

Strukturanalyse von amorphen kompaktem Wasser auf Ag(111) mittels Rastertunnelmikroskopie

Cord Bertram

Bachelorarbeit

durchgeführt in der Abteilung Atomare und Molekulare Strukturen
Institut für Festkörperphysik
Fakultät für Mathematik und Physik
Leibniz Universität Hannover

31. August 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	2
2.1	Das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop	2
2.2	Die Ag(111)-Oberfläche	3
2.3	D ₂ O	4
2.4	D ₂ O auf Ag(111)	5
2.5	Fraktale und Dendrite	7
2.6	Modifikationen des Präparationssystems	10
3	Experimente und Ergebnisse	12
3.1	Wachstumsmodi	13
3.1.1	Fraktale Inseln	13
3.1.2	“semifraktale“ Inseln	16
3.1.3	Kompakte Inseln	17
3.2	Die Aufdampftrate	21
3.2.1	Lagenbestimmung	21
3.2.2	Bestimmung des aufgedampften Volumens	25
3.2.3	Bestimmung und Diskussion	27
3.3	Die fraktale Dimension	29
3.3.1	Bestimmung der fraktalen Dimension	30
3.3.2	Charakterisierung und Vergleich	31
3.4	Inseldichte	33
3.4.1	Bestimmung der Inseldichte	33
3.4.2	Diskussion und Vergleich	36
4	Zusammenfassung und Ausblick	38
	Literaturverzeichnis	40

KAPITEL 1

Einleitung

"The discovery of water on the Sun didn't have quite the same impact as the discovery of water on the Moon; even NASA would find it hard to turn it into a call for colonization. But it shows that water finds its way into just about any niche in the Universe that will have it."[1]

Es ist schon erstaunlich, dass sich Wasser in nahezu jedem Lebensbereich finden lässt. Es lässt daher auch niemanden verwundern, dass dieser allgegenwärtige Stoff sogar eigene Fernsehsendungen hat.

Die Vielfalt von Wasser ist nicht nur in den Regalen der Getränkeshändler zu entdecken¹, sondern vor allem auch in der Natur äußert sie sich schon alleine in den Formen, die das Wasser annehmen kann. Damit sind noch nicht die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen im Nanometer-Bereich gemeint, sondern diejenigen, die man fast schon mit dem bloßen Auge erkennen kann: Wassertropfen, Eiskristalle, Schneeflocken oder Wolken. Schneeflocken sind die Gebilde, die den in dieser Arbeit untersuchten Strukturen am meisten ähneln. Eine Motivation, auch spezielle Formen von Wasser wie in dieser Arbeit zu untersuchen liefert I. Sunagawa in einem Zitat von Sir Charles Frank

"A snowflake is a letter to us from the sky. " [2]

Zum Verständnis dieser Strukturen soll diese Bachelorarbeit beitragen, in dem Aussagen über das Wachstum von Wasserstrukturen getroffen werden. Denn bei der Bildung aller Formen und Phasen von Wasser ist vor allem die Wasserstoff-Brücken-Bindung wichtig, die immer noch nicht ganz verstanden ist. Und das, obwohl diese Bindungen unser Leben beherrschen, da sie sogar in der DNA des Menschen eine wichtige Rolle spielt. Um die Strukturen im Ortsraum abzubilden, ohne dabei die Strukturen zu zerstören, erweist sich die Rastertunnelmikroskopie auch in dieser Arbeit als wichtiges Werkzeug.

1 Manche mögen sich beim Schauen der Fernsehwerbung darüber wundern, wie weich oder gesund manches "Wasser" sein kann

KAPITEL 2

Grundlagen

Um die Wasserstrukturen sichtbar zu machen, wurde ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop eingesetzt. Dieses soll daher als erstes in diesem Kapitel vorgestellt werden.

Nach der Vorstellung der Theorie der Messungen werden die Oberfläche, das Adsorbat und ihre Strukturen zusammen mit ihren Besonderheiten für die Messungen beschrieben. Mit Kenntnissen der Präparationsanforderungen werden die Änderungen an der Präparationsapparatur als letztes besprochen.

2.1 Das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop

Die Apparatur, in der sich das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (kurz **TT-STM**) befindet, besteht aus mehreren Ultra-Hoch-Vakuum-Kammern (**UHV-Kammern**), die durch Ventile voneinander getrennt sind. Der Gasdruck von weniger als 10^{-13} mbar bis 10^{-14} mbar innerhalb der STM-Kammer¹ ist nötig, um die Probe während der Messungen für Monate sauber zu halten [3, 4]. In dieser Kammer werden die Messungen durchgeführt. Das STM in der STM-Kammer besteht vereinfacht aus einer Probenhalterung, über der sich die Messspitze am STM-Kopf befindet. Durch einen Tank mit flüssigem Helium, der in einem Tank mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, wird das STM auf 5 K heruntergekühlt. Die Messungen bei dieser Temperatur sind die Besonderheiten des TT-STM.

Die Spitze ist an ihrem unteren Ende wenige Atomlagen dick und wird über verschiedene Piezokristalle (auch einfach Piezos genannt) gesteuert. Die Steuerung basiert auf den Piezoelektrischen Effekt. Hierbei dehnen sich die Piezo-Kristalle bei Anlegen einer Spannung aus. So lässt sich die Position und Höhe der Spitze über der Probe einstellen. Diese Art der Steuerung ist in der Höhe ausreichend genau, um die Spitze bis auf etwa 1 nm an die Oberfläche heranzuführen [5]. Die Höhe der Spitze über der Probe wird über die sogenannten z-Piezos gesteuert. Im Rückschluss kann aus der an die z-Piezos angelegten Spannung durch eine Eichung die Höhe der Spitze über der Probe bestimmt werden. Diese Höhe wird **scheinbare Höhe** genannt.

¹ Dieser Druck herrscht innerhalb der Kälteschilde und wurde nicht gemessen, sondern berechnet.

Sie ist die in allen STM-Bildern dargestellte Höhe und kann sich von der **geometrischen Höhe** unterscheiden, denn die in dem STM-Bild dargestellte Höhe ist abhängig vom Tunnelstrom der Elektronen. Da bei jedem Stoff die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen anders ist, wird jeder Stoff mit einer anderen scheinbaren Höhe dargestellt. Bei einer Eichung des Zusammenhanges zwischen an die z-Piezos angelegte Spannung und geometrischer Höhe für ein Substrat gilt diese Eichung nicht für das Adsorbat aus Fremdatomen. Aus diesem Grund unterscheidet man zwischen **scheinbarer** (im STM-Bild dargestellter) und **geometrischer** (realer) Höhe [6].

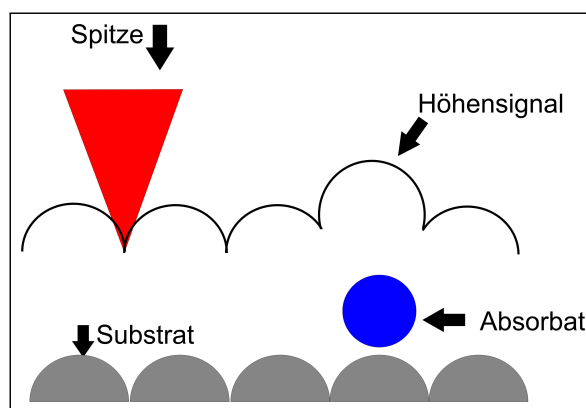


Abbildung 2.1: Schema des Abrasterns einer Probe (Konstantstrommodus)

Um eine Höheninformation von einer Oberfläche zu erhalten, wird zwischen Spitze und Probe eine Spannung angelegt und der resultierende Tunnelstrom gemessen, zwischen dem und der Höhe auf Grund des Tunneleffektes folgender Zusammenhang gilt:

$$I = \text{konst.} \times \exp(-k \times h)$$

[5]. Dabei gehen in den Parameter k Informationen über Spannung, die Austrittsarbeiten, die elektronische Struktur und die Zustandsdichte der Materialien ein. h bezeichnet die Höhe der Spitze über der Probe.

Das Topographie-Bild einer Oberfläche kann auf zwei verschiedene Arten gemessen werden. Nur erwähnt wird in dieser Arbeit der Modus konstanter Höhe, bei dem die an die z-Piezos angelegte Spannung konstant gehalten und der Tunnelstrom in Abhängigkeit von x- und y-Position gemessen wird.

Denn der in dieser Arbeit verwendete Modus ist der Konstantstrommodus, bei dem der Tunnelstrom konstant gehalten und die Spannung an die z-Piezos und damit die Höhe der Spitze angepasst wird (Abbildung 2.1).

2.2 Die Ag(111)-Oberfläche

Die in dieser Arbeit verwendete Oberfläche und damit die Basis für alle Aufdampf-Experimente ist die Oberfläche des Silber(Ag)-Einkristalls in (111)-Richtung (kurz Ag(111)). Die Bezeichnung rührt daher, dass Ag(111) durch Schneiden des Ag-Kristalls entlang der Ebene senkrecht

zur (111)-Kristallrichtung entsteht. Ag(111) ist hexagonal, da Silber kubisch-flächenzentriert

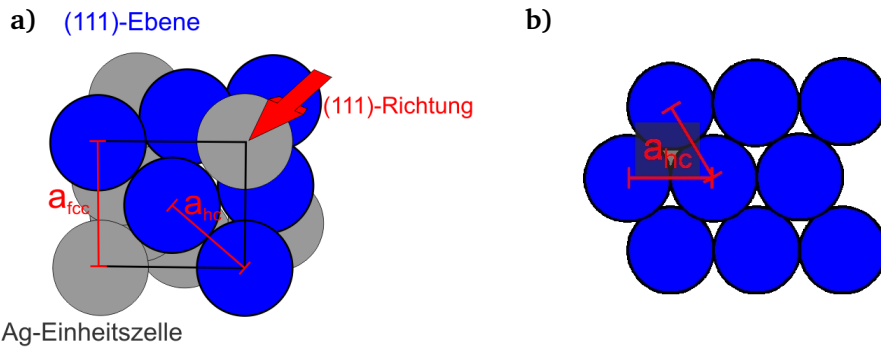


Abbildung 2.2: a) Die Ag(111)-Oberfläche als Ebene im Ag-fcc-Kristall b) Ag(111)-Oberfläche

kristallisiert (siehe Abbildung 2.2a). Der Ag-Kristall hat eine Gitterkonstante von

$$a_{\text{fcc}} = 0,409 \text{ nm}$$

Die zugehörige (111)-Oberfläche (Abbildung 2.2b) hat damit dann eine Gitterkonstante von

$$a_{\text{hc}} = \frac{a_{\text{fcc}}}{\sqrt{2}} = 0,289 \text{ nm}$$

[7]. Diese und alle anderen Metall-fcc(111)-Oberflächen haben den Vorzug, dass sie im Idealfall planar sind, also keine periodischen Fehlstellen haben.

