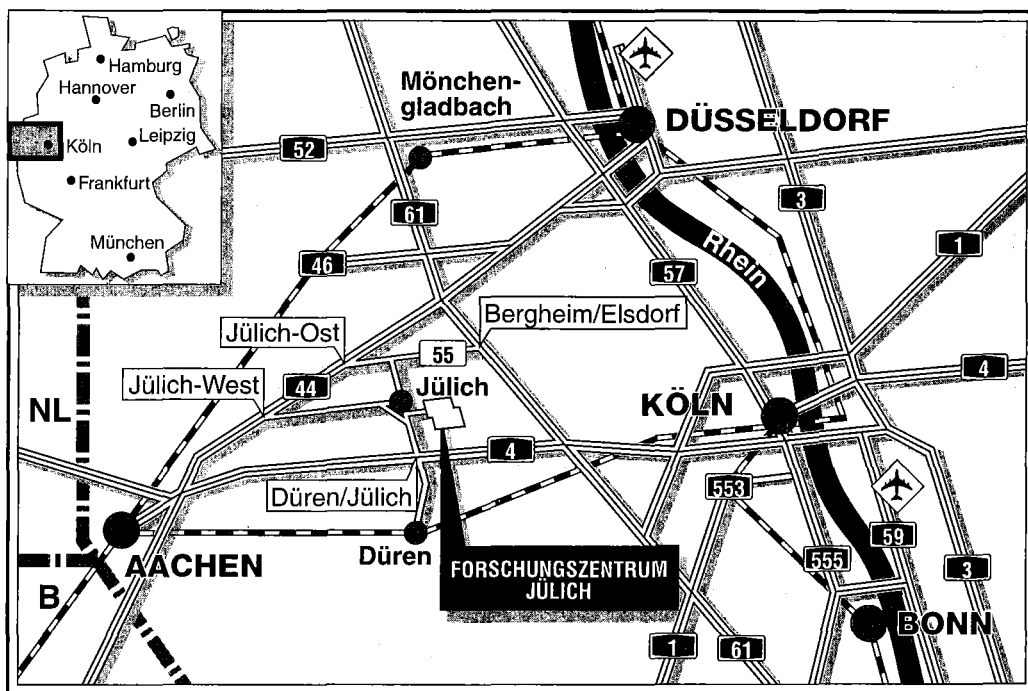


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Rastertunnelmikroskopieuntersuchungen
bei tiefen Temperaturen:
Die Defektmorphologie einzelner Ionen-
einschüsse und Phasenumwandlungen
der zweidimensionalen Eisdoppellage
auf Pt(111)**

Markus Morgenstern



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3299

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3299

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

**Rastertunnelmikroskopieuntersuchungen
bei tiefen Temperaturen:
Die Defektmorphologie einzelner Ionen-
einschüsse und Phasenumwandlungen
der zweidimensionalen Eisdoppellage
auf Pt(111)**

Markus Morgenstern

1 Abstract

The temperature variable Scanning Tunneling Microscope (STM/ 20 K-700 K) was used to measure the surface damage patterns of single ion impacts and to study adsorption, structure and melting of the ice bilayer on Pt(111).

The first part of the thesis describes the **ion impact data**. First, the migration of Pt self interstitials is detected by their appearance at the surface. Thus, the onset temperature of the self interstitial diffusion is determined to be 22 K. The diffusion energy is estimated to be about 50 meV consistent with earlier different measurements.

Second, single ion impacts are analyzed. Due to the low imaging temperature, the surface damage of single ion impacts can be observed prior to any annealing except the interstitial diffusion. This allows to compare the impact patterns directly with Molecular Dynamics Simulations (MDS). For this purpose, the surface damage of Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ and Xe^+ (4.5 keV)-impacts on Pt(111) is analyzed. In particular, the number distribution of adatoms per impact (and thus the adatom yield), the radial distribution of the adatoms and the mean size of adatom and surface vacancy clusters are determined. These data show that an increase of the energy density leads to a change of the adatom production mechanism from a linear cascade mechanism (adatom creation by independent collisions) to a thermal spike mechanism (collective flow of Pt-atoms onto the surface). The energy density threshold, above which the spike mechanism determines the adatom production, lies between the energy density of a Ne^+ (4.5 keV)- and an Ar^+ (4.5 keV)-impact. This is evidenced by the *direct* formation of adatom and vacancy *clusters*, an increase of the adatom yield with respect to the sputter yield and a broadening of the number distributions “adatoms per impact” with respect to a Poisson distribution. The threshold as well as the mentioned features of the impact patterns are reproduced qualitatively well by MDS. However, a quantitative comparison between experimental and theoretical data (adatom yield and radial distribution of the adatoms) shows deviations of the order of 50 %.

In addition, two other processes presumably due to collective effects in the ion-solid-interaction are found experimentally: An ion induced adatom mobility leading to adatom cluster formation at higher fluences and the formation of bulk vacancy clusters. The first takes place at energy densities corresponding to a Ne^+ (4.5 keV)-impact, i.e. at lower energy densities than the thermal spike determined adatom production, while the second takes place at higher ion energies and masses (Xe^+ (6.5 keV)).

A further increase in ion energy (Xe^{3+} (15 keV)) and a reduction of the melting temperature of the crystal (Au(111)) increase the adatom yield consistent with the idea, that both, higher ion energy and lower melting temperature, lead to an increase in the size of the molten volume during the thermal spike.

Two additional investigations concerning the ion-surface interaction have shown that:

1. The sputter yield on Pt(111) does not depend significantly on the surface morphology, if less than one monolayer is sputtered.

2. The herringbone pattern of the Au(111)-reconstruction can be modified by ion bombardment. The modifications can be understood as a successive reduction of the number of point defects and partial dislocations in the surface layer. This reduction is caused by the ion bombardment induced increasing number of step edges.

The second part of the thesis describes the **ice bilayer on Pt(111)**. Surprisingly, the ice bilayer appears as an elevation in the STM-images. By comparison with first principle-calculations, it was found that this is due to a resonant broadening of H_2O -states. This results in a metallic conductivity of the ice bilayer and leads to the positive apparent height of the ice bilayer in the STM-images.

Adsorption, structure and melting of the ice bilayer are investigated in detail. It was found, that the adsorption of the ice bilayer at 140 K starts at the upper and the lower side of Pt-step edges. The H_2O -molecules at the upper side form quasi one dimensional chains with different densities above the two different types of close-packed Pt-step edges. This is rationalized in terms of the different dipole moments of the two types of step edges consistent with the usual description that H_2O adsorbs preferentially at sites with reduced charge density in the metal.

Since H_2O -adsorption above the ice bilayer does not take place above 135 K, it is possible to prepare exclusively the two dimensional ice bilayer. This two dimensional ice bilayer starts to desorb at 145 K with the rate determining step being the detachment of H_2O -molecules from the step edges of the ice bilayer.

Dependent on the preparation conditions (temperature between 135 K and 147 K) three different phases of the ice bilayer are created. The densest phase is found to be the ideal $I_h(0001)$ -ice bilayer, which has a misfit of - 6 % with respect to the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ - unit cell of the Pt(111)-surface. Due to the misfit this phase appears as a Moirée-pattern in the STM-images. The other two phases are closer to the density of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -unit cell of the substrate and appear to be a mixture of structures with the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -unit cell of the substrate and dislocations in between.

All three phases can be transformed into each other by heating and/or applying of an external H_2O -pressure. It is found, that the presence of a fourth liquid like phase is necessary to mediate the phase transformations. From an analysis of the conditions of the different phase transformations it is concluded, that the liquid like phase is denser than the three solid phases, which corresponds to the known density anomaly of H_2O in three dimensions.

The further adsorption of H_2O above the first bilayer takes place below 135 K and starts exclusively at special sites of the superstructure of the underlying ice bilayer. This leads to a regular pattern of ice clusters in the second layer.

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	1
2	Einleitung	1
I	Ionenbeschuß	5
3	Grundlagen der Ion-Festkörper-Wechselwirkung	5
3.1	Zerstäubung	5
3.2	Defekterzeugung	11
3.3	Thermische Ausheilung	14
3.4	Statistik der Zerstäubung und Defektbildung	15
4	Experimenteller Aufbau	18
4.1	Die RTM-Apparaturen	18
4.2	Probenpräparation	19
4.3	Durchführung der Experimente zum Ionenbeschuß	20
4.4	RTM-Abbildung	21
5	Analyse der Oberflächendefektbildung einzelner Ioneneinschüsse	22
5.1	Auftauchen diffundierender Zwischengitteratome an der Pt(111)- Oberfläche	22
5.2	Einzeleinschüsse auf Pt(111): quantitative Analyse der Adatomerzeugung	28
5.3	Einzeleinschüsse auf Pt(111): Vergleich mit molekulardynamischen Si- mulationen	37
5.4	Test der lokalen Temperatur des "Thermal spike"	41
5.5	Ionenbeschußinduzierte Adatommobilität	44
5.6	Bildung von Leerstellenclustern unter der Oberfläche	48
5.7	Zusammenfassung der Ergebnisse auf Pt(111)	51
5.8	Adatomerzeugung auf Au(111): quantitative Analyse	53
6	Exkurs I: Zur Morphologieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute: $Ne^+(4.5\text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$	60
7	Exkurs II: Einfluß des Ionenbeschusses auf die Umordnung und Auf- hebung der Au(111)-Rekonstruktion	64
II	Wasser /Pt(111)	69
8	Grundlagen zum System H_2O/Pt(111)	69
8.1	Die elektronische Struktur des H_2O -Moleküls	69
8.2	Wasser und Eis	70
8.3	Eis auf dichtgepackten Metalloberflächen	73
8.4	Eis auf Pt(111)	76

9	Durchführung der Experimente	78
9.1	Begasung	78
9.2	RTM-Abbildung	79
9.3	Orientierungseichung	81
10	Der RTM-Abbildungsmechanismus:	
	<i>H₂O</i> -Ladungsdichte an der Fermikante	83
11	Adsorption und Desorption der Eisdoppellage: Eindimensionale Ket-	
	ten an den oberen Stufenkanten	87
11.1	Experimente	87
11.2	Diskussion	91
12	Struktur der Eisdoppellage: Drei unterschiedlich dichte Phasen	94
12.1	Phase I	95
12.2	Phase <i>II_b</i>	98
12.3	Phase <i>II_a</i>	100
12.4	Koexistenz Phase <i>II_a</i> / Phase <i>II_b</i>	104
12.5	Vergleich der drei Phasen	106
13	Phasenübergänge und partielles Schmelzen: Dichteanomalie in zwei	
	Dimensionen	108
13.1	Das Modell	108
13.2	Die Experimente	109
13.3	Die Dichteanomalie	114
14	Zusammenfassung zu Struktur und Schmelzverhalten der ersten Eis-	
	doppellage	117
15	Eisnukleation in der zweiten Lage	118
16	Zusammenfassung	121
17	Danksagung	125

2 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Themenkreise behandelt: Die Analyse des Beschußschadens einzelner Ioneneinschüsse und ihr Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen sowie das Nukleationsverhalten, die Struktur und das Schmelzverhalten der Eisdoppellage auf Pt(111). Beide Untersuchungen sind grundlagenorientiert, stehen aber in einen Anwendungszusammenhang.

Ionenbeschuß wird in verschiedenen technischen Bereichen zur Schichtherstellung (Sputterdeposition), Materialmodifikation (Ionenimplantation) und Materialanalyse (Sekundärionenmassenspektroskopie) eingesetzt. Die durch den Ionenbeschuß induzierte Defektbildung ist dabei entweder notwendige Voraussetzung für die erwünschten Materialeigenschaften (z.B. Durchmischung einer Grenzfläche, Erhöhung der Keimdichte) oder unerwünschter Nebeneffekt im Fall der Ionenimplantation.

Da die Defektbildung eines einzelnen Ions empfindlich vom Auftreffpunkt des Ions und dem Bewegungszustand des Festkörpers abhängt, ergeben sich deutlich unterschiedliche Defektbilder für verschiedene Einschüsse bei experimentell gleich gewählten Parametern (Energie, Einschußwinkel, etc.). Diese Tatsache kann entscheidend für die Wirkung des Ionenbeschusses auf die erzeugte Morphologie sein. Es konnte z.B. gezeigt werden, daß in der Sputterdeposition und in der Ionenstrahlunterstützten Deposition nur die defektreicheren Ioneneinschüsse die Keimbildung und damit die Schichtrauhigkeit beeinflussen [1, 2]. Ein anderes Beispiel ist die durch Ionenimplantation verursachte, mit der Dosis zunehmende Porosität von Ge(001)-Oberflächen. Sie wird der Defektbildung von nur ca. 10^{-3} der Einschüsse zugeschrieben [3]. Man sieht, daß das Wissen über die Statistik der Defekterzeugung notwendig sein kann, um den Einfluß des Ionenbeschusses auf makroskopische Eigenschaften deponierter oder modifizierter Schichten abzuschätzen.

In der vorliegenden Arbeit wird am Modellsystem verschiedener Edelgaseinschüsse auf Pt(111) und Au(111) die Statistik der Defektbildung, insbesondere der Adatomerzeugung, untersucht. Der Energiebereich (5-15 keV) wurde so gewählt, daß der Übergang von der analytisch beschreibbaren Defektbildung zur nur noch bei Berücksichtigung gekoppelter Bewegungsgleichungen und damit nicht mehr analytisch beschreibbaren Defektbildung analysiert werden konnte [13, 24]. Ioneneinschüsse in diesem Energiebereich werden durch molekulardynamische Simulationen beschrieben. Diese zeigen zwar sehr anschaulich die zeitliche Entwicklung der Ion-Festkörper-Wechselwirkung,

sind aber experimentell bisher kaum überprüft. Als Ergebnis zeigen sie das Schadensmuster eines einzelnen Ioneneinschusses ohne Berücksichtigung thermischer Ausheilprozesse. Von experimenteller Seite läßt sich dieses Ergebnis direkt überprüfen, wenn man den Schaden einzelner Ioneneinschüsse bei Temperaturen unterhalb der Einsatztemperatur thermischer Ausheilprozesse abbilden kann. Genau dies ist mit dem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (TTRTM) möglich [14]. Die hier gezeigten Untersuchungen erlauben also den direkten Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen und damit Rückschlüsse auf die Gültigkeit der Annahmen der Molekulardynamik. Tatsächlich zeigt der Vergleich von Experiment und Simulation qualitativ gute Übereinstimmung. Er offenbart aber quantitativ Diskrepanzen.

Unabhängig vom Vergleich mit der Molekulardynamik liefert die Analyse der Ioneneinschüsse direkt Daten zur Statistik des Ionenbeschusses, die es erlauben, den Einfluß auf die Modifikation von Schichten abzuschätzen.

Im zweiten Teil der Arbeit wechselt der Untersuchungsgegenstand, nicht aber die Methode. Thema ist die $H_2O/Pt(111)$ -Grenzfläche. Diese ist in der Elektrochemie von besonderem Interesse. Auf der einen Seite ist Pt aufgrund seiner chemischen Inertheit und seiner elektrokatalytischen Eigenschaften das wichtigste Elektrodenmaterial [4], auf der anderen Seite ist Wasser als Lösungsmittel an fast allen elektrochemischen Grenzflächen vorhanden.

Zwei Zugänge tragen zum wissenschaftlichen Verständnis elektrochemischer Grenzflächen bei. Zum einen sind dies in-situ Methoden, eingesetzt auf einkristallinen Elektrodenoberflächen im Elektrolyt, [5, 6, 7, 8, 9], zum anderen sind dies UHV-Methoden, die die Grenzfläche ex-situ charakterisieren oder im UHV präparierte, der Grenzfläche ähnliche Adsorbatschichten untersuchen [10, 11]. Die reine H_2O /Elektroden-Grenzfläche wird im wesentlichen mit der zweiten Methode, d.h. anhand von im UHV präparierten, eisähnlichen Adsorbatschichten, studiert [12]. Interessanterweise ist das RTM bei solchen Untersuchungen bisher nicht eingesetzt worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies mit Hilfe des neu entwickelten TTRTM nachgeholt und erstmalig die molekulare Struktur der zweidimensionalen Eisdoppellage auf Pt(111) im Realraum abgebildet. Ferner konnte die besondere Rolle atomarer Stufen im Adsorptionsprozeß gezeigt, verschiedene Strukturen (Phasen) der Eisdoppellage identifiziert und Phasenübergänge zwischen diesen verschiedenen Strukturen abgebildet werden. Die Phasenübergänge sind von partiellem Schmelzen der Eisdoppellage begleitet. Aus der Analyse der Phasenübergänge wurde geschlossen, daß die beim Schmelzen

auftauchende flüssigkeitsähnliche Phase dichter als die Strukturen der Eisdoppellage sind. Die bekannte Dichteanomalie des Wassers bleibt also wahrscheinlich auch in zwei Dimensionen erhalten.

Die Arbeit gliedert sich entsprechend der beiden Untersuchungsgegenstände in zwei Teile. Beide Teile bestehen aus einem Grundlagenkapitel, einem Kapitel zum experimentellen Aufbau und drei bzw. vier Kapiteln, in denen die Resultate vorgestellt und diskutiert werden. Die Grundlagenkapitel erheben keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit, sondern reduzieren sich auf das für das Verständnis der Resultatkapitel Notwendige. Der experimentelle Aufbau wird nur im ersten Teil (Ionenbeschuß) vollständig beschrieben, während im zweiten Teil ($H_2O/Pt(111)$) nur zusätzliche, für die $H_2O/Pt(111)$ -Untersuchung notwendige Komponenten und Verfahren beschrieben sind. Die Exkurskapitel im ersten Teil sind eigenständige Kapitel und ihre Lektüre für das Gesamtverständnis der Arbeit nicht notwendig.

Noch eine historische Klammer: Bereits M. Faraday hat an den beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Problemfeldern gearbeitet und sowohl das Verständnis der Ion-Festkörper-Wechselwirkung [15] als auch das Verständnis der Eisgrenzflächen [16] wesentlich mit initiiert.

Teil I

Ionenbeschuß

3 Grundlagen der Ion-Festkörper-Wechselwirkung

3.1 Zerstäubung

Bereits 1853 wurde entdeckt, daß Ionenbeschuß zur Zerstäubung des beschossenen Materials führt [17]. Die Anzahl zerstäubter Atome pro Ion, die sogenannte Zerstäubungsausbeute, kann inzwischen für einen weiten Energie- und Massenbereich analytisch beschrieben werden [13].

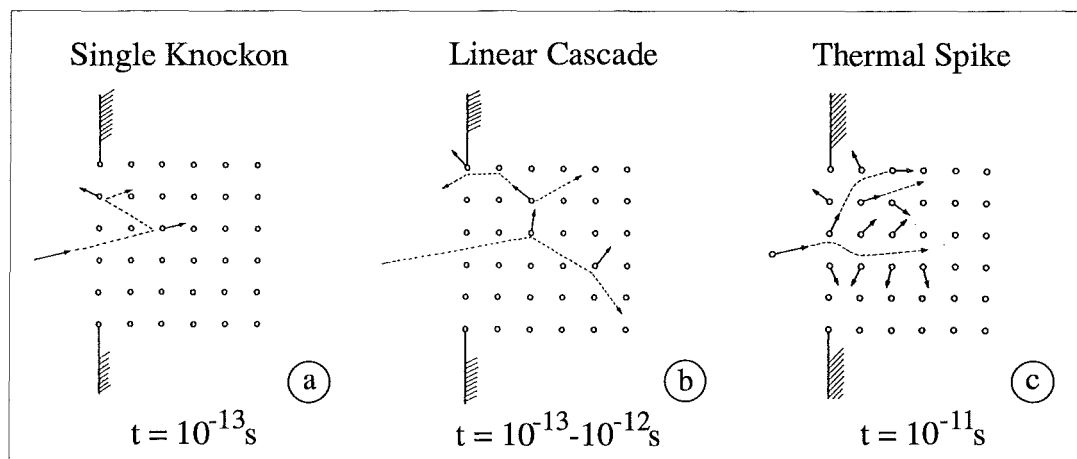


Abb. 1: Schematische Darstellung der drei theoretisch unterschiedenen Bereiche zur Beschreibung der Zerstäubung: a.) single knockon regime b.) linear cascade regime c.) thermal spike regime

Die Beschreibung unterscheidet zunächst die drei Fälle, die in Abb. 1 skizziert sind.

1. Bei kleinem Impulsübertrag vom Ion auf das Festkörperatom (kleine Ionenmasse, kleine Ionenenergie) werden vornehmlich Atome zerstäubt, die direkt vom Ion getroffen werden. Der entsprechende Energie-/Massenbereich heißt *single knockon regime* (Abb. 1a).
2. Erhöht man den möglichen Impulsübertrag (Ionenenergie, -masse oder beides), so wird der Energietransport durch sogenannte lineare Stoßkaskaden, d.h. Stöße zwischen Targetatomen, wichtig für die Beschreibung des Zerstäubungsprozesses. Man spricht vom *linear cascade regime*. (Abb. 1b).

3. Verringert man zusätzlich die Reichweite des Ions (d.h. erhöht die Ionenmasse), so finden Stöße vermehrt zwischen sich bewegenden Festkörperatomen statt und der Zerstäubungsprozeß kann nicht mehr adäquat durch eine *lineare* Kaskade beschrieben werden. Aufgrund der Stöße zwischen sich bewegenden Targetatomen können die Bewegungsgleichungen nicht mehr entkoppelt werden. Die Zerstäubung findet aus dem in Abb. 1c dargestellten Bereich erhöhter Bewegungsdichte statt. Da man die erhöhte Bewegungsdichte mit einem Bereich kurzzeitig erhöhter Temperatur identifizieren kann, spricht man vom *thermal spike regime* (Abb. 1c).

Eine quantitativ korrekte, analytische Beschreibung der Zerstäubungsausbeute existiert nur für den Fall der **linearen Kaskade** (2) [13, 18]. Der Gültigkeitsbereich dieser Beschreibung ist in Abb. 2 für eine Ionenenergie von 50 keV bzw. ein Target entsprechend $Z=50$ (Sn) dargestellt. In dieser Arbeit wurden Targets mit $Z \simeq 80$ benutzt, so daß die Darstellung in Abb. 2b nicht vollständig zutrifft. Ein dem hier untersuchten Energie-/Massenbereich vergleichbarer Bereich ist trotzdem als graues Rechteck eingezeichnet. Da sich die Energiegrenzen für nicht isotrope Kaskaden und Spikes beim Übergang von $Z=50$ zu $Z=80$ zu kleineren Energien verschieben, ist das graue Rechteck in Abb. 2b bei höheren Energien, als tatsächlich in dieser Arbeit verwendet, eingezeichnet. Aus der Darstellung erkennt man, daß die Zerstäubungsausbeute der untersuchten Ioneneinschüsse sich im Rahmen der linearen Kaskadentheorie korrekt ausrechnen läßt.

Das Prinzip der linearen Kaskadentheorie ist das folgende: Ausgehend von bestimmten Ion-Targetatom-Wechselwirkungspotentialen rechnet man die resultierende, deponierte Energiedichte des Ions in eine Impulsverteilung der Targetatome um. Die Impulse an der Oberfläche vergleicht man bezüglich Betrag und Richtung mit einer als planar angenommenen Oberflächenbarriere der Größe U_0 ($\simeq$ Sublimationsenergie). Die Atome, die die Oberflächenbarriere überwinden können, werden als zerstäubte Atome gezählt. In dieser Art und Weise läßt sich ein kompakter Ausdruck für die Zerstäubungsausbeute angeben [13].

Da die Gültigkeit der linearen Kaskadentheorie bezüglich der Defektbildung ein wesentliches Thema dieser Arbeit ist, sollen die **Annahmen** der Theorie kurz diskutiert werden. Die wesentlichen Annahmen sind teilweise als Grenzen der Gültigkeit in Abb. 2 dargestellt. Die korrespondierenden Begriffe sind als Klammern in der Aufzählung angegeben.

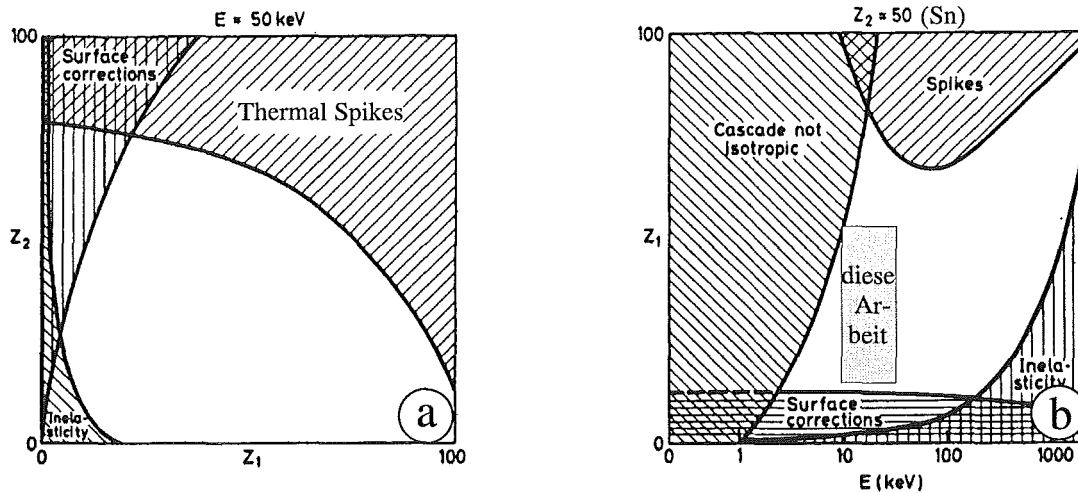


Abb. 2: Gültigkeitsbereich der linearen Kaskadentheorie (weißer Bereich): a.) als Funktion der Kernladungszahl von Ion Z_1 und Target Z_2 bei fester Ionenenergie ($E=50 \text{ keV}$), b.) als Funktion der Ionenenergie E und Ionenkernladungszahl Z_1 bei fester Kernladungszahl des Targets ($Z_2 = 50$); markierte Gebiete: surface corrections: vernachlässigte Bedeutung von Ionenreflektionen und single knockon-Ereignissen; inelasticity: Energieverluste durch elektronische Anregungen; thermal spikes: Stöße zwischen sich bewegenden Atomen; cascade not isotropic: Vernachlässigung der notwendigen Impulskehr. Das graue Rechteck markiert die Lage des in dieser Arbeit untersuchten Ionenenergie/-massenbereichs [18].

1. Vernachlässigung von Ionenreflektion an der Oberfläche ('surface corrections')
2. Annahme einer isotropen Richtungsverteilung der Impulse der Targetatome ('cascade not isotropic')
3. Vernachlässigung inelastischer Stöße ('inelasticity')
4. Reduktion auf Stöße zwischen einem sich bewegenden und einem sich nicht bewegenden Stoßpartner ('Thermal Spikes')
5. Annahme binärer Stöße
6. Annahme punktförmiger, strukturlos angeordneter Festkörperatome (amorphes Target)

Die Annahmen elastischer und binärer Stöße (3 und 5) werden nur bei sehr kleinen (eV) und sehr großen (MeV) Ionenenergien verletzt und sollen hier nicht diskutiert werden. Die Vernachlässigung von Ionenreflektion (Annahme 1) und Anisotropie der Richtungsverteilung der Targetatome (Annahme 2), läßt sich durch Einführung von

Zerstäubungsausbeute von Au-Targets (polykristallin)

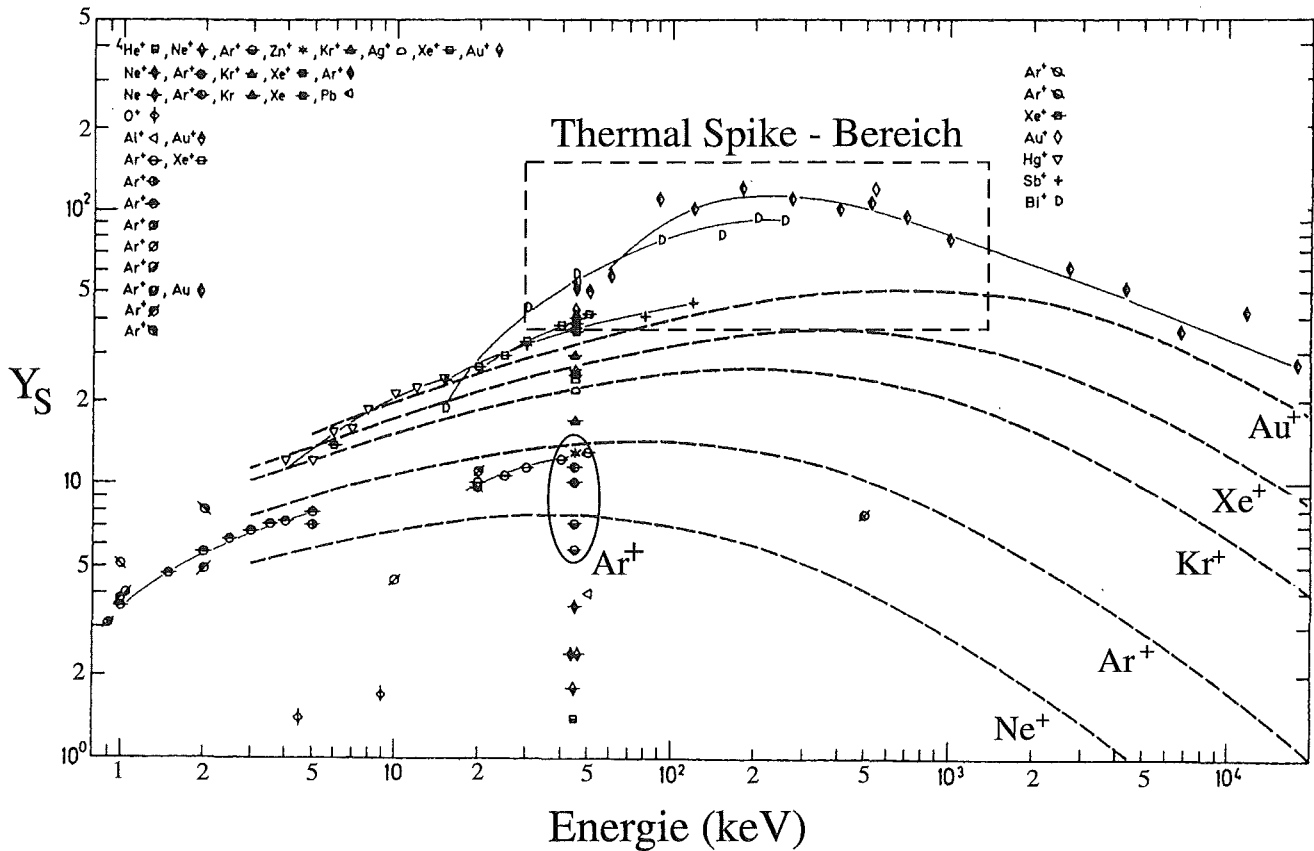


Abb. 3: Gemessene Zerstäubungsausbeuten von Au-Targets: Verschiedene Symbole markieren verschiedene Ionen oder verschiedene Publikationen. Durchgezogene Linien verbinden die Meßpunkte gleicher Veröffentlichungen, gestrichelte Linien zeigen die Voraussagen der linearen Kaskadentheorie an. Die systematisch zu großen Zerstäubungsausbeuten im "Thermal-Spike"-Bereich sind hervorgehoben. Das Oval Ar^+ verdeutlicht die Streuung der Meßwerte verschiedener Autoren. [20]

Korrekturparametern in die lineare Kaskadentheorie berücksichtigen. Zahlenwerte werden Monte-Carlo-Simulationen der Entwicklung der Stoßkaskade, sogenannten TRIM¹-Simulationen, entnommen. Solche TRIM-Simulationen, die auch direkt Werte für die Zerstäubungsausbeute ergeben [19], werden in dieser Arbeit als Referenz für die lineare Kaskade benutzt. Auch sie berücksichtigen keine Stöße zwischen sich bewegenden Stoßpartnern. Die lineare Kaskade bildet also in dieser Arbeit den Gegenbegriff zum "Thermal Spike".

Annahme 4 und 6 sollen im folgenden ausführlicher diskutiert werden.

Annahme 4 ("Thermal Spike"): Abb 3 zeigt gemessene Zerstäubungsausbeuten

¹Transport of Ions in Matter

(Symbole) im Vergleich mit den Voraussagen der linearen Kaskadentheorie (gestrichelte Linien). Man stellt zunächst fest (beispielsweise für Ar^+), daß die von verschiedenen Autoren angegebenen Zerstäubungsausbeuten etwa um Faktor zwei streuen (s. auch Kapitel 6). Außerdem erkennt man in dem hervorgehobenen Rechteck einen Bereich, in dem die lineare Kaskadentheorie die Zerstäubungsausbeuten systematisch unterschätzt. Die zweite Beobachtung wird der Unzulänglichkeit der Annahme 4 zugeschrieben [20]. Stöße finden vermehrt zwischen sich bewegenden Stoßpartnern statt. Qualitativ wird die Erhöhung der Zerstäubungsausbeute als Desorption von Festkörperatomen aus einem zeitlich und räumlich begrenzten, erhitzten Bereich im Zentrum des Ioneneinschusses gedeutet. Man interpretiert die erhöhte Bewegungsdichte in der Kaskade also als lokal erhöhte Temperatur und spricht vom **“Thermal Spike“**. Quantitativ läßt sich die lokale Temperaturerhöhung mit Hilfe molekulardynamischer Simulationen (MDS) berechnen. Tatsächlich zeigen die MDS, daß auf einer Zeitskala von weniger als einer Pikosekunde eine Energieequilibrierung zwischen potentieller und kinetischer Energie stattfindet und somit die Definition einer lokalen Temperatur gerechtfertigt ist. Die berechneten Temperaturen liegen weit oberhalb der Schmelztemperatur des Targets. Schon Ionenenergien von 1 keV reichen aus, lokal geschmolzene Bereiche im Festkörper zu erzeugen [24]. Prinzipiell lassen sich auch die erhöhten Zerstäubungsausbeuten im “Thermal Spike“-Bereich simulieren. Die Simulation solcher Ereignisse verlangt jedoch große Modellsysteme (10^5 Atome und mehr) und lange Beobachtungszeiten (30 ps), so daß erst in jüngster Zeit einzelne, quantitativ vergleichbare Resultate vorliegen [23, 22].

Wie in Abb.2b dargestellt, sind die in dieser Arbeit verwendeten Energien zu klein, um “Thermal Spike“-beeinflusste Zerstäubungsausbeuten zu erwarten. Trotzdem ist der “Thermal Spike“ entscheidend für die Defekt- und insbesondere die Adatomerzeugung. Um dies qualitativ zu verstehen, lese man Abb. 1 als zeitliche Entwicklung der allgemeinen Ion-Festkörper-Wechselwirkung:

1. In den ersten 10^{-13} Sekunden finden nahezu ausschließlich Stöße zwischen Ion und Targetatomen statt (a).
2. Auf einer Zeitskala von 10^{-12} Sekunden entwickelt sich eine lineare Stoßkaskade, in der getroffene Targetatome weitere Targetatome anstoßen (b).
3. Schließlich verteilt sich die deponierte Energie soweit auf verschiedene Targetatome, daß auf einer Zeitskala von ca. 10^{-11} Sekunden ein lokal zusammenhängender Bereich erhöhter Mobilität, sprich Temperatur, entsteht (c).

Die Bedingungen in diesem Bereich können zu moderat sein, um Atome dazu zu zwingen, die Oberflächenbarriere zu überwinden und damit zur Zerstäubung beizutragen. Trotzdem können andere Prozesse mit kleineren Aktivierungsenergien, beispielsweise Adatomerzeugung, möglich sein.

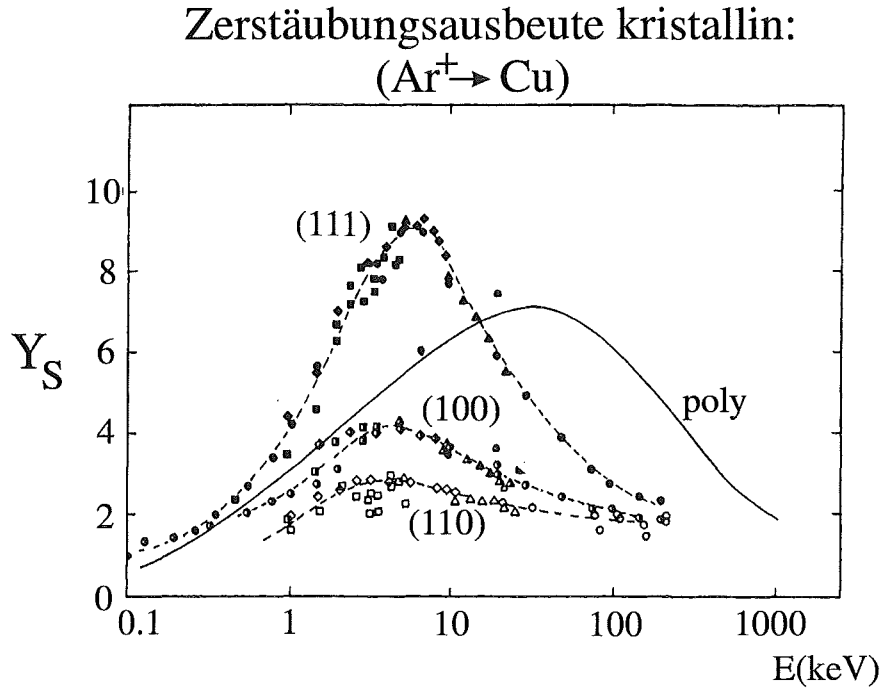


Abb. 4: Gemessene Zerstäubungsausbeuten des Ar^+ -Beschusses verschiedener Cu-Kristalle [21]

Annahme 6 (strukturlose Anordnung der Targetatome): Abb. 4 zeigt, daß Einkristalle deutlich andere Zerstäubungsausbeuten zeigen als Polykristalle. Die Annahme strukturloser Anordnung der Targetatome ist für Einkristalle also nicht hinreichend. Bei hohen Ionenenergien ist die Zerstäubungsausbeute deutlich geringer als für polykristalline Materialien, bei kleinen Ionenenergien ist sie sogar teilweise größer. Ersteres wird der Kanalisierung der einfallenden Ionen entlang dicht gepackter Atomreihen im Einkristall zugeschrieben. Kanalisierte Ionen dringen tief in den Festkörper ein und können somit nicht zur Zerstäubung beitragen. Berechnet man den Anteil der nicht kanalisierten Ionen für eine Oberflächenorientierung (uvw), $\chi_{uvw}(E)$, so lassen sich die gemessenen Zerstäubungsausbeuten Y_s im Gültigkeitsbereich der linearen Kaskadentheorie folgendermaßen darstellen:

$$Y_{s,uvw}(E) = \eta_{uvw} \cdot \chi_{uvw}(E) \cdot Y_{s,poly}(E) \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor η steht für eine erhöhte Effizienz der zur Zerstäubung beitragenden Ionen in Einkristallen und beträgt für die Daten in Abb. 4 $\eta_{100} = \eta_{111} = 1.3$ und $\eta_{110} = 1.6$.² Diese erhöhte Effizienz ($\eta > 1$) wird dem besseren Impulsübertrag entlang dicht gepackter Atomreihen zugeschrieben. Solche Stöße entlang dichtgepackter Atomreihen heißen Stoßfolgen.

3.2 Defekterzeugung

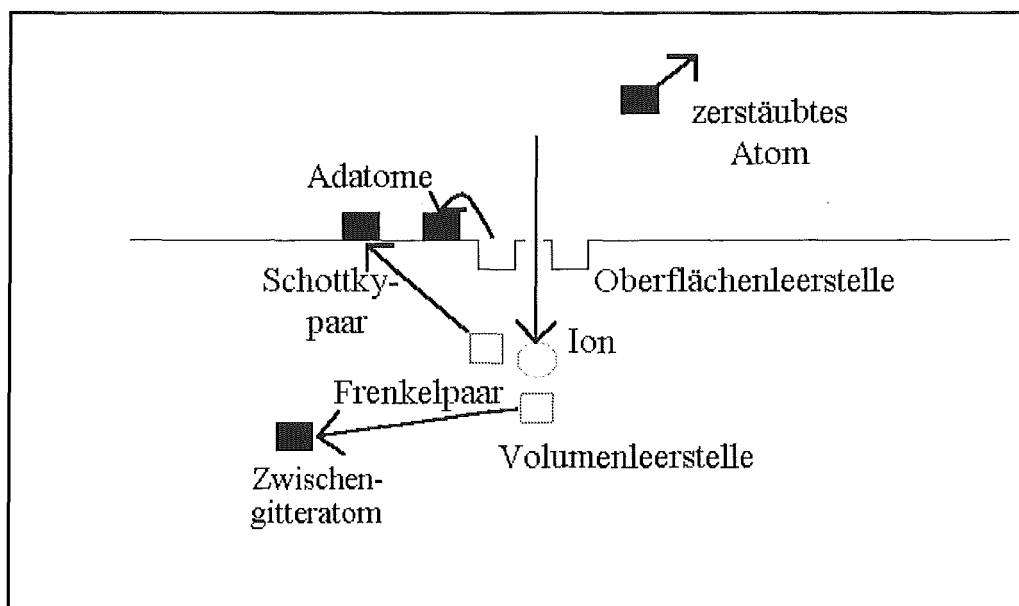


Abb. 5: Schema der im linearen Kaskadenbereich erzeugten Punktdefekte

Neben der Zerstäubung verursacht Ionenbeschuss in Einkristallen Defekte im Kristallgitter. Im linearen Kaskadenbereich handelt es sich dabei um Punktdefekte. Diese werden durch Stoßfolgen entlang dichtgepackter Atomreihen erzeugt. Im Erfolgsfall heißen solche Stoßfolgen Ersetzungsstoßfolgen. Per Definition erzeugt jede Ersetzungsstoßfolge ein Atom-Leerstellen-Paar. Atome wie Leerstellen können an der Oberfläche oder im Volumen lokalisiert sein. Die Terminologie der Defekte und Defektpaare entspricht der unterschiedlichen Lokalisierung der Defekte und ist in Abb. 5 dargestellt.

Die Anzahl der reinen Volumendefekte (Frenkelpaare) kann in Analogie zur linearen Kaskadentheorie der Zerstäubung berechnet werden. In diesem Fall wird die erzeugte

²Es scheint zunächst verwirrend, daß η_{110} am größten ist, obwohl Abb. 4 für $Y_{s,110}$ die kleinsten Werte zeigt. Man muß sich jedoch klar machen, daß (110) die offene Kristallorientierung ist und dadurch die Reduktion der Zerstäubungsausbeute durch Kanalisierung in diese Richtung deutlich stärker ist.

Impulsverteilung der Targetatome nicht mehr nur an der Oberfläche sondern im gesamten Kristall betrachtet. Die Oberflächenbarriere U_0 der Zerstäubung wird durch eine Defektbildungsbarriere T_d ersetzt. Wie durch Elektronenbeschuß von Einkristallen gezeigt wurde, ist die Defektbildungsbarriere T_d stark anisotrop [25]. Bei ausreichender Isotropie der Kaskade läßt sie sich jedoch durch eine effektive, isotrope Defektbildungsbarriere $T_{d,eff}$ approximieren. Man kann die **Frenkelpaarausbeute** Y_{FP} dann einfach berechnen [26]:

$$Y_{FP} = 0.4 \cdot \frac{E_{PKA}}{T_{d,eff}} \quad (2)$$

E_{PKA} : maximal auf Targetatome übertragbare Energie

Werte für $T_{d,eff}$ werden empirisch bestimmt und liegen abhängig vom Targetmaterial zwischen 50 eV und 200 eV [27].

Wie bei der Zerstäubungsausbeute treffen die Voraussagen der linearen Formel (2) für hohe Energiedichten nicht mehr zu. Dies zeigt sich schon daran, daß nicht mehr einzelne Leerstellen, sondern unmittelbar Leerstellencluster erzeugt werden. Mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) [28] oder dem Feldionenmikroskop (FIM) [29] können diese direkt abgebildet werden. Die daraus bestimmte Leerstellenausbeute ist beispielsweise für $W^+(20 \text{ keV}) \rightarrow W$ ca. dreimal so hoch wie nach Gl. 2 erwartet [29]. Die adäquate theoretische Beschreibung bei hohen Energiedichten ist auch für den Fall der Defektbildung die molekulardynamische Simulation. Sie zeigt, daß bei ausreichender Energiedichte ein lokales Aufschmelzen ("Thermal Spike") des Kristalls die Defektbildung im Volumen bestimmt [24]. Eine Faustformel für das maximale Schmelzvolumen $V_{Schmelz}$ eines einzelnen Ioneneinschusses wird von Schilling [31] angegeben:

$$V_{Schmelz} = V_{Atom} \cdot \frac{E_{PKA}}{14kT_{Schmelz}} \quad (3)$$

V_{Atom} : Atomvolumen, $T_{Schmelz}$: Schmelztemperatur des Targets, k : Boltzmannkonstante.

In der Folge des Aufschmelzens und der damit verbundenen Druckentwicklung im Kristall werden direkt Leerstellen- und Zwischengitteratomcluster gebildet. Die simulierten Frenkelpaarausbeuten sind jedoch deutlich geringer als nach Gl. 2 erwartet [24]. Diese Reduktion der Frenkelpaarausbeute ist auf eine Vernichtung von Frenkelpaaren innerhalb des Schmelzvolumens zurückzuführen. Bei höheren Beschußenergien

(z.B. $Cu^+(500 \text{ keV}) \rightarrow Cu$) findet man ein solches Verhalten auch experimentell [30]. Bei kleineren Energien, z.B. in den $W^+(20 \text{ keV})$ -Untersuchungen von Seidman [29], werden jedoch deutlich erhöhte und nicht erniedrigte Leerstellenausbeuten gefunden. Es ist naheliegend, daß die "Thermal spike"-Vernichtung von Frenkelpaaren durch die Oberflächennähe der Defekterzeugung verhindert wird. Ersetzungsstoßfolgen können die Oberfläche schneiden und so zu zerstäubten Atomen und Adatomen führen, die dann nicht mehr zur Rekombination zur Verfügung stehen. Außerdem können, wie die die Oberfläche berücksichtigende molekulardynamische Simulationen zeigen, durch den "Thermal Spike" zusätzliche Adatome und zerstäubte Atome erzeugt werden. Während das lokale Aufschmelzen und die entsprechende Druckentwicklung im Volumen im wesentlichen einen reversiblen Prozeß darstellt, der teilweise zur Ausheilung des in der Kaskade erzeugten Schadens führt, erlaubt die Oberfläche, daß das Material dem Überdruck in der lokalen Schmelze durch viskosen Fluß auf die Oberfläche oder Zerstäubung entweichen kann.

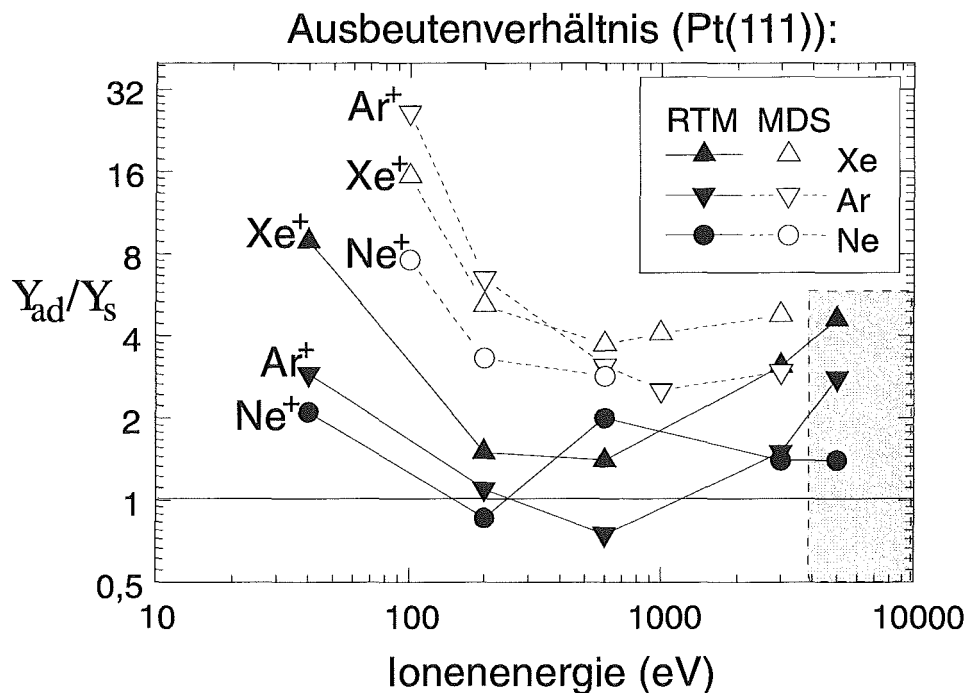


Abb. 6: Gemessene Werte (RTM) und berechnete Werte (MDS) des Verhältnisses Adatomausbeute zu Zerstäubungsausbeute Y_{ad}/Y_s auf Pt(111). Die in dieser Arbeit näher untersuchten Einschüsse sind durch das grau unterlegte Rechteck hervorgehoben. [32, 33]

Die Oberflächendefektbildung insbesondere die **Adatomerzeugung** wurde bisher kaum untersucht. Im linearen Kaskadenmodell ließe sie sich analog zur Zerstäubung beschreiben. Für beide Prozesse kann die Analyse der Impulsverteilung in erster Näherung

auf die Oberfläche reduziert werden. Allerdings sind die zu überwindenden Barrieren bei Adatomerzeugung und Zerstäubung sicherlich unterschiedlich. Da Barrierenhöhe und -form nur vom Target, nicht aber von Ionenenergie und -masse abhängen, erwartet man für das Verhältnis Adatomausbeute Y_{ad} zu Zerstäubungsausbeute Y_s :

$$\frac{Y_{ad}}{Y_s}(Z_1, E) = \text{const.} \quad (4)$$

Abb. 6 zeigt gemessene Werte (RTM) und berechnete Werte (MDS) dieses Verhältnisses für Pt(111) [32, 33]. In einem mittleren Energiebereich findet man tatsächlich ein nahezu konstantes Verhältnis von $Y_{ad}/Y_s \simeq 1 - 2$. Der Anstieg hin zu kleineren Energien wird dem "single-knockon"-Bereich zugeschrieben und wird qualitativ durch die molekulardynamischen Rechnungen reproduziert. Bei hohen Energiedichten (Xe^+ (3-5 keV), Ar^+ (5 keV)) findet man ebenfalls einen Anstieg des Verhältnisses Y_{ad}/Y_s . Dieser wird als Hinweis auf "Thermal Spike"-Prozesse gedeutet. Der gestrichelt hervorgehobene Energiebereich wird im Kapitel 5 ausführlich untersucht.

3.3 Thermische Ausheilung

Messungen des Ionenbeschußschadens werden bei endlichen Temperaturen durchgeführt. Sie können also durch thermische Ausheilprozesse beeinflusst werden. Dies zu verhindern, setzt das Wissen über die Einsatztemperaturen der thermischen Ausheilprozesse voraus. Abb. 7 zeigt die bekannten, für diese Arbeit wichtigen Einsatztemperaturen. Diffusionseinsatztemperaturen sind durch die entsprechenden Defektnamen bezeichnet und zwei weitere Einsatztemperaturen hinzugefügt und illustriert. Die Einsatztemperaturen im Volumen stammen aus Ausheilkurven, die die Widerstandsänderung einer ursprünglich defektreichen Probe als Funktion der Temperatur messen [36]. Die Einsatztemperaturen an der Oberfläche wurden mit oberflächenphysikalischen Methoden (FIM, RTM, TEAS) direkt oder indirekt bestimmt [37, 38, 39]. Man erkennt, daß die mit dem TTRTM erreichbare Temperatur von 18 K ausreicht, sämtliche Ausheilprozesse der Pt(111)-Probe einzufrieren.

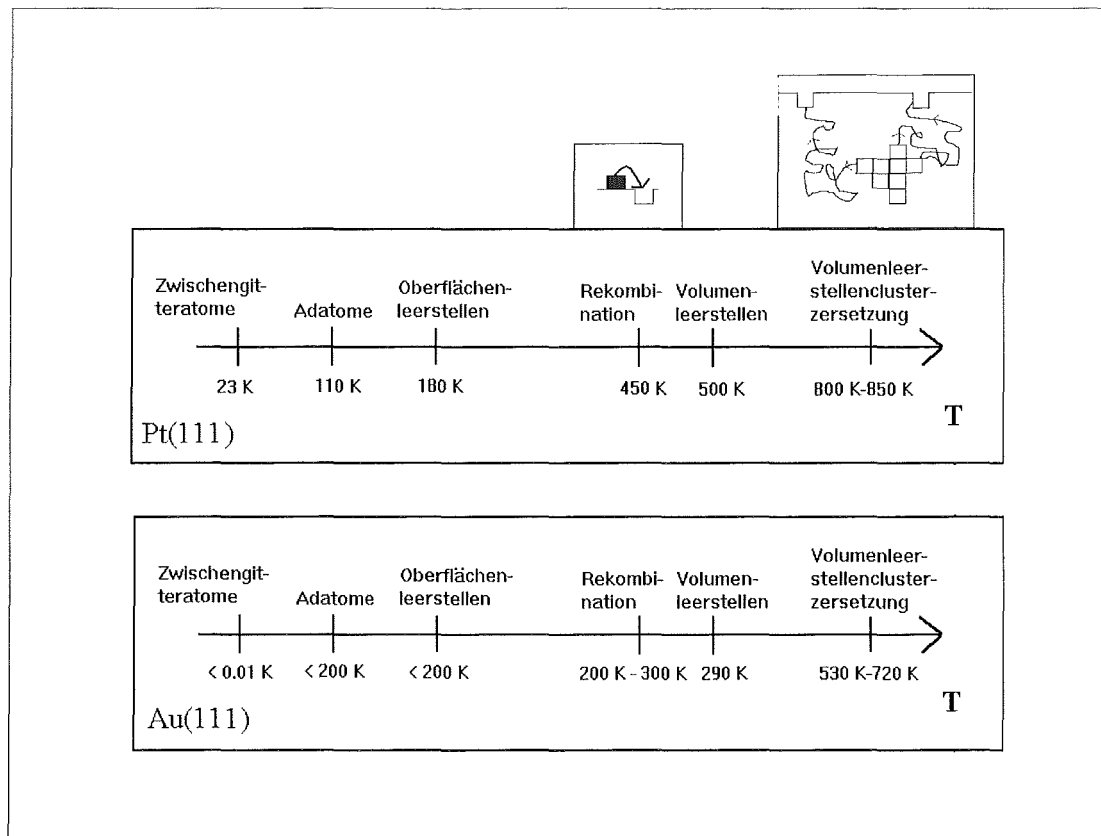


Abb. 7: Ausheiltemperatur für Pt(111) und Au(111): Nur mit dem Defektnamen bezeichnete Temperaturen markieren die ungefähren Einsatztemperaturen der Diffusion der entsprechenden Punktdefekte. Die übrigen zwei Prozesse, Rekombination und Volumenleerstellenclusterzersetzung, sind oberhalb des Pt-Pfeils illustriert. Als Einsatztemperatur wird die Temperatur bezeichnet, bei der der Prozeß einmal pro Sekunde stattfindet.

3.4 Statistik der Zerstäubung und Defektbildung

Die Statistik der Defekterzeugung beim Ionenbeschuß kann man durch Anzahlverteilungen beschreiben. Diese zeigen, wieviele der Einschüsse eine bestimmte Defektanzahl erzeugt haben.

