}}(\beta_{\text{Trio}} d)}_{\Delta E'_{\text{Duo}}} + \underbrace{\Delta E_{\text{Trio}}(d, \beta_{\text{Trio}})}_{\Delta E'_{\text{Trio}}} & (6.2) \\
 \Delta E'_{\text{Duo}} &= -\frac{4}{\pi^2} \epsilon_F \sin^2 \varphi_F \left(\frac{\sin(2k_F d + 2\varphi_F)}{(k_F d)^2} + \frac{\sin(4k_F d + 2\varphi_F)}{(2k_F d)^2} + \frac{\sin(2\beta_{\text{Trio}} k_F d + 2\varphi_F)}{(\beta_{\text{Trio}} k_F d)^2} \right) \\
 \Delta E'_{\text{Trio}} &= -16\epsilon_F \sin^3 \varphi_F \sqrt{\frac{(3 + \beta_{\text{Trio}})^3 \sin((3 + \beta_{\text{Trio}})k_F d + 3\varphi_F - \frac{3}{4}\pi)}{\pi^5 \beta_{\text{Trio}}}} \frac{1}{((3 + \beta_{\text{Trio}})k_F d)^{\frac{5}{2}}}
 \end{aligned}$$

Mit $k_F = 2\pi/\lambda_F$ ist ersichtlich, dass die Trio-Wechselwirkungsenergie unter der vorgegebenen Bedingung mit einer Wellenlänge $\lambda_F/(3 + \beta_{\text{Trio}})$ oszilliert. Liegt der Parameter β_{Trio} in der Mitte seines möglichen Wertebereiches $1 < \beta_{\text{Trio}} < 3$, ist also $\beta_{\text{Trio}} = 2$, unterscheidet sich die Wellenlänge $\lambda_F/5$ der Trio-Wechselwirkungsenergie $\Delta E'_{\text{Trio}}$ von den Wellenlängen $\lambda_F/2$ sowie $\lambda_F/4$ der Paarwechselwirkungsenergie $\Delta E'_{\text{Duo}}$ und sollte in einer Kurvenanpassung deutlich zu unterscheiden sein.

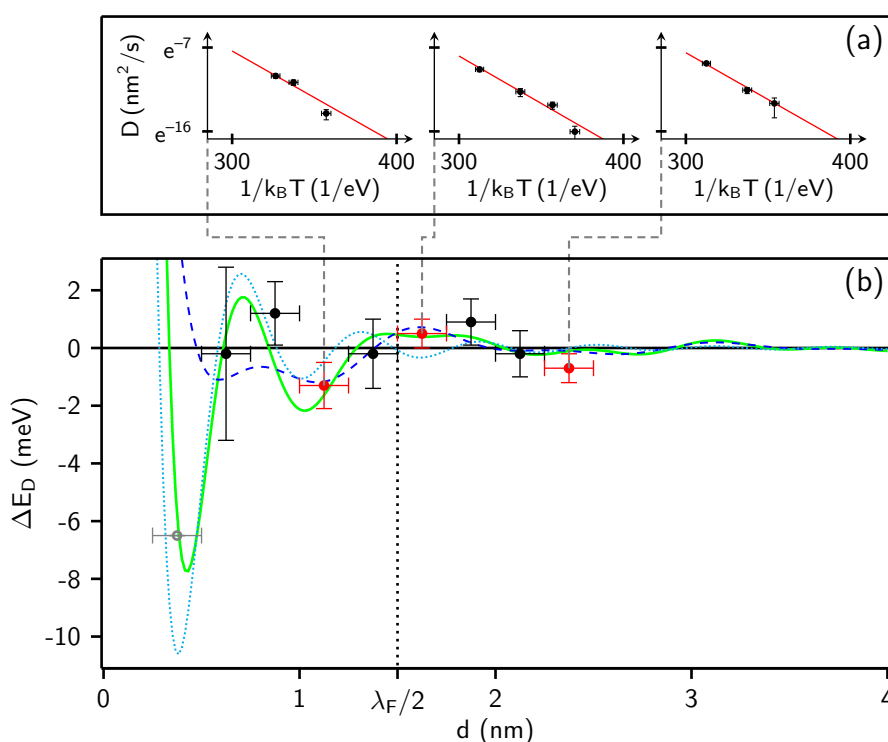


Abbildung 6.15.: Relative Änderung ΔE_D der Diffusionsbarriere gegen Abstand d des nächsten CO-Moleküles für (b) $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$ unter der Bedingung $d_{13} = (2 \pm 0,2)d_{12}$. Eine Kurvenanpassung der Funktion $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E'_{\text{Duo}}(k_F, \varphi'_F, \beta_{\text{Trio}}) + \alpha_{\text{Trio}} \Delta E'_{\text{Trio}}(k_F, \varphi'_F, \beta_{\text{Trio}})$ ($-\cdot-\cdot-$ $\alpha_{\text{Duo}} \Delta E'_{\text{Duo}}$, \cdots $\alpha_{\text{Trio}} \Delta E'_{\text{Trio}}$) mit $k_F = 2,1 \text{ nm}^{-1}$, $\varphi_F = 0,5\pi$ und $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03$ und Berechnung der Streuphase φ_F nach Gleichung 2.23 ergibt $\alpha_{\text{Trio}} = 0,13 \pm 0,03$ und $\beta_{\text{Trio}} = 2,0 \pm 0,4$. Graue Datenpunkte ohne Füllung geben untere Grenzen für die Diffusionsbarriere an. In (a) sind für markierte Datenpunkte (●) exemplarisch die Arrhenius-Graphen dargestellt, die den Energiewerten zugrunde liegen.

In Abbildung 6.15b ist ΔE_D unter der Bedingung $d_{13} = (2 \pm 0,2)d_{12}$ für eine CO-Bedeckung von $\rho_{\text{CO}} = 0,005 \text{ ML}$ gegen den Abstand d zum nächsten benachbarten CO-Molekül aufgetragen. Anschaulich wird hier nur die Diffusionsbewegung von Adsorbattrios betrachtet, in denen

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

zwei der drei Adsorbatabstände im Verhältnis 1:2 stehen. Durch die Einstellmöglichkeit des dritten Adsorbatabstandes sind verschiedene Konfigurationen dieser Adsorbattrios möglich, die durch den Parameter β_{Trio} beschrieben werden. In der vorliegenden Messung erfolgt dabei eine Mittelung über alle möglichen Trio-Konfigurationen. Insgesamt werden für den Graphen in Abbildung 6.15b ungefähr 8300 Sprungabstände mit mindestens 20 Messwerten pro Temperaturintervall der zugrundeliegenden Arrhenius-Graphen ausgewertet. Da keine Änderung der Parameter der Paarwechselwirkung erwartet wird, werden für eine Kurvenanpassung der Funktion $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E'_{\text{Duo}}(k_F, \varphi_F, \beta_{\text{Trio}}) + \alpha_{\text{Trio}} \Delta E'_{\text{Trio}}(k_F, \varphi_F, \beta_{\text{Trio}})$ (siehe Gleichung 6.2) die weiter oben bestimmten Werte $k_F = 2,1 \text{ nm}^{-1}$, $\varphi_F = 0,5\pi$ und $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03$ verwendet. Mit Berechnung der Streuphase φ'_F nach Gleichung 2.23 ergibt dies $\alpha_{\text{Trio}} = 0,13 \pm 0,03$ und $\beta_{\text{Trio}} = 2,0 \pm 0,4$ (siehe Tabelle 6.4). Damit entspricht das Ergebnis für β_{Trio} genau dem Mittelwert des erwarteten Wertebereichs $1 < \beta_{\text{Trio}} < 3$. Dies ist der erste direkte experimentelle Nachweis einer Interaktion dreier Adsorbate durch eine über den Oberflächenzustand vermittelte, langreichweitige Wechselwirkung. Bemerkenswert ist hier, dass der für eine spezielle Adsorbatkonfiguration ermittelte Amplitudenfaktor α_{Trio} der Trio-Wechselwirkung größer ist als der Amplitudenfaktor α_{Duo} der Paarwechselwirkung. Ähnliche Adsorbatkonfigurationen spielen eine wichtige Rolle bei der Diffusion auf Oberflächen mit hohen Adsorbatabdeckungen sowie bei der Ausbildung von Übergittern, die durch den Oberflächenzustand stabilisiert werden. Wie das vorliegende Ergebnis zeigt, kann bei der Beschreibung dieser Prozesse der Wechselwirkungsanteil zwischen drei Adsorbaten nicht vernachlässigt werden.

		ΔE_{Duo} $d_{12} < d_{13}$	ΔE_{Duo} $d_{12} < d_{13}$	$\Delta E'_{\text{Duo}} + \Delta E'_{\text{Trio}}$ $d_{13} = (2 \pm 0,2)d_{12}$
ρ_{CO}	(ML)	0,005	0,05	0,005
k_F	(nm^{-1})	$2,1 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,3$	2,1
φ_F	(π)	$0,5 \pm 0,1$	0,5	0,5
α_{Duo}		$0,03 \pm 0,01$	0,03	0,03
α_{Trio}		-	-	$0,13 \pm 0,03$
β_{Trio}		-	-	$2,0 \pm 0,4$

Tabelle 6.4.: Ergebnis der Kurvenanpassungen mit $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}$ für die relative Änderung der Diffusionsbarriere in Abbildung 6.13b und 6.13c sowie mit $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E'_{\text{Duo}} + \alpha_{\text{Trio}} \Delta E'_{\text{Trio}}$ für die relative Änderung der Diffusionsbarriere in Abbildung 6.15b. Hierbei bezeichnet ρ_{CO} die CO-Bedeckung, d_{12} den Abstand zum nächsten Adsorbat und d_{13} den Abstand zum übernächsten Adsorbat. Als Ergebnis der Kurvenanpassung ergeben sich der Fermiwellenvektor k_F , die Streuphase φ_F , die Amplitudenfaktoren α_{Duo} und α_{Trio} sowie der Konfigurationsparameter β_{Trio} . Werte mit Angabe eines Messfehlers sind hierbei durch Kurvenanpassung der angegebenen Funktionen bestimmt worden. Werte ohne Angabe eines Messfehlers sind in den entsprechenden Kurvenanpassungen aus einem vorhergehenden Experiment übernommen worden.

6.4. Vergleich zwischen thermischer und laserinduzierter Diffusion auf Cu(111)

Die bisher betrachtete Diffusion von CO-Molekülen auf Ag(100) und Cu(111) ist thermisch aktiviert. Auf Cu(111) können Diffusionsprozesse von CO-Molekülen auch durch Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen ausgelöst werden [107, 98]. Bei den hier eingestrahlenen Laserpulsen mit Pulslänge $\tau = 40$ fs und Wellenlängen $\lambda = 400$ nm kommt es nicht zu einer direkten Absorption der Laserstrahlung durch die adsorbierten CO-Moleküle [180, 181] sondern zu einer Laseranregung der Substratelektronen. Die so angeregten Elektronen besetzen das $2\pi^*$ -Orbital des gebundenen CO-Moleküls und geben einen Teil ihrer Energie an molekulare Vibrationszustände ab. Eine anharmonische Kopplung der angeregten internen Schwingungsmoden des gebundenen Moleküls an seine frustrierte Translation und/oder Rotation führt schließlich zu einer Überwindung der Diffusionsbarriere [98]. Ein ähnlicher Prozess führt auch bei der elektroneninduzierten Manipulation von CO-Molekülen mit einer STM-Spitze zu einer messbaren Molekülbewegung [182]. Die Diffusionsanregung wird für niedrige absorbierte Fluenzen < 3 J/m² von Einelektronenprozessen dominiert und für höhere Fluenzen > 3 J/m² von Mehrelektronenprozessen [98]. Durch weitere Streuprozesse der Substratelektronen werden auch Substratphononen angeregt. Die Phonontemperatur erreicht dabei aber keinen Wert bei dem eine signifikante Anzahl von Diffusionsprozessen der CO-Moleküle thermisch ausgelöst würde [98]. Für die laserinduzierte CO-Diffusion auf Cu(111) wurde eine Diffusionsbarriere $E_D = (87 \pm 3)$ meV und ein Vorfaktor $\Gamma_0 = 10^{12,6 \pm 0,3}$ Hz bestimmt [98]. Solche nicht-adiabatischen Diffusionsbarrieren sind in der Regel 30% höher als die entsprechenden Barrieren für eine thermisch aktivierte Diffusion, da sie im Gegensatz zu einer thermischen Barriere nicht nur dem Diffusionspfad mit der niedrigsten Aktivierungsenergie entsprechen [95, 183]. Für CO-Moleküle auf Cu(111) wurde jedoch eine thermische Diffusionsbarriere $E_D = (98,4 \pm 0,5)$ meV ermittelt, die größer als die nicht-adiabatische Diffusionsbarriere ist. Zwischen beiden Diffusionsbarrieren besteht also ein deutlicher Unterschied. Es stellt sich die Frage, ob von dieser Abweichung auch die relativen Änderungen der Diffusionsbarriere betroffen sind, die durch die langreichweitige Wechselwirkung zwischen CO-Molekülen auf Cu(111) hervorgerufen wird. Daher soll nun die Abstandabhängigkeit der Diffusionsbarriere von thermischer und laserinduzierter CO-Diffusion² auf Cu(111) verglichen werden.