2.3 D₂O

Deuterium ist neben Wasserstoff das einzige stabile Wasserstoff-Isotop bestehend aus einem Proton und einem Neutron. Es hat daher auch die selben chemischen Eigenschaften, aber in der Natur kommt das Deuterium mit einem Anteil von 0,014 % aller Wasserstoffisotope nur äußerst selten vor [8]. Es wird beispielsweise durch Elektrolyse gewonnen und in Kernreaktoren auf Grund ihrer höheren Masse teilweise im Moderator (schweres Wasser, D₂O) eingesetzt.

H₂O und D₂O verhalten sich physikalisch und chemisch zumindest ähnlich. Unterschiede gibt es nur dort, wo sich die unterschiedliche Masse auch bemerkbar macht. Das sind zum Beispiel offensichtliche Eigenschaften wie die Bindungslänge innerhalb des Moleküls und nicht so offensichtliche Eigenschaften, wie der Schmelzpunkt und der Siedepunkt. Ein paar von diesen Eigenschaften sind in der Tabelle 2.1 zusammengetragen.

D₂O hat gegenüber H₂O den Vorteil, dass es fast gar nicht in dem Restgas der Kammer vorkommt. Daher kann man sehr leicht per Massenspektrometrie das Präparationsgas (D₂O) vom Restgas in der Kammer (enthält H₂O) unterscheiden.

	D ₂ O	H ₂ O
Gewicht (amu)	20,031	18,015
Siedepunkt (°C)	101,42	99,98
Schmelzpunkt (°C)	3,82	0,00
Gitterkonstante I _h (nm)	0,4513	0,451
Bindungslänge O-H/D (pm)	96,99	102,89

Tabelle 2.1: Vergleich D₂O und H₂O [7, 9]

2.4 D₂O auf Ag(111)

In dem D₂O-auf-Silber(111)-System (D₂O/Ag(111)-System) ist Ag(111) eine **nichtbenetzende Oberfläche** (engl. *non-wetting surface*). Die Bindungsenergie zwischen dem Wasser und der Oberfläche ist mit etwa 0,15 eV kleiner als die intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindung zwischen Wassermolekülen (ca. 0,2 - 0,3 eV) [10]. Dadurch ist es energetisch für Wassermoleküle attraktiver, sich an andere Wassermoleküle zu binden als an die Oberfläche. Es bilden sich dreidimensionale Cluster anstatt einer Benetzungsebene. Dieses Wachstum nennt man Inselwachstum.

Bei STM-Messungen mit D₂O als Adsorbat ist aus mehreren Gründen besondere Vorsicht geboten:

- 1.) Die STM-Spitze aus Wolfram wirkt durch die angelegte Spannung zwischen Probe und Spitze auf das D₂O anziehend (Abbildung 2.3a). Das kann dazu führen, dass das an die Spitze angelagerte D₂O die Zustandsdichte der Spitze so verändert, dass die Spitze das D₂O nicht abbilden kann.
- 2.) Ein weiterer Effekt der Anziehung zwischen Spitze und D₂O ist, dass die Spitze beim Abfahren der Probe D₂O über die Oberfläche zieht (Abbildung 2.3b).
- 3.) Die Hydrophilie der Spitze wird verstärkt durch die Tatsache, dass Wasser ein Isolator mit einer sehr breiten Bandlücke ist. Es bindet die vorhandenen Elektronen im Valenzband viel stärker an sich, wodurch das D₂O auf dem STM-Bild durch einen reduzierten Tunnelstrom gegenüber dem darunterliegenden Substrat sehr viel kleiner erscheint (scheinbare Höhe) als es tatsächlich ist (geometrische Höhe)[6, 10]. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit eines Spitzencrashes in die Probe stark erhöht und nimmt mit steigender Clusterhöhe zu (Abbildung 2.3c) [6].

An diese Messbedingungen müssen die Tunnelparameter angepasst werden, um strukturelle Veränderungen durch die Messung zu vermeiden.

Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass sich schweres Wasser auf *nichtbenetzenden* Oberflächen in sogenannten Bilagen anordnet [11]. Bilagen deshalb, weil die Sauerstoff-Atome zwei verschiedene Höhen innerhalb einer Lage zur Oberfläche einnehmen, die sich um in etwa 0,092 nm bei einer Temperatur von 15 K unterscheiden [12]. Das tiefer angeordnete Wassermolekül fungiert dabei als Proton-Donator und das höher angeordnete Molekül als Akzeptor einem jeweils anderem Wassermolekül. Der Proton-Donator benutzt das freie Elektronen-Paar

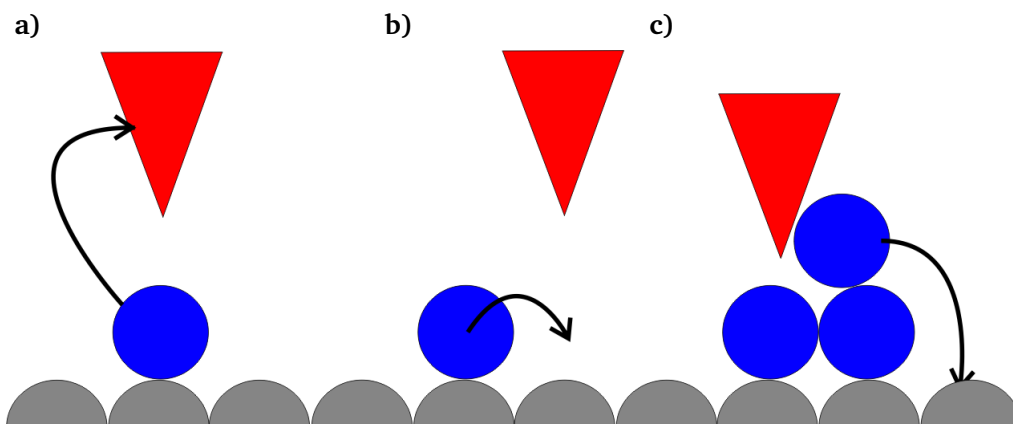


Abbildung 2.3: Probleme beim Messen von D₂O: **a)** Anlagern von D₂O an die Spitze. **b)** Ziehen von D₂O über die Oberfläche **c)** Spitzencrash durch stark reduzierte scheinbare Höhe

an der Wasserstoff-abgewandten Seite des Sauerstoffes dazu, um sich in der ersten Bilage an das Metall zu binden (Abbildung 2.4a). Dieser Effekt wird *buckling* genannt [10].

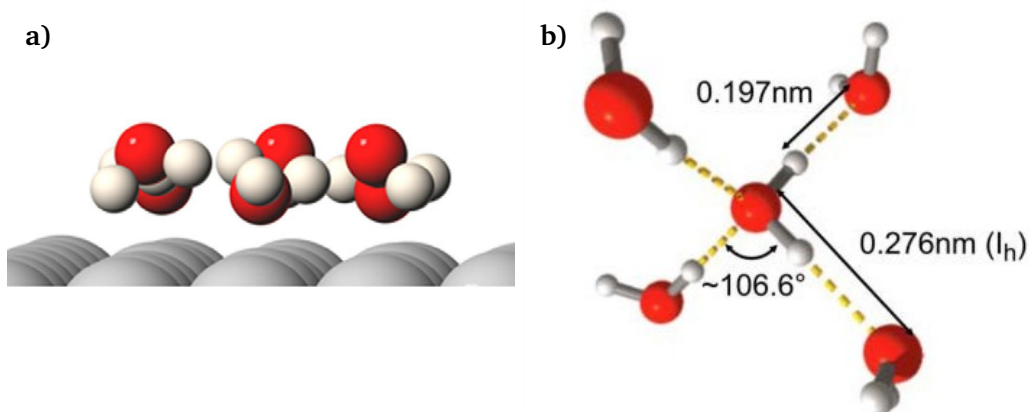


Abbildung 2.4: **a)** Darstellung theoretischer Berechnungen der Bilagen [10] **b)** Modell von EisI_h (aus H₂O) [5]

Natürlich vorkommendes Eis bildet einen hcp-Kristall [13]. Dargestellt ist ein Modell davon in Abbildung 2.4b. Das Sauerstoffatom des Wassers bindet auf der hexagonalen Struktur der Ag(111)-Oberfläche auf einem *on-top*-Adsorptionsplatz [10]. Dadurch werden die Längen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in den ersten Bilagen gestaucht. Dieser Effekt nennt sich **Gitterfehlانpassung** und verringert die Gitterkonstante des Eises zu

$$a' = [0,26; 0,27] \text{ nm} \quad [14].$$

Eis hat 12 verschiedene Phasen [15]. Die hier untersuchte Phase des Eises ist das amorphe kompakte Wasser (kurz ASW). Ihre Charakteristika werden anhand der Messungen von ASW auf Cu(111) von Mehlhorn et al in Ausheilexperimenten, bei denen auf Cu(111) aufgebracht

D_2O durch Heizen bei einer Temperatur von 118 K aus der nächst kälteren Phase in die amorphe kompakte Phase überführt wurde, erklärt [6]. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens von Ag(111) und Cu(111) wird bei dieser Temperatur auch auf Ag(111) das ASW mit den selben Eigenschaften erwartet [10]. Gezeigt ist das von Mehlhorn auf Cu(111) gemessene ASW in Abbildung 2.5. In dem Bild sind wie auch in allen gemessenen Bildern die D_2O -Strukturen