Für die Anzahlverteilung der **zerstäubten Atome** gibt es keine experimentellen Daten. TRIM-Simulationen (He^+ , Ne^+ , Xe^+ (100 eV -100 keV)→Ni) finden jedoch Verteilungen, die sich durch die zweiparametrische negative Binomialverteilung beschreiben lassen [40]. Die negative Binomialverteilung ist die Verteilung für gekoppelte Zufallsgrößen, von denen eine poissonverteilt ist. Ist die zweite Zufallsgröße δ -verteilt [41], so geht die negative Binomialverteilung in die Poissonverteilung über. Für geringe Ionenenergien und große Ionenmassen, d.h. oberflächennahe Ereignisse, findet man in den TRIM-Simulationen solche Poissonverteilungen. Bei größerer Reich-

weite des Ions, d.h. einer stärkeren Entwicklung der Stoßkaskade im Volumen, werden die Anzahlverteilungen breiter. Die Standardabweichung σ entspricht dann nicht mehr der Wurzel des Mittelwertes, sondern dem Betrag des Mittelwertes $\overline{Y}_s$. (Bsp: $Xe(100 \text{ keV}) \rightarrow Ni$: $\overline{Y}_s = 6.7$, $\sigma = 8.5$) [40]. Ähnliche Ergebnisse findet Betz für MD-Simulationen von $Ar(100 \text{ eV}-5000 \text{ eV}) \rightarrow Cu(111)$ [42, 43]. Die MD-Simulationen zeigen u.a., daß zerstäubte Dimere im Mittel näher an der Oberfläche erzeugt werden als zerstäubte Einzelatome. Interessanterweise korreliert dies damit, daß die Dimere eine poissonähnlichere Anzahlverteilung zeigen als die Einzelatome. Auch MD-Simulationen von Urbassek [33] für Ne, Ar, Xe ($200 \text{ eV}-3000 \text{ eV}) \rightarrow Pt(111)$ zeigen, daß die Standardabweichungen der berechneten Anzahlverteilungen poissonähnlicher sind, wenn die zerstäubten Atome zu einem größeren Teil aus der Oberflächenlage stammen.

Für die Anzahlverteilung der **Frenkelpaare** zeigen TRIM-Simulationen im gesamten Energie-/Massenbereich sehr gute Übereinstimmung mit Poissonverteilungen [44]³. Dies entspricht der Tatsache, daß die Einschränkung der Erzeugungsprozesse auf unterschiedlich oberflächennahe Prozesse entfällt. Die Frenkelpaarerzeugung hängt nicht vom Ort, sondern nur vom Energieübertrag des Stosses ab. Die einzigen mir bekannten experimentellen Untersuchungen (FIM) der Anzahlverteilung der Leerstellen ($Kr^+(20 \text{ keV}) \rightarrow Pt$) finden jedoch: $\overline{Y}_s = 184$ und $\sigma = 79$, also eine deutlich breitere Verteilung [29] als die Poissonverteilung. Wahrscheinlich hängt diese Verbreiterung mit der "Thermal Spike"-Artigkeit der untersuchten Einschußereignisse zusammen, die sich in unmittelbarer Volumenleerstellenclustererzeugung äußert.

Angaben über die Anzahlverteilung der **Adatome** findet man in der Literatur nicht. Urbassek [33] gibt jedoch Standardabweichungen für die mit MDS berechneten Adatomausbeuten an. Diese entsprechen wie die Zerstäubungsausbeuten bei Ereignissen kleinerer Reichweite einer Poissonverteilung, während sie für Einschußereignisse mit größerer Reichweite breiter werden. Interessanterweise korreliert die Abweichung von der Poissonverteilung auch hier mit der Tatsache, daß Adatome nicht nur aus der Oberflächenlage sondern auch aus tieferen Lagen stammen. Für alle Werte der MDS [33] gilt: $\sigma = 0.5 - 1.3 \cdot \overline{Y}_{ad}$. RTM-Daten zu $Ar^+(0.5-3 \text{ keV}) \rightarrow \text{Graphit (HOPG)}$ lassen sich in Adatomanzahlverteilungen umrechnen [45]. Hier findet man bei $\overline{Y}_{ad} \simeq 200 - 300$ $\sigma \simeq 0.5 \cdot \overline{Y}_{ad}$. Wie in den Messungen von Seidman [29] wird auch in diesem Artikel die Defektbildung "Thermal Spike"-Ereignissen zugeschrieben.

³TRIM berechnet die Anzahl der Atome, auf die eine Energie größer als die Frenkelpaarerzeugungsbarriere T_d^{eff} übertragen wird. Diese Zahl wird als Frenkelpaarausbeute angegeben.

Zusammenfassend läßt sich vermuten, daß Anzahlverteilungen für zerstäubte Atome und Adatome poissonartig sind, solange sich das Einschußereignis als lineare Kaskade beschreiben läßt und nahezu alle beitragenden Atome aus der Oberflächenlage stammen. Trifft eine dieser beiden Bedingungen nicht mehr zu, so werden die Anzahlverteilungen breiter.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Die RTM-Apparaturen

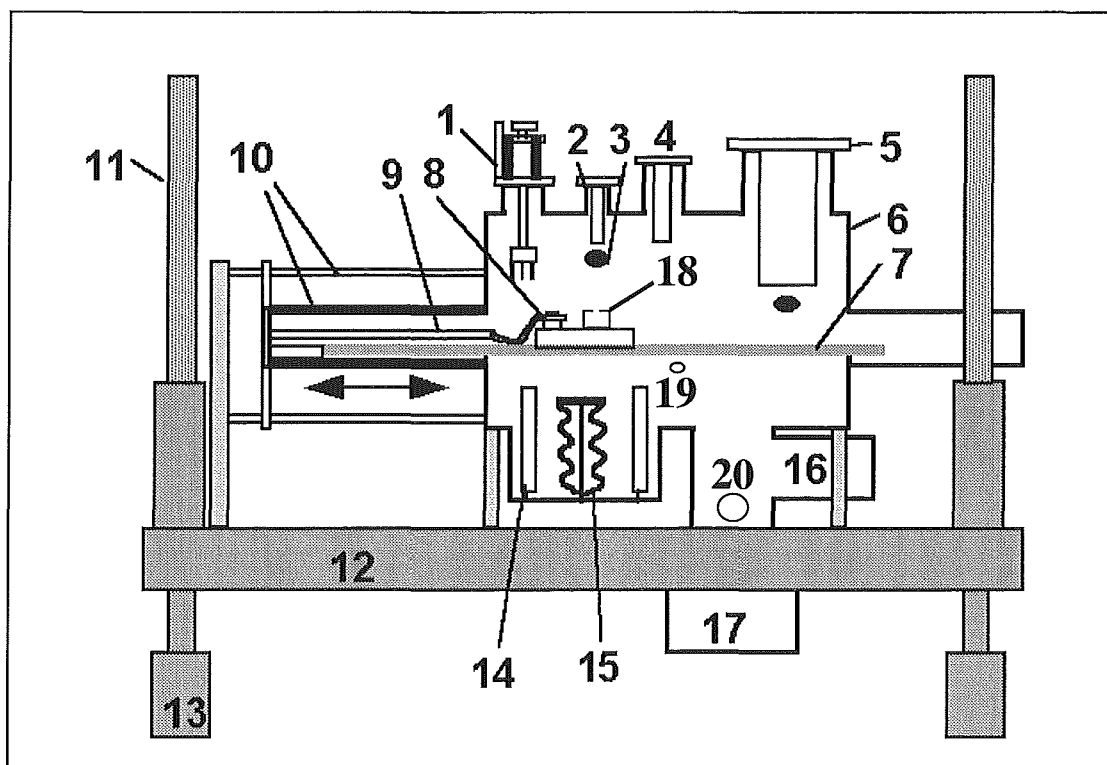


Abb. 8: Schemazeichnung der temperaturvariablen Rastertunnelmikroskopie-Apparatur: 1 Rastertunnelmikroskop (TTRTM), 2 differentiell gepumpte Ionenkanone, 3 Pt-Aufdampfbofen, 4 Massenspektrometer, 5 LEED-System und Flansch für Augerkanone, 6 UHV-Kammer, 7 Manipulator (verschiebbar in z-Richtung), 8 Probe und Lauf ring für RTM, 9 Kryostat (über Cu-Litze an die Probe angekoppelt), 10 Verschiebeeinheit, 11 Aufhängefedern der Apparatur, 12 Rahmen der Apparatur, 13 Füße der Apparatur, 14 Kaltwand, 15 Titanverdampfer, 16 Turbomolekularpumpe, 17 Ionenzerstäuberpumpe, 18 Faradaybecher, 19 Gaseinlaß für H_2O , 20 Ionisationsmeßröhre (nach [46])

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sind an drei temperaturvariablen Ultrahochvakuum-Rastertunnelmikroskopie-Apparaturen durchgeführt worden. Während der Experimente betrug der Basisdruck in allen drei Apparaturen ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die drei Apparaturen unterscheiden sich im wesentlichen in der Leistungsfähigkeit ihrer Probenkühlung [46, 47, 50]. Die hauptsächlich genutzte Apparatur ist in Abb. 8 dargestellt. Sie ist zwecks Analyse mit einem "beetle-type"-Rastertunnelmikroskop (RTM) (1) [48], einem kombinierten LEED-Auger-System (5) und einem Massenspektrometer (4) ausgerüstet. Die Rasterweiten des RTM wurden bei verschiedenen Probertemperaturen anhand der atomaren Auflösung der Pt(111)-

Oberfläche geeicht. Dabei wurden erwartungsgemäß temperaturabhängige Auslenkfaktoren gefunden, die in den Messungen berücksichtigt wurden.

Zur Durchführung der Experimente sowie zur Probenpräparation dienten eine differentiell gepumpte Ionenkanone (2), mehrere Gaseinlässe (z.B. 19) sowie ein Pt-Verdampfer (3). Zur Bestimmung von Ionenfluß und -dosis wurde der Ionenstrom durch einen in Probenposition fahrbaren Faradaybecher (18) vor und nach dem Experiment gemessen. Die so bestimmten Ionendosen stimmten mit einem Fehler kleiner als $\pm 5\%$ mit den in den RTM-Untersuchungen gefundenen Einschußdichten überein.

Die Probe (8) ist über eine Cu-Litze an einen Verdampferkryostaten (9) angeschlossen. Wird der Kryostat von flüssigem He durchflossen, können Probentemperaturen bis hinab zu 18 K erreicht werden. Bei höheren Temperaturen wird ebenfalls mit voller Kühlleistung gearbeitet. Die Temperatur wird dann durch eine Filamentheizung unterhalb der Probe eingestellt. Die Messung der Probentemperatur erfolgt durch ein NiCr-Ni-Thermoelement, das mit Hilfe der Desorptionstemperaturen von Ar-, Kr- und Xe-Multilagen geeicht wurde [49]. Aufgrund der relativen Unempfindlichkeit des gewählten Thermoelementes bei tiefen Temperaturen beträgt der Absolutfehler bei 20 K $\Delta T = \pm 2\text{K}$. Dieser Fehler wird jedoch mit steigender Temperatur geringer.

Die zweite genutzte Apparatur unterscheidet sich von der ersten dadurch, daß die Probenkühlung über einen von flüssigem Stickstoff durchflossenen Wärmetauscher erfolgt. Damit sind Temperaturen bis hinab zu 125 K erreichbar. Der sonstige Aufbau ist der ersten Apparatur ähnlich [47].

Die dritte Apparatur, die für die in Paris bei S. Gauthier durchgeführten Messungen (Kapitel 7) genutzt wurde, ist etwas anders aufgebaut [50]. Sie ist bezüglich der Leistungsfähigkeit der zweiten Apparatur vergleichbar.

4.2 Probenpräparation

Die Pt-Proben wurden zyklisch durch Flash auf 1270 K, $\text{Ar}^+(600\text{ eV})$ -Ionenbeschuß bei 720 K (Abtragung: 5-10 Monolagen), fünfminütiges Sauerstoffglühen bei 720 K ($p_{\text{O}} \simeq 10^{-6}$ mbar) und abschließenden Flash auf 1270 K präpariert. Diese Prozedur führte, wie mit LEED, AES und RTM überprüft, zu einer sauberen, wohlgeordneten Pt(111)-Oberfläche. Die Au-Probe wurde durch zyklischen Flash auf 900 K,

Ar^+ (600 eV)-Ionenbeschuß bei 500 K (Abtragung: 5-10 Monolagen) und abschließenden Flash auf 900 K präpariert. Auch hier wurden Ordnung und Sauberkeit durch AES, LEED und RTM überprüft. Bei beiden Probentypen wurde vor jedem Experiment zumindest ein Reinigungszyklus durchgeführt. Zusätzlich wurde die Probe unmittelbar (wenige Minuten) vor dem Experiment auf 770 K geflasht, um sämtliche Restgasadsorbate von der Probe zu desorbieren.

4.3 Durchführung der Experimente zum Ionenbeschuß

Zunächst wurde die reine, gekühlte Pt(111)-Fläche bei $T = 20$ K mit dem RTM abgebildet. Dies führte zu einer thermischen Adaption des RTM's an die Probertemperatur. Dadurch konnte die thermische Drift während der darauffolgenden Abbildung der Einzeleinschüsse reduziert werden. Ca. 15 Minuten nach dem Ionenbeschuß konnten so auswertbare Bilder ohne nennenswerte thermische Drift aufgenommen werden. Während der Abbildung vor dem Ionenbeschuß wurde darüberhinaus die Spitze präpariert. So präparierte Spitzen konnten allerdings nur manchmal direkt zur Abbildung des Experiments genutzt werden, da Spitzenveränderungen während der notwendigen, erneuten Annäherung des RTM's, nach dem Ionenbeschuß, auftraten. In diesem Fall mußte die Spitze neu präpariert werden oder, falls dies in einem kurzen Zeitraum nicht möglich war, das Experiment neu durchgeführt werden.

Im Anschluß an die thermische Adaption des RTM's wurde die Ionenkanone aktiviert, der gewünschte Ionenfluß eingestellt und mit Hilfe des Faradaybechers kontrolliert. Nach ca. 5-10 Minuten war der Ionenfluß so stabil, daß die Dosis auf $\pm 5\%$ genau bestimmt werden konnte. Nach dem oben genannten Probenflash auf 770 K, wurde die gewünschte Probertemperatur eingestellt und der Beschuß durchgeführt. Während des Betriebs der Ionenkanone stieg der Kammerdruck auf 10^{-9} - 10^{-8} mbar, fiel aber innerhalb von 30 s nach Deaktivierung der Ionenkanone wieder auf den Basisdruck zurück. Die Zeit zwischen Beschuß und erster brauchbarer Abbildung durch das RTM betrug im Idealfall 15 min, konnte aber aufgrund thermischer Restdrift des RTM oder einer notwendigen, erneuten Spitzenpräparation mehr als 30 Minuten betragen.

Bei 20 K adsorbiert aus der Ionenkanone stammendes Ar, Kr oder Xe in Multilagen auf der Pt(111)-Probe. Es zeigte sich, daß diese Adsorption die RTM-Abbildung der Einzeleinschüsse erschwert. Ionenbeschuß mit Ar^+ , Kr^+ oder

Xe^+ wurde deshalb bei Temperaturen oberhalb der bekannten Desorptionstemperaturen der entsprechenden Edelgasmulti- und -monolagen, jedoch stets unterhalb der Einsatztemperatur der Adatomdiffusion auf Pt(111), durchgeführt [51, 46]. Direkt nach dem Beschuß (2 min) wurden auch diese Proben auf 20 K gekühlt.

4.4 RTM-Abbildung

Alle RTM-Bilder wurden im sogenannten “constant current mode“ bei $|U| = 0-1$ V und $I = 0.4-8$ nA aufgenommen. Es konnte kein Einfluß der Tunnelbedingungen auf die Einschubbilder festgestellt werden. Die präsentierten RTM-Bilder sind entweder sogenannte Grauwertbilder, d.h. die gemessenen Höhen sind grauwertskaliert, oder differenzierte Bilder, die wie von links beleuchtete Topographien erscheinen.

5 Analyse der Oberflächendefektbildung einzelner Ioneneinschüsse

5.1 Auftauchen diffundierender Zwischengitteratome an der Pt(111)-Oberfläche

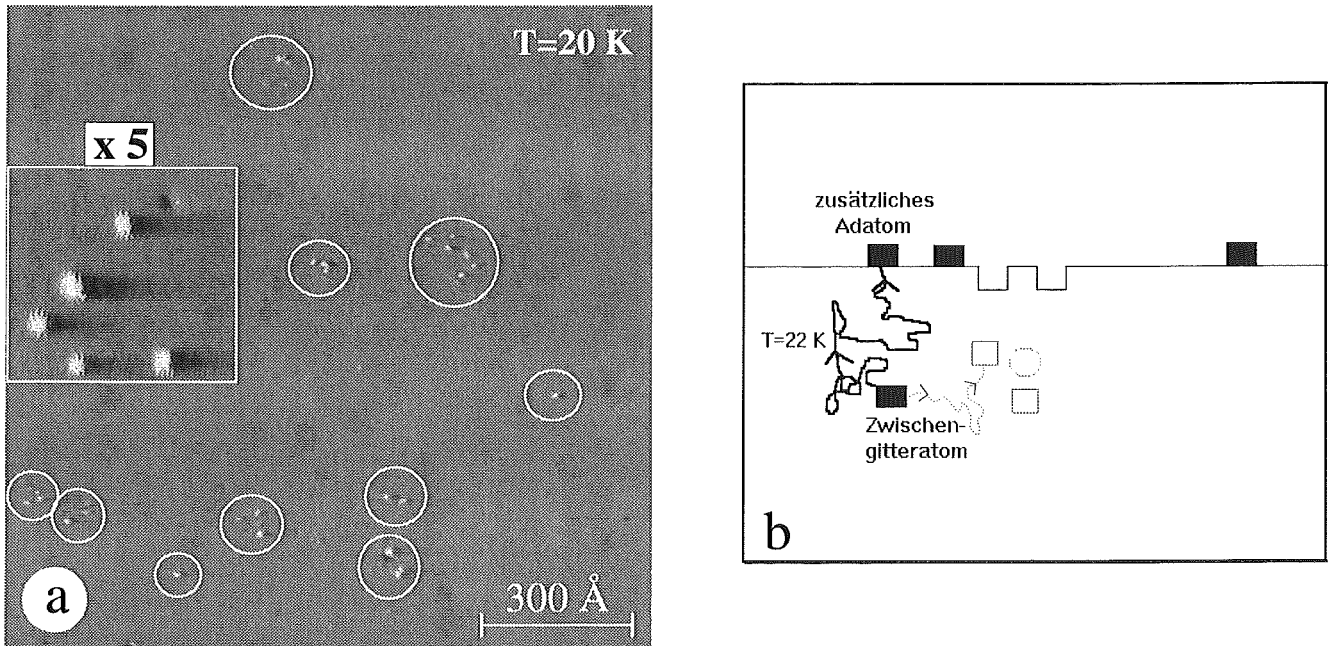


Abb. 9: Abbildung einzelner Ne^+ (4.5 keV) -Einschüsse auf Pt(111): a.) RTM-Bild nach Ionenbeschuss mit einer Dosis von $D = 7 \cdot 10^{10}$ Ionen/ cm^2 ($\equiv 11$ Einschüsse/ $1280\text{ \AA} \times 1280\text{ \AA}$ -Bild), $T=20\text{ K}$, $U=0.3\text{ V}$, $I=0.7\text{ nA}$, einzelne Einschüsse sind durch Kreise markiert; Einschub: Vergrößerung eines Einzelschusses, $88\text{ \AA} \times 88\text{ \AA}$, b.) Schema des erzeugten Schadens: offene Rechtecke: Leerstellen, gefüllte Rechtecke: Defektatome, Kreis: einfallendes Ion. Der Einsatz der Zwischengitteratomdiffusion bei $T=22\text{ K}$ und die dadurch bedingte Erzeugung zusätzlicher Adatome ist durch Pfeile markiert.

Abb. 9a zeigt die Pt(111)-Oberfläche nach Ne^+ (4.5 keV)-Ionenbeschuss bei 20 K. In diesem Fall ist es möglich, den Beschuss bei 20 K durchzuführen, da Ne bei 20 K nicht auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert. Durch die Kreise markiert erkennt man in Abb. 9a Gruppen weißer Punkte. Die Anzahl der Gruppen weißer Punkte stimmt, wie in mehreren Bildern und Experimenten überprüft, mit der bestimmten Ionendosis (hier: 11 Einschüsse/ Bild) überein. Jede Gruppe markiert also einen einzelnen Ioneneinschuss. Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wird, markiert jeder weiße Punkt ein einzelnes Adatom. Man folgert: Ne^+ (4.5 keV) $\rightarrow$ Pt(111)-Einschüsse erzeugen an der Oberfläche Gruppen einzelner Adatome. Die entsprechenden Einschüsse liegen eindeutig im linearen Kaskadenbereich. Im Querschnitt ist also ein Schadensmuster entsprechend dem

schematischen Schnitt in Abb. 9b zu erwarten. Da bei 20 K alle Ausheilprozesse eingefroren sind (Abb. 7), entspricht der durch den Ionenbeschuss erzeugte Schaden (Abb. 9a) tatsächlich der Skizze in Abb. 9b. Dies ändert sich mit dem Einsetzen des ersten Ausheilprozesses. Wie durch die Pfeile in Abb. 9b angedeutet, setzt bei $T = 22$ K die Migration der Zwischengitteratome durch den Festkörper ein. Diese führt zum Ausheilen der Zwischengitteratome, d.h. zum Einbau der entsprechenden Atome in energetisch günstigere Plätze. Solche, energetisch günstigeren Plätze sind die Positionen der Leerstellen (gestrichelte Trajektorie) und in sehr viel größerer Zahl Adatomadsorptionsplätze (volle Trajektorie). Nach TRIM-Simulationen findet man in dem Bereich, in dem Defekte erzeugt werden, für $Ne^+(4.5\text{keV})$ -Einschüsse im Mittel 7 Leerstellen, aber 150 Adatomadsorptionsplätze [53]. Es ist also zu erwarten, daß fast alle Zwischengitteratome ihre Migration an der Oberfläche beenden und dort als zusätzliche Adatome liegen bleiben.

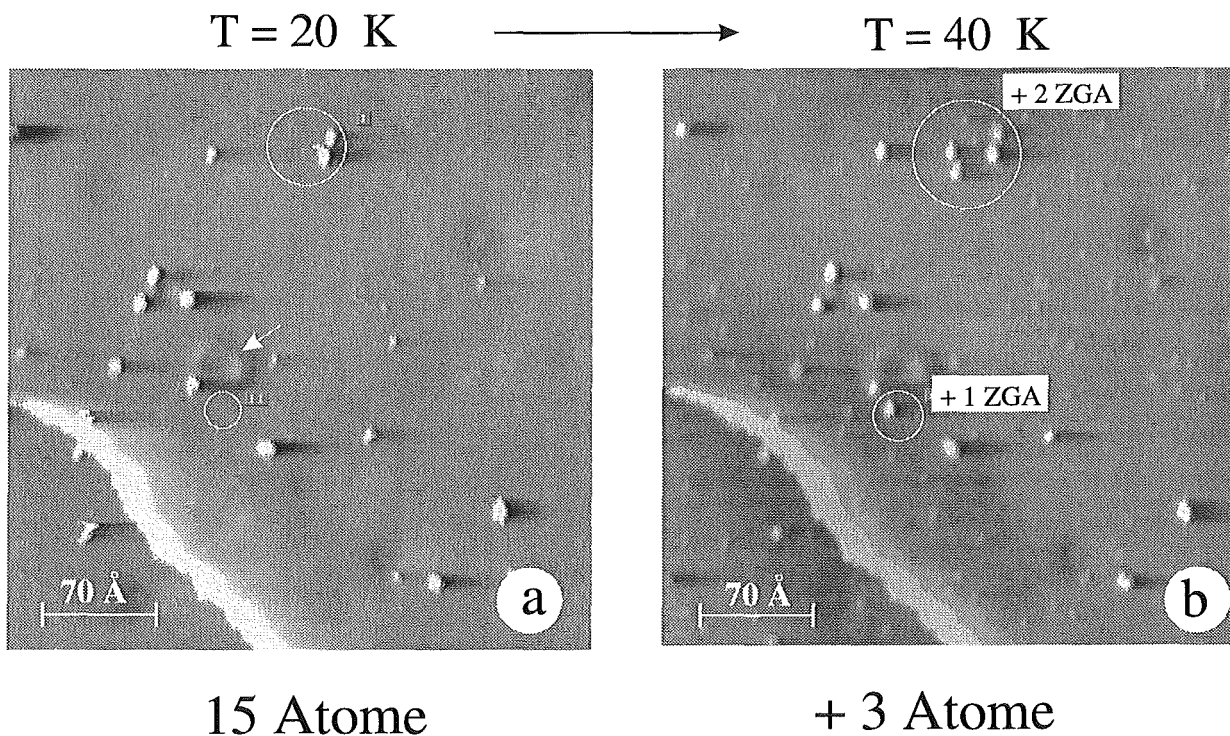


Abb. 10: Auftauchen der Zwischengitteratome an der Oberfläche: a.) Oberfläche nach Ionenbeschuss bei $T = 20 \text{ K}$, $D = 3 \cdot 10^{11} \text{ Ionen/cm}^2$ ($\equiv 3.5 \text{ Einschüsse/ } 350\text{\AA} \times 350\text{\AA}$ -Bild), $U=0.3 \text{ V}$, $I=3.0 \text{ nA}$, b.) selber Bildausschnitt wie a.) bei 20 K, aber nach Heizen auf 40 K, $U=0.3 \text{ V}$, $I=1 \text{ nA}$; Kreise markieren die Positionen, an denen Zwischengitteratome (ZGA) auftauchen.

Abb. 10 zeigt, daß dieses Auftauchen der Zwischengitteratome an der Oberfläche mit dem RTM beobachtet werden kann. Im linken Bild ist die Probe nach $Ne^+(4.5 \text{ keV})$ -Beschuss bei 20 K abgebildet. Insgesamt 15 Adatome sind zu erkennen. Der durch

einen Pfeil markierte, schwach zu erkennende Rekonstruktionsring ist eine Anordnung von Oberflächenzwischengitteratomen, dessen Entstehung in [52] beschrieben ist. Das rechte Bild zeigt denselben Probenausschnitt wie das linke Bild, aber nach Heizen auf 40 K. Neben den Adatomen aus dem vorherigen Bild, die ihre Positionen beibehalten haben, sind in den weißen Kreisen 3 zusätzliche Adatome erkennbar. Nochmaliges Heizen auf 40 K erhöht die Anzahl der Adatome nicht. Es liegt also nahe, die aufgetauchten Atome ehemaligen Zwischengitteratomen zuzuschreiben.

Heizt man nun nicht auf 40 K, sondern nur auf eine Temperatur knapp oberhalb der aus anderen Messungen bekannten Einsatztemperatur der Zwischengitteratomdiffusion [36], so läßt sich die Abfolge des Auftauchens der Zwischengitteratome an der Oberfläche zeitlich auflösen. Dies ist in Abb. 11 demonstriert.

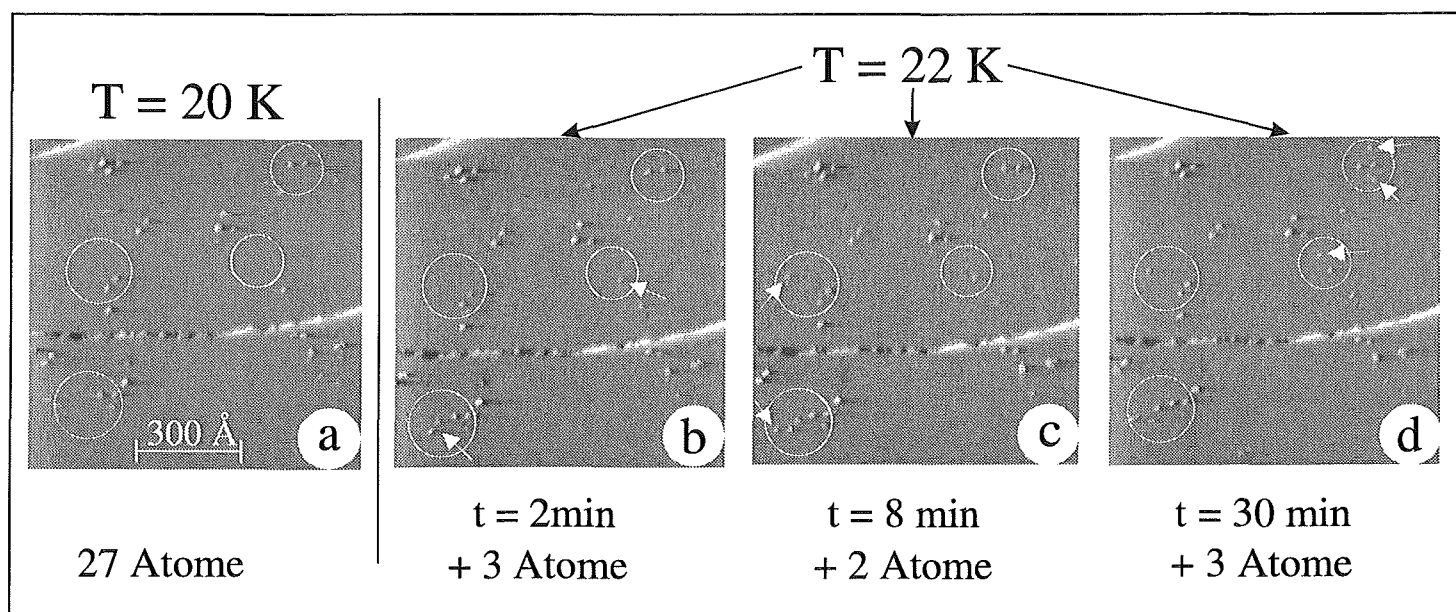


Abb. 11: Zeitliche Abfolge des Auftauchens der Zwischengitteratome an der Oberfläche: a.) Oberfläche nach Ionenbeschuß bei $T = 20\text{ K}$, $D = 1 \cdot 10^{11}\text{ Ionen/cm}^2$ ($\equiv 9\text{ Einschüsse/ } 950\text{Å} \times 950\text{Å-Bild}$), $U=0.3\text{ V}$, $I=1.0\text{ nA}$, b.) -d.) selber Bildausschnitt, aber bei $T = 22\text{ K}$, nach $t = 2\text{ min}$, $t = 8\text{ min}$ und $t = 30\text{ min}$, $U=0.3\text{ V}$, $I=1.0\text{ nA}$. Kreise markieren die Positionen, an denen die Zwischengitteratome auftauchen. Pfeile zeigen die im jeweiligen Bild neuen, zusätzlichen Adatome.

In den Kreisen tauchen, durch die Pfeile markiert, nacheinander insgesamt acht zusätzliche Adatome auf.

Abb. 12 zeigt ein Vergleichsexperiment zu dem Experiment in Abb. 11. Es verdeutlicht, daß die zusätzlich beobachteten Objekte nicht durch Restgasadsorption verursacht werden. Dazu wurden Einschüsse beobachtet, bei denen die Zwischengitteratome

bereits ausgeheilt sind. Der Ionenbeschuß wurde bei $T = 40$ K durchgeführt und die Probe dann, 2 min nach dem Beschuß, auf $T = 20$ K abgekühlt. Anschließend wurde

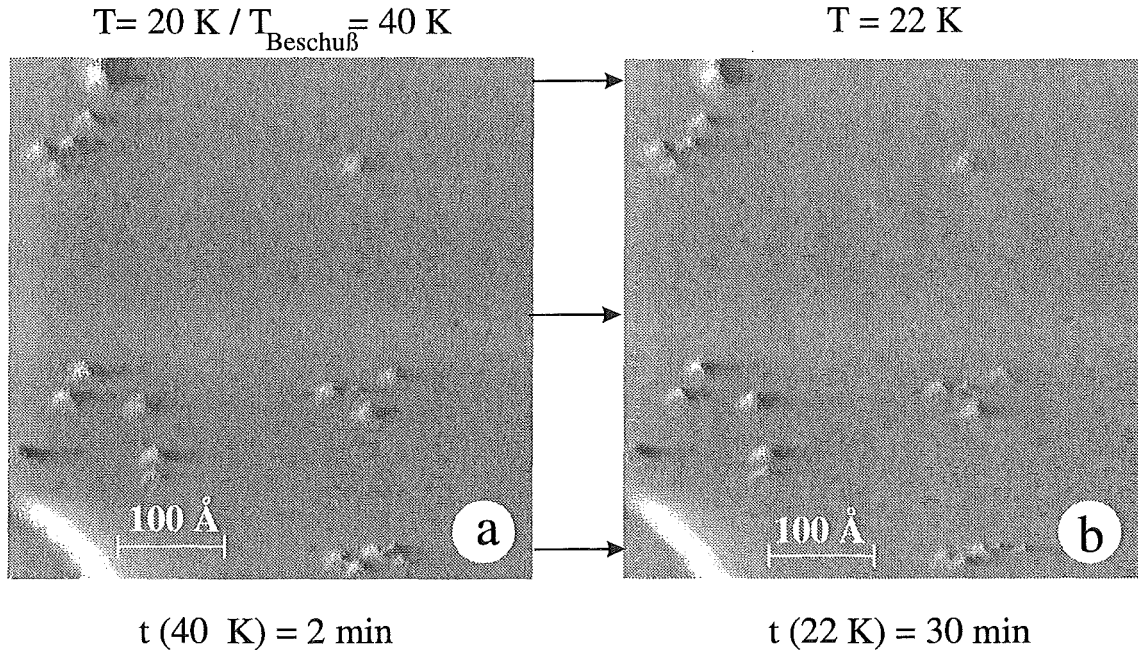


Abb. 12: Vergleichsexperiment zum Auftauchen der Zwischengitteratome an der Oberfläche: a.) Oberfläche nach Ionenbeschuß bei $T = 40$ K, Probe wurde nach 2 min auf $T = 20$ K abgekühlt, $D = 2 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm² ($\equiv 5$ Einschüsse/ $510 \text{ Å} \times 510 \text{ Å}$ -Bild), $T = 20$ K, $U=0.3$ V, $I=1.0$ nA b.) selber Bildausschnitt wie a.), aber bei $T = 22$ K nach $t = 30$ min, $U=0.3$ V, $I=1.0$ nA

exakt das gleiche Experiment wie in Abb. 11 durchgeführt, die Probe auf 22 K geheizt und 30 min beobachtet. Wie erwartet, tauchen keine zusätzlichen Adatome auf (Abb. 12b). Die in Abb. 10 und 11 beobachteten zusätzlichen Objekte sind demnach tatsächlich aufgetauchte Zwischengitteratome.

Experimente zur zeitlichen Abfolge des Auftauchens der Zwischengitteratome wurden für drei Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 13a dargestellt. Da die Anzahl der beobachteten Einschüsse in den Experimenten variiert, ist die Anzahl der bis zu einem Zeitpunkt zusätzlich aufgetauchten Adatome auf die Anzahl der ursprünglich auf der Fläche vorhandenen Adatome normiert. Man erkennt zunächst, daß in allen Experimenten 20-30 % Adatome hinzukommen. Je kleiner die Temperatur ist, desto länger dauert es, bis die Zwischengitteratome auftauchen.

Aus den Kurven läßt sich eine Diffusionsbarriere für Zwischengitteratome abschätzen. Hierzu muß zunächst eine Tiefenverteilung der Zwischengitteratome nach dem Ionenbeschuß, aber vor dem Ausheilen, angenommen werden. TRIM-Simulationen

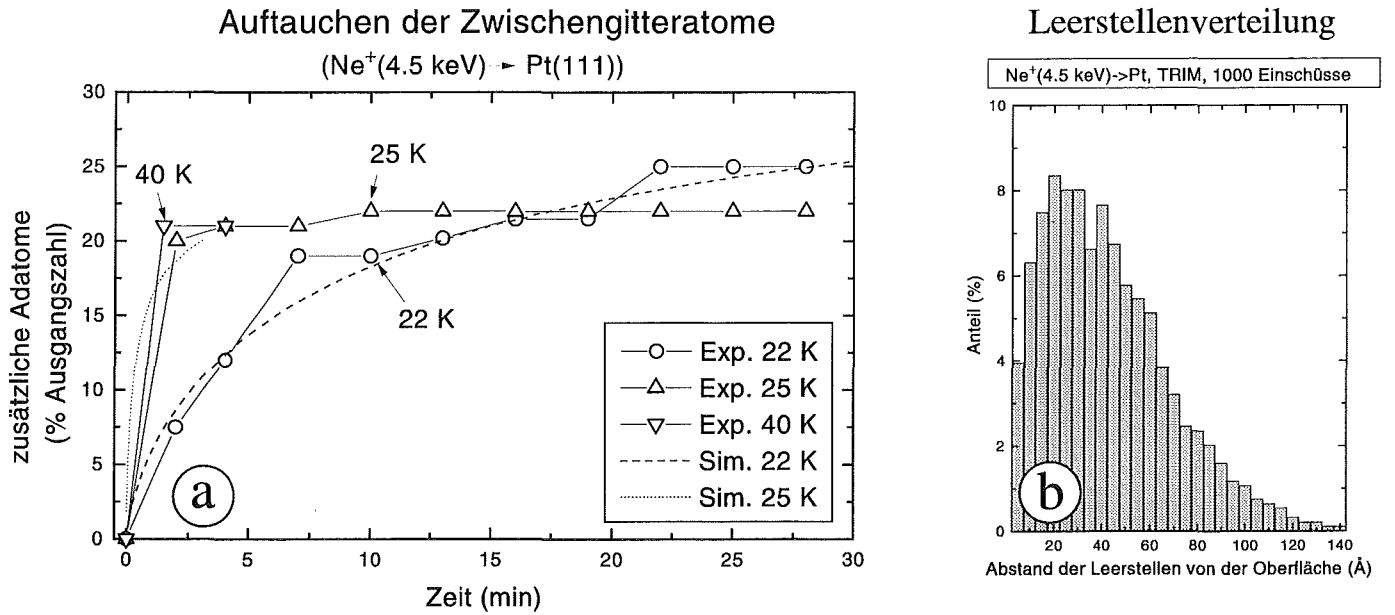


Abb. 13: a.) Graphische Darstellung der zeitlichen Abfolge des Auftauchens der Zwischengitteratome an der Oberfläche. Die vollen Linien verbinden die Meßpunkte. Die gestrichelten Linien sind simulierte Kurven (s. Text) b.) TRIM-Tiefenverteilung der Leerstellen nach $Ne^+(4.5 \text{ keV})$ -Einschüssen auf Pt. Diese Verteilung wurde als Ausgangsverteilung für die Simulation benutzt.

reproduzieren im linearen Kaskadenbereich gemessene Ionenreichweiten, Zerstäubungs- und Frenkelpaarausbeuten gut [19]. Es ist anzunehmen, daß auch die durch TRIM berechneten Tiefenverteilungen der Leerstellen der Wahrheit nahe kommen. Diese Tiefenverteilung ist für $Ne^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt$ Einschüsse in Abb. 13b gezeigt. Die Tiefenverteilung der Zwischengitteratome kann mit TRIM nicht berechnet werden. Sie kann aber für die hier angestrebte Genauigkeit als der in Abb. 13b dargestellten Verteilung, genannt $V(z)$, identisch angenommen werden. Durch Einsetzen der Zwischengitteratomdiffusion verändert sich die dargestellte Tiefenverteilung: $V(z,t)$. Als Funktion der Sprungzahl N , $V(z, N)$, läßt sich die Entwicklung der Verteilung als Markov-Prozeß mit einem adsorbierenden Rand beschreiben [54]. Das entsprechende Gleichungssystem kann numerisch gelöst werden. Als Ergebnis erhält man den Anteil der Atome am adsorbierenden Rand (der Oberfläche) nach einer bestimmten Sprungzahl N , $V(0,N)$. Ersetzt man diese Sprungzahl durch die für Diffusionsprozesse übliche Gleichung

$$N(t) = \nu_0 \cdot t \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right), \quad (5)$$

ν_0 : Versuchsfrequenz, E_D : Diffusionsbarriere, k : Boltzmannterm, T : Temperatur

so erhält man für $E_D = 50 \text{ meV}$ und $\nu_0 = 5 \cdot 10^{11}/s$ die in Abb. 13a gestrichelt und gepunktet dargestellten Kurven. Die Übereinstimmung mit den Meßdaten ist gut.

Da E_D und ν_0 die einzigen Anpassungsparameter der Simulation sind, kann man die Anpassung als Bestimmungsmethode der Diffusionskonstanten bezeichnen. Die größte Unsicherheit der so bestimmten Diffusionskonstanten ist weder die mangelnde Statistik der experimentellen Daten noch die Annahme über die ursprüngliche Tiefenverteilung der Zwischengitteratome, sondern der Fehler in der absoluten Temperaturbestimmung. Er beträgt $\Delta T/T = 10\%$. Der Gesamtfehler in der Bestimmung der Zwischengitteratomdiffusionsenergie beträgt also zumindest 10% .

Zwischengitteratomdiffusionsbarrieren in Pt wurden bereits aus thermischen Ausheilkurven der Widerstandsänderung defektreicher Pt-Folien abgeschätzt. Diese makroskopische Methode ergab $E_D = 60 - 70$ meV und $\nu_0 = 9 \cdot 10^{11}/s$ [36]. In Anbetracht der Unsicherheiten beider Meßmethoden ist die Übereinstimmung mit dem hier bestimmten Wert von 50 ± 5 meV ausreichend.

5.2 Einzeleinschüsse auf Pt(111): quantitative Analyse der Adatomerzeugung

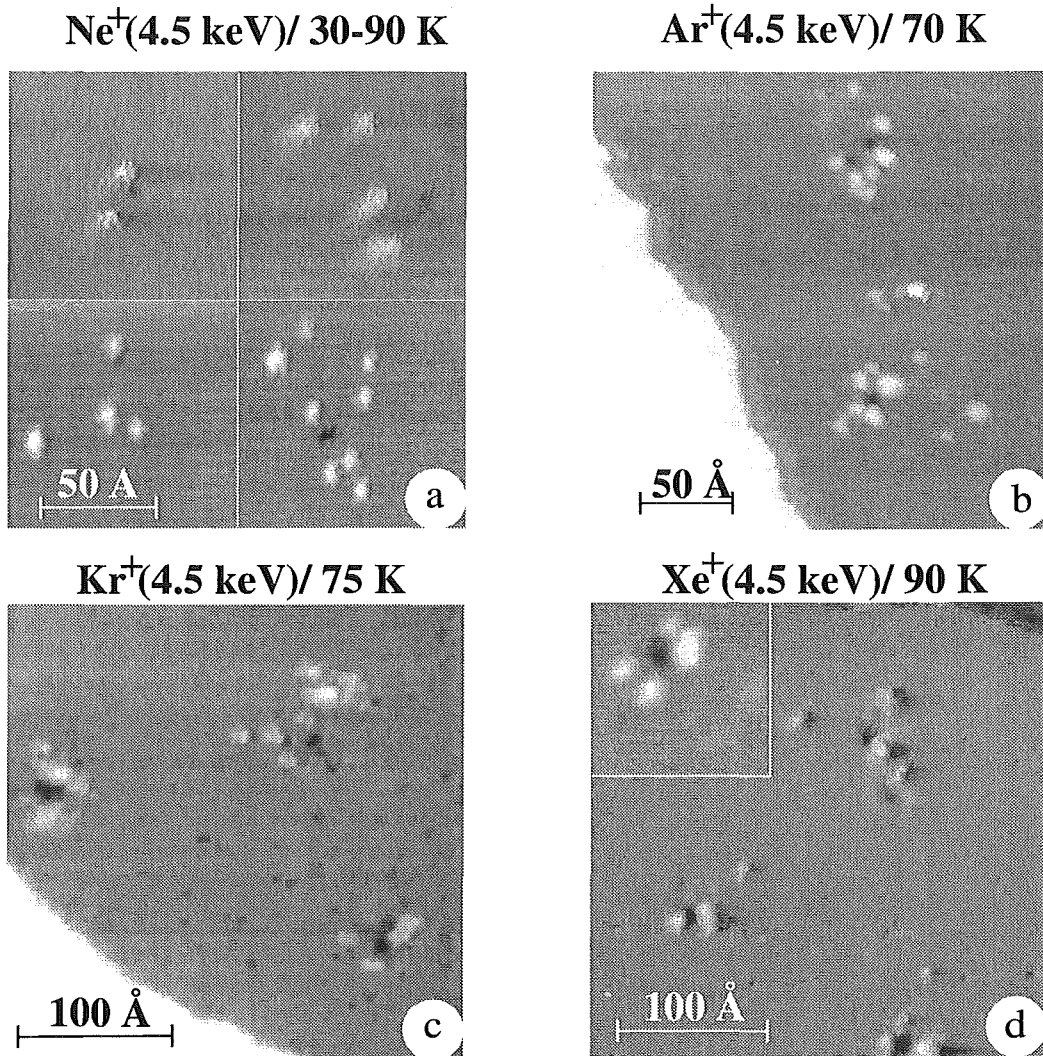


Abb. 14: Einzeleinschüsse auf Pt(111): a.) $Ne^+(4.5 \text{ keV})$, obere Reihe: $T = 30 \text{ K}$, untere Reihe: $T = 90 \text{ K}$, alle Teilbilder: $D = 5 \cdot 10^{11} \text{ Ionen/cm}^2$ ($\equiv 0.5 \text{ Einschüsse/ } 100 \text{ Å} \times 100 \text{ Å}$ -Teilbild), $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$; b.) $Ar^+(4.5 \text{ keV})$, $D = 5 \cdot 10^{11} \text{ Ionen/cm}^2$ ($\equiv 3 \text{ Einschüsse/ } 250 \text{ Å} \times 250 \text{ Å}$ -Bild), $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$; c.) $Kr^+(4.5 \text{ keV})$, $D = 4 \cdot 10^{11} \text{ Ionen/cm}^2$ ($\equiv 4.5 \text{ Einschüsse/ } 350 \text{ Å} \times 350 \text{ Å}$ -Bild), $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$; d.) $Xe^+(4.5 \text{ keV})$, $D = 4 \cdot 10^{11} \text{ Ionen/cm}^2$ ($\equiv 4.5 \text{ Einschüsse/ } 350 \text{ Å} \times 350 \text{ Å}$ -Bild), $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$ (Einschub: $100 \text{ Å} \times 100 \text{ Å}$)

Die hier analysierten Einzeleinschüsse sind sämtlich nach Ausheilung der Zwischen-gitteratome gemessen. Dies war aufgrund der bei tieferen Temperaturen einsetzenden Adsorption von Ar, Kr und Xe auf der Pt(111)-Oberfläche notwendig. Die Beschußtemperaturren konnten aber so gewählt werden, daß alle anderen Diffusionsprozesse, die oberhalb von 110 K einsetzen, eingefroren blieben. Unmittelbar nach Beschuß und Ab-

pumpen des Beschußgases wurde die Probe auf 20 K gekühlt. Der Vergleich mit den molekulardynamischen Simulationen (MDS) sollte durch die Ausheilung der Zwischengitteratome nicht wesentlich beeinflußt werden, da a.) MDS in allen Simulationen nur sehr wenige Zwischengitteratome finden und b.) auch die Analyse in Abschnitt 5.1 nur eine Minderheit der bei höheren Temperaturen vorhandenen Adatome als ehemalige Zwischengitteratome identifiziert.

Abb. 14 zeigt in Reihenfolge Ne^+ -, Ar^+ -, Kr^+ - und Xe^+ (4.5 keV)-Einschüsse auf Pt(111). In allen Bildern sind drei bis vier Einschüsse zu erkennen. Die aus mehreren Bildern bestimmte Anzahl an Einschüssen stimmt auf $\pm 10\%$ mit der bestimmten Dosis überein.

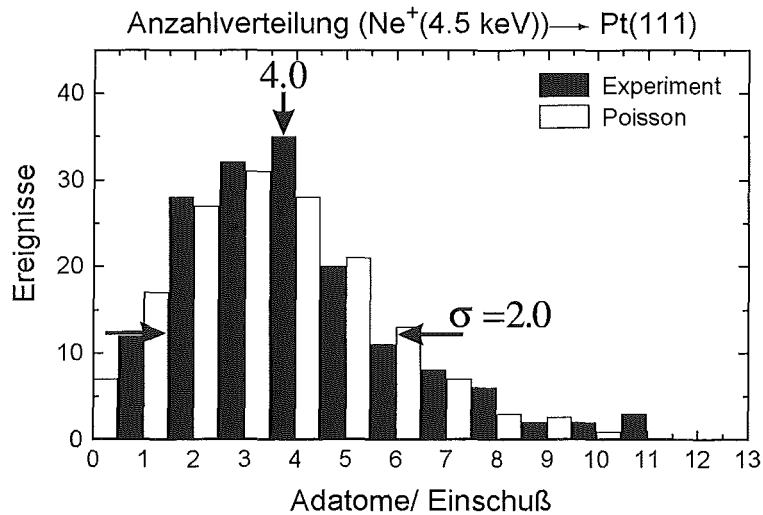


Abb. 15: Anzahlverteilung der Adatome für $Ne^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow \text{Pt}(111)$: Insgesamt wurden 160 Einschüsse (Ereignisse) ausgewertet und alle Erhebungen als einzelne Adatome gezählt (schwarze Balken). Zum Vergleich ist die Poissonverteilung mit Erwartungswert vier angegeben (weiße Balken).

Zunächst sollen die Ne^+ -Einschüsse analysiert werden. Man erkennt in Abb. 14a, daß die Einschußmuster aus einer Zahl hell erscheinender Erhöhungen und teilweise einer dunkel erscheinenden Vertiefung bestehen. Der Durchmesser der Erhöhungen ist in gleichen Bildern recht ähnlich, variiert aber für verschiedene Bilder (Spitzen) zwischen 7 Å und 15 Å. Dies entspricht der in anderen Messungen gefundenen mittleren Abbildungsgröße einzelner Adatome [46], die durch die Überzeichnung der Adatome aufgrund der geometrischen Form der RTM-Spitze zustandekommt. Im Mittel findet man pro Einschuss vier Erhöhungen. Vergleicht man dies mit der von Michely [32] bestimmten

Adatomausbeute von 3.8 Adatomen/Einschuß, so kommt man zu dem Schluß, daß die Mehrzahl der Erhöhungen einzelnen Adatomen entspricht.

Die Anzahlverteilung der Adatome pro Einschuß läßt sich nun einfach bestimmen, indem man die Erhöhungen pro Einschuß zählt und sie in Form eines Histogramms aufträgt. Dies ist in Abb. 15 dargestellt. Zum Vergleich ist die Poissonverteilung mit Erwartungswert vier eingezeichnet. Man erkennt, daß die gemessene Anzahlverteilung gut durch die Poissonverteilung beschrieben wird. Nach dem in Abschnitt 3.4 Gesagten weist dies auf eine lineare Kaskade hin, in der die Adatome direkt an der Oberfläche erzeugt werden.

Geht man nun zu den Ar^+ -Einschüssen (Abb. 14b) über, so erkennt man wesentliche Veränderungen. Zunächst sind die Größen heller Erhöhungen im selben Bild unterschiedlich. Im Mittel sind fünf Erhöhungen pro Einschuß zu finden. Vergleicht man dies erneut mit der nach der Methode von Michely [32] bestimmten Adatomausbeute von 11.4, so wird klar, daß die Erhöhungen nun nicht mehr aus einem Adatom, sondern aus mehreren Adatomen bestehen. Man erzeugt unmittelbar Adatomcluster. Diese Tendenz setzt sich für Kr^+ - und Xe^+ -Einschüsse fort. Die erzeugten Adatomcluster bestehen im Mittel aus 2 (Ar^+), 7 (Kr^+) und 12 (Xe^+) Adatomen. Im Gegensatz zu Ne^+ sind für Ar^+ , Kr^+ und Xe^+ bei den meisten Einschüssen auch Leerstellencluster erkennbar. Aus dem in den RTM-Bildern erkennbaren Flächeninhalt der Leerstellencluster ergibt sich, daß die Leerstellencluster im Mittel aus 6 (Ar^+), 10 (Kr^+) und 13 (Xe^+) Leerstellen bestehen. Das typische Schadensmuster eines Ar^+ -, Kr^+ - oder Xe^+ (4.5 keV)-Einschusses zeigt also einen Oberflächenleerstellencluster umgeben von mehreren Adatomclustern.

Um die Anzahlverteilung der Adatome für Ar^+ -, Kr^+ - und Xe^+ (4.5 keV)-Einschüsse zu bestimmen, kann man nun nicht mehr einfach die Adatomcluster zählen, sondern muß den Adatominhalt jedes Clusters bestimmen. Alle Cluster erscheinen im RTM-Bild weniger oder genau so hoch wie eine monoatomare Pt-Stufe. Sie sind vermutlich monoatomar hoch. Ihre Größe läßt sich abschätzen, indem man die mit dem RTM abgebildete Fläche bestimmt. Abb. 16a zeigt die Methode. Die Höenskala eines Grauwertbildes wird auf drei Werte reduziert und der Flächeninhalt der korrespondierenden Lagen (L1, L0, L-1) bestimmt. Der Flächeninhalt der Lage L1, A_{L1} , dividiert durch den Flächenbedarf eines Atoms, $A_{Atom} = 6.65 \text{ \AA}^2$, ergibt die Adatomausbeute eines einzelnen Einschusses: $Y_{ad}^s = A_{L1}/A_{Atom}$. Da die Spitze die Clustergrößen stets

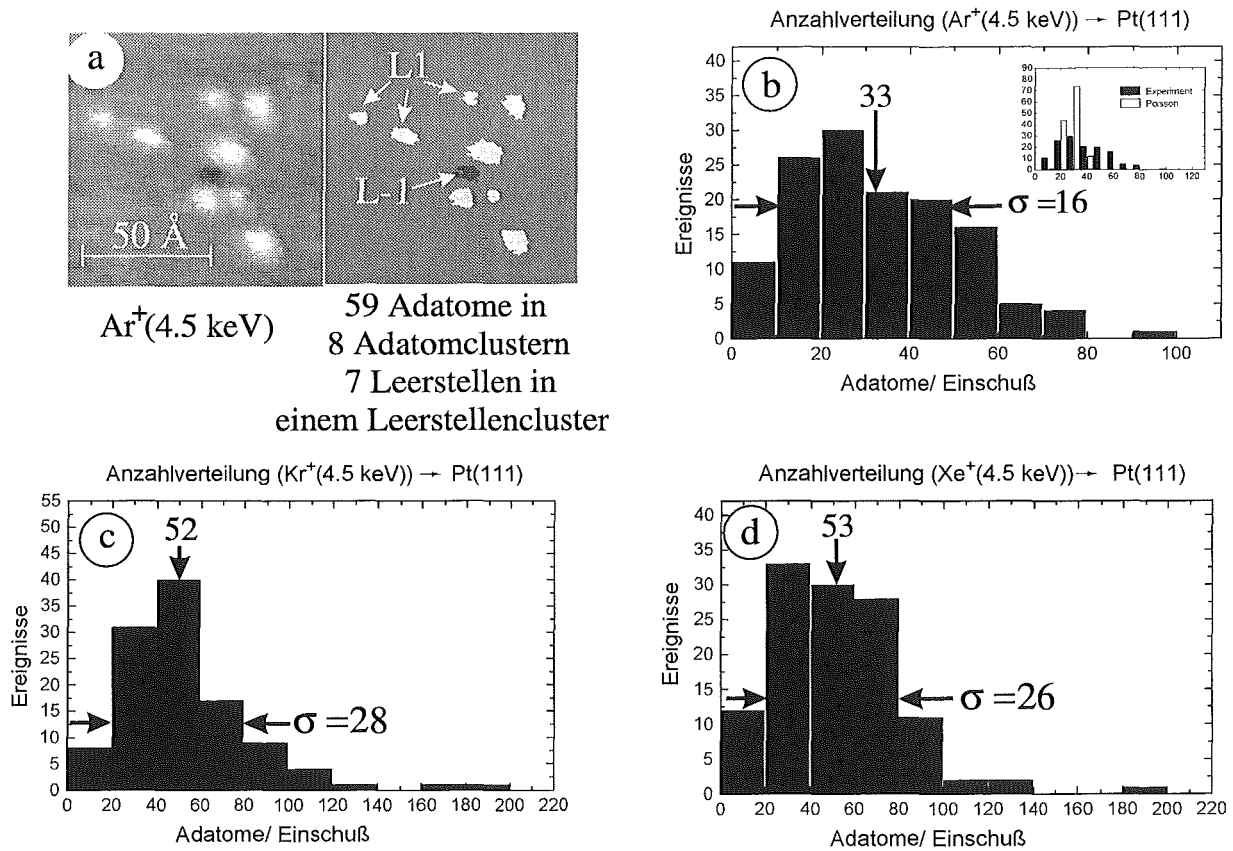


Abb. 16: Anzahlverteilungen für Ar^+ , Kr^+ und Xe^+ (4.5 keV)-Einzeleinschüsse auf Pt(111): a.) Methode zur Bestimmung der Adatomausbeute einzelner Ioneneinschüsse am Beispiel eines Ar^+ (4.5 keV)-Einschusses; die ermittelten Werte für Adatomausbeute, Oberflächenleerstellen ausbeute und Adatomclusterausbeute sind angegeben; b.)- d.) Adatomanzahlverteilungen für Ar^+ -, Kr^+ - und Xe^+ (4.5 keV)-Einzeleinschüsse. Scheinbare Mittelwerte und Standardabweichungen σ sind durch Pfeile markiert. Es wurden respektive 134, 112 und 120 Einschüsse ausgewertet. In b.) ist als Einsetz der Vergleich mit der Poissonverteilung (weiße Balken) dargestellt. Für die beiden anderen Verteilungen sind die Abweichungen von der Poissonverteilung noch größer.

