

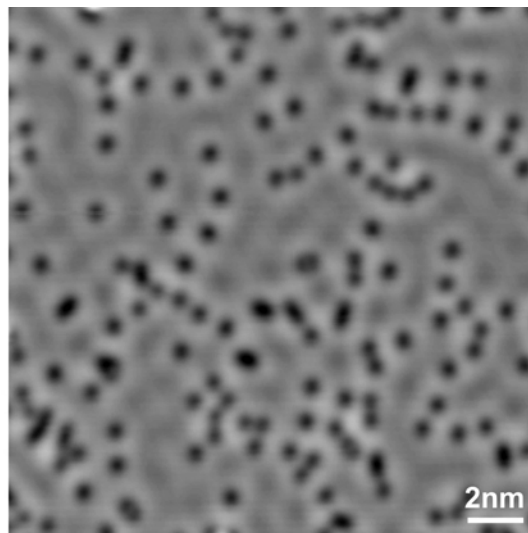
# Kapitel 7

## Laserinduzierte Oberflächenprozesse von CO auf Cu(111)

Im folgenden Kapitel werden durch fs-Laserpulse induzierte Oberflächenprozesse von CO auf Cu(111) vorgestellt und damit die Leistungsfähigkeit der in Kapitel 3 beschriebenen Kombination von fs-Laser und RTM aufgezeigt. Nachdem Bartels et al. [8] am System CO/Cu(110) gezeigt haben, daß durch fs-Laserpulse induzierte Diffusion und Desorption orts aufgelöst untersucht werden kann, gelingt es hier zum ersten Mal, durch eine quantitative Auswertung zum einen elektronische von thermischen Prozessen klar zu trennen und zum anderen Anregungspfade der durch fs-Laserpulse ausgelösten Diffusion zu finden. Anhand der elektronisch induzierten CO-Dimerbildung wird außerdem ein essentiell wichtiger Schritt einer chemischen Reaktion visualisiert. Ebenso wird die Desorption von Rändern dichtgepackter CO-Inseln beobachtet, deren Ursache wahrscheinlich Feldverstärkung an der direkt benachbarten Cu-Stufenkante ist.

Das System Kohlenmonoxid auf Kupfer wurde ausgewählt, da es experimentell gut verstanden ist. So gibt es zahlreiche Untersuchungen zur Struktur, zur thermischen Diffusion und zu gezielter Manipulation und Abbildungseigenschaften mit RTM, die durch theoretische Untersuchungen untermauert [21, 23] oder im Falle des Adsorptionsplatzes kontrovers diskutiert werden [151, 153, 154]. Ebenso sind die für die Modellierung der Laseranregung notwendigen Kopplungsgrößen zur Ankopplung der Adsorbatschwingungen an die Elektronen und Phononen des Substrats mit optischen Methoden bereits ermittelt worden [45, 46]. Außerdem wurden unter anderem anhand der durch fs-Laser induzierten Desorption von CO und anderen zweiatomigen Molekülen Modelle für Anregungsszenarien nach fs-Laser-Anregung etabliert [36, 73, 79–82]. Das System CO/Cu ist damit ein Modellsystem mit dem sich viele elementaren Prozesse, die bei Oberflächenreaktionen ablaufen, verstehen lassen.

Das Kapitel ist folgendermaßen aufgebaut. Begonnen wird mit einem Überblick über die Prozesse, die durch die Laseranregung induziert werden (Abschnitt 7.1). Im Anschluß daran wird in Abschnitt 7.2 die elektronisch induzierte CO-Diffusion im Detail behandelt.



**Abbildung 7.1:** RTM-Bild von 0.05 ML CO/Cu(111) vor der Laseranregung (0.25 V, 90 pA).

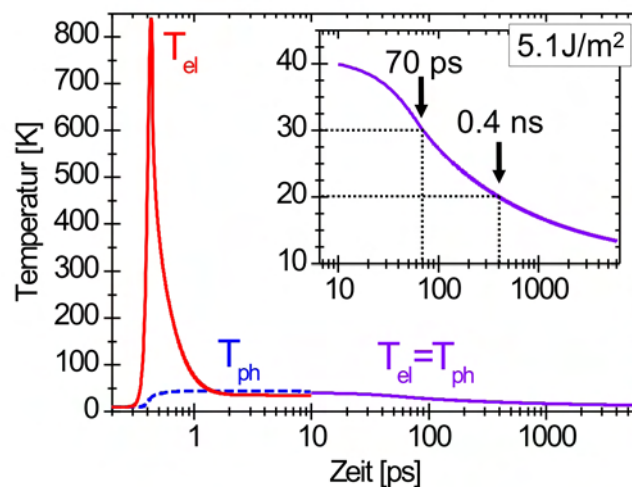
Dort werden mithilfe der Modellierung der Laseranregung aus Abschnitt 2.2 Anregungspfade diskutiert. Abschließend wird die Bildung von CO-Dimeren als erster Schritt einer chemische Verbindung aufgezeigt und die Desorption diskutiert (Abschnitt 7.3).

## 7.1 Überblick

Zur Untersuchung laserinduzierter Prozesse am System CO/Cu(111) wurden 0.03–0.05 ML CO bei 20 K auf Cu(111) aufgebracht und bei einer Proben temperatur von  $\leq 10$  K (offene Lasershutter) vor und nach dem Laserbeschuss untersucht. Abbildung 7.1 zeigt ein RTM-Bild dieser Präparation vor der Laseranregung mit einer lokalen Bedeckung von  $\sim 0.05$  ML. CO-Einzelmoleküle erscheinen auf Cu(111) als Vertiefungen [21].

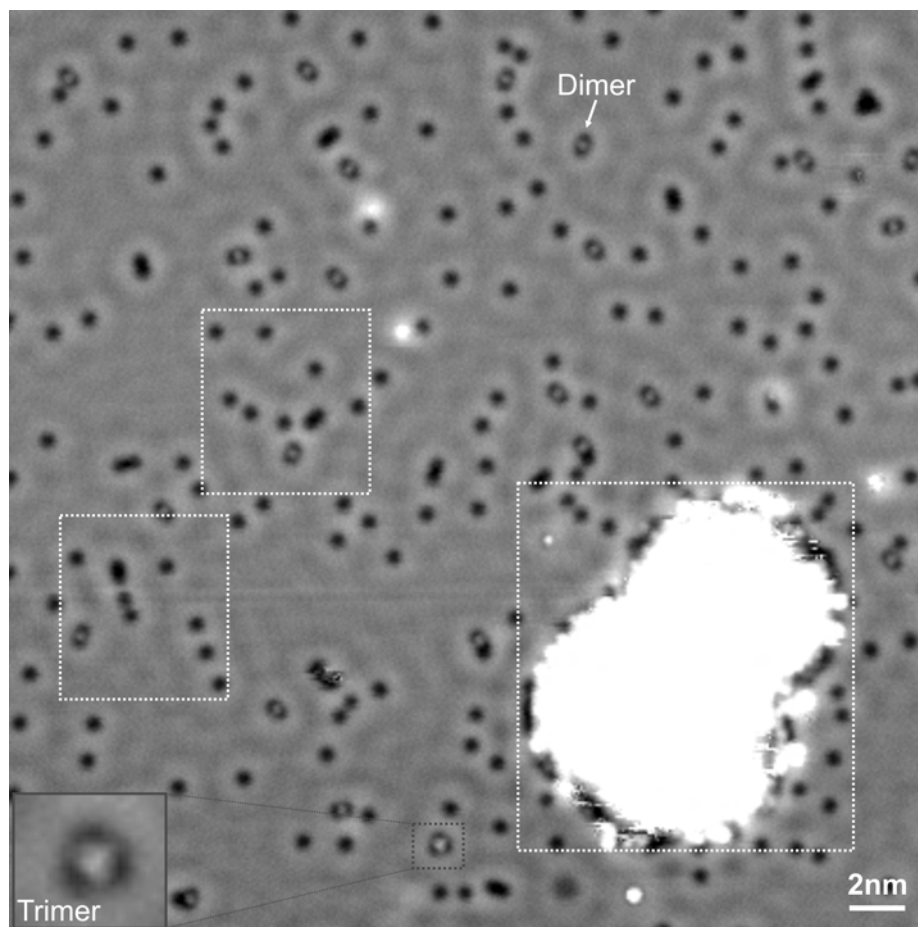
Wegen der größeren Absorption und höherer Wahrscheinlichkeit elektronischer Prozesse ( $2\pi^*$ -Orbital von CO bei 3.5 eV) wird mit 400 nm angeregt, was einer Photonenenergie von 3.1 eV entspricht. Die zeitlichen Pulslänge beträgt dabei  $\sim 40$  fs (FWHM). Die dann absorbierte Fluenz wurde mit der in Abschnitt 3.3.4 vorgestellten Methode ermittelt und beträgt in den Vorher-Nachher-Experimenten 1.6–5.1 J/m<sup>2</sup>. Zum Abgleich der Fluenzen zwischen verschiedenen Serien und zwischen Vorher-Nachher-Experimenten einer Serie werden Photoelektronen benutzt, die im Cu-Substrat erzeugt und mit der Tunnelsspitze aufgesammelt werden. Wegen der Austrittsarbeit von 4.94 eV bei Cu(111) werden diese durch Zwei-Photonen-Prozesse über Zwischenzustände angeregt. Der gemessene Photostrom in der Größenordnung einiger 100 pA ist damit sehr empfindlich (quadratisch) von der absorbierten Fluenz abhängig.

