

5 CO auf Cu(211)

Die Adsorptionsplatzbestimmung von einzelnen Atomen und Molekülen ist ein zentrales Problem der Oberflächenphysik. Sie ist Ausgangspunkt für die Untersuchung chemischer Reaktionen und Wachstumsprozesse und deshalb nicht nur ein Thema in der Grundlagenforschung.

Bei Experimenten mit dem STM mußte gleichzeitig auch auf theoretische Rechnungen zurückgegriffen werden, um die Abbildung der Moleküle im STM zu erklären. In dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Manipulationstechniken Moleküle verschoben, Strukturen erzeugt und so die Positionen der Adsorbate bestimmt. Es werden neue Techniken zur Bestimmung von Bindungsplätzen mit dem STM am Beispiel von CO aufgezeigt. Dabei gelang es erstmals, die Bindungsplätze in einer dichten Adsorbatphase durch den elementaren Aufbau der Struktur mit dem STM zu klären.

Am Beispiel CO wird die Temperaturvariabilität des STM demonstriert. Durch Diffusionsexperimente konnte auf die Energiebarriere zwischen zwei Adsorptionsplätzen geschlossen werden.

CO-Dimere wurden angeregt und in einzelne Moleküle zerlegt. Der Einfluß von Tunnelstrom und -spannung sowie der Tunnelspitze wurden untersucht.

5.1 Abbildung von CO

Die Abbildung von Kohlenmonoxid auf der Cu(211) hängt stark von der chemischen Zusammensetzung der Spitze ab. Ausschlaggebend ist dabei speziell das der Probe am nächsten liegende Atom/Molekül der Spitze, durch das ein Großteil des Tunnelstromes fließt. Mit einer metallischen Spitze wird CO an der Stufenkante der Cu(211) im '*constant current mode*' als ein Loch abgebildet. Abhängig von den Tunnelparametern und der Form der Spitze ist es 0.15...0.25 Å tief und hat einen Durchmesser von 4-6Å (Halbwertsbreite). Befindet sich das CO-Molekül auf der (111)-Terrasse, so wird es ähnlich einem Molekül an der Stufenkante abgebildet. Tiefe und Durchmesser in [0 1-1]-Richtung sind etwa gleich, der Durchmesser in [-1 1 1]-Richtung ist nur 2/3 der des CO an der Stufenkante. Ein CO-Dimer wird von einer metallischen Spitze als Erhebung von 0.1-0.2Å mit einem Durchmesser von 2-3Å abgebildet. Die unten stehende Abbildung zeigt ein typisches STM-Bild unter Verwendung einer metallischen Spitze sowie Linescans in [0 1-1]-Richtung durch die entsprechenden CO-Konfigurationen.

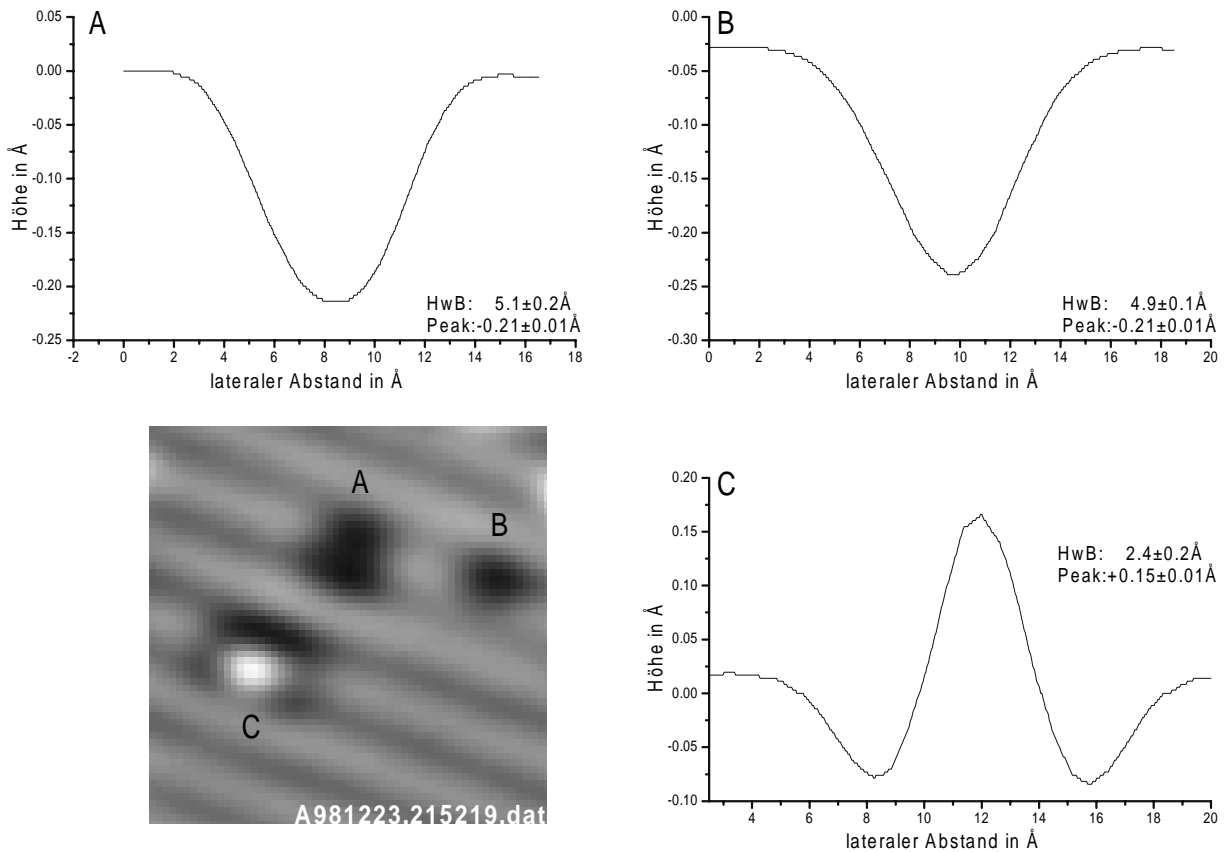


Abbildung 5.1 zeigt eine typische Abbildung von CO-Molekülen auf Cu(211) mit einer metallischen Spitze. Im STM-Bild sind ein CO an der Stufenkante (A), ein CO auf der (111)-Terrasse (B) und ein CO-Dimer (C) zu sehen. Die zugehörigen Linescans verlaufen jeweils in [0 1-1]-Richtung durch das Zentrum der CO-Moleküle. Die Abbildungen von (A) und (B) sind sehr ähnlich, nur Position und Durchmesser in [-1 1 1]-Richtung sind verschieden.

Die Abhängigkeit der Abbildung des CO von Tunnelstrom bzw. -spannung sind dabei sehr gering. Der Höhenunterschied im Spannungsbereich von $-0.5\text{V} \dots +0.5\text{V}$ beträgt bei der Abbildung von CO nur $\pm 0.02 \text{ \AA}$. Der Einfluß des Tunnelwiderstandes ist ebenfalls sehr klein. Die scheinbare Tiefe eines CO-Moleküls steigt um ca. 0.02 \AA bei einer Absenkung des Tunnelwiderstandes auf ein Zehntel. Einen viel größeren Einfluß hat die Form und Komposition der Spitze. Hier liegt die Schwankungsbreite der Abbildung für verschiedene Spitzen bei ca. $\pm 0.08 \text{ \AA}$ (Standardabweichung der Fitgeraden in Abbildung 5.2).

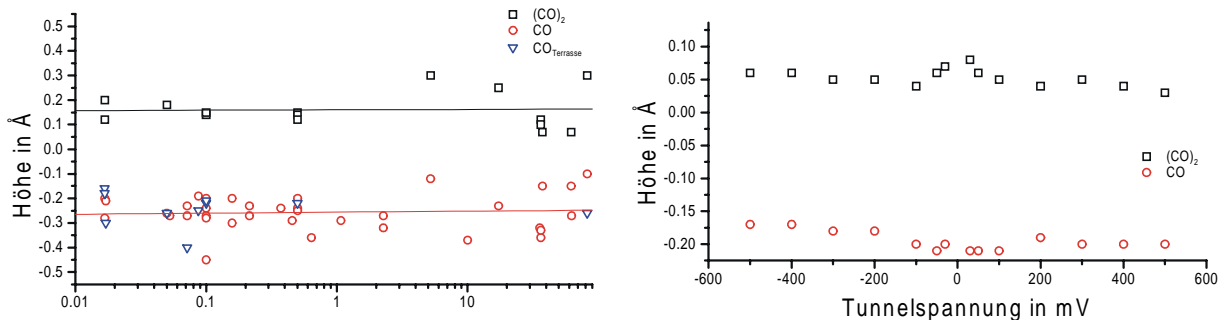


Abbildung 5.2 zeigt die gemessenen Höhen der verschiedenen CO-Konfigurationen in Abhängigkeit von den Tunnelbedingungen. Dazu wurden jeweils Linescans parallel zu den Kupferreihen durch die Minima/Maxima der CO-Moleküle/-Dimere gelegt und die

Höhendifferenz bestimmt. Der linke Graph zeigt die Abbildung von CO-Dimeren, CO (auf dem 'on top' Platz an der Stufenkante) und CO_{Terrasse} (auf dem 'on top' Platz auf der (111)-Terrasse) mit unterschiedlichen metallischen Spitzen. Die eingetragenen Linien stammen aus einer linearen Regression der Punkte. Die dazu ausgewerteten Abbildungen stammen aus einem Zeitraum von sechs Monaten. Der rechte Graph zeigt die Abbildung mit ein und der selben Spitze bei unterschiedlichen Tunnelspannungen und einem konstanten Strom von 0.1nA.

Auch die Komposition der Spitze hat einen entscheidenden Einfluß auf die Abbildung. Transferiert man z.B. ein CO-Molekül an die Spitze und bildet die Oberfläche damit erneut ab, so ergibt sich ein ganz anderes Bild. Die Dimere werden nun mit einer Höhe von 0.5...0.7Å abgebildet, einzelne CO an der Stufenkante erscheinen jetzt als Hügel mit 0.2...0.3Å Höhe. Die Abbildung der CO-Moleküle auf der (111)-Terrasse ist nicht immer gleich, sie können als Erhebung mit bis zu 0.1Å Höhe oder als Loch mit 0.2Å Tiefe (siehe Abbildung 5.4 a) und b)) abgebildet werden. Die genaue Position des CO-Moleküls an der Spitze spielt dabei eine entscheidende Rolle. Da die auf der (111)-Terrasse adsorbierten CO-Moleküle am weitesten von der Spitze entfernt sind, macht sich der Spitzenunterschied bei ihrer Abbildung am stärksten bemerkbar.

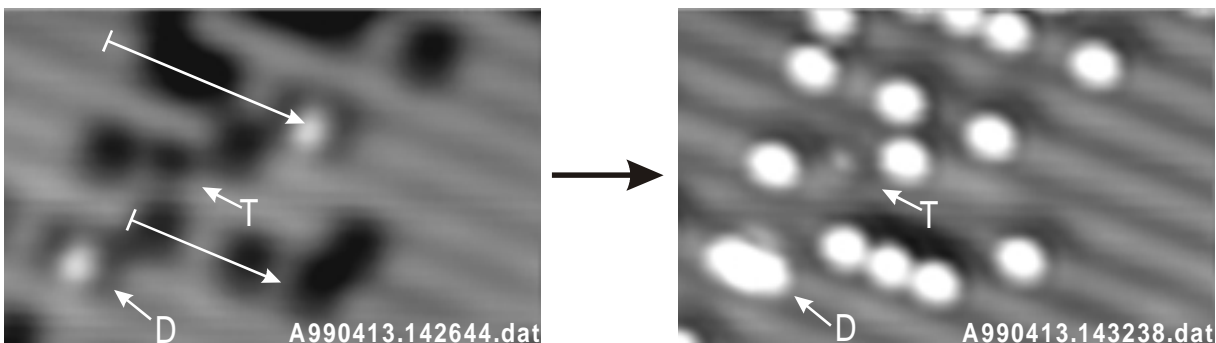


Abbildung 5.3 zeigt den selben Ausschnitt eines STM-Bildes links mit einer metallischen Spitze und rechts mit einer CO-Spitze. Die weißen Linien links kennzeichnen Manipulationsversuche bei denen versucht wurde, CO-Ketten zu komprimieren. Dabei wurde zufällig ein CO der oberen Kette an die Spitze transferiert. Der CO-Dimer ist mit D und das CO-Molekül auf der (111)-Terrasse mit T gekennzeichnet.

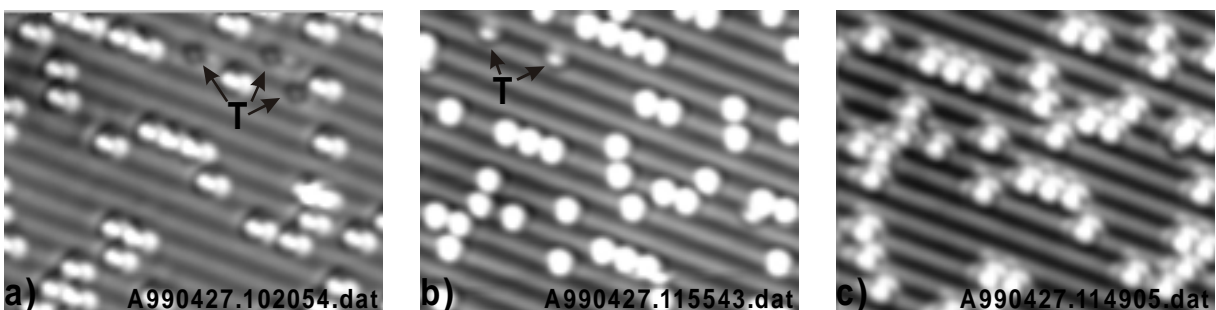


Abbildung 5.4 zeigt jeweils ein STM-Bild mit verschiedenen CO-Spitzen (a-c). Je nachdem, wo das CO an der Spitze gebunden wurde, erscheinen die auf der Cu(211) gebundenen CO doppelt in [0 1-1]- (Bild a)) oder in [-1 1 1]-Richtung (Bild c)). In Bild b) werden die CO wieder symmetrisch abgebildet. Zwischen den Aufnahmen wurden Manipulationsversuche durchgeführt, die zur beobachteten Veränderung der Spitze führten. Auch der Bildausschnitt wird mit der Position des CO-Moleküls an der Spitze verschoben. Mit T sind wieder CO auf der (111)-Terrasse gekennzeichnet.

Bisherige theoretische Rechnungen von Sautet et al. [BoS98] für CO/Pt(111) erklären die Abbildung von CO mit einer metallischen Spitze als ein Loch mit einer kleinen Erhebung in der Mitte (*Sombrero-Shape*). Dabei wird das Loch durch die Absenkung der Elektronendichte des Substrats durch die Bindung zum CO hervorgerufen. Zusätzliche Tunnelkanäle durch die CO-Substrat-Bindung führen zur Erhebung in der Mitte. Wir beobachten eine grundsätzlich ähnliche Abbildung des CO auf Cu(211), die Höhe der Erhebung in der Mitte des Moleküls hängt jedoch stark von der Spitzenform ab. Eine Erklärung für die Abbildung der CO-Dimere konnte bisher noch nicht gefunden werden. Die Erhöhung der LDOS zwischen den beiden CO könnte durch eine zusätzliche Bindung zwischen beiden CO, die durch die Bindung zum Substrat induziert wird, hervorgerufen werden.