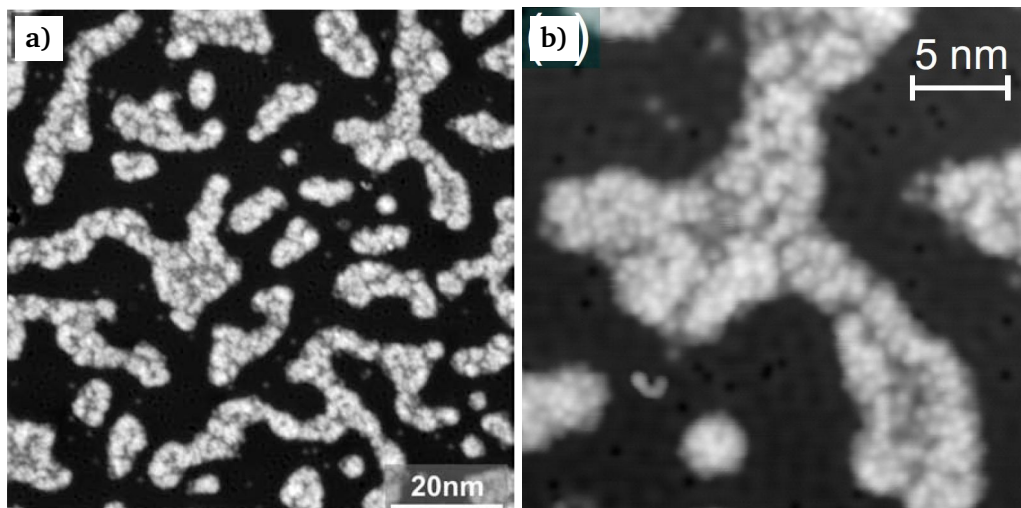


Abbildung 2.5: ASW auf Cu(111). **a)** $U = 0,14 \text{ V}$; $I = 8,6 \text{ pA}$ **b)** $U = 55 \text{ mV}$; $I = 10 \text{ pA}$ (aus [5, 6]).

als helle Erhebungen und das Substrat als dunkler Hintergrund zu erkennen. Zu sehen sind in dem Übersichtsbild langgezogene Inseln (Abbildung 2.5a). Sie haben eine Länge von etwa 40 nm und eine Breite von etwa 10 nm. Die scheinbaren Höhen der Bilagen wurden zu 0,16 nm und 0,24 nm bestimmt. Der Rand der Inseln erscheint gleichmäßig und abgerundet. In Abbildung 2.5b sind die Sauerstoffatome der Wassermoleküle als Punkte auf der Insel zu erkennen. Sie weisen keine Korrelation aus, was ein Charakteristikum des ASW ist. Zudem sind die Inseln in der Mitte tiefer (dunkler) als am Rand, was auch als ein Merkmal des ASW beschreiben wird [5].

2.5 Fraktale und Dendrite

Außer der kompakten Strukturen werden in verschiedenen Systemen, wie zum Beispiel Ag/Pt(111), Fraktale und Dendrite beobachtet.

Fraktale sind Objekte in der Mathematik, die eine gebrochene (fraktale) und damit nicht ganzzahlige Dimension¹ haben. Das bedeutet beispielsweise, dass sich die Fläche A des

¹ Die Dimension ist ein Konzept zur Bezeichnung der Freiheitsgrade einer Bewegung in einem Raum

Objektes berechnet aus der Formel

$$A = \text{konst.} \times \varepsilon^D \quad (2.1)$$

mit der fraktalen Dimension D und einer Länge¹ ε . Die Bestimmung der fraktalen Dimension erfolgt somit über die Gleichung

$$\log(N(\varepsilon)) = \text{konst.} + D \times \log(\varepsilon) \quad (2.2)$$

Mit dieser Dimension werden auch Dendrite charakterisiert. Sie werden durch ihre äußere Form beschrieben. Das Wort leitet sich vom griechischen Wort $\delta\epsilon\nu\delta\rho\nu\nu$ ab, was „Baum“ auf Deutsch bedeutet. Es handelt sich um baumartige oder buschige Strukturen. Fraktale und Dendrite unterscheiden sich in ihrer äußeren Form.

Anhand des Ag/Pt(111)-Systems wird die Entstehung und Unterscheidung dieser Strukturen als Beispiel in Abbildung 2.6 erläutert. In dem schematischem Beispiel ist in Abbildung 2.6a)

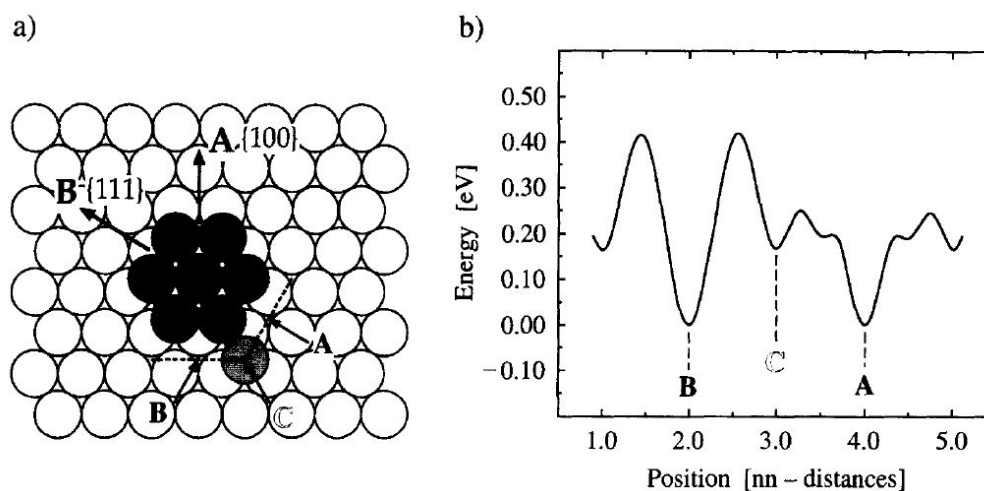


Abbildung 2.6: Schema zu Diffusionsmechanismus aus [16]. a) Kugel-Modell b) Theoretische Berechnungen für die Diffusionsbarrieren.

ein Ag-Heptamer (schwarz) auf Pt(111) (weiß) zu sehen, an dessen Ecke sich ein zusätzliches Ag-Atom (ebenfalls weiß) angelagert hat. In Abbildung 2.6b) ist eine zu Abbildung 2.6a) gehörige Berechnung der Diffusionsbarrieren zu sehen.

Energetisch günstiger als der Adsorptionsplatz C an der Ecke sind die beiden nächsten Plätze A und B an der Kante des Heptamers (Abbildung 2.6a), weil dort mehr Bindungspartner zur Verfügung stehen. Der Diffusionsweg zu A führt über eine Mulde, der Weg zu B über einen *on-top*-Adsorptionsplatz (siehe Abschnitt 2.4) eines Pt-Atoms, weil hier die Kante des Ag-Heptamers den Weg über die Mulde versperrt. Daher ist die Diffusion zu A einfacher als zu B, was auch in Abbildung 2.6b) an der Barrierenhöhe zu sehen ist. Der Diffusionstyp

¹ Länge meint hier z.B. die Kantenlänge eines Quadrates, Radius eines Kreises

entlang der Kante an B ist vermindert, sobald die thermische Energie kleiner als die Höhe der Diffusionsbarriere zu B wird [16]. Auf diese Art und Weise entstehen dendritische/fraktale Strukturen, da bestimmte Plätze auf dem Substrat per Diffusion nicht oder nur sehr eingeschränkt erreichbar sind.

In Abbildung 2.7 sind Ag-Dendrite und -Fraktale auf einer Pt(111)-Oberfläche gezeigt. Das Ag-Adsorbat ist hell und die Pt(111)-Oberfläche dunkel dargestellt. Die Dendrite und Fraktale unterscheiden sich wie in Abbildung 2.7 darin, dass Fraktale ihre äußere Form nicht den an der Symmetrie des Substrates ausrichten (Abbildung 2.7a).

Dendrite wachsen bevorzugt in die Richtungen der Symmetrie-Achsen der Oberfläche, so dass die Inseln in Abbildung 2.7b) auf Grund der dreizähligen Symmetrie der hexagonalen Pt(111)-Oberfläche die äußere Form von Dreiecken annehmen.

Die Präparationen der gezeigten Strukturen unterscheiden sich weder in fraktaler Dimension,

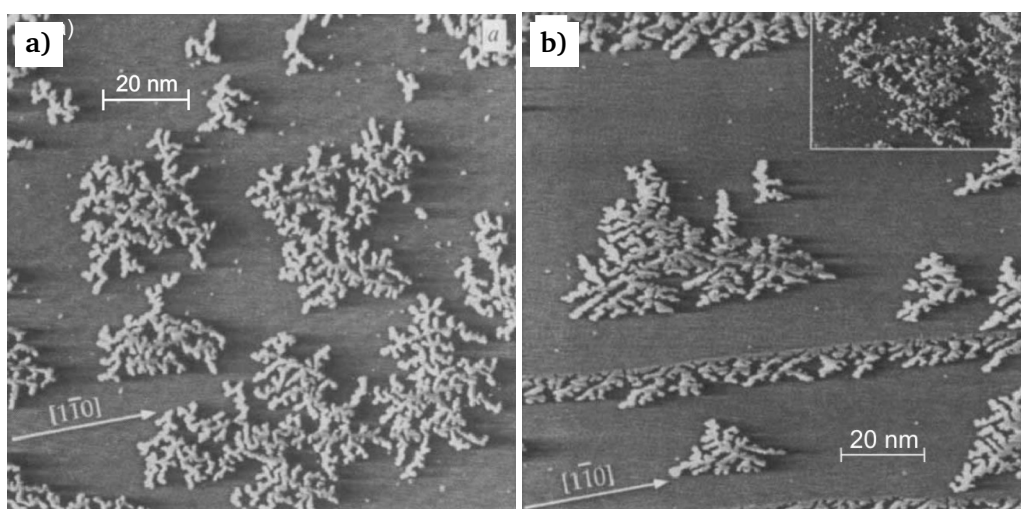


Abbildung 2.7: Dendritische (a) und fraktale (b) Metall-Strukturen: Ag auf Pt(111)¹ (aus [17]).

noch in Temperatur der Oberfläche, sondern allein in der gewählten Aufdampftrate. Diese beträgt für die fraktalen Strukturen $R = 1,6 \times 10^{-5} \frac{\text{ML}}{\text{s}}$ und für die dendritischen Strukturen $R = 1,1 \times 10^{-3} \frac{\text{ML}}{\text{s}}$. Dendrite wachsen somit bei einer höheren Aufdampftrate. Ganz verstanden ist der Übergang von Fraktalen zu den Dendriten noch nicht [17].

Das verstandene Prinzip lässt sich so nicht direkt auf das D₂O/Ag(111)-System übertragen, da dort die *on-top*-Adsorptionsplätze, nicht die Muldenplätze begünstigt sind. Damit hat die Ag(111)-Oberfläche in dem D₂O/Ag(111)-System sechszählige Symmetrie und die Diffusionsmöglichkeiten des Adsorbates sind anders [10].

