

# Kapitel 5

## Der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis auf Cu(111)

Im folgenden Kapitel werden thermisch erzeugte Strukturen von  $D_2O$  auf Cu(111) vorgestellt. Angefangen bei amorphen Eisclustern bis zu mehreren Doppellagen Bedeckung wird der Übergang zu kristallinen Strukturen aufgezeigt. Im Zuge der Kristallisierung bilden sich abhängig von der Ausheiltemperatur verschiedene dreidimensionale Strukturen, denen mithilfe hochauflösender Messungen Strukturmodelle zugeordnet werden. Der Beginn der Kristallisierung zeigt sich in der Ausbildung einer hexagonalen Ordnung innerhalb der Cluster. Das Ausheilen dieser Prozesse führt zu facettierten Clustern auf denen sich bei Erhöhen der Temperatur dreiseitige pyramidale Inseln definierter Größe stabilisieren. Thermodynamisch stabil sind allerdings über 2 nm hohe Eiskristallite, die sich erst am Beginn der Desorption bei  $>145$  K bilden.

Die zerstörungsfreie Untersuchung von Eisstrukturen auf Oberflächen ist wegen der geringen Bindungsenergien und der effizienten Dissoziationspfade besonders schwierig. So führen Aufladungseffekte und Schwingungsanregungen des Wassernetzwerkes, wie sie durch Wechselwirkung mit Elektronen hervorgerufen werden, schnell zu Veränderungen der Strukturen. Bei Elektronenenergien von einigen eV bis einigen 100 eV, wie sie bei LEED-Untersuchungen Anwendung finden, kommt es wegen der großen Streuquerschnitte der Elektronen bereits für sehr niedrige Dosen zu elektroneninduzierten Prozessen. So führen im System Eis auf Ruthenium bereits  $\sim 2$  Elektronen pro Molekül zur Dissoziation und damit verbundenen strukturellen Änderungen [144–146, 161]. Harnett et al. [162] berichten außerdem von elektroneninduzierter Clusterbildung von Eis auf Pt(111) bei nur 0.02 Elektronen pro Wassermolekül. RTM-Untersuchungen an Eis auf Cu(111) und Au(111) zeigen eine effektive Ankopplung an Molekülschwingungen für Elektronenenergien ab 100–200 meV, die zu Diffusion, Clusterbildung und Clusterumordnung führen [12, 13, 163, 164]. Elektronenenergien  $>3$  eV führen schließlich zur Dissoziation der Cluster [12]. Es ist deshalb notwendig, bei wenigen 100 mV Tunnelspannung zu arbeiten. In diesem Bereich erfolgt das Tunneln in der Bandlücke des Eises. Durch die dort sehr geringe elektronische Zustandsdichte weicht der Höhenunterschied der Spitze zwischen unbedecktem Metallsub-

strat und Wasserschicht (scheinbare Höhe) stark von der geometrischen Höhe der Wasserschichten ab. So beträgt beispielsweise die scheinbare Höhe der in Abschnitt 5.1 gezeigten amorphen Cluster bei 2.1 Doppellagen Bedeckung 0.5 nm ( $\sim 200$  meV). Ihre geometrische Höhe ist allerdings fast viermal so hoch ( $\sim 1.8$  nm). Der Spitzenabstand über unbedeckten Metalloberflächen beträgt ungefähr 1 nm bei 1 nA Tunnelstrom und 1 V Tunnelspannung. Durch die logarithmische Abhängigkeit des Abstandes vom Tunnelstrom führt eine Stromänderung von einer Größenordnung zu einer Abstandsänderung von nur 0.1 nm. Um den Unterschied von 1.3 nm zwischen scheinbarer und geometrischer Höhe der Cluster auszugleichen, muß der Tunnelstrom somit im Bereich von pA bis sub-pA liegen.

## 5.1 Amorphes Eis

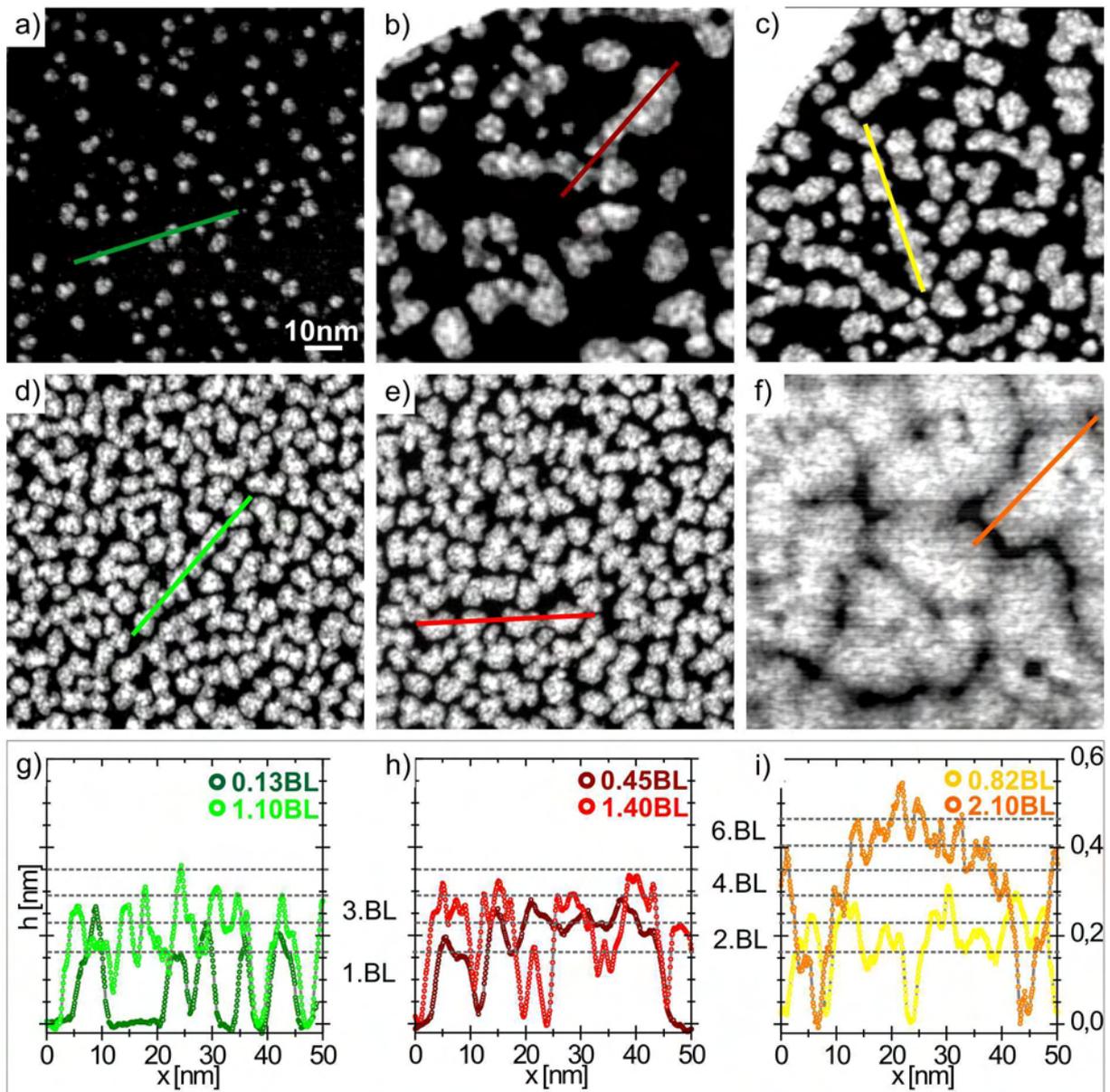
Zur Untersuchung der amorphen Phase wurden Bedeckungen von 0.13 bis  $\sim 6$  Doppellagen D<sub>2</sub>O auf Cu(111) bei 88 K adsorbiert und anschließend bei 5 K untersucht. Bei dieser Meßtemperatur ist jegliche Diffusion ausgefroren. Die Angaben zur Bedeckung und Höhenangaben erfolgen wegen der Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten in Einheiten von Doppellagen (BL)<sup>1</sup>, deren Flächendichte bezogen auf Einzelmoleküle 2/3 der Flächendichte der Cu-Atome in der 111-Netzebene beträgt. Zwei Doppellagen haben im Eiskristall einen Abstand von  $\sim 0.36$  nm.

Abbildung 5.1 zeigt Übersichtsbilder bei verschiedenen Bedeckungen mit Höhenprofilen. Deutlich zu erkennen sind dreidimensionale Eiscluster. Deren Durchmesser vergrößert sich von 3-4 nm bei 0.13 BL, über 6-7 nm bis 1.4 BL zu 20 nm bei 2.1 BL. Bei 1.4 BL ist bereits Perkolation bis 80 nm Breite zu beobachten, bei 2.1 BL ist kaum noch unbedecktes Kupfersubstrat zu finden ( $< 5\%$ ). Innerhalb der Cluster gibt es keine Strukturen, die auf eine langreichweitige Ordnung schließen lassen. Beim Vergleich der Höhenprofile der Cluster fallen immer wiederkehrende scheinbare Höhen auf. Die niedrigsten drei liegen bei ungefähr 0.15, 0.22 und 0.28 nm. Noch deutlicher zeigt sich diese Häufung im Höhenhistogramm eines Clusters aus der Präparation von 0.82 BL (Abb. 5.2 a).

Die geometrische Höhe der Eiscluster läßt sich bestimmen, indem man die Abhängigkeit der scheinbaren Höhe von der Tunnelspannung untersucht. Das Ergebnis einer solchen Spannungsreihe ist in Abbildung 5.2 b gezeigt. Solange man in der Bandlücke des Eises tunnelt, ändert sich die scheinbare Höhe kaum. Nähert man sich der Unterkante des tiefsten unbesetzten Orbitals (LUMO,  $4a_1$ ) steigt die lokale Zustandsdichte, da Elektronen direkt durch das Orbital tunnelt. Die nun gemessenen Höhen entsprechen weitestgehend der wahren Höhe der Eiscluster. Zwischen 2.5 und 3.5 V Tunnelspannung steigt die scheinbare Höhe der Cluster von 0.4 auf 1.1 nm, was einer Höhe von 3 BL entspricht. Der relativ breite Übergangsbereich zum (Quasi-)Leitungsband zeigt direkt die Auswirkung des nur lokal geordneten amorphen Clusters (s. Abschn. 4.2.2). Je nach Molekülorientierung und lokalem Überlapp der Molekülorbitale ist der Übergang ausgeschmiert. Den drei häufigsten gefundenen Höhen aus Abbildung 5.2 a und damit allen häufig auftretenden Höhen aus

---

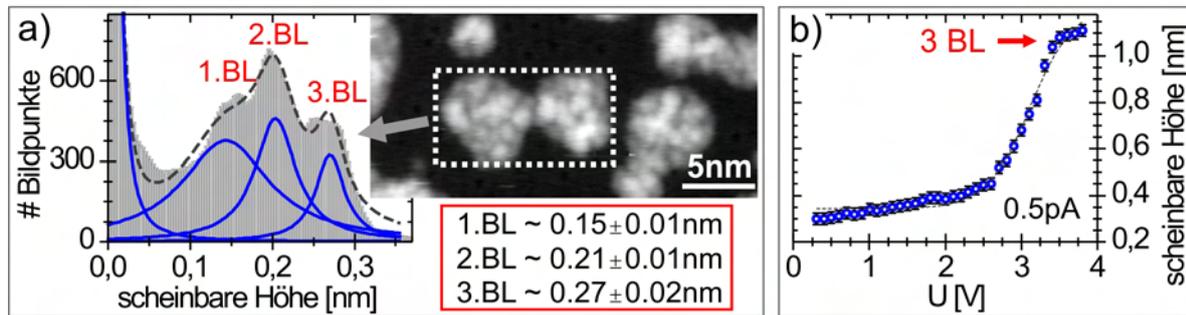
<sup>1</sup>Bilayer



**Abbildung 5.1:** Übersichtsbilder amorpher Eiscluster verschiedener Bedeckung auf Cu(111) (a–f) und zugehörige Höhenprofile (h–i). Horizontale Linien markieren die Höhen denen Höhen in Eisdoppellagen zugeordnet werden können. a) 0.13 BL, bei 0.14 V, 8 pA; b) 0.45 BL, bei 0.1 V, 6.6 pA; c) 0.82 BL, bei 0.31 V, 1 pA; d) 1.1 BL, bei 0.21 V, 1.1 pA; e) 1.4 BL, bei 0.14 V, 1.1 pA; f) 2.1 BL, bei 0.18 V, 0.85 pA.

Abbildung 5.1 lassen sich durch Vergleich mit den so bestimmten wahren Höhen einzelne Doppellagen zuordnen. Diese sind in den Höhenprofilen in Abbildung 5.1 als gestrichelte Linien eingezeichnet.

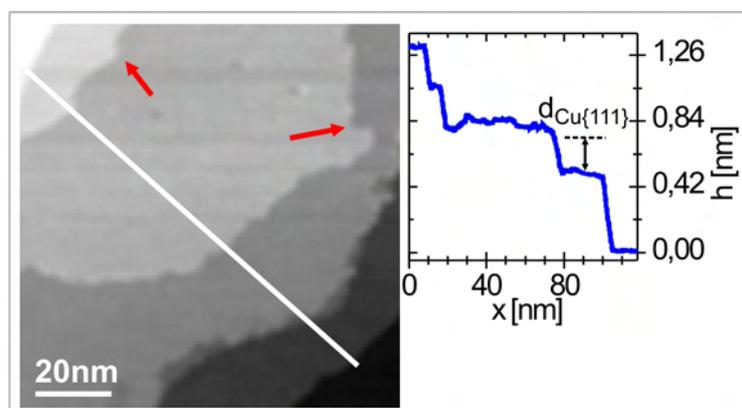
Mit der Kenntnis der Clusterhöhe und unter der Annahme, daß sich innerhalb der Cluster ein komplettes Wassernetzwerk ausbildet, kann aus dem Volumen eine durchschnittliche



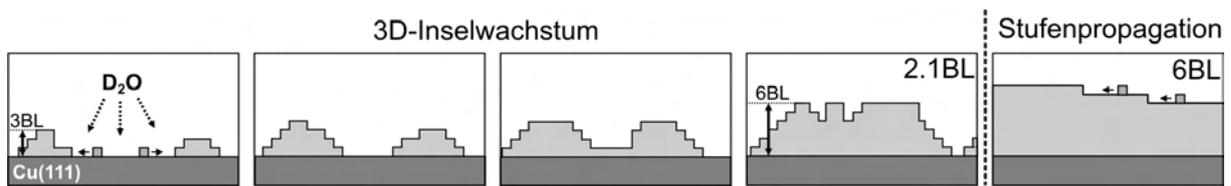
**Abbildung 5.2:** Zuordnung scheinbarer Clusterhöhen. a) Häufigkeitsverteilung der amorphen Eiscluster im RTM-Bild (0.31 V, 1 pA) bei 0.82 BL Bedeckung mit multiplem Gauss-Fit; b) Änderung der scheinbaren Höhe eines amorphen Eisclusters mit der Tunnelspannung.