überzeichnet, ergibt diese Methode zu große Adatomausbeuten. Man findet beispielsweise für Ar^+ (4.5 keV) eine scheinbare mittlere Adatomausbeute von $\bar{Y}_{ad}^s = 33$ im Vergleich zu der nach der Methode von Michely [32] bestimmten Adatomausbeute von $Y_{ad} = 11$. Es sollte jedoch bemerkt werden, daß die Überschätzung der Adatomausbeute für Ereignisse mit kleiner Ausbeute und entsprechend kleineren Clustern größer ist als für Ereignisse mit großer Ausbeute. Die bestimmten, scheinbaren Anzahlverteilungen sind also schmäler als die wahren Anzahlverteilungen.

Abb. 16b-d zeigen die so bestimmten, scheinbaren Anzahlverteilungen. Man er-

kennt, im Einschub von b, daß sie deutlich breiter als Poissonverteilungen sind. Die Standardabweichungen σ_{ad} entsprechen nicht mehr der Wurzel des Mittelwertes, durch Pfeile markiert, sondern etwa der Hälfte des Mittelwertes. Nach der Diskussion in Abschnitt 3.4 deutet dies darauf hin, daß entweder die Oberflächennähe der Ereignisse nicht mehr gewährleistet ist oder die Ereignisse nicht mehr als lineare Kaskade beschrieben werden können. Einschüsse größerer Ionenmasse sind jedoch prinzipiell oberflächennäher als Einschüsse kleinerer Ionenmasse, und die Arbeiten, die unterschiedliche Ionenmassen gleicher Energie im linearen Kaskadenbereich vergleichen [40, 33], finden tatsächlich, daß die Ionen größerer Masse poissonähnlichere Verteilungen erzeugen. Es liegt also nahe, zu vermuten, daß nicht die Beschränkung auf die Oberfläche, sondern die Annahme der linearen Kaskade, für die Ar^+ -, Kr^+ - und Xe^+ (4.5 keV)-Ereignisse nicht mehr zutrifft. Die adatomerzeugenden Ereignisse (Stöße) sind im statistischen Sinne nicht mehr unabhängig, womit eine Grundvoraussetzung für die Poissonverteilung verletzt ist. Man ist im "Thermal Spike"-Bereich.

Die Vermutung, daß nicht mehr die lineare Kaskade, sondern der "Thermal Spike", die Adatomerzeugung bestimmt, wird dadurch unterstützt, daß die Adatomausbeuten nun nicht mehr durch TRIM-Simulationen reproduziert werden. Man findet mit TRIM bis zu Faktor 4 kleinere Adatomausbeuten als in den Experimenten (s. auch Tabelle 1).

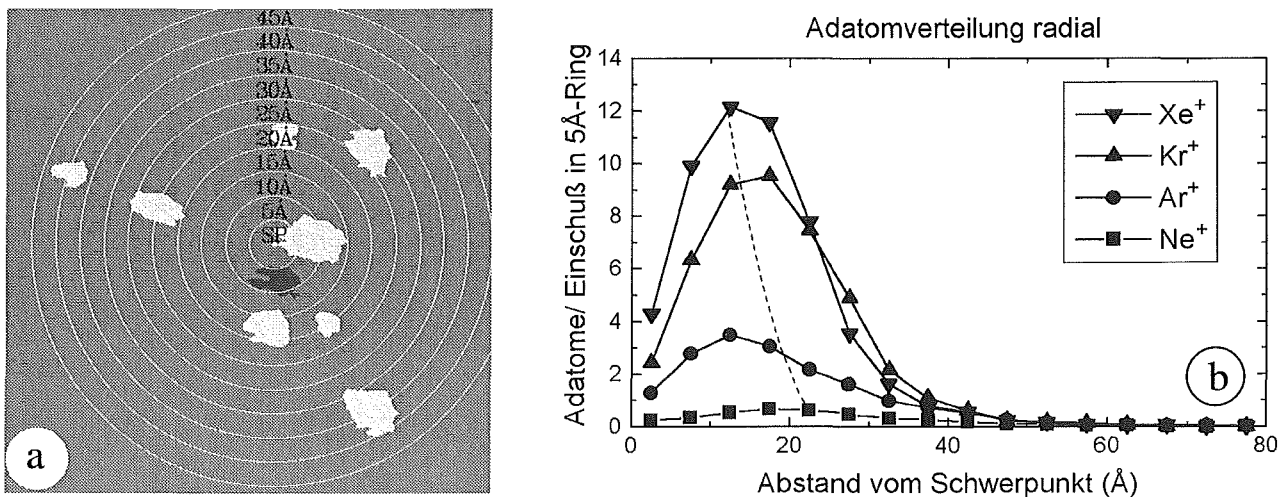


Abb. 17: Scheinbare, radiale Verteilung der Adatome um den Massenschwerpunkt der Adatomverteilung: a.) Bestimmungsmethode (SP=Schwerpunkt); b.) Gemittelte radiale Verteilungen für die verschiedenen Einschußtypen; ausgewertet wurden 160 (Ne^+), 134 (Ar^+), 112 (Kr^+) und 120 (Xe^+) Einschüsse. Die durchgezogenen Linien verbinden die Meßpunkte gleicher Einschußtypen.

Eine wesentliche Größe zur Charakterisierung des Einschußereignisses ist die räum-

liche Ausdehnung des Schadens. Aus den RTM-Bildern läßt sich die scheinbare, radiale Verteilung der Adatome bestimmen. Dazu wird, wie in Abb. 17a gezeigt, der Massenschwerpunkt eines Einzeleinschusses bestimmt und in 5 Å-Ringen um diesen Schwerpunkt die Adatombedeckung gemessen. Dividiert durch A_{Atom} ($= 6.65 \text{ Å}^2$) ergibt sich die in Abb. 17b dargestellte “Adatomanzahl/ Einschuß in einem 5 Å-Ring“-Verteilung.

Man erkennt in Abb. 17b, daß die Adatombedeckung im zentralen Bereich um den Schwerpunkt der Adatomverteilung mit zunehmender Ionenmasse zunimmt. Dies ist eine direkte Folge der erhöhten Adatomausbeute schwererer Ionen. Außerdem sieht man anhand einer leichten Verschiebung des Maximums der Kurven, daß die Adatomerzeugung mit einer Ausnahme mit zunehmender Ionenmasse konzentrierter wird. Die Ar^+ -Kurve paßt nicht in dieses Schema, ist aber auch die Kurve mit dem größten Meßfehler. Berechnet man den mittleren Abstand der Adatome vom Schwerpunkt der Adatomverteilungen, $\bar{r}_{ad}$, so sind die Werte für Ar^+ und Kr^+ jedoch zumindest gleich (Tabelle 1). Die gestrichelte Linie stellt den Trend, daß die Einschußereignisse mit zunehmender Ionenmasse konzentrierter werden, graphisch dar. Ursache dieses Trends ist vermutlich die geringere Ausdehnung der Ion-Festkörper-Wechselwirkung im Fall schwererer Ionen bzw. die kleinere Reichweite schwererer Ionen im Festkörper.

Ion	$\bar{Y}_{ad}^s/\sigma_{ad}$	Y_{ad}	Y_{ad}/Y_s	Y_{ad}^{TR}	$Y_{cls}^{ad}/\sigma_{cls}^{ad}$	$\bar{r}_{ad}[\text{Å}]$	$r_{lc}^{TR}[\text{Å}]$	$\bar{Y}_{LS}$	Y_{cls}^{LS}	$\bar{r}_{LS} [\text{Å}]$
He^+	0.5/0.5	0.5	-	0.5	0.5/0.5	-	100	0	0	-
Ne^+	4/2	3.8	1.4	4	4/2	22	35	1	0.3	2
Ar^+	33/16	11	2.7	6	5/2.3	17	30	3	0.5	6
Kr^+	52/28	25	3.6	8	3.7/1.3	17	15	10	0.94	12
Xe^+	53/29	34	4.5	8	2.9/1.2	11	10	11	0.89	10

Tabelle 1: Ergebnisse der Analyse der (4.5 keV)-Einzeleinschüsse auf Pt(111): $\bar{Y}_{ad}^s, \sigma_{ad}$: scheinbare Adatomausbeute und Standardabweichung bestimmt aus der Analyse der Einzeleinschüsse, Y_{ad}, Y_s : Adatom- und Zerstäubungsausbeute bestimmt nach [32], Y_{ad}^{TR} : Adatomausbeute nach TRIM (Angabe ist die Differenz erzeugter Leerstellen (Frenkelpaare) und zerstäubter Atome, die der nach Ausheilung der Zwischengitteratome vorhandenen, experimentell beobachteten Adatomausbeute entspricht.), $Y_{cls}^{ad}, \sigma_{cls}^{ad}$: Adatomclusterausbeute und Standardabweichung, $\bar{r}_{ad}$: scheinbarer, mittlerer radialer Abstand der Adatome vom Massenschwerpunkt der Adatomverteilung, r_{lc}^{TR} : mittlere radiale Ausdehnung der Stoßkaskade an der Oberfläche nach TRIM, $\bar{Y}_{LS}$: scheinbare Oberflächenleerstellen-ausbeute, Y_{cls}^{LS} : Oberflächenleerstellenclusterausbeute, $\bar{r}_{LS}$: scheinbarer, mittlerer radialer Abstand der Oberflächenleerstellen vom Massenschwerpunkt der Adatomverteilung

Vergleicht man in Tabelle 1 die mittleren Abstände der Adatome vom Schwerpunkt $\bar{r}_{ad}$ mit durch TRIM berechneten Ausdehnungen der linearen Stoßkaskade an der Ober-

fläche r_{lc}^{TR} , so stellt man fest, daß man im Rahmen der linearen Kaskade eine stärker ausgeprägte Abhängigkeit der $\bar{\tau}_{ad}$ -Werte von der Ionenmasse erwarten würde.

In Tabelle 1 sind auch die anderen Ergebnisse der Analyse der Einzeleinschüsse noch einmal zusammengefaßt. Hinzugefügt sind die nach [32] bestimmten Adatom- und Zerstäubungsausbeuten sowie mit TRIM berechnete Adatomausbeuten und radiale Ausdehnungen der Kaskade an der Oberfläche. Die experimentelle Auswertung der Anzahl der Oberflächenleerstellen ist noch stärker fehlerbehaftet als die Auswertung der Adatomanzahl, da die Abbildungsunschärfe der Spitze zur Unsichtbarkeit kleiner Leerstellencluster führt. Sie soll deswegen nicht näher diskutiert werden. Man erkennt aber trotzdem den wesentlichen Trend: Sobald der "Thermal Spike" entscheidend für die Adatomerzeugung wird (Ar^+ , Kr^+ , Xe^+), werden mit zunehmender Ionenmasse, sprich zunehmender Energiedichte des Einschußereignisses, auf engerem Raum weniger und daher größere Adatom- und Oberflächenleerstellencluster erzeugt.

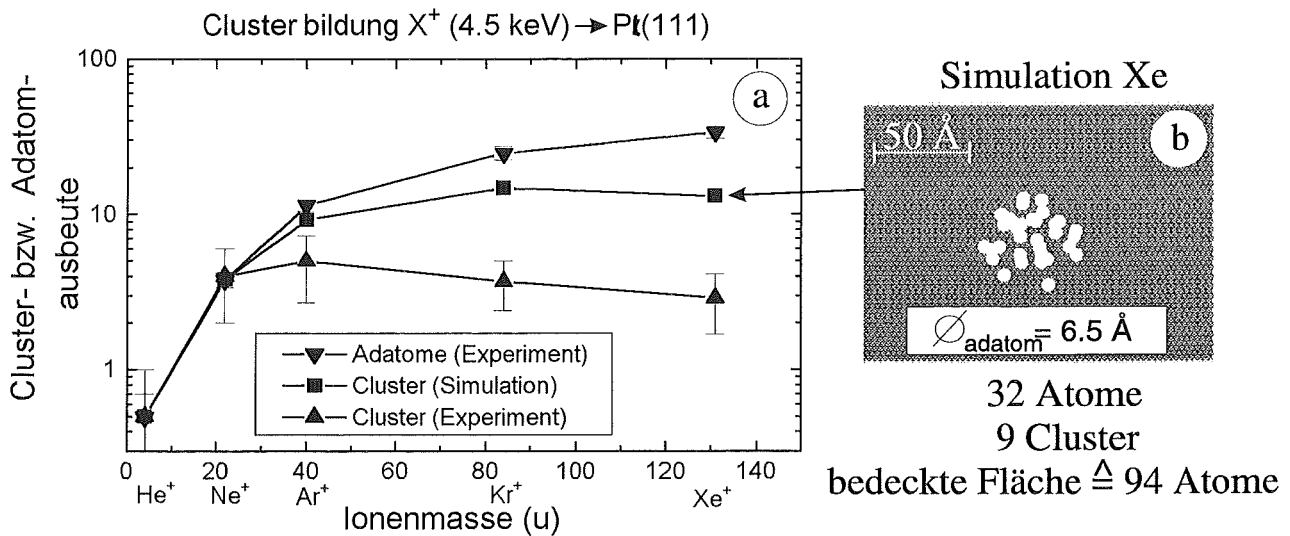


Abb. 18: a.) Adatomausbeute und Adatominselausbeute als Funktion der Ionenmasse. Die Adatomausbeute wurde nach [32] bestimmt. Die mittlere Kurve zeigt die bei statistischer Deposition erwartete Inselanzahl. Die bestimmten Radialverteilungen (Abb. 17b) wurden als statistische Gewichte bei der Deposition berücksichtigt. **b.)** Statistische Deposition von Adatomen entsprechend der in Abb. 17b dargestellten Radialverteilung. Der Abbildungsdurchmesser der deponierten Atome beträgt 6.5 Å. Je 1000 Simulationen wurden zum Vergleich mit den experimentellen Daten ausgewertet. Man beachte, daß die statistische Deposition zu einer stärkeren Überschätzung der Adatomausbeute (bedeckte Fläche=94 Atome) führt als experimentell gefunden.

Die mittlere Anzahl der erzeugten Adatomcluster ist in Abb. 18a zusammen mit der Adatomausbeute als Funktion der Ionenmasse dargestellt. Die Darstellung unter-

streicht die Tendenz zur Clusterbildung mit zunehmender Ionenmasse. Die einfachste Erklärung wäre, daß aufgrund der zunehmenden räumlichen Enge der Kaskade und der zunehmenden Anzahl erzeugter Adatome (Abb. 17b), Adatome zunehmend zufällig nebeneinander erzeugt werden und so als Cluster abgebildet werden. Diese Erklärung reicht jedoch nicht aus, wie im folgenden gezeigt wird. Simuliert man die Adatomerzeugung als statistische Deposition, wobei die in Abb. 17b angegebene Radialverteilung als radiale Depositionshäufigkeitsverteilung angenommen wird, so erhält man Bilder wie Abb. 18b. Die Unschärfe der abbildenden RTM-Spitze ist dadurch berücksichtigt, daß die Adatome als Objekte mit 6.5 Å Durchmesser und nicht wie die darunterliegenden Atome als Objekte mit 2.75 Å Durchmesser dargestellt sind. Zählt man nun die erkennbaren Cluster, d.h. die zusammenhängenden Gebiete, so ergibt sich die in Abb. 18a dargestellte, simulierte mittlere Clusterausbeute. Man sieht, daß die zunehmende Enge der Kaskade tatsächlich zu zufälliger Clusterbildung führt. Diese reicht aber nicht aus, die gefundene ionenmassenabhängige Tendenz zur Clusterbildung quantitativ zu erklären. Insbesondere würde die gewählte Überzeichnung der Spitze zu deutlich höheren Überschätzungen der Adatomausbeute führen. In Abb. 18b würden 94 statt 32 Adatome gemessen, während im Experiment im Mittel 53 statt 34 Adatome gefunden werden. Dies schließt aus, daß die aus der Abbildungsunschärfe der Spitze resultierende, scheinbare Clusterbildung unterschätzt wird. Die Ar^{+-} , Kr^{+-} und Xe^{+} (4.5 keV)-Einzeleinschüsse produzieren also tatsächlich unmittelbar Adatomcluster. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist die Clusterbildung eine Folge der Adatomerzeugung durch viskosen Fluß aus einem geschmolzenen Kernbereich des Einschusses an die Oberfläche.

Die siebte Spalte in Tabelle 1 zeigt die nach TRIM erwartete Ausdehnung der Stoßkaskade. Man erkennt, daß TRIM den Trend, daß die Kaskade mit zunehmender Ionenmasse konzentrierter wird, qualitativ wiedergibt, jedoch quantitativ überschätzt. Wahrscheinlich ist dies ebenfalls eine Folge der Adatomerzeugung durch viskosen Fluß, die in den TRIM-Simulationen nicht erfaßt wird.

Es ist interessant, die Ausdehnungen der Stoßkaskaden mit dem nach Gleichung 3 berechneten Schmelzvolumen des Einschusses zu vergleichen. Eine sinnvolle Annahme über die Ausdehnung der Kaskade ist es, die radiale Adatomverteilung an der Oberfläche als Halbkugel ins Volumen fortzusetzen: $V_{Kaskade} = 4/6 \cdot \pi \bar{r}_{ad}^3$. Eine andere Möglichkeit wäre es, r_{lc}^{TR} ins Volumen fortzusetzen. Vergleiche zwischen Experiment und TRIM bezüglich der Ionenreichweite zeigen jedoch Abweichungen bis zu Faktor

zwei. Es scheint mir deswegen angebracht, den genannten Weg zu beschreiten und die radiale Adatomverteilung ins Volumen fortzusetzen. Umgerechnet in beteiligte Atome zeigt Tabelle 2 die so berechneten Werte des Kaskadenvolumens im Vergleich mit den Werten aus Gl. 3. Genau an der Stelle, wo experimentell Clusterbildung und Abweichung von der Poissonverteilung beobachtet wird, wird das Schmelzvolumen größer als das Kaskadenvolumen. Dies könnte in erster Näherung die Bedingung für das Auftreten einer lokalen Schmelze und in der Folge Adatomerzeugung durch viskosen Fluß sein.

Ion	Schmelzvolumen	Kaskadenvolumen
$He^+(4.5 \text{ keV})$	140 Atome	($\simeq 10^5$ Atome)
$Ne^+(4.5 \text{ keV})$	640 Atome	1460 Atome
$Ar^+(4.5 \text{ keV})$	990 Atome	690 Atome
$Kr^+(4.5 \text{ keV})$	1480 Atome	690 Atome
$Xe^+(4.5 \text{ keV})$	1700 Atome	190 Atome

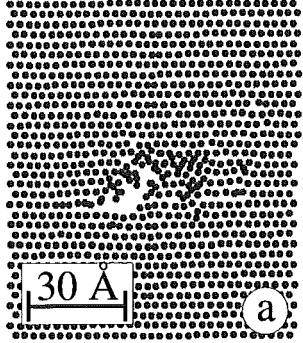
Tabelle 2: Berechnete Schmelzvolumina und Kaskadenvolumina für die verschiedenen (4.5 keV)-Einschüsse auf Pt(111)

Zusammenfassend: (4.5 keV)-Ioneneinschüsse auf Pt(111) erzeugen mit zunehmender Ionenmasse, sprich zunehmender Energiedichte des Einschußereignisses, weniger und größere Adatom- und Oberflächenleerstellencluster auf engerem Raum. Der Übergang von der Erzeugung einzelner Adatome zur unmittelbaren Clusterbildung wird von einer charakteristischen Verbreiterung der Adatomanzahlverteilungen begleitet. Beides deutet auf einen Übergang von einer Adatomerzeugung verursacht durch die lineare Kaskade zu einer Adatomerzeugung verursacht durch den "Thermal Spike" hin. Vergleicht man den für die Adatomerzeugung charakteristischen Übergangsbereich von der linearen Kaskade zum "Thermal Spike" mit dem beispielsweise in Abb. 3 ersichtlichen Übergangsbereich für die Zerstäubung, so stellt man fest, daß die Adatomausbeute schon bei sehr viel kleineren Energien und Ionenmassen durch den "Thermal Spike" bestimmt wird.

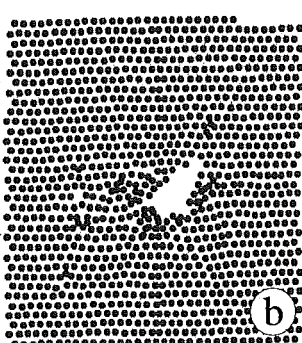
5.3 Einzeleinschüsse auf Pt(111): Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen

MDS der Oberflächenlage

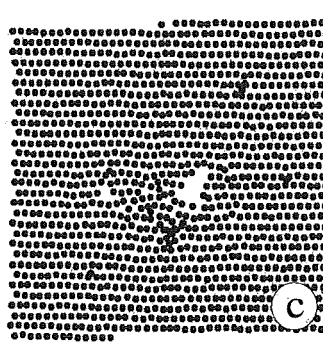
Ne(4.5 keV) → Pt(111)



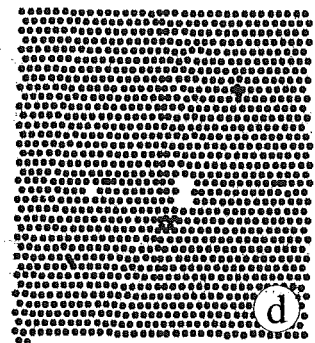
0.55 ps



1.4 ps

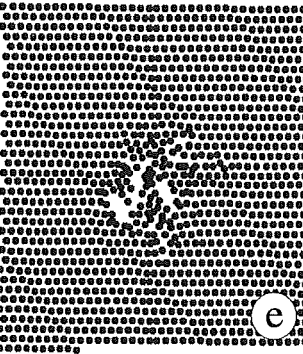


3.4 ps

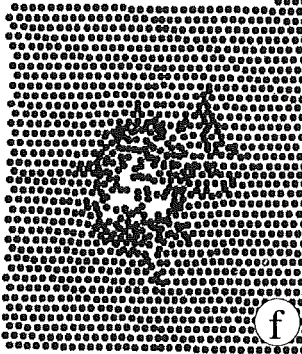


19 ps
6 Adatome
5 Cluster

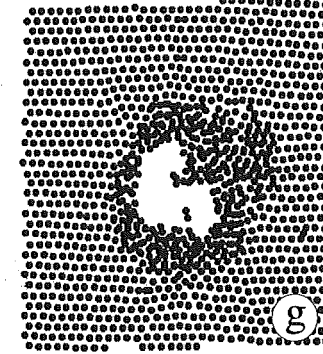
Xe(4.5 keV) → Pt(111)



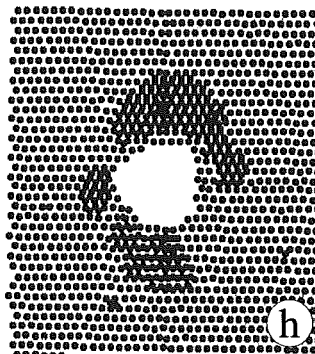
0.28 ps



0.57 ps



1.7 ps



32 ps
130 Adatome
5 Cluster

Abb. 19: Molekulardynamische Simulationen (Oberflächenlage in der Aufsicht): a.)-d.) Ne(4.5 keV) → Pt(111), a.) nach 0.55 ps, b.) 1.7 ps, c.) 3.4 ps, d.) 19 ps; e.)- h.) Xe(4.5 keV) → Pt(111), e.) nach 0.28 ps, f.) 0.57 ps, g.) 1.7 ps, h.) 32 ps

Wie in der Einleitung dargestellt, erlaubt die Analyse von Einzeleinschüssen in Abwesenheit von Ausheilprozessen den direkten Vergleich der Experimente mit molekulardynamischen Rechnungen. Solche Rechnungen wurden von Ghaly und Averback für das System $Ne^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$ und $Xe^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$ durchgeführt [57].

Abb. 19 zeigt die zeitliche Entwicklung je eines typischen Einschußereignisses. Ge-

zeigt ist die Oberflächenlage und die darüberliegende Lage. In beiden Ereignissen ist die Entwicklung eines inneren atomfreien Bereiches umgeben von einem ungeordneten Rand zu erkennen. Der Rand markiert die Ausdehnung der durch den "Thermal Spike" hervorgerufenen "Schmelze" an der Oberfläche. Der geschmolzene Bereich ist im Xe-Fall größer und führt in der Endphase der Wechselwirkung zu einem viskosen Fluß von Material aus der geschmolzenen Zone auf die Oberfläche. Es bilden sich um einen zentralen Krater monoatomar hohe Adatomcluster verschiedener Größe (h). Man erkennt, daß die "Thermal Spike"-Phase die Adatomerzeugung im Xe-Fall vollständig bestimmt. Im Gegensatz hierzu werden im Ne-Fall, trotz der offensichtlichen Existenz einer "Thermal Spike"-Phase (a-c), die meisten Adatome unabhängig vom "Thermal Spike" erzeugt. Sie entstehen bereits in der Frühphase der Simulation (b, c) und tauchen zum Großteil weit entfernt von der ungeordneten Zone auf. 90 % der Adatome stammen aus der Oberflächenlage und werden durch Stöße während der linearen Kaskade produziert. Die restlichen 10 % stammen aus der zweitobersten Lage und werden durch Ersetzungsstoßfolgen erzeugt. Auf der Oberfläche werden die Adatome dann im Mittel noch um 1-2 Plätze, in einzelnen Fällen aber sogar um bis zu 30 Å, von ihren Leerstellen getrennt. Der letzte Prozeß ist noch nicht verstanden, es ist aber klar, daß die lineare Kaskade und nicht der "Thermal Spike" die Adatomerzeugung im Ne-Fall bestimmt.

Das Ergebnis, daß die Adatomerzeugung im Xe-Fall durch den "Thermal Spike" und im Ne-Fall durch die lineare Kaskade bestimmt wird, stimmt mit der Analyse der experimentellen Ergebnisse (Abschnitt 5.2) überein. Ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Experiment produzieren Ne-Einschüsse in der Simulation im wesentlichen einzelne Adatome, während Xe-Einschüsse unmittelbar Adatomcluster erzeugen. Tabelle

Ion	Y_{ad}	σ_{ad}	Y_s
$Ne^+(4.5 \text{ keV})/\text{Exp.}$	4 ± 0.2	2	2.6
Ne (4.5 keV)/MDS	6.5 ± 1.1	2.5	2.6
$Xe^+(4.5 \text{ keV})/\text{Exp.}$	34 ± 4 (53)	26	9
Xe (4.5 keV)/MDS	70 ± 16	40	10

Tabelle 3: Ausbeuten der molekulardynamischen Simulationen im Vergleich mit dem Experiment: Y_{ad} : Adatomausbeute mit Fehlergrenzen, σ_{ad} : Standardabweichung der Anzahlverteilung; für $Xe^+(4.5 \text{ keV})/\text{Exp.}$ ist der nach der Methode von Michely [32] bestimmte Wert und in Klammern der Wert aus der Einzeleinschußanalyse angegeben; σ_{ad} stammt ebenfalls aus der Einzeleinschußanalyse und dementsprechend ist es mit dem Wert in Klammern ($\bar{Y}_{ad}^s$) zu vergleichen; Y_s : Zerstäubungsausbeute. Es wurden 5 Ne- bzw. 6 Xe-Einschüsse simuliert.

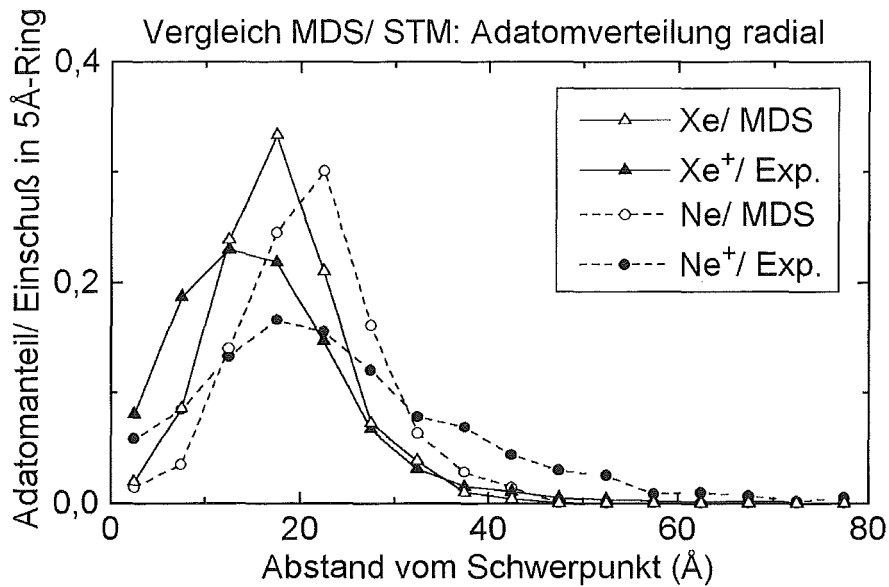


Abb. 20: Radialverteilungen der Adatome. Zum besseren Vergleich sind die Kurven so normiert, daß der Flächeninhalt aller Kurven gleich ist. Volle Symbole: Experiment, offene Symbole: Simulation (MDS), Dreiecke: Xe, Kreise: Ne

3 vergleicht die experimentellen und simulierten Adatom- und Zerstäubungsausbeuten quantitativ.

Zunächst fällt auf, daß die Zerstäubungsausbeuten durch die Simulation gut reproduziert werden. Die Adatomausbeuten werden jedoch in beiden Fällen überschätzt. Die Standardabweichungen der Adatomausbeuten geben den experimentell gefundenen Trend wieder. Im Ne-Fall ist $\sigma_{ad} \simeq \sqrt{Y_{ad}}$, im Xe-Fall ist $\sigma_{ad} \simeq Y_{ad}/2$. Auch die experimentell gefundenen Radialverteilungen werden durch die Simulationen einigermaßen reproduziert (Abb. 20). Die Positionen der Maxima entsprechen den Positionen im Experiment und auch der Trend, daß die Verteilung im Ne-Fall breiter ist als im Xe-Fall, ist in den Simulationen zu finden. Allerdings sind die experimentell gefundenen Kurven breiter als die simulierten Kurven.

Die vorläufige Analyse der Simulation zeigt weitgehend gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Hauptunterschied zwischen Simulation und Experiment besteht in der Überschätzung der Adatomausbeute durch die Simulation. Diese Überschätzung nimmt mit zunehmender Ionenmasse, d.h. zunehmender Energiedichte, zu. Sie beträgt im Ne-Fall 50 % und im Xe-Fall 100 %. Als Ursache für die Überschätzung kommen drei mögliche Vereinfachungen der Simulation in Frage:

1. Die Simulation vernachlässigt durch den Ionenbeschuß hervorgerufene elektronische Anregungen der Targetatome. Diese reduzieren, im Experiment, die für Stöße zur Verfügung stehende Ionenenergie und damit die Adatomausbeute. Der Anteil dieser Verluste beträgt für die gewählten Energien wahrscheinlich weniger als 10 %.
2. Die in der Simulation benutzten Pt-Pt- und Xe-Pt-Wechselwirkungspotentiale sind semiempirische Potentiale, die auf "embedded atom"-Rechnungen beruhen. Diese Potentiale unterschätzen die Schmelztemperatur von Pt um ca. 20 % und ergeben im Vergleich mit dem Experiment [38] deutlich falsche Barrierenenergien für Oberflächendifusionsprozesse [58]. Es ist also möglich, daß auch Barrieren für adatomerzeugende Prozesse falsch dargestellt werden.
3. Der Energieabtransport aus der Einschußregion aufgrund der thermischen Leitfähigkeit der Elektronen wird vernachlässigt. Elektron-Phonon-Kopplung kann für Pt-Kristalle aber auf Zeitskalen von 1-2 ps stattfinden. Dies führt zu einer Erhitzung des Elektronengases und in der Folge zu einer schnelleren Abkühlung des "Thermal Spike", was wiederum zu einer Reduktion der durch "Thermal Spike" erzeugten Adatomausbeute führen kann.

Welcher der drei Punkte hauptsächlich für die Diskrepanz zwischen experimenteller und simulierter Adatomausbeute verantwortlich ist, kann erst nach einer genaueren Analyse der zur Verfügung stehenden Vergleichsdaten angegeben werden. Es liegt aber nahe, Punkt 3, die Elektron-Phonon-Kopplung, zu favorisieren, da sie zwanglos erklärt, daß mit zunehmendem Einfluß des "Thermal Spike" zunehmende Abweichungen zwischen simulierter und gemessener Defektausbeute auftreten.

Simulationen für $Ar^+(4.5 \text{ keV})$ -Einzeleinschüsse liegen ebenfalls, bisher aber nur für Pt(100), vor. Diese reproduzieren den experimentell gefundenen Trend. Ab einer Energiedichte entsprechend $Ar^+(4.5 \text{ keV})$ werden vermehrt direkt Adatomcluster erzeugt und die Adatomerzeugung durch den "Thermal Spike" bestimmt [56].

5.4 Test der lokalen Temperatur des “Thermal spike“

In den beiden vorangehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß der “Thermal Spike“ eine wesentliche Rolle für die Adatomerzeugung spielt. Es stellt sich die Frage, ob die entsprechende zeitlich und räumlich begrenzte Temperaturerhöhung nachweisbar ist.

Es bietet sich hierfür an, die thermische Desorption einer Adsorbatschicht zu nutzen. Die im zweiten Teil dieser Arbeit ausführlich beschriebene Eisdoppellage ist ein geeigneter Kandidat. Sie läßt sich als geschlossene, zweidimensionale Schicht auf der Pt(111)-Oberfläche präparieren. Abb. 21a zeigt ein RTM-Bild der Eisdoppellage. Die Desorptionsenergie der H_2O -Moleküle aus der Eisdoppellage läßt sich aus TDS-Messungen [97, 99] und eigenen RTM-Messungen (s. Kapitel 11) zu $E_{Des} \simeq 0.45$ eV abschätzen. Unter Annahme der auch für den Desorptionsprozeß gültigen Gl. 5, läßt sich die Temperatur, in der man Eismoleküle innerhalb von $t \simeq 10$ ps⁴ desorbieren kann, zu $T \simeq 1000$ K abschätzen. Man erwartet also entlang der ‘1000 K-Linie’ des “Thermal Spike“ die Grenzen eines Loches in der Eisschicht. Unterhalb von 140 K sind alle Prozesse, die dieses Loch nachträglich in Form und Größe verändern können, eingefroren (s. Kapitel 11). Da der Ionenbeschuß der eisbedeckten Pt-Oberfläche bei Temperaturen unterhalb von 90 K durchgeführt wurde, entsprechen die mit dem RTM abgebildeten Löcher in der Eisschicht den durch den Ionenbeschuß erzeugten Löchern. Abb. 21b und c zeigen RTM-Bilder der mit der Eisschicht bedeckten Pt(111)-Oberfläche nach Beschuß mit $Ne^+(4.5 \text{ keV})$ - und $Kr^+(4.5 \text{ keV})$ -Ionen. In beiden Fällen sind Löcher in der Eisschicht zu erkennen. Ihre Zahl stimmt mit der unabhängig bestimmten Dosis überein. Im Kr^+ -Fall sind Adatomcluster in der Nähe der Löcher deutlich zu sehen, während im Ne^+ -Fall die Identifikation der Adatome etwas schwieriger ist. Die Vergrößerung in Abb. 21d zeigt aber eindeutig, daß durch den Ionenbeschuß erzeugte Adatome in der Nähe der Löcher existieren. Eine quantitative Auswertung von je ca. 40 Einschüssen ergibt mittlere Lochdurchmesser von 15 ± 5 Å für $Ne^+(4.5 \text{ keV})$ -Einschüsse und 20 ± 5 Å für $Kr^+(4.5 \text{ keV})$ -Einschüsse. Vergleicht man dies im Kr^+ -Fall mit der in eine Fläche umgerechneten Leerstellenausbeute $\bar{Y}_{LS}$ (Tabelle 1 auf S. 33), so stellt man fest, daß die Löcher in der Eisschicht ca. viermal so groß wie die Leerstellencluster in der Pt-Oberfläche sind. Andererseits umfassen sie jedoch fast nie die Leerstellencluster umgebenden Adatomcluster. Im Ne^+ -Fall waren Leerstellencluster in der Pt-Schicht nur selten abzubilden. Insofern ist ein Vergleich der Lochgröße in der Eisschicht mit der Oberflächenleerstellenanzahl in der Pt-Schicht sinnlos.

⁴Die Zeiträume, die in molekulardynamischen Simulationen typischerweise für die Dauer des “Thermal Spike“ gefunden werden, betragen 10-30 ps [31].

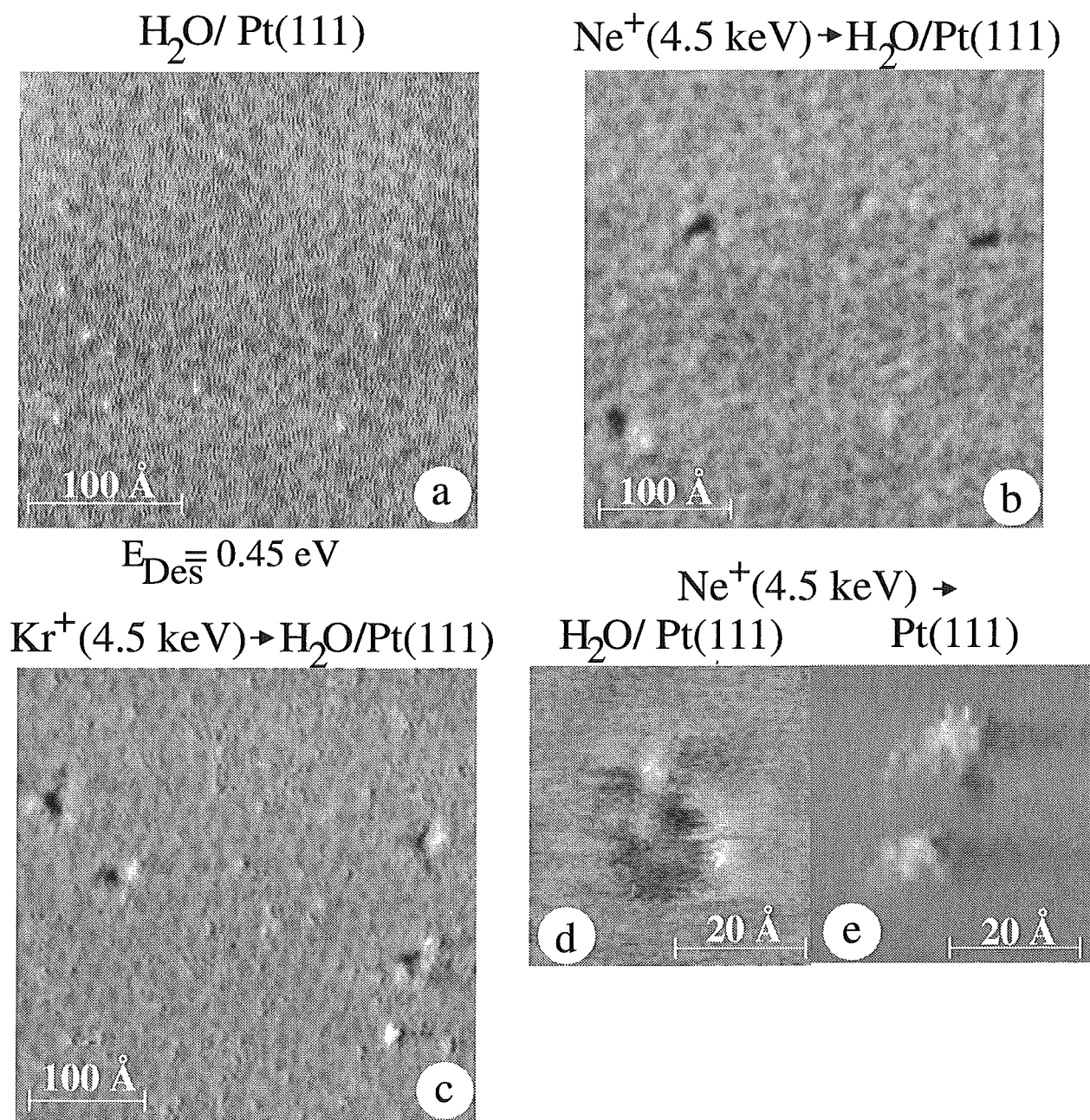


Abb. 21: Einzeleinschüsse auf einer H_2O -vorbelegten $Pt(111)$ -Fläche: a.) Die unbeschossene Eisdoppellage auf $Pt(111)$ präpariert durch H_2O -Begasung mit $2.5 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 bei 135 K und 30 sec Ausheilen bei 150 K, $T=20 \text{ K}$, $U=0.8 \text{ V}$, $I=0.6 \text{ nA}$; b.) Eisdoppellage präpariert wie in a.), aber nach Beschuß mit $Ne^+(4.5 \text{ keV})$ -Ionen bei 25 K, $D = 2.5 \cdot 10^{11}$ Ionen/ cm^2 ($\equiv 3$ Einschüsse/ $350 \text{ Å} \times 350 \text{ Å}$ -Bild), $T = 23 \text{ K}$, $U=0.8 \text{ V}$, $I=0.1 \text{ nA}$; c.) Eisdoppellage präpariert wie in a.), aber nach Beschuß mit $Kr^+(4.5 \text{ keV})$ -Ionen bei 70 K, $D = 2.5 \cdot 10^{11}$ Ionen/ cm^2 ($\equiv 4$ Einschüsse/ $400 \text{ Å} \times 400 \text{ Å}$ -Bild), $T = 20 \text{ K}$, $U=0.8 \text{ V}$, $I=0.8 \text{ nA}$; d.) das selbe Experiment wie in b.), $U=0.8 \text{ V}$, $I=2.0 \text{ nA}$; e.) vergleichbarer Einschuß zu d.) jedoch auf der reinen, nicht eisbedeckten, $Pt(111)$ -Oberfläche, $T = 30 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$

Es ist jedoch aufschlußreich, festzustellen, daß das Loch in der Eisschicht ca. sechsmal so groß ist wie der von den vier Adatomen ($\bar{Y}_{ad}^s$) beanspruchte Flächenbedarf. In Abb. 21d und e ist dies anhand eines Vergleichs zweier ähnlicher Einschüsse auf der Pt-Fläche mit und ohne Eisbedeckung illustriert.

Die Temperaturverteilungen aus der MDS liegen bisher nicht vor. Aber schon aus den Bildern in Abb. 19 ist ersichtlich, daß die Maximalausdehnung des ungeordneten Bereichs mit Durchmessern von 35 Å (Xe) und 18 Å (Ne) gut mit den hier gemessenen Werten übereinstimmt. Die temporär ungeordneten Bereiche der Simulation erstrecken sich über ähnlich große Gebiete wie die Eislöcher im Experiment, und die erzeugten Adatomcluster liegen im Xe-Fall am Rande bzw. außerhalb des temporär geschmolzenen Bereichs. Trotz der guten Übereinstimmung mit den "Thermal Spike"-Erwartungen, stellt sich die Frage, ob das beobachtete Loch in der Eisschicht tatsächlich durch thermische Desorption aufgrund der lokalen Temperaturerhöhung und nicht einfach durch Eiszerstäubung während der Kaskade erzeugt wird. Um diesen Verdacht auszuräumen, wurden TRIM-Simulationen des Ne(4.5 keV) - und Kr(4.5 keV)-Beschusses eines mit einer 4 Å dicken Wasserschicht bedeckten Pt-Targets durchgeführt. Sie zeigen, daß die H_2O -Zerstäubungsausbeute sowohl im Ne- als auch im Kr-Fall deutlich kleiner als die Pt-Zerstäubungsausbeute (2.6 und 7) ist. Der kleineren Zerstäubungsbarriere in der Eisschicht steht eine geringe Wechselwirkung des Ions und der schnellen Pt-Atome mit der Eisschicht gegenüber. Zerstäubung kann die Größe des beobachteten Lochs in der Eisschicht also nicht erklären. Man schließt, daß sowohl im Kr^+ -Fall als auch im Ne^+ -Fall die erhöhte Oberflächentemperatur das H_2O -Loch verursacht.

Für den Ne^+ -Fall ist dies überraschend, da die lokale Temperaturerhöhung keinen Einfluß auf die Adatomerzeugung hatte. Die MDS reproduzieren aber diesen Effekt, und im nächsten Abschnitt wird eine weitere, meßbare Folge dieser lokalen Temperaturerhöhung gezeigt.

5.5 Ionenbeschußinduzierte Adatommobilität

Im vorangegangenen Abschnitt wurde experimentell festgestellt, daß auch Ne^+ (4.5 keV)-Einschüsse eine lokale Temperaturerhöhung an der Oberfläche zur Folge haben. Die MDS reproduzieren die beobachtete lokale Temperaturerhöhung. Dies hat im Experiment und in der Simulation keine Konsequenzen für die Adatomerzeugung, kann aber die Anordnung der Adatome und Leerstellen an der Oberfläche beeinflussen.

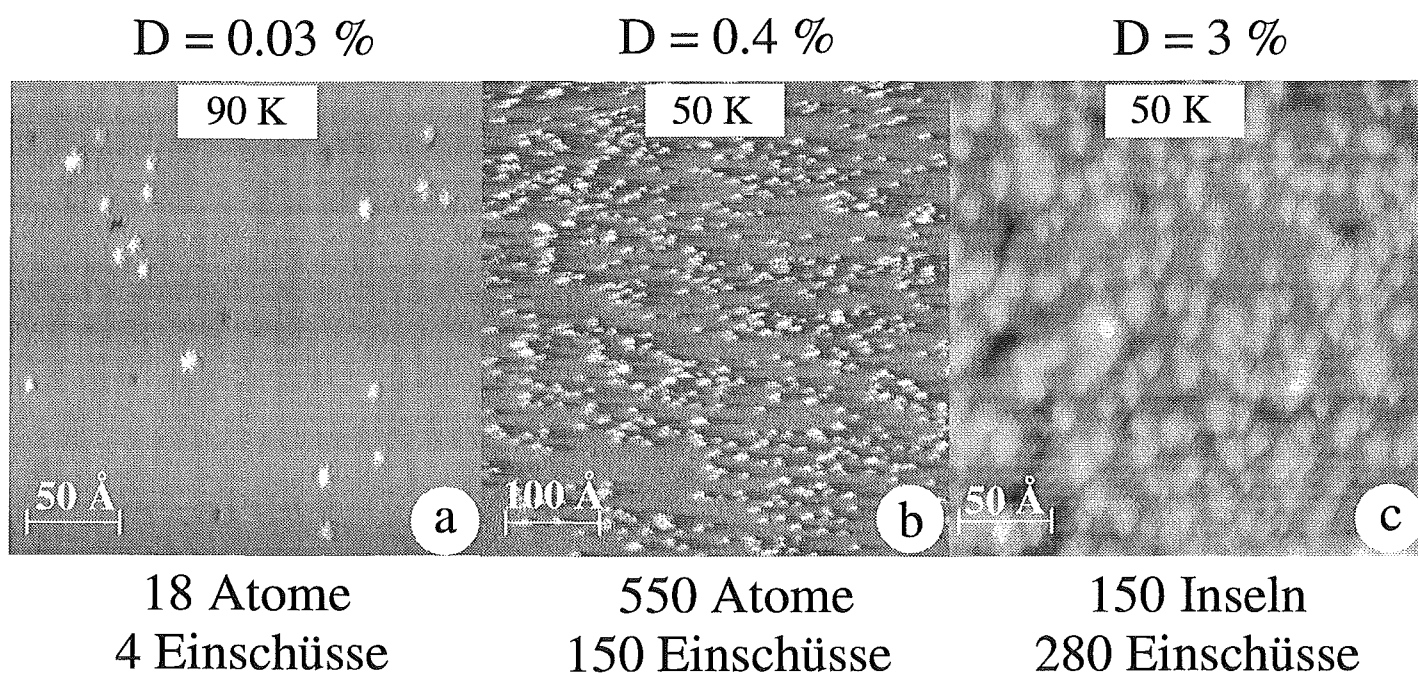


Abb. 22: Anordnung der Adatome als Funktion der Dosis: $Ne^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$ a.) $D = 5 \cdot 10^{11} \text{ Ionen/cm}^2$ ($\equiv 3 \text{ Einschüsse/ } 250 \text{ Å} \times 250 \text{ Å-Bild}$), $T = 90 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, b.) $D = 6 \cdot 10^{12} \text{ Ionen/cm}^2$ ($\equiv 150 \text{ Einschüsse/ } 500 \text{ Å} \times 500 \text{ Å-Bild}$), $T = 50 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, c.) $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$ ($\equiv 280 \text{ Einschüsse/ } 250 \text{ Å} \times 250 \text{ Å-Bild}$), $T = 50 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$

Abb. 22 zeigt RTM-Bilder der Pt(111)-Oberfläche nach Ne^+ -Ionenbeschuß unterschiedlicher Dosis bei 50/90 K. Die Prozentangaben oberhalb der Abbildung geben die Dosis in Einschüssen/Oberflächenatom an. In Abb. 22a entspricht die Dosis der für die Untersuchung der Einzeleinschüsse typischen Dosis. Man erkennt Adatome, die sich zu vier unterscheidbaren Einschüssen gruppieren. Erhöht man nun die Dosis um mehr als eine Größenordnung (Abb. 22b), so sind die Einzeleinschüsse nicht mehr unterscheidbar. Aus der Anzahl der hell abgebildeten Objekte läßt sich aber schließen, daß es sich im wesentlichen, nach wie vor, um einzelne Adatome handelt. Entsprechend

der Dosisbestimmung wären 600 Adatome zu erwarten, ca. 550 helle Objekte sind auf dem Bild. Erhöht man nun die Dosis um noch eine Größenordnung, so ergeben sich drastische Veränderungen (Abb. 22c). Bis zu 35 Å große Adatominseln, Adatominseln in der zweiten Lage und bis zu 20 Å große Leerstelleninseln sind zu sehen. Die Zahl der Adatominseln beträgt ca. 150. Entsprechend der Dosis wurden 1100 Adatome erzeugt, die mittlere Adatominsel besteht also aus ca. 7 Adatomen. Bei näherer Betrachtung des Bildes wird klar, daß die Inselbildung kein scheinbarer Effekt, verursacht durch die Abbildungsunschärfe der RTM-Spitze, ist. Die kleinsten Objekte (vermutlich einzelne Adatome) werden mit einem Durchmesser von nur 8 Å abgebildet (vgl. [46]), und die mit dem RTM gemessene scheinbare Adatombedeckung von 18% überschätzt die tatsächliche Bedeckung von 12% nur geringfügig. Beides, der geringe Abbildungsdurchmesser und die geringe Bedeckungsüberschätzung, läßt auf gute Abbildungseigenschaften der Spitze schließen. Die im RTM-Bild erscheinenden Inseln sind also kein Abbildungsartefakt. Sie sind auch nicht dadurch bedingt, daß Adatome zufällig nebeneinander erzeugt werden. Ähnlich wie in Abschnitt 5.2, Abb. 18b, läßt sich dieser Effekt durch Vergleich mit einer statistischen Deposition der Adatome abschätzen. Die so erhaltene Inseldichte ist um Faktor drei größer als die im Experiment gefundene Inseldichte. Tatsächlich findet man auch bei direktem Vergleich von MBE-deponierten Submonolagen mit und ohne zusätzlichen Ionenbeschuß eine Reduktion der Inseldichte durch den Ionenbeschuß [1]. Der Ne^+ (4.5 keV)-Ionenbeschuß induziert also ab einer bestimmten Dosis Adatom- und Leerstelleninselbildung.

Was ist die Ursache dieser Inselbildung? In reinen Pt-Depositionsexperimenten auf Pt(111) tritt Inselbildung nur bei Temperaturen oberhalb von 110 K auf. Sie wird durch thermische Adatomdiffusion vermittelt. Die entsprechende Adatomdiffusionsbarriere für Pt(111) beträgt $E_D = 0.26$ eV [38]. Vergleicht man diesen Wert mit der Desorptionsbarriere des H_2O ($E_{Des} = 0.45$ eV), so stellt man zunächst fest, daß die Möglichkeit der Desorption die Möglichkeit der Adatomdiffusion impliziert. Mit Hilfe von Gl. 5 läßt sich abschätzen, daß bei einer Temperatur von ca. 1000 K auf der Zeitskala eines H_2O -Desorptionsprozesses 9 Pt-Adatomsprünge möglich sind. Es liegt also nahe, beide Prozesse, die ioneninduzierte H_2O -Desorption und die ioneninduzierte Inselbildung, der lokalen Temperaturerhöhung zuzuschreiben.

Da bereits aus Abschnitt 5.2 bekannt ist, daß die Temperaturerhöhung eines einzelnen Ne^+ -Einschusses nicht ausreicht, die während dieses Einschusses selbst erzeugten Adatome zu Inseln zusammenzulagern, muß die sukzessive Überlagerung verschiedener Einschüsse für die Zusammenlagerung verantwortlich sein. Die zum Teil in

Abschnitt 5.3 vorgestellten MDS einzelner Ioneneinschüsse zeigen zwar, daß sich erzeugte Adatome bereits während der "Thermal Spike"-Phase des gleichen Einschusses auf der Oberfläche bewegen und dabei in einzelnen Fällen sogar um bis zu 30 Å von ihrem Erzeugungsort getrennt werden [68], allerdings reicht diese Adatombewegung aufgrund der geringen Adatomdichte eines einzelnen Einschusses noch nicht aus, die Adatome zu Adatomclustern zusammenzulagern. Mit steigender Dosis beginnen sich nun, die Gebiete der Einzeleinschüsse zu überlagern. Dies führt dazu, daß 1.) die Adatomdichte im Gebiet eines späteren Einschusses größer ist als bei einem isolierten, früheren Einschuß und 2.) die bereits in einem früheren Einschuß erzeugten Adatome aufgrund der "Thermal Spike"-Phase des späteren Einschusses erneut bewegt werden können. Beides begünstigt die Nukleation von Adatomclustern. Eine stark vereinfachte Abschätzung verdeutlicht, daß eine Ionendosis von 3 % tatsächlich ausreicht, Adatomcluster zu erzeugen: Der Flächenbedarf des durch Ne^+ -Beschuß induzierten Lochs in der H_2O -Schicht beträgt im Mittel 180 Å^2 . Dies entspricht dem Flächenbedarf von 27 Pt-Atomen in der Oberfläche. Durch eine Ionendosis von 3% werden also ca. 80 % der Oberfläche soweit erhitzt, daß ca. 9 Pt-Adatomsprünge stattfinden können. Andererseits betrüge der mittlere Abstand zweier Adatome nach 3 % Ionendosis (12% Adatombedeckung) in Abwesenheit von Nukleationsprozessen 3 atomare Plätze. 9 Pt-Adatomsprünge reichen in der Regel aus, eine solche Distanz zu überwinden. Man erkennt, daß für eine Ionendosis von 3 % die ioneninduzierte Adatommobilität ausreicht, bei der erzeugten Adatomdichte nennenswert Adatomcluster zu erzeugen. Bei der kleineren Dosis von 0.4 %, bei der nur ca. 10 % der Fläche entsprechend erhitzt werden und der mittlere Abstand der Adatome 9 Plätze beträgt, ist hingegen in Übereinstimmung mit dem Experiment, keine nennenswerte Nukleation zu erwarten.

