

# Kapitel 1

## Einleitung

Eines der großen Ziele der Oberflächenphysik ist das Verständnis elementarer Mechanismen, die während Oberflächenprozessen ablaufen. Von hoher wissenschaftlicher Relevanz sind diese Mechanismen in Bereichen wie Wachstum, Katalyse, Nanostrukturierung, Biologie, Biochemie, um nur einige zu nennen. Nur mit der Kenntnis der Elementarschritte ist eine Erweiterung auf komplexere Prozesse denkbar, die einen Weg zu konkreten Anwendungen ebnet.

Für ein Verständnis von Oberflächenprozessen wie Diffusion, Dissoziation, Aggregatbildung und Desorption ist meist eine Ortsauflösung extrem hilfreich, wie sie nur mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) möglich ist. Mit dem RTM lassen sich mithilfe der elektroneninduzierten Manipulation aber auch Oberflächenprozesse auslösen und untersuchen [1, 2]. Eine andere viel verwendete Methode der Anregung einer Oberflächenreaktion ist der Einsatz von fs-Laserpulsen. Die Anwendung von fs-Laserpulsen zur Untersuchung von ultraschnellen Elektronentransfermechanismen ist seit den ersten Desorptionsexperimenten vor 15 Jahren in der Photochemie fest etabliert und hat sich zu einem weiten Forschungsfeld entwickelt [1, 3–5]. Durch die ultrakurzen Pulse kommt es bei der Substratanregung zu einer klaren zeitlichen Trennung der maximalen elektronischen Anregungsdichten vom Heizen des Gitters. Die dadurch erzielten hohen Elektronentemperaturen führen zu einer effizienten elektroneninduzierten Adsorbatanregung und damit zu ähnlichen Prozessen wie bei der elektroneninduzierten Manipulation mit dem RTM. Bei der Interpretation der durch fs-Laserpulse ausgelösten Oberflächenreaktionen, die sich meist auf die Auswertung von Desorptionsraten bezieht, fehlt das Wissen darüber, welche Reaktionsschritte auf der Oberfläche vor der Desorption abgelaufen sind und unter welchen Voraussetzungen hinsichtlich der direkten Nachbarschaft der Reaktanden dies geschehen ist. Zwar ist es in jüngster Zeit am System O/Pt(111) gelungen durch fs-Laserpulse induzierte Diffusion mit rein optischen Methoden zu untersuchen [6, 7], aber auch hier wird wieder über eine Vielzahl von Einzelereignissen gemittelt, ohne klar zwischen Einzelmolekülen und Molekülgruppen unterscheiden zu können. Der einzige Weg, diese Prozesse zu separieren und deren Mechanismen zu verstehen, ist die Kombination der fs-Laseranregung mit einer Realraummethode. Die mit der höchsten Ortsauflösung ist die Rastertunnelmikroskopie. Die Verbindung der fs-Laseranregung mit der Rastertunnelmikroskopie eröffnet demnach

den Zugang zu einzelnen Zwischenschritten einer durch fs-Laserpulse induzierten Oberflächenreaktion. Insbesondere kann die wichtige Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz und von der Umgebung der Reaktanden (Defekte, Koadsorbat) untersucht und verstanden werden. Die bislang einzige erfolgreiche Kombination dieser beiden Methoden ist Bartels et al. [8] im Jahr 2004 gelungen. Die Autoren zeigten am Beispiel der Diffusion und Desorption von CO/Cu(110) *qualitativ* die Möglichkeit auf, durch fs-Laserpulse induzierte Oberflächenprozesse abzubilden. Allerdings war es in diesem Aufbau nicht möglich, die Anregungspfade *quantitativ* zu verifizieren.

Das Ziel dieser Doktorarbeit ist es, eine Kombination beider Methoden zu realisieren, mit der quantitative Untersuchungen von Reaktionsraten und dadurch Rückschlüsse auf die Anregungspfade möglich sind. Zum Erreichen dieses Ziels ist deshalb ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (RTM) mit der Möglichkeit der fs-Lasereinkopplung konzipiert und aufgebaut worden. Untersuchungen am System CO/Cu(111) zeigen, daß das kombinierte fs-Laser- Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop tatsächlich quantitative Untersuchungen ermöglicht.

Die für die Kombination mit dem Lasersystem notwendige hohe Stabilität des Rastertunnelmikroskops macht außerdem die Untersuchung von extrem empfindlichen Systemen wie Multilageneis auf Edelmetalloberflächen möglich. Trotz des großen Forschungsfeldes von Eis auf Oberflächen [9] gibt es dazu bisher nur sehr wenige Untersuchungen im Realraum [10–13], da wegen der schwachen Bindungen bereits Tunnelströme von wenigen 10 pA bei Spannungen von wenigen 100 mV zu Veränderungen der Eisstrukturen führen. So ist die viel diskutierte Eisdoppellage bislang nur ein Modell ohne Kenntnisse der genauen Struktur im Realraum. In dieser Arbeit wird deshalb der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis (D<sub>2</sub>O) auf Cu(111) umfassend untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei vor allem in den strukturellen Unterschieden, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen ergeben.

Als Beispiel einer durch Tunnelelektronen induzierten Reaktion wird die Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Clustern untersucht. Da die Anregung durch Elektronenanlagerung, d. h. über eine elektronisch angeregte Energiehyperfläche erfolgt, werden Vergleiche mit der Anregung durch heiße Substratelektronen möglich, die durch fs-Laserpulse erzeugt wurden. Solche Systeme können somit zum Verständnis von Transfermechanismen beitragen.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut. In Kapitel 2 wird in die für das physikalische Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen eingeführt. Es umfaßt die Behandlung der Rastertunnelmikroskopie, die fs-Laseranregung des Molekül-Metall-Systems und die Erläuterung der Kombination beider Methoden. Im Anschluß daran wird in Kapitel 3 die experimentelle Umsetzung der Kombination aus Tieftemperatur-RTM und fs-Lasersystem beschrieben. Nach der Vorstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme in Kapitel 4 folgt die umfassende Untersuchung des Übergangs von amorphem zu kristallinem Eis auf Cu(111) in Kapitel 5, die elektroneninduzierte Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern in Kapitel 6 und fs-laserinduzierte Oberflächenprozesse von CO/Cu(111) in Kapitel 7.