2.6 Modifikationen des Präparationssystems

Auf Cu(111) wurde die amorphe kompakte Phase des D₂O bei 118 K beobachtet. Dieser Temperaturbereich wird durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff und Gegenheizen der Probe erreicht. Die Einstellung der Temperatur erfolgt in dieser Arbeit analog dazu, sodass die Experimente im Temperaturbereich von 100 K bis 130 K durchgeführt werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine zuvor erstellte Eichkurve benutzt. Die Eichkurve wurde mit einer Diode an einer Probenhalterung gemessen, während die Temperatur über eine Spannungsversorgung zum Heizen eingestellt wurde. Aus der Eichkurve werden die für den gewünschten Temperaturbereich erforderlichen Heizparameter ausgelesen:

$$U_{\text{heat}} = 0,9\text{V} \quad , \quad I_{\text{heat}} = 1,4\text{A}$$

Da die Anzeige der Spannungsversorgung nur auf eine Stelle hinter dem Komma auslesbar ist, reicht dieser Aufbau nicht aus, um eine hinreichend genaue und reproduzierbare Temperatur einzustellen. Es eröffnet sich zudem noch die Frage, ob die eingestellte Temperatur nach Erreichen des ersten dynamischen Gleichgewichts zwischen Kühlleistung und Heizleistung konstant bleibt. Dafür wird die Temperaturmessung an der Probe wie in Abbildung 2.8 angepasst. Die innerhalb des Manipulators verlegten und somit auch zur Erweiterung des Aufbaus benutzten Thermokabel (Typ K) bestehen aus Nickel (Ni) und einer Nickel-Chrom-Verbindung (NiCr), die an der Probe und an einem sogenannten Referenzpunkt zusammengeführt werden. Dieser Referenzpunkt wird in ein Eisbad und damit auf eine Temperatur von 0 °C geführt. Damit erfolgt die Bestimmung der Temperatur mit einer nichtlinearen Referenztabelle (nach ITS-90), die die Temperatur mit der gemessenen thermoelektrischen Spannung in Zusammenhang setzt. Da die Spannungsänderungen pro Kelvin Temperatur bei 100 Kelvin im μV -Bereich liegen, muss die thermoelektrische Spannung mit einer ausreichenden Genauigkeit in diesem Bereich gemessen werden. Um das Rauschen in den Thermoelement-Drähten außerhalb des Manipulators zu minimieren, wird geschirmtes Kabel verwendet, das laut Hersteller eine Genauigkeit von 0,5 K hat.

Um die Genauigkeit des experimentellen Aufbaus zu überprüfen, wird die Temperatur von Probe und Manipulator nach 12 Stunden ohne Kühlen und Heizen verglichen. Die Temperatur des Manipulators wird mit einer Temperaturdiode mit einer Abweichung von maximal 0,5 K genauer gemessen als die angepasste Temperaturmessung der Probe. Daher wird die Temperatur der Diode als echt angenommen und die Nullverschiebung der thermoelektrischen Spannung zu

$$U_0 = +(52 \pm 7)\mu\text{V}$$

bestimmt. Diese Spannungsverschiebung kommt zum Beispiel durch die unterschiedlichen Spannungsabfälle an den Kontakten der Thermoelementdrähte zwischen der Außenwelt und dem Manipulator und zwischen dem Manipulator und der Probe (Widerstände R_1 und R_2 in Abbildung 2.8). Zur genaueren Angabe der Heizparameter wird im Strom-Kontroll-Modus der Spannungsquelle ein Multimeter parallel zur Spannungsquelle angeschlossen, um die Heizspannung mit einer Genauigkeit im mV-Bereich zu messen.

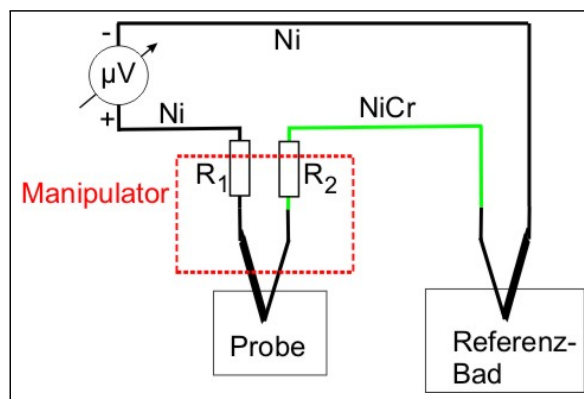


Abbildung 2.8: Schema zur Schaltung der angepassten Temperaturmessung

Mit diesen Vorbereitungen ist es möglich, die Temperatur der Probe zu messen und zu prüfen, ob nur die Temperatur von Präparation zu Präparation oder auch innerhalb einer Präparation schwankte. Die Konstanz der Temperatur innerhalb einer Präparation wurde durch Wiederhol-experimente gezeigt, in denen eine Heizspannung im Strom-Kontroll-Modus durch Anpassen des Stromes mehrmals eingestellt wurde und die Temperatur der Probe erwartungsgemäß die gleichen Werte erreichte. Die obere Grenze des Temperaturbereiches wurde durch eine erhöhte Manipulator-temperatur erreicht. Der Grund dafür wird in einer Schwankung des LN₂-Flusses vermutet. Zu einer Schwankung des LN₂-Flusses können Erfrierungen/Eis-Bildung innerhalb des Manipulators führen, da die Kühlleitung am Ansatz des Manipulators nach außen nicht ganz abgedichtet ist.

KAPITEL 3

Experimente und Ergebnisse

Aufgedampft wurde das D_2O auf der $Ag(111)$ -Oberfläche in dem Temperaturbereich von 100 bis 130 Kelvin, in welchem die amorphe kompakte Phase des Eises auf $Cu(111)$ schon beobachtet wurde [5]. Um die Probe konstant in diesem Temperaturbereich zu halten, wird parallel zur LN_2 -Kühlung die Probe gegengeheizt. Die hierfür erforderlichen Heizparameter ($I = 1,4 \text{ A}$; $U = 0,9 \text{ V}$) wurden mit Hilfe einer zuvor gemessenen Eichkurve bestimmt¹. Die zugehörige Aufdampfrate beträgt $R = 2,18 \times 10^{-4} \frac{\text{BL}}{\text{s}}$ und wird in Abschnitt 3.2.2 bestimmt. Um die verschiedenen Strukturen in Abbildung 3.1 zu erhalten, wird die Länge des Heizens nach dem Aufdampfen des D_2O variiert. So wird, um fraktale Strukturen (Abbildung 3.1a) zu erhalten, das Heizen der Probe gleichzeitig mit dem Beenden der Bedampfung abgestellt und die Probe wird ausschließlich gekühlt während des sofortigen Transfers in das STM. Damit stimmen Aufdampfzeit t_R und Ausheilzeit t_H für diese Präparation überein. Es wird noch einige Minuten bis mehrere Stunden nach der Deposition geheizt, um kompakte Strukturen zu erhalten ($t_H > t_R$, Abbildung 3.1c). Zwischen den kompakten und fraktalen Strukturen befinden sich als Mischfall die "semifraktalen" Strukturen (Abbildung 3.1b). Sie haben die Schwankung des LN_2 -Flusses durch den Manipulator als Ursache. Diese Schwankung wurde zeitgleich an der Schwankung der Manipulator, die mit einer Temperaturdiode ausgelesen wird, beobachtet und hatte eine zusätzliche Erwärmung der Probe zu Folge.

Ziel dieser Bachelorarbeit ist eine quantitative Aussage über das Wachstumsverhalten der in Abbildung 3.1a) dargestellten fraktalen D_2O -Strukturen auf der $Ag(111)$ -Oberfläche mit Hilfe einer Übersicht über die Inseldichten. Dafür wird die einfache Geometrie der kompakten Strukturen ausgenutzt, um die spezifischen Höhen der Lagen zu bestimmen. Die "semifraktalen" Strukturen zeigen Änderungen in der Struktur durch eine Änderung der Aufdampftemperatur auf.

1 siehe Abschnitt 2.6 für Details

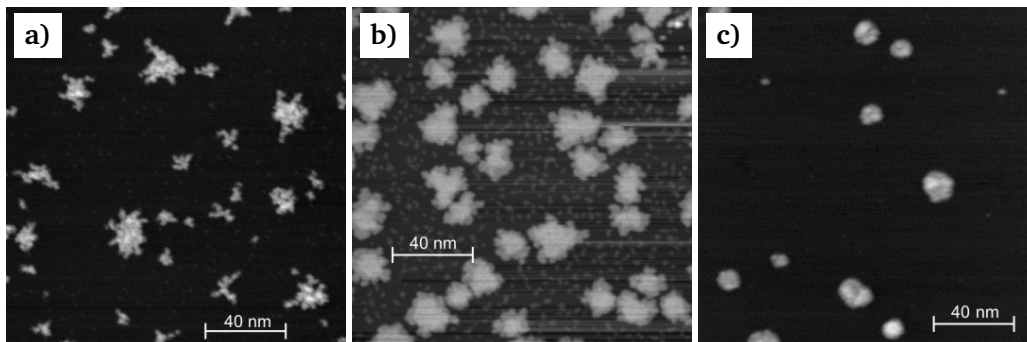


Abbildung 3.1: Übersichtsbilder von D_2O Inseln verschiedener Form auf $Ag(111)$. **a)** dendritische Inseln ($U = 0,5 V$; $I = 29 pA$) **b)** "semifraktale" Inseln ($U = 0,5 V$; $I = 20 pA$) **c)** kompakte Inseln ($U = 0,14 V$; $I = 20 pA$)

3.1 Wachstumsmodi

Im Folgenden werden die beobachteten Strukturen detaillierter beschrieben und genauer analysiert.