Man schließt: Ioneninduzierte Inselbildung wird durch die Überlagerung der ioneninduzierten Gebiete erhöhter Temperatur verursacht. Dieses funktionierende Bild stellt sich bei genauerer Betrachtung der MDS komplizierter dar. So treten, wie in Abschnitt 5.3 erwähnt, räumliche Trennungen von zusammengehörenden Adatomen und Oberflächenleerstellen von bis zu 30 Å auf. Der Trennungsprozeß ist in einem solchen Fall aber keineswegs eine rein statistische Migration, sondern eine Mischung aus gerichteter Bewegung und statistischer Migration. Die vereinfachte Beschreibung der ioneninduzierten Adatommobilität im Rahmen einer Gleichgewichtstemperatur hat also seine Bedeutung nur im Sinne "Defeat the complexity with inaccuracy". Es ist interessant, zu bemerken, daß in den MDS der $Ne(4.5 \text{ keV})$ -Einschüsse im Mittel ca. 280 Atome von ihren Ursprungspositionen entfernt werden (Durchmischung), aber nur 9 Defektpaare

erzeugt werden. Die Umordnung der Adatome zu Adatominseln läßt sich also auch als Durchmischung der Adatomlage verstehen.

5.6 Bildung von Leerstellenclustern unter der Oberfläche

In den letzten vier Abschnitten wurde gezeigt, daß die lokale Temperaturerhöhung durch Ionenbeschuß die Adatomerzeugung bestimmen kann, zu H_2O -Desorption führen kann und die Anordnung der Adatome und Oberflächenleerstellen beeinflussen kann. Während die letzten beiden Prozesse bereits bei Energiedichten entsprechend einem Ne^+ (4.5 keV)-Einschuß stattfinden, wird die Adatomerzeugung erst bei Ar^+ (4.5 keV) durch den "Thermal Spike" bestimmt. Die nächste qualitative Veränderung des Einschlußschadens erhält man bei einer Energiedichte entsprechend eines Xe^+ (6.5 keV)-Einschusses. Die Leerstellen im Volumen beginnen Leerstellencluster zu bilden. Natürlich können Volumenleerstellencluster mit dem RTM nicht abgebildet werden. Es gibt aber eine indirekte Methode, sie nachzuweisen.

Abb. 23 zeigt in der oberen Zeile (a, b) die von Michely entwickelte Methode zur Bestimmung der (Adatom- und) Zerstäubungsausbeute am Beispiel von Ne^+ (4.5 keV)-Einschüssen auf Pt(111) [32]. Zunächst wird die Probe bei 200 K mit einer Dosis beschossen, die zu einer Adatombedeckung von ca. 10 % führt (a). In einem zweiten Schritt wird die Probe für 2 min auf 400 K geheizt (nicht gezeigt). Die monoatomar hohen Adatominseln können ausheilen, es findet jedoch keine Rekombination von Oberflächenleerstellen und Adatomen statt (s. Temperaturpfeil). Es gehen keine Adatome verloren, und man kann die Adatombedeckung mit einem Abbildungsfehler $< 20\%$ bestimmen. Die Adatomausbeute Y_{ad} erhält man durch Division durch die Ionendosis. In einem dritten Schritt wird die Probe für 2 min auf 720 K geheizt (b). Die einzelnen Volumenleerstellen können an die Oberfläche diffundieren und mit dort vorhandenen Adatomen rekombinieren (s. Temperaturpfeil). Einige Leerstellen haben im Kristall jedoch keinen Rekombinationspartner mehr, da die entsprechenden Atome zerstäubt wurden. Sie bilden monoatomar hohe Oberflächenleerstelleninseln. Bestimmt man die Oberflächenleerstellenbedeckung und dividiert sie durch die Ionendosis, so erhält man die Zerstäubungsausbeute Y_s . Die beschriebene Methode wurde von Michely für Ne^+ , Ar^+ und Xe^+ im Energiebereich von 200 eV - 5 keV erfolgreich angewendet (s. auch Abb. 6).

Wendet man diese Methode nun für Xe^+ (6.5 keV)-Einschüsse an (Abb. 23c und d), so stellt man fest, daß zwar die Bestimmung der Adatomausbeute ($Y_{ad} = 85$, nicht gezeigt) einen vernünftigen Wert ergibt, der zweite Heizschritt auf 720 K aber nicht zu monoatomar tiefen Leerstelleninseln, sondern zu monoatomar hohen Adatominseln führt (d).

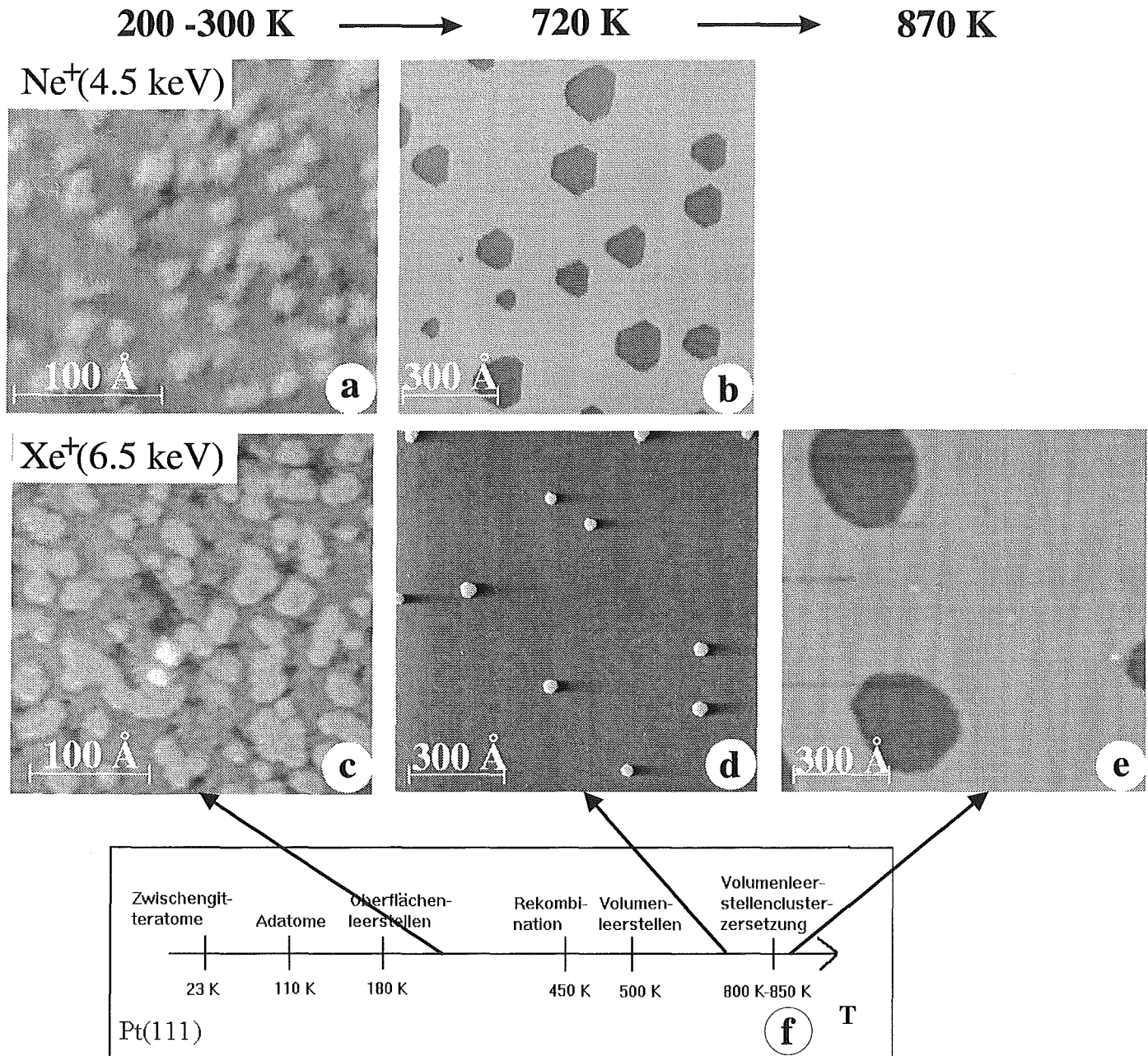


Abb. 23: Nachweis von Volumenleerstellenclustern nach $\text{Xe}^+(6.5 \text{ keV})$ -Ionenbeschuss: a.) Pt(111)-Oberfläche nach $\text{Ne}^+(4.5 \text{ keV})$ -Ionenbeschuss bei 200 K, $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, b.) Oberfläche, behandelt wie in a.), aber nach Heizen auf 720 K (2 min), $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, c.) Pt(111)-Oberfläche nach $\text{Xe}^+(6.5 \text{ keV})$ -Ionenbeschuss bei 300 K, $D = 3 \cdot 10^{12} \text{ Ionen/cm}^2$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, d.) Oberfläche, behandelt wie in c.), aber nach Heizen auf 720 K (2 min), $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, e.) Oberfläche, behandelt wie in c.), aber nach Heizen auf 870 K (2 min), $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, f.) Temperaturpfeil mit Einsatztemperaturen verschiedener Ausheilprozesse

Die so bestimmte Zerstäubungsausbeute betrage $Y_s^{Schein} = -10$, der Ionenbeschuß hätte Atome erzeugt. Heizt man die Probe jedoch zusätzlich 2 min auf 870 K (c), so erhält man die bereits bei 720 K erwarteten monoatomar tiefen Leerstelleninseln und ermittelt einen vernünftigen Wert für die Zerstäubungsausbeute von $Y_s = 18$.

Folglich muß es einen Ausheilschritt geben, der bei 720 K kinetisch gehemmt ist und bei 870 K möglich ist. Der einzig mir bekannte Ausheilschritt, der für Pt(111)-Kristalle noch bei 720 K kinetisch gehemmt ist und den Effekt erklären kann, ist die Zersetzung "großer" Leerstellencluster im Volumen. Tatsächlich wird die Zersetzung erst bei ca. 800-850 K möglich (s. Temperaturpfeil) [36]. Erst dann können einzelne Leerstellen von den Leerstellenclustern abdampfen, an die Oberfläche diffundieren und dort mit evtl. noch vorhandenen Adatomen rekombinieren oder monoatomar hohe Oberflächenleerstelleninseln bilden. Man folgert also, daß ein Teil der Volumenleerstellen nach $Xe^+(6.5 \text{ keV})$ -Einschüssen in Clustern vorliegt, die erst bei Heizen auf über 800 K zersetzt werden.

Der Heizschritt auf 720 K hatte bereits eine deutliche Reduktion der Adatomdichte auf der Oberfläche zur Folge (85/Einschuß $\rightarrow$ 10/Einschuß). Nicht alle erzeugten Leerstellen sind also in Leerstellenclustern gefangen. Pro Einschuß werden ca. $Y_{ad} + Y_s \simeq 100$ Leerstellen erzeugt, von denen $Y_{ad} + Y_s^{Schein} = 75$ bereits bei 720 K mit Adatomen rekombinieren können. Das restliche Viertel der Leerstellen hat den Heizschritt auf 720 K in Clustern unter der Oberfläche überlebt und trägt erst nach Heizen auf 870 K zur Rekombination von Adatomen und Bildung von Oberflächenleerstelleninseln bei. $Xe^+(6.5 \text{ keV})$ -Ionen erzeugen folglich etwa 25% der gebildeten Leerstellen in Clustern.

Das Clustern von Leerstellen ist ein Einfluß des "Thermal Spike" auf die Defektbildung, der bereits ausführlich in der Literatur dargestellt wird [29, 28]. In molekulardynamischen Rechnungen konnte das Clustern der Leerstellen auf das Vorhandensein der lokalen Schmelze zurückgeführt werden [24]. Für MDS im Volumen findet man bei 2 keV Selbstbeschuß von Cu kein Clustern, bei 5 keV beginnendes Clustern [55] und bei 25 keV zusammenhängende Cluster aus bis zu 14 Leerstellen [24]. Der in den MDS gefundene Energiedichtebereich für beginnendes Clustern stimmt also recht gut mit dem hier bestimmten Energiedichtebereich überein.

5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse auf Pt(111)

Tabelle 4 faßt die Ergebnisse aus den vorangegangenen vier Abschnitten zusammen. In der zweiten Zeile ist zusätzlich das nach der Methode von Michely [32] bestimmte Verhältnis Adatomausbeute/Zerstäubungsausbeute gezeigt. Die von links nach rechts zunehmende Energiedichte verursacht eine schrittweise Erhöhung der Adatomausbeute im Bezug auf die Zerstäubungsausbeute. Schon die Energiedichte der Ne^+ -Einschüsse

$Ne^+(4.5 \text{ keV})$	$Ar^+ - Xe^+(4.5 \text{ keV})$	$Xe^+(6.5 \text{ keV})$
$Y_{ad}/Y_s = 1.5$	$Y_{ad}/Y_s = 3 - 4.5$	$Y_{ad}/Y_s = 4.8$
Adatommobilität H_2O -Desorption	-	-
Erzeugung einzelner Adatome	Erzeugung von Adatom- und Leerstellenclustern	-
Poissonverteilung	breitere Anzahlverteilung ($\sigma_{ad} \simeq 0.5 \cdot \bar{Y}_{ad}$)	-
$\emptyset$	$\emptyset$	Leerstellenclusterbildung

Tabelle 4: Vergleich der verschiedenen Effekte, die durch den "Thermal Spike" verursacht werden. Die Energiedichte steigt von links nach rechts.

reicht aus, einzelne Adatome auf der Oberfläche zu bewegen und bei ausreichender Dosis Inseln zu bilden. Die lokale Temperaturerhöhung an der Oberfläche konnte durch ioneninduzierte H_2O -Desorption nachgewiesen werden. Die entsprechende Temperatur hat im Ne^+ -Fall jedoch noch keine Auswirkung auf die Adatomerzeugung. Es werden in Übereinstimmung mit TRIM-Simulationen im Mittel vier einzelne Adatome erzeugt, und die Anzahlverteilung entspricht einer Poissonverteilung, wie man es für unabhängige, gleichverteilte, adatomerzeugende Ereignisse erwarten würde.

Bei höherer Energiedichte, entsprechend $Ar^+(4.5 \text{ keV})$, reicht die lokale Temperaturerhöhung aus, die Oberfläche ausreichend lang lokal aufzuschmelzen, so daß durch viskosen Fluß aus der unter extremen Drücken stehenden Schmelze Material auf die Oberfläche kommt. Dies Material ordnet sich unmittelbar in monoatomar hohen Adatomclustern an. Zwischen den Adatomclustern bleibt ein Leerstellencluster zurück. Die mittlere Clustergröße steigt mit zunehmender Energiedichte. Da die adatomerzeugenden Ereignisse nun nicht mehr statistisch unabhängig sind, wird die Anzahlverteilung breiter, und man erhält Standardabweichungen, die dem halben Mittelwert der Adatomausbeute entsprechen.

Erhöht man die Energiedichte weiter, so beginnt bei $Xe^+(6.5 \text{ keV})$ Clusterbildung von Volumenleerstellen. Die Cluster sind bis ca. 800 K stabil und beinhalten ca. 25 % der insgesamt erzeugten Leerstellen.

Die gefundenen Ergebnisse stimmen qualitativ und zum Großteil auch quantitativ mit molekulardynamischen Simulationen überein. Allerdings wird die Adatomausbeute in den molekulardynamischen Simulationen überschätzt, was vermutlich eine Folge der Vernachlässigung von Elektron-Phonon-Kopplungen und der daraus resultierenden elektronischen Wärmeleitfähigkeit ist.

5.8 Adatomerzeugung auf Au(111): quantitative Analyse

Nachdem festgestellt wurde, daß der “Thermal Spike“ und speziell das lokale Aufschmelzen der Oberfläche die Adatomerzeugung bei Ar^+ , Kr^+ und Xe^+ (4.5 keV)-Einschüssen auf Pt(111) bestimmt, erscheint es reizvoll, das lokale Schmelzvolumen zu erhöhen. Zwei Möglichkeiten bieten sich an: Zunächst kann man die Schmelztemperatur des Targets reduzieren, indem man Au ($T_m = 1388K$) statt Pt ($T_m = 2045K$) als Target verwendet. Außerdem kann man die Anzahl der an der Schmelze beteiligten Targetatome dadurch erhöhen, daß man entsprechend Gl. 3 die Ionenenergie erhöht.

Ion	Schmelzvolumen	Kaskadenvolumen
Xe^+ (5 keV)	2850 Atome	500 Atome
Xe^+ (10 keV)	5700 Atome	1500 Atome
Xe^+ (15 keV)	8550 Atome	2700 Atome

Tabelle 5: Schmelzvolumina nach Gl.[3] und Kaskadenvolumina nach TRIM für die verschiedenen Xe^+ -Einschüsse auf Au(111)

Tabelle 5 zeigt die zu erwartenden Schmelzvolumina für Xe^+ -Einschüsse der Energie 5, 10 und 15 keV. Zum Vergleich sind die aus TRIM-Simulationen abgeschätzten Kaskadenvolumina angegeben. Die Schmelzbedingung aus Abschnitt 5.2 $V_{Schmelz} > V_{Kaskade}$ ist für alle drei Fälle erfüllt. Im Vergleich mit Tabelle 2 (Seite 36) sieht man, daß das Schmelzvolumen um bis zu Faktor fünf gegenüber den Xe^+ (4.5 keV) $\rightarrow$ Pt(111)-Einschüssen vergrößert ist. Man sollte jedoch bemerken, daß die Energiedichte (ungefähr proportional zu $E_{Ion}/V_{Kaskade}$) mit zunehmender Ionenenergie abnimmt.

Die RTM-Untersuchungen von Xe^{n+} (5-15 keV)-Einzeleinschüssen auf Au(111) wurden bei 125-140 K durchgeführt. Auch, wenn es meines Wissens keine zuverlässigen Daten zur Bestimmung der Adatomdiffusionsbarriere auf Au(111) gibt, ist nicht zu erwarten, daß die Adatomdiffusion bei diesen Temperaturen eingefroren ist. Für einige Einsatztemperaturen der Diffusion auf Au(111) zeigt sich, daß sie mit der Schmelztemperatur skaliert den Einsatztemperaturen auf Pt(111) entsprechen [47]. Man würde auf Au(111) Einsatztemperaturen von 75 K und 125 K für die Adatom- und Oberflächenleerstellendiffusion erhalten. Beide Prozesse wären also bei den gewählten Temperaturen möglich.

Abb. 24 zeigt RTM-Bilder von Xe^+ (5 keV) und Xe^{3+} (15 keV)- Einzeleinschüssen auf Au(111). Die Anzahl der gefundenen Einschußmuster, einige sind durch Kreise

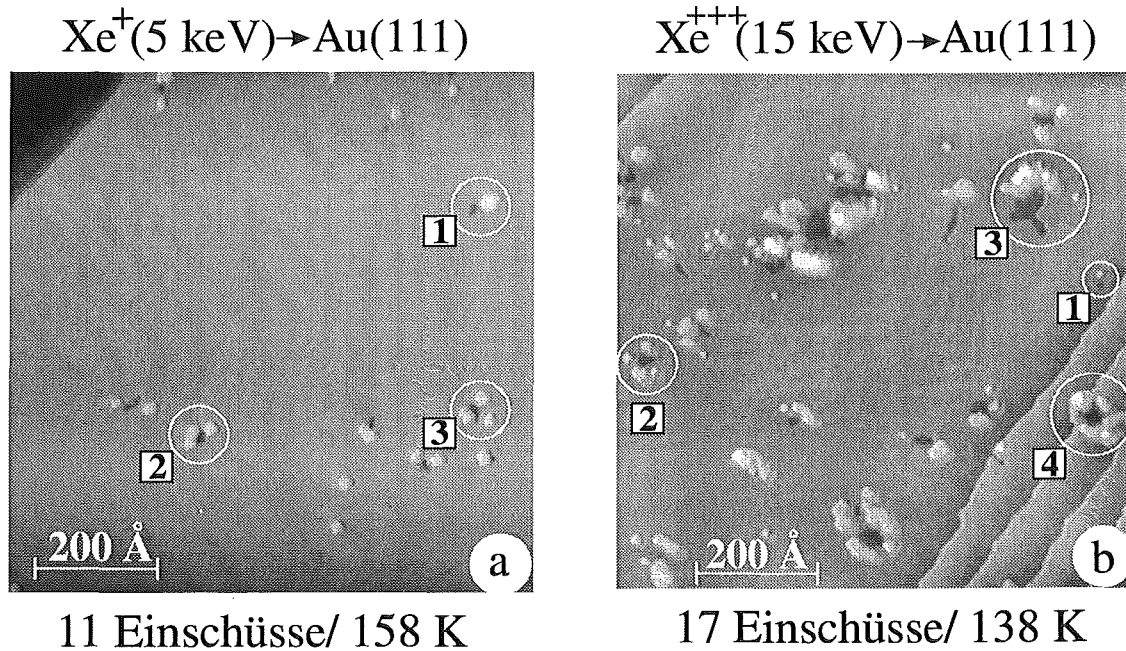


Abb. 24: Xe^+ -Einzeleinschüsse auf Au(111): a.) $Xe^+(5 \text{ keV})$, $D = 2 \cdot 10^{11} \text{ Ionen/cm}^2$ (= 14 Einschüsse/ $850 \text{ Å} \times 850 \text{ Å}$ -Bild), $T = 158 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$; b.) $Xe^{3+}(15 \text{ keV})$ $D = 2 \cdot 10^{11} \text{ Ionen/cm}^2$ (= 14 Einschüsse/ $850 \text{ Å} \times 850 \text{ Å}$ -Bild), $T = 138 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$; einige Einschüsse sind durch Kreise markiert (s. Text).

markiert, stimmt wiederum mit der bestimmten Dosis überein. Jeder Einschuß hinterläßt also ein Einschußmuster. Die $Xe^+(5 \text{ keV})$ -Einschüsse auf Au(111) ähneln den $Xe^+(4.5 \text{ keV})$ -Einschüssen auf Pt(111). Sie bestehen jeweils aus einer zentralen Leerstelleninsel, die von ein bis drei Adatomclustern umgeben ist (Kreise 1-3). Die scheinbare Adatomausbeute läßt sich, wie in Abschnitt 5.2, Abb. 16, beschrieben, aus den RTM-Bildern zu $\bar{Y}_{ad}^s = 67$ bestimmen. Dieser Wert ist geringfügig höher als der für $Xe^+(4.5 \text{ keV})$ -Einschüsse auf Pt(111) ($\bar{Y}_{ad}^s = 53$). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Pt-Untersuchungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt wurden und im Mittel mehr Inseln pro Einschuß gefunden wurden. Die Überschätzung der Adatomausbeute durch die Abbildungsunschärfe der Spitze ist im Pt-Fall also größer als im Au-Fall. Ein geeigneter Vergleichswert der Adatomausbeute der $Xe^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow \text{Pt}(111)$ -Einschüsse liegt zwischen der entsprechend [32] bestimmten Adatomausbeute $Y_{ad} = 33$ und der aus den Einzeleinschußbildern bestimmten, scheinbaren Adatomausbeute $\bar{Y}_{ad}^s = 53$ ⁵. Vermeintlich findet man also, entsprechend der Erniedrigung der Schmelztemperatur, eine Erhöhung der Adatomausbeute. Nach TRIM erwartet man für $Xe^+(5 \text{ keV}) \rightarrow$

⁵Die in [32] für Pt(111) beschriebene Methode zur Bestimmung der Adatom- und Zerstäubungsausbeute setzt die genaue Kenntnis der Einsatztemperaturen verschiedener Ausheilprozesse voraus. Da diese Daten für Au(111) nicht zur Verfügung stehen, konnte die Methode nicht angewandt werden.

Ion(Energie)	$\bar{Y}_{ad}^s/\sigma_{ad}$	$\bar{Y}_{ad}^s/Y_s$	Y_{ad}^{max}	Y_{LS}	Adatom-cluster	Adatome 2.Lage
$Xe^+(5 \text{ keV})$	67/50	4.5	229	19	1-4 ($\phi=1.6$)	3 %
$Xe^{2+}(10 \text{ keV})$	118/104	5.6	554	51	0-4 ($\phi=1.9$)	6 %
$Xe^{3+}(15 \text{ keV})$	213/150	7.1	742	47	1-6 ($\phi=2.2$)	20 %

Tabelle 6: Experimentelle Daten für die verschiedenen Xe^{n+} -Einschüsse auf Au(111): $\bar{Y}_{ad}^s$, σ_{ad} : scheinbare Adatomausbeute und Standardabweichung der Anzahlverteilung, Y_s : Zerstäubungsausbeute nach [35], Y_{ad}^{max} : größte gefundene Adatomausbeute eines Einzelereignisses, Y_{LS} : scheinbare Oberflächenleerstellenausbeute, ϕ : durchschnittliche Adatomclusterzahl, Adatome 2.Lage: Anteil der Ereignisse mit Adatomen in der 2.Lage

Au(111)-Einschüsse $Y_{ad}^{TRIM} \simeq 20$. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der experimentell bestimmte Wert, so daß auch in diesem Fall eine zusätzliche Adatomerzeugung durch den "Thermal Spike" nahegelegt wird.

Das Verhältnis Y_{ad}/Y_s läßt sich durch Vergleich mit den Zerstäubungsdaten von Szymack [35] für die $Xe^+(5 \text{ keV}) \rightarrow \text{Au}(111)$ -Einschüsse zu 4.5 bestimmen. Es entspricht dem Verhältnis, das für $Xe^+(4.5 \text{ keV})$ auf Pt(111) gefunden wurde. Auch im Fall der $Xe^+(5 \text{ keV})$ -Einschüsse auf Au(111) folgert man aus der Abweichung von den TRIM-Daten, dem Verhältnis $Y_{ad}/Y_s \gg 1 - 2$ und der Ähnlichkeit der gefundenen Schadensbilder mit den $Xe^+(4.5 \text{ keV})$ -Einschüssen auf Pt(111), daß die Adatomerzeugung durch viskosen Fluß aus der lokalen Schmelze verursacht wird. Tabelle 6 faßt die für $Xe^+(5 \text{ keV})$ genannten und einige weitere Daten für die drei untersuchten Energien zusammen.

Man erkennt:

1. Die Adatomausbeute steigt auch hier mit der Ionenenergie an. Alle bisher untersuchten Einschußtypen im "Thermal Spike"-Bereich lassen sich näherungsweise durch $Y_{ad} \sim (m_{Ion} \cdot E_{Ion})/T_{Schmelz}$ beschreiben, wobei E_{Ion} und m_{Ion} Energie und Masse des einfallenden Ions sind.
2. Die Standardabweichungen der Anzahlverteilungen liegen bei 70 -90 % des Mittelwertes. Die Anzahlverteilungen (Abb. 25) sind also noch etwas breiter als die Anzahlverteilungen für die $Ar^+ - Xe^+(4.5 \text{ keV})$ -Einschüsse auf Pt(111) (Abb. 16). Entsprechend ist die Abweichung von der Poissonverteilung größer.
3. Das Verhältnis Y_{ad}/Y_s steigt mit zunehmender Ionenenergie. Insbesondere werden die Abweichungen von dem nach der linearen Kaskade erwarteten Verhältnis

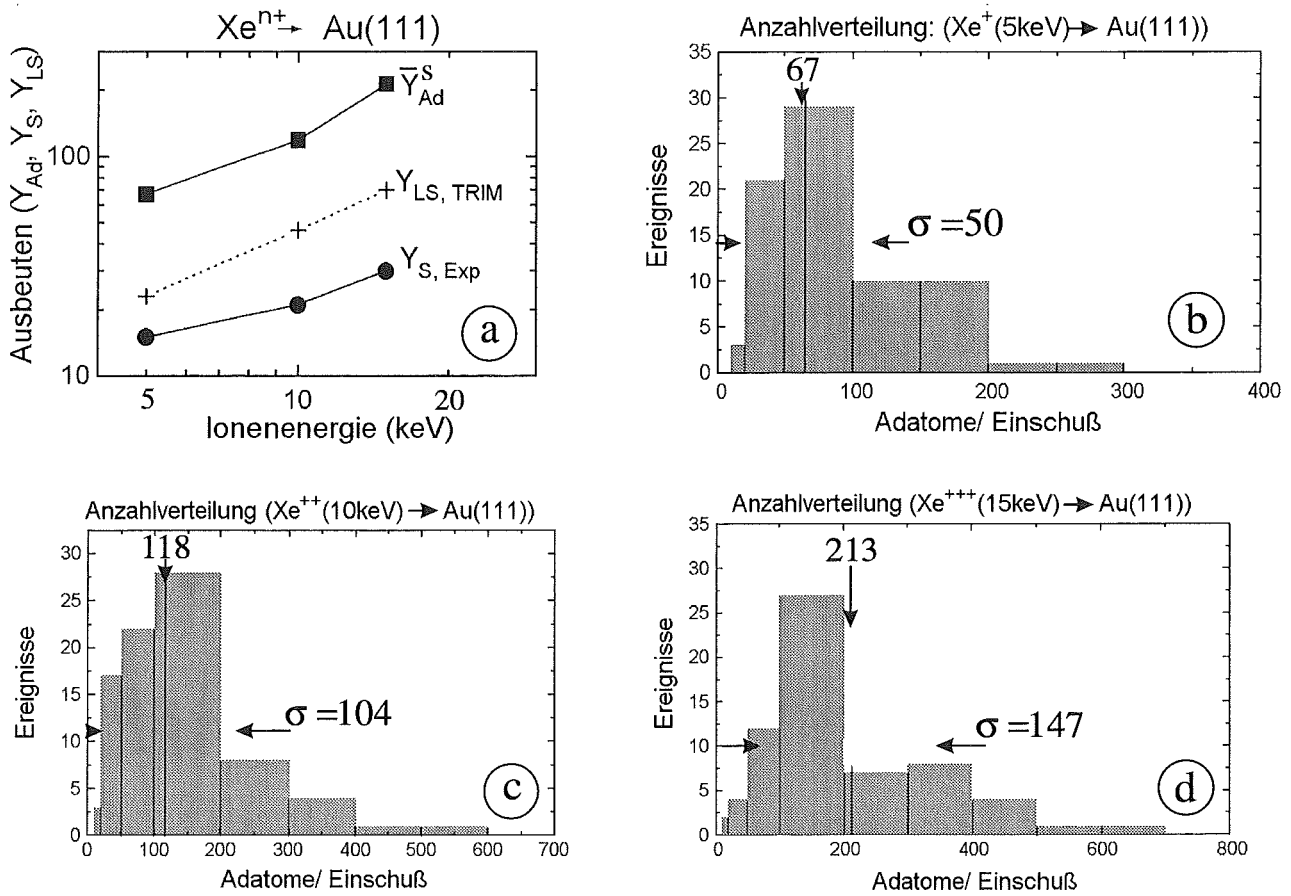


Abb. 25: Anzahlverteilungen für Xe^{n+} (5/10/15 keV)-Einzeleinschüsse auf Au(111): a.) Darstellung der Energieabhängigkeit der ermittelten, scheinbaren Adatomausbeute $\bar{Y}_{ad}^s$, der Zerstäubungsausbeute $Y_{s, Exp}$ [35] und der mit TRIM berechneten Leerstellenausbeute $Y_{LS, TRIM}$ [53] b.)- d.) Adatomanzahlverteilungen für Xe^+ (5 keV), Xe^{2+} (10 keV) und Xe^{3+} (15 keV)-Einzeleinschüsse. Scheinbare Mittelwerte und Standardabweichungen σ sind durch Pfeile markiert. Es wurden respektive 76, 89 und 67 Einschüsse ausgewertet.

$Y_{ad}/Y_s = const.$ (Gl. 4) mit zunehmender Ionenenergie größer.

- Die Oberflächenleerstellenausbeute ist in allen drei Fällen deutlich kleiner als die Adatomausbeute. Dies läßt vermuten, daß auch Leerstellen im Volumen erzeugt werden. Es gilt aber auch hier der Vorbehalt, daß die Oberflächenleerstellenausbeute aufgrund der Abbildungsunschärfe der Spitze unterschätzt wird.
- Der größte gefundene Adatomwert liegt bei 750. Dieser hohe Wert entspricht der in der MDS von Ghaly und Averbach [34] für $Au(10 \text{ keV}) \rightarrow Au(100)$ gefundenen Adatomausbeute von 554 (Abb. 26).
- Die Adatomclusteranzahl kann hier nicht als Nachweis für eine unmittelbare Clus-

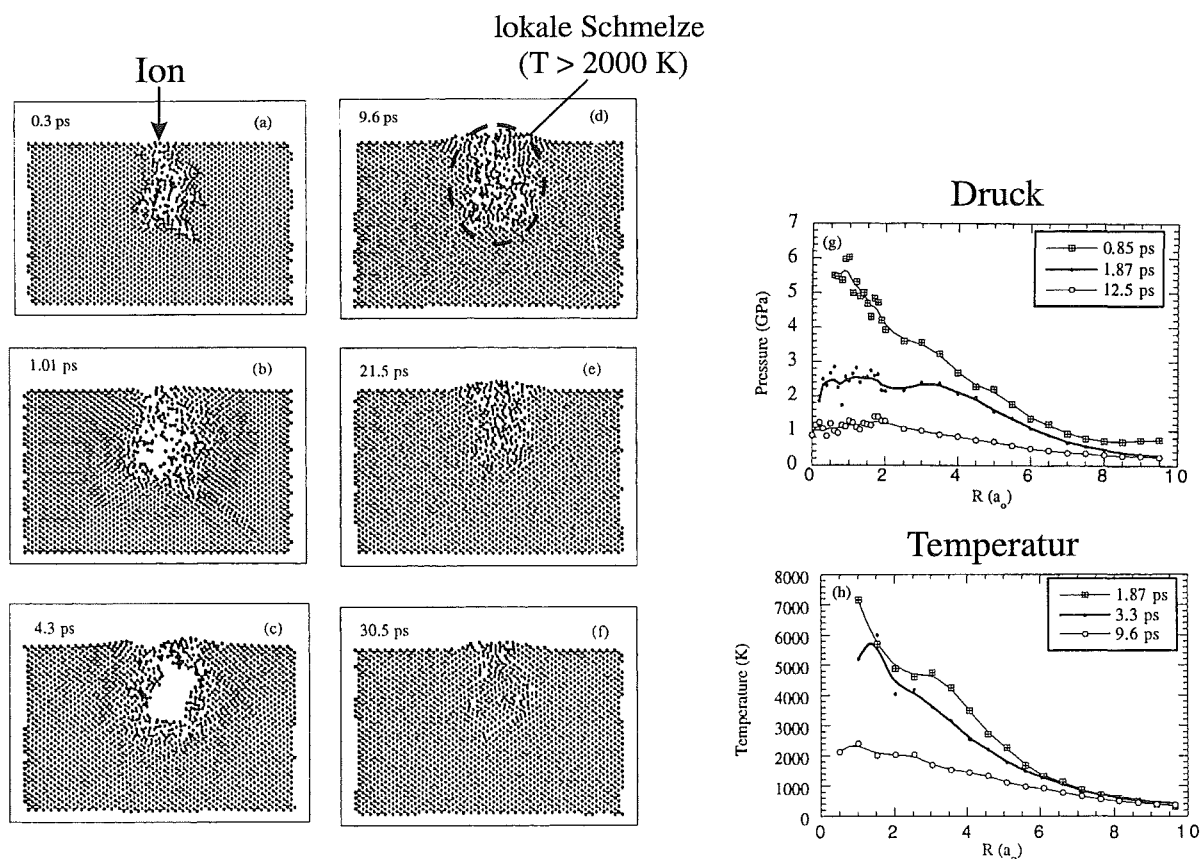
terbildung durch den Ionenbeschuß angesehen werden. Mögliche thermische Adatomdiffusion kann ebenfalls zu Clusterbildung führen. Es gibt allerdings zwei Indizien, die auf unmittelbare, nicht thermische Clusterbildung hinweisen.

- (a) Die Adatomausbeute auf 50 Å schmalen Terrassen ist nicht geringer als die Adatomausbeute auf breiteren Terrassen, sondern auf $\pm 10\%$ identisch. Im Falle einer Nukleation unabhängig gebildeter Adatome erwartete man, daß die nahen Stufenkanten als Adatomsenken fungierten und die Adatomausbeute reduzierten.
- (b) Mit zunehmender Ionenenergie werden vermehrt Adatome in der zweiten Lage erzeugt. Auch dies ist im Rahmen einer Nukleation unabhängig erzeugter Adatome nicht erklärbar.

Die bisherige Analyse der Xe^{n+} -Einschüsse auf Au(111) zeigt zwar quantitative, jedoch keine qualitativen Unterschiede zu den in Abschnitt 5.2 untersuchten Einschüssen auf Pt(111). Die qualitative Ähnlichkeit zu den Ar^+ - Xe^+ (4.5 keV)-Einschüssen auf Pt(111) sowie die quantitativen Ähnlichkeiten zu den MDS (Abb. 26) [34] legen es nahe, daß auch hier der viskose Fluß aus der lokalen Schmelze die Adatomerzeugung bestimmt. Es lassen sich darüberhinaus zwei qualitative Unterschiede zu den Einschüssen auf Pt(111) feststellen. Zunächst erkennt man in Abb. 24b, daß bei den größeren Ereignissen (z.B. Ereignis 3) Adatome in der 2. Lage erzeugt werden. Diese findet man teilweise schon bei 10 keV und 5 keV, wie in Tabelle 6 angegeben, nicht jedoch bei den in Abschnitt 5.2 untersuchten (4.5 keV)-Einschüssen auf Pt(111). Das selbe Bild ergibt sich in den MDS. Während die Simulationen auf Pt(111) keine Adatome in höheren Lagen finden (s. auch Abb. 19), sind diese für Au(10 keV) $\rightarrow$ Au(100) zu erkennen (Abb. 26f). Man folgert, daß mit zunehmendem Schmelzvolumen die Wahrscheinlichkeit steigt, zwei Lagen hohe Adatominseln zu erzeugen.

Der zweite qualitative Unterschied betrifft Einschüsse in der Nähe von oberen Stufenkanten. Ein Beispiel ist in Abb. 24 als Ereignis 4 markiert. Die Stufenkante ist nach außen verbeult. Solche Verbeulungen sind häufig bei X^{3+} (15 keV)-Einschüssen in der Nähe von oberen Stufenkanten zu finden, jedoch nicht bei X^{n+} (5 und 10 keV)-Einschüssen auf Au(111) oder bei den verschiedenen (4.5 keV)-Einschüssen auf Pt(111). Es ist möglich, daß in solchen Ereignissen Material der oberen Terrasse aufgrund des enormen Drucks innerhalb des "Thermal Spike" auf die untere Terrasse geschoben

MD- Simulation: Au(10 keV) $\rightarrow$ Au(100)



$$Y_{ad} = 550, p_{max} = 5 \text{ GPa}, T_{max} = 7000 \text{ K}$$

Abb. 26: Molekulardynamische Simulation eines Au(10 keV) $\rightarrow$ Au(100)-Einschusses: a.)-f.) zeitliche Entwicklung des Au-Kristalls (10^5 Atome) nach den Einschußereignis. Gezeigt ist ein Schnitt durch den Kristall, g.) radiale Verteilung des Drucks um das Einschußzentrum für verschiedene Zeiten, h.) radiale Verteilung der Temperatur [34, 67]

wird. Der dafür ausreichende Druck wird wahrscheinlich nur bei den Xe^{3+} (15 keV)-Ereignissen aufgebaut. Die MDS zeigen für den, den Xe^{3+} (15 keV)-Einschüssen vergleichbaren Fall, der Au(10 keV)-Einschüsse auf Au(100) Maximaldrücke von 5 GPa (Abb. 26g). Auf atomarer Skala reichen 5 GPa aus, um, in linearer Näherung, Energiebarrieren von ca. 300-400 meV zu überwinden. Dieser Wert ist tatsächlich größer als der Energieunterschied, der zwischen "on top" adsorbierten und in Muldenplätzen adsorbierten Oberflächenlagen berechnet wird (150 meV [69]).

Zusammenfassend wurde mit Xe^+ (5-15 keV)-Beschuß von Au(111) gezielt das lo-

kale Schmelzvolumen des Ioneneinschusses vergrößert. Die Adatomausbeute erhöht sich ungefähr proportional mit dem Schmelzvolumen. Die Erhöhung des Schmelzvolumens führt zusätzlich zu einer Verbreiterung der Anzahlverteilung im Vergleich mit den $Ar^+-Xe^+(4.5\text{ keV})$ -Einschüssen auf Pt(111), einer mit der Ionenenergie zunehmenden Adatomerzeugung in der 2.Lage und einem vermeintlich druckbedingten Schub von Material höherliegender Terrassen auf darunterliegende Terrassen.

6 Exkurs I: Zur Morphologieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute: $Ne^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$

Es ist bekannt, daß die Oberflächenbeschaffenheit des ionenbeschossenen Materials die Zerstäubungsausbeute beeinflusst [60]. Im Laufe der Abtragung großer Materialmengen rauht die Oberfläche auf und lokal kann sich der Einschußwinkel und, im Fall eines kristallinen Targetmaterials, auch die Oberflächenorientierung ändern. Darüberhinaus können zerstäubte Atome auf ihrem Weg durchs Vakuum auf Vorsprünge der aufgerauhten Oberfläche treffen und dort redeponiert werden. Alle drei Effekte beeinflussen die Zerstäubungsausbeute. Für eine gegebene Ion(Energie)/ Target-Kombination ist die Zerstäubungsausbeute also keine klar definierte Größe. Vielfach findet man tatsächlich eine starke Dosisabhängigkeit in der Bestimmung der Zerstäubungsausbeute [66]. Die deutlichen Unterschiede in experimentell bestimmten Zerstäubungsausbeuten gleicher Ion(Energie)/ Target-Kombinationen werden häufig auf diese Morphologieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute zurückgeführt [60].

Das Problem der Morphologieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute läßt sich umgehen, indem man so geringe Mengen abträgt, daß die präparierte, monoatomar glatte Oberflächenmorphologie kaum beeinflusst wird [32]. Ehlich et al. [61] finden jedoch, beim $Ar^+(600 \text{ eV})$ -Ionenbeschuß von Ru(0001) bei Raumtemperatur bereits nach der Abtragung einer Monolage eine Reduktion der Zerstäubungsausbeute um Faktor zwei [61]. Es stellt sich die Frage, ob die Zerstäubungsausbeute empfindlich von der lokalen Bindungsgeometrie der Oberflächenatome, d.h. der Oberflächenmorphologie, abhängt.

In diesem Kapitel wird im Submonolagenbereich die Zerstäubungsausbeute bei verschiedenen Oberflächenmorphologien für $Ne^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$ untersucht. Dosis und Temperatur, insbesondere aber die Temperatur, werden dabei zur Einstellung der Oberflächenmorphologie benutzt⁶. Die Zerstäubungsausbeute wird nach der in Abschnitt 5.6 beschriebenen Methode [32] bestimmt.

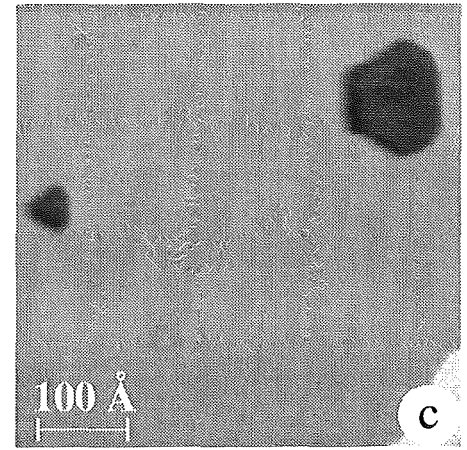
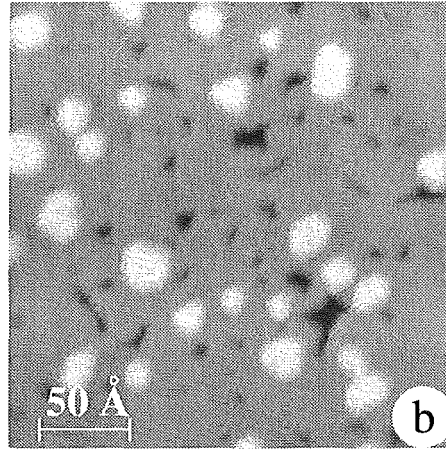
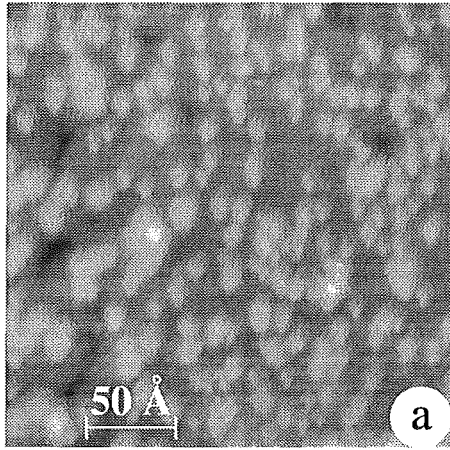
⁶Es ist aus Messungen des $Ar^+(20 \text{ keV})$ -Ionenbeschusses auf Cu-Einkristallen bekannt, daß die Zerstäubungsausbeute bei senkrechtem Einfall leicht mit der Temperatur steigt [62]. Diese Änderungen machen jedoch weniger als 10 % der Zerstäubungsausbeute aus und werden durch von anderen Autoren berichtete umgekehrte Temperaturabhängigkeiten von ähnlicher Größenordnung kontrastiert [63]. Für $Ar^+(4 \text{ keV})$ -Ionenbeschuß von In finden Wucher und Mitarbeiter selbst zwischen geschmolzenen und festen Oberflächen keinen signifikanten Unterschied in der Zerstäubungsausbeute [64]. Die Temperatur, als Bewegung der Atome im Kristall, hat also wahrscheinlich keinen bedeutenden Einfluß auf die Zerstäubungsausbeute und kann als Einstellparameter für die sich entwickelnde Oberflächenmorphologie benutzt werden.



50 K

300 K

650 K



Stufenatome: 10-20 %
 $\bar{Z} = 8.8$

Stufenatome: ca. 8 %
 $\bar{Z} = 8.9$

Stufenatome: 0.5 %
 $\bar{Z} = 9.0$

Abb. 27: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmorphologie nach 8 % Abtragung ($\text{Ne}^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow \text{Pt}(111)$): a.) $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$, $T = 50 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, b.) $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$, $T = 300 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, c.) $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$, $T = 650 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$; Stufenatome sind in % der Oberflächenatome angegeben, $\bar{Z}$ bezeichnet die mittlere Koordination der von oben sichtbaren Atome.

Abb. 27 zeigt die Pt(111)-Oberfläche nach Ionenbeschuß entsprechend einer Abtragung von 8 % bei verschiedenen Temperaturen. Man erkennt, daß sich die erzeugte Oberflächenmorphologie mit der Beschußtemperatur ändert und insbesondere die Stufendichte mit zunehmender Beschußtemperatur abnimmt. Die mittlere Koordinationszahl $\bar{Z}$ der Oberflächenatome, respektive die mittlere Bindungsenergie, nimmt zu. Man erwartet, daß die Zerstäubungsausbeute mit zunehmender Bindungsenergie der Oberflächenatome abnimmt. Andererseits erkennt man jedoch, daß die mittlere Koordinationszahl der Oberflächenatome trotz der augenscheinlich verschiedenen Oberflächenmorphologien nur geringfügig variiert. Da die Bindungsenergie maximal linear mit der Koordination steigt [65] und die Zerstäubungsausbeute Y_s korrekt als umgekehrt proportional zur Zerstäubungsbarriere U_0 (Bindungsenergie der Oberflächenatome) beschrieben wird [13], ist eine starke Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von den gezeigten Oberflächenmorphologien nicht zu erwarten.

Man findet dann auch keine eindeutige Tendenz und insbesondere keine drastische Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von Oberflächentemperatur und Dosis (Abb.28). Die leicht niedrigeren Werte bei den kleinsten Dosen lassen sich eher auf Abbildungsunscharfen der RTM-Spitze als auf eine tatsächliche Reduktion der Zerstäubungsausbeute zurückführen.

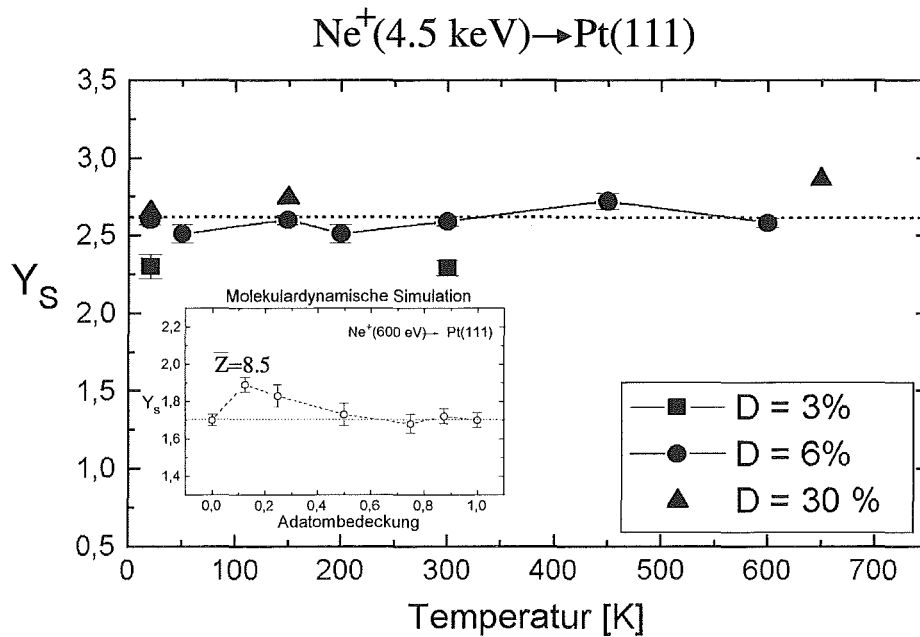


Abb. 28: Temperatur- und Dosisabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute Y_s für $\text{Ne}^+(4.5 \text{ keV})$ -Einschüsse auf $\text{Pt}(111)$: Die Dosis ist in % Ionen/Oberflächenatom angegeben und entspricht respektive $D = 0.5/1/5 \cdot 10^{14}$ Ionen/ cm^2 ; **Einschub:** Ergebnis molekulardynamischer Simulationen für $\text{Ne}^+(600 \text{ eV}) \rightarrow \text{Pt}(111)$. Die simulierte Oberfläche wurde vor dem Ionenbeschuss statistisch mit dem angegebenen Anteil an Adatomen belegt. Die minimale, mittlere Koordinationszahl der von oben sichtbaren Atome, bei einer Adatombedeckung von ca. 0.15, ist angegeben [65].

Offensichtlich beeinflussen Oberflächenmorphologieänderungen im Submonolagenbereich die Zerstäubungsausbeute um weniger als $\pm 10\%$. Zu gleichen Ergebnissen kommen MDS, die die Oberfläche mit Adatomen vorbelegt haben, bevor die Zerstäubungsausbeuten für $\text{Ne}^+(600 \text{ eV})$ - und $\text{Ar}^+(1 \text{ keV})$ -Einschüsse als Funktion der Adatombedeckung Θ simuliert wurden [65]. Der Einschub in Abb. 28 zeigt die Ergebnisse für $\text{Ne}^+(600 \text{ eV})$ -Einzeleinschüsse. Auch hier erhöht sich die Zerstäubungsausbeute kaum. Die minimale mittlere Koordinationszahl der Oberflächenatome liegt bei $\Theta \simeq 0.15$ und beträgt $\bar{Z} \simeq 8.5$. Tatsächlich kommt auch das in [65] beschriebene Bindungsmodell zur analytischen Beschreibung der Reduktion der Oberflächenbarriere durch Verrin-

gerung der mittleren Koordinationszahl der Oberflächenatome zu dem Ergebnis: Die maximale Erhöhung der Zerstäubungsausbeute aufgrund der Reduktion der Koordinationszahl der Oberflächenatome beträgt 10 %.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Da die Änderung der mittleren Koordinationszahl der Oberflächenatome bei der Zerstäubung im Submonolagenbereich gering ist, hängt die Zerstäubungsausbeute im Submonolagenbereich kaum von der Oberflächenmorphologie ab. Die benutzte RTM-Methode [32] ist also geeignet, die Zerstäubungsausbeute monoatomar glatter Flächen mit einem Fehler kleiner als 10 % zu bestimmen.

7 Exkurs II: Einfluß des Ionenbeschusses auf die Umordnung und Aufhebung der Au(111)-Rekonstruktion

Es ist bekannt, daß Oberflächenrekonstruktionen das Adsorptions-, Dissoziations- und Wachstumsverhalten von Oberflächen beeinflussen [70]. In diesem Zusammenhang ist es interessant, den Einfluß des Ionenbeschusses auf die Rekonstruktion einer Oberfläche zu untersuchen. Eine solche Untersuchung wurde von mir am Beispiel der Au(111)-Rekonstruktion an der Université Paris 7 in der Gruppe von S. Gauthier durchgeführt.

Die Au(111)-Rekonstruktion [59] ist ein Beispiel für eine Versetzungsrekonstruktion dicht gepackter Metalloberflächen. Solche Versetzungsrekonstruktionen findet man an reinen Oberflächen, aber auch in heteroepitaktischen Systemen [73, 74, 75, 76, 77]. Im Fall einer reinen Oberfläche ist die Ursache der Versetzungsrekonstruktion das Bestreben der Oberflächenatome, dichter gepackt zu sein als im Volumen. Vereinfacht gesprochen, wird die Reduktion der Bindungsdichte in Richtung Vakuum durch eine höhere Packungsdichte in der Oberflächenschicht kompensiert. Die treibende Kraft für die Verdichtung heißt Oberflächenzugspannung. Dieser treibenden Kraft entgegen stehen [71]:

1. Eine Erhöhung der Anzahl der Oberflächenatome aufgrund der größeren Packungsdichte und dadurch eine Erhöhung der Anzahl unabgesättigter Bindungen.
2. Die nicht mehr gegebene Gitteranpassung an das darunterliegende Volumenkristallgitter.