Die Anzahl der Laserpulse in einem Vorher-Nachher-Experiment, die ausreicht, um Oberflächenprozesse zu induzieren, wurde in Vorexperimenten zu  $\sim 2.5 \cdot 10^8$  ermittelt ( $\cong 25$  s Dauerbeleuchtung). Zur Minimierung von Aufheizungseffekten werden die Pulsfolgen in bis zu 125 Pulszüge mit je  $2 \cdot 10^6$  Pulsen aufgeteilt, die im Abstand von 10 s auf den Bereich



**Abbildung 7.2:** Transiente der Oberflächentemperatur nach Anregung mit der Maximalfluenz von  $5.1 \text{ J/m}^2$  (400 nm, 40 fs (FWHM)). Ab 10 ps sind elektronische Temperatur  $T_{el}$  und phononische Temperatur  $T_{ph}$  im thermischen Gleichgewicht und werden als eine Temperatur weiter modelliert. Inset: Vergrößert dargestellte Langzeitentwicklung bis 6 ns mit Angabe von Abkühlzeiten für  $\leq 30 \text{ K}$  und  $\leq 20 \text{ K}$ .

der Probe unter der Tunnelspitze durchgelassen werden. Unter der Annahme, daß die Probe thermisch vom RTM isoliert ist, läßt sich die obere Grenze für die Probenerwärmung pro Pulszug zu 0.3 K abschätzen. Durch die thermische Ankopplung der Probe an das 8–10 K kalte RTM ist diese Maximalerwärmung allerdings bereits nach 5 ns wieder abgebaut. Thermische Akkumulation kann demnach ausgeschlossen werden. Sichergestellt sein muß allerdings noch, daß die Oberflächentemperatur wieder den Ausgangswert ( $\leq 10 \text{ K}$ ) erreicht hat, bevor die nächste Anregung erfolgt. Bei einer Repetitionsrate von 10 MHz sind das 100 ns. Dies kann mithilfe des Zwei-Temperatur-Modells abgeschätzt werden (Abschn. 2.2). Abbildung 7.2 zeigt die modellierten Transienten der elektronischen und phononischen Temperatur an der Kupferoberfläche nach Anregung mit der Maximalfluenz von  $5.1 \text{ J/m}^2$  ( $\sim 1.7 \text{ nJ}$  Pulsenergie). Um eine obere Grenze der Temperaturen zu modellieren, wurde die Eindringtiefe des Laserpulses auf die optische Eindringtiefe von  $\sim 15 \text{ nm}$  reduziert. Der Korrekturterm von zusätzlichen 100 nm, der sich in erster Näherung aus dem ballistischen Transport von angeregten Elektronen bis zum Einstellen einer fermiartigen Verteilung ergibt (Thermalisierung), führt im Experiment dann zu niedrigeren als den berechneten Temperaturen. In Abbildung 7.2 zeigt sich eine deutliche Trennung von elektronischer und phononischer Temperatur innerhalb der ersten 1.5 ps. Die elektronische Temperatur steigt innerhalb der ersten 100 fs nach der Anregung auf  $> 800 \text{ K}$ , während das Gitter kalt bleibt. Danach equilibrieren beide Wärmebäder und lassen sich ab  $\sim 3 \text{ ps}$  durch eine Temperatur beschreiben. Diese Temperatur liegt hier und damit im gesamten Experiment bei  $< 45 \text{ K}$ . Zur Modellierung der Langzeitentwicklung wurde das Temperaturprofil bis  $20 \mu\text{m}$  Tiefe zum Zeitpunkt 10 ps nach der Anregung als Randbedingung

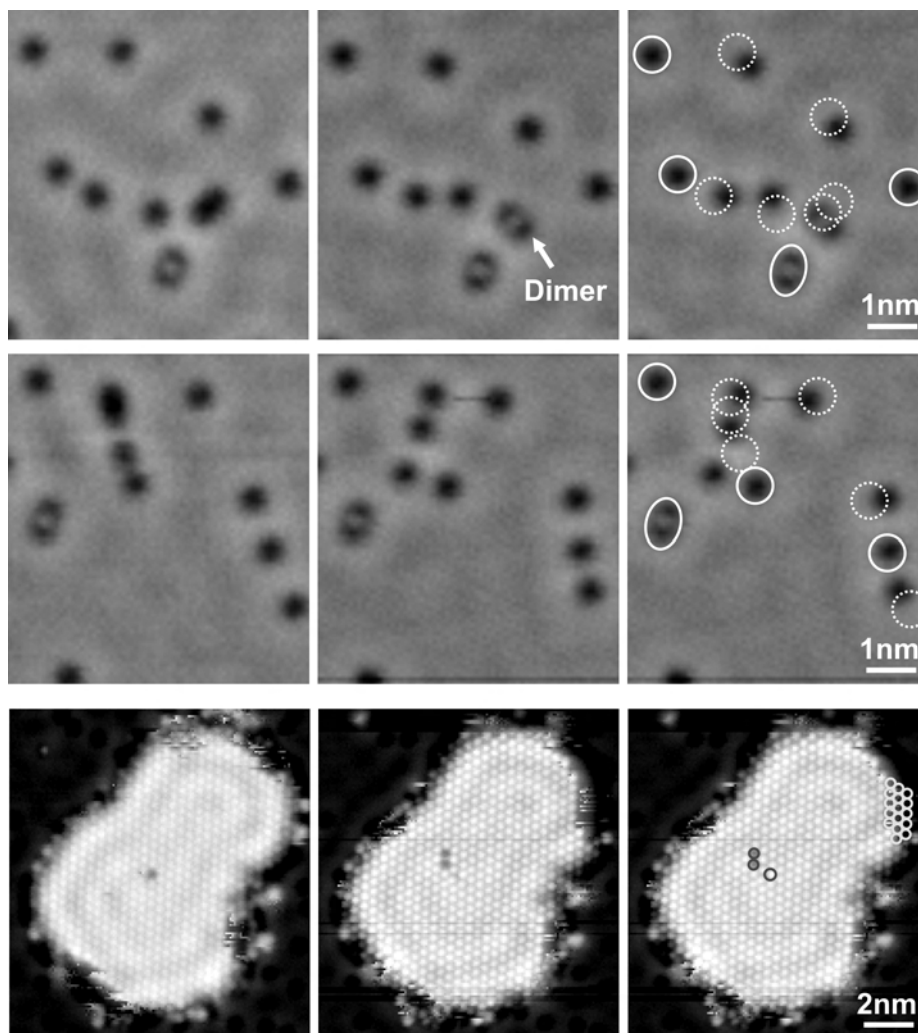


**Abbildung 7.3:** RTM-Bild aus einer Serie zur Untersuchung von laserinduzierten Oberflächenreaktionen am System CO/Cu(111). Weiß umrandete Bereiche werden in Abbildung 7.4 mit einer weiteren Laseranregung verglichen. Die helle Insel ist eine mit CO-Molekülen aufgefüllte Cu-Leerstelleninsel. Der Pfeil markiert einen erzeugten Dimer, Box und Inset einen Trimer. Der Einfluß der Tunnelspitze auf die Position der Moleküle kann aufgrund der kleinen Spannungen und Ströme ausgeschlossen werden. (0.24 V, 35 pA)