3.1.1 Fraktale Inseln

Abbildung 3.2a) zeigt ein weiteres Übersichtsbild mit fraktalen D_2O -Inseln. Die Inseln sind, wie

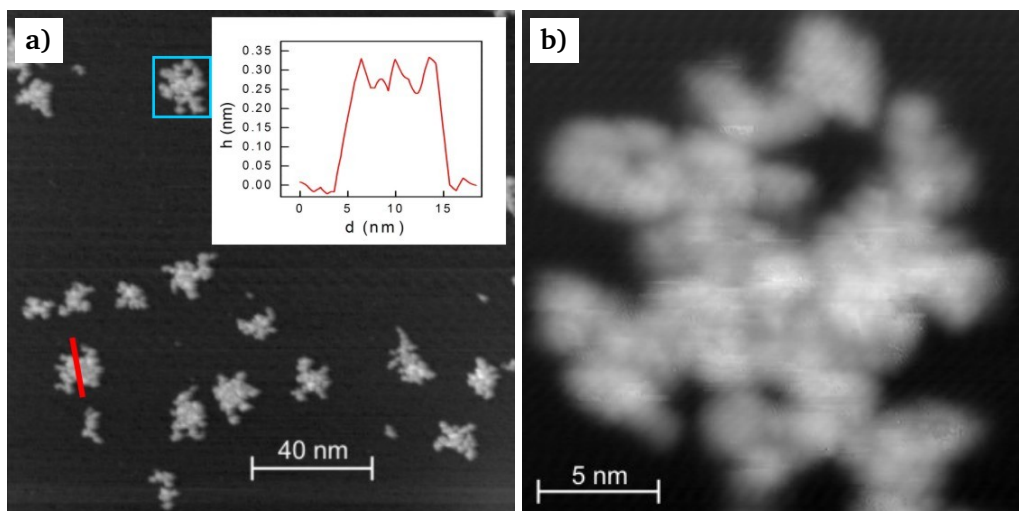


Abbildung 3.2: Fraktale Inseln. **a)** Übersichtsbild ($U = 0,5 V$; $I = 29 pA$). **b)** Einzelne Insel ($U = 0,3 V$; $I = 89 pA$).

schon in Abschnitt 2.6 beschrieben, an den Verästelungen zu erkennen. Es gibt kleine, mittlere und große Inseln. Die Größe der Inseln reicht von 4 nm bis 11,5 nm (Höhenprofil in Abbildung

3.2a). Die in Abbildung 3.2b) abgebildete Insel ist in Abbildung 3.2a im hellblauen Rahmen zu finden. Sie hat eine Größe etwa 17 nm. Zudem zeigt das Höhenprofil, dass die Insel an den Außenkanten höher als in der Mitte ist. Das ist typisch für das amorphe kompakte Wasser [5]. Im Vergleich zu den in Abschnitt 2.5 betrachteten metallischen Dendriten (Abbildung 2.7) fällt auf, dass die D₂O-Fraktale einen kompakten Kern haben. Dieser kompakte Kern kann bei den metallischen Systemen in Abbildung 2.7 (Abschnitt 2.5) aufgrund der Unterdrückung einiger Diffusionstypen nicht beobachtet werden. Der kompakte Kern ist eine Folgerung aus der Tatsache, dass die kompakten Strukturen durch zusätzliches Ausheilen nach der Präparation erzeugt werden.

Zudem lassen sich bei den in dieser Arbeit gemessenen Strukturen keine Vorzugsrichtungen der Verästelung erkennen. Da Ag(111) in dem betrachteten System eine sechszählige Symmetrie hat, erwartet man bei dendritischem Wachstum Inseln mit der äußeren Form eines Hexagons. Dieses ist in Abbildung 3.2 nicht der Fall. Daher werden die in dieser Arbeit erzeugten Strukturen als fraktal bezeichnet.

In Abbildung 3.3 ist eine Reihe von fraktalen Strukturen nach verschiedenen Aufdampfzeiten zusammengestellt.

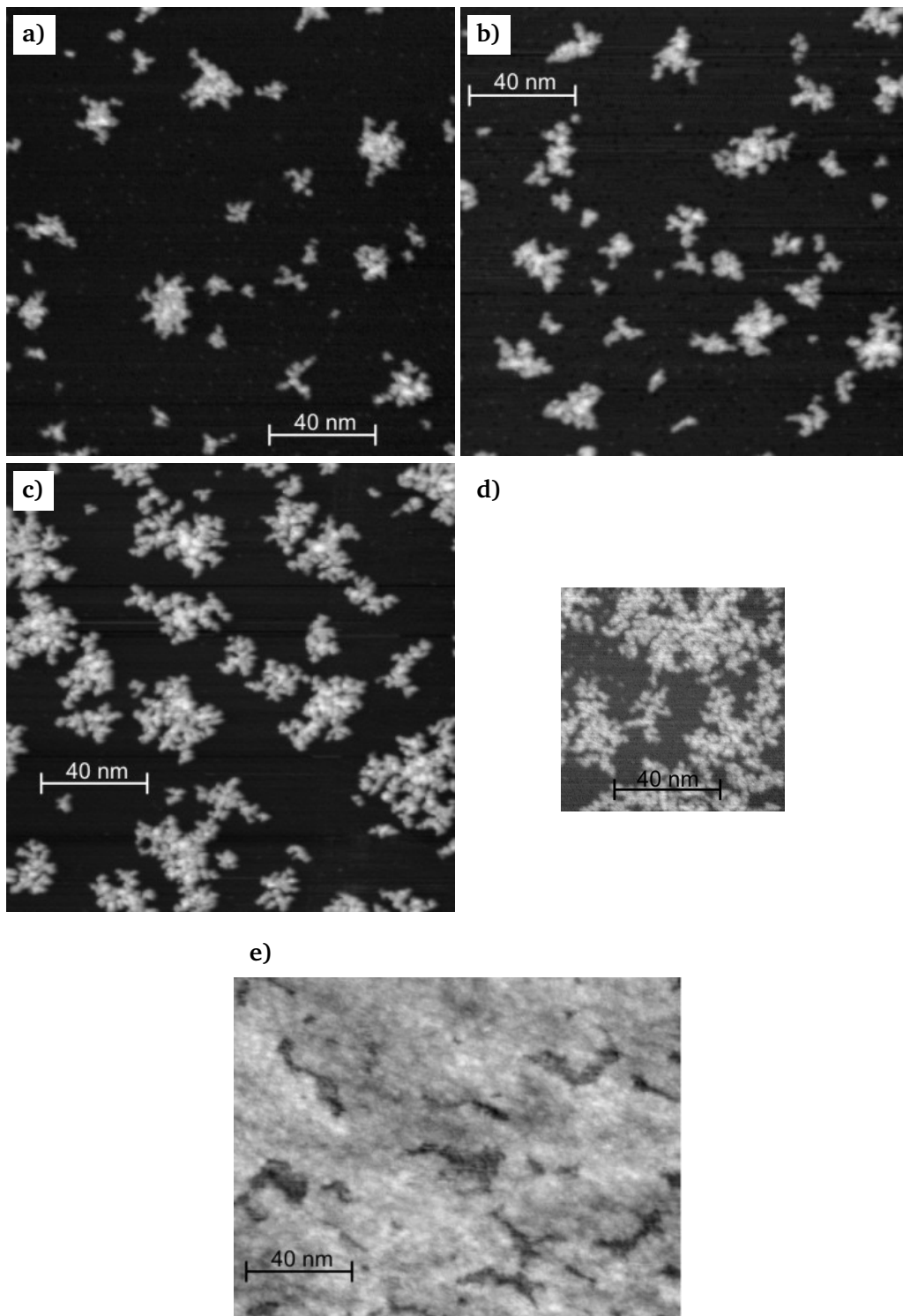


Abbildung 3.3: Übersicht über fraktale Strukturen
 Aufdampfzeiten: **a)** $t_R = 10 \text{ min}$ **b)** $t_R = 20 \text{ min}$ **c)** $t_R = 37 \text{ min}$ **d)** $t_R = 75 \text{ min}$ **e)** $t_R = 95 \text{ min}$
 Tunnelparameter: **a)** $U = 0,14 \text{ V}$; $I = 20 \text{ pA}$. **b)** $U = 0,13 \text{ V}$; $I = 20 \text{ pA}$. **c+d)** $U = 0,5 \text{ V}$; $I = 20 \text{ pA}$. **e)** $U = 0,1 \text{ V}$; $I = 16 \text{ pA}$

Nach einer Bedampfungszeit von $t_R = 10$ Minuten sind verschiedene Inseln mit Größen zwischen 4 nm und 22,5 nm zu sehen (Abbildung 3.3a). Sowohl die Anzahl als auch die Größe der Inseln (maximal 34 nm) nimmt mit höherer Aufdampfzeit von $t_R = 20$ Minuten (Abbildung 3.3b) zu. Damit herrscht neben dem Inselwachstum in den ersten 20 Minuten Aufdampfzeit die Nukleation vor. Wenn man weiter die Aufdampfzeit zu $t_R = 37$ Minuten erhöht, sind nur noch wenige kleine Inseln mit einer Größe von unter 8 nm zu finden. Die ersten Inseln wachsen zusammen und es sind mehrheitlich große Inseln mit Größen zwischen 13 nm und 46 nm zu sehen (Abbildung 3.3c). Die Anzahl der Inseln bleibt bei größer werdender Aufdampfzeit ungefähr gleich, sodass zwischen etwa 20 und 37 Minuten die Wachstumsphase vorherrscht. Mit noch mehr Material ($t_R = 75$ Minuten) bilden sich durch das Zusammenwachsen (Koaleszenz) gigantische Inseln mit einer Größe, die die Bildgröße von 84,5 nm übertreffen. Zwischen den fraktalen Ästen ist das Substrat an vielen Stellen noch erkennbar (Abbildung 3.3d). Nach einer Aufdampfzeit von $t_R = 95$ Minuten erscheinen die ersten Bilagen der D_2O -Decke als dunkler Hintergrund, die Lücken zwischen den Ästen der Inseln sind verschwunden (Abbildung 3.3e). Damit handelt es sich bei $D_2O/Ag(111)$ nicht um reines Inselwachstum, was mit alleiniger Kenntnis der Abbildungen 3.3a-d angenommen werden könnte. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist die Abnahme des Einflusses der Oberfläche auf das Wachstum mit steigender Lagenhöhe [18], was aber noch genauer untersucht werden muss.

3.1.2 "semifraktale" Inseln

Eine Mischung aus kompakter und dendritischer Struktur bilden die "semidentritischen" Strukturen. Diese bilden die Brücke zwischen den fraktalen und den kompakten Strukturen, daher sollen sie in dieser Arbeit nicht unerwähnt bleiben und rechtfertigen die Einführung der fraktalen Dimension, welche die fraktalen Strukturen charakterisiert.