Die energetischen Kosten der letztgenannten Gitterfehlanpassung werden durch die Bildung eines Netzwerkes aus Oberflächenpartialversetzungen minimiert. Prinzipiell gibt es für eine dreizählige Oberfläche, wie die Au(111)-Oberfläche, drei mögliche Anordnungen eines solchen Partialversetzungsnetzwerkes (Abb. 29) [72]:

1. Parallele Anordnung der Versetzungslinien (a)
2. Anordnung in dreizähligen unverknüpften Sternen (b)
3. Anordnung in dreizähligen verknüpften Sternen (c)

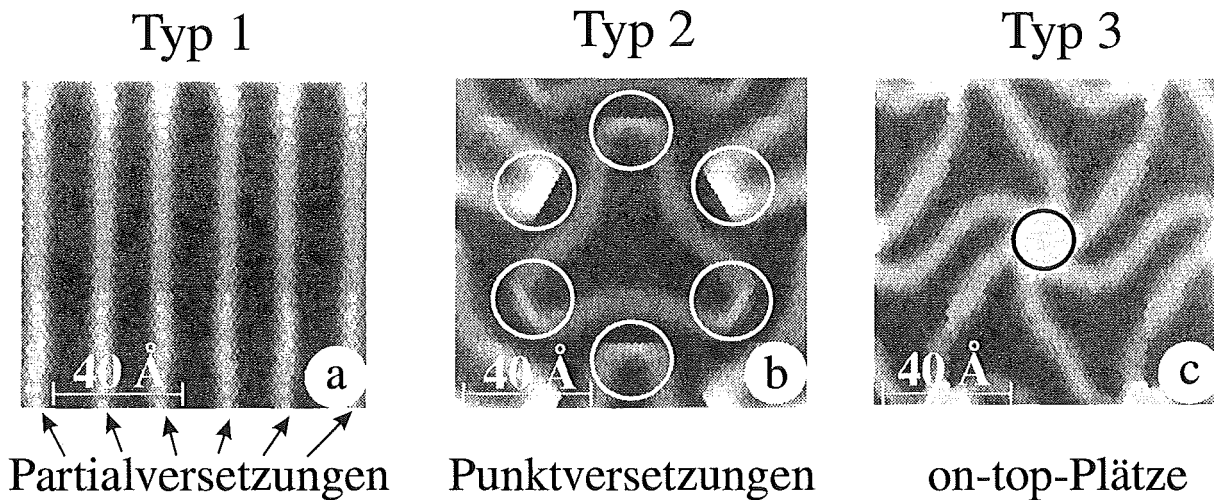


Abb. 29: Möglichkeiten eines fehlanpassungsinduzierten Versetzungsnetzwerkes (nach MDS): a.) anisotropes Netzwerk aus parallelen Partialversetzungslinien b.) isotropes Netzwerk unverknüpfter Sterne mit Punktversetzungen in der Oberflächenlage (Kreise) c.) isotropes Netzwerk verknüpfter Sterne ohne Punktversetzungen, jedoch mit bezüglich der Unterlage "on top" positionierten Oberflächenatomen (Kreis) [72]

Alle drei Konfigurationen werden an reinen Oberflächen [59, 73] oder in heteroepektischen Systemen [74] beobachtet. Die Anordnung in (a) hat die geringste Versetzungsenergie, aber den Nachteil, daß sie die Oberflächenzugspannung nur uniaxial reduziert. Die zweite Anordnung reduziert die Oberflächenzugspannung isotrop, ist aber energetisch teurer. Jedes Ende des dreizähligen Sterns beinhaltet eine Oberflächenpunktversetzung (weiße Kreise), die mit einigen hundert meV zu Buche schlägt. Die energetisch teuren Oberflächenpunktversetzungen können in der dritten Anordnung vermieden werden, indem drei Oberflächenpunktversetzungen sich gegenseitig am hellen Verknüpfungspunkt (schwarzer Kreis) aufheben. Genau an diesem Punkt befindet sich zumindest ein Oberflächenatom in der on-top Position bezüglich der darunterliegenden Lage. Dies kostet ebenfalls einige hundert meV und kann in den beiden anderen Konfigurationen vermieden werden. Die für ein gegebenes System tatsächlich realisierte Konfiguration hängt folglich von der aufgebauten Spannung in der nicht relaxierten Richtung (a) und den Energien für Oberflächenpunktversetzungen (b) bzw. on-top Positionen bezüglich der Unterlage (c) ab.

Die Au(111)-Rekonstruktion zeigt ein zwischen den Konfigurationen (a) und (b) anzusiedelndes Versetzungsnetzwerk. In Abb. 30 sind RTM-Bilder der Au(111)-Rekonstruktion gezeigt.

Man erkennt in Abb. 30a, wie die hell erscheinenden Partialversetzungslinien alle

Au(111)-Rekonstruktion

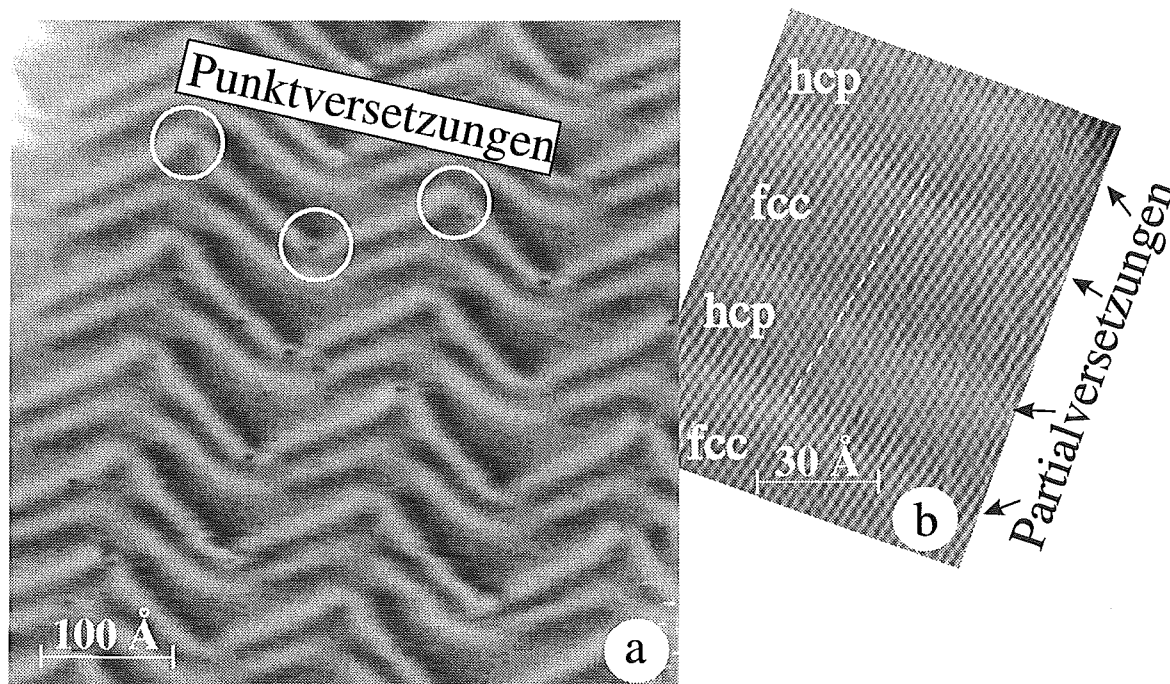


Abb. 30: Au(111)-Rekonstruktion: a.) langreichweitige Anordnung (sog. Fischgrätenmuster), Punktversetzungen sind durch Kreise markiert. Die dunklen Punkte sind vermutlich Adsorbatatome, die vornehmlich die Punktversetzungen der Au(111)-Rekonstruktion dekorieren, $T = 300 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$, b.) atomare Struktur der Au(111)-Rekonstruktion, fcc- und hcp-gestapelte Gebiete sowie die Partialversetzungen der Oberfläche sind markiert. Die gestrichelte Linie dient dazu, die laterale Verschiebung der Au-Atome in hcp- und fcc-Gebieten zu identifizieren, $T = 300 \text{ K}$, $U=0.3 \text{ V}$, $I=3.5 \text{ nA}$

ca. 150 Å ihre Orientierung um 120° ändern. Die Richtungsänderung ist, wie durch die Kreise markiert, für jede zweite Partialversetzungslinie mit einer Punktversetzung verbunden. Offensichtlich ist die Einführung von Punktversetzungen energetisch günstiger als die Besetzung von on-top-Plätzen bezüglich der Unterlage. Die Punktversetzungen sind aber energetisch zu teuer, um die Oberflächenzugspannung, wie in Konfiguration (b), isotrop in die drei äquivalenten Richtungen zu reduzieren. Stattdessen werden Domänen gebildet, die die Zugspannung nur in zwei der drei äquivalenten Richtungen kompensieren, dafür aber die Zahl der Punktversetzungen reduzieren.⁷

Was ändert sich nun, wenn man durch Ionenbeschuß die Stufendichte der Oberfläche erhöht? Dies ist durch Wahl geeigneter Beschußparameter (Temperatur, Rate,

⁷Interessanterweise sind mehrere der Punktversetzungen von schwarzen Punkten dekoriert. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Restgasadsorbate, die bevorzugt an den Punktversetzungen adsorbieren. Dies belegt die eingangs erwähnte Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens der Oberfläche von ihrem Rekonstruktionszustand.

Ionenenergie) in Abb. 31 in zunehmendem Maße durchgeführt.

$\text{Ar}^+(200 \text{ eV})/400 \text{ K}$

$\text{Ar}^+(600 \text{ eV})/350 \text{ K}$

$\text{Ar}^+(600 \text{ eV})/200 \text{ K}$

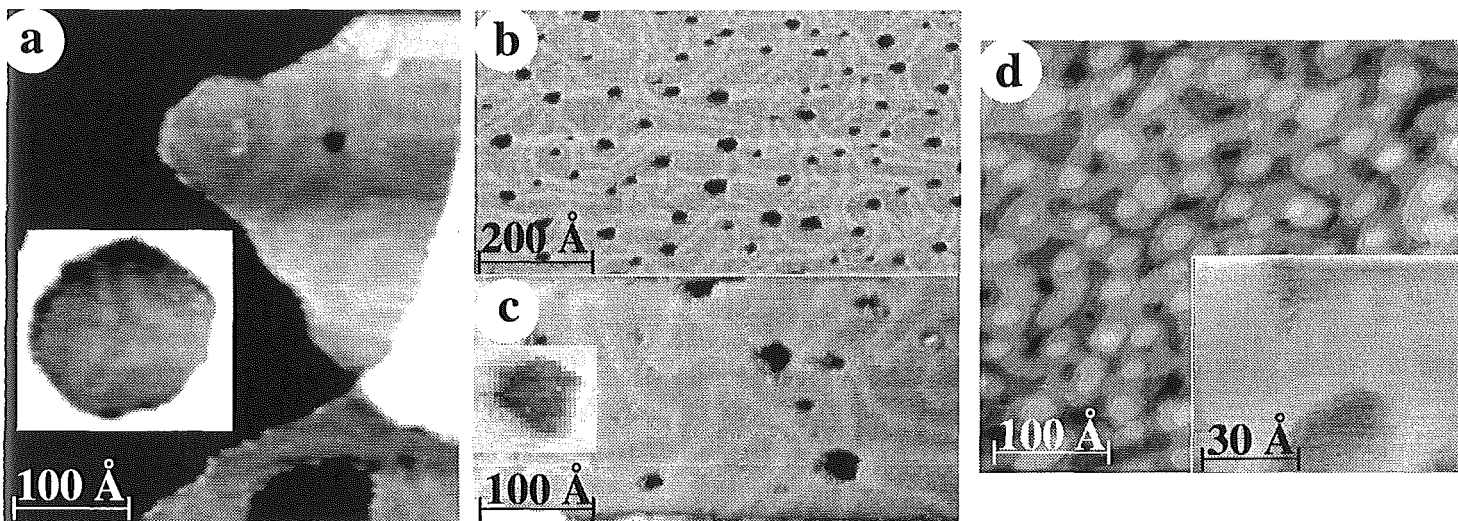


Abb. 31: Au(111)-Oberfläche nach Ionenbeschuss: a.) $\text{Ar}^+(200 \text{ eV})$, $T = 400 \text{ K}$, $D = 2 \cdot 10^{15} \text{ Ionen/cm}^2$, $U=1.5 \text{ V}$, $I=0.5 \text{ nA}$, Einschub zeigt den Boden einer Leerstelleninsel, b.) $\text{Ar}^+(600 \text{ eV})$, $T = 350 \text{ K}$, $D = 8 \cdot 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$, $U=2.5 \text{ V}$, $I=0.3 \text{ nA}$ c.) $\text{Ar}^+(600 \text{ eV})$, $T = 350 \text{ K}$, $D = 8 \cdot 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$, $U=2.5 \text{ V}$, $I=1.0 \text{ nA}$, Einschub zeigt eine Vergrößerung des Bodens einer Leerstelleninsel, d.) $\text{Ar}^+(600 \text{ eV})$, $T = 200 \text{ K}$, $D = 2 \cdot 10^{14} \text{ Ionen/cm}^2$, $U=2 \text{ V}$, $I=0.3 \text{ nA}$, Einschub: $U=0.2 \text{ V}$, $I=3.0 \text{ nA}$

Man sieht: Eine geringe Erhöhung der Stufendichte durch Einführung großer Leerstelleninseln (Abb. 31a) führt in den Leerstelleninseln (Einschub), aber auch oberhalb der Leerstelleninseln (Terrasse), zur Ausbildung einer dreizähligen Symmetrie der Partialversetzungslinien. Die dreizähligen Sterne sind der Darstellung in Abb. 29b ähnlich und relaxieren die Zugspannung offensichtlich isotrop. Man findet darüberhinaus, daß Paare von Partialversetzungslinien an Stufenkanten enden. Hierdurch werden die Punktversetzungen der Abb. 29b vermieden. Der Trend zur Vermeidung von Punktversetzungen wird bei einer weiteren Erhöhung der Stufendichte respektive der Leerstelleninseldichte fortgesetzt (Abb. 31b und c). Die Mehrzahl der Versetzungslinien endet nun an den abwärts gerichteten Stufenkanten der Leerstelleninseln. Die drei möglichen Richtungen der Versetzungslinien sind lokal gleichmäßig verteilt. Offensichtlich gewinnt die Oberfläche Punktversetzungsenergie und die Energie, die im Fall der glatten Oberfläche aufgrund der lokalen Anisotropie der Zugspannungsreduktion aufgebracht werden muß. Sie bezahlt dafür aber mit Stufenkantenenergien. Es ist klar, daß die durch Ionenbeschuss erzeugte Konfiguration der Abb. 31b und c keine Gleichgewichtskonfiguration ist. Ausheilen auf 700 K führt zu der in Abb. 30a gezeigten Konfiguration.

In den Leerstelleninseln, deren Abmessungen ähnlich dem Abstand zweier Partialversetzungslinien ($22\text{\AA}/40\text{\AA}$) sind, findet man keinen Hinweis auf Versetzungen (Einschub von c). Dieser Trend setzt sich fort, wenn man sämtliche Abmessungen der Oberfläche auf den Abstand der Partialversetzungslinien reduziert (Abb. 31d). Das Versetzungsnetzwerk ist vollständig aufgehoben (Einschub). Die energetischen Randbedingungen lassen in diesem Fall also keine Oberflächenzugspannung mehr zu, die ausreicht, Partialversetzungen zu erzeugen.

In der Literatur werden mit diesen Messungen übereinstimmende Ergebnisse berichtet:

1. Partialversetzungslinien der Au(111)-Rekonstruktion ordnen sich senkrecht zu den Stufen von $20\text{\AA}$ großen Leerstelleninseln an [79].
2. Durch $Ne^+(200\text{ eV})$ -Ionenbeschuß bei 100 K wird die Au(111)-Rekonstruktion aufgehoben [78].

Zusammenfassend: Der Einbau von Stufenkanten in die Oberfläche reduziert die Oberflächenversetzungsdichte. Es gibt mögliche Konsequenzen:

1. Es ist bekannt, daß beispielsweise die Co-Nukleation auf Au(111) an den Punktversetzungen der Au(111)-Rekonstruktion startet [80]. Die Nukleationsdichte auf einer durch Ionenbeschuß vorbehandelten Fläche könnte demnach deutlich reduziert sein.
2. Man weiß, daß Adsorptionseigenschaften von d-Metalloberflächen von der d-Zustandsdichte an der Oberfläche abhängen [81]. Die Vernichtung von Oberflächen-d-Zuständen durch Aufhebung der Au(111)-Rekonstruktion wurde in [78] gezeigt. Es ist also zu erwarten, daß auch die chemischen Eigenschaften der Au(111)-Oberfläche durch Ionenbeschuß modifiziert werden.

Teil II

Wasser /Pt(111)

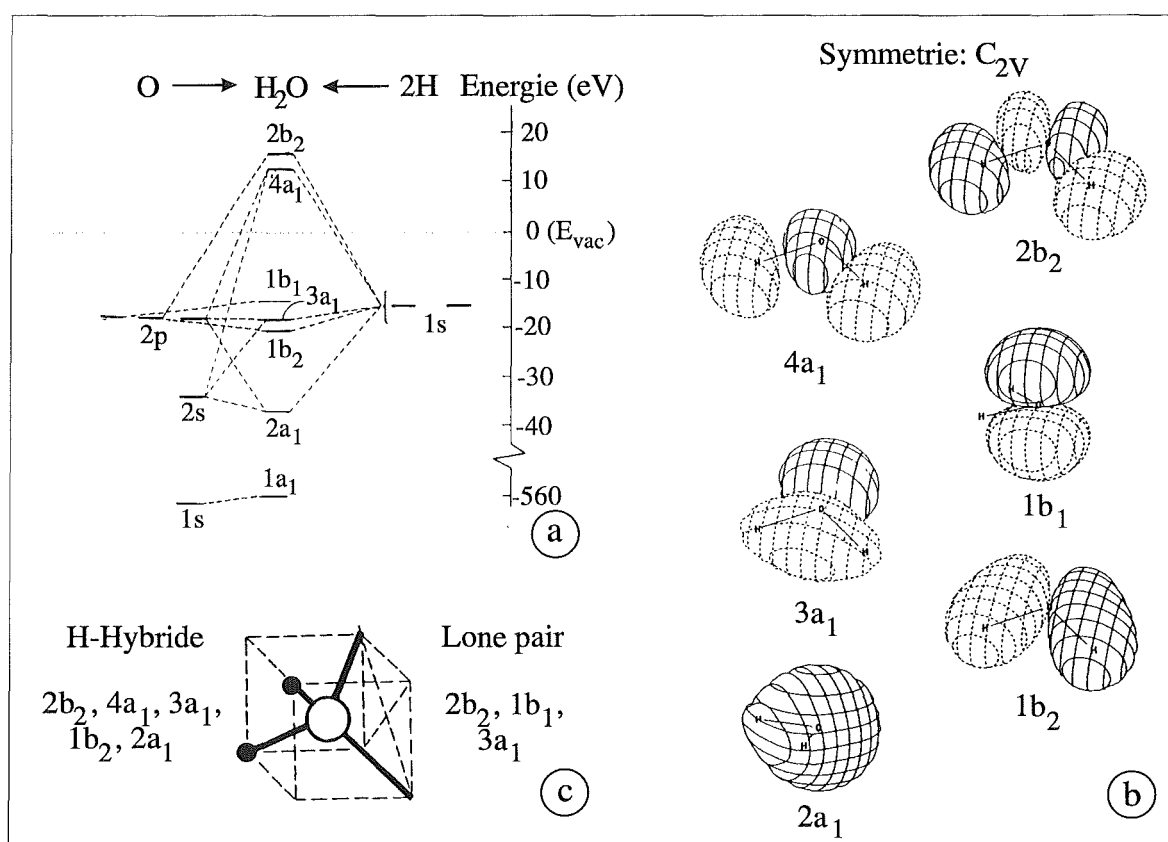
8 Grundlagen zum System $H_2O/Pt(111)$ 8.1 Die elektronische Struktur des H_2O -Moleküls

Abb. 32: Elektronische Struktur des H_2O -Moleküls: a.) Zustandsdiagramm: Links und rechts sind die atomaren Zustände des Sauerstoffs und Wasserstoffs gezeigt, in der Mitte sind die resultierenden bindenden und antibindenden Molekülzustände dargestellt. (0 eV=Vakuumniveau) b.) Orbitale des H_2O -Moleküls: Gezeigt sind Equipotentialdichteflächen. Gestrichelte und durchgezogene Linien markieren unterschiedliche Vorzeichen des Phasenfaktors. Die Zentralpositionen der einzelnen Atome sind durch Buchstaben markiert ($r_{OH} = 0.97 \text{ \AA}$). c.) Vereinfachtes Bild der elektronischen Struktur des H_2O -Moleküls: Zwei der tetraedrisch hybridisierten sp^3 -Orbitale binden H-Atome (H-Hybride), die beiden anderen stehen zur weiteren Bindung des H_2O -Moleküls zur Verfügung ("lone pair"-Orbitale). Eine eindeutige Zuordnung der Hybride zu den tatsächlichen H_2O -Orbitalen ist nicht möglich. Die gewählte Zuordnung bezeichnet also nur einen überwiegenden Charakter der Orbitale [12].

Das Wassermolekül besteht aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen. Die Verbindungslinien der Wasserstoffatome zum Sauerstoff bilden einen Winkel von 104.5° . Jedes der Wasserstoffatome ist mit einer Energie von 5.2 eV an den Sauerstoff gebunden. Der entsprechende Ladungstransfer vom Wasserstoff zum Sauerstoff führt zu einem beachtlichen Dipolmoment von $5.9 \cdot 10^{-30}$ Cm oder $0.37 e \cdot \text{\AA}$ (e =Elementarladung) [82]. Das energetische Zustandsdiagramm des H_2O -Moleküls und die Form der H_2O -Orbitale sind in Abb. 32 gezeigt [12]. Man erkennt, daß die Wechselwirkung im wesentlichen zwischen den $O(2s/2p)$ -Zuständen und den $H(1s)$ -Zuständen zustandekommt. Die Geometrie der resultierenden H_2O -Orbitale ist in Abb. 32b gezeigt.

Für die Diskussion von Bindungseigenschaften des H_2O -Moleküls hat es sich eingebürgert, die Beschreibung der elektronischen Struktur des H_2O -Moleküls zu vereinfachen. Sie wird als eine sp^3 -Hybridisierung des O-Atoms mit zwei durch H-Atome abgesättigten Hybridorbitalen beschrieben (H-Hybride). Die übrigen beiden sogenannten "lone pair"-Orbitale stehen dann zur Bindung des H_2O -Moleküls beispielsweise mit anderen H_2O -Molekülen im Eis oder mit Metallatomen auf Metalloberflächen zur Verfügung (Abb. 32c).

8.2 Wasser und Eis

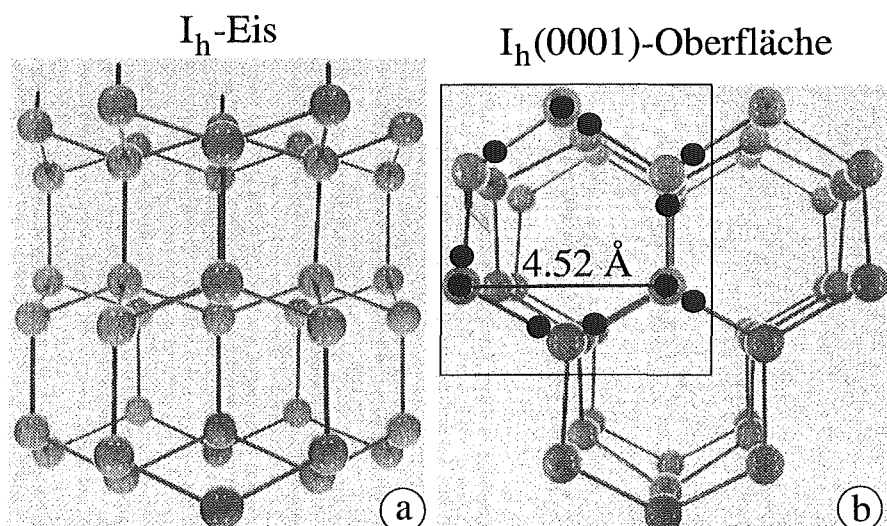


Abb. 33: Geometrie des unter Normalbedingungen vorkommenden I_h -Eises. Die Kugeln stellen O-Atome, die Stäbe Wasserstoffbrückenbindungen dar. Im schwarzen Quadrat in b.) sind die Positionen der H-Atome (schwarze Vollkreise) für den obersten Eisring eingezeichnet. a.) Schnitt senkrecht zur $I_h(0001)$ -Oberfläche, b.) Aufsicht auf die $I_h(0001)$ -Oberfläche [85]

Aufgrund der oben erwähnten tetraedrischen Hybridisierung der O-Atome kristallisiert Eis unter Normalbedingungen (1 bar, 270 K) mit C_{3v} -Symmetrie als sogenanntes I_h -Eis. Die Struktur von I_h -Eis ist in Abb. 33 gezeigt. Jedes "lone pair"-Orbital bindet mit einem wasserstoffabgesättigten Hybridorbital und umgekehrt. Man nennt solche Bindungen Wasserstoffbrückenbindungen. Jede Wasserstoffbrückenbindung senkt die Energie des Gesamtsystems um ca. 0.2 eV ab [82]. Der O-O-Abstand im I_h -Eis beträgt am Gefrierpunkt 2.76 Å. Der Einheitsvektor der energetisch günstigsten $I_h(0001)$ -Oberfläche ist entsprechend 4.52 Å lang. Im schwarzen Quadrat der Abb. 33 ist die ideale Verteilung der H-Atome in den H-Brückenbindungen für einen Eisring der $I_h(0001)$ -Oberfläche beispielhaft gezeigt. Man erkennt, daß jedes zweite O-Atom der Oberflächenlage durch ein unabgesättigtes H-Atom ("dangling bond") dekoriert wird.

Das Phasendiagramm von Eis ist in Abb. 34 gezeigt.

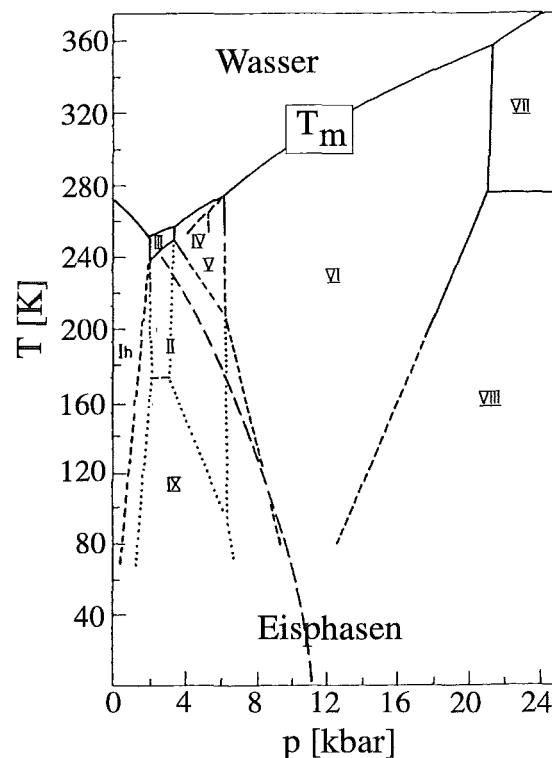


Abb. 34: Phasendiagramm von Wasser und Eis: Die römischen Zahlen bezeichnen die verschiedenen Eisphasen. Die Linien zeigen die Phasengrenzen. Gestrichelte und gepunktete Linien sind mit größeren Unsicherheiten behaftet. Die Linie T_m markiert die Schmelztemperaturen von H_2O . Die negative Steigung der Schmelzlinie von I_h -Eis ist eine Folge der Dichteanomalie. [84]

Das Phasendiagramm zeigt neben dem natürlichen I_h -Eis eine Reihe dichter Eisphasen die unter hohen Drücken existieren [84]. Die Struktur dieser Eisphasen ist nicht

komplett aufgeklärt, aber es ist klar, daß auch sie durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Eine Besonderheit des H_2O -Phasendiagramms ist die Dichteanomalie an der fest/flüssig-Phasengrenze. Wasser ist dichter als das natürlich vorkommende I_h -Eis. Dies hat die negative dT_m/dp -Steigung an der Phasengrenze I_h -Eis/Wasser zur Folge. Die Dichteanomalie geht mit einem außergewöhnlich großen Wärmekapazitätssprung am Phasenübergang und einer vergleichsweise geringen Kompressibilität der Flüssigkeit einher. Sie ist mikroskopisch nicht vollständig verstanden. Man kann aber davon ausgehen, daß der fest-flüssig Phasenübergang einer Verbiegung und resultierend einer Umorientierung der Wasserstoffbrückenbindungen entspricht. Dies führt zu einer dichteren Packung der nun in der Orientierung zufällig gebundenen Wassermoleküle [86] (s. auch Abb. 35). Translations- und Rotationsdiffusionssprungraten der H_2O -Moleküle im Wasser liegen bei Raumtemperatur bei einigen 10^{11} Sprüngen/sec.

MDS der I_h (0001)-Eisoberfläche:

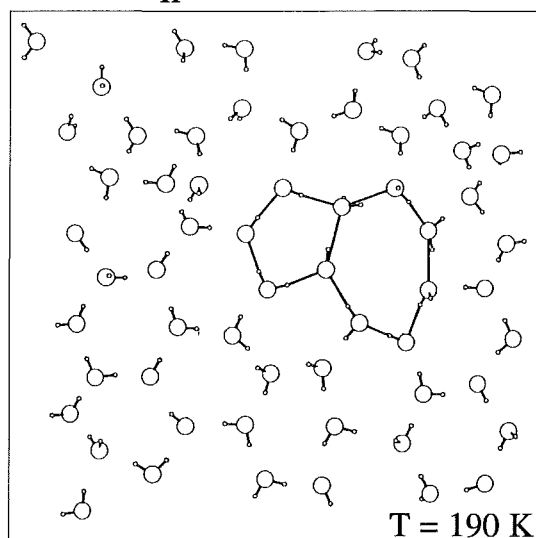


Abb. 35: Momentaufnahme der molekulardynamischen Simulation einer I_h (0001)-Eisoberfläche am Oberflächenschmelzpunkt: Die Ordnung der gezeigten obersten Lage ist teilweise aufgehoben. Heptagone und Pentagone sind zu erkennen. Insgesamt ist die Wasserstoffbrückendichte in der Oberfläche gegenüber dem idealen Eiskristall um ca. 10 % erhöht. [89]

Natürliches I_h -Eis schmilzt unter Normaldruck per Definition bei 0°C . Seit den ersten Untersuchungen von Faraday [16] gibt es jedoch experimentelle Hinweise darauf, daß die I_h -Eisoberfläche schon bei Temperaturen unterhalb von 0°C schmilzt [87]. Trotz leicht variierender experimenteller Ergebnisse der Oberflächenschmelztemperatur, läßt

sich heute sicher sagen, daß unterhalb von -10°C eine weniger als $10 \text{ \AA}$ dicke Oberflächenschicht geschmolzen ist. In rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen wurden strukturelle Veränderungen der Eisoberfläche bei -15°C festgestellt und mit beginnendem Oberflächenschmelzen korreliert [88]. MDS zum Oberflächenschmelzen von Eis wurden von G.J. Kroes durchgeführt [89]. Sie reproduzieren den Effekt des Oberflächenschmelzens, finden aber deutlich zu kleine Oberflächenschmelztemperaturen ($T_m^{OF} = 190\text{K}$). Abb. 35 zeigt eine Momentaufnahme der $I_h(0001)$ -Oberfläche am Oberflächenschmelzpunkt. Man erkennt, durch die Verbindungslinien verstärkt, die teilweise Aufhebung der hexagonalen Struktur der Oberfläche, sowie die auf Grund der beginnenden Diffusion temporär existierende Aufhebung der Koordinierung einzelner H_2O -Moleküle.

8.3 Eis auf dichtgepackten Metalloberflächen

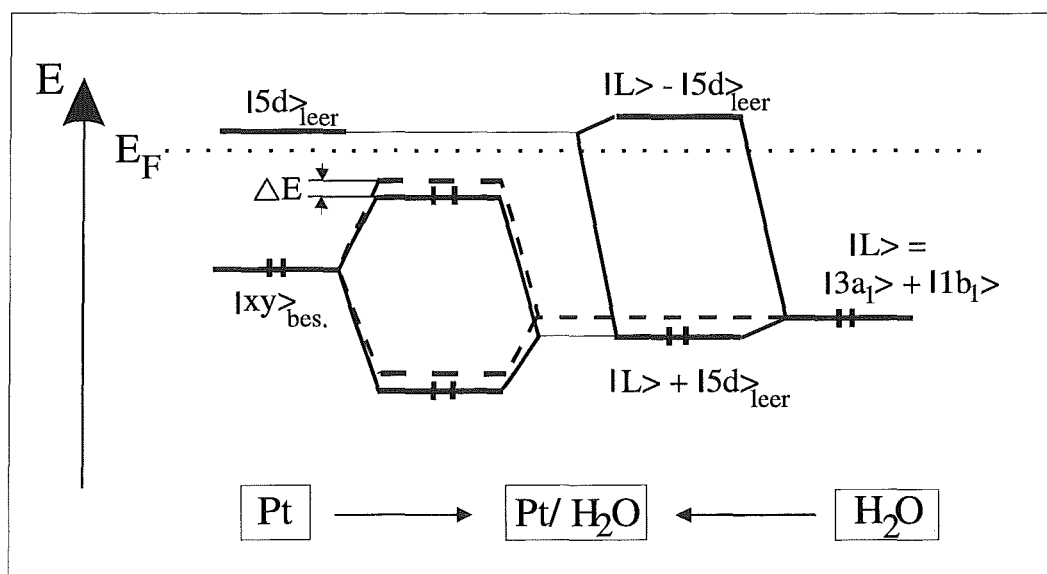


Abb. 36: Bindungsmechanismus der molekularen H_2O -Adsorption auf Metalloberflächen: Die gestrichelten Linien symbolisieren die Wechselwirkung zwischen energetisch naheliegenden, besetzten Zuständen. Die durchgezogenen Linien zeigen die Bindungsniveaus unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen unbesetzten Metall- und besetzten H_2O -Zuständen. Die gepunktete Linie zeigt das Fermineau des Metalls. (s. Text) [90]

H_2O auf reinem Pt adsorbiert molekular. Die Diskussion der Eis/ Metall-Grenzflächen soll deswegen auf den Fall der molekularen (nicht dissoziativen) Adsorption beschränkt werden. Einen ausführlicheren Überblick über die Wechselwirkung von H_2O mit Festkörperoberflächen findet man in [12].

Die Wechselwirkung von H_2O -Molekülen mit Metalloberflächen wird, wie bereits in Abschnitt 8.1 angedeutet, durch die “lone-pair“-Orbitale des H_2O -Moleküls vermittelt. Diese entsprechen einer Mischung der in Abb. 32b dargestellten $2b_2$, $3a_1$ - und $1b_1$ -Orbitale, also Zuständen, die deutlich oberhalb oder unterhalb des Ferminiveaus E_F von Metallen liegen ($E_{vac} - E_F \simeq 3 - 6$ eV). Die hauptsächliche Wechselwirkung findet folglich zwischen den besetzten “lone-pair“- H_2O -Zuständen (L) und besetzten Metallzuständen (xy_{bes}) ähnlicher Energie statt. Dieser Teil der Wechselwirkung ist jedoch für die Bindungsenergie irrelevant. Zusätzlich wechselwirken die besetzten “lone-pair“-Zustände aber mit unbesetzten Metallzuständen ($5d_{leer}$) an der Fermikante. Dies führt, wie in Abb. 36 gezeigt, zu bindenden und antibindenden Zuständen und einer energetischen Absenkung der besetzten “lone-pair“-Elektronen. Dieser Energiegewinn, der mit einem Ladungstransfer vom H_2O -Molekül zum Metall verbunden ist, entspricht der Bindungsenergie der H_2O -Metall-Wechselwirkung [90].

Die berechneten Bindungsenergien H_2O /Metall liegen bei ca. 0.5 eV/ H_2O -Molekül. Am Beispiel der H_2O -Adsorption auf Al(100) [90] konnte theoretisch gezeigt werden, daß weder das H_2O -Dipolmoment noch die Wechselwirkung zwischen unbesetzten H_2O -Zuständen und besetzten Metallzuständen einen bedeutenden Anteil an der Bindungsenergie haben.

Die molekulare Bindung von H_2O auf Metalloberflächen ist stets mit einem Ladungstransfer aus dem besetzten “lone pair“-Orbital des H_2O -Moleküls in unbesetzte Metallorbitale verbunden. Die Richtung des Ladungstransfers hat zur Folge, daß H_2O präferentiell an Positionen reduzierter Ladungsdichte im Metall adsorbiert, und tatsächlich zeigen “first-principle“-Rechnungen, daß H_2O auf Pt(111) am stärksten in “on-top“-Positionen bindet [90, 91]. Es hat sich deswegen eingebürgert, das Metall als elektronenakzeptierende Lewis-Säure in der H_2O -Metall-Wechselwirkung zu bezeichnen.

Berechnete Barrieren für die H_2O -Monomer-Diffusion auf Metalloberflächen liegen bei 30-50 meV [93]. Dies entspricht typischen Einsatztemperaturen der Diffusion von 15-20 K. Aufgrund der niedrigen Einsatztemperatur liegen in fast allen experimentellen Untersuchungen von H_2O auf Metall wasserstoffbrückengebundene Eisluster vor [92]. LEED-Untersuchungen legen nahe, daß diese Eisluster in Strukturen ähnlich der $I_h(0001)$ -Eisoberfläche aufwachsen [12]. Abb. 37a zeigt dies schematisch für eine der $I_h(0001)$ -Eisoberfläche gitterangepaßte hexagonale Metalloberfläche.

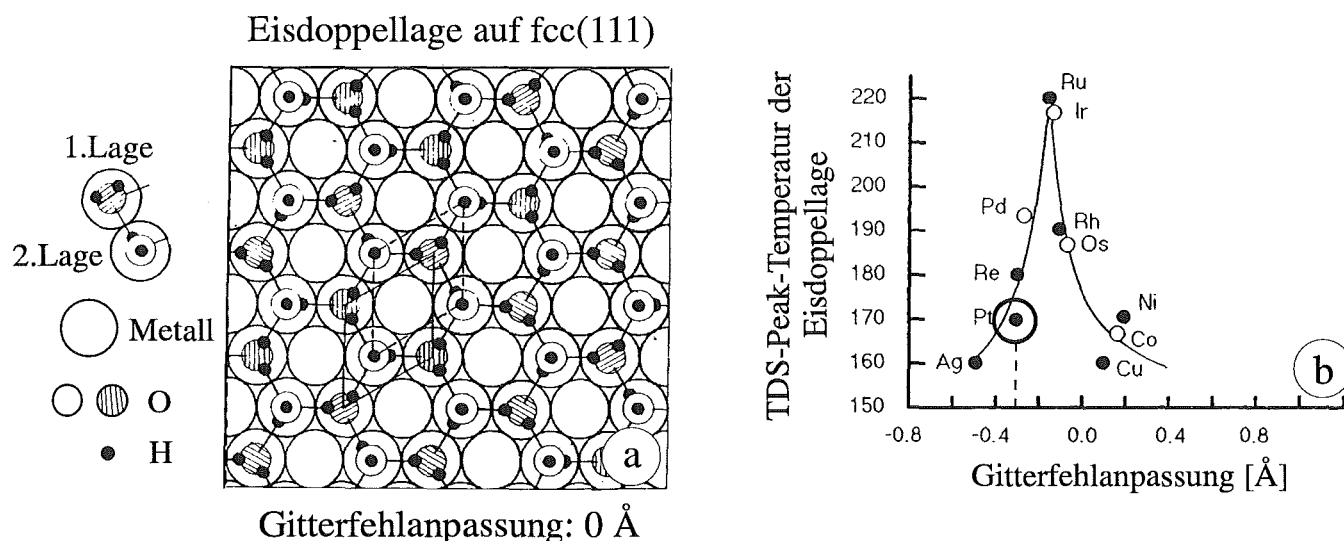


Abb. 37: Die Eisdoppellage auf hexagonalen Übergangsmetalloberflächen:
a.) Struktur der Eisdoppellage, wie sie im Falle der nicht dissoziativen Adsorption gefunden wird. Die Zeichnung zeigt beispielhaft den Fall ohne Gitterfehlانpassung. Die Moleküle der ersten Lage wechselwirken direkt mit dem Metall, während die zweite Lage über H-Brückenbindungen mit der ersten Lage verbunden ist. Die rautenförmige Einheitszelle der Eisdoppellage entsprechend einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -Überstruktur ist zweifach eingezeichnet. b.) Desorptionstemperaturen der ersten Eisdoppellage als Funktion der Gitterfehlانpassung $a_{Eis} - a_{Metall}$. [12]

Die in der Abbildung gezeigte erste Doppellage desorbiert für die meisten Metalloberflächen bei höheren Temperaturen als darüberliegende Multilagen. Die H_2O -Moleküle sind also am Metall etwas stärker gebunden als im reinen Eiskristall. Abb. 37b zeigt die Desorptionstemperaturen der ersten Doppellage für verschiedene hexagonale Übergangsmetalloberflächen als Funktion der Gitterfehlانpassung. Man erkennt ein Maximum und den Trend, daß eine Reduktion der Gitterfehlانpassung eine Erhöhung der Bindungsenergie zur Folge hat. Allerdings liegt das Maximum nicht bei idealer Gitteranpassung von Metall- und Eisoberfläche, sondern bei demgegenüber leicht expandiertem Metallgitter (Ru). Es ist bisher nicht klar, inwieweit dies einer Bindungswinkeländerung oder einer Bindungslängenänderung der H-Brückenbindungen in der adsorbierten Eislage entspricht. LEED-Untersuchungen der Eisdoppellage auf Ru(0001) deuten auf eine Kombination von beidem [94].

Für die Strukturdiskussion in Kapitel 12 ist es wichtig zu bemerken, daß die Bindungsenergie eines H_2O -Moleküls zum Metall (ca. 0.5 eV) von ähnlicher Größe ist, wie die Bindungsenergie der korrespondierenden drei Wasserstoffbrückenbindungen in der Eisdoppellage (ca. 0.6 eV).

8.4 Eis auf Pt(111)

Die Pt(111)-Oberfläche und die $I_h(0001)$ -Eisoberfläche haben eine Gitterfehlانpassung von 6 %. Während der übernächste Nachbarabstand im I_h -Eis 4.5 Å beträgt, stellt die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -Einheitszelle einen Gittervektor der Länge 4.8 Å zur Verfügung.

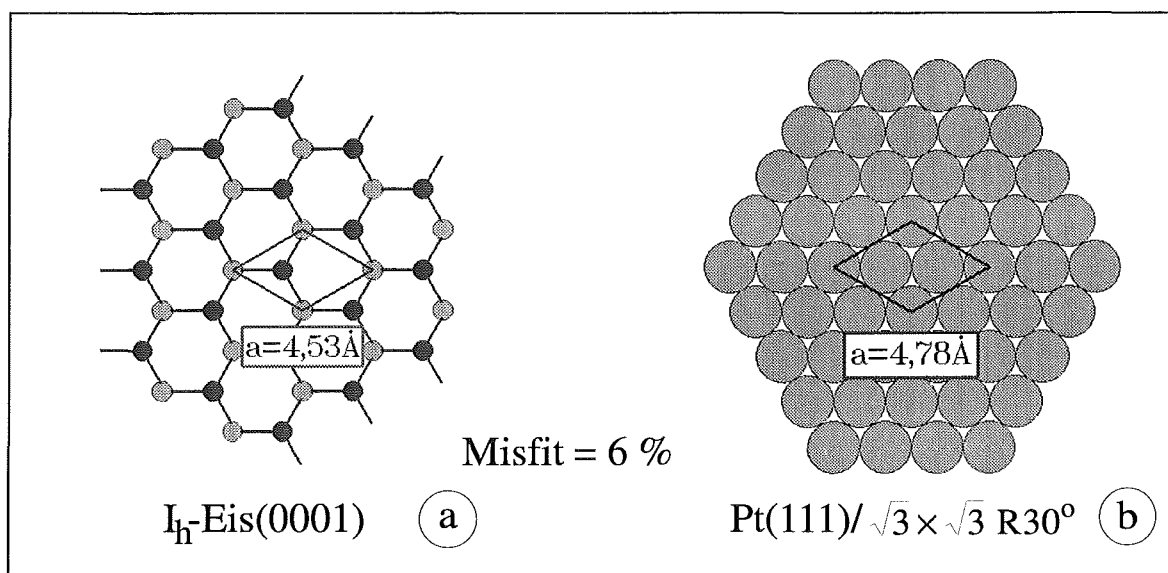


Abb. 38: Gitterfehlانpassung von $I_h(0001)$ -Eis und Pt(111): a.) $I_h(0001)$ -Eisoberfläche (Eisdoppellage) mit eingezeichneter Einheitszelle. Dunkle und helle Kreise symbolisieren die O-Atome der beiden Teillagen, Striche symbolisieren die H-Brückenbindungen b.) Pt(111)-Oberfläche mit $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -Einheitszelle

UHV-Untersuchungen mit LEED, TDS, UPS, HREELS und IRAS [95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102] geben keine klare Antwort auf die Frage, ob Eis auf Pt(111) eine inkommensurable Überstruktur mit dem $I_h(0001)$ -Eis-Einheitsvektor oder eine kommensurable Überstruktur mit dem Pt($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$)-Einheitsvektor bildet. Folgendes wurde in den genannten Untersuchungen für das System $H_2O/Pt(111)$ herausgefunden:

1. H_2O adsorbiert auf Pt(111) assoziativ und nukleiert bei allen untersuchten Temperaturen (90 K-150 K) in Clustern [95, 97, 98].
2. LEED-Messungen der Struktur der Eiscluster nach Adsorption zwischen 120 K und 155 K sind sowohl mit der kommensurablen $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -Überstruktur als auch mit der inkommensurablen idealen $I_h(0001)$ -Eisstruktur kompatibel. Für den genauer untersuchten Fall der H_2O -Begasung mit 20 L bei 140 K wird die inkommensurable Struktur vorgezogen. [95]

3. Nach einer Begasung mit $4.8 \cdot 10^{14}$ H_2O -Molekülen/ cm^2 bei 160 K findet man mit DLEED nach Abkühlung auf 90 K eine flüssigkeitsähnliche Mischstruktur aus $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ - und 2×2 - Einheitszellen [96].
4. Die TDS-Peaks von Multi- und erster Doppellage liegen bei 165 K bzw. 175 K ($\partial T/\partial t = 10 K/s$) [97, 99]. Ein weiterer Peak bei 200 K, entsprechend 5-10 % einer Doppellage wurde Wassermomeren zugeordnet [102].

9 Durchführung der Experimente

9.1 Begasung

Die Pt(111)-Probe wurde wie in Abschnitt 4.2 beschrieben präpariert. Wie bei den Experimenten zum Ionenbeschuß (4.3) wurde auch hier das RTM vor der Begasung durch Abbildung der reinen Pt(111)-Oberfläche temperaturadaptiert. Die Probe wurde kurz vor der Begasung auf 760 K geheizt, um sämtliche Restgasadsorbate von der Oberfläche zu desorbieren. Im Unterschied zu den Messungen zum Ionenbeschuß konnte die Begasung dann aber bei abgesetztem RTM erfolgen, so daß RTM-Bilder bereits wenige Minuten nach der Begasung aufgenommen werden konnten. Da keine zusätzliche Annäherung des RTM notwendig war, konnte häufig direkt mit der zuvor präparierten Spitze abgebildet werden.

RTM-Abbildung während der Begasung führte a.) zu deutlichen Abschattungseffekten und b.) teilweise zu Wechselwirkungen zwischen Spitze und H_2O -Schicht. Um beides zu vermeiden, wurde, außer in den Messungen, in denen Abbildung unter Begasungsbedingungen ausdrückliches Ziel war, während der Begasung das spitzentragende z-Piezo soweit wie möglich zurückgezogen ($\simeq 1000 \text{ \AA}$) und die Tunnelspannung ausgeschaltet.

Zur H_2O -Begasung wurde Wasser der sogenannten "Milli-Q"-Qualität ($10^7 \Omega cm$) benutzt. Zunächst wurden mit Hilfe von durch das Wasser strömendem He-Gas gasförmige Verunreinigungen entfernt. Dann wurde das Wasser in einem Glaskolben gefüllt und an das Gaseinlaßsystem angeschlossen. Mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe wurde solange über der Wasseroberfläche abgepumpt, bis diese gefror. Der entsprechende Pumpvorgang wurde vor jedem H_2O -Gaseinlaß in das UHV-System wiederholt. Zwecks H_2O -Begasung der Pt-Probe wurde die gesamte UHV-Kammer für 20-40 min mit einem H_2O -Druck von 10^{-9} - 10^{-8} mbar gefüllt. Nach der Begasung erreichte der Kammerdruck innerhalb von 5 min wieder den Basisdruck ($< 2 \cdot 10^{-10}$ mbar). Insbesondere ist dies der Pumpleistung der gekühlten Cu-Litze (s. Abb. 8 auf S. 18) zu verdanken.

Die Reinheit des ins UHV eingelassenen H_2O 's wurde routinemäßig durch ein Massenspektrometer mit automatischem Hintergrundabzug überprüft. Alle nicht H_2O -bedingten Peaks beinhalteten weniger als 1 % des (M=18)-Peaks. Der größte dieser Zusatzpeaks, M=28 (1 %), war vermeintlich eine Folge eines Restes von gelöstem N_2

im Wasserreservoir. N_2 adsorbiert jedoch erst unterhalb von 85 K auf der Pt(111)-Fläche [105], d.h. es stört bei den gewählten Adsorptionstemperaturen (120 K - 140 K) nicht. Sonstige Zusatzpeaks im Massenspektrum machten weniger als 0.1 % des ($M=18$)-Peaks aus.

Der H_2O - Druck in der UHV-Kammer wurde am Anfang und Ende der Begasung mit einer außerhalb des Gesichtsfeldes der Probe angebrachten Ionisationsmeßröhre überprüft. Im Anschluß an die Experimente wurde die Ionisationsmeßröhre mit Hilfe eines Gasreibungsvakuometers [106] im Druckbereich 10^{-7} - 10^{-4} mbar geeicht. Die Eichung wurde auf 10^{-9} mbar extrapoliert, was nach Herstellerangaben einen absoluten Druckmeßfehler von weniger als $\pm 20\%$ verursacht. Dieser Fehler ist der Hauptfehler in den angegebenen H_2O -Dosen.

9.2 RTM-Abbildung

Zwei technische Probleme ergaben sich während der RTM-Messungen an der adsorbierten H_2O -Schicht:

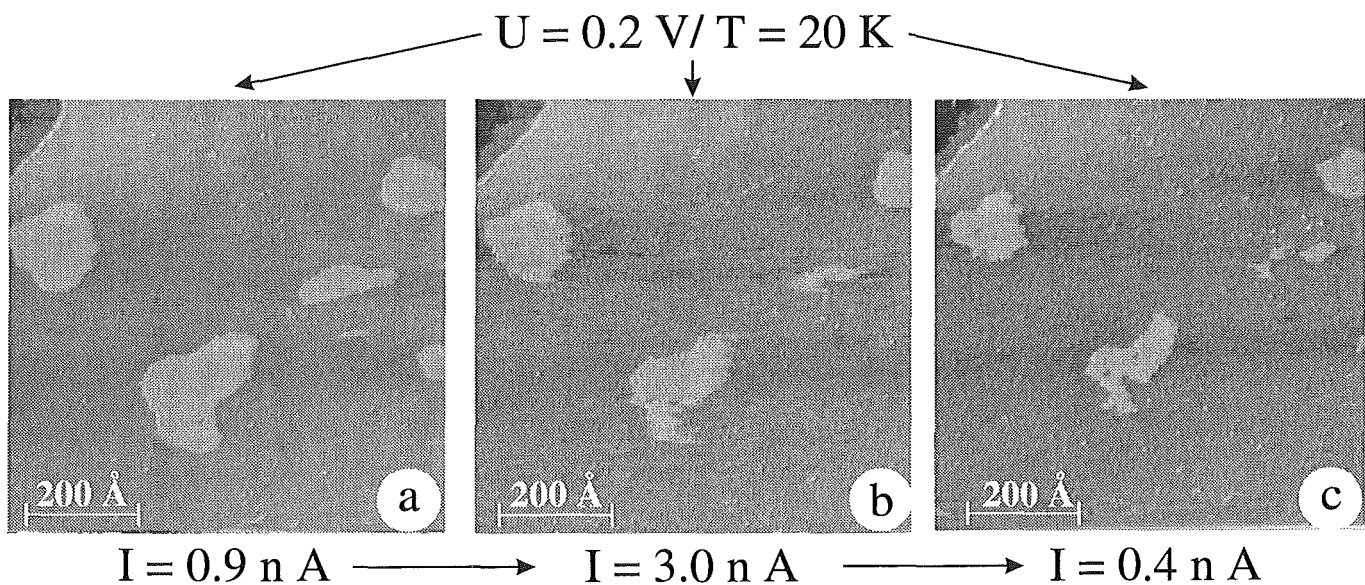


Abb. 39: Einfluß des Tunnelstroms auf die Form adsorbierter Eiseinseln; Adsorption bei 140 K, anschließende Kühlung auf 20 K, a.) Abbildung bei $U=0.2 \text{ V}$, $I=0.9 \text{ nA}$, b.) selber Bildausschnitt wie in a.) aber während der anschließenden Abbildung bei $U=0.2 \text{ V}$, $I=3.0 \text{ nA}$, c.) selber Bildausschnitt wie in b.) aber während der anschließenden Abbildung bei $U=0.2 \text{ V}$, $I=0.4 \text{ nA}$

1. Ein detektierbarer Feldeinfluß der Spitze auf die H_2O -Schicht:

Feldelektronenmikroskopische Untersuchungen (FEM) [103] und molekulardyna-

misches Simulationen (MDS) [104] zeigen einen starken Einfluß des elektrischen Feldes auf Struktur und Verhalten von H_2O /Pt-Grenzflächen. In den FEM Untersuchungen führen Felder von 5×10^9 V/m je nach Polarität zu einer Reduktion der Desorptionstemperatur oder zu feldinduzierter Dissoziation des H_2O . In den MDS strukturiert ein Feld von 2×10^{10} V/m eine bis zu 15 Å dicke, sonst ungeordnete Wasserschicht in der Nähe der Grenzfläche ($T=300$ K). Elektrische Felder in RTM-Untersuchungen betragen für übliche Tunnelparameter (1 V, 1 nA) $E \simeq 1 - 2 \times 10^9$ V/m [107]. Es ist also angebracht, diese Feldstärke soweit wie möglich zu minimieren.

Tatsächlich findet man bei großen Feldstärken, d.h. Benutzung eines hohen Tunnelstromes oder einer hohen Tunnelspannung, einen Einfluß des Abbildungsprozesses auf die Form von Eisinsele. In Abb. 39 ist dies für den Fall der Tunnelstromerhöhung gezeigt. Das linke Bild zeigt bei 140 K adsorbierte Eisinsele (a). Erhöht man den Strom auf 3 nA, d.h. reduziert man den Abstand Spitze-Probe, so deutet schon die unregelmäßige Form der Eisinsele auf Bewegung am Rand derselben hin (b). Tatsächlich sieht man nach erneuter Reduktion des Tunnelstroms eine veränderte Form der Eisinsele. Mehrfache Abbildung bei $I=0.4$ nA ändert diese Form nicht. Während der Messungen wurden Tunnelparameter von $\|U\| \simeq 1$ V und $I \simeq 0.1 - 0.2$ nA benutzt. Für diese Tunnelparameter konnte kein Einfluß auf Inselformen, Struktur der Eislage und Schmelzverhalten der Eislage festgestellt werden.

2. Vermutlich chemische Veränderungen der W-Spitze durch Wechselwirkung mit dem H_2O :

Die RTM-Untersuchungen des Systems H_2O /Pt(111) wurden mit einer W-Spitze durchgeführt. Diese ist im Prinzip wenig geeignet, da H_2O auf W dissoziativ adsorbieren kann [12]. Im Laufe der Messungen hat sich die W-Spitze so weit verändert, daß sie am Ende der Messungen für STM-Zwecke unbrauchbar war. Eine geeignete lebensverlängernde Maßnahme ist es, die Spitze durch Eintunken in die reine Pt-Fläche, nicht aber durch Eintunken in die H_2O -bedeckte Pt-Fläche zu präparieren. Für weitere RTM-Messungen von Eisoberflächen empfiehlt es sich, chemisch inerte Spitzen, beispielsweise PtIr, zu benutzen.