Anzahl der Molekülen pro Cluster bestimmt werden. Die daraus bestimmte Anzahl von Molekülen wird an die in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Porosität angepaßt. Bei 0.13 BL ergeben sich  $\sim 100$  Wassermoleküle pro Cluster (3 BL hoch). Bis zu 1.1 BL Bedeckung erhöht sich die Zahl der Moleküle auf  $\sim 300$  (4 BL hoch) und bei 1.4 BL bestehen die Cluster bereits aus 500 Molekülen. Die über 6 BL hohen Cluster bei 2.1 BL Bedeckung werden aus bis zu 6500 Molekülen aufgebaut. Die Inseln wachsen demnach überwiegend lateral und den auf den Inseln erkennbaren einzelnen hellen Punkten sind keine einzelnen Wassermoleküle, sondern Netzwerkfragmente aus einer kleineren Zahl von Molekülen zuzuordnen.

Das eben beschriebene dreidimensionale Inselwachstum bis 2.1 BL wandelt sich bei höheren Bedeckungen. Nachdem alle Inseln perkoliert sind und die Kupferoberfläche bedeckt ist wachsen geschlossene Eisschichten durch Stufenpropagation. In Abbildung 5.3 sind Übersichtsbild und Höhenprofil für  $\sim 6$  BL Bedeckung gezeigt. Die Stufenhöhe von 0.25 nm entspricht scheinbaren Höhen amorpher Eisschichten. Zur Verdeutlichung ist die etwas geringere Höhe von Kupferstufen (0.21 nm) in das Höhenprofil eingezeichnet ( $d_{Cu\{111\}}$ ). Die Stufen haben teilweise spitzwinklige Kanten (Pfeile). Die Stufen des Kupfersubstrat haben wegen der hohen Ausheiltemperatur ( $>800$  K) während der Sputter-Heiz-Zyklen allerdings glatte Kanten. Auch die spitzen Formen weisen deshalb auf Eisstufen hin, der



**Abbildung 5.3:** Übersichtsbild und Höhenprofil einer geschlossenen Eisschicht bei einer Bedeckung von  $\sim 6$  BL. Pfeile markieren für Eis typische spitze Stufenformen. (1 V, 0.5 pA)



**Abbildung 5.4:** Wachstumsmodell von Eis auf Cu(111) bei 88 K.

Eisfilm wächst nun durch Stufenpropagation. Aus den Terrassenbreiten lassen sich Diffusionslängen von bis zu 40 nm ableiten. Allerdings konnte auf den geschlossenen Eisschichten wegen der Notwendigkeit geringer Ströme und der Wechselwirkung der Schicht mit der Tunnelspitze keine Auflösung erzielt werden.

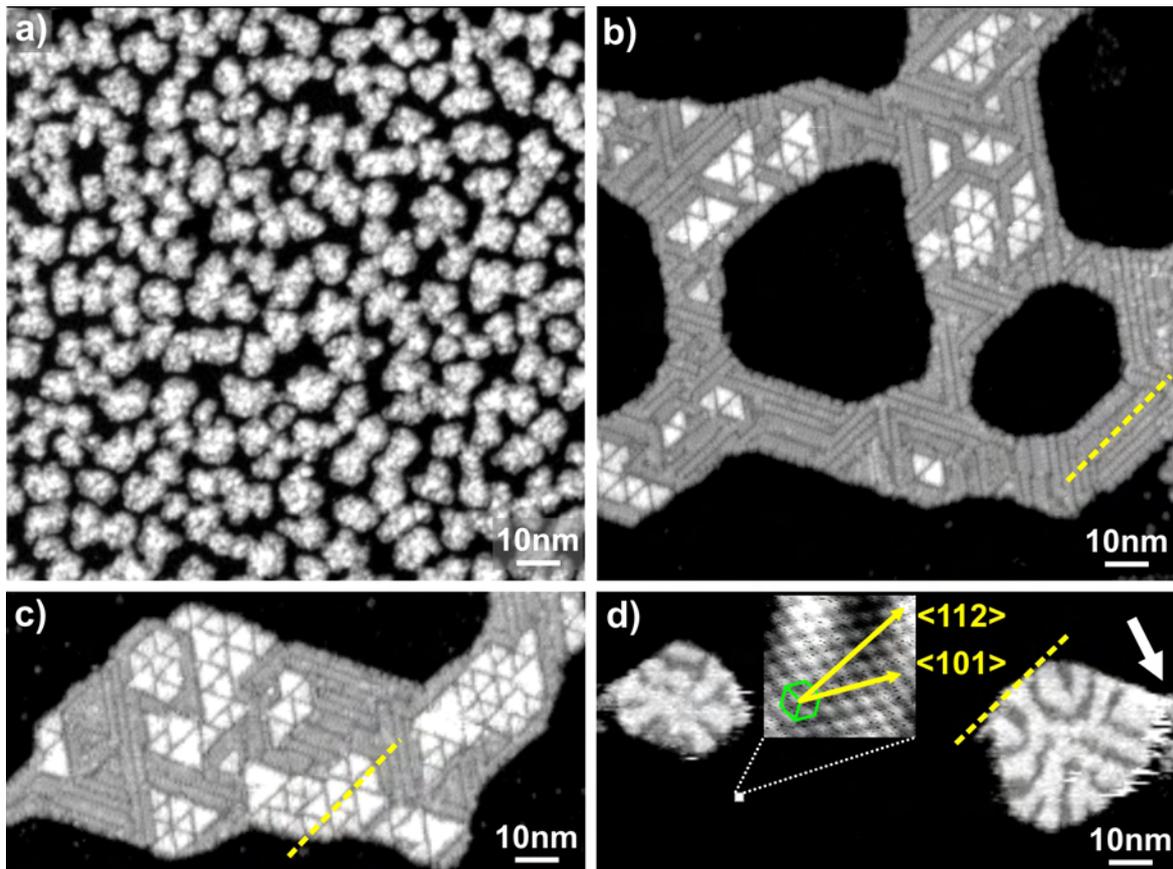
Zusammenfassend ergibt sich das in Abbildung 5.4 skizzierte Wachstumsmodell. Die hohe Mobilität der Einzelmoleküle auf der Kupferoberfläche und die zur Bindungsenergie zum Substrat vergleichbare Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken im Netzwerk führt bis zu 2.1 BL Bedeckung zu dreidimensionaler Inselbildung. Bis zum vollständigen Zusammenwachsen der Inseln werden Höhen von über 6 BL ( $>2$  nm) erreicht. Bei  $\sim 2.5$  BL ist das Kupfersubstrat vollständig bedeckt und bis 6 BL füllen sich die Lücken zwischen den Inseln. Es bilden sich geschlossene Eisschichten, die durch Stufenpropagation weiterwachsen.

## 5.2 Kristallisierung durch Heizen

Wie in Abschnitt 4.2 bereits erläutert, findet bei Temperaturen  $>120$  K der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis statt. Bei  $\sim 150$  K setzt die Desorption der Wassermoleküle ein. Um die beiden Phasen klar trennen zu können, werden als erstes Strukturen vorgestellt, wie sie beim direkten Heizen der im vorangegangenen Abschnitt behandelten amorphen Eiscluster auf die Desorptionstemperatur gefunden werden. Ein detailliertes Verständnis der kristallinen Strukturen und der Prozesse während des Übergangs zu kristallinem Eis wird in den darauf folgenden Abschnitten diskutiert.

Die Schichten werden mit einer Rate von 2 K/s geheizt und anschließend wieder mit dem RTM bei 5 K untersucht. Da sich die Probe nach dem Heizen innerhalb weniger Sekunden auf  $<20$  K abkühlt, ist sofort jegliche Diffusion eingefroren. Die abgebildeten Strukturen sind damit Momentaufnahmen der bei der Heiztemperatur stabilen Strukturen. Die Genauigkeit der Messung der absoluten Temperatur beträgt dabei  $\pm 3$  K, die der Temperaturdifferenzen  $\pm 1$  K. Die Beschränkung auf Bedeckungen von  $<1.5$  BL ist dabei zwingend notwendig, da nur dann unbedecktes Cu-Substrat zum Säubern der Tunnelspitze und damit stabiles Tunneln möglich ist.

Die Bedeckung wird zum einen anhand der dosierten Menge an Wasser und zum anderen anhand von RTM-Bildern ermittelt. Bei der Auswertung der RTM-Bilder wird mithilfe der Cluster-Volumina unter der Annahme eines dichten Wassernetzwerkes die Bedeckung errechnet. Im Zuge der Heizserien zur Untersuchung des Übergangs von amorphem zu kris-

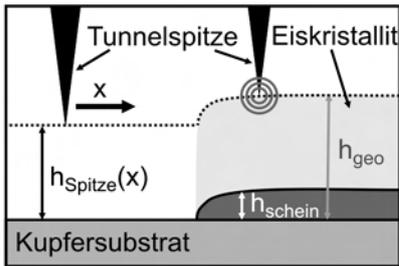


**Abbildung 5.5:** Kristallisierung amorpher Eiscluster. a) 1.4 amorphe Doppellagen adsorbiert bei 88 K (0.14 V, 1.1 pA); b) Kristallisiertes Eis nach 5 min Heizen auf 143 K mit Streifenstruktur und pyramidalen Eisinseln (1.45 V, 1.4 pA); c), d) nach Heizen bei 147 K: c) Vergrößerung der Ansammlungen pyramidalen Inseln zu Lasten des kristallinen streifenbildenden Filmes (2.07 V, 1.5 pA); d) Bildung kompakter über 2.5 nm hoher Eiskristallite (2.07 V, 1.5 pA) und atomare Auflösung des Substrates (0.03 V, 1.8 nA). Gestrichelte Linien in b), c) und d) zeigen Vorzugsrichtungen.

tallinem Eis wird allerdings eine Porosität der amorphen Cluster von  $\sim 40\%$  festgestellt (Abschn. 5.2.2). Diese Porosität geht nachträglich in die Bedeckungseichung ein.

### 5.2.1 Heizen bis zur Desorption - Überblick

Abbildung 5.5 a und b zeigt Übersichtsbilder von 1.4 BL amorphem Eises auf Cu(111) vor und nach dem Kristallisieren. Um alle Kristallisierungsprozesse abzuschließen, wurde die Schicht ca. 5 min auf 143 K, dem Beginn der Desorption der amorphen Schichten, geheizt. Deutlich zu erkennen ist der vollkommene Wandel der vorher gleichmäßigen Verteilung dreidimensionaler amorpher Eiscluster zu geordneten kristallinen Strukturen. Charakteristisch ist dabei zum einen die sich ausbildende Streifenstruktur in den Richtungen  $[211]$ ,  $[1\bar{2}1]$  und  $[11\bar{2}]$ , wie der Inset in der atomaren Auflösung des Kupfersubstrates in



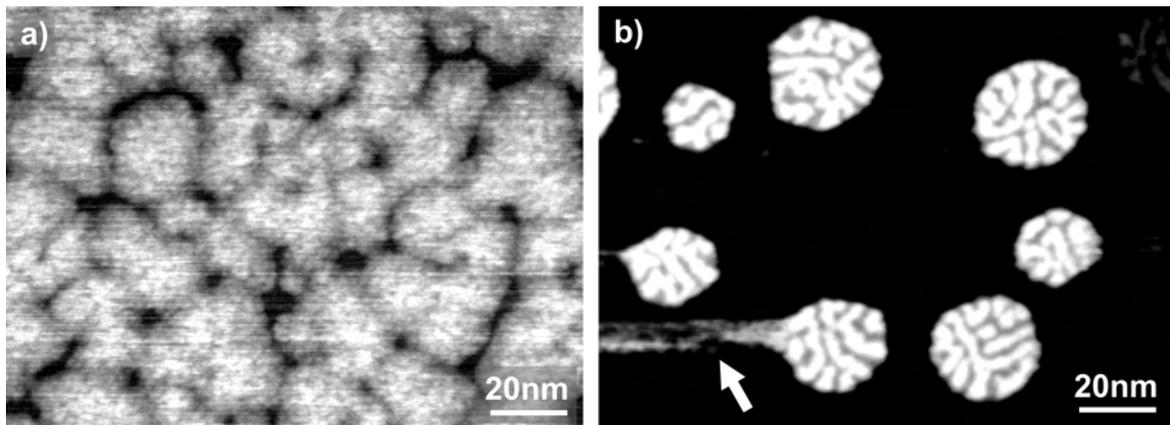
**Abbildung 5.6:** Zusammenstoß der Tunnelspitze mit Eiskristalliten, wenn die Höhe der Spitze über dem Kristallit im Bereich der wahren Höhe des Kristallites liegt.

d verdeutlicht. Zum anderen bilden sich auf diesem Film Ansammlungen von dreiseitigen pyramidalen Inseln, im folgenden Pyramidenbündel genannt. Deren Seitenkanten verlaufen ebenfalls entlang der um  $30^\circ$  zu den dichtgepackten Reihen der Kupferatome verdrehten Richtungen. Werden diese kristallinen Schichten am Beginn der Desorption der kristallinen Schichten geheizt, so vergrößert sich der Teil des kristallinen Filmes mit Pyramidenbündeln zu Lasten des kristallinen Filmes ohne Pyramidenbündel (Abb. 5.5 c). Es entstehen noch höhere Eisstrukturen (d). Die Begrenzungskanten dieser Eiskristallite verlaufen wieder entlang der Vorzugsrichtungen der Streifen.