5.2 Anwendung der lateralen Manipulation zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes von CO

Bindungsplätze von Adsorbaten werden häufig mit spektroskopischen Methoden (XPS³ [SRB98], IRAS⁴ [TSH99], NEXAFS⁵ [LGC99], HREELS⁶ [BPW99]) mit Hilfe von charakteristischen '*fingerprints*' des Moleküls oder Beugung (LEED⁷ [KPT95], HAS⁸ [BGW96], PED⁹ [HSW98]) bestimmt. Diese Messungen mit CO haben gezeigt, daß es auf Kupfer zuerst '*on top*' und bei steigender Bedeckung auch in Brückenplätzen adsorbiert.

Auf Grund der spektroskopischen Messungen ist bekannt, daß CO auf Kupferoberflächen aufrecht stehend adsorbiert und dabei mit dem Kohlenstoffatom zum Substrat bindet. Abhängig von der Struktur und dem Bedeckungsgrad der Oberfläche wurden auch kleine Neigungswinkel des CO-Moleküls zur Oberflächennormalen ermittelt.

CO-Moleküle werden auf der Cu(211) mit dem STM und einer metallischen Spitze als Loch mit einer scheinbaren Tiefe von ca. 0.2Å abgebildet. Mit einem CO-Molekül am Spitzenapex kommt es zur Kontrastumkehr und das Molekül erscheint es als Erhebung von

³ XPS: **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy

⁴ IRAS: **I**nfrared **R**eflection **A**dsorption **S**pectroscopy

⁵ NEXAFS: **N**ear **E**dge **X**-ray **A**dsorption **F**ine **S**tructure

⁶ HREELS: **H**igh-**R**esolution **E**lectron **E**nergie-**L**oss **S**pectroscopy

⁷ LEED: **L**ow **E**nergie **E**lectron **D**iffraction

⁸ HAS: **H**elium**A**tom **S**cattering

⁹ PED: **P**hoto**E**lectron **D**iffraction

0.2Å. Dieses Phänomen kann verwendet werden, um im STM ähnlich abgebildete Moleküle von CO zu unterscheiden [BMR97b].

Das STM bietet den großen Vorteil, daß prinzipiell für jedes einzelne Adsorbat Adsorptionsplatz und Bindungslängen auf pm-Skala direkt vermessen werden können. Dazu ist es aber nötig, entweder die Substratome direkt abzubilden, oder andere Referenzpunkte für die Positionsbestimmung zu schaffen.

Auf dicht gepackten Metalloberflächen ist es auf Grund der geringen Korrugation (i.a. einige Tausendstel Å) der Elektronendichte des Metalls i.a. nicht möglich, gleichzeitig unter denselben Tunnelbedingungen die einzelnen Atome der Oberfläche sowie das Adsorbat im STM abzubilden. Um das in den STM-Bildern vorhandene Rauschen zu unterdrücken, werden auch Fourierfilter eingesetzt [DRB98], die es manchmal erlauben, das Substratgitter sichtbar zu machen. Ein weiteres Problem bei dieser Methode stellt die Interpretation der Abbildung des Substrates dar. Wie in [Bie95] gezeigt, kann es selbst auf Metallen zur Kontrastumkehr kommen. Dabei werden nicht die Substratome des Metalls sondern die Positionen zwischen den Atomen als Erhebungen abgebildet. Daher sind bei Adsorptionsplatzbestimmungen dieser Art immer gleichzeitige theoretische Rechnungen zur Interpretation der STM-Bilder nötig.

Um das Problem der geringen Korrugation auf dicht gepackten Metalloberflächen zu umgehen, gibt es die Möglichkeit, unterschiedliche Tunnelparameter zur Abbildung der Oberfläche und des Adsorbates zu benutzen. So kann man z.B. mit sehr geringem Tunnelwiderstand ($<100\text{k}\Omega$) die Korrugation der Oberfläche abbilden und im selben Bild mit hohem Tunnelwiderstand ($>10\text{M}\Omega$) das Adsorbat [DRB98]. Dabei muß eine Veränderung der Spitze bei niedrigem Tunnelwiderstand ausgeschlossen werden. Das Problem der möglichen Kontrastumkehr besteht jedoch weiterhin.

Eine grundsätzlich andere Möglichkeit der Platzbestimmung bietet die zusätzliche Adsorption einer Spezies mit bekannter Adsorptionsgeometrie und der anschließende Vergleich mit dem unbekanntem Adsorbat. Das setzt voraus, daß auf dieser Oberfläche schon Messungen mit anderen Adsorbaten durchgeführt wurden, deren Bindungsplatz daher genau bekannt ist. Diese Möglichkeit bietet uns einen allgemeinen Ansatz zur Bestimmung des Bindungsplatzes von Adsorbaten: Einzelne Substratome können als Referenzpunkte für die Positionsbestimmung genutzt werden. Dazu müssen diese entweder zusätzlich aufgedampft oder aus der Oberfläche herausgelöst werden. Diese Möglichkeit wird hier am Beispiel der Cu(211) demonstriert.

Zusätzliche Kupferatome werden auf der Cu(211)-Oberfläche in den fünffach koordinierten Lochplätzen an den intrinsischen Stufenkanten gebunden. Mit Hilfe der lateralen Manipulation gelang es, Cu-Substratome aus Kinkplätzen zu lösen und so durch direkten Vergleich den Bindungsplatz aller CO-Moleküle bei geringen Bedeckungen als 'on top' auf den Cu-Atomen der (100)-Stufen zu bestimmen [MZR96b]. Die Details dieses Vorgangs sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Diese Methode erfordert eine besonders stabile Spitze, denn die Cu-Atome an den Kinkplätzen sind sehr stark gebunden, sie haben 6 nächste Nachbarn. Da das letzte Spitzenatom aber nun stärker gebunden sein muß als die Kinkatome der Cu(211), sind einige Manipulationsversuche, die meist eine Veränderung der Spitze zur Folge haben, notwendig, um eine solche Konfiguration zu erreichen. Mit dieser 'neuen' Spitze können diese Manipulationen des Kupfersubstrats dann jedoch zuverlässig durchgeführt werden.

Diese Technik ist auf allen Oberflächen, die eine Manipulation von Substratomen zulassen, anwendbar und stellt eine neuartige Methode dar, mit dem STM Adsorptionsplätze zu bestimmen.

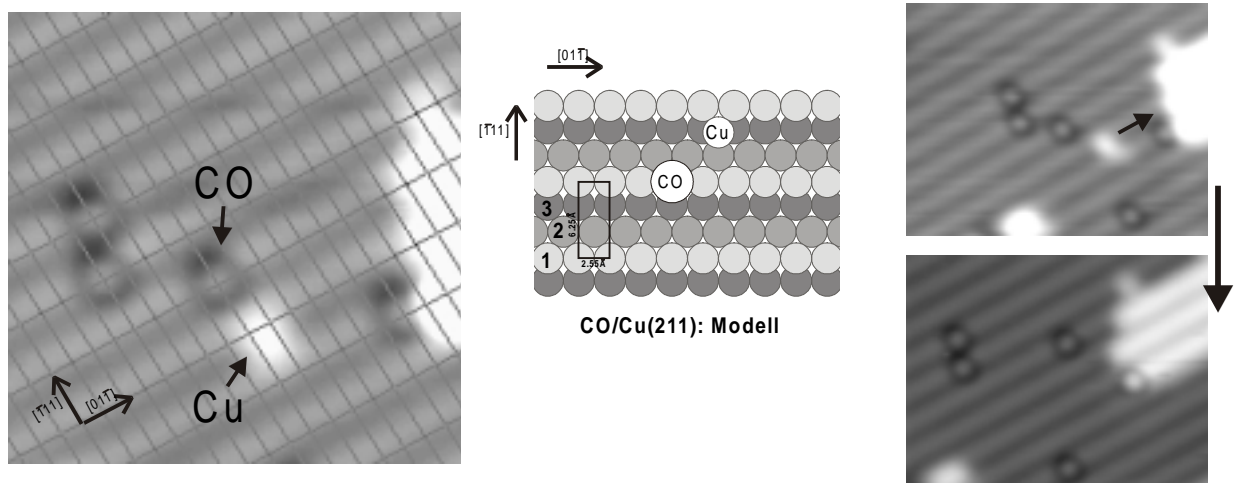


Abbildung 5.5 zeigt die Adsorptionsplatzbestimmung von CO auf Cu(211) mit Hilfe von aus Kinkplätzen herausgelösten Cu-Atomen und dem Substratgitter. Alle CO-Moleküle im linken Bild liegen auf den Schnittpunkten des Gitters mit der Masche der Cu(211), das Cu-Atom genau zwischen zwei Gitterpunkten. Da das Cu-Atom den am höchsten koordinierten Platz bevorzugt, führt das zum oberen Modell d. h. CO bindet 'on top' auf Cu-Atomen der Stufenkante. In den Bildern rechts wurde das Cu-Atom zurück an den Kinkplatz geschoben, um zu zeigen, daß es sich tatsächlich um ein Substratatom handelt.

Bisherige Messungen bei 30-40K zeigten alle CO-Moleküle in der beschriebenen 'on top' Position. Abbildung 5.7 zeigt bei 12K weitere CO-Moleküle, die jedoch nicht auf den Stufenkanten sondern unmittelbar davor adsorbieren (in Abbildung 5.6 mit T gekennzeichnet). Die Registrierung mit dem Cu-Gitter zeigt diese Moleküle 'on top' auf Cu-Atomen der (111)-Terrasse.

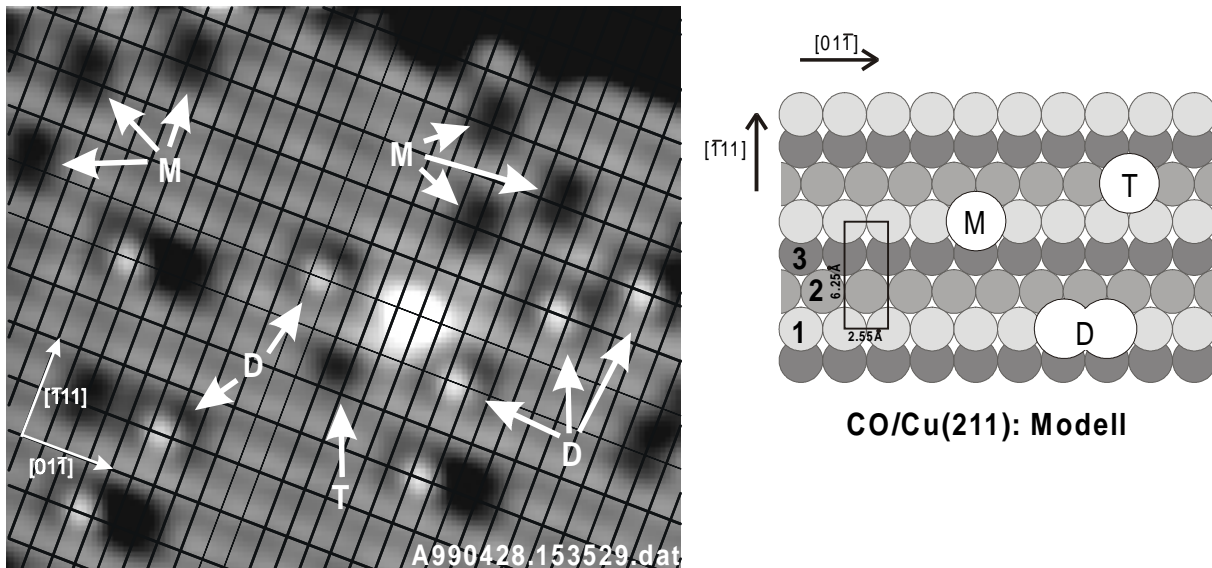


Abbildung 5.6 zeigt die Registrierung von CO auf Cu(211). Alle einzelnen CO-Moleküle (M) befinden sich in 'on top' Plätzen auf den Stufenkanten und liegen in Schnittpunkten des Cu(211)-Gitters. Das Zentrum der CO-Dimere (D) liegt genau zwischen zwei Schnittpunkten des Cu(211)-Gitters auf der Stufenkante. Das mit T gekennzeichnete CO-Molekül befindet sich auf der (111)-Terrasse des Cu ebenfalls in 'on top' Position. Im nebenstehenden Modell sind nochmals die einzelnen Adsorptionsplätze und eine Cu(211)-Gittermasche eingezeichnet.

Untersuchen wir zuerst die CO-Moleküle auf der (111)-Terrasse. Der durch die obenstehende Gitterregistrierung bestimmte Bindungsplatz wird durch die Tatsache erhärtet, daß es möglich ist, CO unmittelbar an diesen CO-Molekülen vorbei zu schieben, ohne deren Bindungsplatz zu verändern (in Abbildung 5.7). Um zu beweisen, daß es sich tatsächlich um CO und nicht um ein anderes Adsorbat handelt, kann man das auf der Terrasse adsorbierte CO an die Stufenkante schieben, wo es sofort das Aussehen aller übrigen CO-Moleküle annimmt. In umgekehrter Richtung verläuft der Manipulationsprozeß nur in äußerst wenigen Fällen erfolgreich. Hier ist eine starke Abhängigkeit von der Spitze zu erkennen.

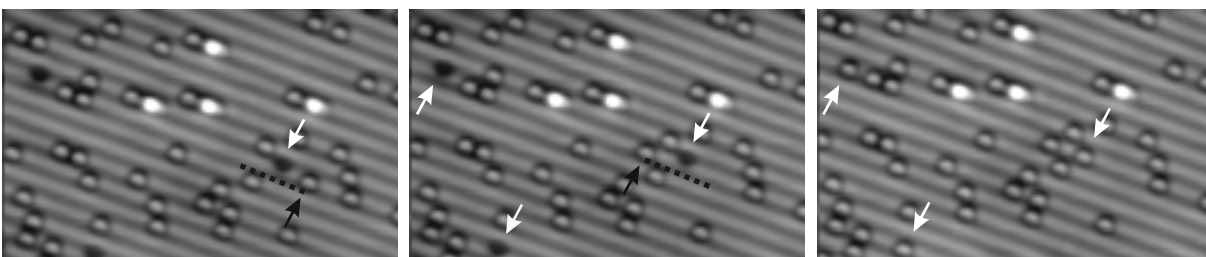


Abbildung 5.7 zeigt CO-Moleküle auf der (111)-Terrasse (weiße Pfeile). In den ersten beiden Bildern wird ein an der Stufenkante adsorbiertes CO-Molekül (schwarzer Pfeil) an einem CO-Molekül, das sich auf der (111)-Terrasse befindet, vorbei bewegt (gestrichelte Linie). Anschließend wurden alle sich auf Terrassenplätzen befindenden CO-Moleküle ein kleines Stück verschoben. Durch die Manipulation erhalten sie offenbar genügend Aktivierungsenergie, um auf die energetisch günstigeren Plätze an der Stufenkante zu gelangen (Bild rechts). Dort haben sie wieder die selben Eigenschaften wie alle anderen CO-Moleküle, was ihre Identität beweist. Die vier Erhebungen in allen Bildern sind CO-Dimere, die im folgenden beschrieben werden. Die Sequenz wurde mit einer Spitze aufgenommen, die

einen besonders hohen Kontrast zwischen CO an den Stufenkanten und CO auf Terrassenplätzen zeigt. Andere Spitzen liefen qualitativ gleiche Ergebnisse.