9.3 Orientierungseichung

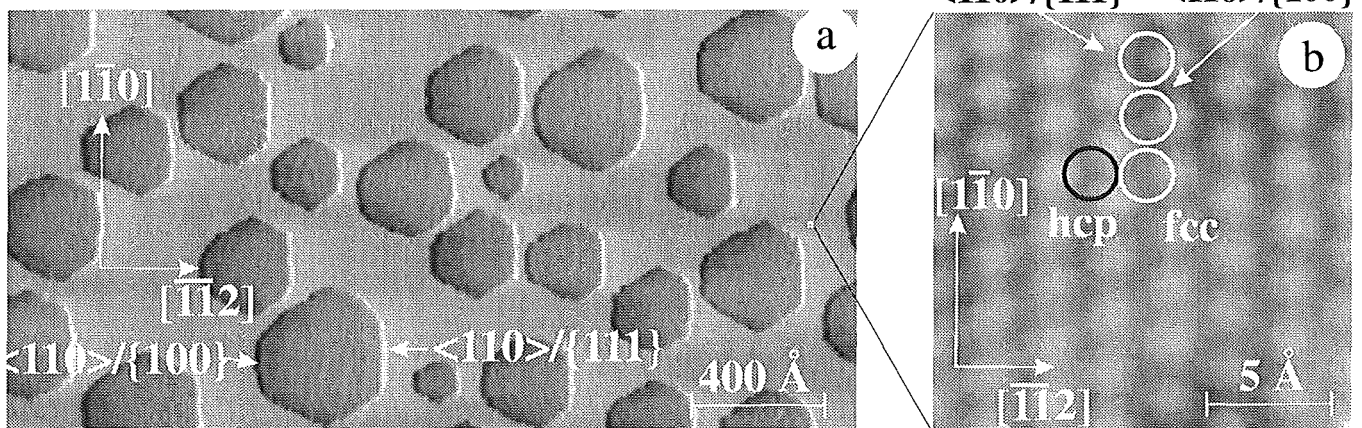


Abb. 40: Eichung der kristallographischen Richtungen der Pt(111)-Oberfläche mit Hilfe von Gleichgewichtsleerstelleninseln: a.) Pt(111)-Oberfläche nach Ionenbeschuss mit Ar^+ (600 eV) bei 760 K; die zwei Typen der dichtgepackten $\langle 110 \rangle$ -Stufenkanten sind je einmal markiert und die resultierenden kristallographischen Richtungen der Oberfläche eingezeichnet, b.) atomare Auflösung der Pt(111)-Oberfläche, fcc- und hcp-Adsorptionsplätze sind eingezeichnet und die resultierenden Stufenkanten der fcc-Adsorption angegeben.

Für die Strukturanalyse der Eisdoppellage ist es notwendig, die kristallographischen Richtungen des Substrates zu kennen. Eine einfache Methode besteht darin, durch Ionenbeschuss bei 700 -800 K monoatomar tiefe Leerstelleninseln in der sechseckigen Gleichgewichtsform zu erzeugen [108]. Die Leerstelleninseln sind in Abb. 40a gezeigt. Die sie umgebenden Stufenkanten markieren die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Kristalls. Es gibt zwei unterschiedliche Typen solcher dichtgepackter $\langle 110 \rangle$ -Stufenkanten. Sie erscheinen in Abb. 40a unterschiedlich lang. Die kürzeren bzw. längeren Stufenkanten heißen $\langle 110 \rangle / \{100\}$ - bzw. $\langle 110 \rangle / \{111\}$ - (oder auch A- bzw. B-) Stufenkanten. Die Richtung in geschweiften Klammern gibt die von der Stufe geformte Mikrofacette an. Die Kenntnis der Orientierung der beiden Typen dicht gepackter Stufenkanten enthält die vollständige Information über die Orientierung des Pt-Kristalls. Auch die Orientierung von hcp- und fcc-Adsorptionsplätzen der Pt(111)-Oberfläche lässt sich ihr entnehmen. Dies ist in der vergrößerten Abb. 40b gezeigt. Die hellen Kreise sind so in den Muldenplätzen platziert, daß sie in Übereinstimmung mit den Leerstelleninseln in Abb. 40a auf der linken Seite Stufen mit (111)-Mikrofacetten und auf der rechten Seite Stufen mit (100)-Mikrofacetten bilden. Sie markieren also die fcc-Adsorptionsplätze (Dreieck mit Spitze nach rechts). Die anderen Muldenplätze (Dreieck mit Spitze nach links/ dunkler Kreis) sind folglich hcp-Adsorptionsplätze.

Die relative Orientierung des RTM zur Probe variiert in verschiedenen Messungen um $\pm 5^\circ$. Mit dieser Unsicherheit ist die Orientierungseichung also auch in Messungen ohne Leerstelleninseln benutzbar. In allen präsentierten Bildern ist die Pt(111)-Oberfläche mit einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung ($\Delta\alpha = \pm 5^\circ$) parallel zum vertikalen Bildrand ausgerichtet.

10 Der RTM-Abbildungsmechanismus: H_2O -Ladungsdichte an der Fermikante

Wie bereits in Abb. 41 gezeigt, werden Eisinseln in RTM-Bildern als Erhöhung abgebildet. Dies ist nicht selbstverständlich, da Eis keine Zustandsdichte an der Fermikante hat. Um den Abbildungsmechanismus zu untersuchen, wurde die RTM-Höhe der ersten Eisdoppellage als Funktion der Tunnelspannung gemessen.

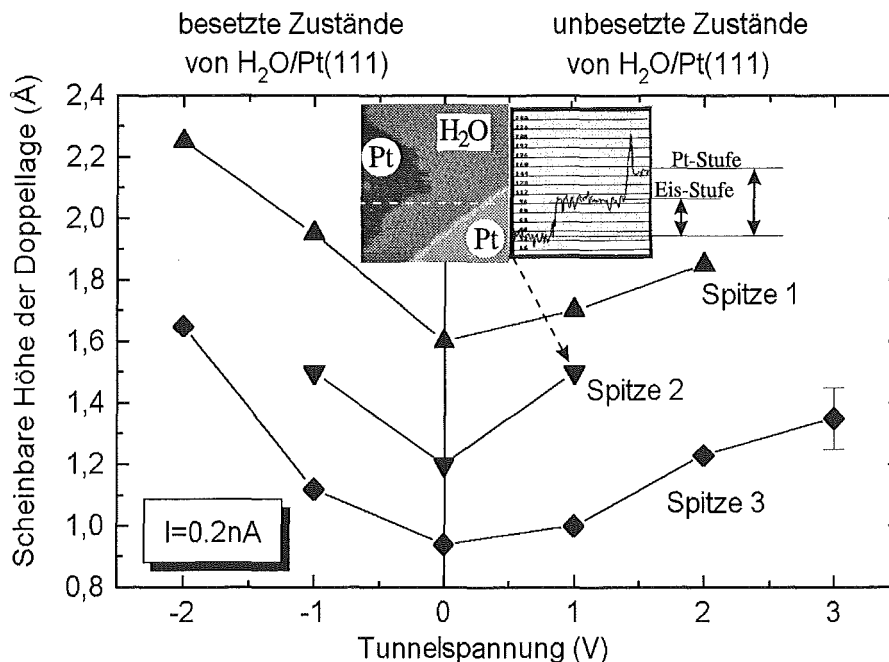


Abb. 41: Scheinbare Höhe der Eisdoppellage als Funktion der Tunnelspannung ($I=0.2$ nA), verschiedene Symbole markieren verschiedene Messungen; linker Einschub: RTM-Bild der teilweise mit der Eisdoppellage belegten Pt(111)-Oberfläche; mit Eis belegte (H_2O) und unbelegte Flächen (Pt) sind markiert; rechter Einschub: "Line scan" entlang der im linken Einschub gestrichelt gezeichneten Linie.

Dazu wurde die Pt(111)-Probe teilweise mit der Eisdoppellage bedeckt. Wie im linken Einschub von Abb. 41 gezeigt, wurden Bereiche, die sowohl eine Stufe der Eisdoppellage als auch eine präexistente Stufe der Pt(111)-Oberfläche beinhalten, als Grauwertbilder aufgenommen. Ein "line scan" über die beiden Stufen (gestrichelte Linie) wurde ausgewertet (rechter Einschub). Da die Höhe der Pt(111)-Stufe ($2.26 \text{ \AA}$) bekannt ist, ergibt sich die scheinbare RTM-Höhe der Eisdoppellage unmittelbar durch

Vergleich. Für einen Tunnelstrom von 0.2 nA sind die Ergebnisse in Abb. 41 dargestellt. Die Eisdoppellage erscheint in allen Bildern als Erhöhung. Für $U \simeq 0V$ mißt man abhängig von Form und Natur der Spitze RTM-Höhen zwischen 0.9 Å und 1.7 Å. Da die Spitze unkontrolliert präpariert wird (kurzes Eintauchen in die Pt-Oberfläche), soll die Spitzenabhängigkeit der RTM-Höhe hier nicht näher diskutiert werden.

Trotz der unterschiedlichen Absolutwerte der RTM-Höhe ähneln sich die Formen der drei mit unterschiedlichen Spitzen gemessenen Kurven. Mit zunehmender negativer oder positiver Spannung nimmt die Abbildungshöhe zu.

Um einen Einblick in den Abbildungsmechanismus zu bekommen, werden die experimentellen Ergebnisse mit "first principle"-Rechnungen von J. Müller [109] verglichen. Diese Rechnungen wurden für ein einzelnes H_2O -Molekül auf der (111)-Fläche eines Pt_{10} -Clusters durchgeführt. Die bekannte, ideale Bindungsgeometrie des H_2O -Moleküls [90] wurde angenommen. Sie ist als Kugelmodell in Abb. 42a und b dargestellt.

Der untere Teil der Abbildung zeigt berechnete Konturlinien der unbesetzten, elektronischen Zustandsdichte im Energiebereich bis 1 eV oberhalb der Fermikante. Auch diese zeigen eine Erhöhung oberhalb des H_2O -Moleküls. Nach dem Modell von J. Tersoff [107] wird bei einem Tunnelstrom von 0.2 nA und einer Tunnelspannung von 1 V eine Zustandsdichte von $\rho \simeq 1 \times 10^{-8} e/bohr^3$ abgetastet. Die entsprechende Konturlinie in Abb. 42c zeigt oberhalb des H_2O -Moleküls eine Korrugation von 1.7 Å. Offensichtlich entspricht die berechnete Korrugation in etwa den gemessenen RTM-Höhen der Eisdoppellage.

Was ist die Ursache der berechneten positiven Korrugation der Zustandsdichte über dem H_2O -Molekül? Isolierte H_2O -Moleküle haben keine Zustände in der Nähe der Fermikante von Metallen (s. Abb. 32a). Aufgrund der Wechselwirkung der H_2O -Zustände mit Metallzuständen an der Fermikante werden jedoch beispielsweise die über dem Vakuumniveau liegenden unbesetzten H_2O -Zustände energetisch bis zur Fermikante verbreitert. Im wesentlichen hybridisiert der Sauerstoffanteil (3s) des $4a_1$ -Orbitals mit besetzten Pt-5d-Zuständen. Dies verursacht die in Abb. 42 gezeigte endliche Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante. Da die Hybridzustände Mischzustände von Pt-Atom und H_2O -Molekül sind, sind sie an beiden Bindungspartnern lokalisiert. Das adsorbierte H_2O -Molekül hat also eine endliche Zustandsdichte an der Fermikante und wird folglich als Erhöhung abgebildet. Mit einem ähnlichen Argument kann erklärt werden, daß Xe-Atome auf Ni(110) mit dem RTM als Erhöhung abgebildet werden [110].

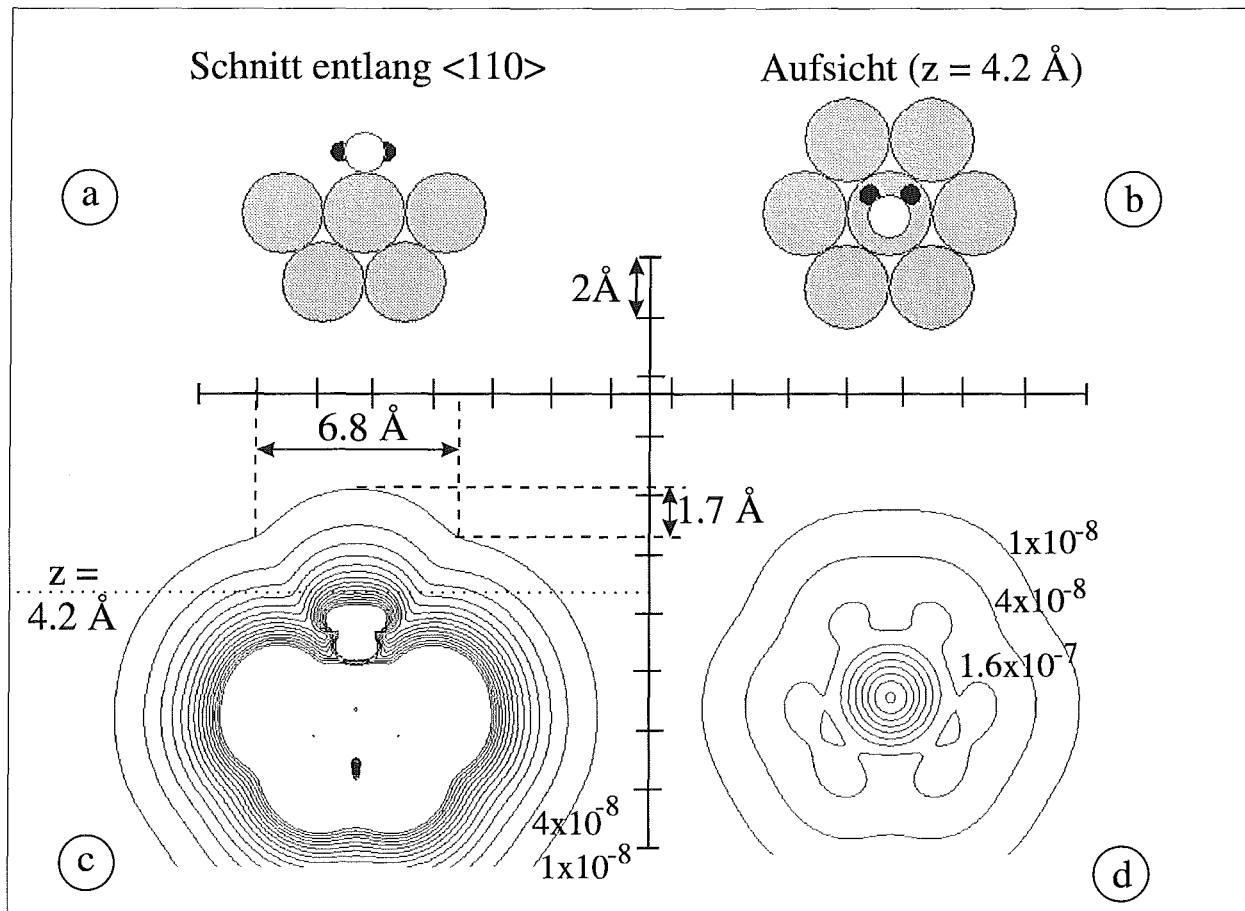


Abb. 42: Konturlinien der elektronischen Zustandsdichte eines H_2O -Moleküls auf einem Pt_{10} -Cluster: a.) und b.) Kugelmodell der Bindungsgeometrie, a.) Schnitt senkrecht zur Oberfläche durch das H_2O -Molekül, b.) Aufsicht, c.) und d.) Konturlinien der resultierenden Ladungsdichte im Energieintervall $[E_F, E_F + 1\text{eV}]$ (unbesetzte Zustände). Die Linien entsprechen, von außen nach innen, einer Ladungsdichte $\rho = 4^n \cdot 10^{-8} e/\text{bohr}^3$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 14$), c.) Schnitt senkrecht zur Oberfläche durch das H_2O -Molekül d.) Schnitt parallel zur Oberfläche $4.2 \text{ \AA}$ oberhalb des Zentrums der Pt-Atome (entsprechend der gepunkteten Linie in c.)); alle vier Teilbilder sind im gleichen Maßstab dargestellt. Die bei typischen Tunnelbedingungen zu erwartende Höhe und Ausdehnung des H_2O -Moleküls ist angezeigt.

Eine endliche Zustandsdichte der H_2O -Moleküle an der Fermikante des Metalls führt zu einer metallischen Leitfähigkeit der Eisdoppellage. Den Rechnungen zufolge rührt diese Leitfähigkeit nicht von den H-Brückenbindungen in der Eisdoppellage, sondern von der Bindung der H_2O -Moleküle zum Substrat her. Sie hängt also in erster Näherung nicht von der Struktur der H_2O -Schicht ab und sollte demnach auch an elektrochemischen Grenzflächen zu finden sein. Sicherlich hat eine solche zusätzliche elektrische Leitfähigkeit an der Grenzfläche einen wesentlichen Einfluß auf Ladungstransferprozesse zwischen Elektrode und Elektrolyt. Es ist sogar denkbar, daß die

H_2O /Oberflächenwechselwirkung auch im Fall isolierender Substrate zu einer Zustandsdichte an der Fermikante führt. Vielleicht erklärt dies die beobachtete Leitfähigkeit von Wasserschichten auf Glimmer oder biologischen Proben [111].

Abb. 42d zeigt einen Schnitt durch die elektronische Zustandsdichte des Systems H_2O /Pt(111) parallel zur Oberfläche. Trotz der H-Atome erscheint das H_2O -Molekül schon im Abstand von 4.2 Å kugelförmig. Tatsächlich findet man, wie in Abschnitt 12 gezeigt, kugelförmige H_2O -Moleküle in der Eisschicht (Abb. 47a).

Ungeklärt bleibt die Frage nach der Spannungsabhängigkeit der scheinbaren Höhe der Eisdoppellage. Zwei mögliche Erklärungen können jedoch ausgeschlossen werden:

1. Die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte über der reinen und der H_2O -bedeckten Pt-Oberfläche ist unterschiedlich:

Dies würde die Spannungsabhängigkeit der scheinbaren Höhe unmittelbar erklären. In den Rechnungen gibt es jedoch keinerlei Anzeichen für den Messungen ähnliche Energieabhängigkeiten der Zustandsdichte.

2. Die unterschiedliche Austrittsarbeit der reinen Pt(111)- bzw. der H_2O -bedeckten Pt(111)-Oberfläche führt zu unterschiedlichem Abfall der Zustandsdichte senkrecht zur Oberfläche:

Die Austrittsarbeit der Pt(111)-Oberfläche wird durch Adsorption einer Eisdoppellage um 1 eV abgesenkt [100, 101]. Qualitativ erklärt dies, daß höhere Tunnelspannungen, d.h. größere Abstände zwischen Spitze und Probe, zu einer größeren scheinbaren Höhe der Eisdoppellage führen. Eine Abschätzung des Effektes zeigt jedoch, daß er ca. Faktor fünf zu klein ist, um die gemessene Spannungsabhängigkeit der RTM-Höhe zu erklären.

Die bisher wahrscheinlichste Erklärung für die Spannungsabhängigkeit der RTM-Höhe ist, daß das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe ($1 - 2 \cdot 10^9$ V/m) die Struktur der Eisdoppellage geometrisch beeinflusst und damit auch die Abbildungshöhe ändert. Diese Erklärung verbleibt jedoch qualitativ und bedarf detaillierter Rechnungen und weiterer Experimente.

11 Adsorption und Desorption der Eisdoppellage: Eindimensionale Ketten an den oberen Stufenkanten

11.1 Experimente

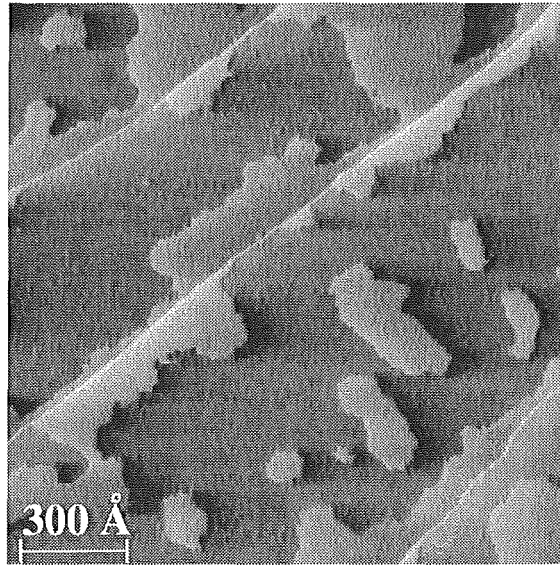


Abb. 43: Pt(111)-Oberfläche nach H_2O -Begasung mit einer Dosis von $8 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 bei 140 K ($p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar), $T=140$ K, $U=-1$ V, $I=0.2$ nA

Abb. 43 zeigt ein RTM-Bild nach H_2O -Begasung mit einer Dosis von $D = 8 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 bei 140 K ($p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar). Das Bild wird von links unten nach rechts oben von drei monoatomar hohen präexistenten Pt-Stufen durchzogen. Die höchstgelegene Pt-Terrasse befindet sich rechts unten. Wie bereits in Abschnitt 10 beschrieben, wird H_2O als Erhöhung abgebildet. Die helleren Gebiete sind also H_2O -Gebiete. Man erkennt: H_2O nukleiert in Inseln auf den Terrassen und an den oberen und unteren Stufenkanten.

Die H_2O -Bedeckung wurde anhand mehrerer Bilder bestimmt. Sie beträgt $\Theta = 0.28 \pm 0.01$. Der effektive Haftkoeffizient ergibt sich durch Vergleich mit der Dichte der Eisdoppellage ($\rho = 1.0 - 1.1 \cdot 10^{15}$ Moleküle/ cm^2) zu $s = (\Theta \cdot \rho)/D = 0.37 \pm 0.1$. Im Gegensatz hierzu beträgt der Haftkoeffizient bei 100 K $s = 0.7$ [112]. Die Vermutung liegt nahe, daß bei 140 K ein Teil der ursprünglich adsorbierten H_2O -Moleküle wieder desorbiert ist.

Abb. 44 zeigt die teilweise eisbedeckte Pt(111)-Oberfläche, nun vorbehandelt durch

Ionenbeschuß bei 760 K. Die resultierenden Gleichgewichtsleerstelleninseln sind in beiden Bildern erkennbar und die beiden Typen der dichtgepackten Stufenkanten sind in Abb. 44a markiert (s. auch Abschnitt 9.3 und [108]).

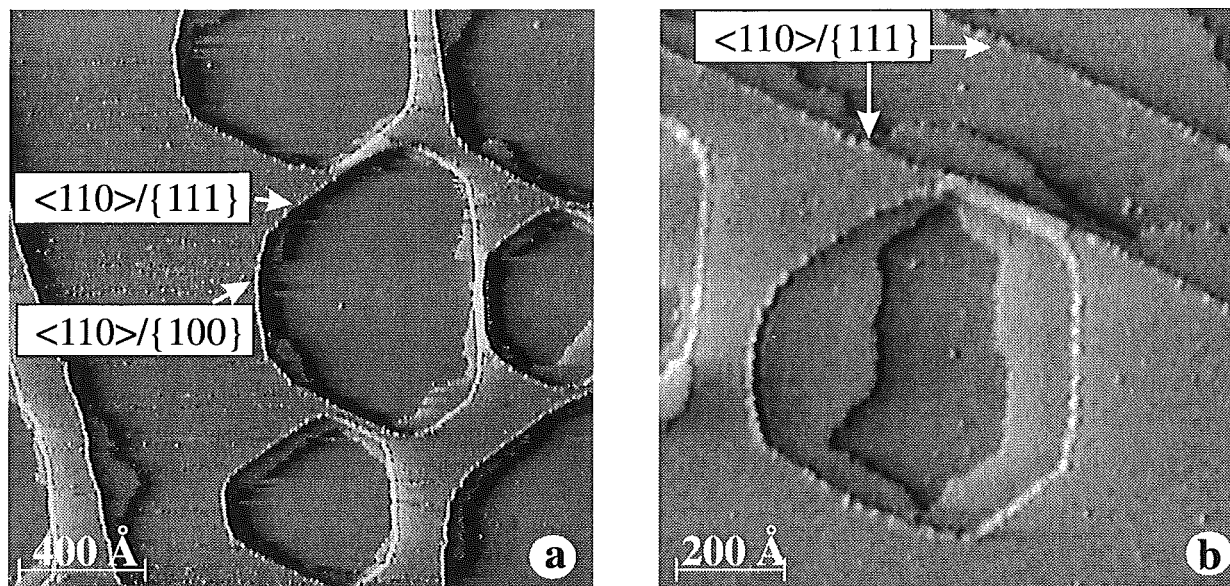


Abb. 44: Teilweise mit der Eisdoppellage bedeckte Pt(111)-Oberfläche nach Vorbehandlung durch Ionenbeschuß bei 760 K: a.) nach H_2O -Begasung mit einer Dosis von $3 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 bei 140 K ($p = 8 \cdot 10^{-9}$ mbar), $T=140$ K, $U=-1$ V, $I=0.2$ nA, b.) nach H_2O -Begasung mit einer Dosis von $6 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 bei 140 K ($p = 8 \cdot 10^{-9}$ mbar), $T=140$ K, $U=-1$ V, $I=0.2$ nA; die beiden Typen dichtgepackter Stufenkanten sind markiert.

In Abb. 44a wurde die Oberfläche mit einer Dosis von $3 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 8 \cdot 10^{-9}$ mbar) begast. In Abb. 44b wurde die Dosis auf $6 \cdot 10^{14}$ Moleküle/ cm^2 ($p = 8 \cdot 10^{-9}$ mbar) verdoppelt. In beiden Experimenten wurde die Begasung bei 140 K durchgeführt. Bedeckungen und resultierende effektive Haftkoeffizienten sind für diese beiden und das in Abb. 43 gezeigte Experiment in Tabelle 7 dargestellt.

D [10^{14} Mol./ cm^2]	Θ	s
3 ± 1	0.06 ± 0.01	0.21 ± 0.07
6 ± 2	0.20 ± 0.01	0.35 ± 0.1
8 ± 2	0.28 ± 0.01	0.37 ± 0.1

Tabelle 7: effektiver H_2O -Haftkoeffizient auf Pt(111) bei 140 K: D: Dosis; Θ : Bedeckung; s: effektiver Haftkoeffizient.

Man erkennt, daß der effektive Haftkoeffizient im Gegensatz zu den Messungen bei 100 K [112] mit zunehmender Bedeckung steigt. Nach Beendigung der Begasung ändert

sich bei 140 K auf einer Zeitskala von 20 min weder die H_2O -Bedeckung noch die Form der nukleierten H_2O -Inseln. Folglich desorbieren (bei 140 K) keine H_2O -Moleküle aus nukleierten Inseln. Die einzig mögliche Erklärung für den bei 140 K gegenüber 100 K verminderten und mit der Bedeckung steigenden Haftkoeffizienten ist: H_2O -Moleküle desorbieren *bevor* sie in Inseln eingebaut werden.

Die Pt-Leerstelleninseln in der Gleichgewichtsform (Abb.44) dienen u.a. dazu, die H_2O -Adsorption an den Stufenkanten zu untersuchen. Man erkennt in Abb. 44a, daß die Adsorption an den oberen und unteren Stufenkanten beginnt. Abb. 44b zeigt, daß die H_2O -Schicht mit zunehmender Begasung vornehmlich an den unteren Stufenkanten weiterwächst. In beiden Bildern bildet das H_2O an den oberen Stufenkanten quasi eindimensionale H_2O -Ketten (Breite: $< 12 \text{ \AA}$). Eine genauere Betrachtung dieser Ketten zeigt, daß sie an den verschiedenen Typen dichtgepackter Stufenkanten unterschiedlich dicht sind. Oberhalb der kurzen $< 110 >/\{100\}$ -Stufen erscheint die Kette durchgehend, während sie oberhalb der langen $< 110 >/\{111\}$ -Stufen aus einzelnen ca. $20 \text{ \AA}$ - $80 \text{ \AA}$ entfernten Segmenten besteht⁸. Die unterschiedliche Dichte der H_2O -Ketten kann nicht nur an den Stufenkanten der Leerstelleninseln, sondern auch an den in Abb. 44 und 45 bezeichneten präexistente Stufenkanten beobachtet werden. Der Abstand der Segmente an der oberen $< 110 >/\{111\}$ -Stufenkante entspricht der typischerweise gefundenen Halbkristallagendichte an im wesentlichen geraden Pt-Stufenkanten. Es ist also möglich, daß die Dekoration der oberen $< 110 >/\{111\}$ -Stufenkante keine echte Stufenkantendekoration, sondern eine Dekoration der Halbkristallage ist.

Um den ausgezeichneten Adsorptionsplatz an der oberen Stufenkante mit anderen Adsorptionsplätzen zu vergleichen, wird im folgenden die Desorptionskinetik der Eisdoppellage beschrieben. H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.1 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 führt bei 140 K zur vollständigen Bedeckung der Pt(111)-Fläche mit der Eisdoppellage. Nukleation in der zweiten Lage findet nicht statt. Heißt man die vollständige Eisdoppellage auf 145 K, so ergibt sich nach ca. 6 min das Bild in Abb. 45a. H_2O beginnt zu desorbieren und man findet unregelmäßig geformte Leerstelleninseln in der H_2O -Schicht (z.B. I, I_b). Die Oberfläche dieser Leerstelleninseln wird, wie in Abb. 45b zu sehen ist, strukturlos abgebildet. Da die H_2O -Schicht eine Überstruktur zeigt (s. auch Kapitel 12) und die reine Pt(111)-Oberfläche unter vergleichbaren Tunnelbedingungen zumeist strukturlos abgebildet wird, kann man annehmen, daß dort wo H_2O desorbiert

⁸Die H_2O -Ketten auf den rechten $< 110 >/\{111\}$ -Stufenkanten der Leerstelleninseln in Abb. 44a sind aufgrund des differentiellen Bildaufnahmemodus überblendet. Sie *erscheinen* deswegen nicht unterbrochen, sondern durchgehend.

ist, reines Pt zu finden ist. Insbesondere zeigt das Bild keine Anzeichen dafür, daß die untere Hälfte der Doppellage in Abwesenheit der oberen Hälfte der Doppellage stabil wäre.

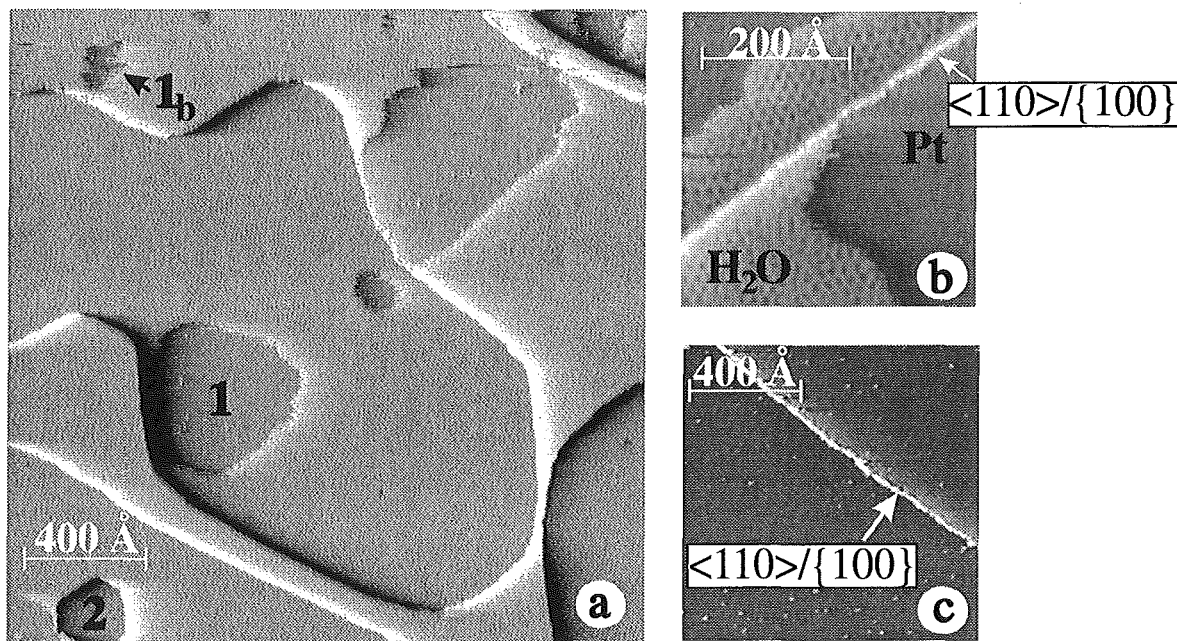


Abb. 45: Desorption aus der kompletten Eisdoppellage: a.) Eisdoppellage präpariert durch H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.5 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 bei 140 K ($p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar) und anschließend auf 145 K geheizt. Das RTM-Bild wurde bei 145 K nach 6 min aufgenommen, $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA; 1, 1_b : Leerstelleninseln in der Eisschicht, 2: Eisbedeckte Leerstelleninsel in der Pt(111)-Oberfläche, b.) RTM-Bild nach Desorption von mehr als 50 % der Eisdoppellage bei 145 K, $T = 140$ K, $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA. Mit Eis bedeckte (H_2O) und unbedeckte Flächen (Pt) sind markiert, c.) RTM-Bild nach fast kompletter Desorption der Eisdoppellage bei $T = 160$ K (2 min), $T = 20$ K, $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA; präexistente Stufenkanten sind in b.) und c.) bezeichnet.

Die Stufenkanten der durch Desorption gebildeten Leerstelleninseln in der H_2O -Schicht (1, 1_b) erscheinen bei 145 K gekräuselt (engl.: frizzy). Dies ist bei den Stufenkanten der Pt-Leerstelleninseln (2) nicht der Fall. Gekräuselte Stufenkanten sind Anzeichen für eine atomare (molekulare) Bewegung an den Stufenkanten [113]. Auch die Form der kleineren Leerstelleninseln (1_b) deutet auf molekulare Bewegung an den Stufenkanten hin. Solche Inselformen sind typisch für Inseln, die sich während des Rasterprozesses bewegen. Für Leerstelleninseln auf Ag(111) konnte diese Form eindeutig der Leerstelleninselbewegung während des Rastervorgangs zugeordnet werden. Als bestimmender Prozess bei der Leerstelleninselbewegung wurde das Abdampfen einzelner Ag-Atome von den Stufenkanten der Leerstelleninseln identifiziert [114].

Man findet also in Abb. 45a zwei Prozesse, Desorption und Bewegung von Leer-

stelleninseln, die zwischen 140 K und 145 K einsetzen. Es liegt nahe anzunehmen, daß ein einziger molekularer Prozeß für beide Prozesse verantwortlich ist: Das Abdampfen der H_2O -Moleküle von den Stufenkanten der H_2O -Schicht. Dieser molekulare Prozeß erklärt einerseits, wie in [113, 114] gezeigt, gekräuselte H_2O -Stufenkanten bzw. die Bewegung von Leerstelleninseln und andererseits die H_2O -Desorption. Es bilden sich H_2O -Monomere, die ja bereits bei 140 K desorbieren können, und somit noch leichter bei 145 K desorbieren sollten. Bei 140 K war jedoch das für das Abdampfen notwendige Brechen von H-Brückenbindungen am Rande der Eisschicht noch nicht möglich. Das Brechen von H-Brückenbindungen und das resultierende Abdampfen der H_2O -Moleküle von den Stufenkanten der H_2O -Schicht ist folglich der ratenbestimmende Schritt für die Desorption der H_2O -Schicht.

Die Desorption der kompletten Doppellage von den Pt-Terrassen dauert bei 145 K mehr als 20 min, bei 155 K ca. 2 min. Solche Desorptionszeiten sind mit dem TDS-Peak zwischen 170 K und 180 K (Heizrate: 10 K/s) verträglich [97, 99]. Die Eisketten an den oberen Stufenkanten desorbieren jedoch weder bei diesen Heizzyklen noch bei einem zweiminütigen Heizzyklus auf 160 K. Abb. 45c zeigt die Probe nach dem zweiminütigen Heizzyklus auf 160 K. Die vollständige Eisdoppellage ist bis auf die Kette an der oberen Stufenkante desorbiert. Man folgert: H_2O -Moleküle finden an den oberen Stufenkanten der Pt(111)-Oberfläche den thermisch stabilsten Adsorptionsplatz. Es ist verlockend, die Desorption der H_2O -Moleküle von den oberen Stufenkanten dem im TDS gefundenen Peak bei 200 K zuzuordnen. Dieser wurde in der IRAS-Studie von Ogasawara et al. mit H_2O -Monomeren identifiziert [102]. Allerdings entspricht der 200 K-Peak in den TDS-Untersuchungen ca. 10 % einer Doppellage [97, 102]. Dies wäre nur bei einer recht hohen Stufendichte in den berichteten Experimenten mit der hier beobachteten präferentiellen Adsorption an den oberen Stufenkanten verträglich.

11.2 Diskussion

Präferentielle Adsorption an den niedrig koordinierten Pt-Atomen der oberen Stufenkante wurde bereits für die Xe-Adsorption auf Pt(111) beobachtet [115]. Es scheint überraschend, daß H_2O und Xe sich ähnlich verhalten. Andererseits zeigen "first principle"-Rechnungen von Müller [90, 116], daß der Bindungsmechanismus für H_2O und Xe auf Pt(111) tatsächlich ähnlich ist. Beide Systeme binden durch eine Wechselwirkung zwischen weit unter der Fermikante liegenden besetzten Adsorbatzuständen und

unbesetzten Pt-5d Zuständen an der Fermikante (s. auch Abb. 36). Das Dipolmoment des H_2O spielt für die Bindung eine untergeordnete Rolle [90]. In beiden Fällen, H_2O und Xe, verhält sich das Metall, wie für H_2O in Abschnitt 8.3 erläutert, wie eine elektronenakzeptierende Lewis-Säure. Adsorptionsplätze reduzierter Ladungsdichte werden bevorzugt. Aufgrund des Smoluchowsky-Effektes ist die Ladungsdichte gerade an den oberen Stufenkanten reduziert. Dies vereinfachte Bild erklärt bereits, warum die Adsorption an den oberen Stufenkanten energetisch bevorzugt ist. Theoretische Betrachtungen zeigen darüberhinaus, daß die reduzierte Ladungsdichte an den oberen Stufenkanten tatsächlich durch einen d-Elektronen-Transfer vom Stufenkantenatom zu den Nachbaratomen realisiert wird [117]. Die resultierende höhere Dichte unbesetzter Pt-5d-Zustände erklärt nun auch im detaillierteren Bindungsbild (Abb.36) die stärkere Bindung des H_2O -Moleküls an der oberen Stufenkante. "First-principle"-Rechnungen unterstützen dies quantitativ: Die Bindungsenergie eines H_2O -Moleküls erhöht sich um ca. 100 meV (20 %), wenn man es aus dem Zentrum der (111)-Oberfläche eines Pt_{10} -Clusters an den Rand bewegt [118]. Die Analyse der Rechnungen zeigt, daß neben der größeren Anzahl der zur Verfügung stehenden unbesetzten 5d-Orbitale an den oberen Stufenkanten ein zweiter Effekt die Bindung verstärkt. Durch die an den oberen Stufenkanten reduzierte besetzte Zustandsdichte (Smoluchowsky-Effekt) reduziert sich der repulsive Anteil des H_2O -Pt-Wechselwirkungspotentials. Dadurch wird die Bindungslänge verkürzt und die stärker überlappenden Bindungsorbitale können stärker attraktiv wechselwirken.

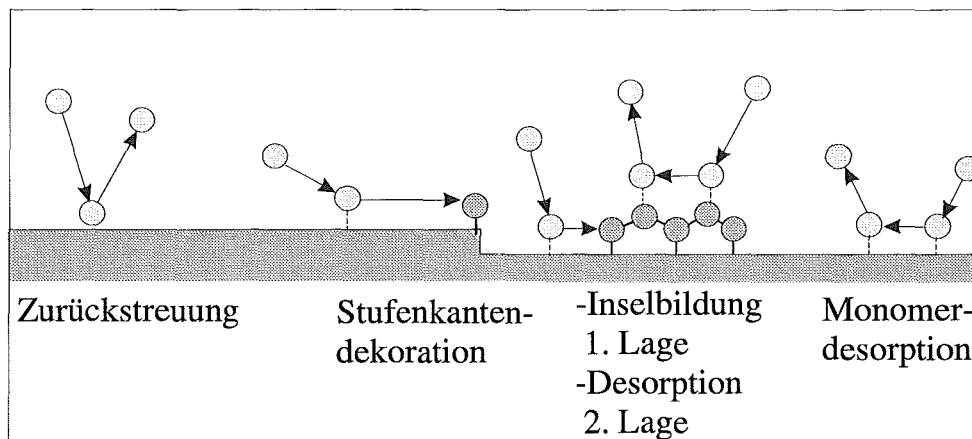
Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der verschiedenen dichtgepackten Stufenkanten läßt sich im selben Bild zumindest qualitativ verstehen: Nach Messungen von K.H. Besocke und Mitarbeitern hat die $\langle 110 \rangle / \{100\}$ -Stufe ein 20% höheres Dipolmoment als die $\langle 110 \rangle / \{111\}$ -Stufe [119]. Da die Größe des Stufendipols direkt mit einer reduzierten Ladungsdichte an der oberen Stufenkante korreliert ist, ist einzusehen, daß H_2O präferentiell die Stufenkante mit dem größeren Dipolmoment besetzt. Das H_2O -Molekül findet dort die geringere Ladungsdichte bzw. die höhere Dichte unbesetzter d-Zustände, mit denen es binden kann.

Abb. 46 faßt die Ergebnisse zur Adsorption und Desorption der Eisdoppellage auf Pt(111) zusammen: Bei 140 K nukleiert ein Teil der adsorbierten H_2O -Moleküle in Inseln oder an der oberen und unteren Stufenkante. Ein anderer Teil desorbiert, *bevor* er in Nukleationszentren eingebaut werden kann. Ein dritter Teil wird zurückgestreut.⁹

⁹Sonst wäre der Haftkoeffizient bei tieferen Temperaturen eins.

Nukleation oberhalb der ersten Doppellage findet nicht statt (a). Zwischen 145 K und 160 K sind die Bindungen am Rand der Eisdoppellage instabil. Die H_2O -Moleküle dampfen ab. Sie können von der Fläche desorbiert werden oder aber an anderer Stelle wieder in die Eislage eingebaut werden (Leerstelleninselbewegung). Langfristig lösen sich jedoch alle H_2O -Inseln auf. Nur die H_2O -Moleküle an der oberen Stufenkante bleiben stabil (b).

140 K: Adsorption



145 K - 160 K: Desorption

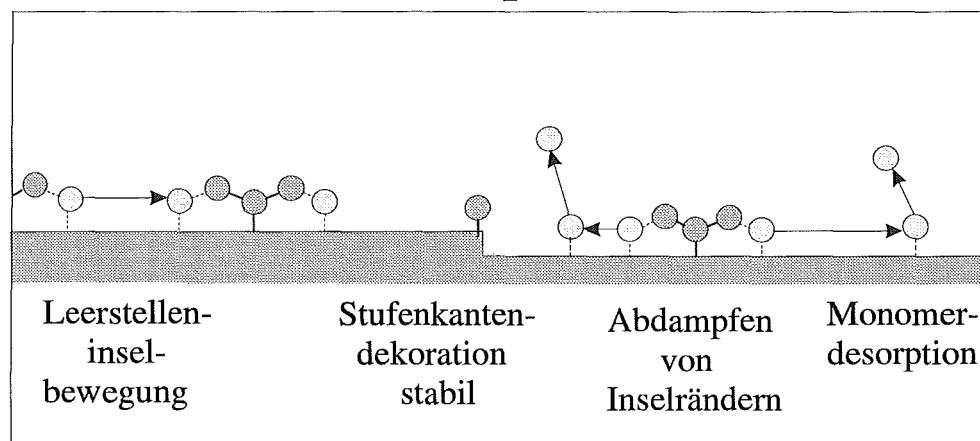


Abb. 46: Schema der H_2O -Adsorption/Desorption zwischen 140 K und 160 K (s. Text)

12 Struktur der Eisdoppellage: Drei unterschiedlich dichte Phasen

Durch H_2O -Begasung im Temperaturfenster von 135 K – 150 K läßt sich ausschließlich die erste Eisdoppellage auf der Pt(111)-Oberfläche präparieren. Unterhalb von 135 K findet Nukleation in der zweiten Lage statt (s. Kapitel 15), oberhalb von 150 K ist die Lebensdauer der H_2O -Monomere bei den benutzten H_2O -Drücken ($10^{-9} - 10^{-8} \text{ mbar}$) zu kurz, um Eisinseln auf der Pt-Oberfläche zu erzeugen.

Aus LEED-Untersuchungen ist bekannt, daß Multilageneis mit einer der $I_h(0001)$ -Eisoberfläche ähnlichen Struktur aufwächst [95]. Die Einheitszelle der $I_h(0001)$ -Eisoberfläche und die $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Einheitszelle der Pt(111)-Oberfläche haben jedoch eine Gitterfehlانpassung von 6 % (Abb 38 in Abschnitt 8.4). Für die Eisdoppellage stellt sich zunächst die Frage, ob sie in einer kommensurablen $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur oder mit den idealen Gitterabstand der $I_h(0001)$ -Eisoberfläche aufwächst. Wie in Abschnitt 8.4 erwähnt, geben die bisherigen Untersuchungen keine Antwort auf diese Frage. In diesen RTM-Untersuchungen wurden abhängig von den Präparationsbedingungen drei verschiedene Phasen der zweidimensionalen Eisdoppellage gefunden. Eine der drei Phasen (Phase I) zeigt die Gitterabstände der idealen I_h -Eisdoppellage. Die anderen beiden Phasen zeigen zwar in kleinen Bereichen eine Struktur entsprechend der $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Einheitszelle, keine der beiden entspricht aber der kompletten, kommensurablen $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur. Die Dichte dieser beiden Phasen liegt zwischen der Dichte der idealen I_h -Eisdoppellage und der Dichte der kommensurablen $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur. Es scheint also, daß die Wechselwirkungen der H_2O -Moleküle innerhalb der Eisdoppellage die Struktur, zumindest für Phase I, stärker bestimmen als die Wechselwirkung der H_2O -Moleküle mit dem Substrat.

Zur RTM-Abbildung wurde die Eisdoppellage nach Beendigung der Präparation auf 120 K gekühlt. Wie in Kapitel 13 gezeigt wird, ist dieser Schritt wesentlich für die Präparation der hier vorgestellten Phasen. Während der Adsorption (135 K – 150 K) existieren die drei Phasen in Koexistenz mit einer vierten flüssigkeitsähnlichen Phase.

12.1 Phase I

Die erste diskutierte Phase, Phase I, ist die dichteste. Sie entspricht der idealen I_h -Eisdoppellage. Man kann sie durch H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.8 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 8 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 140 K und zusätzliche H_2O -Begasung mit einer Dosis von $1.0 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 4 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 135 K präparieren. Der zweite Adsorptionsschritt führt bei dem gewählten Druck gerade noch nicht zu Nukleation in der 2. Lage. Dies ändert sich bei leicht höherem Druck, wie in Kapitel 15 beschrieben wird. Das RTM-Bild in Abb. 47a zeigt die molekulare Struktur der Phase I. Zunächst erkennt man, markiert durch die gestrichelten Linien, ein hexagonales Muster aus Erhöhungen. Eine mögliche Repräsentation der Einheitszelle dieses Musters ist durch das durchgezogene gezeichnete Hexagon im oberen Bildteil dargestellt. Die Abmessungen dieser Einheitszelle stimmen gut mit den Abmessungen eines Eisrings im idealen $I_h(0001)$ -Eisgitter überein. Als Einheitsvektor der RTM-Struktur mißt man 4.56 ± 0.13 Å, während die Einheitsvektorenlänge der $I_h(0001)$ -Eisoberfläche 4.53 Å beträgt. Abb. 47b zeigt ein Stab- und Kugelmodell eines $I_h(0001)$ -Eisrings adsorbiert auf der Pt(111)-Oberfläche. Er besteht aus sechs Wassermolekülen, von denen jeweils drei zum oberen und unteren Teil der Eisdoppellage gehören. Der Misfit zwischen Pt(111) und der $I_h(0001)$ -Eisdoppellage drückt sich in leicht unterschiedlichen Adsorptionsplätzen benachbarter O-Atome aus. Der Vergleich mit Abb. 47a zeigt, daß nur drei der sechs H_2O -Moleküle vom RTM als Erhöhung abgebildet werden. Ob dies die drei mit dem Pt wechselwirkenden, tieferliegenden oder die drei nur in der Eisschicht gebundenen, höherliegenden H_2O -Moleküle sind, ist anhand der RTM-Bilder nicht zu entscheiden. Eine genauere Betrachtung der Einheitszelle zeigt aber, daß die drei Erhöhungen gemeinsam mit der Intensität zwischen den drei Erhöhungen einen Ring bilden. Die übrigen H_2O -Moleküle tragen also ebenfalls, wenn auch geringfügiger, zur Abbildung bei. Man sollte bemerken, daß die drei Erhöhungen in Übereinstimmung mit den in Abb. 42b gezeigten Rechnungen mehr oder weniger kugelförmig sind.

Eisringe, wie in Abb. 47b gezeigt, werden im folgenden als **molekulare Ringe** bezeichnet. Dadurch sollen sie von einer langreichweitigeren Überstruktur unterschieden werden. Letztere ist bereits in Abb. 47a erkennbar. Ihre Periodizität ist an den dunkleren Punkten der Korrugation durch Sterne markiert. Deutlicher tritt sie im großmaßstäbigeren STM-Bild in Abb. 47c hervor. Die Überstruktur ist hexagonal und hat eine Periode von 18.1 ± 0.2 Å. Zur Unterscheidung von den **molekularen Ringen**

Phase I

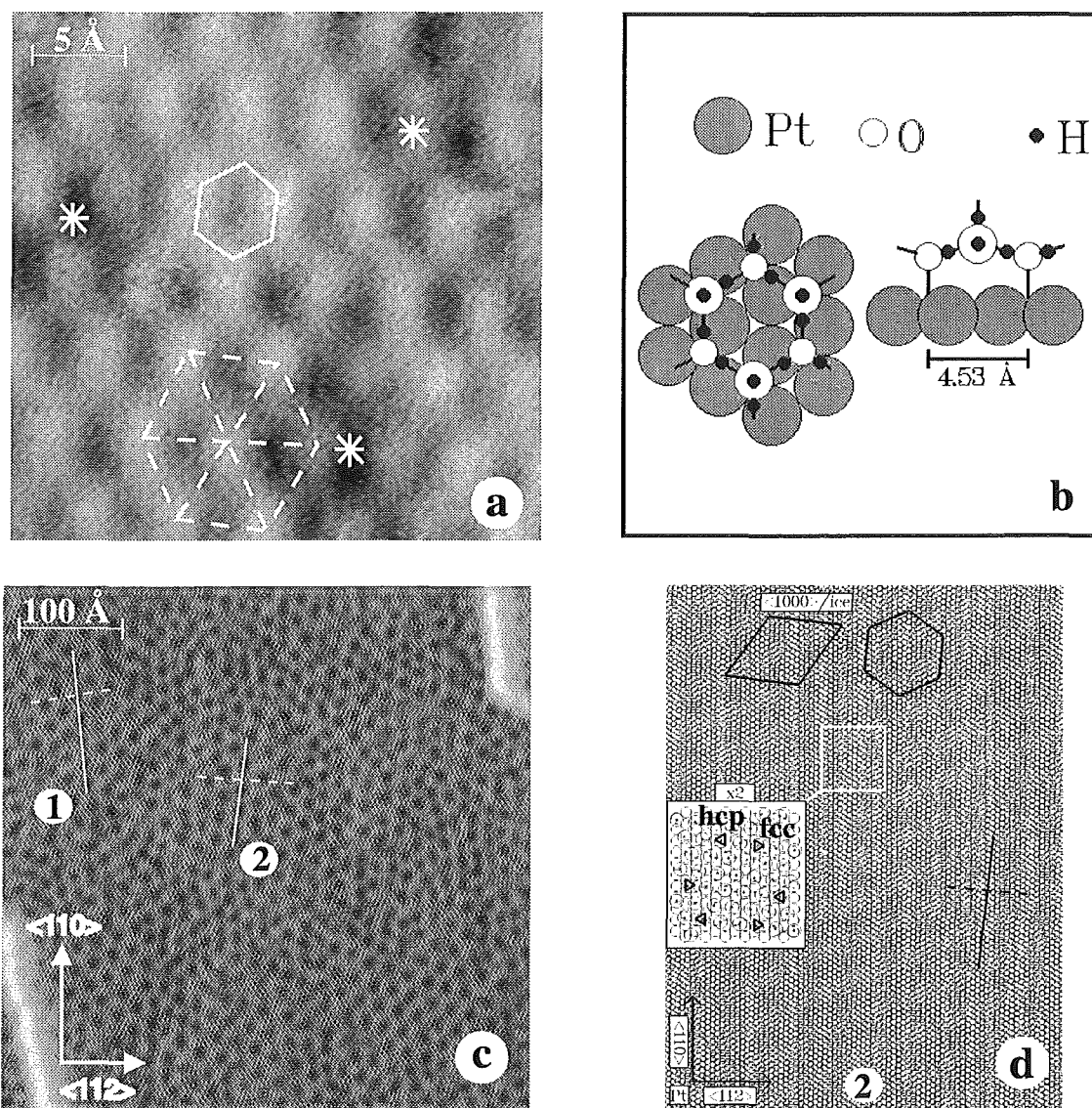


Abb. 47: Struktur der Phase I, präpariert durch H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.8 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 8 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 140 K und zusätzlicher H_2O -Begasung mit einer Dosis von $1.0 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 4 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 135 K; a.) Molekulare Struktur: $T = 120$ K, $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA; das hexagonale Muster der Struktur (gestrichelte Linien) und eine Repräsentation der Einheitszelle (durchgezogene Linien) sind eingezeichnet; Sterne markieren die dunklen Punkte der langreichweitigeren Überstruktur, b.) Modell der Bindungsgeometrie eines molekularen Eisringes auf Pt(111). Man beachte die Gitterfehlانpassung, die zu leicht unterschiedlichen Adsorptionsplätzen benachbarter O-Atome führt, c.) langreichweitige Überstruktur: $T = 120$ K, $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA; durchgezogene Linien markieren die dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone, gestrichelte Linien die dichtgepackten Richtungen der molekularen Eisringe, 1 und 2 bezeichnen die entsprechenden zwei Orientierungsdomänen, d.) Reproduktion des Moirée -Musters der Phase I/ Domäne 2 (s. Text)

($a=4.53 \text{ \AA}$) heißen die Elemente der langreichweitigen Überstruktur **Überstrukturhexagone** ($a=18.1 \text{ \AA}$). Schaut man sich die Überstruktur in Abb. 47c genauer an, so stellt man fest, daß zwei Orientierungsdomänen vorhanden sind. Beispiele sind mit "1" und "2" bezeichnet. Die dichtgepackten Richtungen der **Überstrukturhexagone** sind in beiden Domänen durch durchgezogene Linien markiert. Nahezu senkrecht dazu zeigen gestrichelte Linien die dichtgepackten Richtungen der **molekularen Ringe** an. Die Orientierungsdomänen sind um ca. 14° gegeneinander verdreht. Anhand der $\langle 110 \rangle$ -Stufenkante in der oberen linken Ecke des Bildes läßt sich darüberhinaus feststellen, daß die dichtgepackten Richtungen der **molekularen Ringe** um $\pm 7^\circ$ gegen die $\langle 112 \rangle$ -Richtung des Substrats verdreht sind.

Mit den Informationen, Einheitsvektorenlänge und Orientierung der dichtgepackten Richtung der molekularen Ringe, läßt sich die langreichweitige Überstruktur als Moirée-Muster reproduzieren. Die Gitterfehlانpassung von $I_h(0001)$ -Eis ($a=4.53 \text{ \AA}$) und der $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ } R30^\circ$ -Pt(111)-Einheitszelle ($a=4.8 \text{ \AA}$) erlaubt eine höher kommensurable Überstruktur, wenn man die dichtgepackte Richtung der molekularen Ringe in Übereinstimmung mit dem Experiment um $\pm 6.6^\circ$ gegen die $\langle 112 \rangle$ -Richtung des Substrats verdreht. Das resultierende Moirée-Muster ist in Abb. 47d gezeigt. Zwei hexagonale Gitter mit Gitterkonstanten entsprechend der Pt(111)-Oberfläche und der $I_h(0001)$ -Eisoberfläche wurden um den genannten Winkel gegeneinander verdreht und zeigen exakt die im RTM-Bild (Abb. 47c) beobachtete Überstruktur. Die dichtgepackte Richtung der Überstrukturhexagone steht senkrecht zur dichtgepackten Richtung der molekularen Ringe und die Periode beträgt $18.2 \text{ \AA}$. Phase I entspricht also einer zweidomänigen, höher kommensurablen Überstruktur der idealen $I_h(0001)$ -Eisdoppellage auf Pt(111). Die entsprechende Einheitszelle ist in zwei Repräsentationen im oberen Teil von Abb. 47d gezeigt.¹⁰

Die Bindung der H_2O -Moleküle zur Pt(111)-Unterlage ist in der höher kommensurablen Struktur natürlich nicht auf einen bestimmten Adsorptionsplatz beschränkt, sondern findet aufgrund des Misfits zwischen $I_h(0001)$ -Eis und Pt(111) auf verschiedenen Adsorptionsplätzen statt. Der Einschub in Abb. 47d zeigt die Adsorptionsgeometrie in einem einzelnen Überstrukturhexagon. Zwecks Unterscheidung sind die H_2O -Moleküle mit einem Punkt markiert. Die Ecken des Überstrukturhexagons sind darüberhinaus durch Dreiecke hervorgehoben. Im Zentrum des Überstrukturhexagons

¹⁰Das RTM-Bild zeigt natürlich nicht die Überlagerung der Konturlinien von Pt- und O-Atomen, sondern die unterschiedliche elektronische Struktur auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen. Die Kontrastinversion zwischen Modell und RTM-Bild ist demnach nicht verwunderlich.