Zur Bestimmung der relativen Änderungen der Diffusionsbarriere ΔE_D kann nicht das bisherige Verfahren angewandt werden, da für die laserinduzierte Diffusion keine Daten vorliegen, die eine Verfolgung der Bewegung einzelner CO-Moleküle während des Diffusionsprozesses in der nötigen Anzahl zulassen. Daher wird, wie in Abschnitt 3.1.5 beschrieben, ΔE_D aus Abstandsverteilungen der CO-Moleküle ermittelt. Abbildung 6.16a zeigt eine solche Abstandsverteilung $P(d)$ für thermische CO-Diffusion bei $T = 33,2$ K, für die ca. 36000 Abstände jeweils zwischen ~ 900 CO-Molekülen ausgewertet wurden. In Abbildung 6.16b ist eine nach dem gleichen Verfahren aus ca. 10000 Abständen von ~ 700 CO-Molekülen bestimmte Abstandsverteilung für laserinduzierte CO-Diffusion dargestellt. Hierbei wird die laserinduzierte Diffusion durch zwei

² Die hierzu ausgewerteten Messungen der laserinduzierten CO-Diffusion auf Cu(111) sind im Rahmen der Promotion von Dr. M. Mehlhorn durchgeführt worden [107].

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

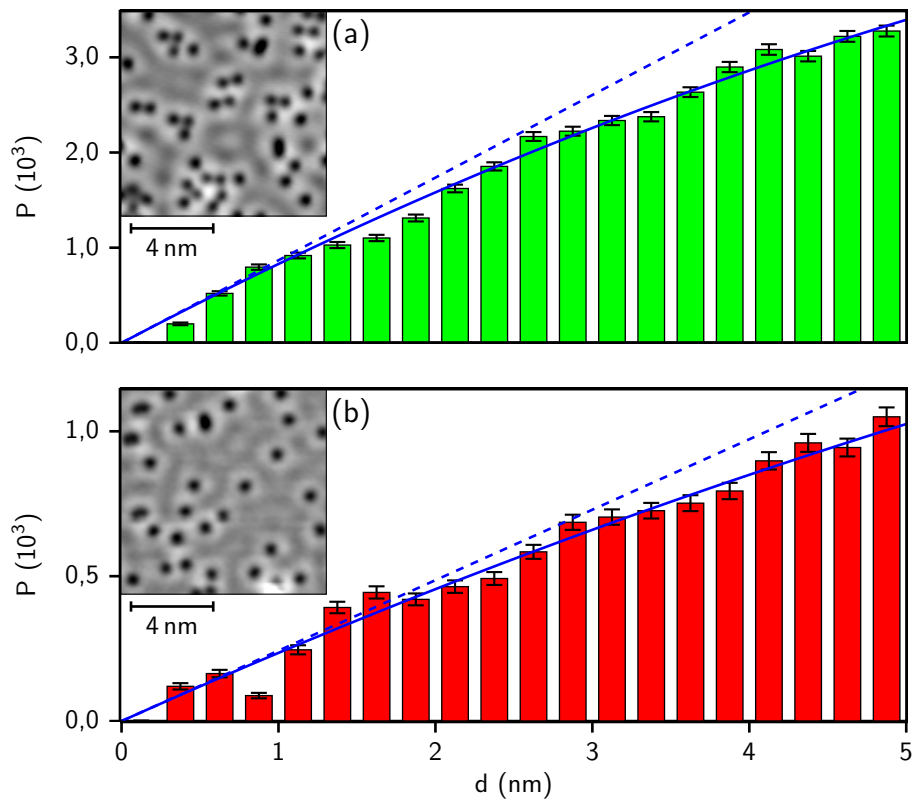


Abbildung 6.16.: Abstandsverteilung $P(d)$ von CO-Molekülen auf Cu(111) für (a) ■ thermische Diffusion bei $T = 33,2$ K und für (b) ■ laserinduzierte Diffusion bei jeweils einer lokalen Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,02$ ML. Die erwarteten Abstandsverteilungen für eine zufällige Verteilung nicht wechselwirkender Adsorbate ist ebenfalls mit (— $P_0(d)$) und ohne (--- $N_0(d)$) Berücksichtigung der endlichen Bildgröße angegeben. In den Einschüben ist jeweils ein STM-Bild der Cu(111)-Oberfläche nach (a) thermischer CO-Diffusion bei $T = 33,2$ K ($I = 44$ pA, $U = 200$ mV, $T = 33,2$ K) und (b) laserinduzierter CO-Diffusion ($I = 35$ pA, $U = 237$ mV, $T = 5,6$ K) gezeigt.

6.4. Vergleich zwischen thermischer und laserinduzierter Diffusion auf Cu(111)

Bestrahlungen mit jeweils $2,5 \cdot 10^8$ Laserpulsen bei einer absorbierten Fluenz von ca. 5 J/m^2 angeregt. Die verwendeten Laserpulse besitzen eine Wellenlänge $\lambda = 400 \text{ nm}$ und eine Pulslänge $\tau = 40 \text{ fs}$ [107]. Beiden gezeigten Abstandsverteilungen liegen Messdaten zugrunde, die jeweils für eine lokale CO-Bedeckung von $0,02 \text{ ML}$ aufgenommen wurden.

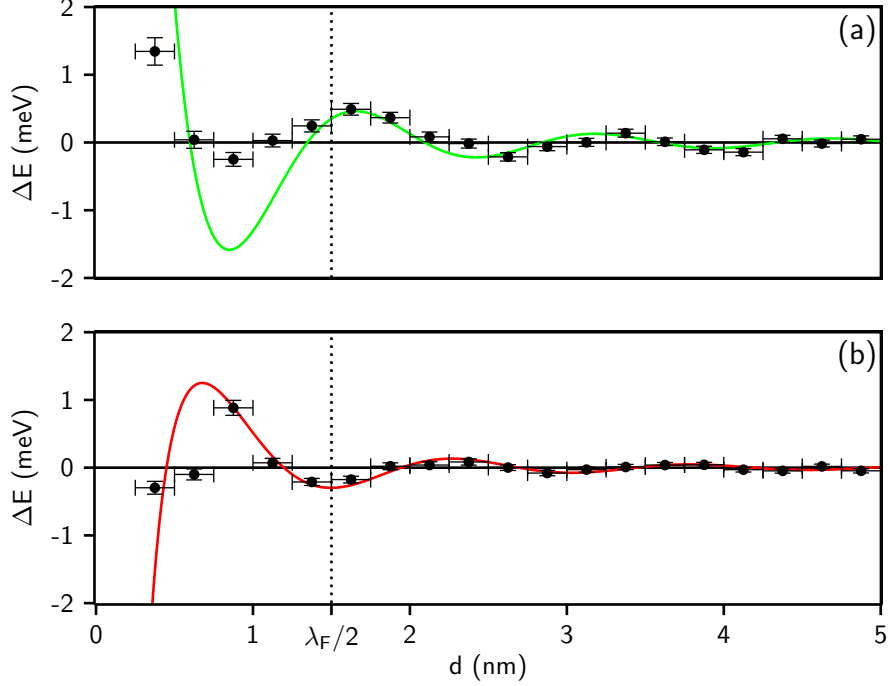


Abbildung 6.17.: Relative Änderung ΔE_D der Diffusionsbarriere für (a) thermische CO-Diffusion bei $T = 33,2 \text{ K}$ und (b) für laserinduzierte CO-Diffusion bei jeweils einer lokalen Bedeckung $\rho_{\text{CO}} = 0,02 \text{ ML}$. ΔE_D wird hierbei nach dem in Abschnitt 3.1.5 beschriebenen Verfahren aus den Abstandsverteilungen in Abbildung 6.16 bestimmt. Kurvenanpassung der Funktion $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}(k_F, \varphi'_F)$ und Berechnung der Streuphase φ_F nach Gleichung 2.23 ergibt in (a) — $k_F = (2,1 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$, $\varphi_F = (0,5 \pm 0,1)\pi$ und $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03 \pm 0,01$ sowie mit der Annahme $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03$ in (b) — $k_F = (2,1 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$ und $\varphi_F = (0,1 \pm 0,1)\pi$.

Mithilfe von Gleichung 3.9 wird nun ΔE_D aus dem Verhältnis der gemessenen Abstandsverteilung $P(d)$ zu der theoretisch vorhergesagten Abstandsverteilung $P_0(d)$ nicht interagierender Adsorbate berechnet. Für die thermische CO-Diffusion ist das Ergebnis dieser Berechnung in Abbildung 6.17a dargestellt. Eine Kurvenanpassung der Funktion $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}(k_F, \varphi'_F)$ und Berechnung der Streuphase φ_F nach Gleichung 2.23 liefert hier $k_F = (2,1 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$, $\varphi_F = (0,5 \pm 0,1)\pi$ und $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03 \pm 0,01$ (siehe Tabelle 6.5). Diese Parameter stimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus der dynamischen Diffusionsanalyse überein. Anders als bei vorherigen Kurvenanpassungen von ΔE_D weicht jedoch die hier ermittelte Funktion für $d < 1,5 \text{ nm}$

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

von den Messwerten ab. Eine Ursache für diese Diskrepanz begründet sich in dem angewandten Bestimmungsverfahren für ΔE . Im Gegensatz zur Ermittlung des Diffusionspotentials aus der Verfolgung von Einzelmolekülbewegungen beinhaltet die hier verwendete Abstandsverteilung auch Paare von CO-Molekülen, die jeweils keine nächsten Nachbarn sind. Weitere CO-Moleküle, die innerhalb der Begrenzung dieser Paare liegen, führen zu einer effektiven Abschirmung des Wechselwirkungspotentials. Werden in der Abstandsverteilung nur Abstände zwischen Adsorbaten gezählt, die auf der Oberfläche jeweils nächste Nachbarn sind, ist die Abweichung zwischen Messdaten und Kurvenanpassung für kurze Abstände deutlich geringer [43]. Dieses Verfahren lässt sich aber nur für geringe Bedeckungen im Bereich von $\sim 0,001$ ML anwenden, da ansonsten die ermittelte Abstandsverteilung bei zu geringen Adsorbatabständen abbricht. Aus dem für den Fermiwellenvektor des Oberflächenzustandes bestimmten Wert $k_F = (2,1 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$ lässt sich ableiten, dass die im vorherigen Abschnitt vorgestellte Energieverschiebung des Oberflächenzustandes bis zu einer CO-Bedeckung von 0,02 ML kleiner als 50 meV ist und erst bei höheren Bedeckungen auf bis zu $(340 \pm 150) \text{ meV}$ ansteigt. Eine ähnliche nichtlineare Abhängigkeit der Energieverschiebung des Oberflächenzustandes ist auch für Cs-Adatome auf Ag(111) bestimmt worden [176].

Die Berechnung der relativen Änderung der Diffusionsbarriere mit Hilfe von Gleichung 3.9 aus der für die laserinduzierte CO-Diffusion ermittelte Abstandsverteilung ist nicht ohne weiteres möglich, da wegen eines grundlegend verschiedenen Diffusionsprozesses keine Diffusionstemperatur T angegeben werden kann. Unter Annahme von $\alpha_{\text{Duo}} = 0,03$ und damit einer effektiven Diffusionstemperatur $T_{\text{eff}} = 12 \text{ K}$ kann jedoch immer noch der Fermiwellenvektor des Oberflächenzustandes sowie die Streuphase durch Kurvenanpassung der Funktion $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}(k_F, \varphi'_F)$ bestimmt werden (siehe Abbildung 6.17b). Dieses Vorgehen liefert die Werte $k_F = (2,1 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$ und $\varphi_F = (0,1 \pm 0,1)\pi$ (siehe Tabelle 6.5). Wie gehabt wird die Streuphase φ_F hier nach Gleichung 2.23 berechnet. Der für die laserinduzierte Diffusion ermittelte Wellenvektor ist gegenüber der thermischen Diffusion nicht geändert. Die Oszillation der nicht-adiabatischen Diffusionsbarriere ist jedoch um $\sim \pi/2$ gegenüber der Oszillation der thermischen Diffusionsbarriere phasenverschoben. Bisher sind keine Streuprozesse der Elektronen aus dem Oberflächenzustand in Volumenzustände betrachtet worden, d.h. für die Intraband-Reflexionsamplitude des Oberflächenzustandes wird $\alpha_{\text{Ref}} = 1$ angenommen (siehe Abschnitt 2.1.1). Für $\alpha_{\text{Ref}} < 1$ weicht die beobachtete Streuphase φ_F von der tatsächlichen Streuphase $\tilde{\varphi}_F$ ab. Aus $\tan \varphi_F = (1 - \alpha_{\text{Ref}} \cos 2\tilde{\varphi}_F) / (\alpha_{\text{Ref}} \sin 2\tilde{\varphi}_F)$ [14] ist jedoch ersichtlich, dass die beobachtete Streuphase φ_F für $\alpha_{\text{Ref}} \rightarrow 0$ gegen $\pi/2$ geht. Daher kann die Verminderung der beobachteten Streuphase bei der laserinduzierten CO-Diffusion nicht durch eine vermehrte Elektronenstreuung in Volumenzustände verursacht sein.