Die geometrischen Höhen der kristallinen Strukturen werden wieder mithilfe von Spannungsreihen ermittelt. Für den streifenbildenden Film ergeben sich 2–3 BL, für die pyramidalen Inseln 4–5 BL über dem Kupfersubstrat. Die Kristallite sind über 2.5 nm (7–8 BL) hoch und sind deshalb bei Tunnelspannungen von bis zu 2.5 V selbst mit Tunnelströmen  $<1$  pA nicht mehr im Detail auflösbar. Ihre scheinbaren Höhen betragen bei 2.5 V mit 0.75 nm weniger als ein Drittel ihrer geometrischen Höhen. Das führt dazu, daß der Abstand der Spitze zum Kupfersubstrat über dem Kristallit in den Bereich der geometrischen Höhe der Türme kommt (Abb 5.6). Es gilt dann  $h_{geo} \geq h_{Spitze} + h_{schein}$ . Bewegt sich die Spitze nun über den Eiskristallit, so führt die Wechselwirkung der Spitze mit den Molekülen der Eisoberfläche zu Strukturveränderungen bzw. die Spitze bewegt sich innerhalb der obersten Schichten. Dies zeigt sich im Tunnelbild an ausgeschmierten Streifen entlang der Rasterrichtung und ist in Abbildung 5.5 d durch einen Pfeil gekennzeichnet. Aufgenommen bei 1.5 pA und  $\sim 2$  V ergeben sich zwei Möglichkeiten den Abstand zu vergrößern, entweder den Tunnelstrom verringern oder die Tunnelspannung zu erhöhen. Eine weitere Verringerung des Stromes ist aus Stabilitätsgründen nicht möglich. Durch das Erhöhen der Tunnelspannung kann der Spitzenabstand zwar vergrößert werden, gleichzeitig steigt aber die Dissoziationswahrscheinlichkeit. Ab 2.7 V reicht die Elektronenenergie aus, direkt durch das Leitungsband des Eises zu tunneln. Dieses wird aus den antibindenden Molekülorbitalen gebildet. Elektronenanlagerung kann somit zur Dissoziation führen<sup>2</sup>, die in Kapitel 6 ausführlich behandelt wird. Wegen der hohen Feldstärken tragen außerdem Tunnelkanäle aus einem größerem Umkreis um die Tunnelspitze zum Signal bei und mindern so die laterale Auflösung (Feldemission).

Die durch die kristalline Ordnung größere Bindungsenergie im Wassernetzwerk zeigt sich hier bereits in den Tunnelparametern, bei denen zerstörungsfreies Messen möglich ist. Führten bei den amorphen Clustern Spannungen und damit Elektronenenergien von we-

<sup>2</sup>DEA - Dissociative Electron Attachment



**Abbildung 5.7:** Direkte Erzeugung von Eiskristalliten durch kurzes Heizen (2 s) von 2.4 BL amorpher Eiscluster auf 155 K. a) Nach Adsorption bei 88 K (0.18 V, 0.85 pA); b) Nach Heizen (1.3 V, 0.55 pA).

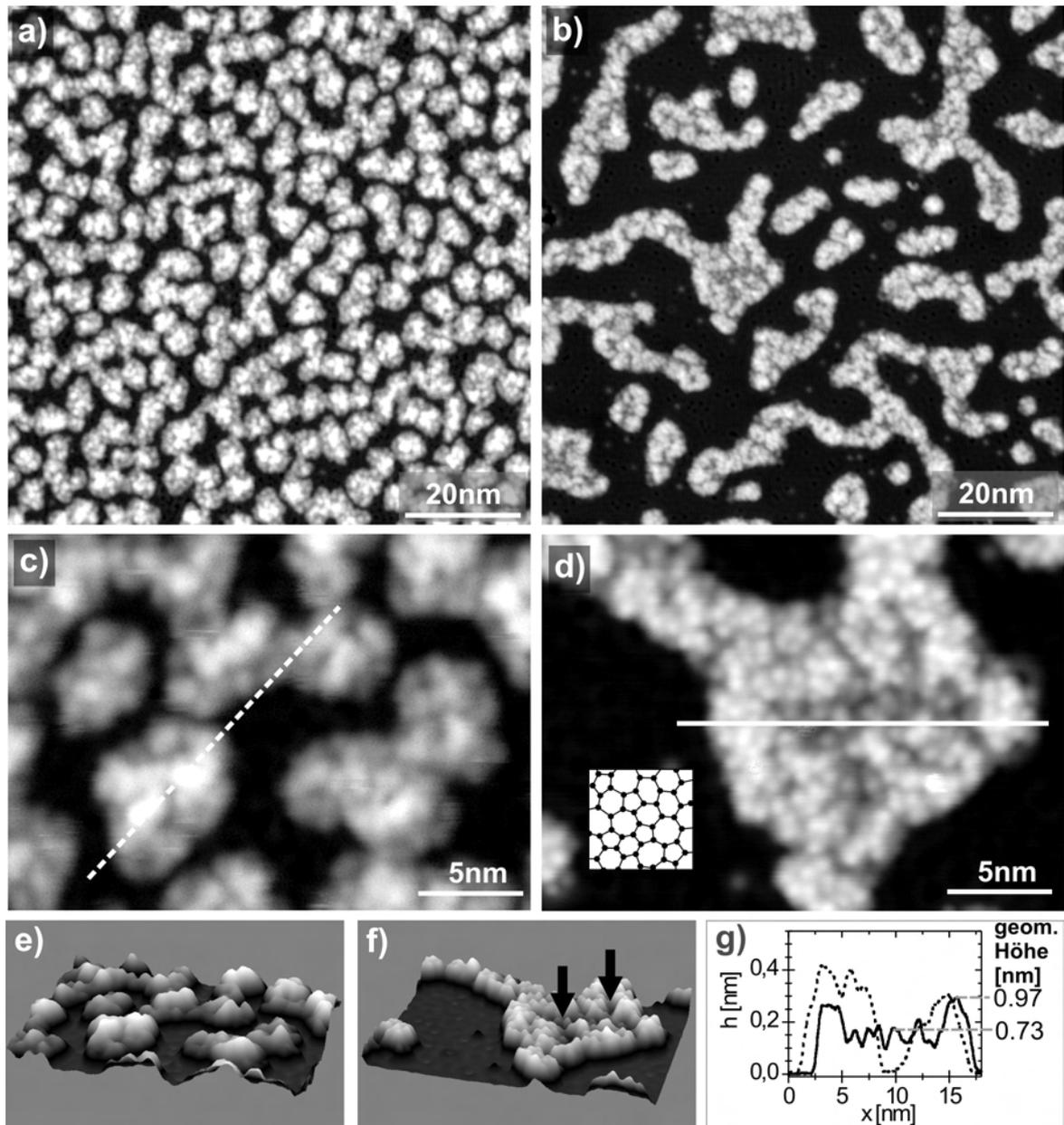
nigen 100 meV zu strukturellen Veränderungen, können bei den kristallinen Strukturen bis zu 2.5 V benutzt und damit bei Strömen von wenigen pA die 1.7 nm hohen pyramidalen Strukturen zerstörungsfrei abgebildet werden. Die effektive Ankopplung der tunnelnden Elektronen an Schwingungsresonanzen im Wassermolekül und zwischen benachbarten Wassermolekülen und zum Substrat führt hier wegen der festen Einbindung der Moleküle ins Netzwerk zu keiner massiven Umordnung. Die stärkere Einbindung führt ebenso zu einem niedrigeren Dampfdruck im Vergleich zu den amorphen Strukturen, die sich im Anstieg der Desorptionstemperatur um 4 K auf 147 K zeigt, bei der die Strukturen in Abbildung 5.5 c und d erzeugt wurden.

Die Eiskristallite lassen sich auch erzeugen, indem amorphe Schichten kurz ( $<2s$ ) einige K über die Desorptionstemperatur geheizt werden. Abbildung 5.7 zeigt Übersichtsbilder einer Präparation für 2.1 BL, die auf 155 K geheizt werden. Das Ergebnis ist eine Verteilung von Eiskristalliten unterschiedlicher Durchmesser. Die runderen Strukturen lassen sich dabei mit der höheren Heiztemperatur erklären. Das Ergebnis sind aber auch hier wieder kompakte Eiskristallite, die trotz der anderen Präparation und unterschiedlicher Durchmesser gleiche geometrische Höhen von 7–8 BL haben. Die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze zeigt sich auch hier wieder in ausgeschmierten Streifen (Pfeil).

### 5.2.2 Heizen auf 118 K - Amorphous Solid Water

In Abschnitt 4.2 wurde die oft als Modellsystem für Wasser benutzte amorphe Phase *ASW* beschrieben und eine auf Beugungsexperimenten basierende Vorstellung der Struktur aufgezeigt. In diesem Abschnitt wird die direkte Beobachtung dieser Phase im Realraum vorgestellt.

Zur detaillierten Untersuchung des Übergangs von amorphen zu kristallinen Strukturen wurden 1 BL amorphe Eiscluster bei 88 K auf Cu(111) aufgebracht. Bei diesen Temperaturen bilden sich allerdings keine kompakten Cluster. Die wie in Abschnitt 5.1 aus



**Abbildung 5.8:** Bildung von kompakten amorphen Eislustern durch Heizen auf 118 K. a) (0.21 V, 1.1 pA), b) (0.14 V, 8.6 pA) Übersichtsbilder von 1.6 BL scheinbarer bzw. 1 BL wahrer Bedeckung vor und nach dem Heizen. c), d) Detailbilder. Inset: Modell von ASW; e), f) 3D-Darstellung der Detailbilder; g) Vergleich der Höhenprofile von c) und d) mit Angabe der geometrischen Höhen.

dem Volumen der Cluster bestimmte scheinbare Bedeckung liegt bei  $\sim 1.6$  BL und damit 60% über dem wahren Wert. Als erste Heiztemperatur wird 118 K gewählt, da in Eis bei dieser Temperatur der Glasübergang gerade noch nicht erfolgen sollte und Heizen zu niedrigeren Temperaturen nichts an der Grundstruktur der amorphen Eisluster ändert,

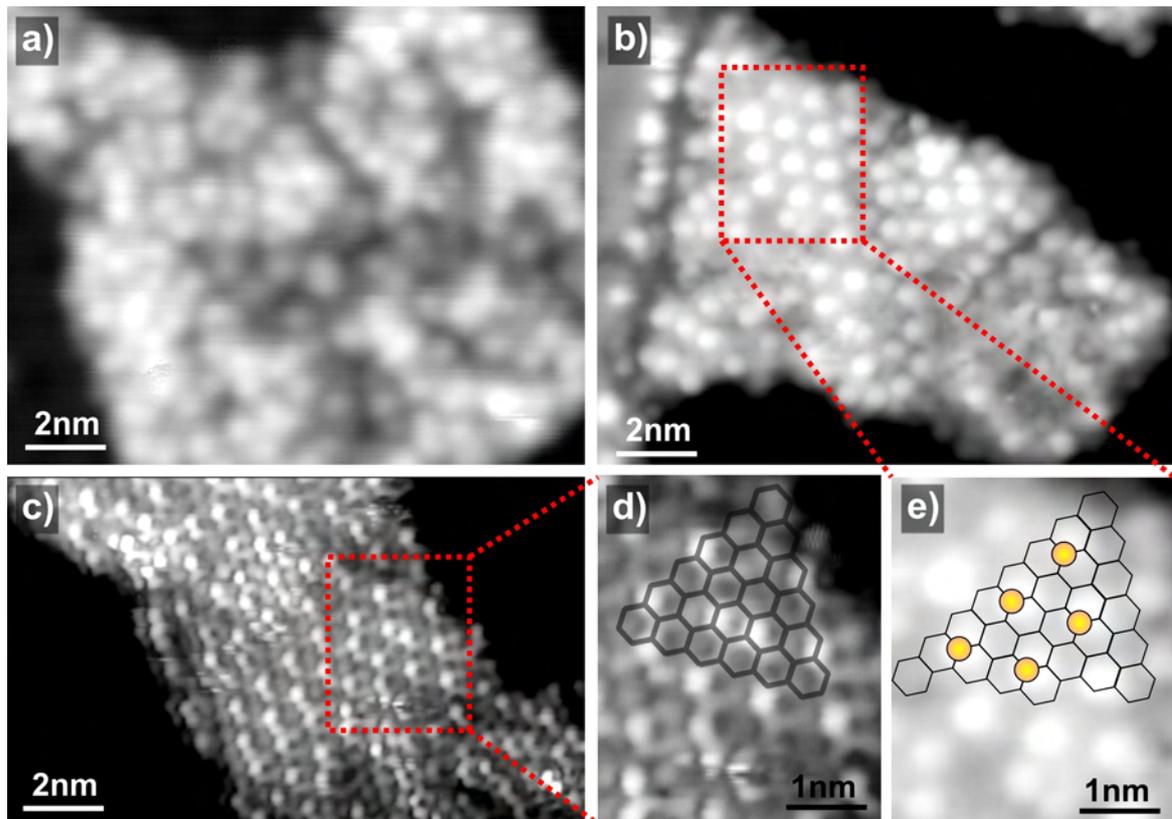
wie Heizexperimente an kleinen Clustern gezeigt haben. Abbildung 5.8 zeigt RTM-Bilder der bei 88 K aufgebracht und auf 118 K kurz geheizten Schicht. Vergleicht man die Übersichtsbilder a und b, so fällt auf, daß nach dem Heizen wesentlich weniger Kupfersubstrat vom Eis bedeckt ist. In die vergrößerten Ausschnitte c und d sind die Positionen der Höhenprofile eingezeichnet, die in g miteinander verglichen werden. Die bei 118 K stabilen Eisstrukturen sind demnach wesentlich flacher. Angegeben sind ebenfalls die entsprechenden geometrischen Höhen. Die durchschnittliche Höhe der Cluster verringert sich somit um 1 BL auf ca. 2–3 BL. Die aus dem Volumen der Cluster ermittelte Bedeckung liegt bei 1 BL im Vergleich zu 1.6 BL vor dem Heizen auf 118 K. Die bei 88 K adsorbierten Cluster bestehen somit zu etwa 40% aus Poren. Vergleicht man die dreidimensionalen Ansichten der Bildausschnitte beider Schichten (e, f), so fallen innerhalb der geheizten Cluster deutlich niedrigere Bereiche auf (Pfeile). Die bei 88 K aufgebracht Cluster sind aber nahezu gleichmäßig gewölbt.

Die durch das Heizen erhöhte Mobilität der Wassermoleküle führt zu einer Umorientierung innerhalb der Cluster und ist ein erstes Anzeichen des Glasüberganges, der in Abschnitt 5.2.4 abschließend diskutiert wird. Energetisch ungünstige Koordinationen mit  $\ll 4$  wasserstoffverbrückten nächsten Nachbarn innerhalb eines Clusters (Porenränder) verschwinden. Aus den niedrigeren Bereichen der Clusteroberfläche (Pfeile) läßt sich somit die Verteilung dieser Poren erkennen. Qualitativ ähnliche Ergebnisse zeigen Messungen von mehreren 10 BL dicken amorphen Schichten auf Pt(111) [165]. Aus der Menge des in Poren adsorbierten Stickstoffes wird dort die Porosität in Abhängigkeit von der Aufdampf-temperatur und von der Art und der Temperatur des Aufdampfens untersucht. Unter den hier benutzten Bedingungen sollte sich demnach nur eine geringe Restporosität ergeben. Die hier aus Tunnelbildern direkt gefolgerte Porosität von  $\sim 40\%$  steht damit im Widerspruch zu diesen Ergebnissen. Eine mögliche Erklärung ist die höhere Geschwindigkeit der Wassermoleküle bei der Adsorption, die in [165] aus einem Molekularstrahl aufgebracht werden.