Der minimale Abstand zweier CO-Moleküle auf Cu-Oberflächen konnte bei vorangegangenen Messungen [MNR95] bei 30-40K als der doppelte nächste Nachbarabstand des Cu identifiziert werden.

Mit steigender Bedeckung werden immer mehr 'on top' Plätze besetzt, so daß bei 0.5ML eine vollständige 2x1 CO-Überstruktur auf Cu(211) beobachtet wird. Weitere Überstrukturphasen bei 30-80K sind eine 3x1 bei 0.66ML und eine 4x1 Überstruktur bei 0.75ML CO. Der Aufbau dieser Strukturen war jedoch nicht vollständig aufgeklärt.

Bisher wurde angenommen, daß der minimale Abstand von zwei CO-Molekülen auf Cu(211) bei geringer Bedeckung immer dem doppelten Cu-Abstand entspricht. Die CO-Moleküle erscheinen dabei, wie schon beschrieben, mit einer Metallspitze abgebildet, als Loch.

Messungen bei 12K zeigten jedoch vereinzelt auch Adsorbate, die als Erhebungen abgebildet werden. Diese konnten mittels lateraler Manipulation (siehe Abbildung 5.8) als zwei CO-Moleküle, die sich nur einen Cu-Abstand entfernt befinden, identifiziert werden. (Nachfolgend wird diese Konfiguration Dimer genannt.) Dazu wurden gezielt zwei voneinander separierte CO-Moleküle zu einem Dimer zusammengeschoben und anschließend wieder getrennt. Ein Gitter mit der Maschenweite von Cu(211) (Abbildung 5.6) zeigt, daß die einzelnen CO-Moleküle symmetrisch um einen Brückenplatz der Cu-Stufenkante angeordnet sind.

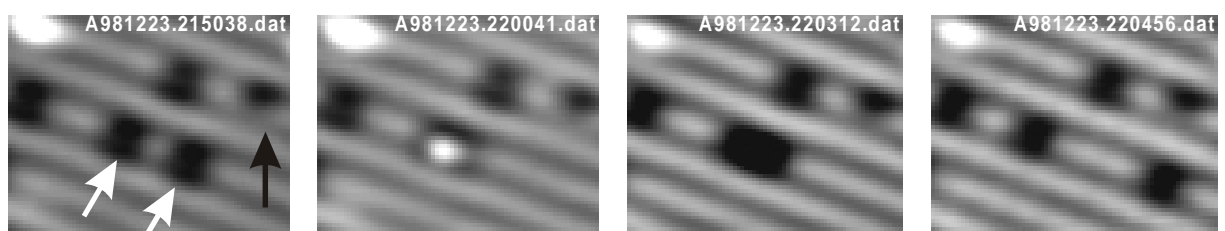


Abbildung 5.8 zeigt den Aufbau und die anschließende Zerstörung eines CO-Dimers aus zwei einzelnen CO-Molekülen (mit weißen Pfeilen gekennzeichnet). Am rechten Bildrand ist ein CO-Molekül auf der (111)-Terrasse (schwarzer Pfeil) zu sehen. Alle Bilder wurden mit einer Metallspitze aufgenommen.

Auch Briner et al. [BDB97] fanden bei Messungen auf Cu(110) Maxima der lokalen Elektronenzustandsdichte zwischen den Molekülen von CO-Dimeren und -Ketten. Diese befinden sich auf der Cu(110)-Oberfläche jedoch zwischen den dicht gepackten Cu-Reihen. Bei Messungen auf Cu(311) jedoch konnten wir weder auf noch zwischen den dicht gepackten Cu-Reihen Maxima zwischen CO-Molekülen finden, obwohl die Abstände von 'on

top' Plätzen benachbarter Reihen durchaus vergleichbar sind: 3.6\AA bei Cu(110) und 4.2\AA bei Cu(311).

Werden drei CO-Moleküle, die jeweils zwei Cu-Abstände voneinander entfernt sind, zusammengeschoben, so wird diese Kette um einen Cu-Abstand komprimiert. Es entsteht eine unsymmetrische Konfiguration aus einem CO-Dimer (wieder als Erhebung zu erkennen) und einem benachbarten CO-Molekül. Dabei kann das einzelne CO-Molekül sowohl links als auch rechts vom Dimer liegen, es kann seine Position sogar während des Scannens wechseln.

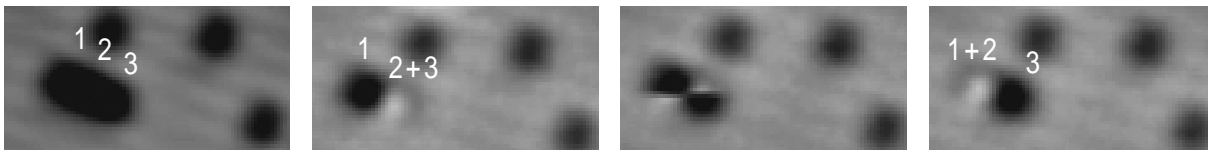


Abbildung 5.9 zeigt drei CO-Moleküle, die links noch jeweils zwei Cu-Abstände voneinander entfernt sind und anschließend mittels lateraler Manipulation zu einem Dimer (2+3) und einem einzelnen CO (1) komprimiert wurden. Im dritten Bild springt das mittlere CO-Molekül (2), durch den Tunnelstrom angeregt, einen Platz weiter, so daß jetzt ein neuer Dimer (1+2) mit dem CO-Molekül (3) an der anderen Seite entsteht.

Symmetriebetrachtungen lassen uns nun zu dem Schluß kommen, daß die beiden CO-Moleküle eines Dimers auf benachbarten '*on top*' Plätzen der Stufenkanten der Cu(211) angelagert sind. Auf Grund des geringen Abstandes zweier Kupferatome (2.55\AA) scheint ein Verkippen der beiden CO-Moleküle voneinander weg als möglich. Zum Vergleich: Der minimale Abstand von CO-Molekülen in der Gasphase beträgt 3.4\AA [BuF85].

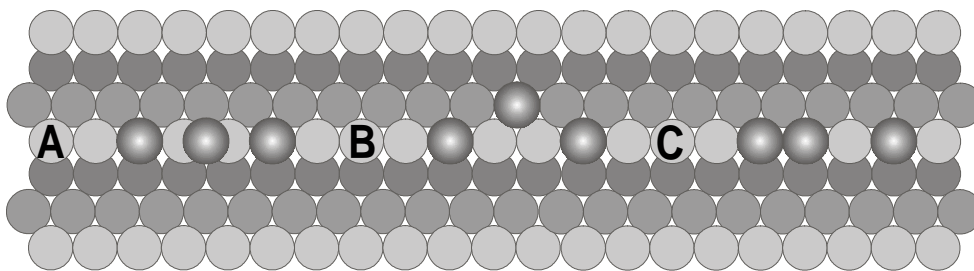


Abbildung 5.10 zeigt die mögliche Anordnung von CO-Molekülen in einer 3x1-Phase auf Cu(211). An Hand von bisherigen Messungen bei 30-80K [MNR95] konnte zwischen A, B und C nicht unterschieden werden. Jede Anordnung liefert eine 3x1 Überstruktur bei 66%-iger Bedeckung. Durch die Manipulationsversuche mit drei CO-Molekülen in Abbildung 5.9 scheiden A und B nun aus. Nur C hat die richtige Symmetrie.

Mehrere CO-Dimere lassen sich mit lateraler Manipulation zu Ketten zusammenschieben (siehe Abbildung 5.11). Dabei bleibt zwischen den Dimeren immer ein Cu-Atom unbesetzt. Analog zur Manipulation von drei CO-Molekülen können unabhängig von ihrer initialen Position einzelne CO-Moleküle sowohl vor als auch hinter der Kette aus Dimeren liegen bleiben. Ein CO-Dimer stellt also eine Einheitszelle der 3x1-Überstruktur von CO auf Cu(211) dar.

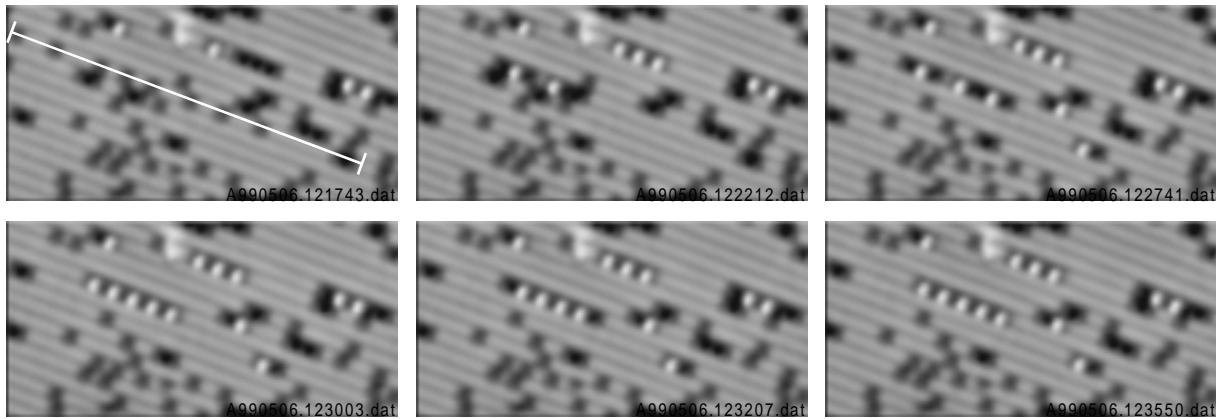


Abbildung 5.11 zeigt die Formierung von Ketten aus bis zu fünf CO-Dimeren. Dazu wurden die zehn CO-Moleküle, die auf der weißen Linie im ersten Bild liegen, verwendet. Auch hier ist zu erkennen, daß die Dimere keine starre Einheit bilden, sie werden nach jedem Manipulationszug neu formiert.

Die so gebildete Struktur läßt sich auch senkrecht zu den dicht gepackten Reihen der Cu(211) fortsetzen. Das Ergebnis ist eine 3x1-Überstruktur (siehe Abbildung 5.12) durch das CO mit der in Abbildung 5.13 beschriebenen Einheitszelle. Mit Hilfe der lateralen Manipulation läßt sich die Stabilität dieser 3x1-Überstruktur demonstrieren. Im Innern der Struktur behalten die CO-Dimerreihen ihre eine feste Phase zueinander, es werden wie bei einem 'Newtonschen Pendel' CO-Moleküle von der einen zur andern Seite 'durchgedrückt'. Nur am Rand der aufgebauten Struktur kann die Phase der Reihen zueinander geändert werden.

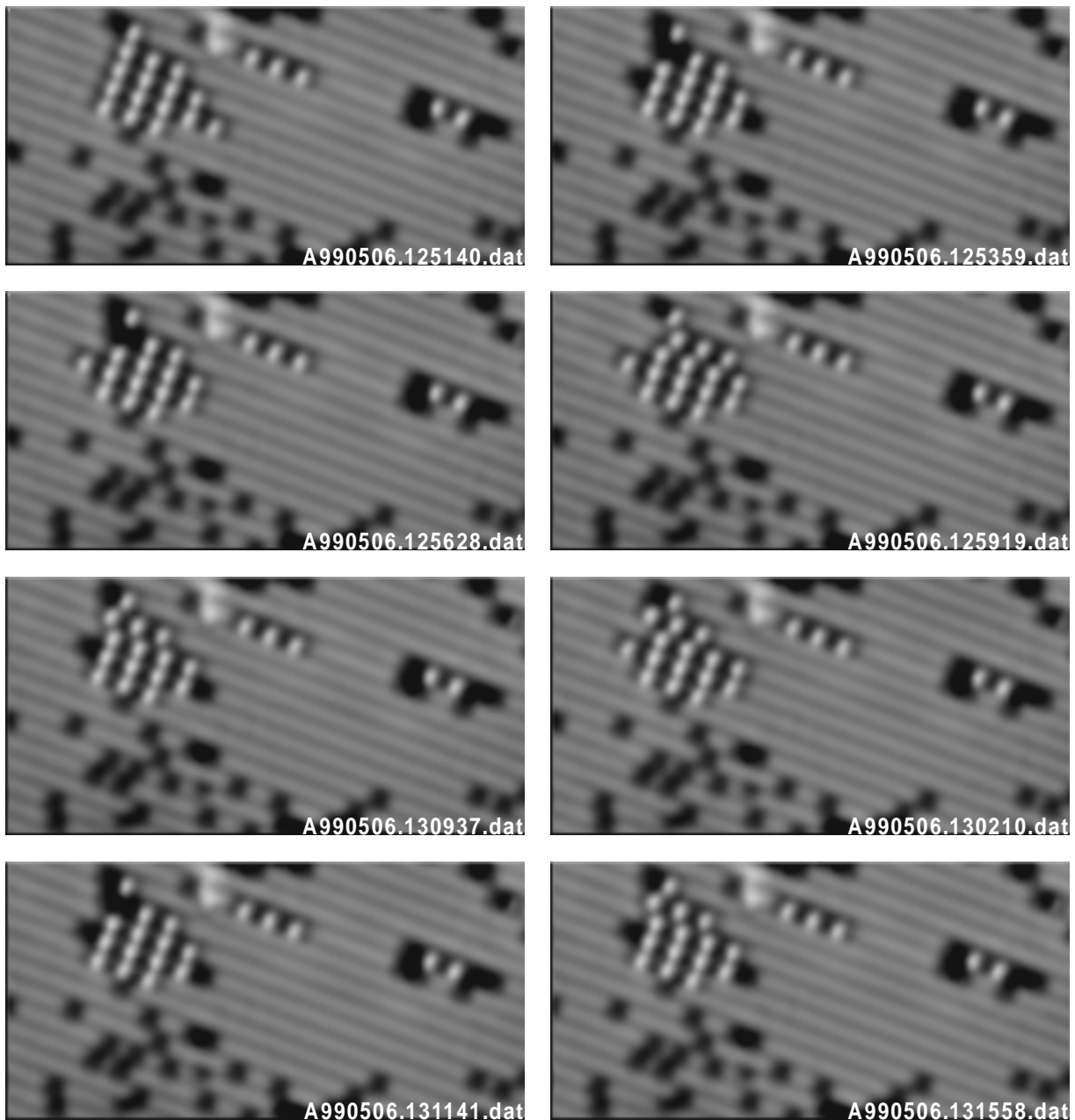


Abbildung 5.12 zeigt den Aufbau einer 3x1 Überstruktur von CO auf Cu(211). Dazu wurden 32 CO-Moleküle verwendet. Mit lateraler Manipulation wurde die Stabilität dieser Phase nachgewiesen. Im Inneren der Struktur ist die Lage der CO-Moleküle fest zueinander, am Rand kann sie geändert werden. Eine 'Domänengrenze' wurde erzeugt.

Mit Hilfe dieser Manipulationsexperimente konnten die Bindungsplätze in der 3x1-Überstruktur des CO auf Cu(211) aufgeklärt werden. Alle CO-Moleküle behalten also den bevorzugten 'on top' Platz an der Stufenkante. Auf Brückenplätzen gebundene CO-Moleküle wurden nicht beobachtet. Dies legt auch ein Modell für die 4x1-Überstruktur nahe, bei dem die drei CO-Moleküle in benachbarten 'on top' Plätzen adsorbieren. Leider scheiterten fast alle bisherigen Versuche, Ketten mit CO-Dimeren weiter zu komprimieren, so daß ein Nachweis nicht möglich war. Lediglich einmal gelang die Komprimierung einer Dimerkette

um einen weiteren Kupferabstand. Bei weiteren Versuchen wurden lediglich CO-Moleküle aus den Dimerketten heraus auf benachbarte Kupferreihen gedrückt.