Für ein Streuzentrum in einem Festkörper mit Ladung Q gilt nach der Friedelschen Summenformel für die Phasenverschiebung φ der am Streuzentrum gestreuten Elektronen [184]:

$$Q = \frac{2e}{\pi} \sum_l (2l + 1) \varphi_l \quad (6.3)$$

Für s -artige Wellenzustände mit Drehimpulsquantenzahl $l = 0$ ergibt sich hieraus $Q = 2e\varphi_0/\pi$. Dieses allgemeine Ergebnis lässt sich auch auf die Elektronen des Oberflächenzustandes an-

6.4. Vergleich zwischen thermischer und laserinduzierter Diffusion auf Cu(111)

		thermische Diffusion	laser-induzierte Diffusion
ρ_{CO}	(ML)	0,02	0,02
k_F	(nm ⁻¹)	$2,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
φ_F	(π)	$0,5 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$
α_{Duo}		$0,03 \pm 0,01$	0,03

Tabelle 6.5.: Ergebnis der Kurvenanpassungen mit $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}$ für die relative Änderung der Diffusionsbarriere für thermische CO-Diffusion (Abbildung 6.17a) und für laserinduzierte CO-Diffusion (Abbildung 6.17b). Hierbei bezeichnet ρ_{CO} die lokale CO-Bedeckung, k_F den Fermiwellenvektor, φ_F die Streuphase und α_{Duo} den Amplitudenfaktoren. Werte mit Angabe eines Messfehlers sind hierbei durch Kurvenanpassung der angegebenen Funktionen bestimmt worden. Werte ohne Angabe einer Messfehlers sind in den entsprechenden Kurvenanpassungen aus einem vorhergehenden Experiment übernommen worden.

wenden [43]. Die beobachtete Phase der Oszillationen der Diffusionsbarriere ist proportional zur Phasenverschiebung φ_0 aus Gleichung 6.3 und wird hiermit durch den Ladungszustand der jeweiligen Adsorbate beeinflusst. So wird für Cs-Atome auf einer Ag(111)-Oberfläche eine Streuphase von ca. $0,4\pi$ ermittelt, die von dem erwarteten Wert $\pi/2$ für einen perfekten Streuer abweicht [53]. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass eine durch die partiell ionische Bindung [177] zwischen Cs-Atomen und Oberfläche verursachte Ladungsverschiebung die beobachtete Streuphase verändert. Entsprechend lässt sich für eine Phasendifferenz $\Delta\varphi = |\varphi_2 - \varphi_1|$ der Streuung an zwei unterschiedlichen Streuzentren 1 und 2 die Ladungsdifferenz $\Delta Q = |Q_2 - Q_1| = 2e|\varphi_2 - \varphi_1|/\pi$ zwischen den beiden Streuzentren berechnen. Im Folgenden soll diese Beziehung auf die zwischen laserinduzierter und thermischer CO-Diffusion ermittelte Differenz der Streuphasen angewendet werden. Da in der zur Kurvenanpassung verwendeten Funktion $\Delta E_D = \alpha_{\text{Duo}} \Delta E_{\text{Duo}}$ (siehe Gleichung 2.3) die Streuphase φ_F nur modulo π bestimmt werden kann, ergibt sich zwischen thermischer und laserinduzierter Diffusion je nach Vorzeichen eine minimale Phasendifferenz $\Delta\varphi^- = (0,4 \pm 0,1)\pi$ oder $\Delta\varphi^+ = (0,6 \pm 0,1)\pi$. Dies entspricht einer minimalen Ladungsdifferenz $\Delta Q^- = (0,8 \pm 0,2)e$ oder $\Delta Q^+ = (1,2 \pm 0,2)e$ zwischen thermisch aktiviert diffundierenden CO-Molekülen auf der einen Seite und laserinduziert diffundierenden CO-Molekülen auf der anderen Seite. Diese Ladungsdifferenz zeigt, dass sich die CO-Moleküle während der thermischen und der laserinduzierten Diffusion in unterschiedlichen elektronischen Zuständen befinden müssen. Hierbei erfolgt die thermische Diffusion im elektronischen Grundzustand des CO-Moleküls. Dieser Grundzustand besitzt in der Gasphase die elektronische Orbitalkonfiguration $(1\pi)^4(5\sigma)^2$ und ein daraus resultierendes Dipolmoment $\mu_{\text{Dipol}} \approx 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ e}\cdot\text{nm}$ [130]. Dahingegen werden die CO-Moleküle bei der laserinduzierten Diffusion durch energiereiche Substratelektronen elektronisch angeregt. Die ersten beiden angeregten Zustände des CO-Moleküls besitzen in der Gasphase die elektronischen Orbitalkonfigurationen $(1\pi)^3(5\sigma)^2(2\pi)^1$ und $(1\pi)^4(5\sigma)^1(2\pi)^1$ mit dem jeweiligen Dipolmoment $\mu_{\text{Dipol}} \approx 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ e}\cdot\text{nm}$ sowie $\mu_{\text{Dipol}} \approx -2,9 \cdot 10^{-2} \text{ e}\cdot\text{nm}$ [130]. Auf Cu(111) adsorbiert das CO-Molekül senkrecht mit dem C-Atom in Richtung der Metalloberfläche. An der Position des C-Atoms kann mit den Dipolmomenten in der Gasphase eine Ladungsdifferenz von

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

0,14e oder von 0,26e zwischen dem Grundzustand und den beiden angeregten Zuständen des CO-Moleküls abgeschätzt werden. Diese Werte sind zu klein, um die gemessene Ladungsdifferenz zu erklären. Dies deutet auf eine Anregung der ersten negativen Ionenresonanz $CO^-(2\pi^*)$ des CO-Moleküls während der laserinduzierten Diffusion hin. Hierbei führt die Besetzung des $2\pi^*$ -Orbitals, das um das C-Atom des Moleküls lokalisiert ist [136, 185]), zu der gemessenen Ladungsdifferenz von ~ 1 e. Dies stimmt mit dem bisherigen Bild der laserinduzierten CO-Diffusion auf Cu(111) überein, in dem auch von einer elektronischen Anregung der CO-Moleküle über das $2\pi^*$ -Orbital ausgegangen wird [98].

Die Abstandsverteilungen, aus denen die Streuphase für die laserinduzierte CO-Diffusion bestimmt wird, sind zu einem Zeitpunkt aufgenommen, an dem alle durch die Laserpulse ausgelösten Diffusionsprozesse abgeschlossen sind und sich das betrachtete System wieder in seinem thermischen Gleichgewicht befindet. Da der so ermittelte Wert der Streuphase der Anregung der ersten Ionenresonanz der CO-Moleküle zugeordnet wird, können Diffusionsbewegungen von einzelnen CO-Molekülen auch nur erfolgt sein, solange sich diese in jenem angeregten Zustand befunden haben. Würde nach dem Zerfall des elektronisch angeregten Zustandes noch eine Diffusion der CO-Moleküle in ihrem Grundzustand mit signifikanter Häufigkeit erfolgen, wäre diese mit einem anderen Wert der Streuphase verbunden und es würden sich nicht die beobachteten Maxima in der gemessenen Abstandsverteilung ausbilden. Unter dieser Voraussetzung kann auch die erniedrigte nicht-adiabatische Diffusionsbarriere erklärt werden. Diese bezieht sich nicht wie angenommen auf die Diffusion eines elektrisch neutralen CO-Moleküls sondern auf die Diffusion des negativ geladenen CO-Molekülions. Solche Diffusionsbarrieren von geladenen Adsorbaten unterscheiden sich deutlich von den Barrieren der entsprechenden nicht geladenen Adsorbate. So ist für Au-Adatome auf einer NaCl-Oberfläche die Diffusionsbarriere der negativen Ionen gegenüber der Barriere der ungeladenen Atome ebenfalls verringert [186]. Für die laserinduzierte CO-Diffusion führt dieser Unterschied sogar zu einer effektiven Unterdrückung von Diffusionsprozessen der CO-Moleküle im elektronischen Grundzustand, da sich nach Entladen des CO-Molekülions die Diffusionsbarriere um mehr als 10 meV erhöht. Auch die Abweichung des Entropiewerts $\Delta S_D = k_B \ln(\Gamma_0 \eta_{dim}^{-1} \nu_0^{-1}) = (0,0 \pm 0,2) \text{ meV/K}^3$ der laserinduzierten Diffusion von dem entsprechenden Wert der thermischen Diffusion $\Delta S_D = (-0,3 \pm 0,1) \text{ meV/K}$ beruht darauf, dass diese Werte jeweils für einen unterschiedlichen Ladungszustand des CO-Moleküls ermittelt werden. Nach Gleichung 2.12 ist damit der Unterschied zwischen den Zustandssummen des Grund- und Übergangszustandes der Diffusion des negativen CO-Molekülions geringer als derselbe Unterschied für die Diffusion des neutralen CO-Moleküls.

Dass, wie gezeigt, bei der laserinduzierten CO-Diffusion auf Cu(111) die CO-Moleküle nur als negative geladene Molekülionen diffundieren, lässt eine Bestimmung der Zeitskala zu, auf der diese Diffusionsprozesse ablaufen. Die optische Anregung der Substratelektronen ist nach ca. 1 ps wieder abgeklungen [187], d.h. nur innerhalb dieser Zeitspannen kann die erste negative Ionenresonanz eines CO-Moleküls angeregt werden. Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen und theoretische Berechnungen zeigen, dass die Lebensdauer dieser Anregung mit < 5 fs ausgesprochen kurz ist [182, 185]. Natürlich könnte eine entsprechend hohe Elektronendichte zu einer stetigen Wiederbesetzung der Ionenresonanz innerhalb der Lebensdauer der optischen Anre-

³ Zur Berechnung dieses Wertes wird $\nu_0 = 10^{12...13}$ Hz, $\eta_{dim} = 1,5$ und $a = 255,6$ pm angenommen.

gung der Substratelektronen führen. Ein Vergleich mit aktuellen Messungen der Laseranregung von Pyridin-Molekülen auf Cu(110) zeigt jedoch, dass die Annahme der erforderlichen hohen Elektronendichten für die verwendeten Laserparameter unrealistisch ist [188]. So kann vermutet werden, dass ein bisher nicht beschriebener Effekt die negative Ionenresonanz des CO-Moleküls während des Diffusionsprozesses stabilisiert. Für CO-Moleküle auf Pt(111) wurde durch DFT-Rechnungen gezeigt, dass sich das Dipolmoment eines adsorbierten CO-Moleküls zwischen der Adsorption auf einem Ontop- oder Brückenplatz deutlich unterscheidet [189]. Das negativ geladene CO-Molekül auf Cu(111) besitzt gegenüber dem neutralen Molekül ebenfalls ein verändertes Dipolmoment. Würde das negativ geladene Molekülion aus diesem Grund zwischen Brückenplätzen der Cu(111)-Oberfläche diffundieren, könnte dieser Wechsel des Adsorptionsplatzes möglicherweise zur Stabilisierung des Molekülions beitragen. Nach der Entladung würde das neutrale Molekül auf den nächstgelegenen Ontop-Platz zurück wechseln. Ein solches Verhalten wäre in der gemessenen Abstandsverteilung nicht von einer reinen Diffusion zwischen Ontop-Plätzen zu unterscheiden, da die Wellenlänge der vermessenen Oszillationen der Abstandsverteilung sehr viel länger ist, als die Sprungdistanz zwischen Ontop- und Brückenplatz. Auch wenn die negative Ionenresonanz des CO-Moleküls, wie vermutet, stabilisiert wird, sollte die hierbei maximal erreichte Lebensdauer auf der Zeitskala < 1 ps der Anregung der Substratelektronen liegen. Wie gezeigt, muss die Schwerpunktsbewegung der CO-Moleküle bei der laserinduzierten Diffusion auch innerhalb dieses Zeitintervalls erfolgen. Ähnliche Zeitspannen für die Schwerpunktsbewegung werden experimentell für die laserinduzierte Diffusion von CO-Molekülen auf Pt(533) (< 0.5 ps) [36], für die laserinduzierte Diffusion von CO-Molekülen auf Pt(111) (< 1.5 ps) [37], sowie für die laserinduzierte Desorption von CO-Molekülen von Cu(111) (< 0.3 ps) [190] gefunden. Bisherige theoretische Rechnungen sehen die laserinduzierte Diffusion von CO-Molekülen auf Cu(111) auf einer Zeitskala < 50 ps [187]. Hierbei wird jedoch nicht der Ladungszustand der diffundierenden CO-Moleküle in die Rechnung mit eingeschlossen. Da bisher noch keine zeitaufgelöste Lasermessung mit einer räumlich hochauflösenden STM- oder AFM-Messung kombiniert werden konnte, stellt dieses Ergebnis die erste Bestimmung einer Zeitskala für Diffusionsprozesse dar, die auf der Vermessung von Einzelmolekülen auf Oberflächen beruht.

6.5. Übersicht der untersuchten Diffusionsprozesse

In den vergangenen Abschnitten wurde die Diffusion von CO-Molekülen auf einer Cu(111)-Oberfläche, einer Ag(100)-Oberfläche sowie einer Oberflächenlegierung der Ag-Oberfläche untersucht. Die hierbei bestimmten mittleren Diffusionsbarrieren E_D und die aus den Diffusionsvorfaktoren berechneten Entropiewerte ΔS_D sind noch einmal in Tabelle 6.6 zusammengefasst. Für CO-Monomere ist die Diffusionsbarriere auf Cu(111) gegenüber der Diffusionsbarriere auf Ag(100) um ca. 26 meV erhöht. Im Gegensatz zu der Situation auf Ag(100) führt die stärkere Bindung der CO-Moleküle auf Cu(111) zu einem messbaren Unterschied in den Vibrationszuständen des Grund- und Übergangszustandes des Diffusionsprozesses. Ablesbar ist dieses an dem negativen Wert für ΔS_D . Die Diffusionsbarriere der laserinduzierten CO-Diffusion auf Cu(111) ist gegenüber der thermischen Barriere um ca. 11 meV erniedrigt, da die CO-Moleküle in dem laserinduzierten Prozess als negativ geladene Molekülionen diffundieren.