Durch Heizen auf 118 K bilden sich somit kompakte amorphe Inseln, deren Erscheinungsbild sehr der Vorstellung von ASW (Abschn. 4.2) ähnelt, wie der Inset im Bildausschnitt von Abbildung 5.8 d zeigt. Es ist damit zum ersten Mal gelungen, diese Phase im Realraum abzubilden.

### 5.2.3 Beginn der Kristallisierung

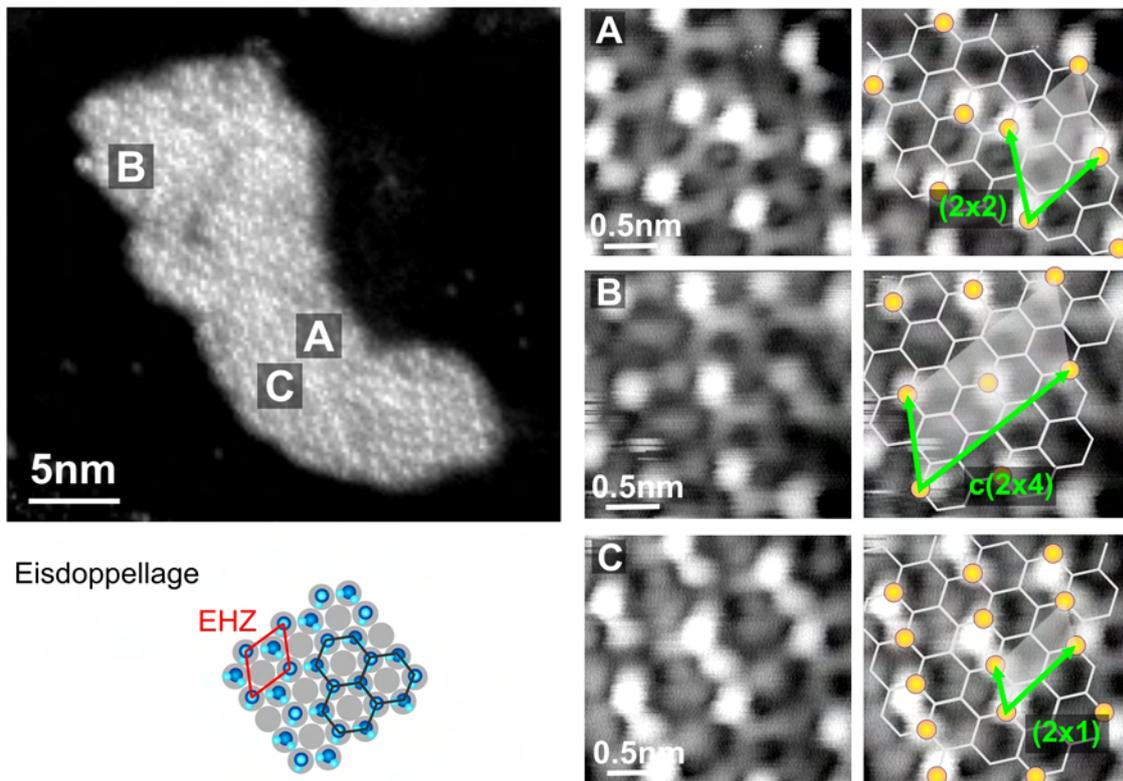
Die nächste grundlegende Veränderung zeigt sich beim Heizen auf 130 K. Bereits wenige Sekunden genügen, damit an Stufenkanten adsorbierte Cluster periodische hexagonale Strukturen zeigen. In Abbildung 5.9 a,b und e ist dieser Unterschied dargestellt. Im Vergleich zur amorphen Struktur bei 118 K (a) zeigt ein auf 130 K geheizter Cluster Ordnung (b), die durch eine  $(2 \times 2)$ -Überstruktur zur Eisdoppellage erklärt werden kann (e). Durch 5 minütiges Ausheilen der Kristallisierungsprozesse bei 130 K beginnen auch die Cluster, die auf Terrassen adsorbiert sind, zu kristallisieren. Abbildung 5.9 c zeigt einen Ausschnitt eines solchen Clusters. In der Vergrößerung des markierten Teilbereiches ist hier sogar das Wabenmuster der Eisdoppellage zu erkennen (d). Diese hohe Auflösung wird



**Abbildung 5.9:** Beginn der Kristallisierung der Eiscluster durch Heizen auf 130 K. a) Ausschnitt aus einem bei 118 K stabilen amorphen Eiscluster (0.14 V, 8.6 pA); b) Durch kurzes Heizen (<2s) auf 130 K umgeordneter an eine Stufenkante adsorbierter Cluster (0.17 V, 4.8 pA); c) Ausschnitt eines auf einer Terrasse adsorbierten Clusters nach 5 min Heizen auf 130 K (0.16 V, 2.1 pA); d), e) Vergrößerte Ausschnitte mit periodischen Strukturen. Wabenmuster symbolisiert Eisdoppellage, Kreise sind zusätzliche Moleküle.

wahrscheinlich begünstigt durch ein Wassermolekül an der RTM-Spitze, welches lateral sehr viel sensitiver auf den lokalen Einfluß der Molekülorbitale auf die Wellenfunktion der tunnelnden Elektronen ist. So gelingt es, die Eisdoppellage und damit das Gitter des hexagonalen Eises direkt sichtbar zu machen. Die freie Eisdoppellage, Grundlage der meisten experimentellen und theoretischen Betrachtungen zum Thema *Eis auf hexagonalen Metalloberflächen* wird allerdings nicht beobachtet. Auf diesen Schichten stabilisieren sich periodische Anordnungen von Wassermolekülen. Die häufigsten drei sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Zu der eben schon erwähnten (2×2)-Überstruktur (A) gibt es die c(2×4)- und die (2×1)-Überstruktur (B bzw. C). Letztere wird sich im weiteren Verlauf der Kristallisierung als stabilste immer wiederkehrende Form zeigen. Aus den verschiedenen Überstrukturen schließen wir, daß die Bildung einer zusätzlichen Doppellage nicht durch laterales Wachstum entsteht, sondern durch zunehmende Verdichtung von c(2×4) über (2×2) zu (2×1) und schließlich zur Doppellage.

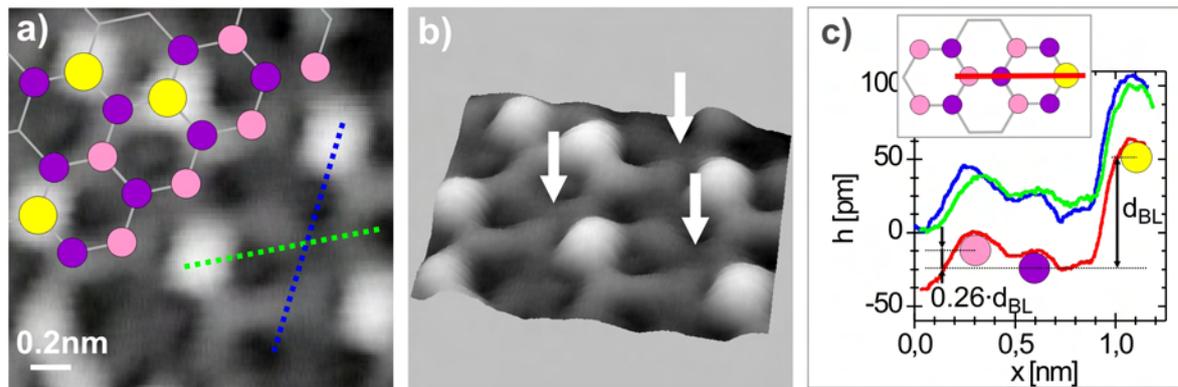
Aus der Bedeckung und den scheinbaren Höhen von  $\sim 0.2$  nm für die obere und 0.27 nm



**Abbildung 5.10:** Identifizierung periodischer Strukturen auf kristallinen Eisclustern. Die drei häufigsten periodischen Strukturen auf einem bei 130 K für 5 min geheizten Eiscluster (Bereiche A, B, C) (0.11 V, 2.1 pA). (unten links) Modell der Eisdoppellage auf hexagonaler Metalloberfläche mit eingezeichneter Wabenstruktur und Einheitszelle.

für die periodischen Strukturen auf dieser Doppellage läßt sich auf zwei komplette kristalline Doppellagen schließen, auf denen diese periodische Strukturen angeordnet sind. Das beschriebene Wachstum bezieht sich somit auf das Wachstum von Eis auf Eis und nicht auf dem Substrat.

Im perfekten Eiskristall liegt der Höhenversatz zwischen dem unteren und dem oberen Teil einer Doppellage bei ungefähr 91 pm. Aus TDS-Messungen ist bekannt [166, 167], daß Multilagen von Eis auf Kupfer Desorptionskinetik nullter Ordnung zeigen. Die erste Doppellage ist somit nicht stärker gebunden als die oberen Lagen. Zusammen mit der geringen Gitterfehlpassung von Kupfer und Eis (<2%) sollte sich somit Eis auf Kupfer annähernd wie Festkörpereis  $I_h$  anordnen und diese vertikale Relaxation zeigen. Mithilfe der hochauflösenden Messungen läßt sich diese Relaxation abschätzen. Abbildung 5.11 a zeigt dazu einen Teil des Bereiches A aus Abbildung 5.10. Legt man über die periodischen Strukturen das Gitter der Doppellage, wobei hellere Kreise einer Größe den oberen Teil, dunklere Kreise den unteren Teil einer Doppellage kennzeichnen, lassen sich die Stellen an denen vertikale Relaxation zu beobachten sein sollte, identifizieren. In der dreidimensionalen Ansicht (b) sind die betreffenden Stellen mit Pfeilen gekennzeichnet. Deutlicher wird es wenn man Höhenprofile entlang ausgezeichneter Richtungen vergleicht (c). Im



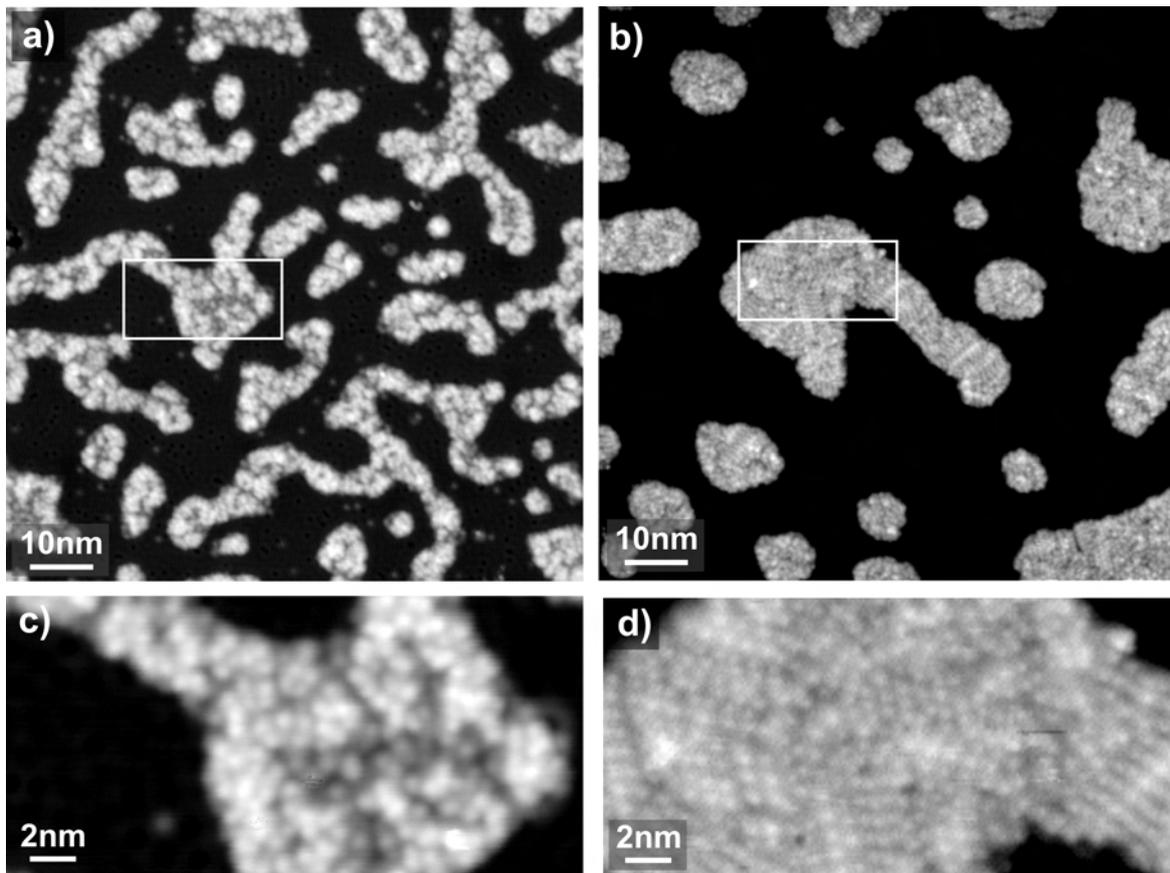
**Abbildung 5.11:** Abschätzung der vertikalen Relaxation der Eisdoppellage. a) Teilbereich aus Abbildung 5.10 (A); b) 3D-Bild. Pfeile zeigen Positionen der Relaxation; c) Höhenprofile aus a) zur Bestimmung der Relaxation. Inset zeigt Lage des Höhenprofils im Modell.

Inset ist der Verlauf der Höhenprofile aus a) nochmals im Strukturmodell gezeigt. Die Mittelung der Höhenprofile ist der Übersicht halber nach unten verschoben. Ebenso sind die Positionen der Wassermoleküle im Strukturmodell als Kreise eingezeichnet. Aus den sich ergebenden Höhenunterschieden läßt sich eine zum Abstand der Doppellage  $d_{BL}$  relative vertikale Relaxation von  $0,26 \pm 0,03$  berechnen. Ausgehend von  $I_h$  ergibt sich daraus eine vertikale Relaxation von  $(95 \pm 11)$  pm, was gut zum Wert in ungestörtem Eis von 91 pm paßt. Damit ist es erstmalig gelungen, die viel zitierte und als Modell oft benutzte Eisdoppellage im Realraum abzubilden.