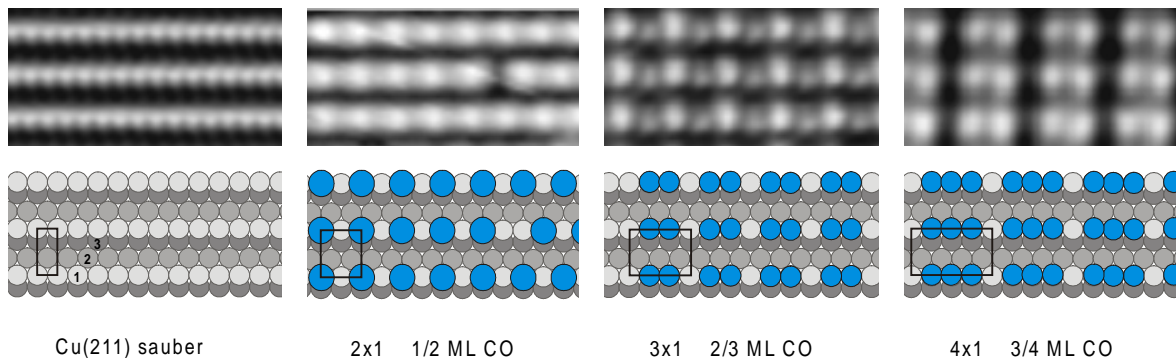


Abbildung 5.13 zeigt STM-Abbildungen aus [MNR95] der reinen und von mit CO bedeckten Cu(211) Oberflächen sowie die sich aus unseren neuen Messungen ergebenden veränderten Kugelmodelle der stabilen Überstrukturen bei tiefen Temperaturen (30-80K).

Durch die Laterale Manipulation gelang es so erstmals, den Aufbau einer Adsorbat-überstruktur mit Hilfe des STM zu klären.

5.3 Informationen aus dem Regelsignal bei der Manipulation von CO-Ketten

Bei den Experimenten mit CO wurde auch das Verhalten der einzelnen Moleküle bei der Manipulation mit der STM-Spitze untersucht. Die Versuche wurden alle im '*constant current mode*' durchgeführt. Während des Manipulationsvorganges werden die Spitzenhöhe $z(x,y)$ und der Tunnelstrom $I(x,y)$ aufgezeichnet. Einzelne CO und auch Ketten von CO-Molekülen werden im '*pushing mode*' vor der Spitze her bewegt [BMR97]. Die Spitze folgt der Kontur des CO, das als Loch abgebildet wird, und nähert sich dabei der Oberfläche. Je dichter die Spitze dabei an das CO kommt, desto größer wird die repulsive Kraft zwischen beiden. Schließlich springt das CO-Molekül aufgrund dieser Kraftwirkung auf den nächsten '*on top*' Platz auf der Stufenkante. Unter der Spitze befindet sich nun wieder das Cu-Substrat mit seiner höheren Elektronendichte und die Spitze wird von der Regelung zurückgezogen, um wieder den Sollwert des Stromes einzustellen.

In früheren Untersuchungen bei Temperaturen von ca. 30K [BMR97] gelang es den Autoren nicht, CO-Ketten dichter als die 2x1 Phase zu komprimieren. Am Ende des Manipulationszuges waren CO-Moleküle immer zwei Cu-Abstände voneinander entfernt. Die

Oszillationen in der Abstandskurve $z(x,y)$ wurden mit Sprüngen in metastabile *'bridge'* Plätze assoziiert. Nach unseren folgenden Experimenten können diese nun mit der Bildung von CO-Dimeren interpretiert werden. Diese sind erst unterhalb 30K stabil.

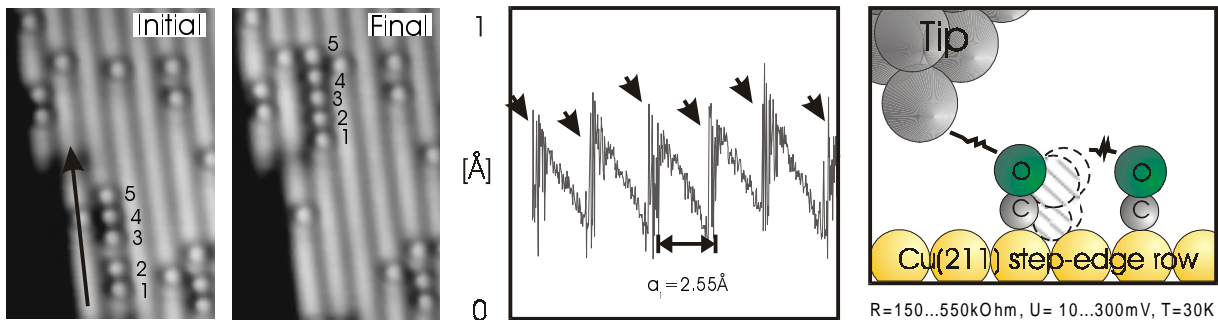


Abbildung 5.14 zeigt die Manipulation von CO-Ketten aus [BMR97] bei ca. 30K. Bei dieser Temperatur konnte keine Komprimierung der CO-Kette erreicht werden. Die Oszillationen (mit schwarzen Pfeilen markiert) in der $z(x,y)$ -Kurve indizieren die Bildung und nachfolgenden Zerfall der bei dieser Temperatur metastabilen CO-Dimere. Die vermuteten *'bridge'* Plätze werden nicht besetzt.

Um Ketten aus CO-Molekülen zu verschieben, wurde ein Tunnelwiderstand von 100kOhm bis 1MOhm verwendet. Ähnliche Werte sind auch zur Manipulation einzelner CO-Moleküle nötig. Da eine Verlängerung der Kette also keine zusätzliche Kraft durch die Spitze erfordert, liegt es nahe, daß das Verschieben einer CO-Molekülkette sequentiell, also Molekül für Molekül vollzogen wird. Dies wird im folgenden genauer untersucht.

Aus den während der Manipulationszüge gewonnenen Regelkurven können noch weitere Informationen über die Manipulationsvorgänge gewonnen werden.

Werden zwei CO-Moleküle lateral manipuliert, so ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Manipulation von einzelnen CO. Wieder wird das unmittelbar vor der Spitze befindliche CO-Molekül vor der Spitze hergeschoben (in der nächsten Abbildung mit A markiert). Trifft es jedoch am nächsten *'on top'* Platz auf ein weiteres CO, so bilden beide zusammen den beschriebenen Dimer, der als Erhebung abgebildet wird. Die Spitze wird von der Regelung zurückgezogen und schiebt nun den Dimer vor sich her (mit B markiert). Wenn das CO, das sich weiter von der Spitze weg befindet, zu weit vom favorisierten *'on top'* Platz weg gedrückt wird, so zerfällt der Dimer und es liegt wieder die Ausgangssituation mit zwei CO-Molekülen vor (mit C markiert). Es hängt also vom Endpunkt des Manipulationszyklus ab, ob die beiden CO-Moleküle direkt nebeneinander als Dimer oder mit einem freien *'on top'* Platz zwischen beiden zu liegen kommen. Im Bild nach der Manipulation sieht man in Übereinstimmung mit der $z(x,y)$ -Kurve einen Dimer am Endpunkt des Manipulationszuges.

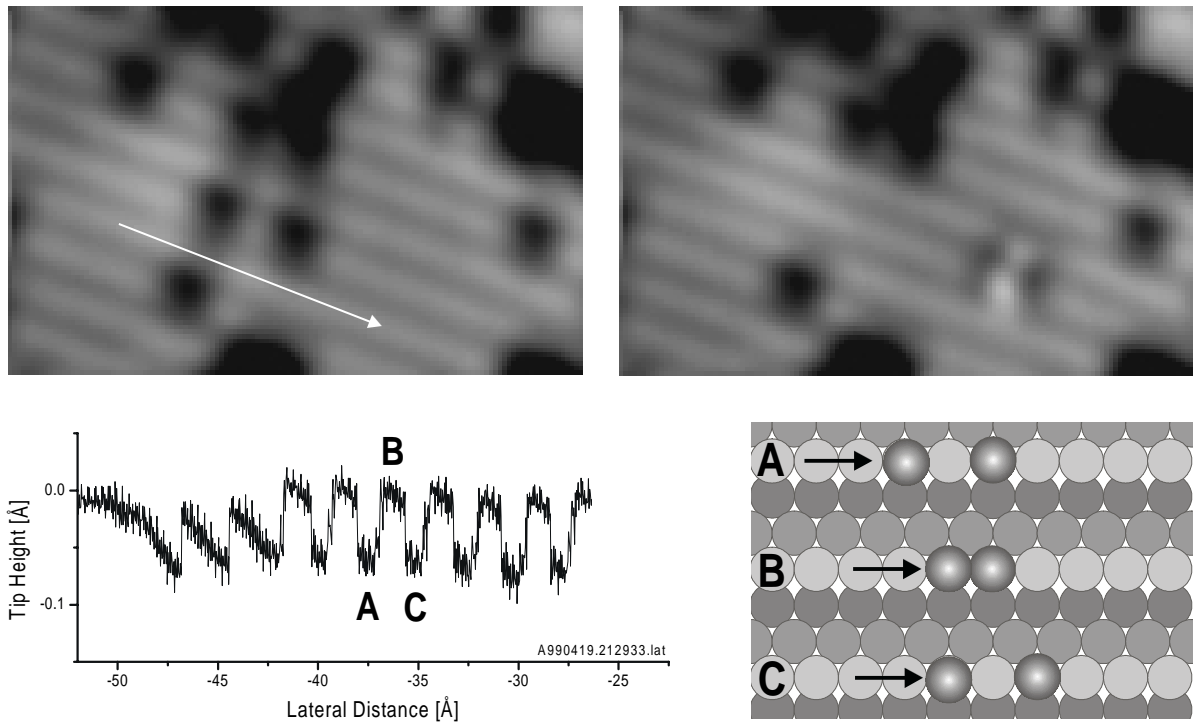


Abbildung 5.15 zeigt einen Manipulationszug, der zwei einzelne CO-Moleküle zu einem Dimer verbindet. Der Zustand mit dem Dimer unter der Spitze ist mit B markiert, der mit zwei einzelnen CO-Molekülen durch A und C.

Werden drei CO-Moleküle, die auf einer Stufenkante angelagert sind, gemeinsam durch die Spitze verschoben (Abbildung 5.16), so bilden zwei CO davon einen Dimer. Das dritte CO-Molekül befindet sich entweder davor oder dahinter. Analog zum Verschieben von zwei CO befindet sich unter der Spitze ein CO (mit A/C markiert) bzw. der CO-Dimer (mit B markiert). Drei CO unmittelbar hintereinander sind nicht stabil genug und zerfallen sofort in Dimer und Monomer.

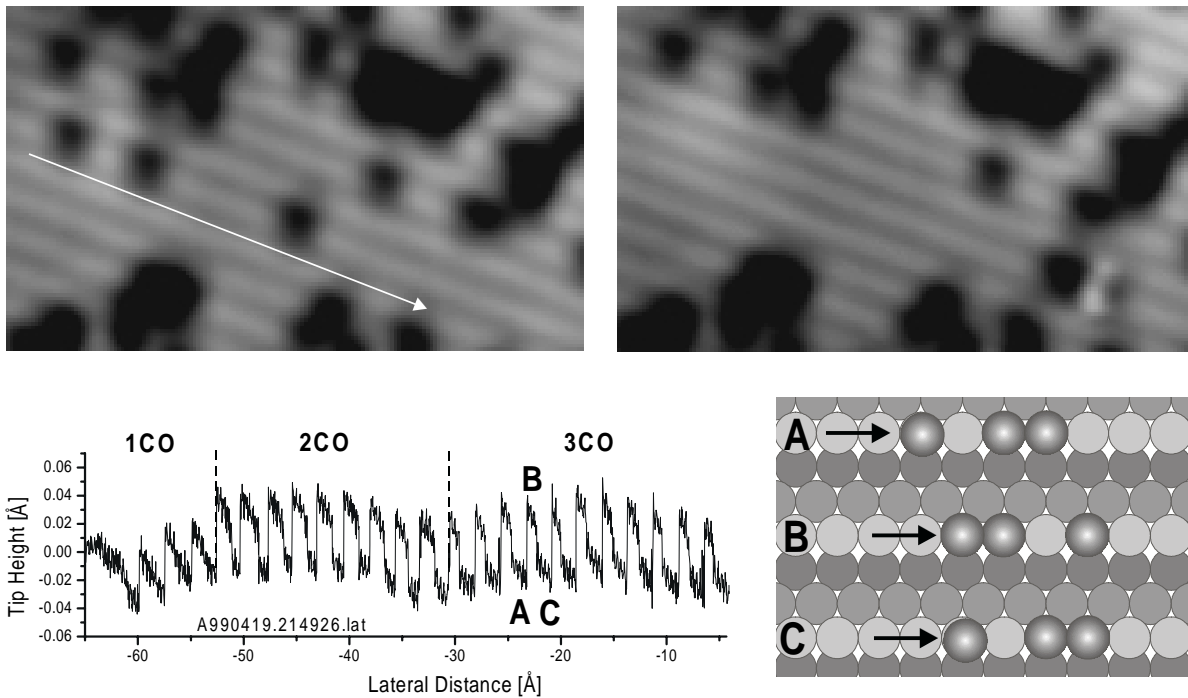


Abbildung 5.16 zeigt einen Manipulationszug mit drei CO-Molekülen. Erst wird ein einzelnes CO-Molekül, dann ein Dimer und schließlich werden drei CO-Moleküle vor der Spitze hergeschoben. Die Zeit, in der sich der Dimer unter der Spitze befindet, ist kürzer als die Zeit mit dem einzelnen CO-Molekül darunter. Die $z(x,y)$ -Kurve zeigt am Ende ein einzelnes CO unter der Spitze. Das ist konform mit dem STM-Bild nach dem Manipulationszug.

Beim Verschieben von vier CO-Molekülen (Abbildung 5.17) fällt ein signifikant anderer Verlauf der $z(x,y)$ Kurve auf. Dabei kann die Erhöhung A direkt dem Dimer unter der Spitze zugeschrieben werden. Bei weiterer Komprimierung werden die Dimere instabil, was zu Oszillationen in $z(x,y)$ führt. Während des Manipulationszuges (mit B markiert) ist die Spitze jedoch ständig dichter an der Oberfläche (verglichen mit der Spitzenhöhe über der reinen Kupferoberfläche beim Sollstrom). Hier muß sich also ein einzelnes CO unter der Spitze befinden. Da nach dem Manipulationszug wieder zwei benachbarte Dimere vorhanden sind, scheint das mit B markierte Modell für die Manipulation plausibel zu sein. Hier zerfällt der Trimer unmittelbar nach der Manipulation. Durch den Einfluß der Spitze zerfällt er zur Spitze hin und der zweite Dimer bildet sich wieder neu. Auch bei anderen Experimenten (vertikale Manipulation von Dimeren und Monomeren) wurde ein Spitzeneinfluß in dieselbe Richtung festgestellt.