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

Oberfläche	CO Konfiguration	Anregung	E_D (meV)	ΔS_D (meV/K)
Cu(111)	Monomer	thermisch	$98,4 \pm 0,5$	$-0,3 \pm 0,1$
Cu(111)	CO ⁻ Ion	laserinduziert [98]	87 ± 3	$0,0 \pm 0,2$
Ag(100)	Monomer	thermisch	72 ± 1	$0,0 \pm 0,2$
Ag(100)	Dimer	thermisch	40 ± 2	$-0,5 \pm 0,2$
Cu/Ag(100)	Dimer	thermisch	40 ± 2	$-0,8 \pm 0,2$

Tabelle 6.6.: Übersicht der für die Diffusion von CO-Monomeren und CO-Dimeren auf unterschiedlichen Oberflächen ermittelten Diffusionsbarrieren E_D sowie der aus den Diffusionsvorfaktoren D_0 bzw. Γ_0 berechneten Entropiewerten ΔS_D .

Auf der Ag(100)-Oberfläche existiert eine kurzreichweitige attraktive Wechselwirkung zwischen den einzelnen adsorbierten CO-Molekülen. Diese Wechselwirkung führt zur Bildung von CO-Dimeren im $\sqrt{2}a$ -Abstand dieser Oberfläche. Die Diffusionsbarriere der Dimerbewegung ist gegenüber der Barriere der Monomerbewegung um ca. 32 meV reduziert. Der ebenfalls für die CO-Dimere erniedrigte Wert von ΔS_D wird durch einen zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad im Grundzustand verursacht und es wurde gezeigt, dass diese Dimerrotation während der STM-Messungen durch eine Wechselwirkung mit der STM-Messspitze angeregt werden kann. Die Schwerpunktsbewegung des Dimers könnte hierbei entweder durch zwei einzelne oder eine gemeinsame Bewegung der beteiligten CO-Moleküle erfolgen. Falls die Schwerpunktsbewegung des $\sqrt{2}a$ -Dimers durch eine aufeinanderfolgende Bewegung seiner Einzelmoleküle erfolgt, nimmt dieser eine $1a$ -Konfiguration als Zwischenzustand ein. Durch einseitige Adsorption eines CO-Dimers auf einem in die Ag(100)-Oberfläche einlegierten Cu-Atom wird durch die höhere Bindungsenergie das hier adsorbierte CO-Molekül immobilisiert. An dem weiterhin beweglichen CO-Molekül auf der Ag-Seite des Dimers kann gezeigt werden, dass die Energiebarriere für den Wechsel dieses Dimers von seiner $\sqrt{2}a$ -Konfiguration in seine $1a$ -Konfiguration durch eine Einzelmolekülbewegung die gleiche Höhe besitzt wie die Energiebarriere für die Schwerpunktsbewegung des freien Dimers auf Ag(100). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Schwerpunktsbewegung des freien CO-Dimers in zwei Einzelmolekülbewegungen erfolgt und hierbei die erste Molekülbewegung zur Bildung der $1a$ -Konfiguration des Dimers die Reaktionsrate limitiert.

Im Gegensatz zur Ag(100)-Oberfläche erfahren die CO-Moleküle auf Cu(111) eine langreichweitige Wechselwirkung, die durch den Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche vermittelt wird. Wie in Abschnitt 2.2.1 gezeigt, ist in der Auswertung von experimentellen Daten die entsprechende Wechselwirkungsenergie bisher um mindestens eine Größenordnung unterschätzt worden, da die messbaren relativen Änderungen der Diffusionsbarriere direkt mit dem Wechselwirkungspotenzial identifiziert wurden. Da die langreichweitige Wechselwirkung im Bereich der attraktiven kurzreichweitigen Wechselwirkung der CO-Moleküle repulsiv ist, wird eine Dimerbildung auf Cu(111) unterdrückt. Das Interaktionspotenzial der substratvermittelten Wechselwirkung lässt sich als Reihenentwicklung nach der Anzahl der interagierenden Adsorbate darstellen. Es konnte erstmals durch eine Messung an einzelnen Adsorbaten gezeigt werden, dass für bestimmte Adsorbatenkonfigurationen höhere Wechselwirkungsterme die Wechselwirkungsenergie dominieren und gegenüber der Paarwechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden können. Ähnliche Adsor-

batkonfigurationen sind wichtig für die Diffusion auf Oberflächen mit hohen Adsorbatbedeckungen sowie für die Ausbildung von durch den Oberflächenzustand stabilisierten Überstrukturen. Für stark auf Metalloberflächen gebundene Alkalimetallatome ist bekannt, dass diese das Oberflächenpotenzial deformieren und so zu einer Energieverschiebung des Oberflächenzustandes führen. Diese Energieverschiebung beeinflusst wiederum die über den Oberflächenzustand vermittelte Wechselwirkung zwischen den Adatomen. Die durchgeführten Messungen zeigten, dass eine Energieverschiebung des Oberflächenzustandes in der gleichen Größenordnung von den deutlich schwächer gebundenen CO-Molekülen verursacht wird und hiermit die bisher verwendete elektrostatische Beschreibung dieser Energieverschiebung infrage stellt. Weiterhin konnten über diese Interaktion durch Vermessung des Oberflächenzustandes Rückschlüsse auf Eigenschaften der Adsorbate gezogen werden. So wurde über die Bestimmung der Streuphase der substratvermittelten Wechselwirkung auf Cu(111) der Ladungszustand der diffundierenden CO-Moleküle ermittelt und eine Zeitskala für den laserinduzierten Diffusionsprozess abgeschätzt.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen Möglichkeiten zur direkten Kontrolle von zweidimensionaler Adsorbatdiffusion auf. So kann durch Bildung eines Molekülions oder eines Moleküldimers die Diffusionsbarriere von CO-Molekülen gesenkt werden. Wie gezeigt, kann dies durch die Selektion einer speziellen Diffusionsanregung oder eines speziellen Diffusionssubstrats erfolgen. Unabhängig von der Diffusionsbarriere kann auch die absolute Adsorbatdiffusivität bei einer bestimmten Substrattemperatur durch eine Variation des Diffusionsvorfaktors kontrolliert werden. Für CO-Dimere auf Ag(100) verringert eine Anregung der Dimerrotation durch eine Interaktion mit der STM-Messspitze die Diffusivität über eine Erniedrigung des Diffusionsvorfaktors. Wird dieser Effekt durch eine Deformation des Oberflächenpotenzials durch die zwischen Substrat und Messspitze angelegte Spannung hervorgerufen, könnte durch Anlegen eines elektrischen Feldes die Diffusivität der CO-Dimere leicht auf einen bestimmten Wert eingestellt werden.

6. CO-Diffusion auf metallischen Oberflächen

7. Zusammenfassung und Ausblick

Aus theoretischer Sicht ist die Diffusion von nicht wechselwirkenden punktförmigen Adsorbaten auf isotropen Oberflächen sehr gut verstanden. Wird die zweidimensionale Diffusion als wichtiger Schritt realer Oberflächenprozesse wie z.B. der heterogenen Katalyse betrachtet, zeigt sich jedoch, dass solche einfach zu beschreibenden Systeme in der Wirklichkeit nur sehr selten anzutreffen sind. Oft sind hier Effekte nicht mehr zu vernachlässigen, die auf einer Wechselwirkung der Adsorbate, einer Anisotropie des Diffusionssubstrats oder der Existenz von internen Freiheitsgraden der Adsorbate beruhen. Auch finden reale Diffusionsprozesse nicht immer in ihrem thermischen Gleichgewicht statt. Um ein genaueres mikroskopisches Bild der beschriebenen Effekte zu gewinnen, wurde in der vorliegenden Arbeit die Diffusion einzelner CO-Moleküle als Modelladsorbat mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop auf einer Ag(100)-Oberfläche, einer Cu(111)-Oberfläche und einer Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche untersucht. Hierbei existiert auf der Cu(111)- im Gegensatz zur Ag(100)-Oberfläche eine substratvermittelte langreichweitige Wechselwirkung zwischen den einzelnen CO-Molekülen und die elektronische sowie geometrische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierung ist gegenüber den beiden anderen Oberflächen hoch anisotrop.

Vor der Diffusionsanalyse wurde die elektronische Struktur der Cu/Ag(100)-Legierungsoberfläche charakterisiert. Hierbei konnte semi-empirisch durch einen Vergleich von ortsaufgelösten STS-Messungen mit DFT-Strukturmodellen gezeigt werden, dass für metallische Adatominseln ein Zusammenhang zwischen der Atomdichte und der reaktiven Energieverschiebung des zweiten Bildladungszustandes oberhalb der jeweiligen Insel besteht. Die Vermessung der genannten Energieverschiebung lässt so eine Strukturbestimmung der Adatominseln zu. Weiterhin werden Hinweise darauf gefunden, dass sich die chemische Zusammensetzung ebenfalls über eine ähnliche Messung ermitteln lassen könnte. Daher wird die vorgestellte Messtechnik als ein neuartiges Verfahren zur Strukturaufklärung von Nanostrukturen vorgeschlagen. Hierbei kann die durchgeführte semi-empirische Analyse als Grundlage dieses Verfahrens dienen, bis eine weiterentwickelte *ab initio* Theorie der herausfordernden Berechnung derartiger Verschiebungen für realistische heteroepitaktische Metallsysteme gewachsen ist.

Im Folgenden wurde durch die Analyse der Bewegung von Einzelmolekülen mithilfe von STM-Bildsequenzen für CO-Moleküle auf Cu(111) eine Diffusionsbarriere $E_D = (98,4 \pm 0,5)$ meV und auf Ag(100) eine Diffusionsbarriere $E_D = (72 \pm 1)$ meV bestimmt. Auf der Ag(100)-Oberfläche bildet sich ein CO-Dimer im $\sqrt{2}a$ -Abstand der Oberfläche mit Gitterkonstante a , der eine deutlich erniedrigte Diffusionsbarriere $E_D = (40 \pm 2)$ meV aufweist. Der ebenfalls erniedrigte Diffusionsvorfaktor der CO-Dimere wird durch einen zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad im Grundzustand verursacht und es wird gezeigt, dass diese Dimerrotation während der STM-Messungen durch eine Wechselwirkung mit der STM-Messspitze angeregt werden kann. Durch eine lokale

7. Zusammenfassung und Ausblick

Veränderung der elektronischen Oberflächenstruktur durch einlegierte Cu-Atome bilden sich auf dem Legierungssystem CO-Dimere im $1a$ -Abstand der Oberfläche. Diese Dimere führen durch eine einseitig erhöhte Bindung zur Oberfläche keine freie Diffusion aus, sondern wechseln thermisch aktiviert zwischen einer $1a$ - und einer $\sqrt{2}a$ -Konfiguration mit einer Barriere $E_D = (40 \pm 2)$ meV. Da im STM-Bild einlegierte Cu-Atome von den umgebenden Ag-Atomen der Oberfläche unterschieden werden können, ist es mithilfe der Cu-Atome als Positionsmarker erstmals möglich, den Adsorptionsplatz eines einzelnen CO-Moleküls experimentell als Ontop-Platz zu identifizieren.

Im Gegensatz zur Ag(100)-Oberfläche erfahren die CO-Moleküle auf Cu(111) eine langreichweitige Wechselwirkung, die durch den Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche vermittelt wird. Durch diese Interaktion wird eine Dimerbildung auf dieser Oberfläche unterdrückt. Das Interaktionspotenzial der substratvermittelten Wechselwirkung wird grundlegend durch den Fermiwellenvektor k_F und Streuphase φ_F der Elektronen des Oberflächenzustandes bestimmt und lässt sich als Reihenentwicklung nach Anzahl der interagierenden Adsorbate darstellen. Aus der Analyse der Paarwechselwirkung werden für eine CO-Bedeckung $\rho_{CO} = 0,005$ ML die zu erwartenden Werte $k_F = (2,1 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$, und $\varphi_F = (0,5 \pm 0,1)\pi$ bestimmt. Für stark auf Metalloberflächen gebundene Alkalimetallatome ist bekannt, dass diese das Oberflächenpotenzial deformieren und so zu einer Energieverschiebung des Oberflächenzustands führen. Für eine erhöhte CO-Bedeckung $\rho_{CO} = 0,05$ ML wird $k_F = (2,8 \pm 0,3) \text{ nm}^{-1}$ und somit eine Energieverschiebung des Oberflächenzustandes um (340 ± 150) meV ermittelt. Die von den deutlich schwächer gebundenen CO-Molekülen verursachte Energieverschiebung liegt damit im Größenbereich der Energieverschiebung der Alkalimetallatome. Dieses Ergebnis stellt die bisher verwendete elektrostatische Beschreibung dieses Effektes infrage. Weiterhin kann für bestimmte Konfigurationen der CO-Moleküle auf Cu(111) gezeigt werden, dass die ermittelte Wechselwirkungsenergie durch höhere Wechselwirkungsterme dominiert wird und diese Terme gegenüber der Paarwechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden können. Theoretische Überlegungen zeigen hierbei, dass in der Auswertung von experimentellen Daten die Wechselwirkungsenergien von Adsorbatpaaren sowie entsprechende höhere Terme bisher um mindestens eine Größenordnung unterschätzt wurden. Dies ist, neben einer Analyse von Diffusionsprozessen bei hohen Adsorbatbedeckungen, insbesondere für die Beschreibung von Überstrukturen von Bedeutung, die durch den Oberflächenzustand stabilisiert werden.