Zusammen mit der Kenntnis typischer Größen von einzelnen Wassermolekülen in Tunnelbildern [13] lassen die eben gezeigten Messungen eine direkte Zuordnung zwischen zugrundeliegenden kristallinen Strukturen und periodischen Anordnungen zu. Jeder einzelne helle Punkt im Tunnelbild kann damit im Folgenden einem einzelnen Wassermolekül zugeordnet werden, das auf kristallinen Doppellagen gebunden ist.

#### 5.2.4 Facettierung der Eisoberfläche

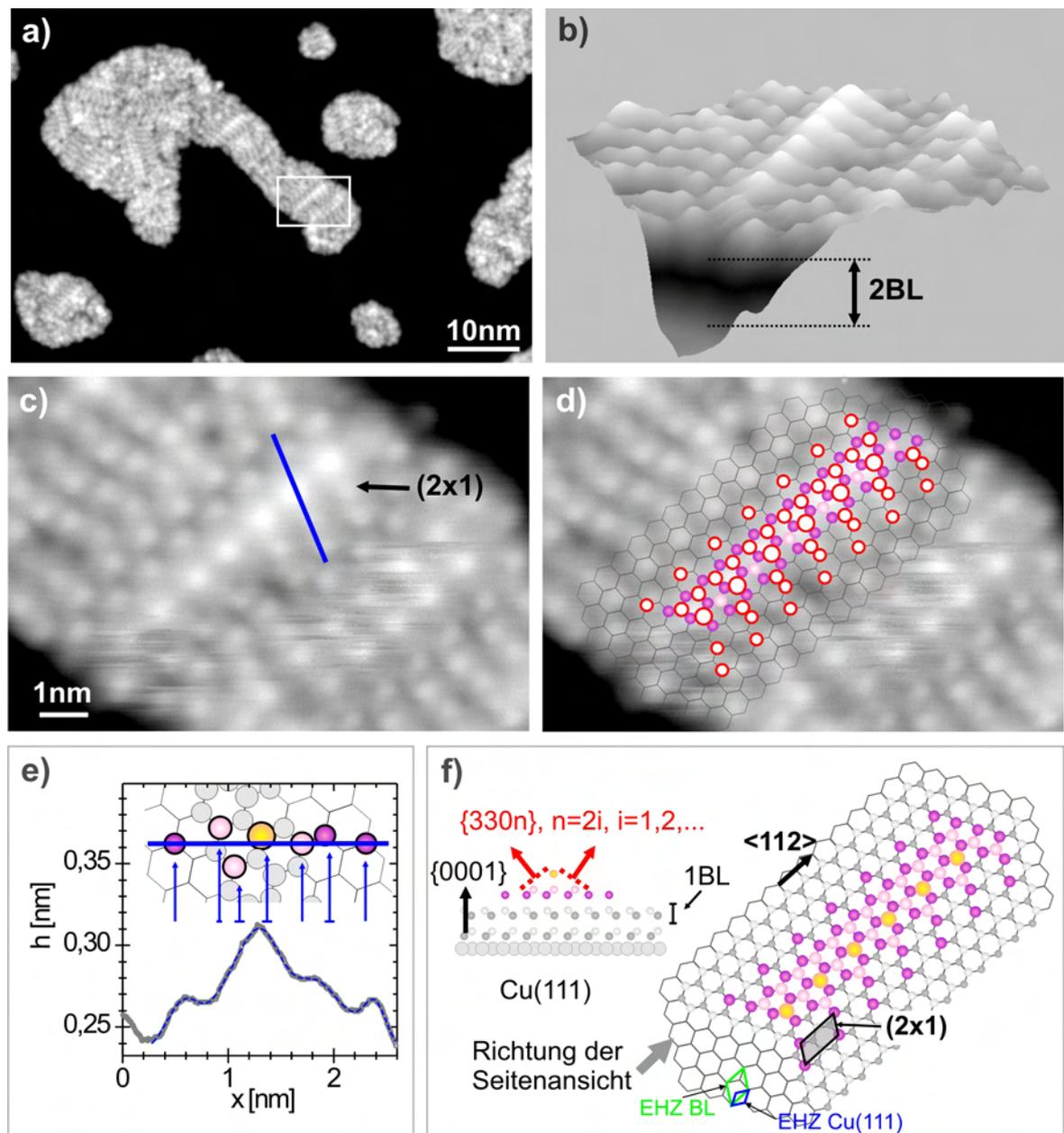
Die Umordnungsprozesse die bei 130 K zur Ausbildung der langreichweitigen Ordnung führen, lassen sich durch 15 minütiges Heizen abschließen. Das Ergebnis sind vollkommen kristallisierte Eiscluster. Abbildung 5.12 zeigt exemplarisch den Unterschied zwischen den kompakten amorphen Eisclustern (ASW) bei 118 K (a, c) und den kristallisierten Clustern, die durch Ausheilen bei 130 K entstehen (b, d). Der in Eis beobachtete Übergang von einem Glas zu einer ultraviskosen Flüssigkeit (*Glasübergang*) wird hier nicht direkt beobachtet, kann aber anhand der Ergebnisse diskutiert werden. Die hohe Diffusivität, durch die die ultraviskose Flüssigkeit (*Wasser A*) gekennzeichnet ist, führt hier bereits zur Kristallisierung der Eiscluster. Die für den Eiskristall perfekte hexagonale Struktur des Cu(111)-Substrates mit nur geringer Gitterfehlpassung bildet den Nukleationskeim kristalliner Eisschichten an der Grenzfläche Eis-Kupfer. Diese kristallinen Schichten an der Grenzfläche führen zu einer  $\sim 100$  mal schnelleren Kristallisierung ungeordneter Eisschicht-



**Abbildung 5.12:** Übergang von kompakten amorphen Eisclustern (118 K) zu kristallinen Eisclustern durch Ausheilen bei 130 K. a) Übersichtsbild des amorphen Eises (0.14 V, 8.6 pA); b) Übersichtsbild des kristallinen Eises (0.15 V, 2.5 pA); c), d) Ausschnitte aus a) und b).

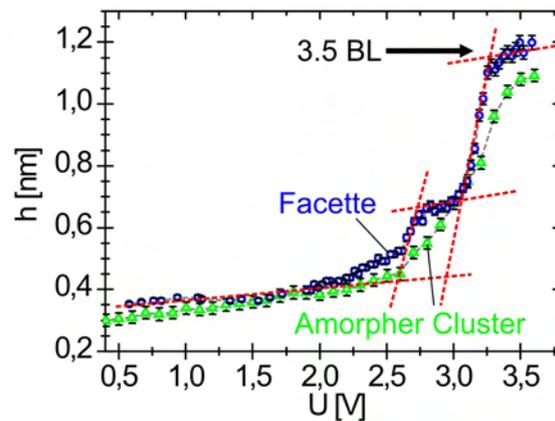
ten, wie bereits bei Pt(111) mit einer viel größeren Gitterkonstante gemessen wurde [168]. Der Temperaturbereich der ultraviskosen Flüssigkeit (Wasser A), der sich in ungestörtem Eis von  $\sim 120$  K bis zur Kristallisation bei  $\sim 150$  K erstreckt, beschränkt sich hier durch den Einfluß der Grenzfläche zum Kupfersubstrat auf nur wenige K. Aus den Ausheiltemperaturen bei denen die hohe Mobilität zu dieser Kristallisation führt, wird eine obere Grenze der Glasübergangstemperatur zu  $(129 \pm 2)$  K ermittelt, die konsistent mit Literaturangaben ist (124 K–136 K). Die genaue Bestimmung der Übergangstemperatur ist aus den strukturellen Änderungen nicht zu ermitteln, da sich der Unterschied zwischen ASW und Wasser A auf die Diffusivität und nicht auf die Struktur bezieht.

Für die vollständig kristallisierten Cluster (Abb. 5.12) läßt sich mithilfe des Modells der Doppellage und der Kenntnis, daß einzelne Erhebungen im Topografiebild Einzelmoleküle sind, ein Strukturmodell ableiten. Abbildung 5.13 a zeigt einen solchen Cluster. Im dreidimensionalen Ausschnitt (b) erkennt man periodische Strukturen gebildet aus Eisfacetten, deren Basis eine lokale  $(2 \times 1)$ -Überstruktur ist. Mithilfe der Wabenstruktur der Eisdoppellage, die orientiert entlang der bekannten Hochsymmetrierichtungen von Cu(111) auf-



**Abbildung 5.13:** Facettierung der Eisoberfläche - Strukturmodell. a) Kristallisierte Eiscluster (0.18 V, 2.5 pA); b) 3D-Ansicht des in a) markierten Ausschnittes; c) Aufsicht; d) wie c) mit Konstruktion der Facettierung durch Aufbau auf der Eisdoppellage; e) Höhenprofil im Vergleich zu den Molekülpositionen im Modell; f) Strukturmodell in der Aufsicht und Seitenansicht mit indizierter Facette.

gelegt wird, kann jetzt durch Höhenprofile diese Facettierung verstanden werden (d). Die den Tunnelkontrast beeinflussenden Moleküle der obersten Lage sind in d zur Vereinfachung der Zuordnung als weiß gefüllte Kreise dargestellt, außerdem sind die Kreise größer dargestellt je höher die Moleküle bezüglich des Kupfersubstrates liegen. Auch hier findet



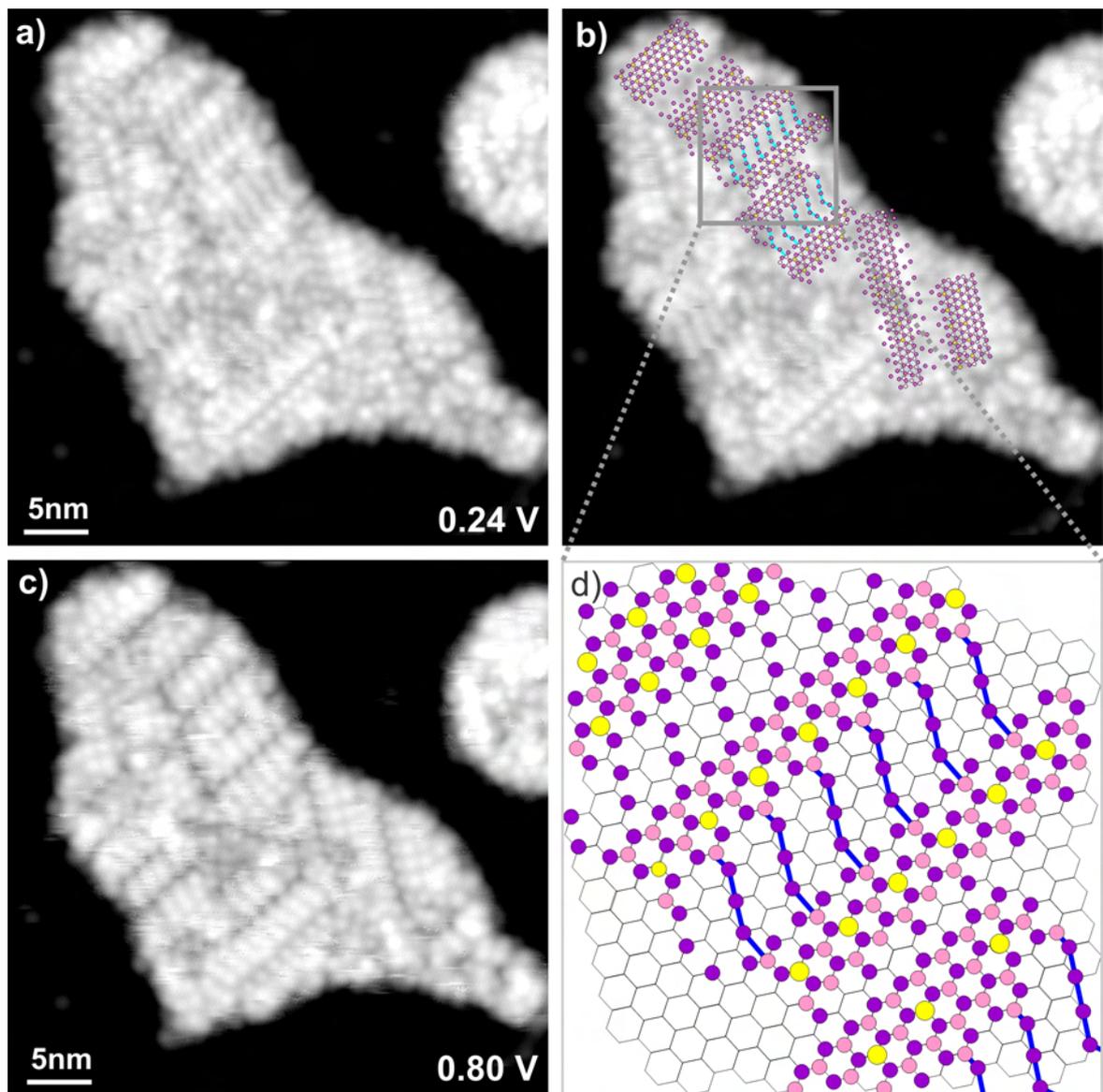
**Abbildung 5.14:** Vergleich von Spannungsreihen über einem amorphen Cluster (0.5 pA) und über einer Facette (1.8 pA).

sich, wie am Beginn der Kristallisierung, eine  $(2 \times 1)$ -Periodizität sowohl auf dem Kamm des Daches als auch an den Ausläufern der Facetten. In Bild e ist das Profil der in c eingezeichnete Linie quer zum Dach gezeigt. Entsprechend dem abgeleiteten Modell wird der Tunnelkontrast entlang dieser Linie durch sieben Moleküle beeinflusst. Dabei ergeben sich höhere Intensitäten je näher das Molekül zur Linie und je höher das Molekül im Eisgitter lokalisiert ist. Die sieben Erhebungen sind deshalb als ausgeprägte Maxima oder Schultern im Profil zu erkennen und können mit gaußförmigen Intensitätsverläufen approximiert werden. Die Pfeile kennzeichnen Positionen dieser Anpassung. Der Vergleich mit den Positionen aus dem Modell zeigt eine sehr gute Übereinstimmung und bestätigt das aufgestellte Strukturmodell.