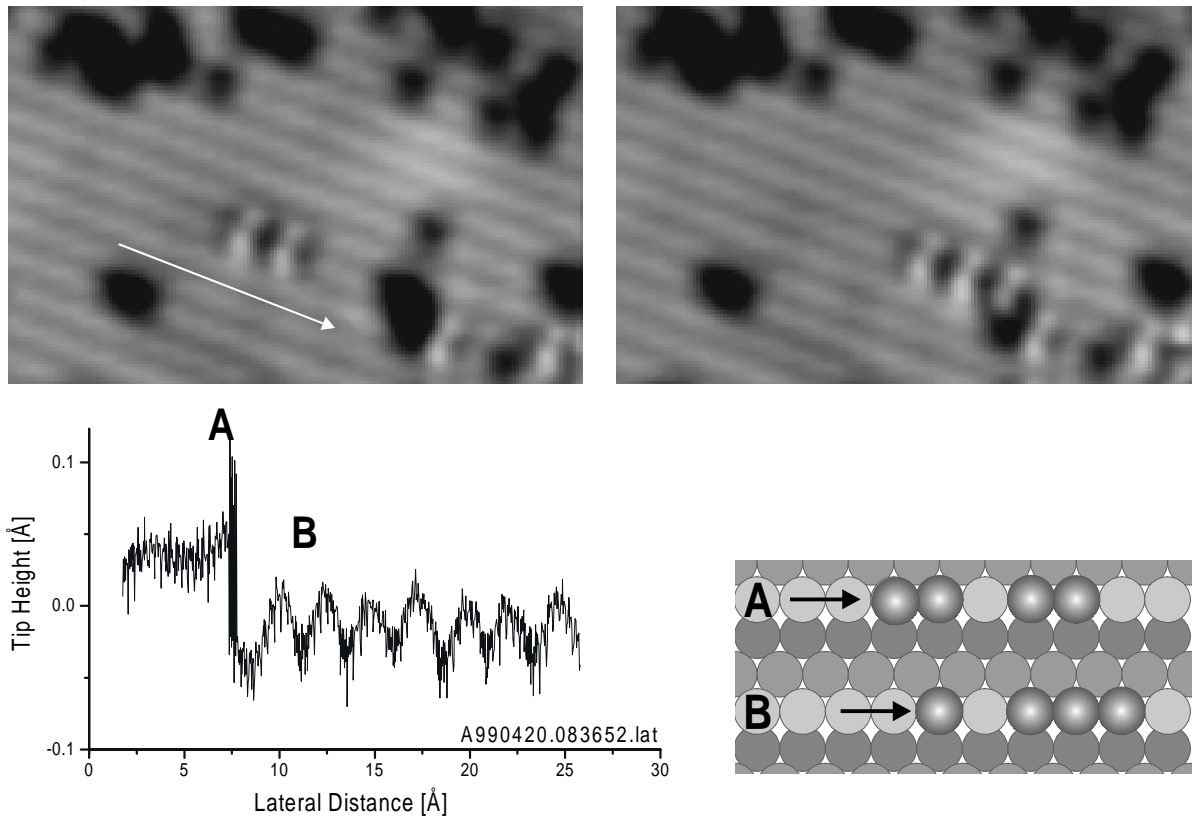


Abbildung 5.17 zeigt einen Manipulationszug mit vier CO-Molekülen. Da die Spitze während des mit B gekennzeichneten Abschnitts immer dichter an der Oberfläche ist, als am sauberen Kupfersubstrat, muß sich während der Manipulation immer ein einzelnes CO-Molekül unter der Spitze befinden, das die Elektronenzustandsdichte im Vergleich zur Cu(211) absenkt. Aber auch nach dem Manipulationszug sind wieder zwei Dimere zu sehen, deshalb bleibt für die anderen Moleküle nur die Formation eines Trimers während der Manipulation. Sonst wären auch die finalen Formationen a) CO (CO)₂ CO und b) CO CO (CO)₂ möglich, von denen a) auch beobachtet wurde, b) jedoch nicht. Würden ein Dimer und ein Monomer vor dem Molekül unter der Spitze hergeschoben werden, so müßte in der Abstandskurve auch die Bildung eines Dimers unter der Spitze beobachtet werden.

Alle gezeigten Regelkurven wurden mit der selben Spitze ausgenommen und sind reproduzierbar. Mit anderen Spitzen muß immer zuerst die Stabilität der Regelkurven überprüft werden. Da diese Stabilität für mit der Länge der Kurven abnimmt, wurden größere Kettenlängen nicht mehr untersucht.

5.4 CO-Dimere

Mit Hilfe der lateralen Manipulation (siehe auch 5.3) ist es möglich, zwei einzelne Moleküle auf benachbarte 'on top' Plätze an der Stufenkante zu schieben. Sie bilden dann einen Dimer. Daß diese Konfiguration von Molekülen im Gegensatz zu einzelnen CO als Erhebung abgebildet wird, weist auf eine signifikante Änderung der elektronischen Zustände

im Molekül und/oder des Substrats hin. Die Abbildung der Dimere ist von der Polarität und vom Betrag der Tunnelspannung sowie des Stromes unabhängig. Das deutet darauf hin, daß die Erhöhung der LDOS in der Mitte des Dimers vom Substrat hervorgerufen wird. Molekülzustände sollten eher lokalisiert bei bestimmten Energien in Erscheinung treten. Theoretische Rechnungen zur Interpretation der STM-Bilder erwiesen sich schon für das einfachere System CO/Cu(211) als sehr schwierig. Rechnungen für CO-Dimere wurden noch nicht durchgeführt.¹⁰

Bildet man CO-Dimere mit unterschiedlichen Tunnelparametern ab, so stellt man fest, daß zu hohe Spannung bzw. zu hoher Strom den Dimer zerstören kann.

Zur Untersuchung der Stabilität der Dimere wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt. Dazu haben wir die Tunnelspitze direkt über dem Dimer positioniert und folgende Abhängigkeiten bestimmt:

- Gibt es eine Schwellspannung ab der CO-Dimere zerfallen?
- Welche Stromabhängigkeit gibt es?
- Welchen Einfluß hat die Tunnelspitze?

Nun ist es sehr mühsam, das Experiment an einzelnen Dimeren durchzuführen, denn dies bedeutet, daß nach jedem Zerfall der Dimer wieder zusammengesetzt werden muß. Da die Manipulation nicht immer erfolgreich und außerdem mit dem Risiko verbunden ist, die Spitze zu verändern, haben wir zu einem Trick gegriffen. Beim Aufnehmen von STM-Bildern im *'constant current mode'* fiel uns auf, daß bei drei CO-Molekülen (ein Dimer und ein einzelnes CO) das mittlere Molekül sich mit dem einen oder anderen Nachbarmolekül zum Dimer verbinden kann. Es kann seinen Partner auch während des Scans wechseln (siehe Abbildung 5.9). Positioniert man die Spitze in der Mitte über dem Dimer, so springt fast immer (< 90%) das CO-Molekül des Dimers weg, das dem einzelnen am nächsten ist und bildet mit diesem zusammen einen neuen Dimer, an dem nun die nächste Messung stattfinden kann. Während dieses Vorgangs wird der Strom aufgezeichnet. Befindet sich unter der Spitze ein Dimer, so ist der Strom höher als wenn sich ein einzelnes CO-Molekül oder keines darunter befindet.

¹⁰ Die theoretische Berechnungen werden von der Gruppe Joachim (CNRS Toulouse) durchgeführt und sind noch nicht veröffentlicht.

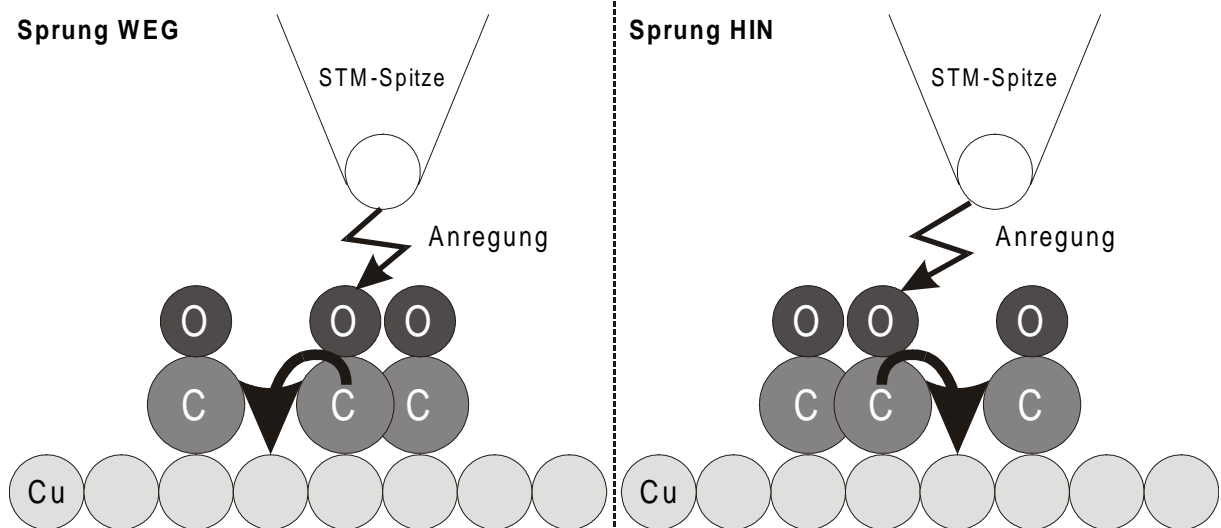


Abbildung 5.18 zeigt die Anordnung der Moleküle bei den Versuchen zur Stabilität von Dimeren. Zerfällt der Dimer unter der Spitze, so fällt der Strom plötzlich ab und liefert so das Messsignal. Gleichzeitig entsteht eine spiegelsymmetrische Konfiguration durch das benachbarte CO-Molekül, so daß anschließend sofort die nächste Messung durchgeführt werden kann. Dabei bedeutet ein Sprung WEG, daß der vorher unter der Spitze existierende Dimer vernichtet wurde, weil ein CO-Molekül weg gesprungen ist. Gleichzeitig entsteht ein neuer Dimer daneben. Analog bedeutet ein Sprung HIN, daß ein CO-Molekül unter die Spitze hin gesprungen ist und dort ein Dimer gebildet wurde. Das bedeutet gleichzeitig auch, daß der Dimer, der in diesem Fall weiter weg von der Spitze war, vernichtet wurde.

In der betrachteten Konfiguration dreier CO-Moleküle, ein Dimer und ein benachbartes Einzelmolekül, hat das mittlere Molekül ohne den Einfluß der Spitze zwei energetisch äquivalente Bindungsplätze zur Verfügung, zwischen denen es bei entsprechender Anregung wechseln kann. Diese Anregung wird durch den Tunnelstrom erreicht. Dabei wird die Spitze in einem bestimmten Abstand mit einer bestimmten Tunnelspannung über dieser Konfiguration (z.B. über dem Dimer) gehalten. Wenn nun der Dimer durch die inelastisch tunnelnden Elektronen angeregt wird und er zerfällt, so bildet sich eine spiegelsymmetrische Konfiguration. Der Tunnelstrom durch die Spitze ändert sich dabei von A nach B (außer an der mit dem Pfeil markierten Stelle), so daß die Zeit für die Anregung gemessen werden kann.

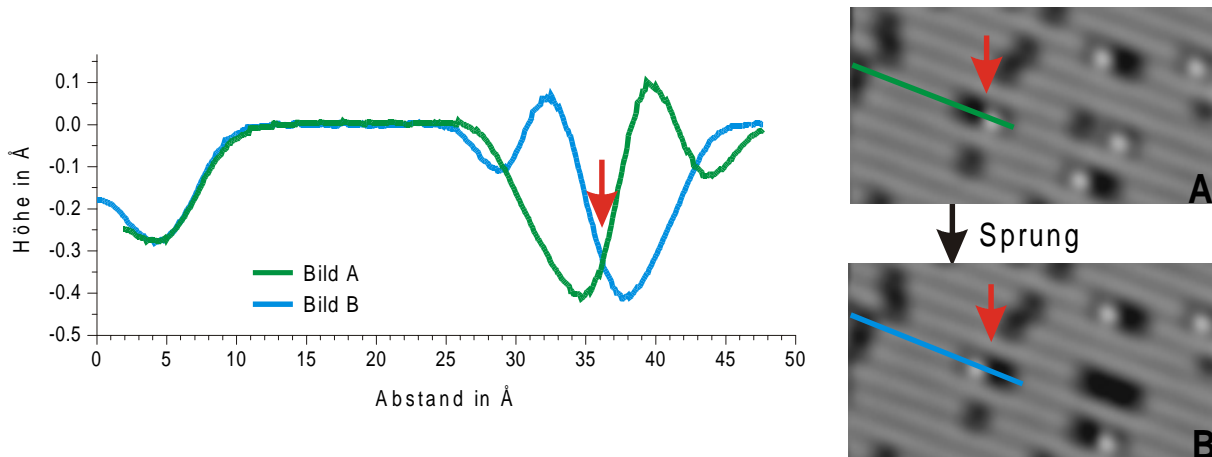


Abbildung 5.19 zeigt zwei STM-Bilder zwischen denen Versuche an jeweils drei CO-Molekülen (Dimer+Monomer) in der oben beschriebenen Art und Weise durchgeführt wurden. Die beiden Linescans aus Bild A und B wurden im Graphen übereinandergelegt. Außer am mit dem Pfeil markierten Punkt ändert sich die Höhe der Spitze über den Molekülen bei konstantem Strom. So kann der Wechsel der Konfigurationen von A nach B im Strom (bei $z=\text{const.}$) oder in der Höhe (bei $I=\text{const.}$) beobachtet werden.

Der Wechsel zwischen den beiden beschriebenen Konfigurationen wurde eingehender untersucht. Folgende Abhängigkeiten lassen anhand der nächsten Abbildung sofort erkennen:

- Die Sprungrate steigt mit der Spannung. (Bild1)
- Die Sprungrate steigt mit dem Strom. (Bild2)
- Die Zeitintervalle zwischen den Sprüngen sind sehr unterschiedlich. (Bild3)

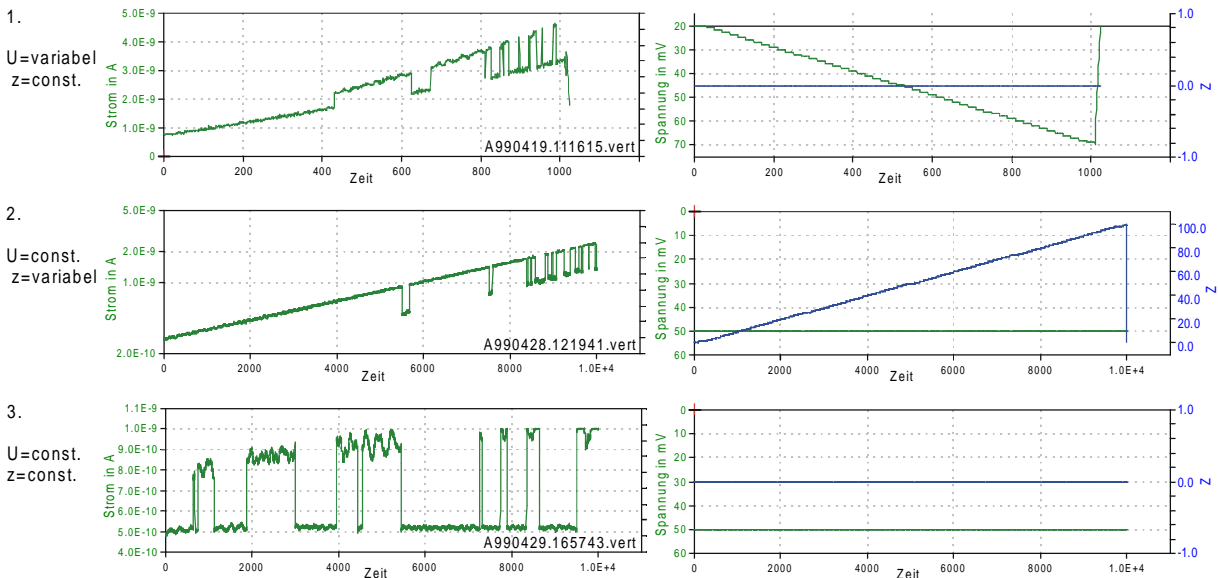


Abbildung 5.20 zeigt $I(t)$ -Kurven (links) für unterschiedliche Parametereinstellungen $U(t)$ und $z(t)$ (rechts). Sehr gut sind die Sprünge der CO-Moleküle zu erkennen. Wenn ein hoher Strom gemessen wird, befindet sich der Dimer unter der Spitze, bei kleinem Strom ein einzelnes Molekül. Sehr deutlich sind die Abhängigkeit der Sprungrate von Spannung (1) und Strom (2) zu sehen. Die Zeit zwischen zwei Sprüngen (3) hat eine hohe Schwankungsbreite (hier ca. Faktor 10). Die Höhenveränderung der Spitze ist in DAC-Einheiten ($100\text{DAC}=0.84\text{Å}$) und die Zeit in Meßzyklen ($1\text{ Meßzyklus}=0.001\dots 1\text{s/Bildpunkt}$ variabel einstellbar) angegeben. Messung 1 dauerte 100s, die Messungen 2 und 3 jeweils 20s.