Neben der thermisch aktivierten CO-Diffusion werden auch Messungen ausgewertet, in denen eine CO-Diffusion auf Cu(111) durch ultrakurze Laserpulse ausgelöst wurde [107]. Für diese nicht-adiabatische Diffusion wird eine erniedrigte Streuphase $\varphi_F = (0,1 \pm 0,1)\pi$ ermittelt. Diese veränderte Streuphase zeigt, dass die CO-Moleküle während der Laseranregung als negativ geladene Molekülonen diffundieren. Da aufgrund des hier erfolgenden Anregungsprozesses dieser Ladungszustand der CO-Moleküle nur im Zeitraum < 1 ps der optischen Anregung der Substratelektronen besteht, muss auch die Schwerpunktsbewegung der CO-Moleküle innerhalb dieses Zeitraums erfolgen. Dieses Ergebnis stellt die erste Bestimmung einer Zeitskala für Diffusionsprozesse dar, die auf der Vermessung von Einzelmolekülen auf Oberflächen beruht.

Die hier vorgestellten Resultate erweitern das grundlegende Verständnis der Diffusion interagierender Adsorbate. Gerade für hohe Bedeckungen, wie sie in der heterogenen Katalyse vorkommen, konnte hier gezeigt werden, dass der Beitrag einer langreichweitigen Dreikörperwechsel-

wirkung gegenüber dem Beitrag der umfassend untersuchten Paarwechselwirkung nicht vernachlässigbar ist. Da bei solchen Prozessen das Diffusionssubstrat eine entscheidende Rolle spielt, ist eine lokale Charakterisierung der Substratoberfläche unerlässlich. Der in dieser Arbeit ermittelte semi-empirische Zusammenhang zwischen Flächenatomdichte und energetischer Position des zweiten Bildladungszustandes für heteroepitaktische Metallsysteme zeigt hierbei eine Möglichkeit auf, die geometrische Struktur und zukünftig vielleicht auch die chemische Zusammensetzung bisher nicht lokal zu charakterisierender Nanostrukturen zu bestimmen. Trotz großer Fortschritte sind gerade im Bereich der Ultrakurzzeitdynamik von Diffusionsprozessen auf Oberflächen die momentanen theoretischen Beschreibungen bei weitem nicht vollständig. Dies liegt vor allem an fehlenden Messungen mit hoher zeitlicher und gleichzeitiger hoher räumlicher Auflösung an einzelnen Adsorbaten. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Abschätzung von Diffusionszeitskalen ohne zeitaufgelöste Laserspektroskopie ist für alle über einen elektronischen Oberflächenzustand wechselwirkenden Adsorbate anwendbar. Unabhängig davon besteht aber weiter die Notwendigkeit, die leistungsstarke Kombination aus Rastertunnelmikroskop und Kurzpulslaser durch ein zeitaufgelöstes Zwei-Puls-Korrelationsexperiment zu erweitern.

7. Zusammenfassung und Ausblick

A. Literaturverzeichnis

- [1] PIMPINELLI, A. ; VILLAIN, J.: *Physics of Crystal Growth*. Cambridge : Cambridge University Press, 1998
- [2] OHRING, M.: *Materials Science of Thin Films*. San Diego : Academic Press, 2002
- [3] EVANS, J. W. ; THIEL, P. A. ; BARTELT, M.C.: Morphological evolution during epitaxial thinfilm growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. In: *Surface Science Reports* 61 (2006), S. 1
- [4] STANGL, J. ; HOLÝ, V. ; BAUER, G.: Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures. In: *Reviews of Modern Physics* 76 (2004), S. 725
- [5] BARTH, J. V. ; COSTANTINI, G. ; KERN, K.: Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. In: *Nature* 437 (2005), S. 671
- [6] LIN, H. Y. ; CHIU, Y. P. ; HUANG, L. W. ; CHEN, Y. W. ; FU, T. Y. ; CHANG, C. S. ; TSONG, T. T.: Self-Organized Growth of Nanopucks on Pb Quantum Islands. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), S. 136101
- [7] ERTL, G.: Oscillatory Kinetics and Spatio-Temporal Self-Organization in Reactions at Solid Surfaces. In: *Science* 254 (1991), S. 1750
- [8] ERTL, G.: Elementary Steps in Heterogeneous Catalysis. In: *Angewandte Chemie (International Edition)* 29 (2003), S. 1219
- [9] ERTL, G.: Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture). In: *Angewandte Chemie (International Edition)* 47 (2008), S. 3524
- [10] JENSEN, P.: Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models. In: *Reviews of Modern Physics* 71 (1999), S. 1695
- [11] GIESEN, M.: Step and island dynamics at solid/vacuum and solid/liquid interfaces. In: *Progress in Surface Science* 68 (2001), S. 1
- [12] ANTCZAK, G. ; EHRLICH, G.: *Surface Diffusion - Metals, Metal Atoms, and Clusters*. New York : Cambridge University Press, 2010
- [13] WAHLSTRÖM, E. ; EKVALL, I. ; OLIN, H. ; WALLDÉN, L.: Long-range interaction between adatoms at the Cu(111) surface imaged by scanning tunnelling microscopy. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 66 (1998), S. S1107
- [14] HYLDEGAARD, P. ; PERSSON, M.: Long-ranged adsorbate-adsorbate interactions mediated by a surface-state band. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000), S. L13

A. Literaturverzeichnis

- [15] HYLDGAARD, P. ; EINSTEIN, T. L.: Surface-state-mediated three-adsorbate interaction. In: *Europhysics Letters* 59 (2002), S. 265
- [16] MEHLHORN, M. ; SIMIC-MILOSEVIC, V. ; JAKSCH, S. ; SCHEIER, P. ; MORGENSTERN, K.: The influence of the surface state onto the distance distribution of single molecules and small molecular clusters. In: *Surface Science* 604 (2010), S. 1698
- [17] HAN, P. ; WEISS, P. S.: Electronic substrate-mediated interactions. In: *Surface Science Reports* 67 (2012), S. 19
- [18] EHRLICH, G. ; HUDDA, F. G.: Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten. In: *Journal of Chemical Physics* 44 (1966), S. 1039
- [19] EHRLICH, G.: Direct observations of the surface diffusion of atoms and clusters. In: *Surface Science* 246 (1991), S. 1
- [20] KELLOGG, G. L.: Field ion microscope studies of single-atom surface diffusion and cluster nucleation on metal surfaces. In: *Surface Science Reports* 21 (1994), S. 1
- [21] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, C. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters* 49 (1982), S. 57
- [22] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, C. ; WEIBEL, E.: Tunneling through a controllable vacuum gap. In: *Applied Physics Letters* 40 (1982), S. 178
- [23] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, C. ; WEIBEL, E.: 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), S. 120
- [24] BESENBACHER, F. ; LÆGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I.: Fast-scanning STM studies. In: *Materials Today* 8 (2005), S. 26
- [25] MORGENSTERN, K.: Fast scanning tunnelling microscopy as a tool to understand changes on metal surfaces: from nanostructures to single atoms. In: *Physica Status Solidi B* 242 (2005), S. 773
- [26] HELVEG, S. ; J. V. LAURITSEN ; LÆGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I. ; NØRSKOV, J. K. ; CLAUSEN, B. S. ; TOPSØE, H. ; BESENBACHER, F.: Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), S. 951
- [27] LAURITSEN, J. V. ; HELVEG, S. ; LÆGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I. ; CLAUSEN, B. S. ; TOPSØE, H. ; BESENBACHER, F.: Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 197 (2001), S. 1
- [28] VANG, R. T. ; LAURITSEN, J. V. ; LÆGSGAARD, E. ; BESENBACHER, F.: Scanning tunneling microscopy as a tool to study catalytically relevant model systems. In: *Chemical Society Reviews* 37 (2008), S. 2191
- [29] NILIUS, N. ; RISSE, T. ; SCHAUERMANN, S. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; STERRER, M. ; FREUND, H.-J.: Model Studies in Catalysis. In: *Topics in Catalysis* 54 (2011), S. 4
- [30] SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H.-J.: Ultrathin Oxide Films on Metal Supports: Structure-reactivity Relations. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 63 (2012), S. 619

- [31] MESSERLI, S. ; SCHINTKE, S. ; MORGENSTERN, K. ; SANCHEZ, A. ; HEIZ, U. ; SCHNEIDER, W.-D.: Imaging size-selected silicon clusters with a low-temperature scanning tunneling microscope. In: *Surface Science* 465 (2000), S. 331
- [32] ZAUM, C. ; RIEGER, M. ; REUTER, K. ; MORGENSTERN, K.: Anomalous Scaling in Heteroepitaxial Island Dynamics on Ag(100). In: *Physical Review Letters* 107 (2011), S. 046101
- [33] FRISCHKORN, C. ; WOLF, M.: Femtochemistry at metal surfaces: nonadiabatic reaction dynamics. In: *Chemical Reviews* 106 (2006), S. 4207
- [34] BOVENSIEPEN, U. (Hrsg.) ; PETEK, H. (Hrsg.) ; WOLF, M. (Hrsg.): *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces*. Bd. 1. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2010
- [35] BOVENSIEPEN, U. (Hrsg.) ; PETEK, H. (Hrsg.) ; WOLF, M. (Hrsg.): *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces*. Bd. 2. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2010
- [36] BACKUS, E. H. G. ; EICHLER, A. ; KLEYN, A. W. ; BONN, M.: Real-time observation of molecular motion on a surface. In: *Science* 310 (2005), S. 1790
- [37] LAWRENZ, M. ; STÉPÁN, K. ; GÜDDE, J. ; HÖFER, U.: Time-domain investigation of laser-induced diffusion of CO on a vicinal Pt(111) surface. In: *Physical Review B* 80 (2009), S. 075429
- [38] TAMM, I.: Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen. In: *Zeitschrift für Physik A* 76 (1932), S. 849
- [39] SHOCKLEY, W.: On the surface states associated with a periodic potential. In: *Physical Review* 56 (1939), S. 317
- [40] KEVAN, S. D.: Evidence for a New Broadening Mechanism in Angle-Resolved Photoemission from Cu(111). In: *Physical Review Letters* 50 (1983), S. 526
- [41] HYLDGAARD, P. ; EINSTEIN, T. L.: Surface-state mediated three-adsorbate interaction: exact and numerical results and simple asymptotic expression. In: *Applied Surface Science* 212-213 (2003), S. 856
- [42] REPP, J. ; MORESCO, F. ; MEYER, G. ; RIEDER, K.-H. ; HYLDGAARD, P. ; PERSSON, M.: Substrate mediated long-range oscillatory interaction between adatoms: Cu /Cu(111). In: *Physical Review Letters* 85 (2000), S. 2981
- [43] KNORR, N. ; BRUNE, H. ; EPPLE, M. ; HIRSTEIN, A. ; SCHNEIDER, M. A. ; KERN, K.: Long-range adsorbate interactions mediated by a two-dimensional electron gas. In: *Physical Review B* 65 (2002), S. 115420
- [44] STEPANYUK, V. S. ; BARANOV, A. N. ; TSIVLIN, D. V. ; HERGERT, W. ; BRUNO, P. ; KNORR, N. ; SCHNEIDER, M. A. ; KERN, K.: Quantum interference and long-range adsorbate-adsorbate interactions. In: *Physical Review B* 68 (2003), S. 205410
- [45] MORGENSTERN, K. ; BRAUN, K.-F. ; RIEDER, K.-H.: Direct Imaging of Cu Dimer Formation, Motion, and Interaction with Cu Atoms on Ag(111). In: *Physical Review Letters* 93 (2004), S. 056102