benutzt. Die Beschreibung des Wärmetransportes vereinfacht sich nun zur Lösung nur einer Wärmeleitungsgleichung. Die sich daraus ergebende Transiente bis 6 ns ist ebenfalls in Abbildung 7.2 gezeigt. Danach hat sich die Oberfläche bereits nach 6 ns wieder auf ihre ursprüngliche Temperatur abgekühlt. Zusammen mit der Aufteilung der Pulse in 125 Pulszüge erfolgt die Einzelpulsanregung somit immer unter gleichen Bedingungen, den Anfangsbedingungen vor der Laseranregung.

Zur Minimierung des Spitzeneinflusses wird die Spitze während der Beleuchtung um 200 nm zurück und  $>1 \mu\text{m}$  zur Seite (senkrecht zur Einfallrichtung des Lasers) bewegt. Wegen des Kriechens der Piezos dauert so ein Vorher-Nachher-Experiment allerdings ca. 45 min.

Abbildung 7.3 zeigt ein RTM-Bild aus einer Serie fluenzabhängiger Messungen bei einer



**Abbildung 7.4:** Laserinduzierte Prozesse. Links: Ausschnitte aus Abbildung 7.3; Mitte: jeweils folgendes Bild nach erneuter Laseranregung mit  $4.4 \text{ J/m}^2$ ,  $400 \text{ nm}$ . Deutlich zu erkennen ist die Diffusion, Dimerbildung und in der unteren Reihe die Desorption von einer dichtgepackten CO-Insel; Rechts: Vergleich des Bildes nach der Laseranregung mit Positionen der Moleküle vor dieser Anregung. Durchgezogene Umrandungen für nicht diffundierte Moleküle, gestrichelte für diffundierte ( $0.24 \text{ V}$ ,  $35 \text{ pA}$ ).

lokalen Bedeckung von  $0.03 \text{ ML}$ . CO-Einzelmoleküle erscheinen im Tunnelbild wieder als Vertiefungen. Auffällig sind im Vergleich zu Abbildung 7.1 Dimere (Pfeil) und der Trimer (Inset linke untere Ecke), die an einer Kontraständerung gut zu erkennen sind. Zwischen den Positionen der Moleküle erscheinen jetzt Erhöhungen. Bei CO-Molekülen auf direkt benachbarten Adsorptionsplätzen kommt es wegen der repulsiven Wechselwirkung zum Verkippen die Molekülachsen [151, 158, 159]. Damit ändert sich der Weg der Elektronen durch die Moleküle. Die den Kontrast bestimmende Interferenz dieses Stroms mit dem Strom am Molekül vorbei führt dann zur Änderung des Kontrastes [23]. Die repulsive Wechselwirkung verhindert ein Entstehen von Dimeren und Trimeren bei der Adsorption

aus der Gasphase (Abschn. 4.3 und Abb. 7.1).

Im rechten unteren Teil des RTM-Bildes ist eine dichtgepackte CO-Insel (Bedeckung 2/3 ML) zu sehen, die durch Auffüllen einer Cu-Leerstelleninsel entstanden ist. Sie dient unter anderem der Orientierung beim Ermitteln der Sprungweiten im Vorher-Nachher-Experiment.

Zur Verdeutlichung der beobachteten Prozesse zeigt Abbildung 4.3 die eingerahmten Bildausschnitte von Abbildung 7.3 zum dortigen Zeitpunkt der Serie (links) und nach der folgenden Laseranregung bei einer absorbierten Fluenz von  $4.4 \text{ J/m}^2$  (Mitte). In der rechten Spalte wurden die Positionen der Moleküle vor der Laseranregung markiert, wobei für nicht gesprungene Moleküle durchgezogene Ellipsen und für gesprungene Moleküle gestrichelte Ellipsen verwendet wurden. Durch die Laseranregung springt demnach mehr als jedes zweite Molekül. Im oberen Bildausschnitt wird ebenso die Bildung eines Dimers beobachtet. Er entsteht aus zwei Molekülen, die vor der Anregung im energetisch bevorzugten Abstand von  $\sqrt{3}a$  adsorbiert sind, wobei  $a$  den Abstand zum nächsten Nachbarn der Cu(111)-Oberfläche bezeichnet.

Im unteren Teil der Abbildung 7.4 ist die dichtgepackte CO-Insel vor und nach der Laseranregung gezeigt. Aus dem Vergleich beider Bilder (rechts) sind Desorption vom Inselrand (und von der Inselmitte), sowie Diffusion einer Leerstelle über mindestens zwei Positionen zu erkennen.

Durch fs-Laseranregung werden somit Diffusion, Dimerbildung und Desorption von CO auf Cu(111) beobachtet. Die laserinduzierte Diffusion wird in Abschnitt 7.2 im Detail behandelt. Mithilfe der Modellierung von Substrat- und Adsorbatttemperaturen werden Anregungspfade aufgezeigt. In Abschnitt 7.3 wird die Dimerbildung behandelt und die Desorption diskutiert.

## 7.2 Diffusion

Zur quantitativen Auswertung der Diffusion werden nun die Positionen der CO-Moleküle vor und nach der Laseranregung bestimmt und aus der Differenz die Sprungweiten ermittelt. Mit diesen Sprungweiten kann die Diffusion dann modelliert und es können Anregungspfade bestimmt werden.

### 7.2.1 Ermittlung der Sprungrate von Einzelmolekülen

Zur Bestimmung der Gitterplätze der einzelnen CO-Moleküle wurden die Positionen mit einem von J. Repp geschriebenen Programm bestimmt [104]. Dieses Programm approximiert eine symmetrische Gaußfunktion an die Höhenverteilung um die Molekülposition. Die erreichte Genauigkeit liegt bei  $\pm 50 \text{ pm}$  und damit bei 20% der Gitterkonstante von Cu(111). Bei unsymmetrischen Intensitätsverläufen, wie bei dicht aneinanderliegenden Molekülen, wurden die gefitteten Moleküle auf ein hexagonales Gitter aufgelegt und

die gitterkonformen Positionen aus den gefitteten Positionen ermittelt. Zur Bestimmung der Sprungweiten wurden die RTM-Bilder in  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  große Teile zerlegt, um Fehler durch die in RTM-Bildern immer vorhandene leichte Verzerrung klein zu halten. Für die Deckungsgleichheit der untersuchten Oberflächenbereiche wurde zum einen die Position von Defekten, wie die dichtgepackte CO Insel aus Abbildung 7.3, zum anderen die Positionen der sich durch Laseranregung nicht bewegenden Dimere im Umkreis von  $\leq 10 \text{ nm}$  genutzt. Aus der Differenz der Positionen vor und nach der Anregung wurden schließlich die Sprungweiten ermittelt. Da CO bei kleiner Bedeckung nur den on-top Adsorptionsplatz einnimmt, wird aus den Sprungvektoren aller Moleküle das hexagonale Gitter der Cu(111)-Oberfläche gebildet. Für eine quantitative Auswertung der fluenzabhängigen Sprungraten wurden die Sprungvektoren mithilfe eines Computerprogrammes festen Gitterplätzen zugeordnet.