5.4.1 Versuche bei variabler Spannung

Als ersten Test haben wir den Zerfall von Dimeren in Abhängigkeit von der Spannung untersucht. Diese Messungen zeigten, daß tatsächlich eine Schwellenspannung vorhanden ist, ab der Dimere zerfallen. Sie beträgt etwa 30...40mV und ist unabhängig vom Vorzeichen.

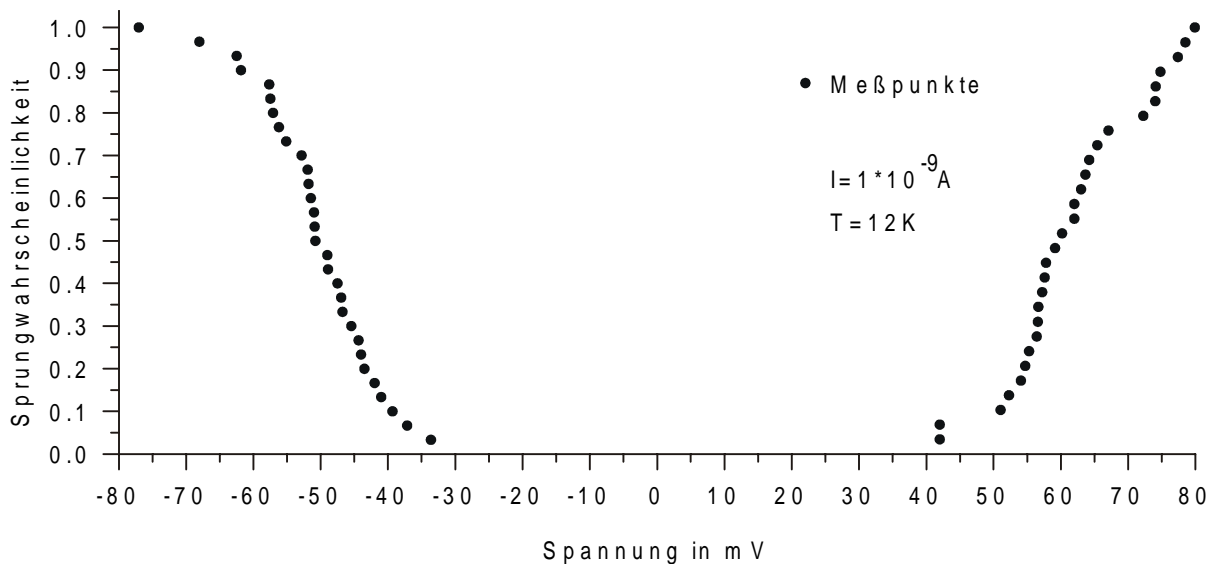


Abbildung 5.21 zeigt die Wahrscheinlichkeit mit der ein Dimer zerfällt in Abhängigkeit von der Tunnelspannung bei einem Strom von 1nA (T=12K). Z.B. bedeutet 50% Wahrscheinlichkeit bei U=-50mV das bei einer Spannungsrampe von -10.....-80mV der Dimer bereits bei -50mV mit 50% Wahrscheinlichkeit zerfallen ist.

Diese Messungen lassen sich leider nicht im vollen zur Verfügung stehenden Strommeßbereich (200fA...100nA) durchführen, da die Sprungrate auch vom Strom abhängig ist.

Bei geringeren Strömen (unter 0.1nA) lassen sich nur noch vereinzelt Sprünge registrieren, so daß eine statistische Auswertung unmöglich wird. Schon bei einem Strom von 0.2nA verschiebt sich der Wendepunkt der oberen Kurven auf 100mV. Vereinzelt Sprünge finden aber immer noch bei 40mV statt.

Ströme über 5nA dagegen führen häufig zum kompletten Verlust des Dimers, d.h. es liegen anschließend drei einzelne CO vor.

5.4.2 Versuche bei variablen Strom

Betrachtet man den Zerfall der CO-Dimere über die Zeit, so stellt man fest, daß die Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit exponentiell abfällt.

Die mittlere Zerfallsrate \bar{R} für einen CO-Dimer entspricht der Gesamtzahl der Zerfälle dividiert durch die Gesamtzeit, die für die Anregung benötigt wurde.

$$\bar{R} = \frac{N_{ges}}{T_{ges}}$$

aus der Zerfallsrate (Abbildung 5.23):

$$\frac{dN(t)}{dt} = \dot{N}_0 * e^{-\lambda t}$$

folgt durch Intergration

$$N_{ges} = \int_0^{\infty} \dot{N}_0 * e^{-\lambda t} * dt = \dot{N}_0 * \lambda^{-1}$$

und damit

$$\frac{dN(t)}{dt} = N_{ges} * \lambda * e^{-\lambda t}$$

Für die Gesamtzeit gilt

$$T_{ges} = \int_0^{\infty} \frac{dN(t)}{dt} * t * dt = N_{ges} * \lambda * \int_0^{\infty} t * e^{-\lambda t} dt = N_{ges} * \lambda * \frac{1}{\lambda^2} = \frac{N_{ges}}{\lambda}$$

Die mittlere Zerfallsrate entspricht also der Abklingkonstante: $\bar{R} = \lambda$

Auch die Experimente bei unterschiedlichen Stromstärken wurden wieder an dem in Abbildung 5.18 beschriebenen Dimer-Monomer-Komplex durchgeführt.

Trägt man nun die mittlere Zerfallsrate (Sprungrate) für verschiedene Ströme auf, erhält man Abbildung 5.23.

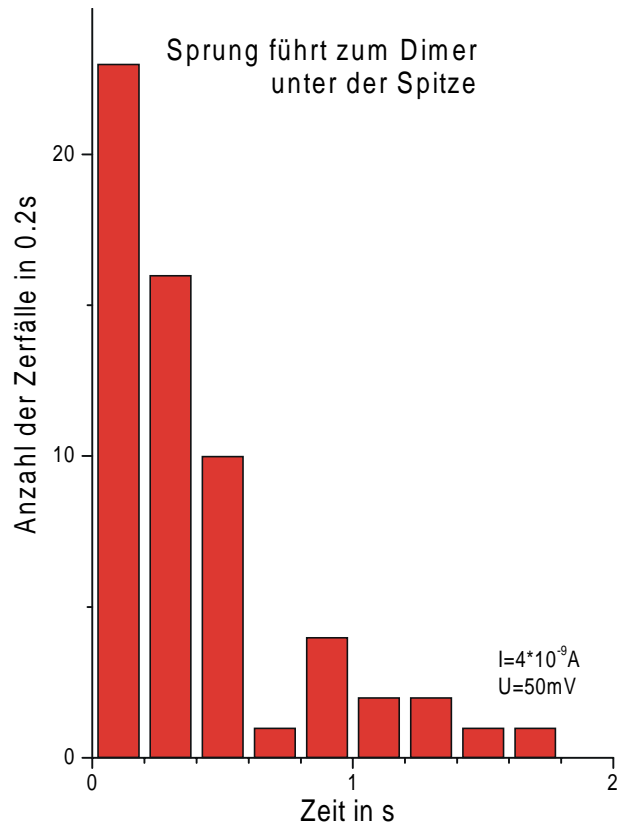


Abbildung 5.22 zeigt die Zerfallsrate von CO-Dimeren. Die Anzahl der Zerfälle nimmt mit der Zeit exponentiell ab.

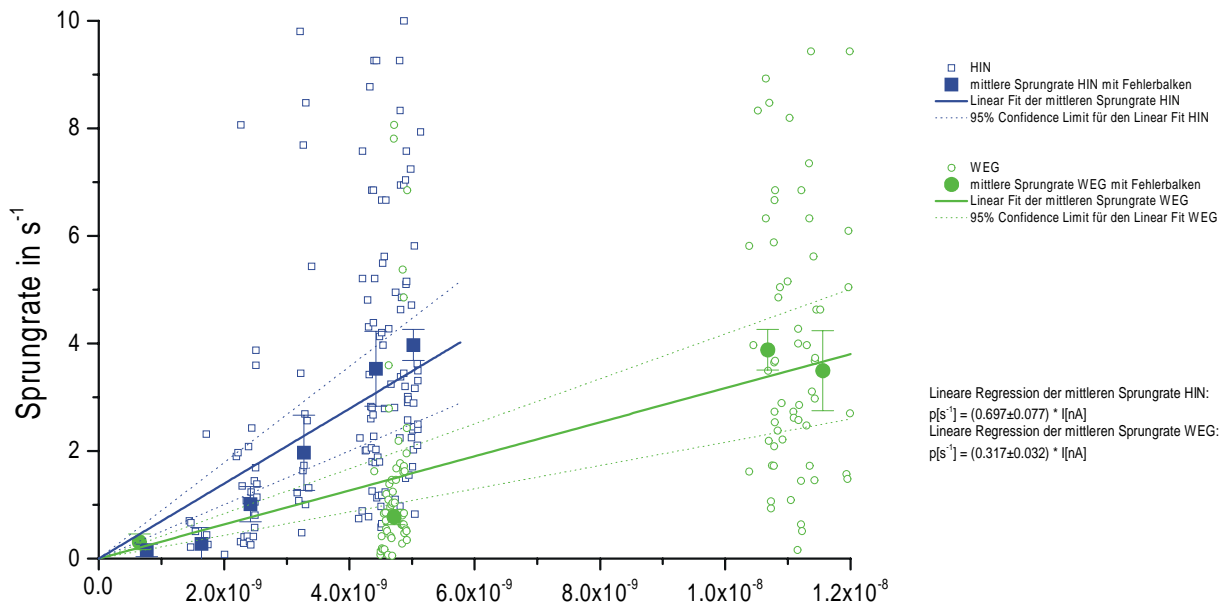


Abbildung 5.23 zeigt die Sprungrate in Abhängigkeit vom Tunnelstrom, mit dem angeregt wurde. Ein Sprung HIN bedeutet wieder, daß ein CO-Molekül unter die Spitze hin gesprungen ist und dort ein Dimer gebildet wurde. Ein Sprung WEG analog, daß ein unter der Spitze existierender Dimer vernichtet wurde, weil ein CO-Molekül weg gesprungen ist. Die leeren Punkte/Quadrate sind einzelne Messungen, die vollen sind die aus der exponentiellen Regression erhaltenen Zeitkonstanten mit den zugehörigen Fehlerbalken. Alle Messungen wurden bei einer Tunnelspannung von 50mV durchgeführt.

Um die Messungen auch bei relativ hohen Strömen von bis zu 12nA durchführen zu können, war es nötig, die Tunnelspannung auf 50mV zu beschränken, um das Meßsystem CO-Dimer+CO-Molekül nicht ständig zu zerstören. Schon bei 12nA und 50mV zerfällt das Meßsystem nach ca. zehn Sprüngen. Deshalb ist bei hohen Strömen die Statistik genau so schlecht wie bei ganz geringen Strömen, wo wiederum die Sprungrate sehr klein ist.

Insgesamt lassen sich zwei Eigenschaften der Sprungrate aus der Kurve ablesen:

1. Die Sprungrate verhält sich proportional zur einfachen Potenz des Stroms.
2. Die Rate für Sprünge von CO-Molekülen unter die Spitze (und damit die Bildung von Dimeren unter der Spitze) ist ca. doppelt so groß wie für Sprünge von der Spitze weg.

5.4.3 Abhängigkeit vom Ort

Die Zeit für den Zerfall eines Dimers ist neben der Abhängigkeit von Strom und Spannung auch von der Position der Spitze über dem Dimer und der Form der Spitze abhängig. Nicht zuletzt deshalb gestalteten sich die übrigen Experimente für Abhängigkeiten der Sprungraten sehr schwierig, denn es muß versucht werden, immer dieselbe Stelle des CO-Komplexes mit der Spitze zu treffen (die Stelle mit dem größten $z(x,y)$). In den folgenden Abbildungen ist sehr deutlich die Abhängigkeit der Sprunghöhe und der Sprungamplitude in der $I(t)$ Kurve zu abzulesen. Wird die Tunnelspitze genau in der Mitte des Komplexes positioniert, so ist die Sprunghöhe am größten (Bild 3) aber $I(z)$ ist dann konstant (entspricht der Position des orangenen Pfeils in Abbildung 5.19), so daß keine Verweildauer des CO-Moleküls mehr angegeben werden kann. Positioniert man die Spitze weiter außerhalb des Zentrums, so nimmt die Sprunghöhe ab und die Amplitude der $I(t)$ Kurve steigt an. Wird die Spitze außerhalb des Komplexes positioniert, so zerfällt der Dimer und es entstehen drei einzelne CO-Moleküle mit jeweils 5.1 \AA Abstand.