A. Literaturverzeichnis

- [46] MÖRGENSTERN, K. ; RIEDER, K.-H.: Long-range interaction of copper adatoms and copper dimers on Ag(111). In: *New Journal of Physics* 7 (2005), S. 139
- [47] KULAWIK, M. ; RUST, H.-P. ; HEYDE, M. ; NILIUS, N. ; MANTOOTH, B. A. ; WEISS, P. S. ; FREUND, H.-J.: Interaction of CO molecules with surface state electrons on Ag(111). In: *Surface Science* 590 (2005), S. L253
- [48] WONG, K. L. ; RAO, B. V. ; PAWIN, G. ; ULIN-AVILA, E. ; BARTELS, L.: Coverage and nearest-neighbor dependence of adsorbate diffusion. In: *The Journal of Chemical Physics* 123 (2005), S. 201102
- [49] FINK, H. W. ; EHRLICH, G.: Pair and trio interactions between adatoms: Re on W(110). In: *Journal of Chemical Physics* 81 (1984), S. 4657
- [50] CHENG, Z. ; WYRICK, J. ; LUO, M. ; SUN, D. ; KIM, D. ; ZHU, Y. ; LU, W. ; KIM, K. ; EINSTEIN, T. L. ; BARTELS, L.: Adsorbates in a Box: Titration of Substrate Electronic States. In: *Physical Review Letters* 105 (2010), S. 066104
- [51] CHENG, Z. ; LUO, M. ; WYRICK, J. ; SUN, D. ; KIM, D. ; ZHU, Y. ; LU, W. ; KIM, K. ; EINSTEIN, T. L. ; BARTELS, L.: Power of confinement: adsorbate dynamics on nanometer-scale exposed facets. In: *Nano Letters* 10 (2010), S. 3700
- [52] SILLY, F. ; PIVETTA, M. ; TERNES, M. ; PATTHEY, F. ; PELZ, J. P. ; SCHNEIDER, W.-D.: Coverage-dependent self-organization: from individual adatoms to adatom superlattices. In: *New Journal of Physics* 6 (2004), S. 16
- [53] SILLY, F. ; PIVETTA, M. ; TERNES, M. ; PATTHEY, F. ; PELZ, J. P. ; SCHNEIDER, W.-D.: Creation of an Atomic Superlattice by Immersing Metallic Adatoms in a Two-Dimensional Electron Sea. In: *Physical Review Letters* 92 (2004), S. 016101
- [54] TERNES, M. ; WEBER, C. ; PIVETTA, M. ; PATTHEY, F. ; PELZ, J. P. ; GIAMARCHI, T. ; MILA, F. ; SCHNEIDER, W.-D.: Scanning-Tunneling Spectroscopy of Surface-State Electrons Scattered by a Slightly Disordered Two-Dimensional Dilute “Solid”: Ce on Ag(111). In: *Physical Review Letters* 93 (2004), S. 146805
- [55] NEGULYAEV, N. N. ; STEPANYUK, V. S. ; NIEBERGALL, L. ; BRUNO, P. ; PIVETTA, M. ; TERNES, M. ; PATTHEY, F. ; SCHNEIDER, W.-D.: Melting of Two-Dimensional Adatom Superlattices Stabilized by Long-Range Electronic Interactions. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), S. 246102
- [56] NEGULYAEV, N. N. ; STEPANYUK, V. S. ; NIEBERGALL, L. ; BRUNO, P. ; AUWÄRTER, W. ; PENNEC, Y. ; JAHNZ, G. ; BARTH, J. V.: Effect of strain relaxations on heteroepitaxial metal-on-metal island nucleation and superlattice formation: Fe on Cu(111). In: *Physical Review B* 79 (2009), S. 195411
- [57] CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions. In: *Surface Science* 437 (1999), S. 330
- [58] CHULKOV, E. V. ; BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P. ; SÁNCHEZ-PORTAL, D. ; SILKIN, V. M. ; ZHUKOV, V. P. ; ECHENIQUE, P. M.: Electronic excitations in metals and at metal surfaces. In: *Chemical Reviews* 106 (2006), S. 4160

- [59] CRAMPIN, S.: Lifetimes of Stark-Shifted Image States. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), S. 046801
- [60] BORSTEL, G. ; THÖRNER, G.: Inverse photoemission from solids: Theoretical aspects and applications. In: *Surface Science Reports* 8 (1988), S. 1
- [61] SMITH, N. V.: Inverse photoemission. In: *Reports on Progress in Physics* 51 (1988), S. 1227
- [62] HAIGHT, R.: Electron dynamics at surfaces. In: *Surface Science Reports* 21 (1995), S. 275
- [63] WEINELT, M.: Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002), S. R1099
- [64] ECHENIQUE, P. M. ; BERNDT, R. ; CHULKOV, E. V. ; FAUSTER, T. ; GOLDMANN, A. ; HÖFER, U.: Decay of electronic excitations at metal surfaces. In: *Surface Science Reports* 52 (2004), S. 219
- [65] BECKER, R. S. ; GOLOVCHENKO, J. A. ; SWARTZENTRUBER, B. S.: Electron interferometry at crystal surfaces. In: *Physical Review Letters* 55 (1985), S. 987
- [66] BINNIG, G. ; FRANK, K. H. ; FUCHS, H. ; GARCIA, N. ; REIHL, B. ; ROHRER, H. ; SALVAN, F. ; WILLIAMS, A. R.: Tunneling spectroscopy and inverse photoemission: image and field states. In: *Physical Review Letters* 55 (1985), S. 991
- [67] WAHL, P. ; SCHNEIDER, M. A. ; DIEKHÖNER, L. ; VOGELGESANG, R. ; KERN, K.: Quantum Coherence of Image-Potential States. In: *Physical Review Letters* 91 (2003), S. 106802
- [68] LIN, C. L. ; LU, S. M. ; SU, W. B. ; SHIH, H. T. ; WU, B. F. ; YAO, Y. D. ; CHANG, C. S. ; TSONG, T. T.: Manifestation of Work Function Difference in High Order Gundlach Oscillation. In: *Physical Review Letters* 99 (2007), S. 216103
- [69] PASCUAL, J. I. ; CORRIOL, C. ; CEBALLOS, G. ; ALDABAL, I. ; RUST, H.-P. ; HORN, K. ; PITARKE, J. M. ; ECHENIQUE, P. M. ; ARNAU, A.: Role of the electric field in surface electron dynamics above the vacuum level. In: *Physical Review B* 75 (2007), S. 165326
- [70] RUFFIEUX, P. ; AÏT-MANSOUR, K. ; BENDOUNAN, A. ; FASEL, R. ; PATTHEY, L. ; GRÖNING, P. ; GRÖNING, O.: Mapping the Electronic Surface Potential of Nanostructured Surfaces. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), S. 086807
- [71] MOHN, F. ; GROSS, L. ; MOLL, N. ; MEYER, G.: Imaging the charge distribution within a single molecule. In: *Nature Nanotechnology* 7 (2012), S. 227
- [72] HANUSCHKIN, A. ; WORTMANN, D. ; BLÜGEL, S.: Image potential and field states at Ag(100) and Fe(110) surfaces. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 165417
- [73] DOUGHERTY, D. B. ; MAKSYMOVYCH, P. ; LEE, J. ; FENG, M. ; PETEK, H. ; YATES JR., J. T.: Tunneling spectroscopy of Stark-shifted image potential states on Cu and Au surfaces. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 125428
- [74] EINSTEIN, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 549

A. Literaturverzeichnis

- [75] SMOLUCHOWSKI, M. von: Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspension. In: *Annalen der Physik* 21 (1906), S. 756
- [76] DOBBS, K. D. ; DOREN, D. J.: Dynamics of molecular surface diffusion: Origins and consequences of long jumps. In: *The Journal of Chemical Physics* 97 (1992), S. 3722
- [77] ALA-NISSILA, T. ; FERRANDO, R. ; YING, S. C.: Collective and single particle diffusion on surfaces. In: *Advances in Physics* 51 (2002), S. 949
- [78] GLASSTONE, S. ; LAIDLER, K. ; EYRING, H.: *The Theory of Rate Processes*. New York : McGraw-Hill, 1941
- [79] ARRHENIUS, S.: Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4 (1889), S. 226
- [80] GERMAN, E. D. ; SHEINTUCH, M. ; KUZNETSOV, A. M.: Diffusion on Metal Surfaces: Formalism and Application to CO Diffusion. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), S. 15510
- [81] ALA-NISSILA, T. ; YING, S. C.: Universal properties of classical surface diffusion. In: *Physical Review Letters* 65 (1990), S. 879
- [82] ALA-NISSILA, T. ; YING, S. C.: Theory of classical surface diffusion. In: *Progress in Surface Science* 39 (1992), S. 227
- [83] CHEN, L. Y. ; YING, S. C.: Dynamics of adatoms on solid surfaces. In: *Physical Review B* 49 (1994), S. 13838
- [84] YILDIRIM, H. ; KARA, A. ; DURUKANOGLU, S. ; RAHMAN, T. S.: Calculated pre-exponential factors and energetics for adatom hopping on terraces and steps of Cu(100) and Cu(110). In: *Surface Science* 600 (2006), S. 484
- [85] VINEYARD, G. H.: Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3 (1957), S. 121
- [86] KUA, J. ; LAUHON, L. J. ; HO, W. ; GODDARD, W. A.: Direct comparisons of rates for low temperature diffusion of hydrogen and deuterium on Cu(001) from quantum mechanical calculations and scanning tunneling microscopy experiments. In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), S. 5620
- [87] FICHTHORN, K. A. ; MIRON, R.: Thermal Desorption of Large Molecules from Solid Surfaces. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), S. 196103
- [88] BECKER, K. E. ; FICHTHORN, K. A.: Accelerated molecular dynamics simulation of the thermal desorption of n-alkanes from the basal plane of graphite. In: *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006), S. 184706
- [89] VLACHOS, D. G. ; KATSOULAKIS, M. A.: Derivation and validation of mesoscopic theories for diffusion of interacting molecules. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), S. 3898
- [90] OVESSON, S. ; BOGICEVIC, A. ; WAHNSTRÖM, G. ; LUNDQVIST, B.: Neglected adsorbate interactions behind diffusion prefactor anomalies on metals. In: *Physical Review B* 64 (2001), S. 125423

- [91] ZAYZOUNE, S. ; MAZROUI, M. ; BOUGHALEB, Y. ; KARA, A.: Anomalous behaviour of the diffusion coefficient in interacting adsorbates. In: *Surface Science* 603 (2009), S. 3126
- [92] PIJPER, E. ; FASOLINO, A.: Mechanisms for correlated surface diffusion of weakly bonded dimers. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 165328
- [93] MITSUI, T. ; ROSE, M. K. ; FOMIN, E. ; OGLETREE, D. F. ; SALMERON, M.: Water Diffusion and Clustering on Pd(111). In: *Science* 297 (2002), S. 1850
- [94] HAYAT, S. S. ; ORTIGOZA, M. A. ; CHOUDHRY, M. A. ; RAHMAN, T. S.: Diffusion of the Cu monomer and dimer on Ag(111): Molecular dynamics simulations and density functional theory calculations. In: *Physical Review B* 82 (2010), S. 085405
- [95] STÉPÁN, K. ; GÜDDE, J. ; HÖFER, U.: Time-Resolved Measurement of Surface Diffusion Induced by Femtosecond Laser Pulses. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), S. 236103
- [96] BARTELS, L. ; WANG, F. ; MÖLLER, D. ; KNOESEL, E. ; HEINZ, T. F.: Real-Space Observation of Molecular Motion Induced by Femtosecond Laser Pulses. In: *Science* 305 (2004), S. 648
- [97] MEHLHORN, M. ; CARRASCO, J. ; MICHAELIDES, A. ; MORGENSTERN, K.: Local Investigation of Femtosecond Laser Induced Dynamics of Water Nanoclusters on Cu(111). In: *Physical Review Letters* 103 (2009), S. 026101
- [98] MEHLHORN, M. ; GAWRONSKI, H. ; MORGENSTERN, K.: Diffusion and Dimer Formation of CO Molecules Induced by Femtosecond Laser Pulses. In: *Physical Review Letters* 104 (2010), S. 076101
- [99] GAWRONSKI, H. ; MEHLHORN, M. ; MORGENSTERN, K.: Real-space investigation of non-adiabatic CO₂ synthesis. In: *Angewandte Chemie (International Edition)* 49 (2010), S. 5913
- [100] BEHM, R. J. (Hrsg.) ; GARCIA, N. (Hrsg.) ; ROHRER, H. (Hrsg.): *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*. Berlin : Springer Verlag, 1990
- [101] GÜNTHERODT, H.-J. ; WIESENDANGER, R.: *Scanning Tunneling Microscopy*. Bd. 1-3. Berlin : Springer Verlag, 1996
- [102] BOWKER, M. (Hrsg.) ; DAVIES, P. R. (Hrsg.): *Scanning Tunneling Microscopy in Surface Science*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2010
- [103] KOMEDA, T.: Chemical identification and manipulation of molecules by vibrational excitation via inelastic tunneling process with scanning tunneling microscopy. In: *Progress in Surface Science* 78 (2005), S. 41
- [104] GAWRONSKI, H. ; MEHLHORN, M. ; MORGENSTERN, K.: Imaging Phonon Excitation with Atomic Resolution. In: *Science* 319 (2008), S. 930
- [105] WOLF, E. L.: *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*. Oxford : Oxford University Press, 2012
- [106] FRENKEN, J. W. M. ; OOSTERKAMP, T. H. ; HENDRIKSEN, B. L. M. ; ROST, M. J.: Pushing the limits of SPM. In: *Materials Today* 8 (2005), S. 20