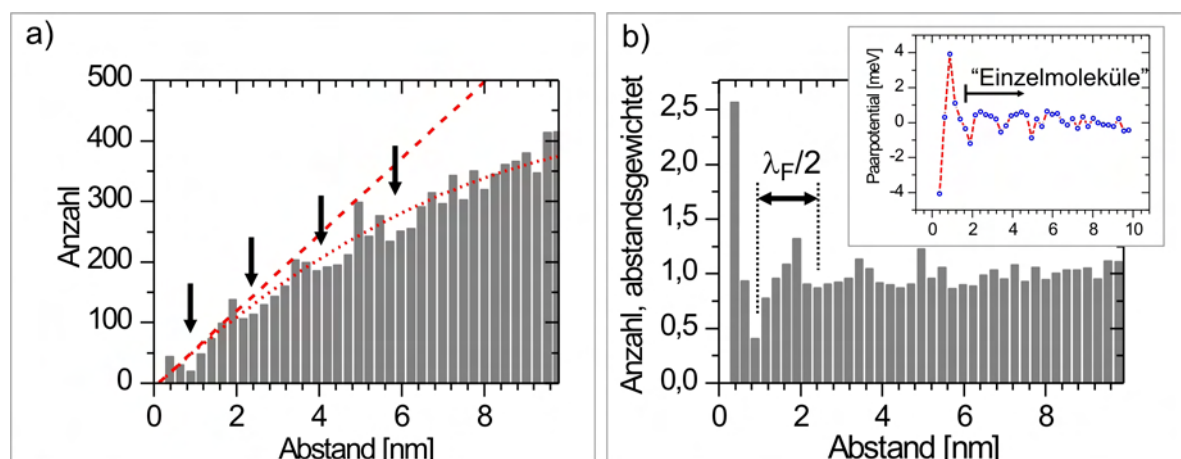
Die hier untersuchte Diffusion beschränkt sich wegen der Vergleichbarkeit mit anderen Messungen und wegen der zur Modellierung notwendigen Datenmengen auf Einzelmoleküle. Ausgewertet werden Tunnelbilder, auf denen ungefähr 350 Moleküle zu finden sind. Für kleine Abstände zum nächsten Nachbarn (NN) wird die Diffusion allerdings stark vom Paarpotential bestimmt [171]. Um eine möglichst große Zahl von Molekülen für die Auswertung verwenden zu können, wird deshalb aus der Abstandsverteilung der Moleküle  $g(d)$  das Paarpotential abgeschätzt und daraus der für die Behandlung als Einzelmolekül notwendige Mindestabstand zum NN ermittelt. Das Paarpotential beschreibt die Wahrscheinlichkeit in einem bestimmten Abstand  $d$  bei einer bestimmten Temperatur  $T$  ein weiteres Molekül zu finden. Für dieses Paarpotential  $E(d)$  gilt somit [171–173]:

$$E(d) = -kT \ln \frac{g(d)}{P(d)}, \quad (7.1)$$

wobei  $P(d)$  ein Korrekturfaktor ist, der sich aus der endlichen Bildgröße und der mit dem Abstand linear ansteigenden Gitterplatzzahl ergibt [171]. Er berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit, daß sich innerhalb eines Radius  $d$  um das Molekül ein Molekül außerhalb des Bildes befindet. Für  $P(d)$  gilt:

$$P(d) = d \cdot \left( 1 - \frac{d(4a - 4d + \pi d)}{\pi a^2} \right), \quad (7.2)$$

wobei  $a$  die Seitenlänge des quadratischen Bildes bezeichnet. Wäre die Bildgröße unendlich, so wird  $P(d)$  zu  $d$ . Die Abstandsverteilung wird dann nur noch mit  $d$  gewichtet. Schwierig auf die Laseranregung zu übertragen ist die in Gleichung 7.1 enthaltene Temperatur, die sich während der Laseranregung mit der Zeit ändert. Für die Abschätzung einer oberen Grenze der Potentialstärke kann aber die aus den Modellierungen zur Adsorbatankopplung maximal erreichte Adsorbattemperatur von 50 K genommen werden (Abschn. 7.1). Abbildung 7.5 a zeigt eine Abstandsverteilung bis zu 10 nm, wie sie aus einem RTM-Bild mit  $\sim 350$  Molekülen bestimmt wurde. In diesem Histogramm sind ca. 8700 Abstände enthalten. Durch Linien sind die Verteilungen angedeutet wie sie für unendlich große Bilder (gestrichelt) und endlich große Bilder (gepunktet) zu erwarten sind. Allerdings



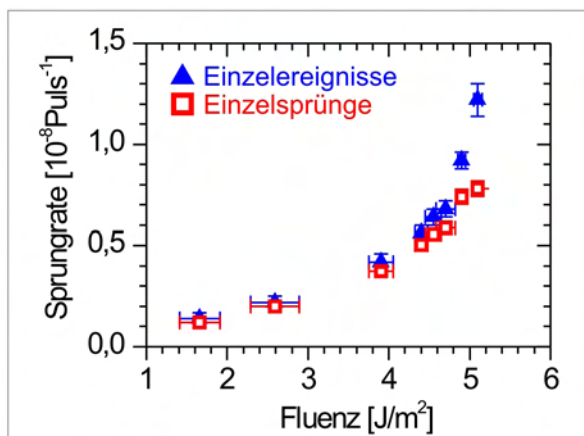
**Abbildung 7.5:** Ermittlung von Mindestabständen zum nächsten Nachbarn für die Behandlung als Einzelmolekül nach Laseranregung. a) Oszillierende Abstandsverteilung bis 10 nm (8700 Abstände). Gezeigt sind Wichtungskurven für unendlich große RTM-Bilder (gestrichelt) und endlich große (gepunktet). Pfeile zeigen Minima der Oszillationen; b) Verteilung aus a, gewichtet mit der Kurve für endlich große RTM-Bilder. Der Abstand der Oszillation entspricht der halben Fermiwellenlänge  $\lambda_F/2$  von Kupfer. Inset: Aus der Verteilung bestimmtes Paarpotential. Bereich für die Behandlung als Einzelmolekül ist angegeben.

zeigen sich hier Oszillationen mit ungefähr der halben Fermiwellenlänge  $\lambda_F/2=1.5$  nm (Pfeile), die auf den Einfluß der Elektronen im Oberflächenzustandsband auf die Verteilung der Adsorbate schließen lassen [171, 174]. In Abbildung 7.5 b wurde die Abstandsverteilung mit der Korrektur für endlich große Bilder gewichtet. Im Inset ist das mit Gleichung 7.1 ermittelte Paarpotential gezeigt. Deutlich zu erkennen ist ein Minimum bei sehr kleinen Abständen, das auf die Dimerbildung zurückzuführen ist. Das abgeschätzte Paarpotential beschreibt hier nicht die Wechselwirkung zwischen thermisch angeregten Adsorbaten [171, 174, 175], sondern die Wechselwirkung zwischen laserangeregten Adsorbaten. Da die Wechselwirkungsenergie ab dem zweiten Minimum weniger als 1.5 meV beträgt und für thermische Diffusion von CO-Einzelmolekülen Diffusionsenergien von  $\geq 97$  meV ermittelt wurden, werden alle Moleküle, deren Abstand vor und nach der Laseranregung größer als 1.8 nm ist, als Einzelmoleküle in die Auswertung einbezogen. Auch bei der Untersuchung der langreichweitigen Wechselwirkung bei der Diffusion von Cu/Cu(111) und Cu/Ag(111) werden Energien  $\leq 1$  meV ermittelt [171, 175], was die Richtigkeit der Abschätzung bestätigt. Die sich im folgenden ergebenden Verteilungen von Sprungweiten enthalten somit Sprünge von durchschnittlich 120–150 Molekülen.