In Abbildung 3.4 werden ein Bild mit "semifraktalen" Strukturen und ein Bild mit fraktalen Strukturen dargestellt, die in zwei Präparationen mit der gleichen Aufdampfzeit $t_R = 30$ Minuten aufgenommen wurden. Zu erkennen ist auf dem ersten Bild (Abbildung 3.4a), dass der kompakte Kern der Inseln wesentlich größer ist als bei den fraktalen Inseln. Ein Maß hierfür ist das Verhältnis C von Radius des kompakten Kerns zum Radius der gesamten Insel. Dieses Verhältnis ist bei den "Semifraktalen" mit $C = 0,8$ (Abbildung 3.4a) als bei den fraktalen Strukturen ($C = 0,5$, Abbildung 3.4b). Die Inseln der "semifraktalen" Strukturen sind mit 15 nm bis 25 nm Durchmesser größer als die fraktalen Inseln mit 7 nm bis 22 nm Durchmesser und die Inseldichte ist bei den Fraktalen höher. Außerdem sind zwischen den "Semifraktalen" noch viele kleine Punkte zu erkennen, die als Nukleationszentren identifiziert werden können. Diese Minicluster mit einer Größe von 3 nm konnten sich vermutlich durch das Einfrieren der Probe im STM oder durch das Abstellen der Probenheizung nicht mit den großen Clustern koaleszieren. Der größere kompakte Kern ist ein starker Hinweis darauf, dass sich die Wahrscheinlichkeit für langsameren Diffusionstypen erhöht hat. Zusammen mit der verringerten Inseldichte ist das bei konstanter Aufdampftrate und gleicher Aufdampfzeit ein

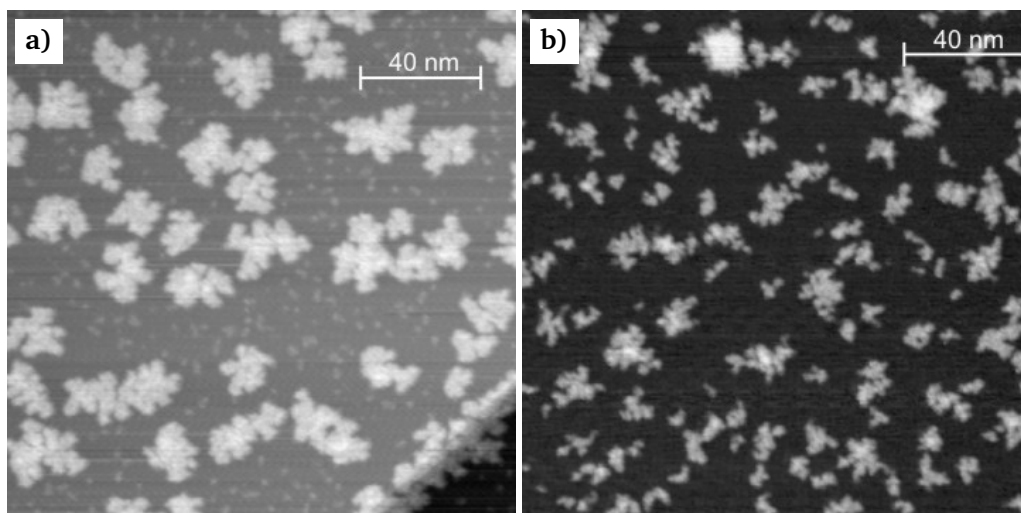


Abbildung 3.4: “semifraktale“ Inseln (a) und fraktale Inseln (b) bei gleicher Aufdampfzeit $t_R = 30$ min. a) $U = 0,13$ V ; $I = 20$ pA. b) $U = 0,5$ V ; $I = 20$ pA.

Indiz darauf, dass die Proben­temperatur während der Deposition des D_2O erhöht gewesen ist.

3.1.3 Kompakte Inseln

In dieser Arbeit werden kompakte Inseln aus fraktalen Inseln gebildet, indem sie nach der Präparation je nach Bedampfungszeit einige Minuten bis Stunden bei der Depositionstemperatur “ausgeheilt“ werden. Ein Beispiel für diesen Vorgang ist in Abb 3.5 gezeigt. Vor dem Ausheilen sind nach einer Bedampfungszeit von $t_R = 7$ min wieder die dendritischen Verästelungen gut zu erkennen (Abbildung 3.5a), nach einer Ausheilzeit von $t_H = 114$ min sind die Verästelungen verschwunden (Abbildung 3.5b), aber die Strukturen sind nicht so rund wie die kompakten Inseln, die durch längeres Ausheilen erzeugt werden (Abbildung 3.5d). Somit entstehen kompakte Strukturen aus fraktalen Strukturen durch Ausheilen bei der Adsorptionstemperatur. Das erklärt auch die kompakten Kerne der fraktalen Inseln, die in Abschnitt 3.1.1 beobachtet wurden.

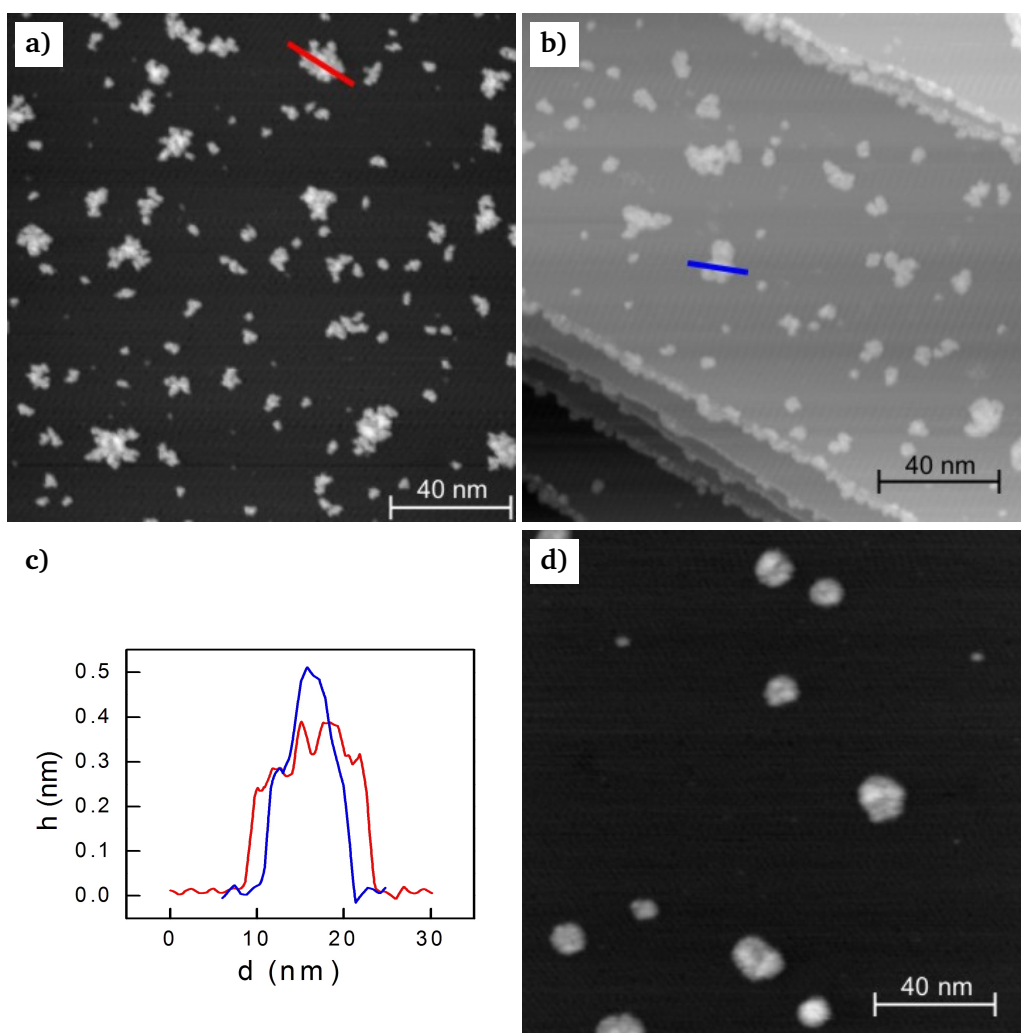


Abbildung 3.5: Übergang von fraktalen zu kompakten Strukturen. **a)** Fraktale Struktur nach $t_R = 7$ min Aufdampfzeit. **b)** Ausgeheilte dendritische Strukturen nach einer Ausheilzeit von $t_H = 114$ min. ($U = 0,5$ V ; $I = 45$ pA) **c)** Höhenprofile in **a** (rot) und **b** (blau). **d)** kompakte Strukturen als Vergleich mit $t_R = 1$ min. und $t_H = 121$ min. ($U = 0,14$ V ; $I = 20$ pA)

Die Höhenprofile in Abbildung 3.5c) zeigen im Vergleich, dass die ausgeheilten Inseln mit einer scheinbaren Höhe von 0,5 nm bei gleicher Fläche des Profils auch höher sind als die fraktalen Strukturen mit einer scheinbaren Höhe von 0,4 nm. Die Zunahme der Höhe weist auf einen Materialtransport in höhere Lagen während des Ausheilens hin. Daraus lässt sich schließen, dass nicht nur die Form der Inseln, sondern auch die Höhe der Inseln bei Aufdampfen weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht ist, wobei die Frage nach einem die Höhe der Inseln begrenzenden Mechanismus bleibt, denn auch die kompakten Strukturen haben eine endliche Höhe und nicht verschwindende Breite.

In Abbildung 3.6 sind zwei Bilder der kompakten Strukturen zusammengestellt, an denen die

Phase des ASW zu erkennen ist. In der weiteren Abhandlung sind alle gezeigten kompakten Strukturen durch Nachdampfexperimente entstanden. Das bedeutet, dass die Probe nicht vor jeder Präparation gesäubert, sondern zu den vorhandenen D_2O -Strukturen nach einer Ausheilzeit von 20 Minuten weiteres D_2O per Adsorption zugeführt wurde bei der Aufdampf-temperatur.

In Abbildung 3.6 ist ein Übersichtsbild der kompakten Inseln gezeigt. Sie sind annähernd

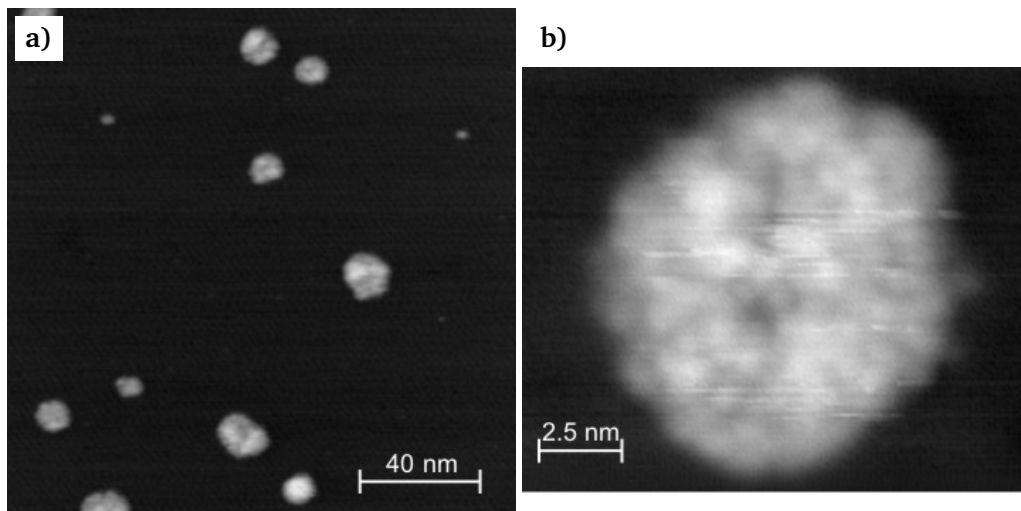


Abbildung 3.6: Kompakte Inseln erzeugt durch Nachdampfen **a)** Überblick ($U = 0,14 \text{ V}$; $I = 20 \text{ pA}$). **b)** Einzelne Insel ($U = 0,1 \text{ V}$; $I = 20 \text{ pA}$).

kreisförmig oder oval. In dem Detailbild sind auf der Insel noch Erhebungen zu erkennen. Diese deuten auf eine auf der Insel unvollständig aufgewachsenen Lage des D_2O hin. Diese aufgewachsene Lage lässt keine langreichweitige Ordnung erkennen, was auch ein Beweis für das ASW ist [5]. Diese Erhebungen ließen sich aber leider im Rahmen dieser Arbeit nicht näher klassifizieren.