In Bild (e) sind ebenfalls die scheinbare Höhe dieser Strukturen bezüglich des Substrats zu erkennen. Die scheinbare Höhe von 0.25 nm der Schicht unter der Facette entspricht im Vergleich zu den in Abschnitt 5.1 ermittelten geometrischen Höhen von amorphen Clustern mindestens 2 Doppellagen. Aus der Spannungsreihe an einer Facettenstruktur (Abb. 5.14) ergibt sich eine geometrische Höhe von ungefähr  $(1.18 \pm 0.02)$  nm. Mit dem Abstand der Doppellagen in Eis von 0.36 nm und der Höhe der ersten Doppellage von ungefähr  $0.31 \text{ nm}^3$  ergibt sich so eine Gesamthöhe von ungefähr 3.5 BL. Unter der Facettenstruktur befinden sich somit noch zwei komplette Doppellagen kristallinen Eises. Alle gefundenen Facetten lassen sich mit  $\{330n\}$  ( $n = 2i, i = 1, 2, \dots$ ) bezüglich des hexagonalen Eiskristalls indizieren (Abb. 5.13 f).

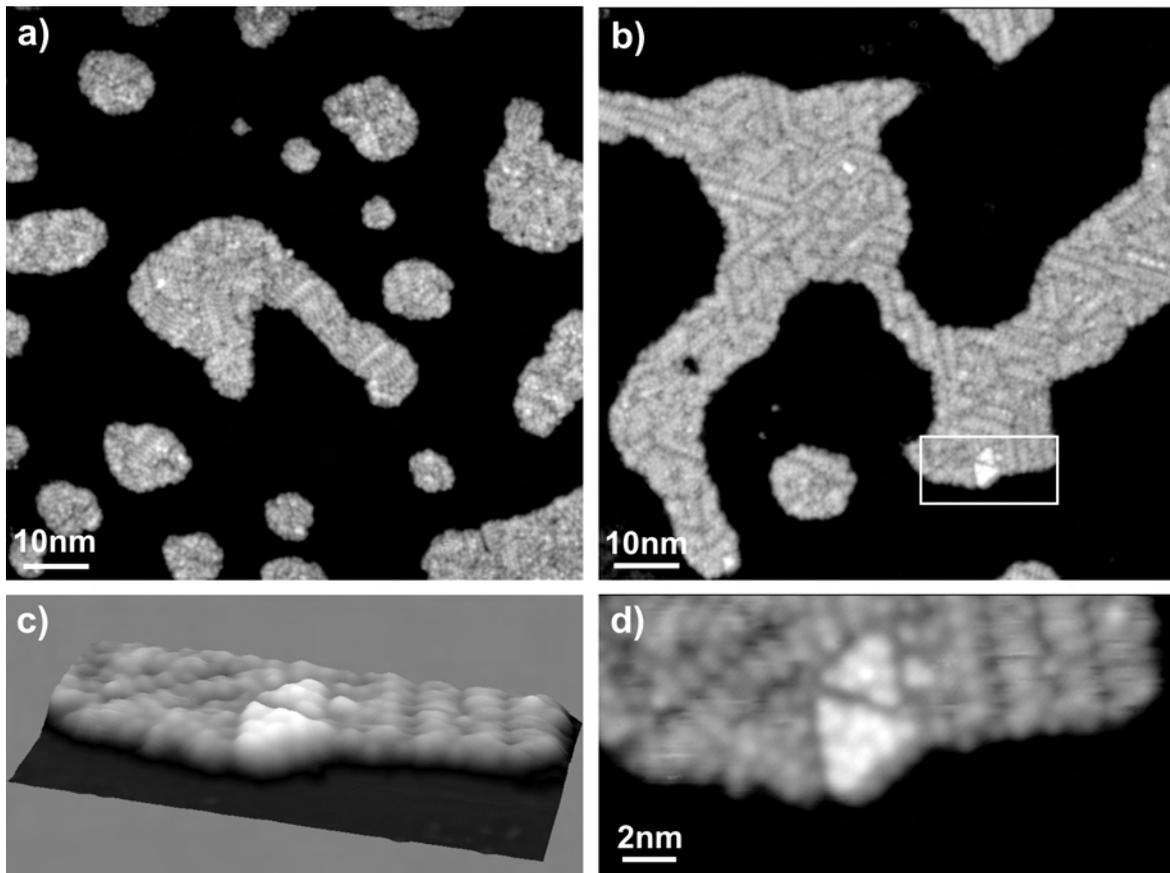
Aus der Spannungsreihe in Abbildung 5.14 ist ebenfalls zu erkennen, daß der Anstieg der scheinbaren Höhe an der Unterkante des Leitungsbandes in zwei Stufen erfolgt, bei 2.8 V und bei 3.3 V. Dies kann seine Ursache in der unterschiedlichen Struktur des Eiskristalls an der Oberfläche (Facette mit „offener“ Oberflächenstruktur) und innerhalb der Schicht (zwei vollständig kristalline Doppellagen) haben, die zu lokal unterschiedlichen Bandstrukturen führen. Im Vergleich zu der ebenfalls gezeigten Spannungsreihe an amorphen Clustern aus Abbildung 5.2 b ist der Anstieg der einzelnen Stufen wegen der langreichweitigen Ordnung wie erwartet sehr viel steiler ( $< 300 \text{ mV}$ ), als der Anstieg bei den amorphen Clustern ( $\sim 1 \text{ V}$ ) (Abschnitt 4.2.2).

<sup>3</sup>Rechnungen an Wasserhexameren auf Cu(111) von A. Michaelides, Fritz-Haber-Institut, Berlin



**Abbildung 5.15:** Identifizierung der Streifenstruktur. a) Kristallisierte Cluster (0.24 V, 3 pA); b), d) Zuordnung von Facettenstrukturen mithilfe des in Abbildung 5.13 gefundenen Strukturmodells; c) Gleicher Cluster, abgebildet bei 0.8 V.

Mit dem Strukturmodell aus Abbildung 5.13 f lässt sich jetzt die Struktur beliebiger kristalliner Cluster herleiten. Abbildung 5.15 a zeigt einen solchen vollständig kristallisierten Cluster, dessen Oberflächenstruktur mithilfe des aufgestellten Modells hergeleitet wurde (b, d). Die Streifenmuster der in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten kristallinen Schichten können nun ebenfalls der Facettierung zugeordnet werden, wie ein Vergleich der Tunnelbilder bei verschiedenen Tunnelspannungen zeigt (a, c). Eine Dachstruktur erscheint bei 0.8 V als klar getrennter Streifen. Wie in Abschnitt 2.1.1, Seite 7 bereits beschrieben, drehen sich Wasserdipole, die weniger als 3 Bindungspartner haben, im Feld der Spitze

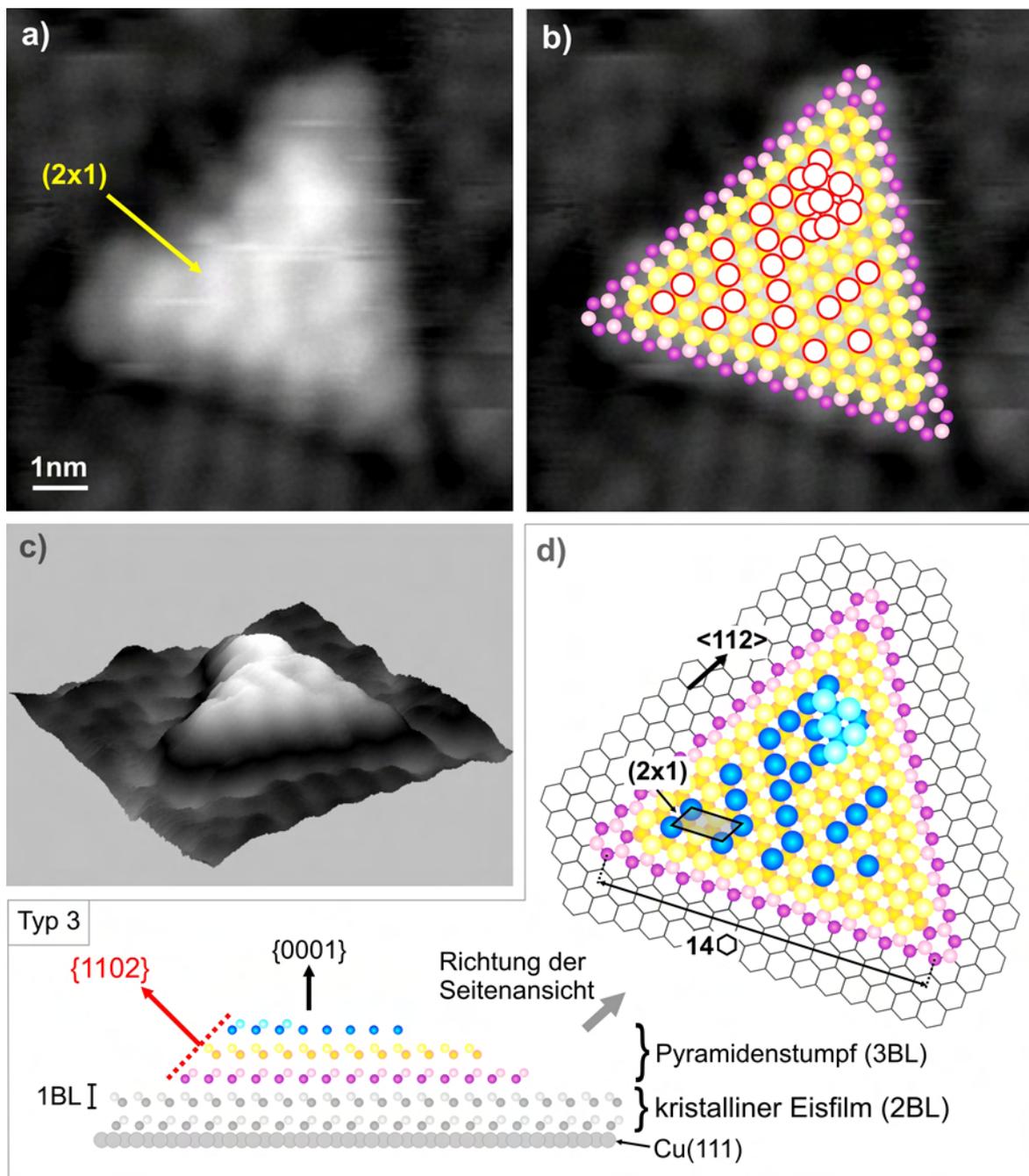


**Abbildung 5.16:** Beginn der Pyramidenbildung durch Heizen auf 145 K. a), b) Übersichtsbilder vor und nach dem Heizen (0.18 V, 2.5 pA bzw. 0.38 V, 3.8 pA); c), d) Vergrößerter Ausschnitt der pyramidalen Inseln aus b)(0.38 V, 3.8 pA).

um ihre Bindungen. Damit ändert sich der Weg des Elektrons durch das Molekül und damit auch der Kontrast im Tunnelbild, der sich aus der Interferenz der Ströme durch das Molekül und am Molekül vorbei berechnen läßt [24]. In den Randbereichen und auf dem Kamm der Dachstrukturen kommt es bei höheren Spannungen und damit höheren Feldstärken zum Drehen der Moleküle um ihre Wasserstoffbrückenbindungen und damit zur Kontraständerung. Die Dachstrukturen erscheinen flacher und sind durch dunklere Bereiche klar getrennt.

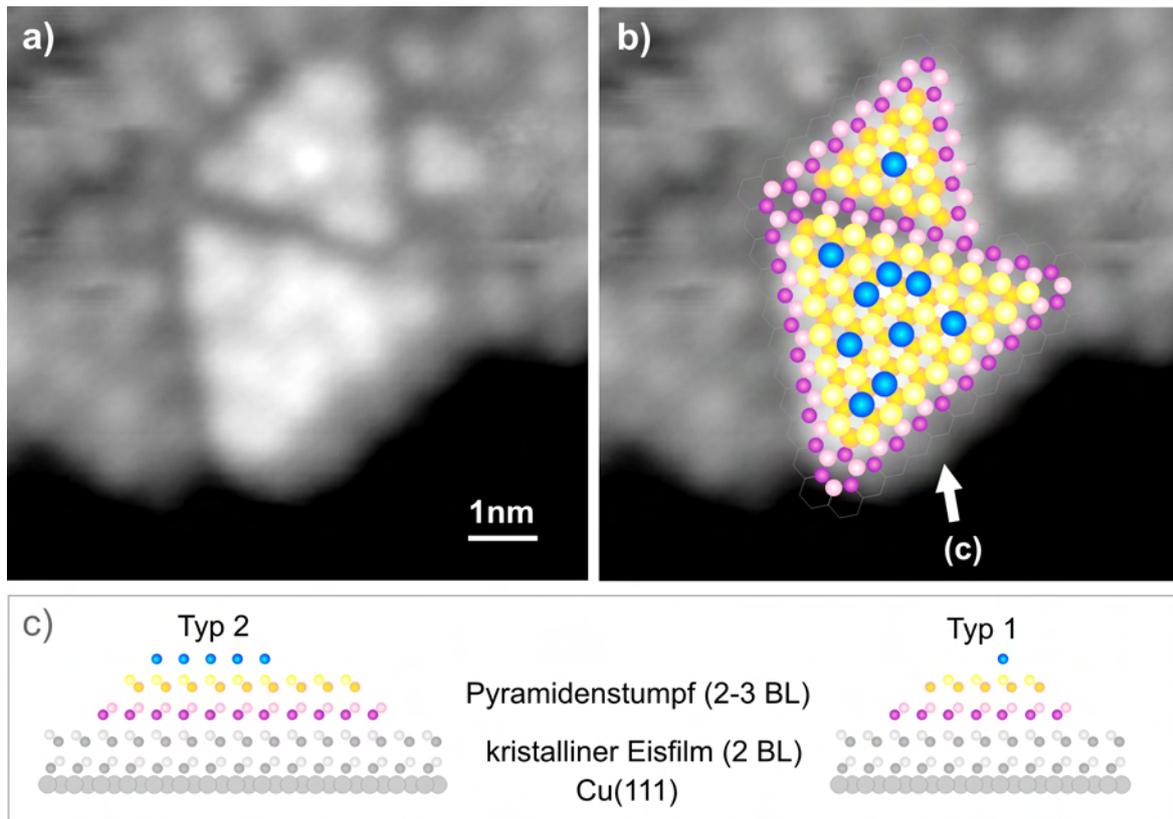
### 5.2.5 Pyramidale Inseln

Zwischen 130 K und 145 K bleiben die Strukturen der Eiscluster stabil. Die nächste Veränderung ihrer Oberflächenstruktur erfolgt bei Temperaturen von 145 K und somit kurz unterhalb der Desorptionstemperatur für kristalline Schichten (Abb. 5.16). Auf dem facettierten Film stabilisieren sich pyramidale Inseln (c, d), wie sie schon bei der Einführung in den Übergang von amorphem zu kristallinem Eis in Abschnitt 5.2.1 gezeigt wurden. Außer der Bildung dreiseitiger pyramidaler Inseln ist dieser Temperaturübergang durch