Unter der Annahme, daß ein Molekül pro Anregung mit  $n$  Laserpulsen nur maximal einen Sprung macht, ließe sich die Sprungrate pro Laserpuls  $\nu_{puls}$  mit Poisson-Statistik unabhängiger Einzelereignisse aus folgendem Zusammenhang ermitteln:

$$m = m_0 e^{-\nu_{puls} n}, \quad (7.3)$$





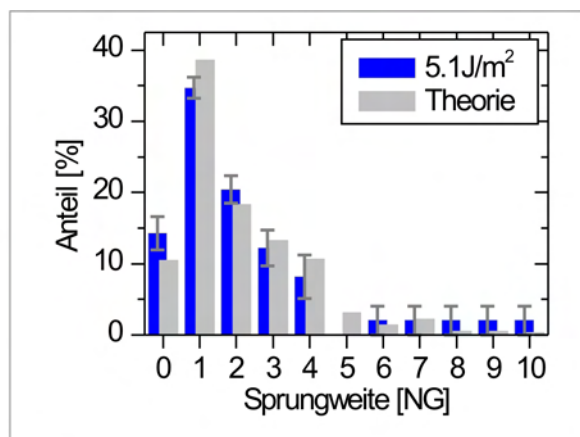
**Abbildung 7.6:** Fluenzabhängigkeit der Sprungraten pro Laserpuls für die Annahme von Einzelereignissen ( $\square$ ) und Einzelsprüngen ( $\blacktriangle$ ).

wobei  $m$  die Anzahl der Moleküle ist, die nach der Anregung nicht gesprungen sind, und  $m_0$  die Gesamtzahl der Moleküle bezeichnet. Aus der Auswertung für Fluenzen von 1.6–5.1 J/m<sup>2</sup> ergibt sich dann die in Abbildung 7.6 ( $\square$ ) dargestellte Fluenzabhängigkeit. Da zwischen den ausgewerteten RTM-Bildern  $2.5 \cdot 10^8$  Einzelanregungen (Pulse) liegen und sich bei Fluenzen  $\geq 4.4$  J/m<sup>2</sup> weit über 50% der Moleküle bewegen, müssen auch Mehrfachsprünge in Betracht gezogen werden. Durch die Zuordnung zu festen Gitterplätzen, kann die Sprungverteilung in die nächsten Gitterplätze aufgeteilt werden. Abbildung 7.7 zeigt eine solche Verteilung für 5.1 J/m<sup>2</sup> absorbierte Fluenz. Durch einen aus der thermischen Diffusion bekannten Ansatz [176] kann diese Verteilung unter der Annahme von konstanten Einzelsprungweiten über einen Gitterabstand simuliert und daraus die Sprungrate pro Laserpuls ermittelt werden. Dabei wird die Sprungrate pro Zeit bei einer festen Temperatur durch die Rate pro Laserpuls  $\nu_{puls}$  bei einer festen Fluenz ersetzt. Für die Wahrscheinlichkeit nach  $x$  Laserpulsen ein Adsorbat am Platz  $mn$  zu finden ergibt sich:

$$P_{mn} = e^{-\bar{N}} \cdot \sum_{i=-\infty}^{\infty} I_{|m+i|}(\bar{N}/3) \cdot I_{|n+i|}(\bar{N}/3) \cdot I_{|i|}(\bar{N}/3) \quad (7.4)$$

mit  $I_p$  der modifizierten Besselfunktion erster Art und  $p$ . Ordnung,  $\bar{N}$  der mittleren Anzahl von Sprüngen nach  $x$  Laserpulsen. Die Herleitung ist in Anhang A.2 zu finden. Durch Einsetzen angenommener Sprungraten und numerisches Lösen der Summe ergibt sich die daraus resultierende Verteilung der Sprungweiten auf die nächsten 10 Gitterplätze. In Abbildung 7.7 ist zu der experimentell ermittelten Verteilung die dazu simulierte Verteilung gezeigt. Die Abweichungen ergeben sich hier vor allem durch die Beteiligung von Sprüngen über mehr als einen Gitterplatz. Wie in [177–179] gezeigt wird, läßt sich eine Verteilung zu der verschiedene Einzelsprungweiten beitragen, ebenfalls simulieren. Wegen der dafür zu kleinen Datenmenge und den wegen der Bewegung entlang der drei Vorzugsrichtungen sehr komplexen Summen, wird an dieser Stelle auf die Simulation verzichtet. Stattdessen kann die wahre Sprungrate durch den Vergleich zu der aus Gleichung 7.3 ermittelten Rate für Einzelereignisse angenähert werden. Dafür wurden die aus Gleichung 7.4 ermittelten fluenzabhängigen Raten ebenfalls in Abbildung 7.6 eingezeichnet ( $\blacktriangle$ ). Der Vergleich zeigt, daß beide Raten für Fluenzen  $\geq 4.5$  J/m<sup>2</sup> merklich voneinander abweichen. Die Abwei-

**Abbildung 7.7:** Vergleich einer tatsächlich beobachteten Sprungweitenverteilung mit der dazu theoretisch simulierten Verteilung für Einzelsprünge. x-Achse: Sprungweiten zu den nächsten Gitterplätzen (NG)

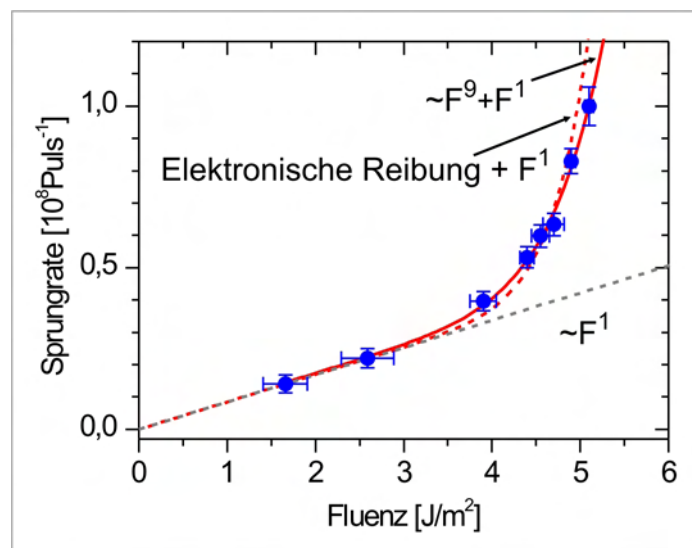


chungen sind plausibel, da man bei der Annahme von Einzelereignissen Mehrfachsprünge vernachlässigt, also zu kleine Werte erhält. Die Annahme von Mehrfachsprüngen über eine feste Distanz von einem Gitterplatz hat zu große Werte zur Folge, da hier weitere Einzelsprünge vernachlässigt werden. Die tatsächliche Sprungrate liegt somit zwischen den ermittelten Werten. Im Folgenden wird deshalb mit einer mittleren Rate weiter gerechnet, die sich aus dem Mittelwert der Raten bei fester Fluenz ergibt (Abb. 7.8).

## 7.2.2 Modellierung der Diffusion

Für die Modellierung der ermittelten fluenzabhängigen Sprungrate aus Abbildung 7.8 werden mithilfe des 2TM für jede Fluenz die Transienten berechnet (Abschnitt 2.2). Daran wird dann mit Gleichung 2.21 die zeitliche Entwicklung der Adsorbattemperatur  $T_{ads}$  ermittelt. Die für die Diffusion relevante Schwingung ist die frustrierte Translation, deren Energie mit Heliumstreuung zu  $h\nu=4$  meV ( $\cong 46.5$  K) ermittelt wurde [180]. Die Kopplungsgrößen sind ebenfalls bekannt und wurden mit zeitaufgelöster Infrarot-Spektroskopie bei ähnlichen Fluenzen wie hier ermittelt [45, 46]. Aus der Frequenzverschiebung und Verbreiterung der angeregten CO-Streckschwingung wurde dort die zeitliche Entwicklung der Population der daran anharmonisch gekoppelten frustrierten Translation errechnet. Für die Kopplungsgrößen werden deshalb die dort bestimmten  $\eta_{ph}=280$  GHz ( $\tau_{ph}=3.67$  ps) und  $\eta_{el}(T_{el})$  aus Gleichung 2.22 (S. 17) mit  $\eta_{el}^0=25$  GHz ( $\tau_{el}^0=40$  ps) verwendet. Mit Gleichung 2.26 kann dann durch Anpassung der Versuchsfrequenz  $\nu_0$  und der Diffusionsenergie  $E_d$  die Sprungrate pro Laserpuls modelliert werden. Allerdings läßt sich die Fluenzabhängigkeit aus Abbildung 7.8 damit nicht modellieren. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Integranden steigt die modellierte Fluenz sehr viel schneller als die experimentell ermittelte Fluenz ( $\leq 4$  J/m<sup>2</sup>). Auch physikalisch sinnvolle Änderungen der Kopplungskonstanten ändern daran nichts.

Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, kann auch die Anregung durch nicht-thermalisierte Elektronen zur Reaktion führen. Durch die Verwendung von Photonen mit  $h\nu=3.1$  eV kann das  $2\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls effizient populiert werden. Durch anharmonische Kopplung der dadurch angeregten Schwingung kann die frustrierte Translation angeregt



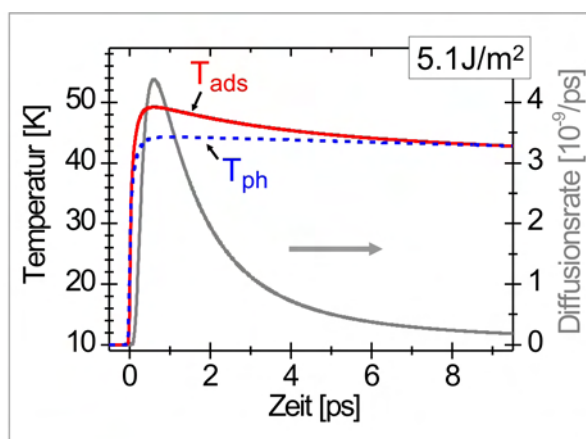
**Abbildung 7.8:** Modellierung der fluenzabhängigen mittleren Sprungrate. Experimentell ermittelte mittlere Sprungrate pro Laserpuls; Die Gerade verdeutlicht den Anregungspfad über nichtthermalisierte Elektronen ( $F^1$ ). Durchgezogene Kurve kennzeichnet den zusätzlichen nichtlinearen Anteil ( $F^9$ ), der durch elektronische Reibung modelliert wurde (gestrichelte Kurve).

und somit die Diffusion getrieben werden. Dieser Einelektronen-Prozess führt dann zu einer linearen Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der Fluenz. Wird nun in Abbildung 7.8 eine durch die ersten beiden Sprungraten repräsentierte Gerade gelegt, kann ein solcher Anregungspfad in erster Näherung modelliert werden. Ein exakter Ansatz könnte eine durch den Laserpuls direkt erzeugte Verteilung der direkt angeregten Adsorbatschwingung sein, die dann anharmonisch zur frustrierten Translation koppelt. Allerdings hätte man dann weitere freie Parameter. Deshalb wird hier die einfache Näherung verwendet. Die Abtrennung der bis zur Thermalisierung ablaufenden Prozesse ist hier gerechtfertigt, da bei der Ermittlung der Kopplungsgrößen in [45, 46] Photonenenergien von nur 2 eV verwendet wurden. Das  $2\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls kann allerdings mit den damit angeregten Elektronen nicht populiert werden. Derartige Prozesse sind somit nicht in den Kopplungsgrößen enthalten.

Zu modellieren bleibt damit die sich aus der Differenz von experimentell ermittelten und der durch die Gerade repräsentierten Raten ergebende Fluenzabhängigkeit. Diese lässt sich durch ein Potenzgesetz approximieren  $Y \propto F^n$ . Für  $n$  ergibt sich  $9 \pm 0.8$  und damit eine stark nichtlineare Fluenzabhängigkeit (durchgezogene Kurve). Ähnlich hohe Werte wurden auch bei fs-Laser induzierter Diffusion von O/Pt(111) [6, 7] ermittelt. Ein erneuter Versuch der Modellierung mit elektronischer Reibung führt trotz der einfachen Näherung zu erstaunlich guter Übereinstimmung. Die Summe aus dem linearen und modellierten Anteil der Fluenzabhängigkeit ist in Abbildung 7.8 als gestrichelte Kurve dargestellt. Für die Versuchsfrequenz und die Diffusionsenergie ergeben sich aus der Modellierung folgende Werte:

$$\nu_0 = 10^{12.6 \pm 0.25} \text{ s}^{-1} \quad \text{und} \quad E_d = (96 \pm 3) \text{ meV}.$$

**Abbildung 7.9:** Transienten des Wärmebades von Phononen und Adsorbat (frustrierte Translation) sowie der zeitabhängigen Diffusionsrate nach der Anregung mit  $5.1 \text{ J/m}^2$ .



Die Versuchsfrequenz liegt in dem für unabhängige Einzelereignisse erwarteten Bereich von  $10^{12}$ – $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Abbildung 7.9 vergleicht die zeitliche Entwicklung der Adsorbattemperatur  $T_{ads}$  und der Gittertemperatur  $T_{ph}$  für  $5.1 \text{ J/m}^2$  und zeigt die sich aus der Temperaturabhängigkeit ergebende zeitabhängige Diffusionsrate. Hier ist bereits gut zu erkennen, daß die Sprungrate nicht durch die Gittertemperatur bestimmt wird.

Die laserinduzierte Diffusion von CO/Cu(111) läßt sich damit durch zwei Anregungspfade beschreiben. Durch die direkte Anregung des  $2\pi^*$ -Orbitals des CO durch nichtthermische Elektronen, die die Diffusion für  $\leq 4 \text{ J/m}^2$  dominiert und die Ankopplung an das Substrat durch elektronische Reibung, die zu einer stark nichtlinearen Fluenzabhängigkeit führt.

Im Anregungspfad über die elektronische Reibung lassen sich nun noch thermische und elektronische Prozesse diskutieren. Die Trennung von thermischen und elektronischen Prozesse geschieht üblicherweise mittels 2-Puls-Korrelationsexperimenten. Die im Vergleich zur Temperatur der Adsorbatschwingungen (46.5 K) wesentlich niedrigere Substrattemperatur im RTM (10 K) erlaubt noch eine andere Methode, die hier Anwendung findet. Dazu werden wieder die in Abbildung 7.2 gezeigten Transienten für die Maximalfluenz ohne Korrekturterm verwendet. Eine Abschätzung kann mithilfe der für die Laseranregung umgeformten Gleichung 2.26 der Reaktionsausbeute  $Y$  als Anzahl der Sprünge pro Puls erfolgen:

$$Y = \int \nu(t) dt = \nu_{attempt} \int e^{-E_d/kT_{ads}(t)} dt. \quad (7.5)$$

Dabei beschreibt  $\nu(t)$  die Anzahl der Sprünge eines Moleküls pro Zeiteinheit bei fester Temperatur und ist wegen der sich zeitlich ändernden Adsorbattemperatur  $T_{ads}$  (frustrierte Translation) ebenfalls zeitabhängig.  $\nu_{attempt}$  ist die Versuchsfrequenz und liegt bei  $\sim 10^{12}$ – $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .  $E_d$  ist die Diffusionsenergie. Diese wurde bereits zu  $(96 \pm 3) \text{ meV}$  ermittelt und liegt auf anderen Cu-Oberflächen zwischen 97 (Cu(110)) und 140 meV (Cu(211)) [93, 160]. Für die Abschätzung wird die Adsorbattemperatur der phononischen Temperatur  $T_{ph}$  gleichgesetzt. Für deren Zeitentwicklung wird die Transiente in Abbildung 7.2 von 0 bis 6 ns benutzt. Bei  $5.1 \text{ J/m}^2$  absorbiertes Fluenz ergibt sich eine Sprungrate von  $\sim 6 \cdot 10^{-9}$

pro Puls, von der bereits die durch nichtthermische Elektronen induzierte Rate abgezogen wurde. Wäre die Diffusion nur durch die Temperatur des Gitters bestimmt, ergibt die Auswertung von Gleichung 7.5 eine viel zu kleine Diffusionsenergie von  $\sim 85$  meV. Mit der ermittelten Diffusionsenergie von 96 meV ergeben sich  $3.3 \cdot 10^{-10}$  Sprünge pro Molekül und damit 6% der experimentell ermittelten. Benutzt man bei der Modellierung des 2TM den Korrekturterm, mit dem der ballistische Elektronentransport berücksichtigt wird, kommt man zu einer Diffusionsenergie von 77 meV und einer thermisch induzierten Rate von  $\sim 2 \cdot 10^{-11}$ . Der Anteil an thermisch induzierten Sprüngen kann damit auf  $< 0.5\%$  abgeschätzt werden. Damit wird auch die durch elektronische Reibung bestimmte Sprungrate fast ausschließlich elektronisch getrieben.