(dunkler Bereich im RTM-Bild) adsorbiert das H_2O -Molekül on top, an den Kanten des Hexagons auf Brückenplätzen und an den Ecken des Hexagons in dreifach koordinierten Muldenplätzen (Dreiecke). Anhand der Orientierung der Dreiecke, die die einem O-Atom benachbarten Pt-Atome verbinden, erkennt man, daß an benachbarten Ecken des Überstrukturhexagons fcc- und hcp-Muldenplätze abwechseln. Durch Vergleich mit Abb. 40 lassen sich die Dreiecke, wie markiert, fcc- und hcp-Adsorptionsplätzen zuordnen.

Wie gezeigt, realisiert Phase I den idealen Bindungsabstand der H_2O -Moleküle untereinander. Auf dem Substrat werden aber aufgrund der Gitterfehlانpassung verschiedene Adsorptionsplätze belegt. Man schließt: Der Bindungsunterschied verschiedener Adsorptionsplätze des H_2O auf Pt(111) ist von geringerer Bedeutung für die Struktur der Phase I als die dehnungsabhängige Energieänderung der H-Brückenbindungen. Tatsächlich findet man in "first-principle"-Rechnungen laterale Korrugationen des Wechselwirkungspotentials H_2O / Pt(111) von nur 50 meV [118]. Auf der anderen Seite lassen sich die energetischen Kosten einer starren 6 % -Dehnung der H-Brücken aus dem Elastizitätsmodul von I_h -Eis [120] zu ca. 70 meV/ Einheitszelle abschätzen.

12.2 Phase II_b

Die zweite vorzustellende Phase, Phase II_b , ist die am wenigsten dichte. Sie kann durch H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.5 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 140 K präpariert werden. Während des Abpumpens des H_2O -Gases aus der UHV-Kammer muß die Probe bei 140 K gehalten werden und darf erst anschließend auf 120 K gekühlt werden. Die Präparation der Phase II_b unterscheidet sich von der Präparation der Phase I im wesentlichen dadurch, daß der zweite Adsorptionsschritt weggelassen wird.

Abb. 48a zeigt die langreichweitige Überstruktur der Phase II_b . Wiederum sind zwei Rotationsdomänen einer hexagonalen Überstruktur zu erkennen. Die dichtgepackten Richtungen der **Überstrukturhexagone** sind durch Linien markiert. Vergleicht man diese mit den $\langle 110 \rangle$ -Stufenkanten der Pt-Leerstelleninseln, so stellt man fest: Sie sind um $\pm(8 \pm 2)^\circ$ zur $\langle 112 \rangle$ -Richtung der Pt(111)-Oberfläche gedreht. Die dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone der Phase II_b sind also um 90° bzw. 30° gegenüber den dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone der Phase I gedreht. Die Periode der Überstruktur von Phase II_b beträgt 15.7 ± 0.5 Å verglichen mit 18.1 ± 0.2 Å für Phase I. Phase II_b unterscheidet sich also offensichtlich von Phase I.

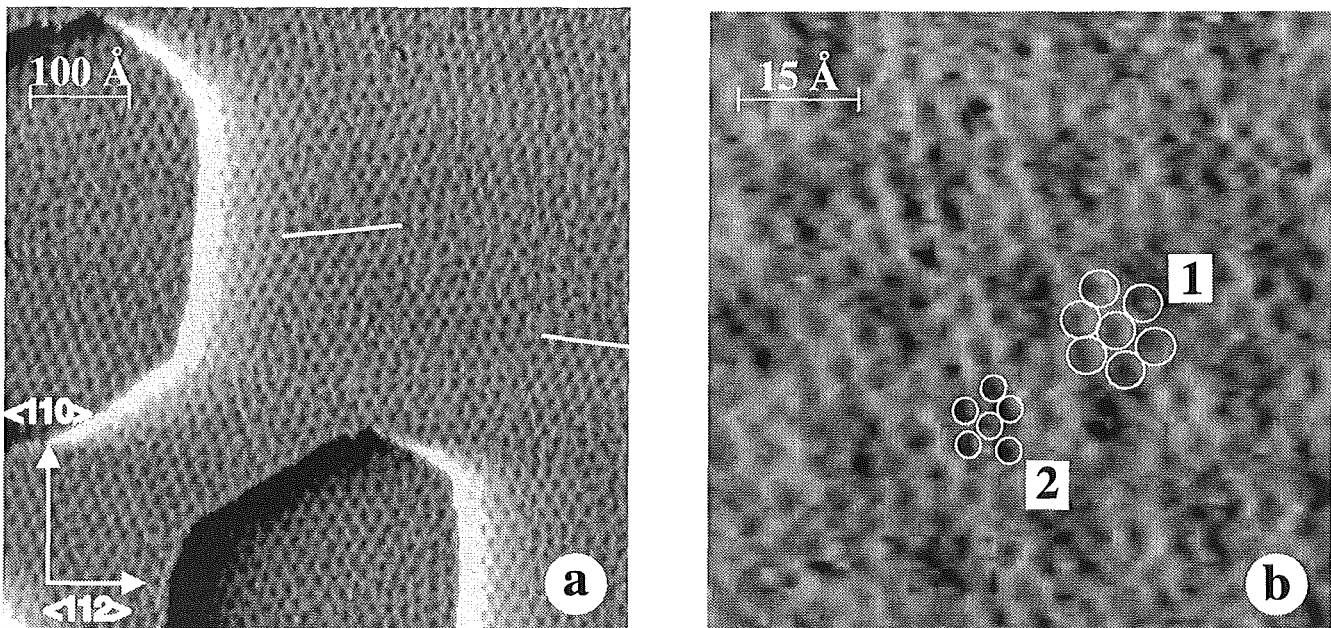
Phase II_b 

Abb. 48: Struktur der Phase II_b , präpariert durch H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.5 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 140 K, keine H_2O -Begasung während des Abkühlens; a.) Überstruktur: $T = 120$ K, $U = -0.5$ V, $I = 0.2$ nA; durchgezogene Linien markieren die dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone. Man beachte, daß die dichtgepackten Richtungen gegenüber Abb. 47c um 90° gedreht sind, b.) molekulare Struktur: $T = 120$ K, $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA; weiße Kreise markieren einzelne molekulare Eisringe an den heller erscheinenden Ecken der Überstrukturhexagone (1) und im dunkler erscheinenden zentralen Bereich der Überstrukturhexagone (2).

RTM-Bilder mit molekularer Auflösung der Phase II_b sind weniger gut als dieselben von Phase I. Abb. 48b zeigt ein solches Bild. Zunächst sieht man, daß die molekulare Struktur von Phase II_b weniger geordnet erscheint als die molekulare Struktur der Phase I. **Molekulare Eisringe** sind aber auch hier als Elemente der Struktur zu erkennen. In zwei Gebieten der Überstruktur sind sie durch Kreise hervorgehoben. In Gebiet 1, einem Beispiel für die hell erscheinenden Ecken der Überstrukturhexagone, ist die Anordnung der molekularen Eisringe nahezu hexagonal und der Abstand der Ringe ($a = 4.8 \pm 0.15$ Å) entspricht dem Einheitsvektor der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -Einheitszelle der Pt(111)-Unterlage. Im dunkleren zentralen Bereich der Überstrukturhexagone (Gebiet 2) liegen die molekularen Ringe dichter und die hexagonale Symmetrie ist aufgehoben. Fünf molekulare Ringe umlagern hier einen zentralen Ring. Es ist offensichtlich, daß der Abstand zwischen molekularen Ringen in Gebiet 2 kleiner ist als in Gebiet 1. Eine solch unregelmäßige molekulare Anordnung, bestehend aus zwei unterschiedlich angeordneten Gebieten, schließt aus, daß es sich bei der Überstruktur von Phase

II_b um ein Moirée-Muster handelt. Tatsächlich findet man unter vernünftigen Annahmen ($a=4.5-4.8 \text{ \AA}$) keine Verdrehung des Eisgitters relativ zur Pt(111)-Unterlage, die ein Moirée-Muster ähnlich der in Abb. 48a gezeigten Überstruktur erzeugt. Aus Abb. 48b schließt man eher, daß es sich bei Phase II_b um eine Anordnung handelt, in der lokal die $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Überstruktur realisiert wird (Gebiet 1) und die dazu notwendige Dehnung der Eisdoppellage durch regelmäßige Versetzungsanordnungen (Gebiet 2) kompensiert wird. Da die Form der Versetzungen in komplizierter Weise von der Dehn- und Biegebarkeit der H-Brückenbindungen abhängt, wäre es vermessen, über diese Struktur zu spekulieren.

Die molekulare Struktur von Phase II_b ist also nicht geklärt. Trotzdem ist es möglich, die Dichte der Phase II_b zu bestimmen. Dazu werden die molekularen Ringe in Abb. 48b gezählt und durch die Abbildungsfläche dividiert. Es ergibt sich eine Dichte von 1 Ring/ $(19 \pm 1 \text{ \AA}^2)$. Dies entspricht einem mittleren Abstand zwischen zwei benachbarten Ringen von $\bar{a} = 4.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Phase II_b ist also weniger dicht als Phase I ($a = 4.56 \pm 0.13 \text{ \AA}$). Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die Präparationsbedingungen der beiden Phasen vergleicht: Die Erzeugung von Phase I verlangt einen zusätzlichen Adsorptionsschritt bei 135 K.

12.3 Phase II_a

Die dritte Phase, Phase II_a , kann durch H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.5 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 140 K und zusätzlicher H_2O -Begasung mit einer Dosis von $1.8 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 4 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 147 K erzeugt werden. Der erste Begasungsschritt produziert Phase II_b und der zweite ist wie bei der Erzeugung von Phase I ein Nachdampfschritt, jedoch diesmal bei erhöhter Temperatur.

Die langreichweitige Überstruktur von Phase II_a ist in Abb. 49 gezeigt. Sie ist erneut hexagonal und hat eine Periode von $15.8 \pm 0.4 \text{ \AA}$. Diese Periode ist ähnlich der Periode von Phase II_b ($15.7 \pm 0.5 \text{ \AA}$). Im Unterschied zu Phase II_b zeigt Phase II_a , wie in mehreren Bildern überprüft, jedoch nur eine Rotationsdomäne. Deren dichtgepackte Richtung ist $\langle 110 \rangle$, also eine dichtgepackte Richtung der Pt(111)-Unterlage. Verfolgt man die Anordnung der Überstrukturhexagone entlang der weißen Linie allerdings im Detail, so erkennt man lokale Abweichungen der dichtgepackten Richtung von $\langle 110 \rangle$.

Die molekulare Struktur von Phase II_a konnte nicht aufgelöst werden. Es gibt aber Indizien dafür, daß die molekularen Strukturen von Phase II_a und Phase II_b ähnlich

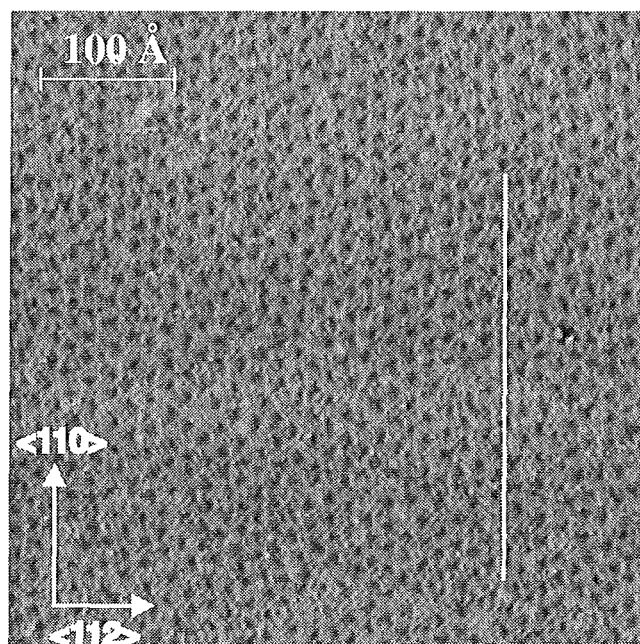
Phase II_a 

Abb. 49: Struktur der Phase II_a , präpariert durch H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.5 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 140 K und zusätzlicher H_2O -Begasung mit einer Dosis von $1.8 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 4 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 147 K; $T = 120$ K, $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA; die durchgezogene Linie markiert die dichtgepackte Richtung der Überstrukturhexagone.

sind. Um dies zu belegen, zeigt Abb. 50 zwei Ausschnitte aus einem RTM-Bild, in dem die Koexistenz von Phase II_a und Phase II_b genutzt wurde, beide Phasen mit derselben Tunnelspitze abzubilden.

Man erkennt zunächst, daß die dunkleren Gebiete der Überstrukturhexagone in beiden Phasen dreieckig erscheinen. Die Dreiecksform der dunklen Gebiete der Überstrukturhexagone ist typisch für RTM-Bilder von Phase II_a und II_b , die keine molekulare Auflösung zeigen. Vergleicht man die beiden Phasen, so sieht man, daß die Dreiecksspitzen in der Domäne der Phase II_b (Kreis in b) fast alle in die gleiche Richtung zeigen. Im Gegensatz hierzu ist die Orientierung benachbarter Dreiecke in Phase II_a (Kreis in a) nicht korreliert. Diese Tendenz konnte auch in anderen Bildern von Phase II_a und II_b beobachtet werden. Es liegt also nahe anzunehmen, daß Phase II_a und II_b lokal aus ähnlichen Überstrukturhexagonen bestehen, diese aber in den beiden Phasen unterschiedlich angeordnet sind. Die erwähnte gleiche Periodizität der beiden Überstrukturen unterstützt diese These. Insbesondere zeigt das Auftreten der unterschiedlichen Richtungen der Dreiecke, daß die Dreiecksform kein Abbildungsartefakt bedingt durch die Spitzengeometrie ist.

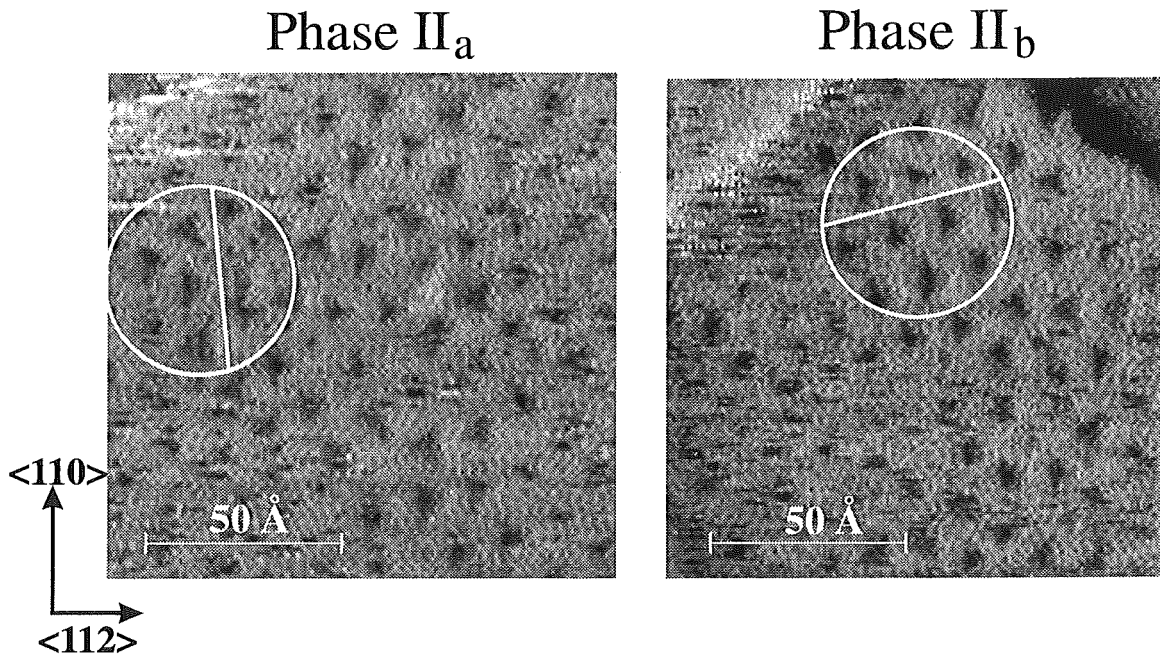


Abb. 50: Phase II_a und Phase II_b im direkten Vergleich (Ausschnitte aus demselben Bild), $T = 140\text{ K}$, $U = -0.5\text{ V}$, $I = 0.3\text{ nA}$: a.) Phase II_a , b.) Phase II_b ; Kreise markieren Domänen der Phase II_a und Phase II_b . Durchgezogene Linien zeigen die dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone.

Welche Dichte hat Phase II_a ? Ohne molekulare Auflösung ist diese Frage nur indirekt zu beantworten. Dazu sind in Abb. 51 die Präparations- und Transformationsbedingungen der drei Phasen der Eisdoppellage graphisch dargestellt. Die Kreise symbolisieren die verschiedenen Phasen, die Rechtecke die Präparations- und Transformationsbedingungen. Gerade Pfeile zeigen die Phasenübergänge, gekrümmte Pfeile deuten an, ob die Transformationsbedingungen einen Dichtezuwachs oder eine Dichtereduktion erwarten lassen.

Bezüglich des Dichtevergleichs der Phasen II_a und II_b ergibt sich folgendes Bild: Phase II_a kann ohne H_2O -Gegendruck durch 2-10 minütiges Heizen auf 144 K in Phase II_b umgewandelt werden. 144 K ist nahe der in Kapitel 11 bestimmten Desorptionstemperatur der Eisdoppellage (145 K) und es ist wahrscheinlich, daß die Dichte durch den Heizschritt auf 144 K reduziert wird (grauer, gekrümmter Pfeil vom Phasenübergang weg). Die umgekehrte Transformation, $II_b \rightarrow II_a$, wird durch Heizen auf 147 K bei einem H_2O -Gegendruck von $p = 4 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$ realisiert. Schätzt man den Dampfdruck der zweidimensionalen Eisdoppellage aus den Messungen in Kapitel 11 und den TDS-Daten [97, 99] ab, so findet man, daß der H_2O -Gegendruck von $p = 4 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$ höher ist als der Dampfdruck der Phase II_b bei 147 K . Man folgert: Wahrscheinlich wird beim Phasenübergang $II_b \rightarrow II_a$ zusätzliches Material in die Doppellage eingebaut

Präparations- und Transformationsbedingungen

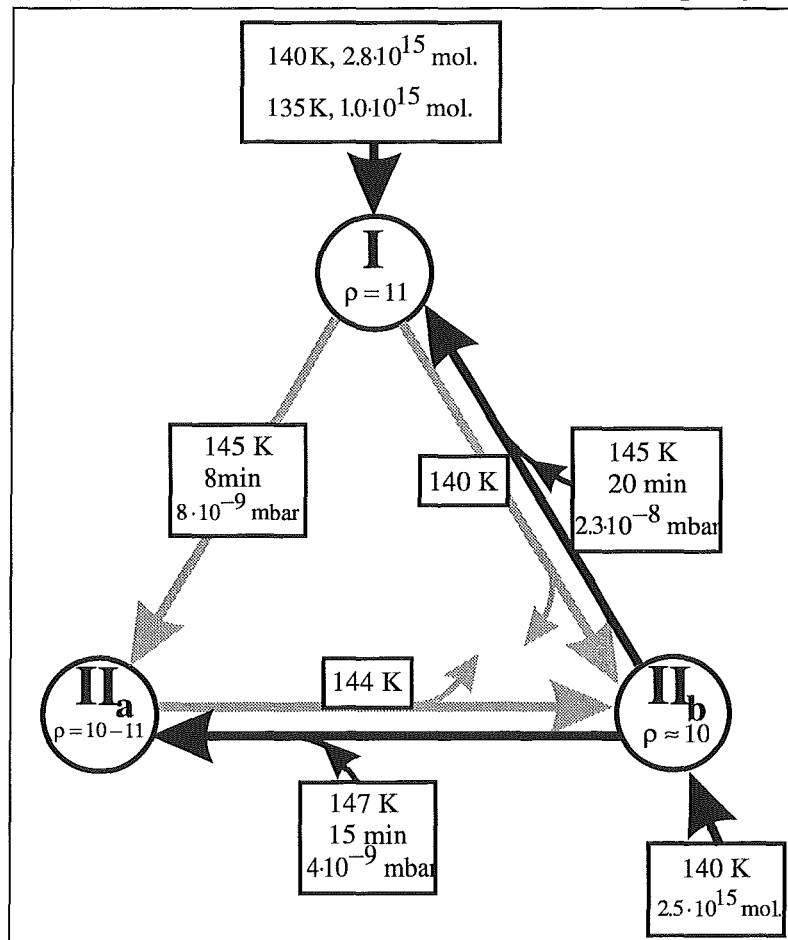


Abb. 51: Präparations- und Transformationsbedingungen der drei verschiedenen Phasen: Kreise symbolisieren die drei Phasen, gemessene und abgeleitete Dichten (ρ) sind in 10^{14} Molekülen/ cm^2 angegeben; Rechtecke zeigen die Transformations- und Präparationsbedingungen; schwarze und graue Pfeile markieren Phasenübergänge, in denen die Dichte erhöht bzw. reduziert wird. Die geraden Pfeile symbolisieren die Phasenübergänge, die gekrümmten Pfeile deuten an, ob aus den Transformationsbedingungen auf einen Materialzufluß oder einen Materialabfluß geschlossen werden kann. (mol. = Moleküle/ cm^2)

(schwarzer, gekrümmter Pfeil zum Phasenübergang hin). Die zwei Transformationsbedingungen führen zu dem Schluß: Phase II_a ist dichter als Phase II_b ($\rho_{II_a} > \rho_{II_b}$).

Die Dichterelation $\rho_I > \rho_{II_b}$ wurde bereits im vorigen Abschnitt diskutiert und kann in ähnlicher Weise wie die Relation $\rho_{II_a} > \rho_{II_b}$ anhand von Abb. 51 nachvollzogen werden. Es bleibt also die Frage nach der Dichterelation von Phase I und Phase II_a. Dazu vergleiche man die Übergangsbedingungen von Phase II_b in Phase I bzw. Phase II_a. Zur Erzeugung von Phase I ist sowohl der Gegendruck höher ($p = 2.3 \cdot 10^{-8}$ mbar) als auch die Temperatur niedriger (145 K). Man folgert: Zur Erzeugung von Phase I ist

der Materialzufluß größer, d.h. Phase I ist dichter als Phase II_a . Es ergibt sich folgende Dichtereihenfolge, die quantitativ in den Kreisen in Abb. 51 angegeben ist:

$$\rho_I > \rho_{II_a} > \rho_{II_b} \quad (6)$$

Die Dichten der Phasen I und II_b entstammen den molekular aufgelösten RTM-Bildern, während die Zahlen für Phase II_a aus der oben beschriebenen Abschätzung folgen. Bei Annahme der oben angegebenen Dichterelation, erscheint der hohe Gegen-
druck beim Phasenübergang $I \rightarrow II_a$ zunächst widersprüchlich. Er ist auch nicht vollständig verstanden, hängt aber wahrscheinlich damit zusammen, daß aus der Phase I beim Heizen auf 145 K mehr Moleküle pro Zeit verdampfen als aus den übrigen Phasen. Eine Erklärung für einen solch höheren, effektiven Dampfdruck liefert Kapitel 13.

12.4 Koexistenz Phase II_a / Phase II_b

Abb. 52 zeigt, daß Präparationsbedingungen zwischen den Präparationsbedingungen für reine II_a - und II_b -Erzeugung eine Koexistenz dieser beiden Phasen ergibt. Die entsprechenden Domänen und dichtgepackten Richtungen sind in Abb. 52 markiert. Die Periode beträgt in allen drei Domänen 15.8 Å.

Koexistenzen von Phase I mit den Phasen II_a bzw. II_b wurden nicht beobachtet.

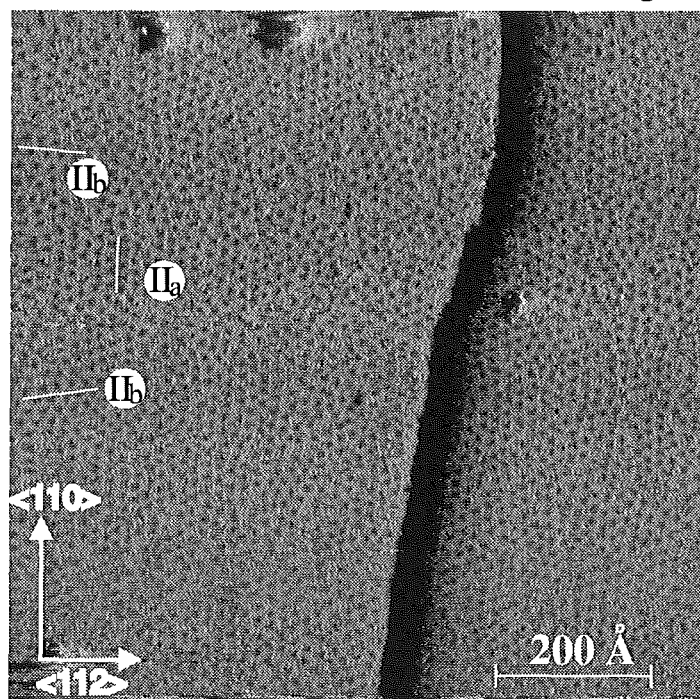
Koexistenz: Phase $\Pi_a + \Pi_b$ 

Abb. 52: Koexistenz Phase Π_a / Phase Π_b , präpariert durch H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.6 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 140 K und zusätzlicher H_2O -Begasung mit einer Dosis von $1 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 1.5 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 145 K; $T = 130$ K, $U = -1$ V, $I = 0.1$ nA; die durchgezogenen Linien markieren die dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone. Die Zuordnung der Domänen zu den einzelnen Phasen ist angezeigt.

12.5 Vergleich der drei Phasen

Zum Abschluß dieses Kapitels sollen die gefundenen drei Phasen noch einmal zusammengefaßt werden. Tabelle 8 zeigt die wesentlichen Strukturdaten:

Phase	$\rho[10^{14}\text{Mol./cm}^2]$	$\bar{a} [\text{\AA}]$	α	$\bar{A} [\text{\AA}]$	α^*
<i>I</i>	11	4.56 ± 0.13	$\pm 7^\circ$ zu $\langle 112 \rangle$	18.1 ± 0.2	$\pm 7^\circ$ zu $\langle 110 \rangle$
<i>II_a</i>	10-11	?	?	15.8 ± 0.4	$\simeq 0^\circ$ zu $\langle 110 \rangle$
<i>II_b</i>	10	4.70 ± 0.2	Mischstruktur	15.7 ± 0.5	$\pm 8^\circ$ zu $\langle 112 \rangle$

Tabelle 8: Strukturdaten der drei Phasen der Eisdoppellage auf Pt(111): ρ : H_2O -Dichte; $\bar{a}$: Periode der molekularen Ringe; α : Winkel der dichtgepackten Richtungen der molekularen Ringe; $\bar{A}$: Periode der Überstrukturhexagone; α^* : Winkel der dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone

Die Strukturdaten der Überstruktur lassen sich einfach an den "Fast-Fourier"-transformierten (FFT) RTM-Bildern in Abb. 53 nachvollziehen. Die FFT-Bilder entsprechen RTM-Bildern gleicher Vergrößerung ($2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$), die aufgrund des Maßstabes nur Überstrukturspots und nicht die Spots entsprechend der molekularen Ringe zeigen. Die Qualität der FFT-Bilder ist unterschiedlich, da das Rauschniveau in den Originalbildern unterschiedlich ist.

Fast-Fourier-Transformationen

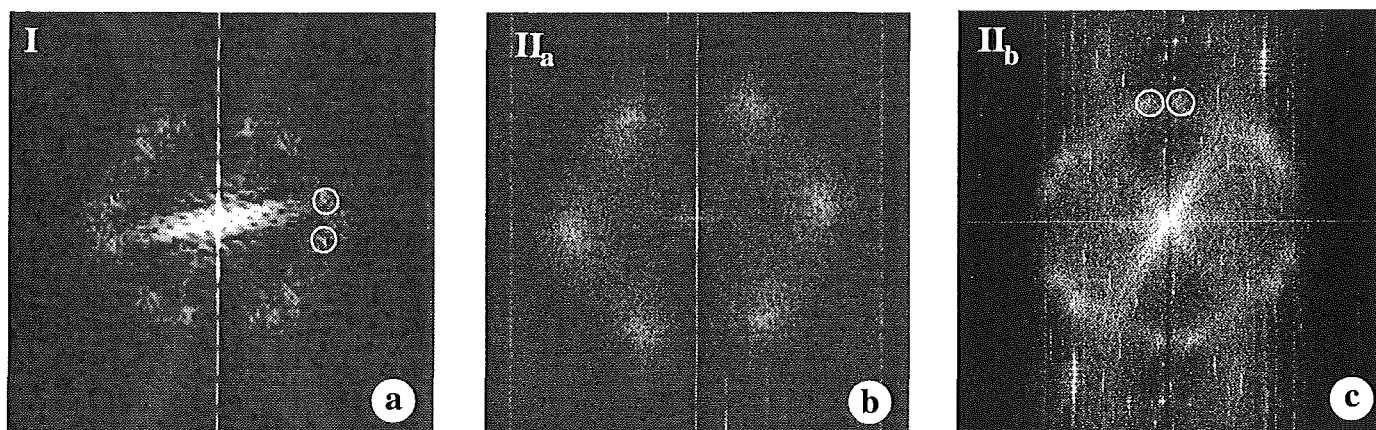


Abb. 53: FFT-Bilder der drei Phasen entsprechend einem $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$ -RTM-Bild: a.) Phase *I* b.) Phase *II_a* c.) Phase *II_b*; die Orientierung der drei Bilder ist auf $\pm 3^\circ$ identisch. Die Spots entsprechen der langreichweitigen Überstruktur. In a.) und c.) ist je ein Spotpaar durch Kreise hervorgehoben.

In allen drei Bildern erkennt man die sechsfache Symmetrie der Überstruktur. Die eindomänige Phase *II_a* zeigt nur sechs Spots (Abb. 53b), während die beiden zweidomänigen Phasen, *I* und *II_b*, je sechs Spotpaare zeigen. Letztere sind je einmal in

Abb. 53a und c durch Kreise hervorgehoben. Die beiden Spots eines Paares sind $14-16^\circ$ gegeneinander verdreht und zeigen die Verdrehung der je zwei Orientierungsdomänen gegeneinander. Die unterschiedliche Orientierung der dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone bezüglich des Substrats ist an der unterschiedlichen Orientierung der Überstrukturspots erkennbar. Phase I und Phase II_a sind ähnlich orientiert ($\langle 110 \rangle$), während Phase II_b demgegenüber um 30° bzw. 90° gedreht ist ($\langle 112 \rangle$). Die radialen Abstände der Spots sind für Phase II_a und II_b ähnlich, Phase I zeigt jedoch geringere radiale Abstände. Dies entspricht den unterschiedlichen Perioden der Überstrukturhexagone. Schließlich sind die Spots der zweidomänigen Phasen I und II_b schärfer als die Spots der eindomänigen Phase II_a . Dies entspricht den erwähnten Abweichungen der Packungsrichtung der Überstrukturhexagone von der dichtgepackten Richtung in Phase II_a .

Zusammenfassend wurden im Temperaturfenster 135 K - 150 K drei unterschiedlich dichte Phasen der Eisdoppellage auf Pt(111) präpariert. Die dichteste Phase entspricht der idealen $I_h(0001)$ -Eisdoppellage, während die anderen beiden Phasen vermeintlich eine Mischstruktur aus kommensurabler $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -Überstruktur und Versetzungen sind.

13 Phasenübergänge und partielles Schmelzen: Dichteanomalie in zwei Dimensionen

Wie im letzten Kapitel dargestellt, lassen sich die drei Phasen der Eisdoppellage ineinander umwandeln (s. Abb. 51). Es zeigt sich jedoch, daß dies nur in Gegenwart einer vierten flüssigkeitsähnlichen Phase L möglich ist. Aus der Analyse der Phasenübergänge ergibt sich, daß diese Phase L dichter als die drei festen Phasen ist. Die Dichteanomalie des Wassers in drei Dimensionen bleibt also auch in zwei Dimensionen bestehen: $\rho_L > \rho_I > \rho_{II_a} > \rho_{II_b}$.

Um das Verständnis der Phasenübergänge zu erleichtern, soll zuerst ein Modell zur Erklärung der Phasenübergänge vorgestellt werden und dann die experimentellen Ergebnisse im Rahmen dieses Modells dargestellt werden. Das Modell ist zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse im mathematischen Sinne hinreichend, nicht jedoch notwendig.

13.1 Das Modell

Die wesentliche Annahme des Modells ist die Dichteanomalie des Wassers in zwei Dimensionen ($\rho_{flüssig} > \rho_{fest}$). Sie hat folgende Konsequenzen:

1. Durch Temperaturerhöhung wird die Eisdoppellage teilweise geschmolzen. Da die flüssigkeitsähnliche Phase L im thermodynamischen Gleichgewicht jedoch dichter als die festen Phasen ist, kann bei gleicher bedeckter Fläche, d.h. dem Vermeiden der Entstehung von Löchern in der Eisdoppellage, zunächst nur verdünnte Flüssigkeit entstehen. Durch Transformation der dichteren festen Phasen (I, II_a) in die dünnste feste Phase (II_b) können jedoch H_2O -Moleküle aus der festen in die flüssigkeitsähnliche Phase transferiert werden. Die flüssigkeitsähnliche Phase kommt ihrer Gleichgewichtsdichte näher. In symbolischer Schreibweise heißt dies: $I \xrightarrow{+T} L + II_b$, $II_a \xrightarrow{+T} L + II_b$, $II_b \xrightarrow{+T} L + II_b$.
2. Abkühlung des Gemisches $L + II_b$ führt zur Rekristallisation der flüssigkeitsähnlichen Bereiche. Die dünnere, feste Phase II_b wächst auf Kosten der dichteren Phase L. Dies bedingt, daß Phase L weiter verdichtet wird. Sobald eine Verdichtung oberhalb der Gleichgewichtsdichte der Phase L erreicht ist, baut sich an der Phasengrenze fest/flüssig eine Druckspannung auf. Die Druckspannung kann auf

der einen, festen Seite dazu führen, daß die Bereiche der Phase II_b reversibel in die entsprechenden dichteren Ausgangsphasen überführt werden ($II_b \rightarrow II_a/I$). Auf der anderen, flüssigen Seite kann sie aber dazu führen, daß der dreidimensionale Dampfdruck der flüssigkeitsähnlichen Phase erhöht wird, und H_2O -Moleküle aus dieser flüssigkeitsähnlichen Phase desorbieren. Was passiert, hängt vom äußeren H_2O -Gegendruck ab:

- (a) Bei Abkühlung ohne H_2O -Gegendruck wird die Druckspannung an der Phasengrenze fest/flüssig durch Desorption von H_2O -Molekülen aus der flüssigkeitsähnlichen Phase abgebaut. Man erhält Phase II_b . ($L + II_b \xrightarrow{-T} II_b$)
- (b) Bei H_2O -Gegendruck wird die Desorption durch adsorbierende Moleküle kompensiert. Erhöhte Temperatur, d.h. ausreichende Mobilität in der H_2O -Schicht, führt zunächst zu thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen. Die energetisch optimale Dichte der H_2O -Schicht (in Koexistenz mit der Gasphase) kann sich einstellen. ($L + II_b \xrightarrow{+p} L + II_b/L + II_a/L + I/L$). Kühlt man diese H_2O -Schicht nun ab, so erzeugt die resultierende Rekristallisation erneut Druckspannung an der fest/flüssig-Phasengrenze. Die Größe dieser Druckspannung an der Phasengrenze wird nun von der Dichte der flüssigkeitsähnlichen Phase und damit vom äußeren H_2O -Gegendruck bestimmt. Ob der Druck an der Phasengrenze ausreicht, die festen Gebiete in dichtere Phasen zu transformieren, hängt also vom eingestellten H_2O -Gegendruck und von den Energiebarrieren zwischen den einzelnen Phasen ab.

13.2 Die Experimente

Abb. 54 zeigt die Eisdoppellage der **Phase I** (Abb. 47c) nach Heizen auf 140 K. Die Spitze hat dieselbe Auflösung wie in Abb. 47c, aber die Struktur der Eisdoppellage hat sich verändert. Man findet vollständig ungeordnete Bereiche und andere Bereiche, in denen Überstrukturhexagone und molekulare Ringe zu erkennen sind. Position, Form und Größe der geordneten Bereiche ändern sich in aufeinanderfolgenden RTM-Bildern ($\Delta t = 2\text{min}$). In Abwesenheit der ungeordneten Phase treten auf Zeitskalen bis zu 20 min keine Veränderungen der Struktur der Eisschicht auf. Es liegt also nahe, die ungeordnete Phase für die Fluktuationen in der H_2O -Schicht bei 140 K verantwortlich zu machen. Mit anderen Worten, die ungeordnete Phase zeigt eine höhere Mobilität als die geordneten Phasen.

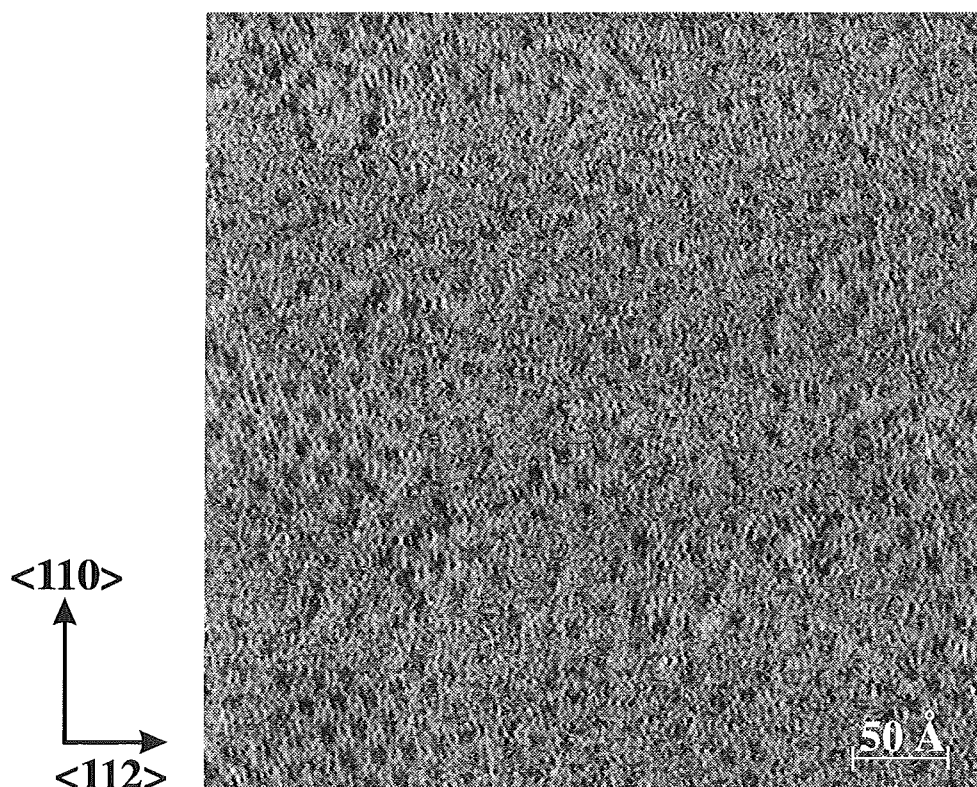
Phase I $\rightarrow$ 140K

Abb. 54: Partielles Schmelzen der Phase I: Die Phase I der Eisdoppellage wurde zunächst, wie in Abschnitt 12.1 beschrieben, präpariert und in Abb. 47c abgebildet. Dann wurde sie auf 140 K geheizt und bei dieser Temperatur mit derselben Spitze abgebildet, $T = 140$ K, $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA.

Abwesenheit langreichweitiger Ordnung und erhöhte Mobilität sind wesentliche Merkmale einer Flüssigkeit. Die ungeordnete Phase wird deshalb im folgenden flüssigkeitsähnlich oder Phase L (=liquid) genannt. In Abb. 55c ist Phase L vergrößert abgebildet. Neben der charakteristischen fehlenden Ordnung, sieht man vereinzelt schmale, kurze horizontale Streifen in Rasterrichtung. Solche Streifen sind typisch für die flüssigkeitsähnliche Phase. Ähnliche Streifen wurden bereits in RTM-Bildern der flüssigen Cs/O-Koadsorbatschicht auf Ru(0001) gefunden [121] und dort der erhöhten Mobilität der Adsorbate in der Flüssigkeit zugeschrieben.

Neben der flüssigkeitsähnlichen Phase L (c) zeigt Abb. 55 die Ausgangsphase I (a) und eine Vergrößerung der geordneten Bereiche der geheizten Schicht (b). Alle drei Bilder haben den gleichen Maßstab und die kurzen und langen Meßstrecken in Abb. a und b sind gleich lang. Die langen Meßstrecken geben Richtung und Periodizität der **Überstrukturhexagone** an. Man erkennt: Durch Heizen auf 140 K hat sich die dichtgepackte Richtung gedreht und die Periodenlänge reduziert. In Abb. 55a umfaßt

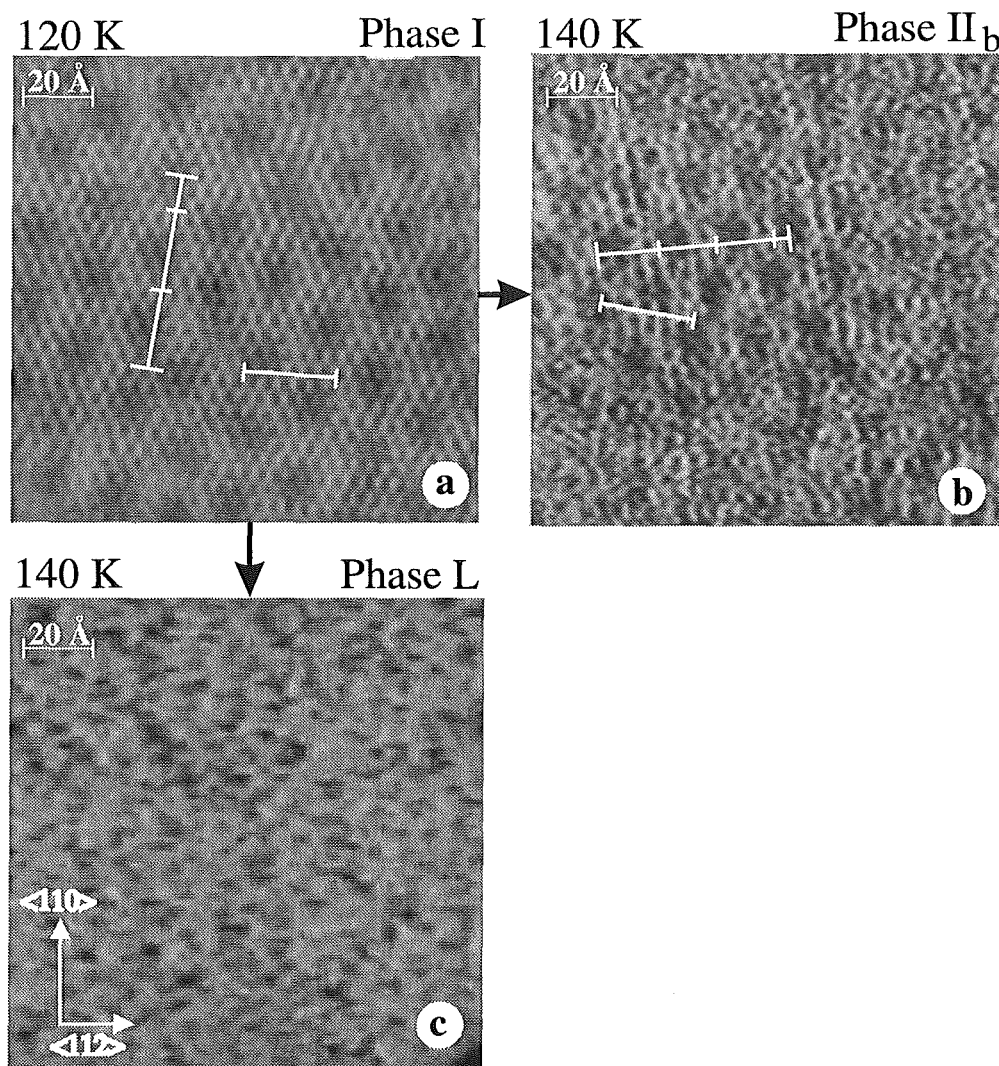


Abb. 55: Details der Phasenumwandlung: $I \xrightarrow{140K} II_b + L$: a.) Vergrößerter Ausschnitt von Abb. 47b (Phase I), $T=120$ K, b.) vergrößerter Ausschnitt eines geordneten Gebietes der Abb. 54 (Phase II_b), $T=140$ K. Lange und kurze Meßstrecken markieren die dichtgepackten Richtungen und Periodizitäten der Überstrukturhexagone und molekularen Ringe und sind in a.) und b.) gleich lang (s. Text), c.) vergrößertes Bild der flüssigkeitsähnlichen Phase L, $T=140$ K

die Meßstrecke weniger als drei Überstrukturhexagone, in Abb. 55b sind es mehr als drei. Die kürzeren Meßstrecken markieren die Periode und Richtung der **molekularen Ringe**. Im Gegensatz zur Periodenlänge der Überstrukturhexagone hat sich die Periodenlänge der molekularen Ringe vergrößert. In Abb. 55a umfaßt die kurze Meßstrecke nahezu sechs molekulare Ringe, in Abb. 55b sind es nur fünf. Die Periode der Überstrukturhexagone wird von $18 \text{ \AA}$ auf $15.5 \text{ \AA}$ reduziert, während die Periode der molekularen Ringe von $4.56 \text{ \AA}$ auf ungefähr $4.7 \text{ \AA}$ vergrößert wird. Dies heißt, daß die dichteste feste Phase I sich durch Heizen auf 140 K in die dünnste feste Phase II_b

und die flüssigkeitsähnliche Phase L umwandelt. ($I \xrightarrow{140K} L + II_b$)

Das Schmelzen der zweitchichtesten **Phase II_a** als Funktion der Temperatur ist in Abb. 56 a-e gezeigt. Bei 130 K (Abb. 56a) bedeckt Phase II_a , dicht gepackt entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung, das gesamte Bild. Bei 138 K (Abb. 56b) beginnen die ersten Überstrukturhexagone zu verschwinden. Die typischen horizontalen Linien (Einschub) zeigen an diesen Stellen den Beginn der Schmelze an. Bei 140 K (Abb. 56c) ist ein größerer Teil der zweidimensionalen Eisdoppellage geschmolzen. Flüssigkeitsähnliche Bereiche umgeben 150 Å große, geordnete Inseln. Schaut man sich die dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone in diesen Inseln an, so stellt man fest, daß ein Großteil der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Domäne der Phase II_a sich in zwei ungefähr $\langle 112 \rangle$ -orientierte Domänen umgewandelt hat, während ein kleinerer Teil die Ursprungsrichtung beibehalten hat. Die Periode der Überstrukturhexagone bleibt erhalten. Auch die Phase II_a beginnt also bei 140 K, sich in Phase II_b und Phase L umzuwandeln. Weiteres Heizen auf 144 K (Abb. 56d) verringert die Anzahl und Gesamtfläche der geordneten Inseln, d.h. der Schmelzprozeß schreitet fort, und führt zur vollständigen Umwandlung der geordneten Inseln von Phase II_a in Phase II_b . In Abb. 56e ist der gleiche Flächenausschnitt wie in Abb. 56d bei gleicher Temperatur gezeigt. Die Aufnahme wurde jedoch 5 min später gemacht. Man sieht, daß sich Form, Größe und Position der geordneten Inseln verändert hat. Ihre insgesamt eingenommene Fläche bleibt aber ungefähr gleich. Dies zeigt, daß Fluktuationen auf der Zeitskala des Experimentes stattfinden und damit, daß die beobachtete Koexistenz von fester und flüssiger Phase kein zeitabhängiges Phänomen ist. Zusammenfassend wird also auch Phase II_a durch Heizen auf über 140 K in die dünnste feste Phase II_b und die flüssige Phase L überführt ($II_a \xrightarrow{138K} L + II_a \xrightarrow{>140K} L + II_b$).

Beide Phasenübergänge, $I \rightarrow L + II_b$ und $II_a \rightarrow L + II_b$, sind ohne H_2O -Gegendruck irreversibel. Kühlen auf 120 K führt in beiden Fällen zu Phase II_b ($I/II_a \xrightarrow{140K/144K} L + II_b \xrightarrow{120K} II_b$). Da Phase II_b weniger dicht als die Ausgangsphasen I und II_a ist, müssen während der Phasentransformationen H_2O -Moleküle desorbiert sein. Wahrscheinlich ist, daß die sich während des Kühlens aufbauende Druckspannung an der fest/flüssig-Phasengrenze die Ursache dieser Desorption ist (s. Punkt 2a.) des Modells).

Auch die wenigst dichte Phase, **Phase II_b** , schmilzt. Abb. 56f zeigt Ausgangsphase II_b nach Heizen auf 145 K. Die H_2O -Schicht besteht aus ungeordneten, flüssigkeitsähnlichen Gebieten und strukturierten Inseln der Phase II_b . Der Phasenübergang, $II_b \rightarrow$

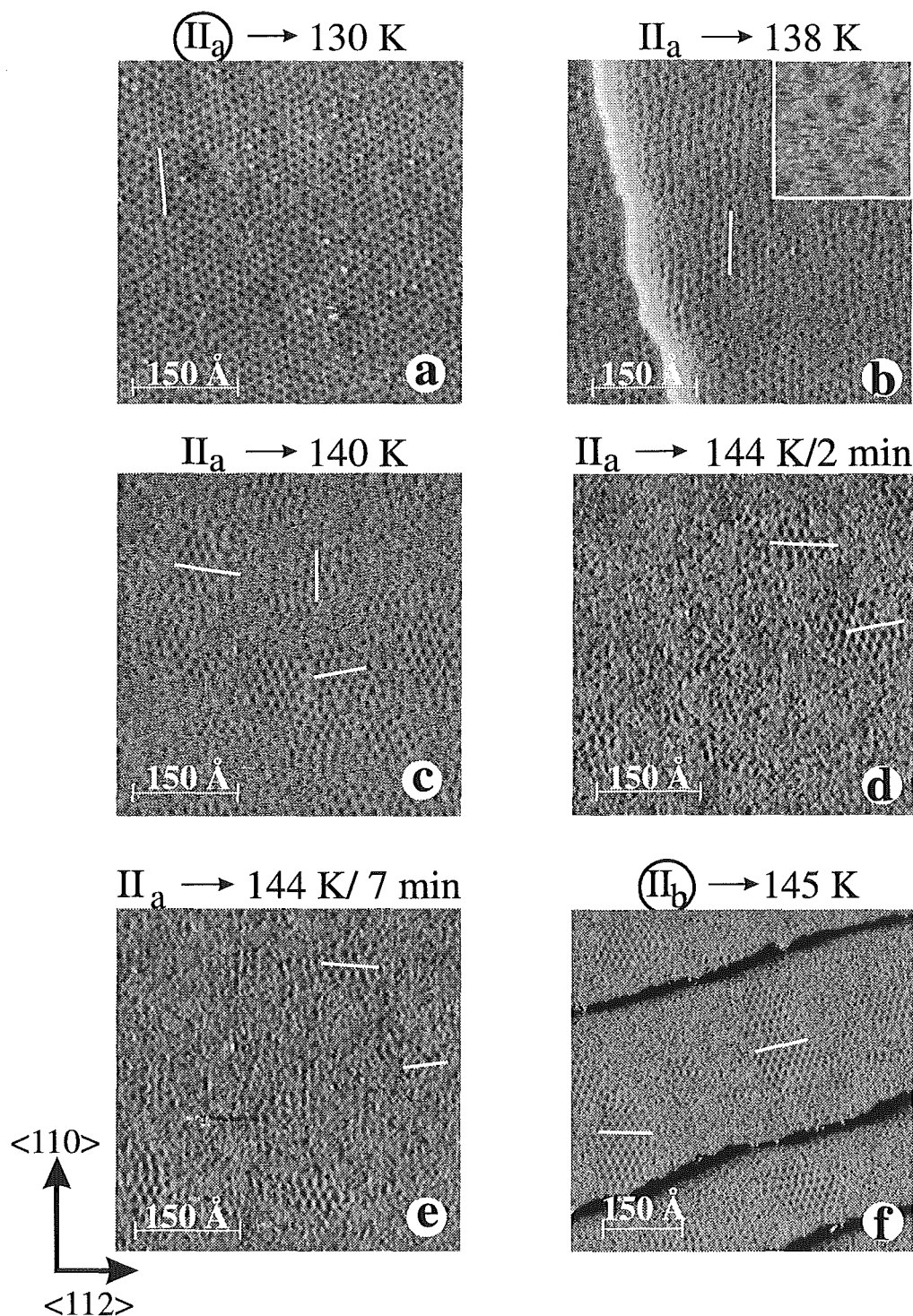


Abb. 56: a.)-e.) Schmelzverhalten der Phase II_a , $U=-1 \text{ V}$, $I=0.2 \text{ nA}$, a.) $T = 130 \text{ K}$ (II_a), b.) $T = 138 \text{ K}$ ($\text{II}_a + L$), c.) $T = 140 \text{ K}$ ($\text{II}_a + \text{II}_b + L$), d.) $T = 144 \text{ K}$ ($\text{II}_b + L$), e.) $T = 144 \text{ K}$ ($\text{II}_b + L$), selber Bildausschnitt wie d.), aber 5 min später, Einschub in b.) $60 \text{ Å} \times 60 \text{ Å}$, f.) Schmelzverhalten der Phase II_b , $T = 145 \text{ K}$ ($\text{II}_b + L$), $U=-1 \text{ V}$, $I=0.2 \text{ nA}$; durchgezogene Linien markieren die dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone.

$L + II_b$, ist auch ohne H_2O -Gegendruck reversibel, so lange keine Leerstelleninselbildung in der H_2O -Schicht auftritt ($II_b \xrightarrow{146K} L + II_b \xrightarrow{120K} II_b$). Der Schmelzanteil von II_b hängt im Temperaturbereich 140 K -146 K nur von der Temperatur und nicht von der Vorgeschichte der Eisdoppellage ab. Gesamtdichte der H_2O -Schicht und Temperatur bestimmen das Mischungsverhältnis fest/flüssig.

Man sollte bemerken, daß die Schmelztemperatur der zweidimensionalen Eisdoppellage auf Pt(111) (140 K) deutlich kleiner ist als die Oberflächenschmelztemperatur von $I_h(0001)$ -Eis (>250 K) [87]. Vermutlich hängt dies mit der geringen lateralen Korugation des H_2O /Pt(111)-Adsorptionspotentials zusammen [118].