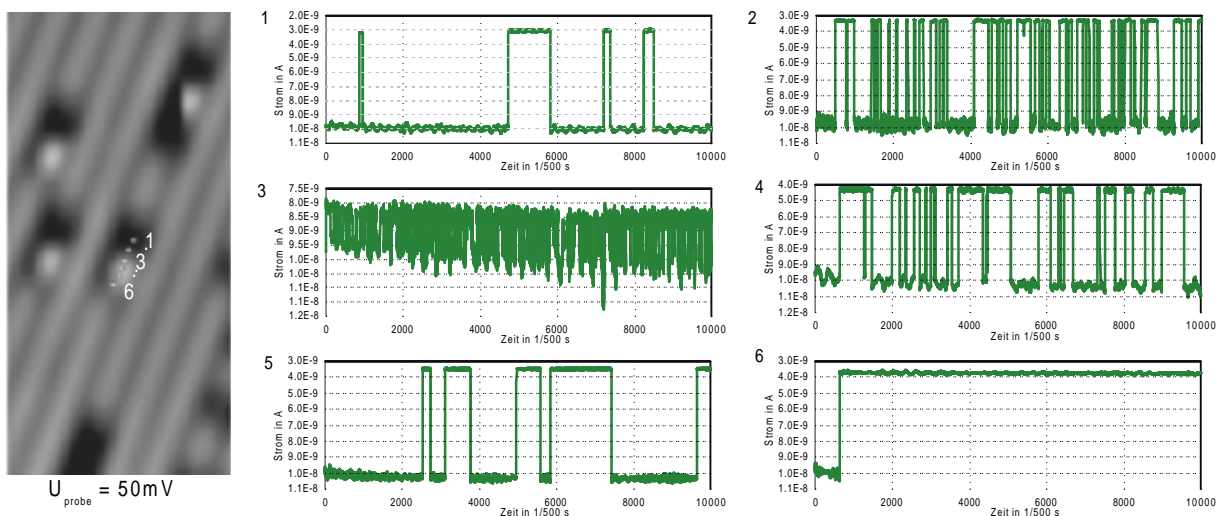


Abbildung 5.24 zeigt Untersuchungen zur Abhängigkeit der Sprunghöhe von der Position der Spitze über dem CO-Komplex. Die Position der Spitze während der Messung der $I(t)$ -Kurven ist im STM-Bild links eingetragen. Die Zeit ist in Meßzyklen angegeben ($1/500 \text{ s}$).

Bei den Untersuchungen zur Stromabhängigkeit der Sprunghöhe wurde festgestellt, daß die mittlere Verweildauer eines CO-Moleküls im Bindungsplatz unter der Spitze länger ist als die im gleichwertigen Platz weiter entfernt von ihr. Die Spitze übt also eine attraktive Kraft auf das CO aus. Das konnte auch bei einzelnen CO-Molekülen auf $\text{Cu}(211)$ beobachtet werden. Bei Anregung eines einzelnen CO-Moleküls mit der Tunnelspitze erfolgte eine

Änderung des Bindungsplatzes mit höherer Wahrscheinlichkeit zum Platz unter der Spitze (1) als zum weiter entfernt liegenden 'on top' Platz (2) der Cu(211) (siehe Abbildung 5.25).

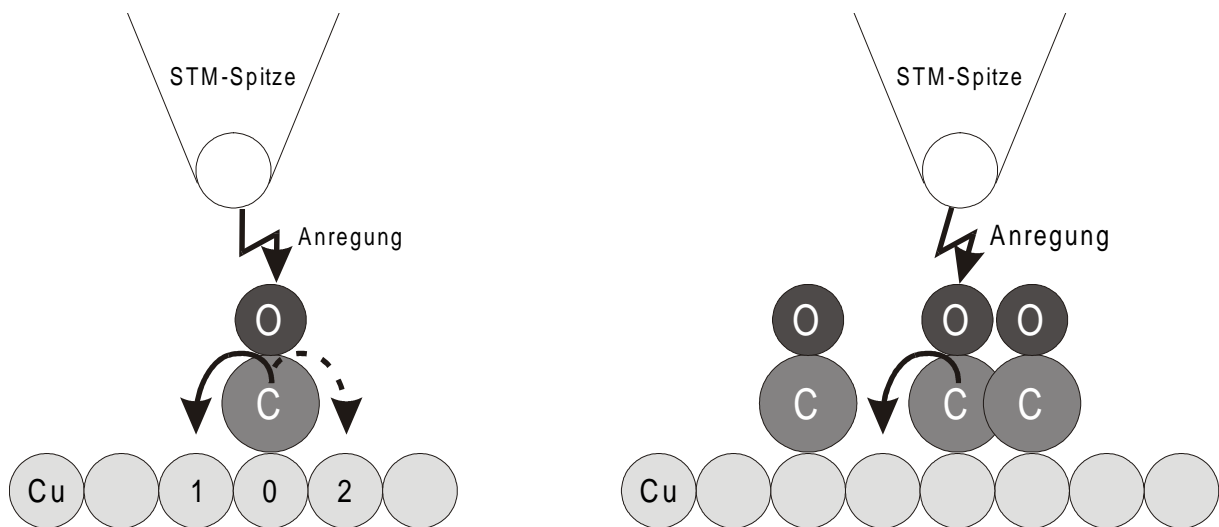


Abbildung 5.25 zeigt den Ablauf der Experimente mit einem CO-Molekül. Positioniert man die Spitze nicht direkt über dem Cu-Atom 0 sondern etwas in Richtung von 1 so springt auch das CO-Molekül bei Anregung durch den Tunnelstrom viel häufiger in Richtung 1 als 2. Um ein einzelnes CO-Moleküls zum Springen anzuregen, ist viel höherer Strom (10nA) nötig, als der für den Zerfall eines Dimers nötige Strom (1nA).

5.5 Diffusion von CO

Für eine Abschätzung der Energiebarrieren für die Diffusion von CO auf der Cu(211)-Oberfläche wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Dazu wurde das STM mit der Probe von der Basistemperatur (12K) im thermischen Gleichgewicht auf bis zu 65K erwärmt. Auf Grund der thermisch bedingten Drift konnte während des Aufheizvorgangs nicht dieselbe Stelle der Probe beobachtet werden. Eine Verfolgung von vorher erzeugten Dimeren über ein größeres Temperaturintervall war deshalb nicht möglich. Das STM braucht bei einer Temperaturveränderung von 5K ca. 1h um ins thermische Gleichgewicht zu kommen.

Bis zu einer Temperatur von 31K konnten Dimere in der in 5.3 beschriebenen Art und Weise erzeugt und vernichtet werden. Bei höheren Temperaturen gelang es weder Dimere zu erzeugen, noch sie an verschiedenen Stellen zu entdecken. Auch einzelne CO-Moleküle auf 'on top' Plätzen auf der (111)-Terrasse konnten bis 31K beobachtet werden. Die Manipulation von CO-Molekülen auf diese Plätze gelang bei dieser Temperatur jedoch nicht mehr.

Eine Schwierigkeit bei den Messungen stellte die Tatsache dar, daß die CO-Bedeckung bei Temperaturen ab 40K kontinuierlich ansteigt. Das liegt darin begründet, daß das STM schon über zwei Monate mit flüssigen Helium betrieben wurde. Die gesamte Restgasdosis (hauptsächlich CO für die Präparationen der Probe), die während dieser Zeit auf das STM einwirkte und dabei adsorbiert wurde, konnte bei Erwärmung wieder desorbieren und so auf die Probe gelangen.

Bis zu einer Temperatur von 41K findet keine thermische Diffusion von CO-Molekülen statt. Ab 43K beobachtet man die Bewegung von CO-Moleküle entlang der [0 1-1]-Richtung.

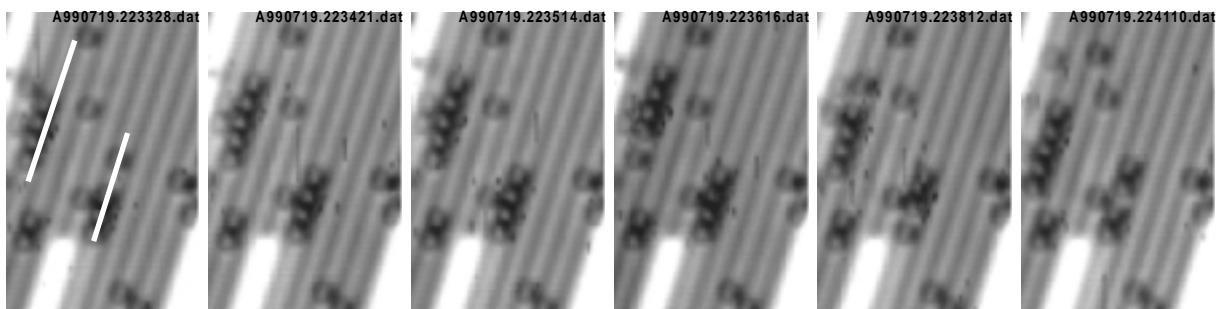


Abbildung 5.26 zeigt CO-Moleküle auf der Cu(211) bei 41K. Die beiden weißen Linien kennzeichnen Strecken, auf denen mehrmals erfolglos versucht wurde, die CO-Ketten zu komprimieren. Alle Moleküle, die nicht durch die Manipulation beeinflusst wurden (rechter äußerer bzw. unterer Bildrand), bewegen sich nicht.

Bei 43K wurde das Einsetzen der Diffusion von CO-Molekülen auf der Cu(211) beobachtet. Dazu wurden Bilder im Abstand von ca. 95s aufgenommen (siehe Abbildung 5.27). Auf jedem der $100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$ großen Bilder sind etwa 170 CO Moleküle zu sehen. Davon wechseln etwa 70 ± 10 von einem Bild zum nächsten ihre Position. Obwohl auch eine ungerade Anzahl von Mehrfachsprüngen zu einem Positionswechsel auf den Nachbarplatz führen kann, sind Einzelsprünge viel wahrscheinlicher. Eine Verringerung des Stromes von 0.4nA auf 0.1nA bei -0.5V Tunnelspannung ($R=5\text{G}\Omega$) führte zu keiner meßbaren Abnahme der Sprungrate, so daß die Spitze als Grund für die Mobilität der CO-Moleküle ausgeschlossen werden kann. Bei Diffusionsmessungen am System CO/Cu(110) [BDB97] konnte ein Spitzeneinfluß auf die Hoppingraten schon bei einem Tunnelwiderstand von $1\text{G}\Omega$ ausgeschlossen werden.

Eine Verringerung der Tunnelspannung war nicht möglich, da die Bilder dann deutlich 'unruhiger' wurden. Wahrscheinlich waren Adsorbate an der Spitze dafür verantwortlich. Auch ein weiteres Absenken des Tunnelstromes war nicht möglich, da bei einer Umschaltung der Tunnelstromverstärkung (von 10^8 auf 10^{10}V/A) auch das Rauschen steigt und die

Scangeschwindigkeit deutlich verringert werden muß. Schon bei einer Verdopplung der Anzahl der bewegten Moleküle ist ein Auszählen kaum mehr möglich.

Die Bewegungen der Moleküle wurden für jedes Bild 'per Hand' ausgezählt. Insgesamt wurden 16 Bilder mit jeweils 170 Molekülen verwendet.

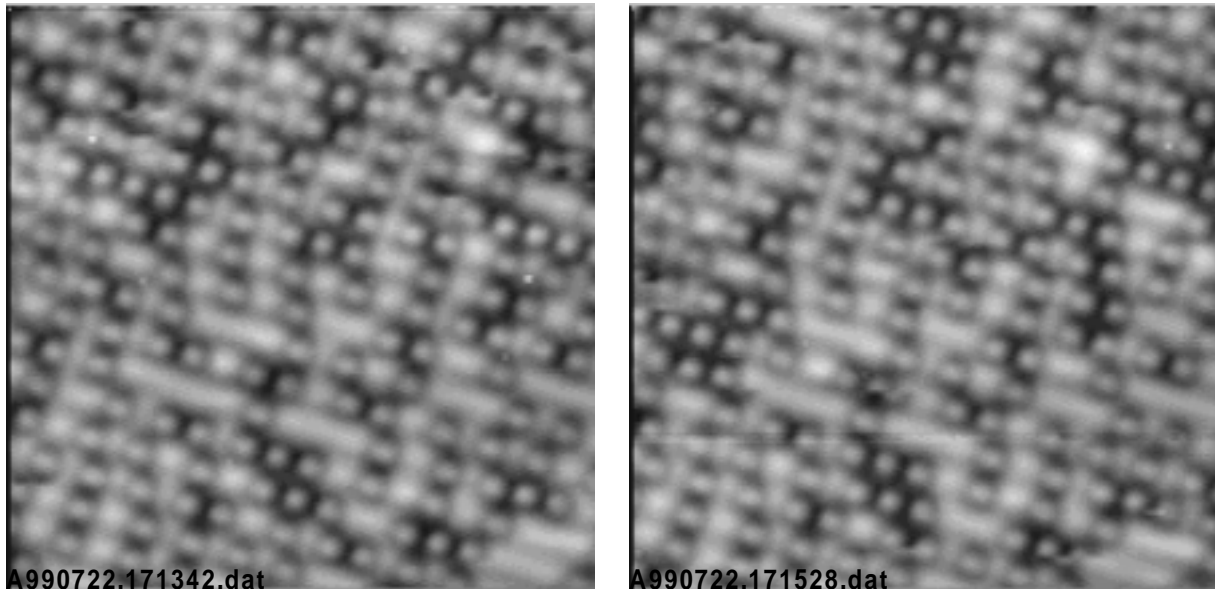


Abbildung 5.27 zeigt zwei aufeinander folgende Bilder (100Åx100Å) mit 1/4ML CO/Cu(211) bei 43K. Es ist eine starke Diffusion der CO-Moleküle zu erkennen. Auffällig ist, daß die Bereiche, in denen eine hohe Bedeckung an CO (über 1/3ML) vorhanden ist, auch eine höhere Mobilität der Moleküle aufweisen.

Zur Abschätzung der Diffusionsbarriere E in [0 1-1]-Richtung gehen wir von der Hoppingrate p aus, die von der charakteristischen atomaren Schwingungsfrequenz ('attempt frequency') ν abhängt.

$$p = \nu * e^{-\frac{E}{kT}}$$

oder umgeformt:

$$E = kT * \ln \frac{\nu}{p}$$

Als atomare Schwingfrequenz wird die frustrierte Translationsschwingung des CO verwendet. Ihre Energie wurde auf Cu(211) mit Heliumbeugung zu 3meV bestimmt [BGW96]. Daraus ergibt sich eine Sprungfrequenz von $1.4 * 10^{12}$ Hz. Vibrationsspektroskopie-messungen mit STM ergeben mit einem weiteren CO-Molekül an der Spitze 5.8meV

[MMR99]. Die Wechselwirkung zwischen dem CO an der Spitze und dem CO an der Oberfläche kann hier jedoch zu einer Verschiebung der Vibrationsenergie zu höheren Werten führen.

Es bewegen sich ca. 25% der Moleküle bei 43K zwischen zwei Scans im Abstand von 90 Sekunden, daraus folgt: $p=1/360\text{Hz}$. Daraus erhalten wir eine Diffusionsbarriere von 123meV.

Leider konnte kein Temperaturintervall vermessen werden, da bei 41K nur sehr vereinzelt eine Bewegung der CO-Moleküle erkennbar war und bei höheren Temperaturen ein Auszählen der bewegten Moleküle nur schwer möglich ist. Theoretisch würde man für eine Temperaturerhöhung von 2K eine Zunahme der Sprungrate auf das 5.5fache erwarten. Die Meßgenauigkeit der Temperatur beträgt im thermischen Gleichgewicht etwa 1K, da diese nicht direkt an der Probe sondern am STM gemessen wird, der daraus resultierende Fehler von 2meV für die Diffusionsbarriere ist vernachlässigbar gegenüber dem Fehler durch die nicht genau bekannte 'attempt frequency' des CO auf Cu(211).

Einen guten Anhaltspunkt zur Abschätzung der Güte der Messungen bildet die Arbeit von Briner et al. [BDB97]. In STM Messungen in einem ähnlichen Temperaturbereich (42...53K) auf Cu(110) fanden sie eine Diffusionsbarriere von $97\pm 4\text{meV}$ für CO. Zusätzlich ermittelten sie jedoch eine atomare Schwingfrequenz ν von ca. $7\cdot 10^7\text{s}^{-1}$ aus einer Arrhenius-Kurve. Wenn wir unseren Meßpunkt von CO/Cu(211) mit in die Kurve von Briner et al. eintragen so finden wir trotz der unterschiedlichen Oberflächen eine gute Übereinstimmung.