**Abbildung 5.17:** Strukturbestimmung für pyramidale Eisinseln. a) Pyramidenstumpf (Typ 3) mit Kantenlänge von 14 Eiswaben (1.73 V, 1.4 pA); b) Zusammensetzung der Insel mithilfe der Eisdoppellage; c) 3D-Bild; d) Strukturmodell mit Indizierung der Facetten und Kanten.

erneute Perkolation der Cluster gekennzeichnet. Aus den vorher kleinen Einzelclustern (a) werden nun zusammenhängende große Inseln (b). Die Form der sich bildenden Inseln ist ein Hinweis darauf, daß sich die Cluster bei Temperaturen um 145 K als Ganze über

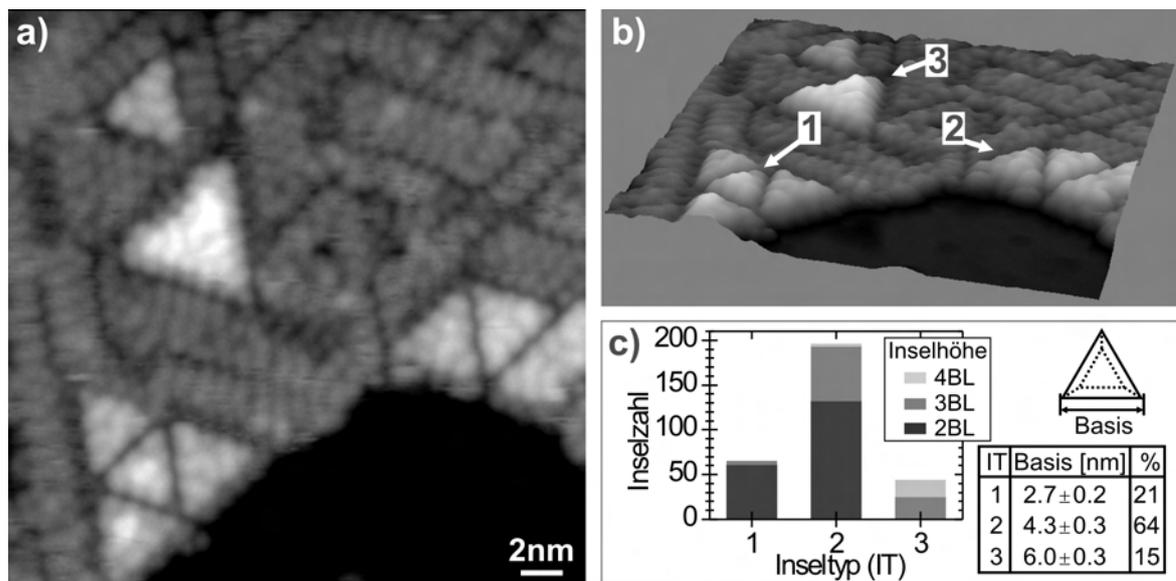


**Abbildung 5.18:** Strukturmodell pyramidaler Inseln vom Typ 1 und 2. a) Bildausschnitt aus Abbildung 5.16 (0.38 V, 3.8 pA); b) Konstruktion der Pyramiden mithilfe der Eisdoppellage; c) Modelle der Seitenansicht.

die Kupferoberfläche bewegen und zu großen Inseln zusammenwachsen.

Auch für die pyramidalen Inseln läßt sich mithilfe des Modells der Eisdoppellage ein Strukturmodell finden. In Abbildung 5.17 wird das anhand einer pyramidalen Insel mit einer Basislänge von  $\sim 14$  Eiswabengrößen demonstriert. Die Strukturen auf der Oberfläche lassen sich wieder der  $(2 \times 1)$ -Überstruktur bezüglich der Doppellage zuordnen. Durch Auflegen des Doppellagengitters und Kenntnis der wahren Höhe (4–5 BL) läßt sich der Pyramidenstumpf aufbauen (b). Je höher die Schicht, desto größer sind die Kreise dargestellt, die die Positionen der Sauerstoffatome symbolisieren. Die Moleküle der obersten Lage sind wieder durch weiß gefüllte Kreise hervorgehoben. In d wird nur das Modell gezeigt. Die durch die Seitenflächen gebildeten Facetten lassen sich mit  $\{1102\}$  indizieren und sind in die Seitenansicht eingezeichnet. Die Projektionen der Flächennormalen der Facetten verlaufen in dieselben Richtungen wie die der Facettenstrukturen aus Abbildung 5.13. In Abbildung 5.18 ist auf der Basis des Strukturmodells die Struktur der beiden pyramidalen Inseln aus Abbildung 5.16 c dargestellt. Ihre Basislängen betragen 6 bzw. 10 Eiswabengrößen.

Eine Untersuchung der Häufigkeit der pyramidalen Inseln ist in Abbildung 5.19 c gezeigt. Einbezogen wurden hierfür auch Pyramidenbündel aus der am Anfang des Kristallisie-

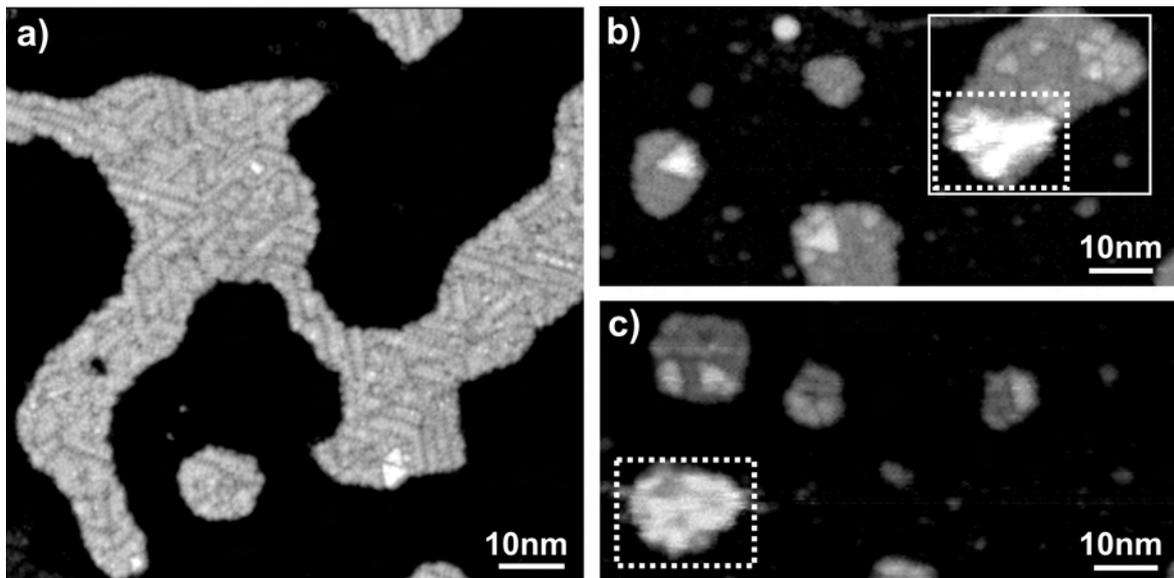


**Abbildung 5.19:** Größenverteilung der pyramidalen Inseln. a) Ansammlung von Pyramidenstümpfen (1.73 V, 1.4 pA); b) 3D-Bild mit exemplarischer Kennzeichnung der häufigsten Typen; c) Größenverteilung von ca. 300 Pyramiden.

rungsüberganges gezeigten Präparation. Demnach lassen sich alle Inseln in die eben vorgestellten drei Größentypen einteilen. Mit 64% am häufigsten sind dabei Pyramidenstümpfe mit 10 Eiswaben Basislänge, gefolgt von kleinen Inseln mit 6 Waben Basislänge (21%), die zum Teil als komplette Pyramiden vorkommen. Mit 15% Häufigkeit werden Inseln mit 14 Waben Basislänge gefunden. Die Existenz von nur 3 stabilen Inseltypen kann strukturelle bzw. elektronische Ursachen haben. Sie kann beispielsweise die Konsequenz der energetisch besonders günstigen, immer wieder beobachteten (2×1)-Überstruktur und der Instabilität der freien Eisdoppellage sein. Damit lassen sich zumindest geradzahlige Kantenlängen erklären. Ebenso möglich ist der Einfluß der bisher nicht berücksichtigten Anordnung der Wasserstoffatome im Netzwerk, die entscheidend zur topografischen und elektronischen Struktur beiträgt, und mit RTM-Messungen nicht ermittelt werden kann. Zum Verständnis dieser Größenselektion werden theoretische Untersuchungen zu Eismultilagelagen benötigt. Diese sind mit den heutigen Ansätzen und Algorithmen wegen des immensen Rechenaufwandes unmöglich. Bereits bei Clustern mit nur 6–9 Molekülen werden an Parallelrechner mehrere Monaten benötigt (A. Michaelides, Fritz-Haber-Institut Berlin). Die beobachteten Strukturen bestehen aber teilweise aus mehreren hundert Molekülen. Eine abschließende Diskussion wäre reine Spekulation.

### 5.2.6 Bildung von Eiskristalliten

Wurden im Zuge des schrittweisen Heizens bisher Strukturen ohne Materialverlust erzeugt, erfolgt der letzte Schritt erst mit dem Beginn der Desorption ( $T \geq 147$  K). Abbildung 5.20 zeigt diese durch kurzes Heizen (2 s) auf 149 K erzeugten Veränderungen. Aus

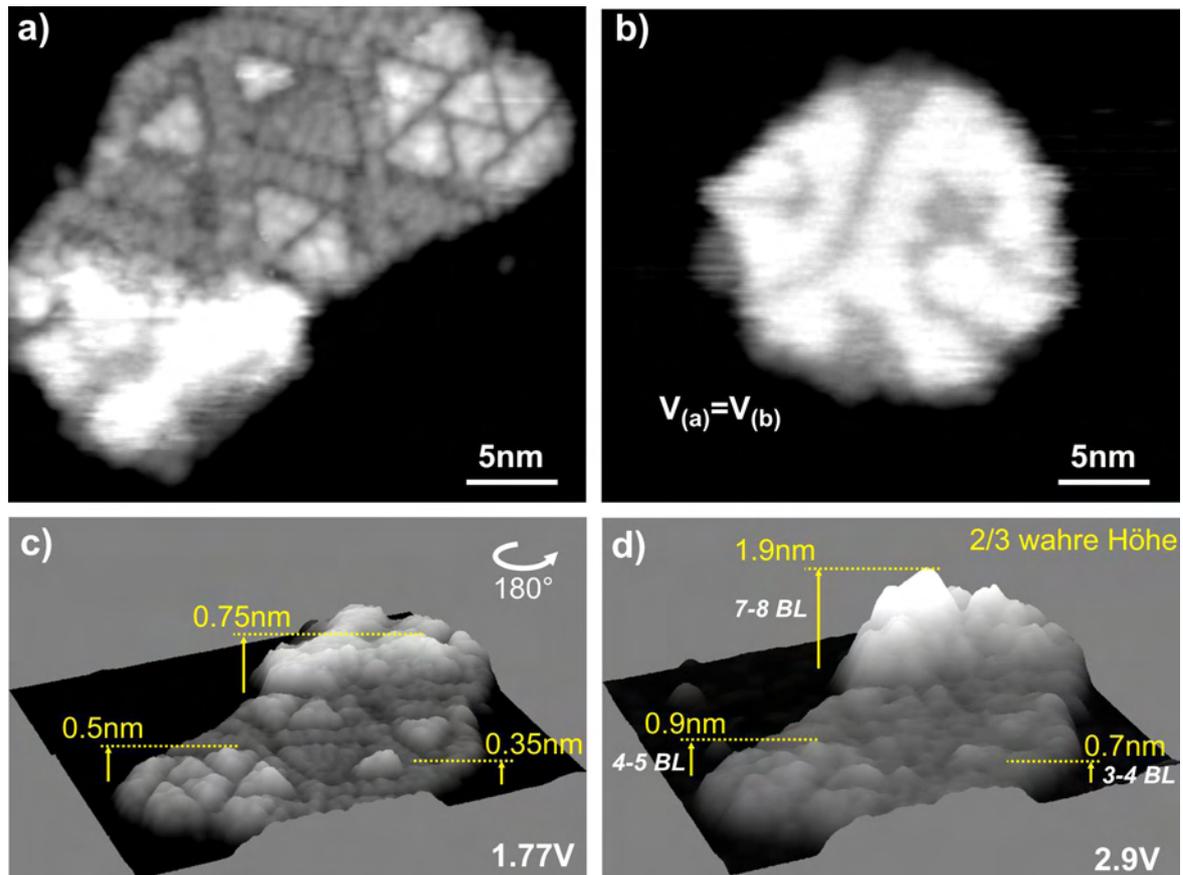


**Abbildung 5.20:** Bildung von Eiskristalliten durch kurzes Heizen auf 149 K. a) Übersichtsbild vor dem Heizen (0.38 V, 3.8 pA); b), c) Übersichtsbilder nach dem Heizen (0.38 V, 3.8 pA). Eiskristallite sind durch gestrichelte Rahmen gekennzeichnet.

den vorher perkolierten Clustern mit kleinen Pyramidenbündeln (a) bilden sich separate Cluster, die von Pyramidenbündeln bedeckt sind (b) und über 2 nm hohe Eiskristallite (c, Umrahmung). Der in b gerahmte Cluster befindet sich gerade am Übergang zwischen einem pyramidenbedeckten Cluster und einem Eiskristallit. Zur Verdeutlichung der Höhenverhältnisse ist dieser Cluster in Abbildung 5.21 a vergrößert dargestellt. In c und d sind um 180° gedrehte dreidimensionale Bilder dieses Clusters bei 1.77 V und 2.9 V Tunnelspannung gezeigt. Sie verdeutlichen die scheinbaren Höhenverhältnisse bei „normalen“ Tunnelspannungen und bei Tunnelspannungen, bei denen die Tunnelelektronen Energien knapp unterhalb der Unterkante des Leitungsbandes haben. Die scheinbaren Höhen entsprechen zwar bei 2.9 V nur ungefähr 2/3 der geometrischen Höhen, lassen aber auf die wahren Höhenverhältnisse schließen. Deutlich wird in Abb. 5.21 c,d auch das anhand Abbildung 5.6 bereits diskutierte Abbildungsproblem bei der RTM-Untersuchung der Eiskristallite, deren geometrische Höhe von  $\sim 2.5$  nm um einen Faktor 3.3 größer ist, als ihre scheinbare Höhe bei zerstörungsfreien Tunnelparametern.