Abbildung 3.7 zeigt eine Übersicht mit Bildern von verschiedenen Aufdampfzeiten t_R . Bei einer Aufdampfzeit von 6 Minuten befindet sich das Inselwachstum in der Nukleationsphase der Inseln zu (Abbildung 3.7a). Die Inselgrößen liegen zwischen 3 nm und 18 nm. Bei einer Steigerung der Aufdampfzeit auf 10 Minuten und 14 Minuten nimmt nur die Inseldichte zu. Die maximale Inselgröße bleibt aber mit einem Durchmesser von etwa 18,5 nm aber gleich (Abbildung 3.7b+c). Die Inseldichte und die Anzahl der Inseln mit der maximalen Inselgröße nehmen aber zu.

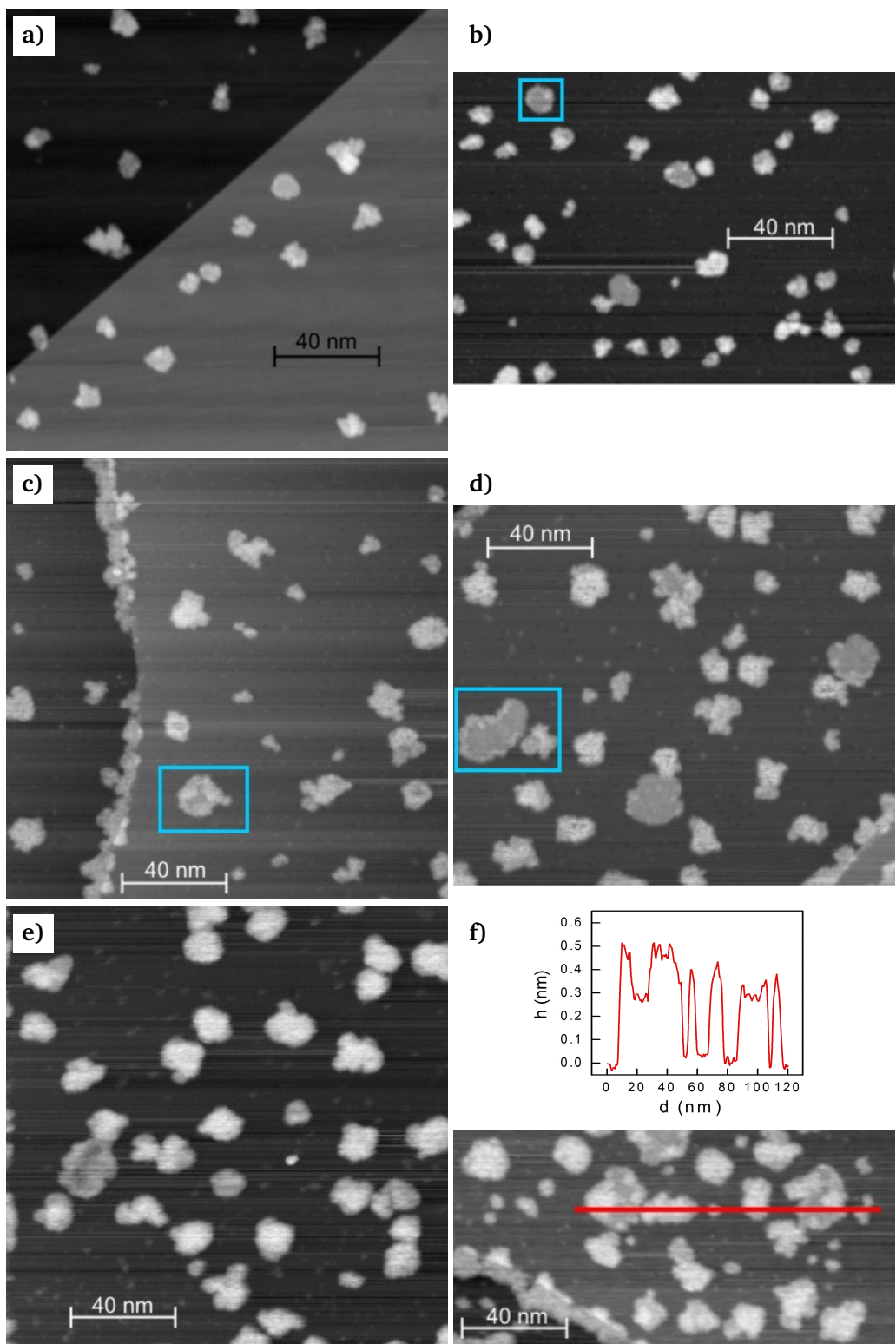


Abbildung 3.7: Übersicht über kompakte Strukturen bei verschiedenen Aufdampfzeiten t_R und Ausheilzeiten t_{heat}

Aufdampfparameter: **a)** $t_R = 6$ min; $t_{heat} = 28$ min **b)** $t_R = 10$ min; $t_{heat} = 55$ min **c)** $t_R = 14$ min; $t_{heat} = 81$ min **d)** $t_R = 20$ min; $t_{heat} = 107$ min **e)** $t_R = 25$ min; $t_{heat} = 134$ min **f)** $t_R = 42$ min; $t_{heat} = 186$ min

Tunnelparameter: **a)** $U = 0,5$ V; $I = 20$ pA. **b)** $U = 0,13$ V; $I = 20$ pA. **c)** $U = 0,1$ V; $I = 18$ pA. **d)** $U = 0,13$ V; $I = 16$ pA. **e)** $U = 0,15$ V; $I = 20$ pA. **f)** $U = 0,21$ V; $I = 10$ pA.

Bei weiterem Aufbringen von D_2O setzt sich dieser Trend mit einer maximalen Inselgröße von 31 nm fort bis zu der maximalen Gesamtaufdampfzeit von 42 Minuten (Abbildung 3.7d+e+f). In jedem Bild der gesamten Reihe sind die kleinsten Inseln mit einer Größe von etwa 5 nm zu finden. Der Ursprung dieser neuen Nukleationszentren rührt vom Ausheilen der zuvor präparierten Strukturen zu kompakten Formen her. Durch das Ausheilen werden zuvor entstandene Nukleationszentren durch Koaleszenz vernichtet und so kann während der Deposition neue Nukleation erfolgen. Das Höhenprofil in Abbildung 3.7f zeigt, dass die kompakten Strukturen sich für die Bestimmung der Höhen der einzelnen Bilagen in Abschnitt 3.2.1 eignen, da man in dem Höhenprofil schon mindestens zwei Bilagen bei jeweils etwa 0,3 nm und 0,5 nm erkennen kann. Eine genauere Bestimmung der Bilagen-Höhen wird an diesen Strukturen im nächsten Abschnitt vorgenommen. Zumindest erwähnt werden die "Kränze" um die Inseln, die in Abbildung 3.7 hellblau eingerahmt sind. Sie bestehen aus einer durchgehenden Erhebung auf dem Rand der Insel und konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erklärt oder eine Vermutung zu ihrer Entstehung aufgestellt werden.

Die in Abbildung 3.7 gezeigten Inseln unterscheiden sich von den in Ausheilexperimenten erzeugten Strukturen von Mehlhorn (Abbildung 2.5) in der Länge der Inseln. Während die größten Inseln in Abbildung 3.7f einen Durchmesser von 31 nm haben, sind die ausgeheilten kompakten Inseln in Abbildung 2.5 40 nm lang 5 nm bis 10 nm breit.

3.2 Die Aufdampftrate

Die kompakten Strukturen werden nun zur Bestimmung der scheinbaren Höhen der Bilagen verwendet. Die Gründe dafür sind zum Einen die Feststellung aus dem letzten Abschnitt, dass die Höhen der Inseln in den Höhenprofilen zu erkennen sind (Höhenprofil in Abbildung 3.7) und zum Anderen, dass der kleinere Umfang der Inseln weniger Fehler durch das begrenzte Auflösungsvermögen der Spitze erzeugt.

3.2.1 Lagenbestimmung

Im Folgendem wird das Analyseverfahren zur Lagenbestimmung nach [6] vorgestellt und beschrieben.

- Bei der Auswahl der Inseln wird darauf geachtet, dass die Inseln möglichst große planare Flächen aufweisen. Dies ermöglicht eine genauere Abbildung und Identifikation der inselspezifischen Höhen (Abbildung 3.8 linke Spalte). Jedes Bild muss auch unverzerrt sein. Für die spätere Vergleichbarkeit sind die Tunnelparameter in allen Bildern gleich ($U = 0,1 \text{ V}$; $I = 20 \text{ pA}$ in Abb. 3.8).
- Um jede Insel auf einem Bild wird ein möglichst exakter Planarabzug durchgeführt.
- Von der Insel wird ein Höhenprofil erstellt (Abbildung 3.8 mittlere Spalte)

- Da die Punkte mit den Höheninformationen in dem Höhenprofil äquidistant sind, wird aus den Höhenwerten ein Histogramm erstellt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Intervalle in dem Histogramm nicht wesentlich kleiner als der Fehler in der Höhenbestimmung durch die STM-Software¹ sind.
- Erwartungsgemäß ist das größte und zur Null nächstliegende Maximum in jedem Histogramm das Oberflächen-Maximum. Da dieser geometrisch bei Null liegt, bestimmt sich aus diesem Maximum die Verschiebung, der von allen Höhenwerten abgezogen wird. Dadurch werden alle Histogramme vergleichbar (Abbildung 3.8 rechte Spalte).
- Alle Histogramme werden in einem Histogramm zusammengefasst., um eine Übersicht über die Lagenhöhen zu erhalten.
- Die Höhenwerte aller weiterer Maxima oberhalb des bei Null gelegenen Maximums sind die spezifischen Höhen der Bilagen (in Abbildung 3.8 markiert durch Pfeile).