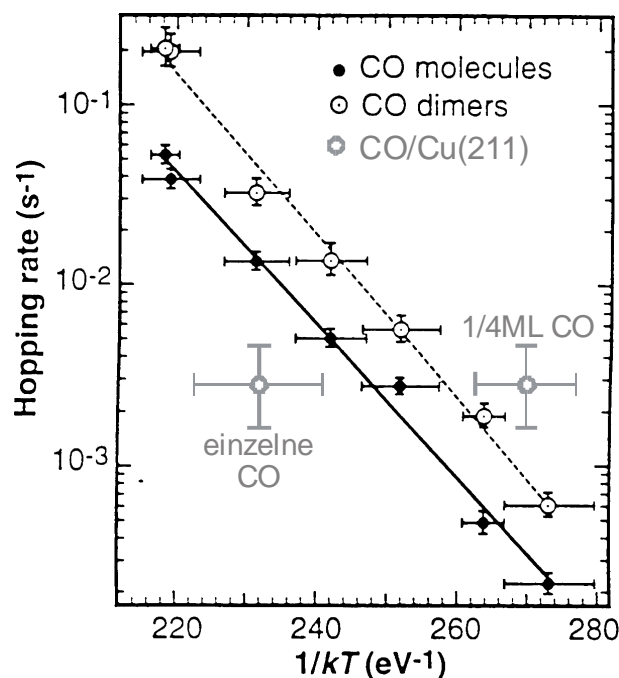


Abbildung 5.28 zeigt die Arrhenius-Kurve aus [BDB97] mit den zusätzlichen eingetragenen Meßpunkten für CO/Cu(211). Der Meßpunkt bei 1/232eV (50K) ist für einzelne CO-Moleküle, der

Meßpunkt bei 1/270eV (43K) für Bedeckungen von 1/4ML CO. Die Diffusionsbarriere für einzelne CO/Cu(211) ist also höher als beim System CO/Cu(110). In der dichteren Phase wird die Barriere durch benachbarte CO-Moleküle abgesenkt.

Auffällig ist außerdem, daß sich die Moleküle, die sich in einem Abstand von mehr als 2Cu-Abständen entfernt befinden, seltener bewegen als solche mit einem weiteren CO in 2Cu-Abständen Entfernung. Häufig ist auch die Bewegung ganzer CO-Ketten zu verzeichnen.

In den höher bedeckten Bereichen ($>1/3\text{ML}$) steigt die Hoppingrate auf maximal das Doppelte. Daraus ergibt sich aber lediglich eine 3meV geringere Diffusionsbarriere. Auch Briner stellte eine höhere Mobilität von CO-Ketten fest, jedoch bilden sich diese - im Gegensatz zur Cu(211) - senkrecht zu den dicht gepackten Reihen der Cu(110) aus.

Wirklich einzelne CO-Moleküle, d.h. das nächste CO-Molekül befindet sich mindestens zehn Cu-Abstände entfernt, brauchen eine thermische Aktivierung von ca. 48K, um entlang der Stufenkanten der Cu(211) diffundieren zu können. Für 50K und der Frustrierten Translation als '*attempt frequency*' ergibt sich 140meV für die Diffusionsbarriere.

Auch mit HAS wurde die Höhe der Diffusionsbarriere bestimmt. Danach beträgt die effektive Energiebarriere für die Diffusion von CO auf Cu(100) $31\pm 10\text{meV}$ [GHT98].

Da die Cu(211) offener als die Cu(110) ist, werden Bindungen an die exponierten '*on top*' Plätze der Oberfläche ebenfalls gestärkt. Es ist daher zu erwarten, das die Diffusionsbarriere für CO auf Cu(211) höher ist als die auf Cu(110) gemessene. Die von uns bestimmte bedeckungsabhängige Barrierenhöhe von $123\pm 5\text{meV}$ bei 1/4ML bis $140\pm 5\text{meV}$ bei einzelnen CO paßt daher sehr gut zu den bisherigen Messungen von Briner und auch zur theoretischen Arbeit von Rouzo et al. [RPS98]. Er findet für die Systeme CO/Cu(211) eine Diffusionsbarriere von 138meV und für CO/Cu(511) 156meV.

5.6 Zusammenfassung der Experimente mit CO

Bei tiefen Temperaturen (unter 31K) sind weitere Adsorptionsplätze für CO-Moleküle gefunden worden, der '*on top*' Platz auf der (111)-Terrasse und der '*on top*' Platz direkt neben einem weiteren CO-Molekül an der (100)-Stufenkante der Cu(211). CO ist auf beiden Plätzen nicht so stark gebunden, wie im bevorzugten '*on top*' Platz an der Stufenkante ohne benachbarte CO-Moleküle. Das läßt sich daran erkennen, daß beide Plätze bei Temperaturen über 31K nicht mehr besetzt werden. Auch Manipulationsexperimente zeigen die höhere Stabilität des '*on top*' Bindungsplatzes ohne benachbarte CO-Moleküle.

Mit Hilfe von lateraler Manipulation konnte die Position der einzelnen Moleküle in der 3x1 Überstruktur von CO/Cu(211) geklärt werden. Dazu wurde die Struktur aus einzelnen Molekülen aufgebaut. Die beiden CO-Moleküle der CO(3x1)/Cu(211) befinden sich in benachbarten 'on top' Plätzen an der intrinsischen Stufenkante der Oberfläche. Brückenplätze werden bei dieser Bedeckung nicht besetzt.

Die Versuche mit dem Komplex aus CO-Molekül und benachbartem Dimer lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

Da die Sprungrate p proportional zur einfachen Potenz des Stroms I ist, wird der Sprung eines CO Moleküls vom Dimerkomplex weg durch einen 'Ein Elektronen Prozeß' hervorgerufen ($p \sim I^1$).

Aus verschiedenen Experimenten ist bekannt, daß CO-Moleküle auf der Cu(211) zu sechs verschiedenen Schwingungen angeregt werden können:

- die interne CO-Streckschwingung,
- Cu-CO-Streckschwingung,
- die Frustrierte Rotation (2 Moden) –im weiteren kurz als FR bezeichnet,
- die Frustrierte Translation (2 Moden) –im weiteren kurz als FT bezeichnet.

Die beiden Moden der FT und FR (bei der Cu(211) in [0 1-1]- bzw. [-1 1 1]-Richtung) liegen dicht beieinander, bei symmetrischen Oberflächen wie der Cu(100) bzw. der Cu(111) sind sie energetisch entartet.

Schwingungsart	Energie	Lebensdauer	Methode
interne CO-Streckschwingung	259 meV Cu(110) 257.8meV Cu(100) 257 meV Cu(110)		IRAS [WHB82] IRAS [HWV94] STM [LaH99]
CO-Cu-Streckschwingung	46.1meV Cu(100) 42.7meV Cu(100) 41.2meV Cu(111)		Theorie [TGH93,HGT92] Theorie [PBJ96] IRAS [HWV94]
Frustrierte Rotation	35.6meV Cu(100) 35.6meV Cu(111) 36.3meV Cu(110)	3ps Cu(100) 1ps Cu(111) 1ps Cu	IRAS [HWV94] IRAS [HWV94] Theorie [TGH93,HGT92] STM [LaH99]
Frustrierte Translation	4.0meV Cu(111) ¹ 4.0meV Cu(100) ² 3.0meV Cu(211) ⁵ 5.8meV Cu(211) ⁶	70ps Cu(100) ¹ 50ps Cu(111) ¹ 44ps Cu(100) ² 40ps Cu(111) ³ 14ps ⁴ 8ps Cu(100) ⁵	¹ IRAS [HWV94] ² Theorie [TGH93,HGT92] ³ DC resistance. [HWV94] ⁴ Theorie [PeR85] ⁵ HAS [HoT96] ⁶ STM [MMR99]

Eine Bewegung von CO auf der Oberfläche setzt eine Anregung parallel dazu voraus. Es ist also eine Anregung der FT des CO nötig. Ihre Energie beträgt beim System CO/Cu ca. 3...5meV. Um die Diffusionsbarriere in [0 1-1]-Richtung zu überwinden ist daher eine multiple Anregung nötig. Die Meßdaten liefern jedoch eine einfache Proportionalität zu I. Der Schwellwert der Tunnelspannung, ab der ein CO-Molekül eines Dimers auf einen Nachbarplatz wechseln kann, beträgt aber unabhängig vom Strom ca. 40mV. Es muß also eine andere Anregung des Moleküls stattfinden, die dann in die Translationsschwingung relaxieren kann. Die Energie der Cu-CO-Streckschwingung liegt im Bereich des ermittelten Schwellwertes, das Molekül schwingt dabei jedoch genau senkrecht zur Oberfläche, so daß die Kopplung mit der FT-Schwingung sehr schlecht ist.

Auch die Energie der FR liegt bei ca. 40meV. Ihre Kopplung mit der FT ist jedoch viel besser. Wie Graham et al. [GHT98] in einer Studie mit CO-Isotopen auf Cu(100) feststellte, findet bei der FT von CO auf Cu analog zur Rotation auch eine starke Verkippung des Moleküls statt. Der größte Teil der Energie des Translationsmodes steckt in der kinetischen Energie des Sauerstoffs, die des Rotationsmodes im Kohlenstoff. Auf Grund der vorhandenen Anharmonizität [HoT96] gibt es eine starke Kopplung beider Moden. Die Lebensdauer der FR für CO/Cu(100) wurde von Hirschmugl et al. [HWV94] mit IRAS anhand der Linienbreite zu 3ps, für CO/Cu(111) zu 1ps in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage von 1ps durch Tully et al. [TGH93], [HGT92] bestimmt. Die Lebensdauer der FT von CO/Cu ist deutlich größer, die Literaturwerte schwanken jedoch. So ergeben die IRAS Messungen von Hirschmugl 70ps (CO/Cu(100)@90K) und 50ps (CO/Cu(111)@90K), die theoretischen Berechnungen von Tulli 44ps (CO/Cu@10K), von Persson und Ryberg [PeR85] 14ps und die HAS Messungen von Hofmann und Toennies [HoT96] 8ps (CO/Cu(100)@T<30K). Die Werte der IRAS Messungen liegen wahrscheinlich zu hoch, da hier nur Elektron-Loch-Paar-Dämpfung einbezogen wurde. Weitere Dämpfungsmechanismen wie Phononkopplung lassen die mittlere Lebensdauer sinken.

Auf Grund der deutlich längeren Lebensdauer der FT im Vergleich zur FR und der starken Kopplung beider Moden, kann eine Rotationsschwingung in eine mehrfache Anregung von Translationsschwingungen relaxieren, die dann wiederum zum Zerfall eines CO-Dimer in zwei einzelne CO-Moleküle führt.

Der eigentliche Grund für den Zerfall des Dimers ist sicher die Abstoßung der CO-Moleküle untereinander. In der Gasphase beträgt der minimale Abstand zweier CO-Moleküle 3.4Å [BuF85]. Der Abstand zweier CO im Dimer auf der Cu(211) liegt mit 2.55Å schon deutlich unter diesem Wert. Schwingen beide CO-Moleküle eines Dimers nun, so wird selbst

dieser geringe Abstand kurzzeitig noch unterschritten, so daß die repulsiven Kräfte zwischen den CO-Molekülen den Zerfall des Dimers bewirken.

Damit ist die Anregungskette **Tunnelelektronen** → **Frustrierte Rotation** → **multiple Frustrierte Translation** → **CO-Moleküle stoßen sich ab** → **Sprung des CO** als Ursache für den Zerfall der CO-Dimere anzusehen.

Weiterhin konnte außerdem festgestellt werden, daß ein benachbartes CO-Molekül die Energiebarriere für ein CO-Molekül absenkt, daraus resultieren die beobachteten Sprünge im Komplex aus einzelner CO-Molekül und -Dimer. Auch bei der Diffusion von CO ist dieser Effekt zu sehen, denn in dichteren Phasen diffundieren CO-Moleküle schneller als in weniger dichteren oder als einzelne Moleküle [BDB97].

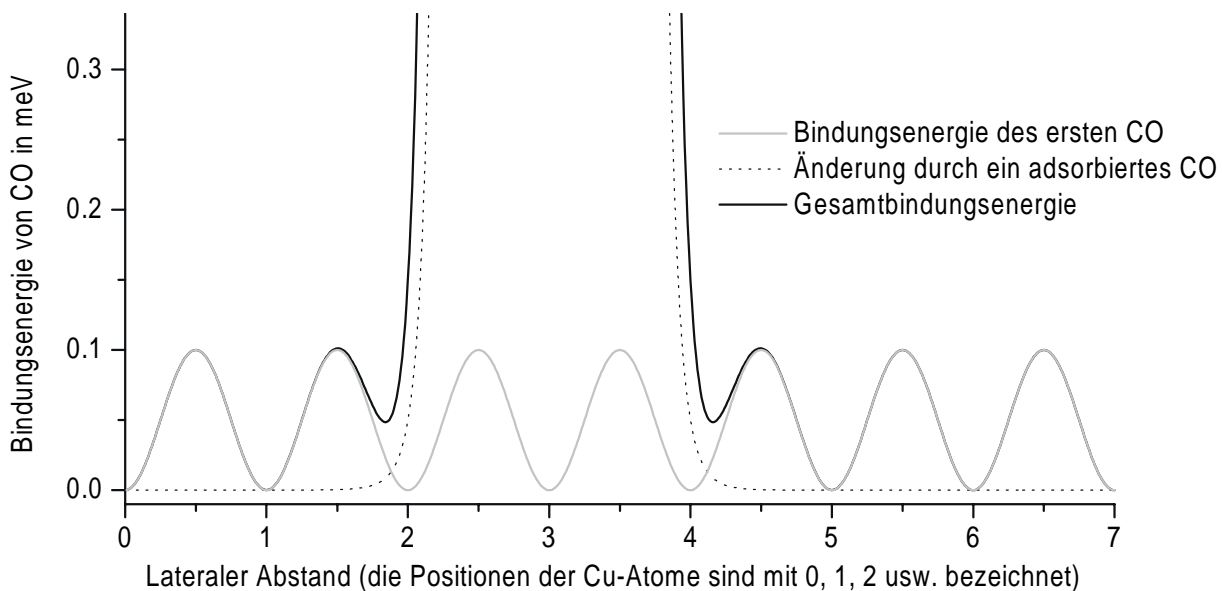


Abbildung 5.29 zeigt die Änderung der Bindungsenergie von CO an der Stufenkante der Cu(211) schematisch. Ein 'on top' auf Cu-Atom 3 adsorbiertes CO-Molekül senkt für ein weiteres Molekül die Diffusionsbarriere von 4 – 5. Außerdem wird die Bindungsenergie von CO auf Platz 4 angehoben (im Vergleich zu keinem CO auf Platz 3).

Als weitere Konsequenz ergibt sich daraus, daß sich ein CO-Molekül auch leichter aus einem Dimer wieder entfernen läßt, da es dort schwächer gebunden ist als ohne Nachbarmolekül. Das wird auch von den Messungen mit variabler Temperatur bestätigt. Sie zeigen, daß bei einzelnen Molekülen entlang der [0 1-1]-Richtung eine Diffusion erst über 48K stattfindet, während schon ab 32K keine CO-Dimere zu beobachten waren.