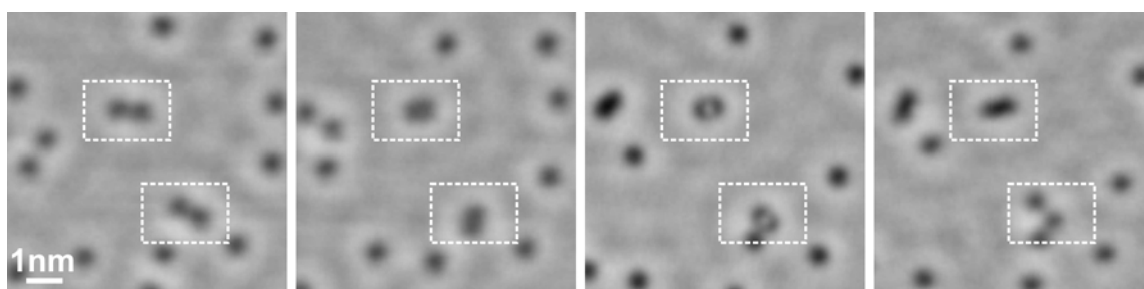
## 7.3 Dimerbildung und Desorption

Neben der Diffusion wurden laserinduzierte Dimerbildung und Desorption beobachtet, die im Folgenden diskutiert werden.

### 7.3.1 Dimerbildung

Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, adsorbieren CO-Moleküle bei Bedeckungen bis zu 0.33 ML und Temperaturen  $\geq 15$  K in einem Minimalabstand von  $\sqrt{3}a$  ( $a=0.255$  nm), sie sind dann auf zweitnächste Nachbarn des Cu-Substrates adsorbiert. Gleiches wurde auch hier nach Adsorption bei 20 K festgestellt (Abb. 7.1). Es finden sich keine Dimere (und Trimere). Nur durch Manipulation mit dem RTM war es bisher möglich, CO-Moleküle auf direkt benachbarte on-top Adsorptionsplätze zu bringen und somit diese Dimere (und Trimere) zu erzeugen [93, 156, 157]. Allerdings sind diese Dimere instabil und insbesondere auf Cu(211) ab 32 K nicht mehr erzeugbar. Da die Bindung der CO-Moleküle wegen der dichteren Packung auf Cu(111) wesentlich niedriger ist ( $2/3$  von Cu(211) [151, 153]), zerfallen die Dimere bereits bei niedrigeren Temperaturen. Der Vergleich der für Einzelmoleküle ermittelten Diffusionsenergie von  $\sim 96$  meV (Abschnitt 7.2) mit der entlang dichtgepackter Reihen bei Cu(211) von  $\sim 140$  meV [93] ergibt ebenfalls einen Faktor von  $2/3$ . Daraus läßt sich eine Temperatur von  $\geq 21$  K abschätzen, ab der bei Cu(111) keine Dimere mehr stabil sind. Die Dimere werden somit eindeutig durch die fs-Laseranregung erzeugt. Abbildung 7.10 zeigt nochmal die Bildung und den Zerfall zweier Dimere im Verlauf einer Serie von Vorher-Nachher-Experimenten. Zwischen den einzelnen Bildern variiert die eingestrahlte Fluenz von  $3.9$ – $5.1$  J/m<sup>2</sup>. Die Bildung erfolgt aus den Positionen der zweitnächsten Nachbarn von Bild 2 nach Bild 3.

Auffällig ist die Anregung der Moleküle im Ensembles, die im allgemeinen sehr viel effizienter verläuft und dort oft große Sprünge beobachtet werden. Auf den für die Einzelmoleküldiffusion ausgewerteten Tunnelbildern haben sich nach insgesamt  $1.5 \cdot 10^9$ -Pulsen ungefähr 35 Dimere gebildet. Jedes fünfte Molekül ist dann in einem Dimer adsorbiert. Dabei wird beobachtet, daß der energetisch günstigste Abstand von  $\sqrt{3}a$  Ausgangspunkt dieser Bildung ist. Trägt man den Anteil der Moleküle, die diesen Abstand einnehmen, gegen die

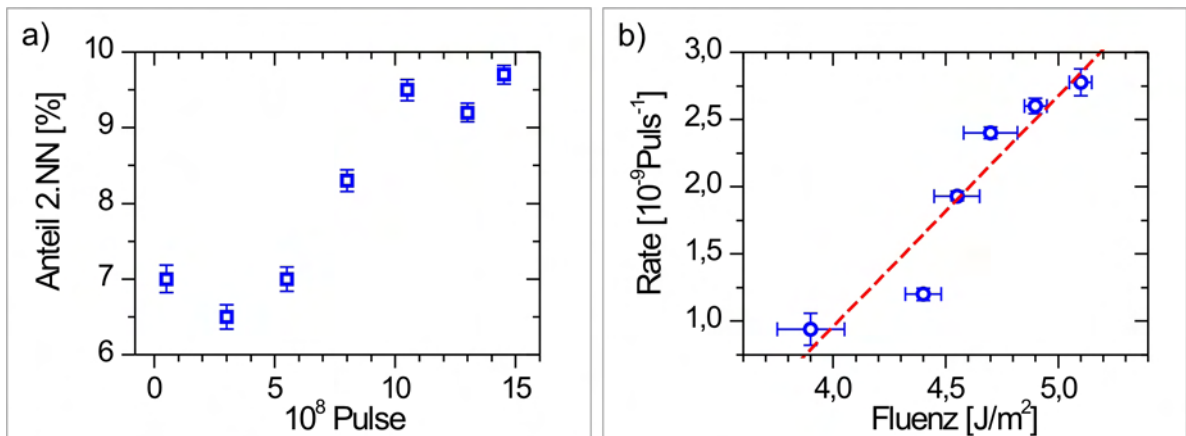


**Abbildung 7.10:** Bildung und Zerfall von CO-Dimeren durch fs-Laseranregung. Serie von Vorher-Nachher-Bildern; Boxen umranden zwei sich bildende und wieder zerfallende Dimere (0.24 V, 35 pA).

Anzahl der Laserpulse auf, so zeigt sich ein eindeutiger Trend hin zu dichteren Strukturen (Abb. 7.11 a), wie beispielweise die energetisch günstigste  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. Ähnliches wurde bereits mit RTM aus der Bildung von  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln beobachtet, die sich trotz kleiner Bedeckung (0.11 ML) bilden [155]. Daraus wurde auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen geschlossen, die zur Absenkung der Diffusionsenergie führt. Die gleichen Beobachtungen wurden auch bei der CO-Diffusion von Einzelmolekülen und Ensembles auf Cu(110) [160] und Cu(211) [93] gemacht. Die abgesenkte Diffusionsbarriere in Molekülensembles führt somit für kleine Abstände ( $<1$  nm) vermehrt zum Verdichten der Strukturen. Dem entgegen wirkt die repulsive Paarwechselwirkung, die sich bereits in der Gasphase zeigt. Dort beträgt der minimale Abstand zwischen CO-Molekülen 0.34 nm [181] und ist damit wesentlich größer als die Gitterkonstante von Cu(111) mit  $a=0.255$  nm.