A. Literaturverzeichnis

- [107] MEHLHORN, M.: *Dynamik von CO und D₂O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2005
- [108] MEHLHORN, M. ; GAWRONSKI, H. ; NEDELMANN, L. ; GRUJIC, A. ; MORGENSTERN, K.: An instrument to investigate femtochemistry on metal surfaces in real space. In: *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), S. 033905
- [109] BESOCKE, K.: An easily operable scanning tunneling microscope. In: *Surface Science* 181 (1987), S. 145
- [110] FROHN, J. ; WOLF, J. F. ; BESOCKE, K. ; TESKE, M.: Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope. In: *Review of Scientific Instruments* 60 (1989), S. 1200
- [111] MEYER, G.: A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation. In: *Review of Scientific Instruments* 67 (1996), S. 2960
- [112] HORCAS, I. ; FERNÁNDEZ, R. ; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. M. ; COLCHERO, J. ; GÓMEZ-HERRERO, J. ; BARO, A. M.: WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. In: *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), S. 013705
- [113] MACCHIONI, C. ; RAYNE, J. A. ; BAUER, C. L.: Low-temperature resistivity of bulk copper-aluminum alloys. In: *Physical Review B* 25 (1982), S. 3865
- [114] KRUSIN-ELBAUM, L. ; ABOELFOTOH, M. O.: Unusually low resistivity of copper germanide thin films formed at low temperatures. In: *Applied Physics Letters* 58 (1991), S. 1341
- [115] FREY, H. ; HAEFER, R. A. ; EDER, F. X. (Hrsg.): *Tieftemperaturtechnologie*. Düsseldorf : VDI Verlag, 1981
- [116] GROSS, R. ; MARX, A.: *Festkörperphysik*. München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012
- [117] REPP, J.: *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatoroberflächen*, Freie Universität Berlin, Diss., 2002
- [118] MORGENSTERN, K. ; ROSENFELD, G. ; POELSEMA, B. ; COMSA, G.: STM-imaging of nanostructure dynamics on Ag(111)-experimental challenges and solutions. In: *Surface Science* 352 (1996), S. 956
- [119] BARDEEN, J.: Tunnelling from a Many-Particle Point of View. In: *Physical Review Letters* 6 (1961), S. 57
- [120] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), S. 1998
- [121] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Physical Review B* 31 (1985), S. 805
- [122] HAMERS, R. J.: Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 40 (1989), S. 531

- [123] STROSCIO, J. A. ; FEENSTRA, R. M. ; FEIN, A. P.: Electronic Structure of the Si(111)2x1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters* 57 (1986), S. 2579
- [124] FEENSTRA, R. M. ; STROSCIO, J. A. ; FEIN, A. P.: Tunneling spectroscopy of the Si(111) 2x1 surface. In: *Surface Science* 181 (1987), S. 295
- [125] WAGNER, C. ; FRANKE, R. ; FRITZ, T.: Evaluation of I(V) curves in scanning tunneling spectroscopy of organic nanolayers. In: *Physical Review B* 75 (2007), S. 235432
- [126] SCHOUTEDEN, K. ; VAN HAESENDONCK, C.: Quantum Confinement of Hot Image-Potential State Electrons. In: *Physical Review Letters* 103 (2009), S. 266805
- [127] ZIEGLER, M. ; NÉEL, N. ; SPERL, A. ; KRÖGER, J. ; BERNDT, R.: Local density of states from constant-current tunneling spectra. In: *Physical Review B* 80 (2009), S. 125402
- [128] YILDIRIM, H. ; RAHMAN, T. S.: Diffusion barriers for Ag and Cu adatoms on the terraces and step edges on Cu(100) and Ag(100): An ab initio study. In: *Physical Review B* 80 (2009), S. 235413
- [129] TANAKA, K.: Surface Nano-Structuring by Adsorption and Chemical Reactions. In: *Materials* (2010), Nr. 3, S. 4518
- [130] ISHI, S.-I. ; OHNO, Y. ; VISWANATHAN, B.: An overview on the electronic and vibrational properties of adsorbed CO. In: *Surface Science* 161 (1985), S. 349
- [131] POL, A. van d. ; AVOIRD, A. van d. ; WORMER, P. E. S.: An ab initio intermolecular potential for the carbon monoxide dimer (CO)₂. In: *The Journal of Chemical Physics* 92 (1990), S. 7498
- [132] HIRSCHMUGL, C. J. ; WILLIAMS, G. P. ; HOFFMANN, F. M. ; CHABAL, Y. J.: Adsorbate-Substrate Resonant Interactions Observed for CO on Cu (100) and (111) in the Far-IR using Synchrotron Radiation. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 54/55 (1990), S. 109
- [133] FORSBLOM, M. ; PERSSON, M.: Vibrational lifetimes of cyanide and carbon monoxide on noble and transition metal surfaces. In: *The Journal of chemical physics* 127 (2007), S. 154303
- [134] RAVAL, R. ; PARKER, S. F. ; PEMBLE, M. E. ; HOLLINS, P. ; PRITCHARD, J. ; CHESTERS, M. A.: FT-RAIRS, EELS and LEED studies of the adsorption of carbon monoxide on Cu(111). In: *Surface Science* 203 (1988), S. 353
- [135] BLYHOLDER, G.: Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. In: *Journal of Physical Chemistry* 68 (1964), S. 2772
- [136] FÖHLISCH, A. ; NYBERG, M. ; BENNICHT, P. ; TRIGUERO, L. ; HASSELSTRÖM, J. ; KARIS, O. ; PETTERSSON, L. G. ; NILSSON, A.: The bonding of CO to metal surfaces. In: *Journal of Chemical Physics* 112 (2000), S. 1946
- [137] NIEMINEN, J. A. ; NIEMI, E. ; RIEDER, K.-H.: Interference between competing tunneling channels and chemical resolution of STM. In: *Surface Science* 552 (2004), S. L47

A. Literaturverzeichnis

- [138] MEYER, G. ; BARTELS, L. ; ZÖPHEL, S. ; RIEDER, K.-H.: Lateral manipulation of adatoms and native substrate atoms with the low-temperature scanning tunneling microscope. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 68 (1999), S. 125
- [139] NIEMI, E. ; NIEMINEN, J. A.: Molecular reorientation in assembled CO structures and contrast inversion in STM. In: *Chemical Physics Letters* 397 (2004), S. 200
- [140] ZÖPHEL, S. ; REPP, J. ; MEYER, G. ; RIEDER, K.-H.: Determination of binding sites in ordered phases of CO/Cu(211) employing molecular level manipulation. In: *Chemical Physics Letters* (1999), S. 145
- [141] HEINRICH, A. J. ; LUTZ, C. P. ; GUPTA, J. A. ; EIGLER, D. M.: Molecule Cascades. In: *Science* 298 (2002), S. 1381
- [142] WEAST, R. C. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland : CRC Press, 1975
- [143] ROBERTS, R.: Generation of clean surfaces in high vacuum. In: *British Journal of Applied Physics* 14 (1963), S. 537
- [144] MUSKET, R. ; MCLEAN, W. ; COLMENARES, C. ; MAKOWIECKI, D. ; SIEKHAUS, W.: Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: a review. In: *Applications of Surface Science* 10 (1982), S. 143
- [145] KATO, Hi. ; KAWAI, M. ; YOSHINOBU, J.: Switching in the Molecular Orientation Ruled by Steric Repulsion of Adsorbed CO on Pd(110). In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 1899
- [146] MA, Y. ; DIEMANT, T. ; BANSMANN, J. ; BEHM, R. J.: The interaction of CO with PdAg/Pd(111) surface alloys—a case study of ensemble effects on a bimetallic surface. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), S. 10741
- [147] CROMMIE, M. F. ; LUTZ, C. P. ; EIGLER, D. M.: Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. In: *Nature* 363 (1993), S. 524
- [148] RÖSSLER, M. ; GENG, P. ; WINTTERLIN, J.: A high-pressure scanning tunneling microscope for studying heterogeneous catalysis. In: *Review of Scientific Instruments* 76 (2005), S. 023705
- [149] KRÖGER, J. ; LIMOT, L. ; JENSEN, H. ; BERNDT, R. ; CRAMPIN, S. ; PEHLKE, E.: Surface state electron dynamics of clean and adsorbate-covered metal surfaces studied with the scanning tunnelling microscope. In: *Progress in Surface Science* 80 (2005), S. 26
- [150] LAUHON, L. J. ; HO, W.: Effects of temperature and other experimental variables on single molecule vibrational spectroscopy with the scanning tunneling microscope. In: *Review of Scientific Instruments* 72 (2001), S. 216
- [151] SCHOUTEDEN, K. ; VOLODIN, A. ; MUZYCHENKO, D. A. ; CHOWDHURY, M. P. ; FONSECA, A. ; NAGY, J. B. ; VAN HAESDONCK, C.: Probing quantized image-potential states at supported carbon nanotubes. In: *Nanotechnology* 21 (2010), S. 485401
- [152] ROTHSCHILD, J. A. ; EIZENBERG, M.: Work function calculation of solid solution alloys using the image force model. In: *Physical Review B* 81 (2010), S. 224201

- [153] TSIRKIN, S. S. ; EREMEEV, S. V. ; CHULKOV, E. V. ; MARKS, M. ; SCHUBERT, K. ; GÜDDE, J. ; HÖFER, U.: Temperature dependence of the dynamics of the first image-potential state on Ag(111). In: *Physical Review B* 86 (2012), S. 085424
- [154] FISCHER, R. ; FAUSTER, T. ; STEINMANN, W.: Three-dimensional localization of electrons on Ag islands. In: *Physical Review B* 48 (1993), S. 15496
- [155] FISCHER, R. ; SCHUPPLER, S. ; FISCHER, N. ; FAUSTER, T. ; STEINMANN, W.: Image States and Local Work Function for Ag/Pd(111). In: *Physical Review Letters* 70 (1993), S. 654
- [156] FAUSTER, T. ; STEINMANN, W. ; HALEVI, P. (Hrsg.): *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*. Bd. 2. Amsterdam : Elsevier, 1995
- [157] GAUYACQ, J. P. ; BORISOV, A. G.: Image states on finite size adsorbate islands: Ar on Cu(100). In: *Surface Science* 600 (2006), S. 825
- [158] HAKALA, T. ; PUSKA, M. J. ; BORISOV, A. G. ; SILKIN, V. M. ; ZABALA, N. ; CHULKOV, E. V.: Excited states of Na nanoislands on the Cu(111) surface. In: *Physical Review B* 75 (2007), S. 165419
- [159] MEYER, J.: *unveröffentlicht*
- [160] RIEGER, Michael: *First-principles based models for lateral interactions of adsorbates*, Freie Universität Berlin, Diss., 2010
- [161] SMOLUCHOWSKI, R.: Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals. In: *Physical Review* 60 (1941), S. 661
- [162] LANG, N. D. ; KOHN, W.: Theory of Metal Surfaces: Work Function. In: *Physical Review B* 3 (1971), S. 1215
- [163] DWEYDARI, A. W. ; MEE, C. H. B.: Work Function Measurements on (100) and (110) Surfaces of Silver. In: *Physica Status Solidi A* 27 (1975), S. 223
- [164] HOTZEL, A. ; MOOS, G. ; ISHIOKA, K. ; WOLF, M. ; ERTL, G.: Femtosecond electron dynamics at adsorbate-metal interfaces and the dielectric continuum model. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 68 (1999), S. 615
- [165] MEYER AUF DER HEIDE, K.: *Diffusion von CO auf Cu (111) in Abhängigkeit von der lokalen Bedeckung*. Leibniz Universität Hannover, Bachelorarbeit, 2009
- [166] HANSEN, W. ; BERTOLO, M. ; JACOBI, K.: Physisorption of CO on Ag(111): investigation of the monolayer and the multilayer through HREELS, ARUPS, and TDS. In: *Surface Science* 253 (1991), S. 1
- [167] FRANK, S. ; WEDLER, H. ; BEHM, R. J. ; ROTTNER, J. ; MAASS, P. ; CASPERSEN, K. J. ; STOLD, C. R. ; THIEL, P. A. ; EVANS, J. W.: Approaching the low-temperature limit in nucleation and two-dimensional growth of fcc (100) metal films Ag/Ag(100). In: *Physical Review B* 66 (2002), S. 155435
- [168] BASSETT, D. W.: Migration of platinum adatom clusters on tungsten (110) surfaces. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 9 (1976), S. 2491