13.3 Die Dichteanomalie

Bei den beobachteten Schmelzprozessen ist die Dichte der drei festen Ausgangsphasen verschieden. Man erwartet intuitiv bei Überführung in eine dichtere, flüssige Phase temperaturabhängig unterschiedliche Schmelzanteile. Der Vergleich von Abb. 56e und Abb. 56f zeigt tatsächlich: Phase II_a schmilzt stärker als Phase II_b . Der Vergleich von Abb. 54 und Abb. 56c zeigt: Phase I schmilzt stärker als Phase II_a . Der Schmelzanteil ist für die verschiedenen Ausgangsphasen und verschiedene Temperaturen in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Ausgangs- phase	Dichte [10^{14} Mol./ cm^2]	Flüssigkeitsanteil bei	
		140 K	145 K
I	11	70 %	-
II_a	10-11	40 %	80 %
II_b	10	10-20 %	50-60 %

Tabelle 9: Schmelzanteil und H_2O -Dichte der drei festen Phasen

Man erkennt: Je höher die Dichte der Ausgangsphase, desto höher ist der Schmelzanteil. Diese Feststellung und die Tatsache, daß die dichteren festen Phasen in die dünnste feste Phase und die flüssigkeitsähnliche Phase überführt werden, sind Belege für die entscheidende Annahme des Modells aus Abschnitt 13.1:

Die flüssigkeitsähnliche Phase ist in ihrer Gleichgewichtsdichte dichter als die drei festen Phasen.

Die beiden experimentellen Beobachtungen können mit dieser Annahme erklärt werden:

1. Ist die Flüssigkeit dichter als die festen Phasen, können diese ohne Materialzufuhr nur in verdünnte Flüssigkeiten umgewandelt werden. Die dichteren festen Phasen, die sowieso schon dichtere Flüssigkeit erzeugen, können zusätzlich noch Material in die Flüssigkeit überführen, indem sie sich in die dünnste feste Phase umwandeln. Da sich ein Gleichgewicht zwischen fester Phase II_b und flüssiger Phase L gleicher freier Energie einstellt (nicht zu verwechseln mit der Gleichgewichtsenergie einer isolierten Phase), ist das Mischungsverhältnis der beiden Phasen bei gegebener Temperatur nur noch eine Frage der Ausgangsdichte. Je höher die Ausgangsdichte ist, desto größer ist der Schmelzanteil. Man erkennt nun auch, warum die Ausgangsphase I bei 145 K einen höheren effektiven Dampfdruck haben kann als die Ausgangsphase II_b (Abschnitt 12.3). Sie erzeugt bei 145 K mehr und dichtere Flüssigkeit. Beides erhöht den effektiven Dampfdruck der H_2O -Schicht. Der notwendige hohe Gegendruck beim Phasenübergang $I \rightarrow II_a$ (Abb. 51) ist also kein Widerspruch zur geschlossenen Dichterelation $\rho_I > \rho_{II_a}$.
2. Das Bestreben der durch Schmelzen erzeugten verdünnten Flüssigkeit, sich zu verdichten, ist eine treibende Kraft für die fest/fest Phasenumwandlungen. Induziert dieses Bestreben zur Verdichtung der Flüssigkeit eine ausreichende Zugspannung an der Phasengrenze fest/flüssig, so werden die dichteren festen Phasen I/II_a in die dünnste feste Phase II_b umgewandelt.

Wie unter 1. dargestellt, ist die Gesamtdichte der H_2O -Schicht entscheidend für das Mischungsverhältnis fest/flüssig bei hohen Temperaturen. Es ist klar, daß die Dichte sich durch H_2O -Gegendruck in gewissen Grenzen einstellen lassen muß. Andernfalls könnte eine solche Behandlung nicht zur Umwandlung der dünnsten festen Phase in dichtere feste Phasen führen. Man sollte also annehmen, daß ein ausreichender H_2O -Gegendruck bei ausreichenden Temperaturen zu vollständigem Schmelzen der Eisdoppelage führt. Mit der benutzten W-Spitze erwies es sich als schwierig, Phasenübergänge bei H_2O -Gegendruck mit dem RTM abzubilden. Vermutlich sind Wechselwirkungen der W-Spitze mit den H_2O -Molekülen in der Gasphase die Ursache. Infolge dieser Schwierigkeiten konnte der Schmelzgrad bei H_2O -Gegendruck nicht bestimmt werden. Insbesondere konnte vollständiges Schmelzen nicht eindeutig identifiziert werden. Ein

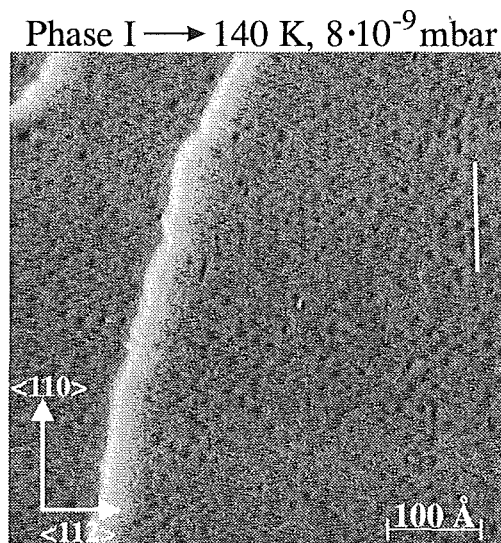


Abb. 57: Phasenumwandlung bei H_2O -Gegendruck: Phase I wurde unter einem Gegendruck von $8 \cdot 10^{-9}$ mbar auf 140 K geheizt und nach 20 min abgebildet, $T = 140$ K, $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA, ($I \rightarrow II_a + L$); die durchgezogene Linie markiert die dichtgepackte Richtung der Überstrukturhexagone.

RTM-Bild, aufgenommen unter H_2O -Gegendruckbedingungen, soll aber trotzdem gezeigt werden (Abb. 57).

Ausgangsphase des gezeigten Experimentes ist Phase I und man erkennt, daß diese bei 140 K unter einem H_2O -Gegendruck von $p = 8 \cdot 10^{-9}$ mbar zu einem großen Teil geschmolzen ist. Die verbleibenden festen Inseln gehören zu Phase II_a ($I \rightarrow L + II_a$). Dieselben Bedingungen ohne H_2O -Gegendruck führten zu einer Mischung $L + II_b$, d.h. wahrscheinlich zu einem weniger dichten Gemisch. Die Dichte der H_2O -Schicht wurde in dem in Abb. 57 gezeigten Experiment also wahrscheinlich tatsächlich erhöht.

Die bisher durchgeführten Experimente unter H_2O -Gegendruckbedingungen stehen nicht im Widerspruch zu dem in Abschnitt 13.1 vorgestellten Modell. Weitere Experimente dieser Art sind aber wünschenswert, um die Gleichgewichtsbedingungen der verschiedenen Phasen auszuloten.

Zusammenfassend: Die zweidimensionale Eisdoppellage schmilzt partiell ab ca. 140 K. Der Schmelzanteil hängt von der Temperatur und der Dichte der Ausgangsphase ab. Ohne H_2O -Gegendruck wird der verbleibende feste Anteil stets in die dünnste Phase II_b umgewandelt. Dies ändert sich mit H_2O -Gegendruck, was die verschiedenen fest/fest-Phasenübergänge ermöglicht. Alle bisherigen Ergebnisse können konsistent erklärt werden, wenn man annimmt, daß die flüssigkeitsähnliche Phase dichter als die festen Phasen ist.

14 Zusammenfassung zu Struktur und Schmelzverhalten der ersten Eisdoppellage

Die wesentlichen Ergebnisse der letzten beiden Kapitel sind hier noch einmal stichpunktartig zusammengefaßt:

1. Im Temperaturfenster von 135 K bis 150 K können drei verschiedene feste Phasen der Eisdoppellage präpariert werden.
2. Die drei festen Phasen haben unterschiedliche Dichten: $\rho_I > \rho_{II_a} > \rho_{II_b}$.
3. Die dichteste Phase entspricht der idealen I_h -(0001)-Eisoberfläche. Die anderen beiden Phasen sind vermutlich Mischstrukturen aus einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -Überstruktur und Versetzungen.
4. Die drei festen Phasen können durch Heizen und H_2O -Gegendruckbehandlung ineinander überführt werden.
5. Alle fest-fest-Phasenumwandlungen finden in Koexistenz mit einer vierten flüssigkeitsähnlichen Phase L statt. Ab $T=138$ K schmilzt die H_2O -Schicht partiell.
6. Partielles Schmelzen wurde zwischen 138 K und 148 K beobachtet. Vollständiges Schmelzen konnte jedoch nicht abgebildet werden.
7. Alle Phasenübergänge können konsistent beschrieben werden, wenn man annimmt, daß die flüssigkeitsähnliche Phase dichter als die drei festen Phasen ist (Dichteanomalie in zwei Dimensionen).

15 Eisnukleation in der zweiten Lage

Wie in Abschnitt 12 dargestellt, gibt es im gewählten Druckbereich oberhalb von 135 K keine Nukleation in der zweiten Lage. Bei 135 K und einem H_2O -Druck von $p = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar setzt diese Nukleation ein. Abb. 58a zeigt die Pt(111)-Oberfläche nach H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.4 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 135 K. In einigen Gebieten (z.B. Kreis a) ist die Überstruktur der Phase I noch unbedeckt, während in anderen Gebieten (z.B. Kreis b) bereits Cluster in der zweiten Lage zu erkennen sind. Interessanterweise bilden die Cluster der zweiten Lage ein regelmäßiges Muster. Im Einschub erkennt man, daß sie jede zweite Ecke der Überstrukturhexagone der darunterliegenden Phase I dekorieren. In Abb. 58d ist für Phase I noch einmal die Bindungsgeometrie der H_2O -Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Man erkennt, daß die Cluster in der zweiten Lage die Stellen der Eisdoppellage dekorieren, an denen die H_2O -Moleküle der ersten Doppellage die fcc-Muldenplätze der Pt(111)-Oberfläche einnehmen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß dieser spezielle Adsorptionsplatz in der ersten Doppellage die Nukleation in der zweiten Lage begünstigt.

Die Abbildungen 58b und c zeigen die Oberfläche nach H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.4 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 140 K und zusätzlicher H_2O -Begasung mit einer Dosis von $3 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 6 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 120 K. Im Prinzip würde man erwarten, daß der erste Adsorptionsschritt die Eisdoppellage in der Phase II_b erzeugt und der zweite Adsorptionsschritt zu Nukleation in der zweiten Lage führt. Tatsächlich zeigt die erste Eisdoppellage jedoch Koexistenz der Phasen II_a und II_b , wie in mehreren Bildern überprüft wurde. Wahrscheinlich ist eine zusätzliche H_2O -Adsorption in der ersten Lage im Anschluß an die Begasung bei 140 K die Ursache. Die Koexistenz der zwei Phasen, II_a und II_b , erlaubt zu zeigen, daß auch sie durch ein regelmäßiges Muster von Clustern in der zweiten Lage bedeckt werden. Wie in Abb. 58c deutlich zu erkennen, wird auch in diesem Fall jede zweite Ecke der Überstrukturhexagone durch einen Cluster dekoriert.

Die Struktur der dekorierenden Cluster konnte für Phase II_b abgebildet werden. Sie besteht, wie in Abb. 58c gezeigt, aus fünf kugelförmigen Objekten, die in einer Art Andreaskreuz angeordnet sind. Die Balkenlänge des Kreuzes beträgt 7.5 ± 0.3 Å, der Öffnungswinkel beträgt $80 \pm 5^\circ$. Es ist nahezu unmöglich, daß eine solche Form einen molekularen Eisring darstellt. Ein geometrisches Modell dieser Struktur existiert jedoch bisher nicht.

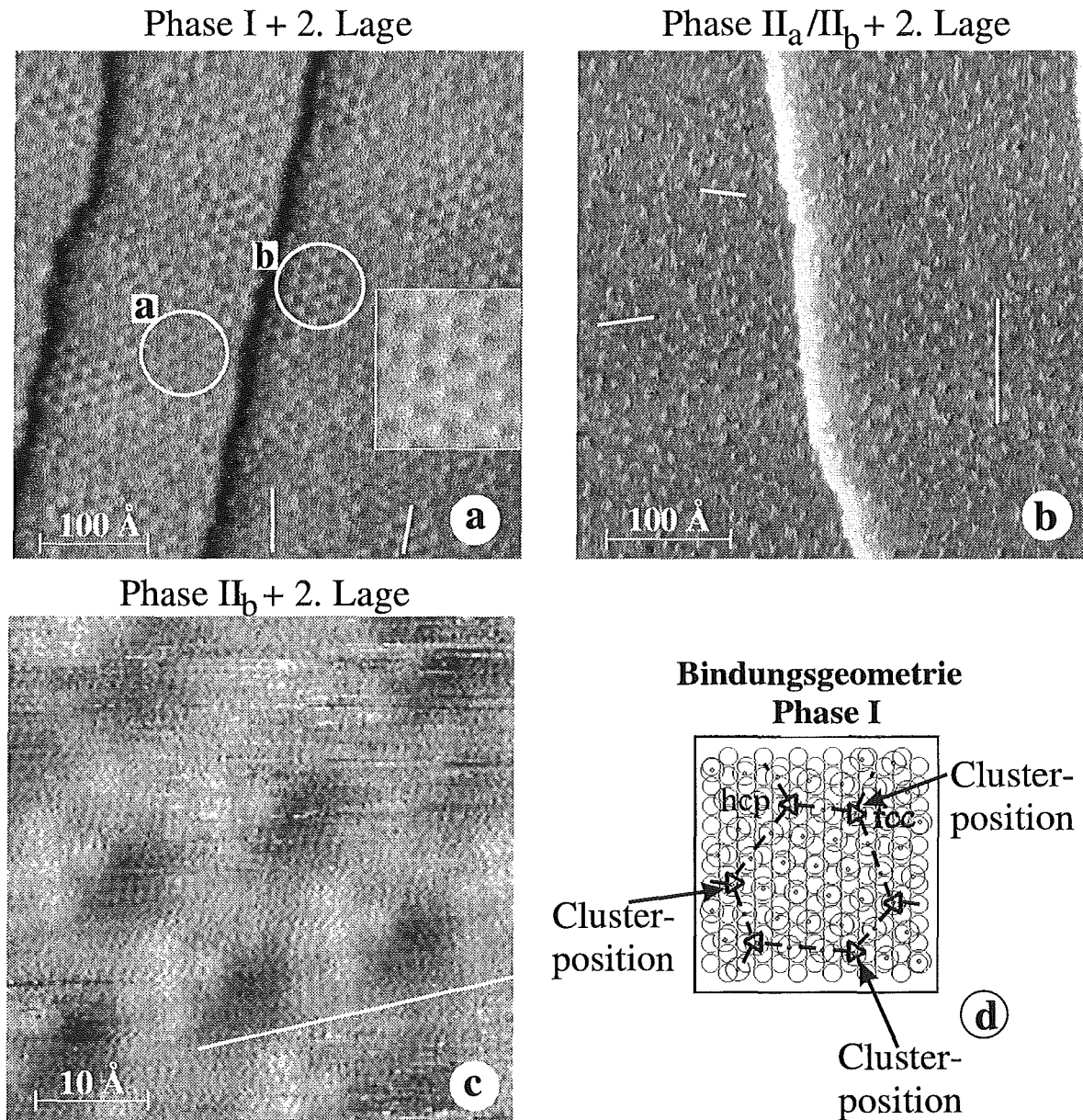


Abb. 58: Nukleation der zweiten Eislage auf der ersten Eisdoppellage: a.) H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.4 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 135 K, $T = 120$ K, $U=0.8$ V, $I=0.2$ nA; Kreise markieren Gebiete (a) ohne und (b) mit Nukleation in der zweiten Lage; Einschub: $68 \text{ Å} \times 78 \text{ Å}$, b.) H_2O -Begasung mit einer Dosis von $2.4 \cdot 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 140 K und zusätzliche H_2O -Begasung mit einer Dosis von $3 \cdot 10^{14}$ Molekülen/ cm^2 ($p = 6 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 120 K, $T = 120$ K, $U=0.5$ V, $I=0.2$ nA; die komplette erste Lage, bestehend aus Phase II_a und II_b , ist mit Clustern der zweiten Lage bedeckt, c.) selbe Präparation wie in b.) (Domäne der Phase II_b), $T = 120$ K, $U=0.5$ V, $I=0.2$ nA; Linien in a.) und b.) markieren die dichtgepackten Richtungen der Überstrukturhexagone, d.) Schema der Adsorptionsgeometrie der O-Atome in Phase I, kleinere Kreise: Pt-Atome, größere Kreise mit Punkt: O-Atome, gestrichelte Linien: Ränder des Überstrukturhexagons, Dreiecke: fcc- und hcp-Adsorptionsplätze

Man sollte bemerken, daß aufgrund der heterogenen Nukleation in der zweiten Lage, die Clusterdichte der zweiten Lage ($\simeq 10^{-3}/\text{\AA}^2$) ca. drei Größenordnungen größer ist als die Inseldichte während der Nukleation der ersten Doppellage ($\simeq 10^{-6}/\text{\AA}^2$ bei 140 K, s. Abb. 43).

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, daß die Nukleation in der zweiten Lage heterogen ist und wahrscheinlich durch eine spezielle Bindungsgeometrie der darunterliegenden Eisdoppellage verursacht wird.

16 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe des temperaturvariablen Rastertunnelmikroskops zwei Themenkreise untersucht: Der Beschußschaden einzelner Ioneneinschüsse und die Adsorption und Struktur der Eisdoppellage auf Pt(111).

Im ersten Teil wurde der **Beschußschaden**, insbesondere die Adatomerzeugung, einzelner Ionen bei Temperaturen unterhalb der Einsatztemperatur ausheilender Diffusionsprozesse analysiert. Dies erlaubt den direkten Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen. Zunächst wurde die bei $T=22$ K einsetzende **Zwischengitteratomdiffusion** durch das Auftauchen der Zwischengitteratome an der Oberfläche nachgewiesen. Mit einem einfachen Modell konnte die Diffusionsenergie der Zwischengitteratome zu $E_D = 50 \pm 5$ meV abgeschätzt werden.

Dann wurde die Analyse der **Adatomerzeugung** einzelner Ioneneinschüsse durchgeführt. Um die Voraussagen der Molekulardynamik zu überprüfen, wurde ein Energiebereich gewählt, in dem der "Thermal Spike" eine wesentliche Rolle für die Adatomerzeugung spielt. Konkret wurden $^4\text{He}^+$ -, $^{20}\text{Ne}^+$ -, $^{40}\text{Ar}^+$ -, $^{84}\text{Kr}^+$ - und $^{131}\text{Xe}^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow \text{Pt}(111)$ -Einzeleinschüsse untersucht. Es zeigte sich, daß die leichteren Ionen (He^+ , Ne^+) einzelne Adatome erzeugen, während die schwereren Ionen (Ar^+ , Kr^+ , Xe^+) unmittelbar Adatomcluster erzeugen. Mit zunehmender Ionenmasse, d.h. größerer Energiedichte der Einschüsse, werden weniger und größere Adatomcluster erzeugt. Durch Analyse der RTM-Bilder konnten die Anzahlverteilungen der Adatome/Einschuß sowie die Radialverteilungen der Adatome bestimmt werden. Während Ne^+ -Einschüsse eine Anzahlverteilung ähnlich der Poissonverteilung ergeben, zeigen Ar^+ -, Kr^+ - und Xe^+ -Einschüsse deutlich breitere Anzahlverteilungen.

Sowohl der Übergang von der Erzeugung einzelner Adatome zur unmittelbaren Clustererzeugung als auch die Verbreiterung der Anzahlverteilung treten beim Übergang von Ne^+ - zu Ar^+ -Einschüssen auf. Es liegt deshalb nahe, beide Übergänge zu korrelieren und mit dem Übergang von der Adatomerzeugung durch die lineare Kaskade zur Adatomerzeugung durch den "Thermal Spike" zu identifizieren. **Molekulardynamische Rechnungen** [56] zeigen tatsächlich, daß die beiden Unterschiede diesen Übergang, von der Adatomerzeugung durch unabhängige Stöße (lineare Kaskade) zur Adatomerzeugung durch **kollektive Prozesse** ("Thermal Spike"), markieren. Der direkte Vergleich der molekulardynamischen Simulationen mit experimentellen Daten zeigt qualitativ und zum Teil auch quantitativ gute Übereinstimmung. Allerdings

finden die Simulationen zu große Adatomausbeuten. Dies deutet darauf hin, daß der Einfluß des "Thermal Spike" durch die Simulation überschätzt wird. Eine mögliche Ursache ist die Vernachlässigung der Elektron-Phonon-Kopplung und der dadurch unterschätzte Energieabtransport durch Elektronen.

Durch Erniedrigung der Schmelztemperatur des Targets (**Au(111)**) und Erhöhung der Ionenenergie (Xe^{n+} (5/10/15 keV)) wurde das lokale Schmelzvolumen der einzelnen Ioneneinschüsse vergrößert. Es zeigte sich, daß die Adatomausbeute entsprechend dem abgeschätzten Schmelzvolumen ansteigt. Die Anzahlverteilungen sind auch hier deutlich breiter als Poissonverteilungen und es werden, wahrscheinlich unmittelbar, zum Teil zwei Lagen hohe Adatomcluster erzeugt.

Für Pt(111) konnte die **lokale Temperaturerhöhung**, die während der "Thermal Spike"-Phase auftritt, mit Hilfe der H_2O -Desorption nachgewiesen werden. Aufgrund der kurzzeitigen lokalen Temperaturerhöhung werden H_2O -Moleküle von der Pt-Oberfläche verdampft und in der adsorbierten Eisschicht entsteht ein Loch. Es wurde festgestellt, daß nicht nur Kr^+ (4.5 keV)-Einschüsse sondern auch Ne^+ (4.5 keV)-Einschüsse eine lokale Temperaturerhöhung zur Folge haben, die zur Desorption des H_2O ausreicht. Diese hat im Ne-Fall neben der H_2O -Desorption eine **ionenbeschußinduzierte Pt-Adatommobilität** zur Folge, die bei höheren Ionendosen als athermische Inselbildung nachgewiesen werden kann.

Eine Erhöhung der Energiedichte, entsprechend Xe^+ (6.5 keV) $\rightarrow$ Pt(111), führt schließlich zur **Bildung von Volumenleerstellenclustern**. Bei Xe^+ (6.5 keV) liegen ca. 25 % der Leerstellen in solchen Clustern vor. Die bereits aus früheren Messungen bekannte Ausheiltemperatur solcher Leerstellencluster von ca. 850 K konnte bestätigt werden.

In zwei **Exkursen** zum Ionenbeschuß wurde gezeigt:

1. Im Submonolagenbereich hängt die **Zerstäubungsausbeute** von Ne^+ (4.5 keV) $\rightarrow$ Pt(111)-Einschüssen nicht merklich von der Oberflächenmorphologie ab.
2. Durch Ionenbeschuß kann die **Rekonstruktion** der Au(111)-Oberfläche modifiziert werden. Ursache ist die Einführung zusätzlicher Stufenkanten in die Oberfläche. Diese ändern die energetischen Randbedingungen der Oberfläche und reduzieren in der Folge sukzessive die für die glatte Oberfläche charakteristische, hohe Oberflächenversetzungsdichte.

Thema des zweiten Teils der Arbeit war die zweidimensionale **Eisdoppellage** auf Pt(111).

Als erstes wurde der RTM-Abbildungsmechanismus geklärt. H_2O erscheint auf der Pt(111)-Fläche als Erhöhung. Durch Vergleich mit "first principle"-Rechnungen konnte dies für den Fall negativer Tunnelspannung auf eine Kopplung unbesetzter O-3s-Orbitale mit besetzten Pt-5d-Orbitalen zurückgeführt werden. Die daraus resultierende endliche Zustandsdichte an der Fermikante ist teilweise im H_2O -Molekül lokalisiert. Sie erklärt die positive Abbildungshöhe der Eisdoppellage und hat eine metallische Leitfähigkeit der H_2O -Schicht an der H_2O /Pt(111)-Grenzfläche zur Folge.

Das Nukleations- und Desorptionsverhalten der zweidimensionalen Eisdoppellage wurde im Detail untersucht. Das wichtigste Ergebnis ist, daß die H_2O -Moleküle präferentiell in eindimensionalen H_2O -Ketten an der oberen Stufenkante adsorbieren. Dort sind sie thermisch am stabilsten gebunden. Die beiden verschiedenen dichtgepackten Stufenkanten sind unterschiedlich stark mit H_2O -Molekülen belegt. Beide Effekte, präferentielle Adsorption an der oberen Stufenkante und unterschiedliche Belegung der beiden Typen von Stufenkanten, belegen, daß H_2O -Moleküle präferentiell an Plätzen reduzierter Ladungsdichte im Metall adsorbieren. Speziell die an den Stufenkanten erhöhte Dichte unbesetzter d-Zustände führt zu einer stärkeren Bindung zwischen H_2O -Molekül und Substrat an den Stufenkanten. Die stärker belegte Stufenkante hat das größere Dipolmoment und damit die noch größere Dichte unbesetzter d-Zustände.

Durch H_2O -Begasung im Temperaturbereich von 135 K bis 150 K konnte ausschließlich die zweidimensionale Eisdoppellage präpariert werden. Multilagennukleation findet erst bei Temperaturen unterhalb von 135 K statt. Abhängig von den Präparationsbedingungen wurden drei verschiedene Phasen der Eisdoppellage gefunden. Die dichteste Phase entspricht der höher kommensurablen idealen I_h -Eisdoppellage, während die beiden anderen Phasen vermeintlich regelmäßig angeordnete Mischstrukturen aus $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -Überstruktureinheitenzellen und Versetzungen sind.

Alle drei Phasen können durch Heizen und/oder H_2O -Gegendruck ineinander überführt werden. Die Phasenübergänge sind jedoch nur in Koexistenz mit einer vierten flüssigkeitsähnlichen Phase möglich. Aus der Analyse der Phasentransformationen wurde geschlossen, daß diese flüssigkeitsähnliche Phase dichter als die drei festen Phasen ist. Die Dichteanomalie des Wassers in drei Dimensionen ist also auch in zwei Dimensionen vorhanden. Sie erweist sich als Schlüssel zum Verständnis der verschiedenen Phasenübergänge.

Unterhalb von 135 K nukleieren H_2O -Moleküle auch in der zweiten Lage. Diese Nukleation ist heterogen und findet ausschließlich an den Verknüpfungspunkten der Überstrukturhexagone der darunterliegenden Eisdoppellage statt.

Ein wichtiges, implizites Ergebnis des zweiten Teils der Arbeit ist, daß das RTM sich als Instrument zur Untersuchung der H_2O /Metall-Grenzfläche unter UHV-Bedingungen eignet. Die präferentielle Adsorption von Eismolekülen an den oberen Stufenkanten, sowie die verschiedenen Phasen der zweidimensionalen Eisdoppellage auf Pt(111) und ihr Schmelzverhalten konnten erst mit Hilfe des RTM beobachtet und ihre Ursachen teilweise aufgeklärt werden. In Bezug auf den elektrochemischen Modellcharakter der UHV-Untersuchungen der Eisdoppellage könnte das temperaturvariable UHV-RTM eine sinnvolle Ergänzung zum in-situ elektrochemischen RTM sein.

17 Danksagung

Bei Prof. George Comsa bedanke ich mich, daß er mir die Promotion am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik ermöglicht hat. Sein stetes Interesse an den Experimenten, seine Diskussionsbereitschaft, sein gelegentliches Drängen, aber auch sein weitgehender Vertrauensvorschuß bezüglich Auswahl und Durchführung der Experimente haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Die mir von ihm ermöglichten Konferenzbesuche in Ascona und auf Ameland haben zusätzlich zu meiner persönlichen Motivation beigetragen.

Bei meinem direkten Betreuer, Thomas Michely, bedanke ich mich für viele wertvolle Tips und Anregungen in Bezug auf die Auswahl und Durchführung der Experimente, insbesondere aber für die stets scharfsinnigen Kommentare zu technischen Problemen, Analysen von Meßergebnissen und Einordnungen derselben in den wissenschaftlichen Kontext. Zumeist haben sich seine Kommentare im nachhinein als richtig erwiesen. Als besonders positiv habe ich den von ihm gepflegten kollegialen und zugleich objektiven Führungsstil empfunden, der ein produktives und angenehmes Arbeitsklima in der Gruppe entstehen ließ.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Michael Bott, Marinus Breeman, Stefanie Esch, Michael Hohage, Matthias Kalff und Marcel Rost, bedanke ich mich für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, sowie die ausgesprochen angenehme Arbeitsatmosphäre in der Gruppe. Hervorheben möchte ich Michael Bott, der durch den Aufbau der TTRTM-Apparatur diese Arbeit erst ermöglicht hat, und Michael Hohage, der durch seine durchgängige Bereitschaft, auch langwierige Diskussionen mitzugehen und vorläufige, teilweise undurchdachte, Aussagen kritisch zu hinterfragen, entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Sebastien Gauthier danke ich für die Einladung zu einem zweimonatigen Forschungsaufenthalt nach Paris und den Mitgliedern der dortigen Arbeitsgruppe, insbesondere Frank Bouquet, Jean-Louis Lecoeur, Pierre Mallet, Dimitri Roditchev und Farad Poumir für die ausgesprochen freundliche Aufnahme, sowie Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

May Ghaly and Bob Averbach danke ich für die Durchführung der molekulardynamischen Simulationen und die Erlaubnis, unveröffentlichte Daten in meiner Dissertation zu verwenden.

Stellvertretend für viele andere, die in Diskussionen, durch Interesse, durch Hilfestellungen oder durch Hinweise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanke ich mich bei Peter Zeppenfeld, Jorge Müller und Rudolf David, deren Rat ich in besonderem Maße in Anspruch genommen habe.

Herrn Strobl und der mechanischen Werkstatt gilt mein Dank für die immer schnelle und zuverlässige Umsetzung kleinerer Aufträge, sowie für die Hilfsbereitschaft bei der Lösung technischer Probleme. Herrn Teske danke ich für die Unterstützung in Fragen zur Tunnelelektronik. Herrn Rausch und der elektronischen Werkstatt danke ich für die Durchführung kleinerer Reparaturen.

Udo Linke sei für die exzellenten Kristalloberflächen, sowie sein Wissen zu chemischen und materialspezifischen Problemen gedankt.

Positiv empfunden habe ich die durch gemeinsame Unternehmungen entstandene freundschaftliche Atmosphäre unter den Doktoranden und Diplomanden: Auch dafür ein Dankeschön.

Bei dem Betreuer meiner Diplomarbeit, Prof. Karl Jacobi, möchte ich mich nachträglich für die Unterstützung bei der Bewerbung am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik, sowie die Unterstützung zweier Anträge während der Promotion bedanken.

Für die Ermöglichung von Studium und Promotion, nicht zuletzt durch finanzielle Unterstützung, gilt mein Dank meinen Eltern, Dieter und Mechthild Morgenstern.

Mein abschließender Dank gilt der "Studienstiftung des deutschen Volkes", die mich im letzten Jahr dieser Arbeit finanziell unterstützt hat, einen Auslandsaufenthalt sowie einen Konferenzbesuch in Übersee unbürokratisch gefördert hat und mir zwei sehr angenehme und lehrreiche Wochen im Rahmen einer deutsch/tschechischen Akademie ermöglicht hat.

Literatur

- [1] S. Esch, M. Breeman, M. Morgenstern, Th. Michely und G. Comsa, Surf. Sci., im Druck; S. Esch, M. Bott, Th. Michely und G. Comsa, Appl. Phys. Lett., **67**, (1995), 3209.
- [2] M. Kalff, M. Breeman, M. Morgenstern, Th. Michely und G. Comsa, eingereicht bei Appl. Phys. Lett..
- [3] P. Bellon, S. Jay Chey, J.E. van Nostrand, M. Ghaly, D.G. Cahill und R.S. Averback, Surf. Sci., **339**, (1995), 135.
- [4] J. Koryta, J. Dvorak und L. Kavan, "Principles of Electrochemistry", 2. Ausgabe, Wiley, Chichester, 1993, S.307ff.
- [5] D.M. Kolb, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **98**, (1994), 1421.
- [6] D.M. Kolb, in "Structure of Electrified Interfaces", Hrsg: J. Lipkowski und P.N. Ross, VCH, New York 1993; X. Gao, G.J. Edens, A. Hamelin und M.J. Weaver, Surf. Sci., **296**, (1993), 333.
- [7] A.M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming und R. Vogel, Surf. Sci. Lett., **324**, (1995), L343.
- [8] L.J. Wan, S.L. Yau und K. Itaya, J. Phys. Chem., **99**, (1995), 9507; G.J. Edens, X. Gao und M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem., **375**, (1994), 357.
- [9] s. z.B. N. Batina, T. Will und D.M. Kolb, Faraday Disc., **94**, (1992), 93; T. Will, M. Dieterle und D.M. Kolb, "Nanoscale Probes of the Solid-Liquid Interface", Hrsg: A.A. Gewirth und H. Siegenthaler, NATO-ASI, Kluwer, Dordrecht, 1990.
- [10] s. z.B. T. Yamada, N. Batina und K. Itaya, Surf. Sci., **335**, (1995), 204.
- [11] s. z.B. A. Krasnopoler und E.M. Stuve, J. Vac. Sci. Tec. A, **13**, (1995), 1681.
- [12] P.A. Thiel und T.E. Madey, Surf. Sci. Rep., **7**, (1987), 211.
- [13] P. Sigmund in, "Sputtering by Particle Bombardment I", hrsg. von R. Behrisch, Springer 1981, S.1 ff. und dort zitierte Arbeiten.
- [14] M. Bott, Th. Michely und G. Comsa, Rev. Sc. Instr., **66**, (1995), 4135.

- [15] J.P. Gassiot, Philos. Trans. Roy. Soc. London, **148**, (1858), 1; Proc. Roy. Soc. London, **9**, (1858), 146.
- [16] M. Faraday, 1850, Lecture before the Royal institution, berichtet in "The Athenaeum", Nr. 1181, S.640; Faraday's Diary, Bell & Sons, London, 1933, S.79.
- [17] W.R. Grove, Philos. Mag., **5**, (1853), 302.
- [18] H.H. Anderson und L. Bay in "Sputtering by Particle Bombardment I", hrsg. von R.Behrisch, Springer 1981, S.200.
- [19] TRIM 94, W.Eckstein, "Computer Simulation of Ion-Solid-Interactions", Springer Verlag, Berlin, 1991.
- [20] H.H. Anderson und L.Bay in "Sputtering by Particle Bombardment I", hrsg. von R.Behrisch, Springer 1981, S.188 und dort zitierte Arbeiten.
- [21] H.E. Roosendaal in "Sputtering by Particle Bombardment I", hrsg. von R.Behrisch, Springer 1981, S.224 und dort zitierte Arbeiten.
- [22] G. Betz und W. Husinsky, Nucl. Instr. Meth. B, **102**, (1995), 281.
- [23] M. Ghaly, R.S. Averbach, T. Diaz de la Rubia, Nucl. Instr. Meth. B, **102**, (1995), 51.
- [24] D.J. Bacon und T. Diaz de la Rubia, J. Nucl. Mat., **216**, (1994), 275.
- [25] P. Jung, R.L. Chaplin, H.J. Fenzl, K. Reichelt und P. Wombacher, Phys. Rev. B, **8**, (1973), 553.
- [26] C.E. Klabunde und R.R. Coltman Jr., J. Nucl. Mat., **108-109**, (1982), 183.
- [27] P. Jung, J. Nucl. Mat., **117**, (1983), 70; P. Jung in Landolt-Börnstein, New Series III/23, Springer, Berlin, 1991, S. 1ff.
- [28] W. Jäger und K.L. Merkle, Phil. Mag. A, **57**, (1988), 479; W. Jäger, J. Microsc. Spectrosc. Electron., **6**, (1981), 437.
- [29] D.N. Seidmann, R.S. Averbach und R. Benedek, Phys. Stat. Solidi, **144**, (1987), 85; D. Pramanik und D.N. Seidman, J. Appl. Phys., **60**, (1986), 137; D. Pramanik und D.N. Seidman, J. Appl. Phys., **54**, (1983), 6352.

- [30] R.S. Averback, R. Benedek und K.L. Merkle, Phys. Rev. B, **18**, (1978), 4156; J.H. Kiney, M.W. Guinan und Z.A. Munir, J. Nucl. Mat., **122-123**, (1984), 1028.
- [31] W.Schilling und H. Ullmaier, in "Physics of Radiation Damage in Metals", Hrsg.: R.W. Cahn, P. Haasen und K. Kramer, Materials, Science and Technology, Vol. 10, Verlag Chemie, Weinheim, 1993.
- [32] Th.Michely und Ch. Teichert, Phys. Rev. B, **50**, (1994), 11156.
- [33] H. Gades und H.M. Urbassek, Phys. Rev. B, **50**, (1994), 11167.
- [34] M. Ghaly und R.S. Averback, Phys. Rev. Lett., **72**, (1994), 364.
- [35] W. Szymack und K. Wittmaack, Nucl. Instr. Meth. B, **82**, (1993), 220.
- [36] W. Erhardt in Landolt-Börnstein, New Series III/25, Springer, Berlin, 1991, S. 88ff, S.224ff.
- [37] D.W. Bassett und P.R. Webber, Surf. Sci., **70**, (1978), 520; G. Kellog, J. Phys. (France) IV, **47**, (1986), C2; S.C. Wang und G. Ehrlich, Surf. Sci., **239**, (1990), 301.
- [38] M. Bott, M. Hohage, M.Morgenstern, Th.Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett., **76**, (1995), 1304.
- [39] B. Poelsema und G. Comsa, "Scattering of Thermal Energy Atoms", Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 115, Springer, Berlin, 1989, S. 62ff.
- [40] W.Eckstein, Nucl. Instr. Meth. B, **33**, (1988), 489.
- [41] M. McCullagh und J.A. Nelder, "Generalized Linear Models", Chapman and Hall, London, New York, 1983.
- [42] N.A.J. Hastings und J.B. Peacock, "Statistical Distributions", Wiley, New York, Toronto, 1983.
- [43] G. Betz und W. Husinsky, Nucl. Instr. and Meth. B, **102**, (1995), 281.
- [44] M.T. Robinson und I.M. Torrens, Phys. Rev. B, **9**, (1974), 5008.
- [45] T. Li, B.V. King, R.J. MacDonald, G.F. Cotterill, D.J. O'Connor und Q. Yang, Surf. Sci., **312**, (1994), 399.

- [46] M. Bott, Doktorarbeit, Bonn 1995 (Jül-Bericht Nr.3133).
- [47] Th. Michely, Doktorarbeit, Bonn 1991 (Jül-Bericht Nr.2569).
- [48] K.H. Besocke, Surf. Sci., **239**, (1990), 145.
- [49] H. Schlichting und D. Menzel, Rev. Sci. Instr., **64**, (1993), 2013; H. Schlichting, Doktorarbeit, Technische Universität München, 1990.
- [50] J.C. Girard, Dissertation, Paris 1993.
- [51] S. Horch, Doktorarbeit, Bonn 1995 (Jül-Bericht Nr.3000).
- [52] Ch. Teichert, M. Hohage, Th. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett., **72**, (1994), 1682; M. Bott, M. Hohage, Th. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett., **70**, (1993), 1489; M. Hohage, Th. Michely und G. Comsa, Surf. Sci., **337**, (1995), 249.
- [53] Die Rechnungen wurden mit Hilfe des von J.F.Ziegler (IBM Research Division, T.J. Watson Research Center, P.O. Box 218, Yorktown Heights, New York) erstellten Programms TRIM94 durchgeführt. Es wurde eine Defekterzeugungsbarriere $T_d = 103$ eV angenommen.
- [54] s. z.B. H.Haken, "Synergetik", Springer, Berlin, 1990, S. 89.
- [55] T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, R. Benedek, and I.M. Robertson, Rad. Eff. Def. Sol., **113**, (1990), 39.
- [56] M.Ghaly und R.S. Averback, private Mitteilung.
- [57] M.Ghaly und R.S. Averback, in Vorbereitung.
- [58] P. Stoltze, J. Phys.: Condens. Matter, **6**, (1994), 9495.
- [59] J.V. Barth, H. Brune, G.Ertl und R.J. Behm, Phys. Rev. B, **42**, (1990), 9307.
- [60] s. H.H.Andersen und H.L. Bay in "Sputtering by Particle Bombardment I", hrsg. von R.Behrisch, Springer 1981, S.162 ff. und dort zitierte Arbeiten.
- [61] J.W. Burnett, M.J. Pellin, W.F. Calaway, D.M. Gruen und J.T. Yates, Phys. Rev. Lett., **63**, (1989), 562.
- [62] J.J.Ph Elich, H.E. Roosendaal, D. Onderdelinden, Radiat. Eff., **10**, (1971), 175.

- [63] s. H.E. Roosendaal in "Sputtering by Particle Bombardment I", hrsg. von R.Behrisch, Springer 1981, S.240 ff. und dort zitierte Arbeiten.
- [64] A. Wucher, Z. Ma, W.F. Callaway, Surf. Sci., **304**, (1994), L439.
- [65] T.J. Colla und H.M. Urbassek, eingereicht bei Phys. Rev. B.
- [66] s. z.B. H.H. Anderson und H.L. Bay, J. Appl. Phys., **46**, (1976), 2416; P. Blank und K. Wittmack, J. Appl. Phys., **33**, (1979), 607.
- [67] M. Ghaly, Dissertation, Urbana-Champaign, 1995.
- [68] M.Ghaly, private Mitteilung.
- [69] N. Takeuchi, C.T. Chan und K.M. Ho, Phys. Rev. B, **43**, (1991), 13899.
- [70] G. Ertl in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII", Hrsg.: R. Vanselow und R. Howe, Springer, Berlin 1990, S.1ff; P.J. Estrup in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces V", Hrsg.: R. Vanselow und R. Howe, Springer, Berlin 1984, S.226f; Th. Michely, M. Hohage, S. Esch und G. Comsa, Surf. Sci., **349**, (1995), L89.
- [71] R.J. Needs und M. Mansfield, J. Phys.: Condens. Matter, **1**, (1989), 7555; M. Mansfield und R.J. Needs, J. Phys.: Condens. Matter, **2**, (1990), 2361; R.J. Needs, M.J. Godfrey und M. Mansfield, Surf. Sci., **242**, (1991), 215.
- [72] J.C. Hamilton und S.M. Foiles, Phys. Rev. Lett., **75**, (1995), 882.
- [73] M. Hohage, Th. Michely und G. Comsa, Surf. Sci., **337**, (1995), 249.
- [74] C. Günther, J. Vrijmoeth, R.Q. Wang und R.J. Behm, Phys. Rev. Lett., **74**, (1995), 754.
- [75] H. Brune, H. Röder, C. Boragno und K. Kern, Phys. Rev. B, **49**, (1994), 2997.
- [76] H. Bethge, D. Hever, C. Jensen, K. Reshoff und U. Köhler, Surf. Sci., **331**, (1995), 878.
- [77] J. Jacobsen, L.P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, T. Rasmussen, K.W. Jacobsen und J.K. Norskov, Phys. Rev. Lett., **75**, (1995), 489.
- [78] R. Paniago, R. Matzdorf und A. Goldmann, Europhysics Letters, **26**, (1994), 63.
- [79] Y. Hasegawa und Ph. Avouris, J. Vac. Sci. Technol. B, **12(3)**, (1994), 1797.

- [80] Ch. Tölkes, P. Zeppenfeld, M.A. Krzyzowski, R. David und G. Comsa, in Vorbereitung.
- [81] H.P. Bonzel, C.P. Helms und S. Kelemen, Phys. Rev. Lett., **35**, (1975), 1237; G. Broden, G. Pirug und H.P. Bonzel, Surf. Sci., **72**, (1978), 45.
- [82] s. z.B. D. Eisenberg und W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water", Oxford University Press, New York, 1969.
- [83] W.L. Jorgensen und L. Salem, "The Organic Chemist's Book of Orbitals", Academic Press, New York, 1973; I.N. Levine, "Quantum Chemistry", 3rd ed., Allyn and Bacon, Boston, 1983, S.424.
- [84] E. Whalley in "Water and Aqueous Solutions", hrsg. von G.W. Neilson und J.E. Enderby, Adam Hilger, Bristol and Boston, 1985, S. 106.
- [85] P.V. Hobbs, "Ice Physics", Oxford University Press, London, 1974, S. 19.
- [86] M. Klose und J.I. Naberuchin, "Wasser, Struktur und Dynamik" Akademie-Verlag, Berlin, 1986.
- [87] s. z.B. J.G. Dash, Cont. Physics, **2**, (1989), 89; M. Elbaum, S.G. Lipson und J.G. Dash, J. Chrystal Growth, **129**, (1993), 491; A. Lied, H. Dosch und J.H. Bilgram, Phys. Rev. Lett., **72**, (1994), 3554; H. Dosch, A. Lied und J.H. Bilgram, Surf. Sci., **327**, (1995), 145.
- [88] O. Nickolayev und V. Petrenko, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **355**, (1995), 221.
- [89] G.J. Kroes, Surf. Sci., **275**, (1992), 365.
- [90] J.E. Müller in "Chemical Physics of Solid Surfaces", Hrsg. D.A. King und D.B. Woodruff, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1993; J.E. Müller und J. Harris, Phys. Rev. Lett., **53**, (1984), 2493.
- [91] H.P. Bonzel, G. Pirug und J.E. Müller, Phys. Rev. Lett., **58**, (1987), 2138.
- [92] Die einzige mir bekannte Ausnahme bilden Untersuchungen von S. Anderson, C. Nyberg und C.G. Tengstal, Chem. Phys. Lett., **4**, (1984), 305, die nach der H_2O -Adsorption auf Pd(100) und Cu(100) bei 10 K, H_2O -Monomere identifizieren konnten.

- [93] A.B. Anderson, Surf. Sci., **105**, (1981), 159; S. Holloway und K.H. Bennemann, Surf. Sci., **101**, (1980), 327; J.E. Müller private Mitteilung.
- [94] G. Held und D. Menzel, Surf. Sci., **327**, (1995), 301; G. Held und D. Menzel, Phys. Rev. Lett., **74**, (1995), 4221.
- [95] U. Starke, K. Heinz, N. Materer, A. Wander, M. Michl, R. Döll, M.A. van Hove und G.A. Somorjai, J. Vac. Sci. Tec. A, **10**, (1992), 2521; N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, M.A. van Hove, G.A. Somorjai, G.J. Kroes und C. Minot, J. Phys. Chem., **99**, (1995), 6267.
- [96] U. Starke, N. Materer, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M.A. van Hove und G.A. Somorjai, Surf. Sci., **287**, (1993), 432.
- [97] G.B. Fisher und J.L. Gland, Surf. Sci., **94**, (1980), 446.
- [98] B.A. Sexton, Surf. Sci., **94**, (1980), 435.
- [99] F.T. Wagner und T.E. Moylan, Surf. Sci., **191**, (1987), 121.
- [100] W. Ranke, Surf. Sci., **209**, (1989), 57.
- [101] E. Langenbach, A. Spitzer und H. Lüth, Surf. Sci., **147**, (1984), 179.
- [102] H. Ogasawara, J. Yoshinobu und M. Kawai, Chem. Phys. Lett., **231**, (1994), 188.
- [103] R. Bryl, T. Wysocki und R. Blaszcyszyn, Appl. Surf. Sci., **87/88**, (1995), 69; M. Blaszcyszynowa, R. Blaszcyszyn und R. Bryl, Acta Physica Polonica, **88**, (1995), 511.
- [104] J.I. Siepmann und M. Sprik, J. Chem. Phys, **102**, (1995), 511; X. Xia und M.L. Berkowitz, Phys. Rev. Lett., **74**, (1995), 3193; X. Xia, L. Perera, U. Essmann und M.L. Berkowitz, Surf. Sci., **335**, (1995), 401.
- [105] P. Zeppenfeld, private Mitteilung.
- [106] Das von J.K. Fremerey entwickelte Gasreibungsvakuumeter wird in diesem Druckbereich von Normungsinstituten (PTB, NIST) als Eichstandard verwendet.
- [107] J. Tersoff und D.R. Hamann, Phys. Rev. B, **31**, (1985), 805; J. Tersoff und D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett., **50**, (1983), 1998.

- [108] Th. Michely und G. Comsa, Surf. Sci., **256**, (1991), 217.
- [109] M. Morgenstern, J.E. Müller, Th. Michely und G. Comsa, akzeptiert bei Zeitschrift f. Phys. Chem..
- [110] D.M. Eigler, P.S. Weiss, E.K. Schweitzer und N.D. Lang, Phys. Rev. Lett., **66**, (1991), 1189.
- [111] M. Heim, G. Cevc, R. Guckenberger, H. Knapp und W. Wiegräbe, Biophys. Journ., **69**, (1995), 489; R. Guckenberger, M. Heim, G. Cevc, H. Knapp, W. Wiegräbe und A. Hillebrand, Science, **226**, (1994), 1538.
- [112] G.B. Fisher, "Monolayer and Multilayer Adsorption of Water on the Pt(111)-Surface", General Motors Research Publication No. GMR-4007/PCP-171 (1982).
- [113] J.F. Wolf, B. Vicenzi und H. Ibach, Surf. Sci., **249**, (1991), 233; M. Gießen, Doktorarbeit, 1995 (Jül-Bericht Nr. 3051).
- [114] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci., **352-354**, (1996), 956.
- [115] P. Zeppenfeld, S. Horch und G. Comsa, Phys. Rev. Lett., **72**, (1994), 2737.
- [116] J.E. Müller, Phys. Rev. Lett., **65**, (1990), 3021.
- [117] L.L. Kesmodel und L.M. Falicov, Solid State Commun., **16**, (1975), 1201.
- [118] J.E. Müller, private Mitteilung.
- [119] K. Besocke, B. Krah-Urban und H. Wagner, Surf. Sci., **68**, (1977), 39.
- [120] s. z.B. P.V. Hobbs, "Ice Physics", Oxford University Press, London, 1974, S. 249ff.
- [121] J. Trost, J. Winterlin und G. Ertl, Surf. Sci., **329**, (1995), L583.

Abbildungsverzeichnis

1	Schema Ion-Festkörper-Wechselwirkung	5
2	Gültigkeitsbereich der linearen Kaskadentheorie	7
3	Zerstäubungsausbeute Gold	8
4	Zerstäubungsausbeute Einkristalle	10
5	Schema der Defektbildung	11
6	Verhältnis Adatomausbeute/ Zerstäubungsausbeute für Pt(111)	13
7	Ausheiltemperaturen für Pt(111) und Au(111)	15
8	Schemazeichnung der temperaturvariablen RTM-Apparatur	18
9	Ne^+ (4.5 keV) -Einzeleinschüsse auf Pt(111)	22
10	Auftauchen der Zwischengitteratome an der Oberfläche (40 K)	23
11	Zeitliche Abfolge des Auftauchens der Zwischengitteratome an der Oberfläche (22 K)	24
12	Vergleichsexperiment zum Auftauchen der Zwischengitteratome an der Oberfläche (22 K)	25
13	Graphische Darstellung der zeitlichen Abfolge des Auftauchens der Zwischengitteratome an der Oberfläche (22 K/25 K/40 K)	26
14	Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ (4.5 keV)-Einzeleinschüsse auf Pt(111)	28
15	Anzahlverteilung der Adatome für Ne^+ (4.5 keV) $\rightarrow$ Pt(111)	29
16	Anzahlverteilungen der Adatome für Ar^+ , Kr^+ und Xe^+ (4.5 keV)-Einzeleinschüsse auf Pt(111)	31
17	Radiale Verteilung der Adatome um den Massenschwerpunkt des Einschusses	32
18	Graphische Darstellung der Tendenz zur Inselbildung als Funktion der Ionenmasse	34

19	Molekulardynamische Simulationen: Ne, Xe(4.5 keV)-Einzeleinschüsse auf Pt(111)	37
20	Radialverteilungen der Adatome: Vergleich von molekulardynamischen Simulationen und Experiment	39
21	Einzeleinschüsse auf einer H_2O -vorbelegten Pt(111)-Fläche	42
22	Anordnung der Adatome als Funktion der Dosis: $Ne^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$	44
23	Nachweis von Volumenleerstellenclustern nach $Xe^+(6.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$ -Ionenbeschuß	49
24	$Xe^{n+}(5-15 \text{ keV})$ -Einzeleinschüsse auf Au(111)	54
25	Anzahlverteilungen der Adatome für $Xe^{n+}(5/10/15 \text{ keV})$ -Einzeleinschüsse auf Au(111)	56
26	Molekulardynamische Simulation eines $Au(10 \text{ keV}) \rightarrow Au(100)$ -Einschusses	58
27	Temperaturabhängigkeit der Entwicklung der Oberflächenmorphologie nach 8 % Abtragung	61
28	Temperatur- und Dosisabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute für $Ne^+(4.5 \text{ keV})$ -Einschüsse auf Pt(111)	62
29	Möglichkeiten eines fehlanpassungsinduzierten Versetzungsnetzwerkes .	65
30	Au(111)-Rekonstruktion	66
31	Au(111)-Oberfläche nach Ionenbeschuß	67
32	Elektronische Struktur des H_2O -Moleküls	69
33	Geometrie des natürlich vorkommenden I_h -Eises	70
34	Phasendiagramm von Wasser und Eis	71
35	Momentaufnahme der molekulardynamischen Simulation einer $I_h(0001)$ -Eisoberfläche am Oberflächenschmelzpunkt	72
36	Bindungsmechanismus der molekularen H_2O -Adsorption auf Metalloberflächen	73

37	Struktur und Desorptionstemperaturen der Eisdoppellage auf hexagonalen Übergangsmetalloberflächen	75
38	Gitterfehlانpassung von $I_h(0001)$ -Eis und Pt(111)	76
39	Einfluß der Tunnelbedingungen auf die Form adsorbierter Eisinself	79
40	Eichung der kristallographischen Richtungen der Pt(111)-Oberfläche	81
41	RTM-Abbildungshöhe der Eisdoppellage als Funktion der Tunnelspannung	83
42	Konturlinien der elektronischen Zustandsdichte eines H_2O -Moleküls auf einem Pt_{10} -Cluster ("first principle"-Rechnungen)	85
43	Teilweise mit der Eisdoppellage bedeckte Pt(111)-Oberfläche	87
44	Teilweise mit der Eisdoppellage bedeckte Pt(111)-Oberfläche nach Vorbehandlung durch Ionenbeschuß	88
45	Desorption aus der kompletten Eisdoppellage	90
46	Schema der H_2O -Adsorption/Desorption zwischen 140 K und 160 K	93
47	Struktur der Phase I	96
48	Struktur der Phase II_b	99
49	Struktur der Phase II_a	101
50	Phase II_a und Phase II_b im direkten Vergleich	102
51	Präparations- und Transformationsbedingungen der drei verschiedenen Phasen der Eisdoppellage	103
52	Koexistenz von Phase II_a und Phase II_b	105
53	FFT-Bilder der drei Phasen	106
54	Partielles Schmelzen: Phase I $\rightarrow$ 140 K	110
55	Details der Phasenumwandlung: I $\xrightarrow{140K}$ $II_b + L$	111
56	Schmelzen und Phasenumwandlung von II_a und II_b : $II_a/II_b \rightarrow L + II_b$	113
57	Phasenumwandlung bei H_2O -Gegendruck: I $\xrightarrow{140K, 8 \cdot 10^{-9} mbar}$ $II_a + L$	116
58	Nukleation der zweiten Eislage auf der ersten Eisdoppellage	119

Tabellenverzeichnis

1	Experimentelle Daten zu $Ne^+, Ar^+, Kr^+, Xe^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$. . .	33
2	Berechnete Schmelzvolumina von $Ne^+, Ar^+, Kr^+, Xe^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt$.	36
3	Ausbeutenvergleich von molekulardynamischen Simulationen und experimentellen Ergebnissen für $Ne^+, Xe^+(4.5 \text{ keV}) \rightarrow Pt(111)$	38
4	Zusammenfassung des Einflusses des “Thermal Spike“ auf die Defektbildung (Pt(111))	51
5	Berechnete Schmelzvolumina von $Xe^{n+} (5-15 \text{ keV}) \rightarrow Au$	53
6	Experimentelle Daten zu $Xe^{n+} (5-15 \text{ keV}) \rightarrow Au(111)$	55
7	Effektiver H_2O -Haftkoeffizient auf Pt(111) bei 140 K	88
8	Die drei Phasen der Eisdoppellage auf Pt(111)	106
9	Schmelzgrad der drei Phasen der Eisdoppellage	114

Jül-3299
November 1996
ISSN 0944-2952