Auch für die Dimerbildung läßt sich der elektronische Anregungspfad bestimmen. In Abbildung 7.11 ist die Dimerbildung in Abhängigkeit von der absorbierten Fluenz gezeigt. Berücksichtigt wurden dabei alle Dimere, die durch die Anregung neu erzeugt wurden, bezogen auf die Moleküle, die vor der Anregung in einem Abstand von  $\sqrt{3}a$  adsorbiert waren. Die Dimerbildungsrate steigt scheinbar linear mit der absorbierten Fluenz, was auf eine Einelektronenanregung durch nicht-thermalisierte Elektronen schließen läßt. Über den weiteren Verlauf nach der Anregung kann ohne theoretische Betrachtungen keine genaue Aussage gemacht werden. Denkbar wäre eine Absenkung der Potentialbarriere zur Dimerbildung während der elektronischen Anregung, die ein Bewegen auf die andere Seite der Barriere ermöglicht. Die Relaxationszeit des angeregten  $2\pi^*$ -Orbitals beträgt allerdings nur 0.8–5 fs [76]. Ein Heizen der frustrierten Translation infolge dieser kurzzeitigen elektronischen Anregung zur Überwindung der Diffusionsbarriere erscheint ebenso möglich. Allerdings ist der Einfluß des repulsiven Paarpotentials auf diese Barriere unbekannt. Desweiteren könnte eine Populationsänderung des Oberflächenzustands (nahe  $E_F$ ) aufgrund der Laseranregung Ursache dieser Dimerbildung sein. Das würde ebenfalls erklären, wieso sich Dimere nicht durch thermische Anregung bilden.

Die Effizienz der Dimerbildung ist vergleichbar mit der Einzelmoleküldiffusion durch Anregung mit nicht-thermalisierten Elektronen und liegt bei durchschnittlich einem Drittel der dort beobachteten Sprungrate pro Puls. Die weiten Sprünge in Molekülensembles



**Abbildung 7.11:** Bildung von dichteren Strukturen. a) Anteil an Abständen von  $\sqrt{3}a$  im Laufe einer Anregungsserie; b) Rate der Dimerbildung in Abhängigkeit der Fluenz.

lassen auf eine starke repulsive Wechselwirkung schließen. Die Dimerbildung könnte demnach der erste Schritt der durch fs-Laseranregung induzierten Desorption von CO bei einer Bedeckung von  $\geq 1/3$  ML sein [79]. Die Experimente zur fs-Laserdesorption wurden zwar bei  $\sim 100$  K durchgeführt, d. h. Dimere sind dann thermisch nicht stabil. Allerdings läßt sich die Zerfallsrate leicht abschätzen. Wie aus den Ergebnissen für Cu(211) bereits abgeschätzt, sind Dimere auf einer Zeitskala von RTM-Messungen ab 20 K nicht mehr stabil. Sie zerfallen also mit einer Rate von  $\sim 1 \text{ s}^{-1}$ . Aus dem Verhältnis der Temperaturen erhält man damit eine Rate von  $0.2 \text{ ns}^{-1}$ . Die elektronische Anregung und die daraus folgende Desorption laufen allerdings auf sehr viel kürzeren Zeitskalen bis zu einigen ps ab. Die Dimerbildung ist somit ein möglicher Zwischenzustand auf dem Weg zur Desorption. In [79] wird außerdem berichtet, daß für Bedeckungen  $< 1/3$  ML kaum noch Desorption zu beobachten war. Dies läßt sich mit der hier beobachteten Diffusion erklären, die bei kleiner Bedeckung als Konkurrenzprozess an Bedeutung gewinnt.

Die elektronisch induzierte Bildung von Dimeren trotz einer Energiebarriere läßt sich auch auf anderen Systeme anwenden. Allgemein ist sie ein unverzichtbarer Schritt einer chemischen Reaktion. Voraussetzung für den Ablauf einer chemischen Reaktion ist die Adsorption der Reaktanden auf direkt benachbarten Adsorptionsplätzen, was hier am Beispiel der CO-Dimerbildung erstmals visualisiert wird.

### 7.3.2 Desorption

Die beobachtete Desorption vom Rand der dichtgepackten CO-Insel in Abbildung 7.3 und 7.4 kann mit der niedrigen Fluenz der Laseranregung nicht erklärt werden, da die Schwingungsenergie der dafür relevanten Cu-O-Streckschwingung mit 42.8 meV [182] mehr als 10 mal höher liegt als die der frustrierten Translation und dafür die modellierte elektronische Anregung nicht ausreicht. Eine thermische Anregung kommt wegen der niedrigen erreichten Gitterenergien ebenfalls nicht in Frage. Ein mögliches Szenario ist die

in Abschnitt 7.3.1 beschriebene Dimerbildung, über die in einem nächsten Schritt die Desorption ablaufen kann. Wahrscheinlicher ist allerdings der Einfluß der direkt benachbarten Cu-Stufenkante. Diese Inhomogenität kann zu einer Feldverstärkung des anregenden Laserfeldes im Umkreis weniger Nanometer führen, die je nach Material und Form der Inhomogenität mehrere Größenordnungen betragen kann [183].

Die hier beobachtete Desorption bestätigt die in Abschnitt 2.3 motivierte Adsorbatplatzabhängigkeit von Oberflächenreaktionen, die somit in dieser Arbeit auf atomarer Längenskala erstmals mit der Kombination von RTM und fs-Laser-Anregung untersucht werden konnte.

## 7.4 Zusammenfassung

Durch fs-Laserpulse induzierte Oberflächenprozesse sind in dieser Arbeit am Beispiel CO/Cu(111) erstmals mit dem RTM quantitativ untersucht worden. Bei Fluenzen von  $1.6 \text{ J/m}^2$  bis  $5.1 \text{ J/m}^2$  wurden Diffusion, Dimerbildung und Desorption beobachtet. Im Vergleich zu den ersten orts aufgelösten Messungen fs-Laserinduzierter Oberflächenprozesse von Bartels et al. [8] gelingt es hier eindeutige Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Transfermechanismen zu ziehen.

Aus der Fluenzabhängigkeit konnten für die Diffusion von Einzelmolekülen zwei Anregungspfade gefunden werden. Der eine, dominant bis  $\sim 4 \text{ J/m}^2$ , ist die elektronische Anregung des  $2\pi^*$ -Orbitals des CO mit nicht-thermalisierten Elektronen. Relaxation und anharmonische Kopplung zur frustrierten Translation führen schließlich zur Diffusion. Der andere wurde mit elektronischer Reibung modelliert. Es ergibt sich eine Diffusionsenergie von  $(96 \pm 3) \text{ K}$  und eine Versuchsfrequenz von  $10^{12.6 \pm 0.25} \text{ s}^{-1}$ . Auch dieser Anregungspfad wird hauptsächlich durch elektronische Anregung bestimmt.

Die effiziente Erzeugung von Dimeren wurde trotz der repulsiven Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen beobachtet. Damit gelingt es, einen essentiellen Schritt einer fs-Laser induzierten chemischen Reaktion zu visualisieren, nämlich die Adsorption der Reaktanden auf direkt benachbarte Adsorptionsplätze. Die Dimererzeugung kann ebenfalls auf eine Anregung mit nicht-thermalisierten Elektronen zurückgeführt werden.

Für die Desorption von den Rändern einer dichtgepackten CO-Insel kommt lokale Feldverstärkung an einer direkt benachbarten Cu-Stufenkante als Ursache in Frage. Somit ist es zum ersten Mal gelungen, eine Adsorbatplatzabhängigkeit eines fs-laserinduzierten Oberflächenprozesses direkt abzubilden.