A. Literaturverzeichnis

- [169] KELLOGG, G. L. ; TSONG, T. T. ; COWAN, P.: Direct observation of surface diffusion and atomic interactions on metal surfaces. In: *Surface Science* 70 (1978), S. 485
- [170] FEIBELMAN, P. J.: Rebonding effects in separation and surface-diffusion barrier energies of an adatom pair. In: *Physical Review Letters* 58 (1987), S. 2766
- [171] EICHBERGER, M. ; MARSCHALL, M. ; REICHERT, J. ; WEBER-BARGIONI, A. ; AUWÄRTER, W. ; WANG, R. L. ; KREUZER, H. J. ; PENNEC, Y. ; SCHIFFRIN, A. ; BARTH, J. V.: Dimerization boosts one-dimensional mobility of conformationally adapted porphyrins on a hexagonal surface atomic lattice. In: *Nano Letters* 8 (2008), S. 4608
- [172] BRINER, B. G. ; DOERING, M. ; RUST, H.-P. ; BRADSHAW, A. M.: Microscopic Molecular Diffusion Enhanced by Adsorbate Interactions. In: *Science* 278 (1997), Oktober, S. 257
- [173] REPP, J. ; MEYER, G. ; RIEDER, K.-H. ; HYLDGAARD, P.: Site Determination and Thermally Assisted Tunneling in Homogenous Nucleation. In: *Physical Review Letters* 91 (2003), S. 206102
- [174] KOLE, P. R. ; HEDGELAND, H. ; JARDINE, A. P. ; ALLISON, W. ; ELLIS, J. ; ALEXANDROWICZ, G.: Probing the non-pairwise interactions between CO molecules moving on a Cu(111) surface. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012), S. 104016
- [175] LANDAU, L. D. ; LIFSHITZ, E. M.: *Mechanics*. 3. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1976
- [176] BENTMANN, H. ; BUCHTER, A. ; REINERT, F.: Interplay of electronic structure and atomic ordering on surfaces: Momentum-resolved measurements of Cs atoms adsorbed on a Ag(111) substrate. In: *Physical Review B* 85 (2012), S. 121412(R)
- [177] BONZEL, H. P.: Alkali-metal-affected adsorption of molecules on metal surfaces. In: *Surface Science Reports* 8 (1988), S. 43
- [178] ZIEGLER, M. ; KRÖGER, J. ; BERNDT, R. ; FILINOV, A. ; BONITZ, M.: Scanning tunneling microscopy and kinetic Monte Carlo investigation of cesium superlattices on Ag(111). In: *Physical Review B* 78 (2008), S. 245427
- [179] HOLLINS, P. ; PRITCHARD, J.: Interactions of CO molecules adsorbed on Cu(111). In: *Surface Science* 89 (1979), S. 486
- [180] TREMBLAY, J. C. ; BEYVERS, S. ; SAALFRANK, P.: Selective excitation of coupled CO vibrations on a dissipative Cu(100) surface by shaped infrared laser pulses. In: *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008), S. 194709
- [181] TREMBLAY, J. ; FÜCHSEL, G. ; SAALFRANK, P.: Excitation, relaxation, and quantum diffusion of CO on copper. In: *Physical Review B* 86 (2012), S. 045438
- [182] BARTELS, L. ; MEYER, G. ; RIEDER, K.-H. ; VELIC, D. ; KNOESEL, E. ; HOTZEL, A. ; WOLF, M. ; ERTL, G.: Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111). In: *Physical Review Letters* 80 (1998), S. 2004
- [183] LUNTZ, A. C. ; PERSSON, M. ; WAGNER, S. ; FRISCHKORN, C. ; WOLF, M.: Femtosecond laser induced associative desorption of H₂ from Ru(0001): Comparison of “first principles” theory with experiment. In: *Journal of Chemical Physics* 124 (2006), S. 244702

- [184] HARRISON, W. A.: *Solid State Theory*. New York : McGraw-Hill, 1970
- [185] GAUYACQ, J. P. ; BORISOV, A. G. ; RAŞEEV, G.: Lifetime of excited electronic states at surfaces : CO-(2P_i*) resonance on Cu(111) and Cu(100) surfaces. In: *Surface Science* 490 (2001), S. 99
- [186] REPP, J. ; MEYER, G. ; OLSSON, F. E. ; PERSSON, M.: Controlling the charge state of individual gold adatoms. In: *Science* 305 (2004), S. 493
- [187] UEBA, H. ; OOTSUKA, Y. ; PAULSSON, M. ; PERSSON, B. N. J.: Lateral hopping of CO on Cu(111) induced by femtosecond laser pulses. In: *Physical Review B* 82 (2010), S. 121411(R)
- [188] ARNOLDS, H.: Ultrafast sum frequency generation - detecting transient ions at surfaces. In: *Abstract of the 14th International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS-14, 24.-28. September)*. Kobe, 2012
- [189] DESHLAHRA, P. ; CONWAY, J. ; WOLF, E. E. ; SCHNEIDER, W. F.: Influence of Dipole-Dipole Interactions on Coverage-Dependent Adsorption: CO and NO on Pt(111). In: *Langmuir* 28 (2012), S. 8408
- [190] PRYBYLA, J. A. ; TOM, H. W. K. ; AUMILLER, G. D.: Femtosecond time-resolved surface reaction: Desorption of CO from Cu(111) in < 325 fsec. In: *Physical Review Letters* 68 (1992), S. 503

A. *Literaturverzeichnis*

B. Abkürzungsverzeichnis

2PPE	Zwei-Photonen Photoemissionsspektroskopie
ARPES	Winkel-aufgelöste Photoemissionsspektroskopie <i>Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FCC	kubisch-flächenzentriert <i>Face Centered Cubic</i>
FIM	Feldionenmikroskop
HCP	hexagonal dicht-gepackt <i>Hexagonal Close-Packed</i>
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HSES	Helium-Spin-Echo-Spektroskopie
IPES	Inverse Photoemissionsspektroskopie
KPFM	Kelvinsondenkraftmikroskop <i>Kelvin Probe Force Microscope</i>
LHe	Flüssiges Helium <i>Liquid Helium</i>
LN ₂	Flüssiger Stickstoff <i>Liquid Nitrogen</i>
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
ML	Monolage
STM	Rastertunnelmikroskop <i>Scanning Tunneling Microscope</i>
STS	Tunnelspektroskopie <i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>
TST	Theorie des Übergangszustandes <i>Transition State Theory</i>
UHV	Ultrahochvakuum

C. Technische Daten

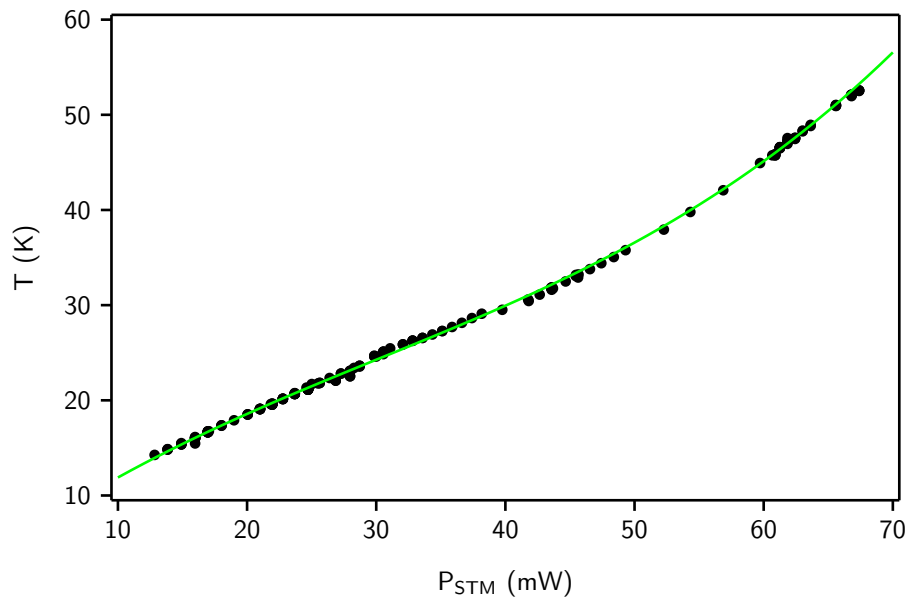


Abbildung C.1.: Substrattemperatur T gegen Heizleistung P_{STM} am STM-Messkopf: Die durchgezogene Linie zeigt die Kurvenanpassung der Funktion $T = E_1 + E_2P + E_3P^2 + E_4P^3$ mit $E_1 = (3,26 \pm 0,09) \text{ K}$, $E_2 = (9,93 \pm 0,01) \cdot 10^{-1} \text{ K/mW}$, $E_3 = (-1,46 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ K/mW}^2$ und $E_4 = (1,613 \pm 0,002) \cdot 10^{-4} \text{ K/mW}^3$.

	(2,0–12,0) K	(12,0–24,5) K	(24,5–100,0) K	(100,0–475,0) K
Z^-	+1,32412	+1,11732	+0,923174	+0,079767
Z^+	+1,69812	+1,42013	+1,13935	+0,999614
Ξ_0	+7,556358	+7,556358	+71,818025	+287,756797
Ξ_1	-5,917261	-7,894688	-53,799888	-194,144823
Ξ_2	+0,237238	+0,453442	+1,669931	-3,837903
Ξ_3	-0,334636	+0,002243	+2,314228	-1,318325
Ξ_4	-0,058642	+0,158036	+1,566635	-0,109120
Ξ_5	-0,019929	-0,193093	+0,723026	-0,393265
Ξ_6	-0,020715	+0,155717	-0,149503	+0,146911
Ξ_7	-0,014814	-0,085185	+0,046876	-0,111192
Ξ_8	-0,008789	+0,078550	-0,388555	+0,028877
Ξ_9	-0,008554	-0,018312	+0,056889	-0,029286
Ξ_{10}	-	+0,039255	-0,116823	+0,015619
Ξ_{11}	-	-	+0,058580	-

Tabelle C.1.: Die in dieser Tabelle zusammengefassten Koeffizienten werden zur Berechnung der standardisierten Umrechnungsfunktion $\Lambda(U)$ (Gleichung 3.1) verwendet und sind von *Lakeshore* auf www.lakeshore.com bereitgestellt.

D. Akademischer Lebenslauf

Christopher Zaum

geboren am 05.08.1981 in Hannover

Chronologie

12/2012	Abschluss der Promotion als <i>Dr. rer. nat.</i> Note: mit Auszeichnung
07/2012 - 09/2012	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum von Prof. Dr. K. Morgenstern
01/2011 - 06/2012	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover in der Abteilung ATMOS von Prof. Dr. K. Morgenstern
03/2008 - 12/2010	Promotionsstipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes am Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover in der Abteilung ATMOS von Prof. Dr. K. Morgenstern
11/2007 - 02/2008	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover in der Abteilung ATMOS von Prof. Dr. K. Morgenstern
09/2007	Abschluss des Studiums als <i>Diplom-Physiker</i> Note: mit Auszeichnung
05/2006 - 09/2007	Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover in der Abteilung ATMOS von Prof. Dr. K. Morgenstern
10/2002 - 04/2006	Studium der Physik an der Leibniz Universität Hannover
06/2001	Abitur am Gymnasium Ernestinum in Rinteln Note: 1,0

D. Akademischer Lebenslauf

E. Publikationen

Artikel

- C. Zaum
Rastertunnelmikroskop im Eigenbau - Ein technisches Abenteuer
Mikrokosmos 96 (2006), S. 354
- C. Zaum, M. Rieger, K. Reuter, K. Morgenstern
Anomalous Scaling in Heteroepitaxial Island Dynamics on Ag(100)
Physical Review Letters 107 (2011), S. 046101
- F. Kalkan, C. Zaum, K. Morgenstern
A scanning tunneling microscope with a scanning range from hundreds of micrometers down to nanometer resolution
Review of Scientific Instruments 83 (2012), S. 103903
- C. Zaum, J. Meyer, K. Reuter, K. Morgenstern
Structural classification at the nano-scale via spatially resolved image potential states
zur Veröffentlichung eingereicht

Vorträge

- C. Zaum
Ein Rastertunnelmikroskop im Eigenbau
11. Internationale Mikroskopie-Tage, Hagen, 2006
- C. Zaum, K. Morgenstern
Preiswerter Bausatz für ein Rastertunnelmikroskop
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, 2008
- C. Zaum, K. Morgenstern
Anomalous scaling of Cu-island dynamics on Ag(100)
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, 2008
- C. Zaum, K. Morgenstern
fs-laser induced dynamics on surfaces
Forum Natur & Wissenschaft der Studienstiftung des Deutschen Volkes, Koppelsberg, 2009

E. Publikationen

- C. Zaum, K. Meyer auf der Heide, K. Morgenstern
Dependence of thermal CO diffusion on Cu(111) on local coverage
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 2010
- C. Zaum, K. Morgenstern
Was haben Kohlenmonoxid und Kupfer mit Einstein und Wien zu tun?
Forum Natur & Wissenschaft der Studienstiftung des Deutschen Volkes, Düsseldorf, 2010
- C. Zaum, K. Morgenstern
Modification of field emission resonances by Cu and Cu/Ag islands on Ag(100)
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 2011

Poster

- C. Zaum, K. Morgenstern
Development of a fast SPM controller
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 2007
- C. Zaum, K. Morgenstern
Local investigation of fs-laser induced defects on Ag(100)
DIPC Conference: Passion for Photons, San Sebastián, 2010
- C. Zaum, K. Meyer auf der Heide, K. Morgenstern
Dependence of thermal CO diffusion on local coverage
DIPC Conference: Passion for Interfaces, San Sebastián, 2010
- C. Zaum, K. Morgenstern
Modification of field emission resonances by Cu and Cu/Ag islands on Ag(100)
Gordon Research Conference: Dynamics at Surfaces, Newport, 2011

F. Danksagung

Zuerst möchte ich Frau Prof. Dr. Morgenstern für die Betreuung meiner Promotion sowie ihre umfassende Unterstützung in dieser Zeit danken. Herrn Prof. Dr. Reuter und Herrn Prof. Dr. Oestreich danke ich für einen regen fachlichen Austausch und die Begutachtung dieser Arbeit.

Natürlich gilt mein Dank ebenfalls allen alten und neuen Mitgliedern der Abteilung ATMOS für eine hervorragende Zusammenarbeit und angeregte Diskussionen. Sie standen immer hilfreich mit Rat und Tat zur Verfügung. Außerdem danke ich den Mitgliedern der AG Reuter für eine sehr gute Zusammenarbeit an gemeinsamen Publikationen.

Ganz besonders möchte ich mich weiterhin bei meinem Vater sowie dem Rest meiner Familie für die Unterstützung und Rücksichtnahme während meiner Promotionszeit bedanken.