Mit der Kenntnis der wahren Höhe läßt sich aus dem Cluster in Abbildung 5.21 a ein Eiskristallit aufbauen, der die gleiche Größe hat wie bereits ausgeheilte Eiskristallite unter diesen Präparationsbedingungen (b und Abb. 5.20 c). Der Aufbau der Kristallite erfolgt somit aus nahezu dem gesamten Material eines Einzelclusters, dessen Volumen die Grundfläche der Eiskristallite bestimmt.

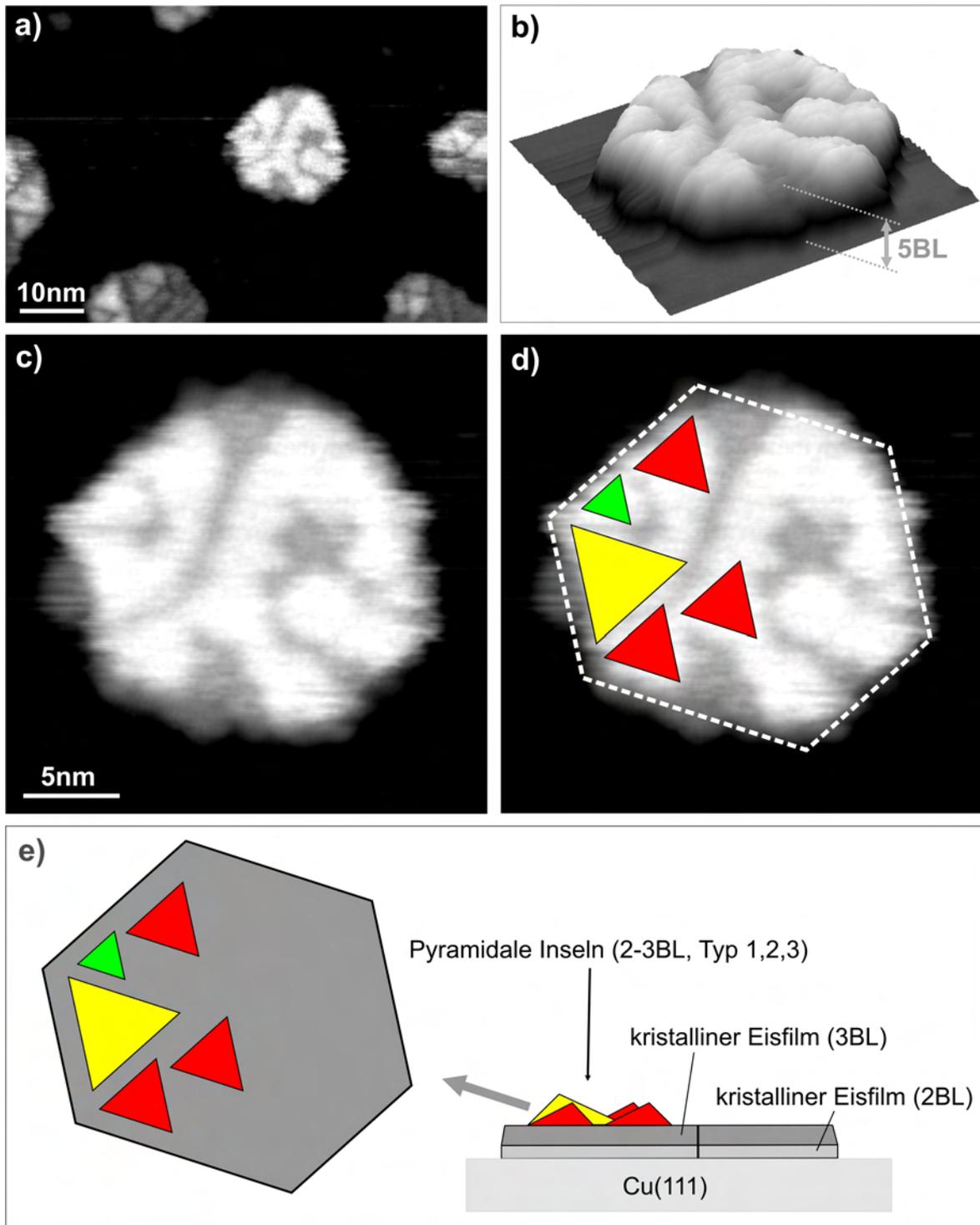
Anhand des zum Vergleich gezeigten kompletten Eiskristallits (Abb. 5.21 b) läßt sich auch für die Struktur der Kristallite ein Modell finden (Abb. 5.22). Gut zu erkennen sind die glatten Begrenzungskanten, die wieder in  $\langle 112 \rangle$ -Richtungen verlaufen und in d markiert sind. Außerdem lassen Umrissse von Pyramidenstümpfen der drei in Abschnitt 5.2.5 vor-



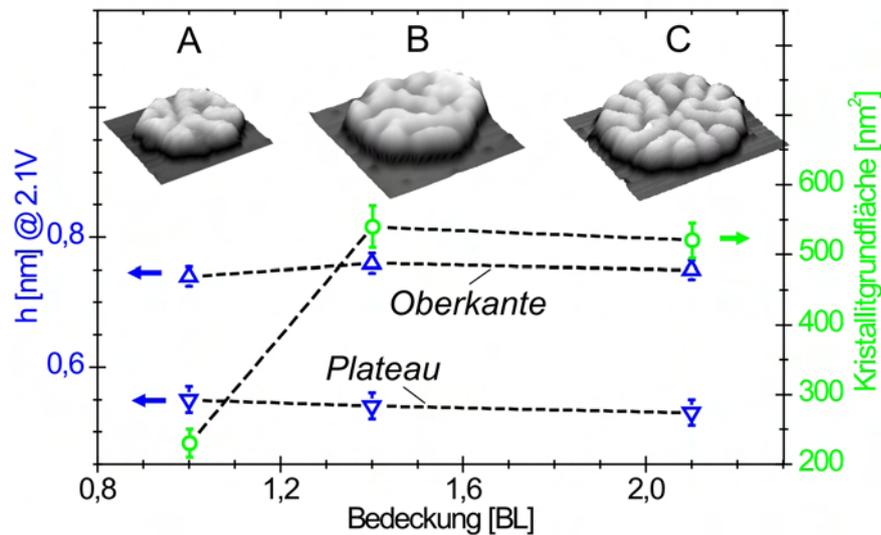
**Abbildung 5.21:** Höhenverhältnisse eines teilweise zum Kristallit aufgebautem Eiscluster. a) Eiscluster aus Abbildung 5.20 b (1.77 V, 1.4 pA); b) Kompletter Eiskristallit gleichen Volumens (1.64 V, 0.8 pA); c), d) Um 180° gedrehte 3D-Bilder von a) mit Angabe der scheinbaren und wahren Höhen (1.4 pA bzw. 0.8 pA).

gestellten Größen auf pyramidale Inseln im oberen Teil des Turmes schließen. Aus den geometrischen Höhen der dunklen Bereiche innerhalb des Turmes (5 BL), die der Höhe der pyramidalen Inseln aus Abschnitt 5.2.5 entspricht und der Gesamthöhe (7–8 BL) läßt sich das in e skizzierte Strukturmodell aufstellen. Auf einer 5 BL dicken kristallinen Eisschicht ordnen sich wieder pyramidale Inseln vom Typ 1–3 an.

Hier zeigt sich die nächste Größenselektion stabiler Eisstrukturen. Das Höhenwachstum der Eiskristallite verläuft in festen Stufen von 2–3 BL ( $\sim 0.9$  nm). Aus der bei den pyramidalen Inseln in Abschnitt 5.2.5 aufgezeigten Selektion der Basislängen errechnet sich ein um den Faktor 2 größerer Wert von  $\sim 1.8$  nm (4 Waben). Damit entspricht die Höhe ungefähr ganzzahligen Vielfachen der Gitterperiodizität von Eis  $I_h$ . Die Basislänge läßt sich, wie in Abschnitt 5.2.5 bereits erwähnt, durch die Periodizität der  $(2 \times 1)$ -Überstruktur erklären, wobei 4 Waben allerdings der doppelten Periodizität entsprechen. Überraschend ist hier wieder der Faktor 2 zwischen beiden Größenselektionen, ein Hinweis darauf, daß diese Selektion elektronisch bedingt ist.



**Abbildung 5.22:** Strukturmodell für die Eiskristallite. a) Übersichtsbild (1.64 V, 0.8 pA); b) 3D-Bild des Turmes aus a) mit angezeigter Höhe (1.64 V, 0.8 pA); e) Strukturmodell anhand charakteristischer Merkmale aus c) und d).



**Abbildung 5.23:** Scheinbare Höhen (linke Achse) und mittlere Grundflächen (rechte Achse) von Eiskristalliten unterschiedlicher Präparation und Bedeckung. (1.5 pA, 2.1 V)

Im Zuge der Untersuchung der Kristallisierung wurden drei unterschiedliche Wege aufgezeigt, die zu den Eiskristalliten führen. Abbildung 5.23 stellt Grundflächen und Höhen aus diesen drei Präparationen gegenüber. So bildeten sich die Kristallite sowohl bei direktem Heizen von amorphen Clustern am Beginn der Desorption (B), bei direktem Heizen oberhalb der Desorptionstemperatur (C) und durch Heizen bereits vollständig kristallisierter Eisstrukturen am Beginn der Desorption (A). Die Höhen der Kristallite (Oberkante) und der Unterlage (Plateau), auf der sich pyramidale Inseln bilden, sind unabhängig von der Anfangsbedeckung und von der Art der Präparation. Lediglich die Grundfläche der Kristallite ändert sich mit der Bedeckung und der Art der Präparation, wobei größere Grundflächen bei höheren Bedeckungen und direktem Heizen konsistent sind mit der Beobachtung, daß die Grundfläche vom Material der Einzelcluster bestimmt wird, aus denen sich die Kristallite bilden. Mit diesen Kristalliten ließen sich Bedeckungen von  $\sim 5$  BL approximieren, bei denen die Kristallite nicht perkolieren. Wir schließen daraus, daß sich ähnlich wie bei den amorphen Clustern bei größerer Bedeckung Kristallite sehr viel größerer Grundfläche stabilisieren. Mit Tunnelströmen von wenigen 100 fA ist allerdings mit den hier gefundenen Kristalliten die Grenze der Rastertunnelmikroskopie erreicht.

### 5.3 Zusammenfassung

Der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis ( $D_2O$ ) ist hier erstmalig umfassend im Realraum untersucht worden. Dafür wurden Bedeckungen von 0.13 bis 6 Doppellagen  $D_2O$  bei 88 K auf Cu(111) aufgebracht. Durch Heizen auf definierte Temperaturen und anschließendes schnelles Abkühlen wurden Momentaufnahmen thermodynamisch meta-

stabiler Strukturen untersucht.

Bei 88 K werden bis 2.1 Doppellagen Bedeckung dreidimensionale Cluster beobachtet die kinetisch limitiert bis zu 6 Doppellagen hoch sind und aus bis zu 6500 Molekülen bestehen. Das Volumen der Cluster besteht zu etwa 40% aus Poren und es wird, wie für amorphe Strukturen erwartet, keine Ordnung beobachtet. Bei ungefähr 120 K führt die Mobilität der nicht vierfach koordinierten Moleküle (Porenränder) zu Umordnungen innerhalb der Cluster und zum Schließen der Poren. Tunnelbilder der sich dann ergebenden kompakten amorphen Cluster ähneln sehr der Modellvorstellung von ASW und sind damit die ersten Realraumabbildungen dieser aus Beugungsmethoden abgeleiteten Struktur.

Bei 130 K zeigen an Stufenkanten adsorbierte Cluster hexagonale Strukturen, die sich durch längere Ausheilzeiten auch in Clustern ausbilden, die auf Terrassen adsorbiert sind. Begünstigt durch ein Wassermolekül an der Spitze wird dabei ein Auflösung erreicht, durch die die Wabenstruktur der Eisdoppellage direkt abgebildet werden kann. Mithilfe dieser Auflösung kann eine vertikale Relaxation der Doppellage abgeschätzt werden, die der des Festkörpereis  $I_h$  entspricht. Die Grenzfläche zum Kupfersubstrat wirkt wegen der geringen Gitterfehlpassung von  $<2\%$  als idealer Wachstumskeim. Dadurch werden Kristallisierungsprozesse beschleunigt und die ultraviskose Phase (120–150 K) als Fortsetzung der flüssigen Phase fast vollkommen unterdrückt. Die freie Eisdoppellage wird nicht beobachtet, sie ist bedeckt von periodischen Überstrukturen ( $c(2\times 4)$ ,  $(2\times 2)$ ,  $(2\times 1)$ ) aus denen auf die Bildung der nächsten Doppellage geschlossen werden kann. Bei 130 K bestehen die Cluster aus zwei kompletten kristallinen Doppellagen auf denen sich bis zu 2 Doppellagen hohe Facetten der Indizes  $\{330n\}$  ( $n = 2i, i = 1, 2, \dots$ ) ausbilden.

Der nächste Schritt der Veränderung vollzieht sich beim Heizen auf 145 K, ohne daß Wassermoleküle im Massenspektrometer beobachtet werden. Auf den 2 kompletten Doppellagen bilden sich neben den Facetten dreiseitige pyramidale Inseln mit  $\{1102\}$ -Facetten, die eine Selektion in drei Basislängen zeigen.

Die thermodynamisch stabilste Form kristallinen Eises bildet sich jedoch erst am Beginn der Desorption bei  $>147$  K. Aus dem Großteil der Moleküle eines Clusters bilden sich auch bei unterschiedlichen Präparationen Eiskristallite mit einer Grundfläche von bis zu  $\sim 500$  nm<sup>2</sup> und einer bei allen Präparationen konstanten Höhe von 8 Doppellagen ( $>2.5$  nm). Auf diesen Kristalliten lassen sich dreieckige Strukturen erkennen, die sich den gröbenselektierten pyramidalen Inseln zuordnen lassen. Die kristallinen Strukturen zeigen damit auch vertikal eine Größenselektion. Zusammen mit der lateralen Selektion der pyramidalen Inseln kommen wir zu dem Schluß, daß diese Größenselektion elektronisch bedingt wird.

Die Untersuchung des Übergangs von amorphem zu kristallinem Eis bestätigen zum einen die von Gahl et al. [142, 143] anhand der fs-Elektronendynamik vermuteten strukturellen Unterschiede und erleichtert damit die Interpretation dieser Daten. Zum anderen lassen die verschiedenen Zwischenphasen weitere Veränderungen in der Elektronendynamik im Verlauf des Übergangs vermuten, die im Rahmen der Doktorarbeit von J. Stähler (AG Wolf) momentan untersucht werden.