Um eine sinnvolle Intervallbreite für die Histogramme in Abbildung 3.8 zu ermitteln, wird aus Höhenprofilen, die über die Oberfläche des Bildes gelegt werden, das Höhenrauschen des STM bestimmt. Die Hälfte des *peak-to-peak*-Wertes beträgt im Durchschnitt etwa 0,03 nm. Dadurch wird in den Histogrammen 0,03 nm auch als Histogramm-Intervallbreite gewählt.

¹ Für die verwendete STMAFM-Software liegt dieser Wert bei $2,4 \times 10^{-5} \frac{\text{nm}}{\text{DAC}}$. DAC ist die ganzzahlige Einheit, in der die Höhen in den Messdaten kodiert sind.

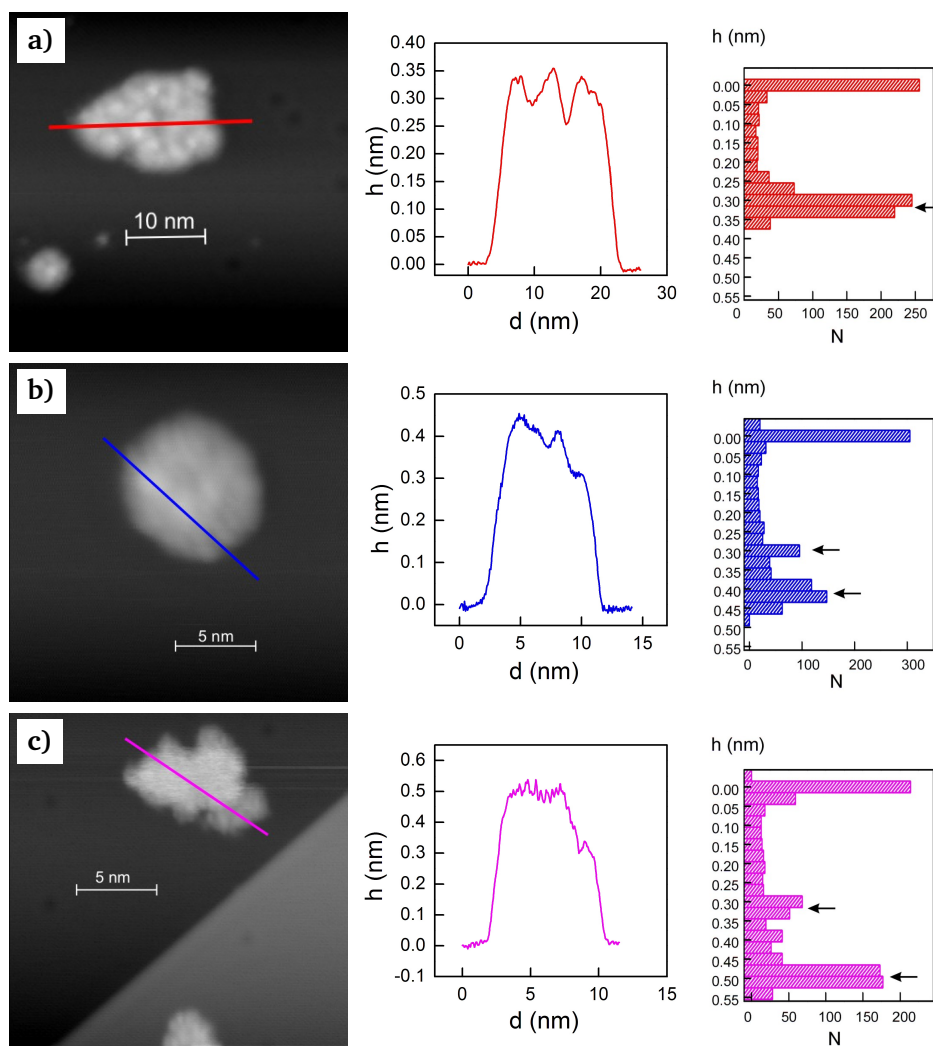


Abbildung 3.8: Bestimmung der scheinbaren Höhen. **linke Spalte:** STM-Bilder **mittlere Spalte:** Höhenprofile aus den STM-Bild links **rechte Spalte:** Histogramm des Höhenprofils **a,b,c** $U = 0,1$ V ; $I = 20$ pA

Die Histogramme zeigen Maxima bei den Höhen von 0,33 nm, 0,41 nm und 0,5 nm. Die statistischen Fehler mit

$$\Delta N = \sqrt{N}$$

in Abhängigkeit von der Anzahl N sind in den Histogrammen der Übersicht halber nicht eingezeichnet. In Abbildung 3.9 werden die Histogramme aus Abbildung 3.8 zusammengefasst, um mehr als nur eine Höhe der D_2O -Bilagen übersichtlich darzustellen. Der Statistische Fehler ist in schwarz eingezeichnet. Anhand der halben Halbwertsbreite (ebenfalls in schwarz mit der Bezeichnung "FWHM" eingezeichnet) wird der Fehler der Höhenbestimmung zu $\Delta h = 0,03$ nm bestimmt.

Die Höhen der Bilagen auf Cu(111) betragen 0,16 nm und 0,24 nm [6]. Damit unterscheiden

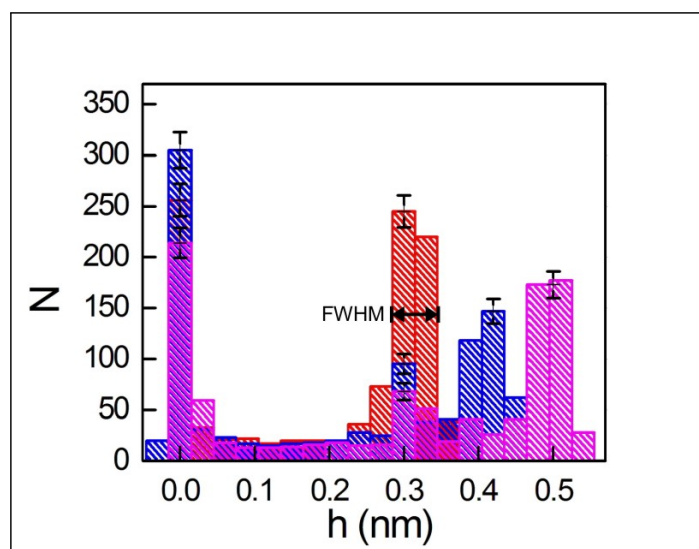


Abbildung 3.9: Ergebnis der Bilagenbestimmung. Histogramme (rot,blau,cyan) aus Abbildung 3.8 mit Fehlerbalken (schwarz).

sie sich von den in dieser Arbeit bestimmten Höhen der Bilagen bei 0,33 nm, 0,41 nm und 0,5 nm. Der durchschnittliche Abstand der Höhen zwischen 0,41 nm und 0,33 nm beziehungsweise zwischen 0,5 nm und 0,41 nm beträgt $(0,85 \pm 0,0035)$ nm. Dieser stimmt mit den Abständen der Höhen von 0,33 nm zu 0,24 nm und 0,24 nm zu 0,16 nm überein. Damit liegt die Vermutung nahe, dass auf Grund der Ähnlichkeit von Cu(111)- und Ag(111)-Oberfläche die auf Cu(111) bestimmten Höhen zwei Bilagen unter der ersten auf Ag(111) bestimmten Höhen entsprechen [10]. Zudem wird angenommen, dass es sich bei 0,16 nm auf Cu(111) um die erste Lage handelt. Dargestellt ist diese Vermutung in Abbildung 3.10. Dabei wird aber hervorgehoben, dass die Annahme der so starken Ähnlichkeit von Cu(111) und Ag(111) auch falsch und die Bilage mit einer Höhe von 0,33 nm Bespielsweise die zweite sein kann. Da die scheinbare Höhe von 0,33 nm größer als auf die Cu(111) bestimmten geometrischen Höhe der ersten Bilage von 0,31 nm ist [5], kann die scheinbare Höhe von 0,33 nm nicht der ersten Lage entsprechen, da die scheinbare Höhe nicht größer als die geometrische Höhe sein kann (siehe Abschnitt 2.4). Weiterhin kann eine Vergrößerung der scheinbaren Höhen der einzelnen Lagen mit wachsender Lagenzahl ausgeschlossen werden, da D_2O ein Isolator ist und damit der über einer höheren Lage gemessene Tunnelstrom pro Lage nicht höher als in niedrigeren Lagen sein kann.

Mit der für diese Arbeit getroffenen Annahme handelt es sich bei der scheinbaren Höhe von 0,41 nm um die vierte und bei der scheinbaren Höhe von 0,5 nm um die fünfte Bilage. Jede Lage über der ersten Bilage hat eine eigene geometrische Höhe von 0,37 nm [?]. So ergeben sich die in Tabelle 3.1 eingetragenen Werte für die geometrischen Höhen der Bilagen [6]. Eingetragen sind auch die zugehörigen scheinbaren Höhen und die Tunnelparameter, die auch einen Einfluss auf die scheinbare Höhe haben. Durch die Verwendung von STM-Bildern mit einheitlichen Tunnelparametern wird ein solcher Fehler durch die Abhängigkeit der scheinbaren Höhe von den Tunnelparameter vermieden [6].

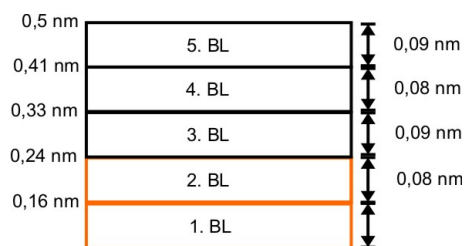


Abbildung 3.10: Darstellung der Annahme zu den Bilagenhöhen und -Zahlen

BL	h_{schein} (nm)	h_{geom} (nm)	geom. Höhe der Lage (nm)
1	(0,16)	0,31	0,31
2	(0,24)	0,68	0,37
3	$0,33 \pm 0,03$	1,05	0,37
4	$0,41 \pm 0,03$	1,42	0,37
5	$0,5 \pm 0,03$	1,79	0,37

Tabelle 3.1: Scheinbare Höhen und zugehörige geometrische Höhen aus [6]

3.2.2 Bestimmung des aufgedampften Volumens

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Volumina zu bestimmen.

- 1.) Das scheinbare Volumen, dass die WSxM-Software direkt mit ausgibt, wenn man die Höhe der ersten Lage kennt [19]
- 2.) Das scheinbare oder das geometrische Volumen, welches sich wie in Abbildung 3.11 schematisiert abschätzen lässt

Da die scheinbare Höhe der ersten D_2O -Bilage unbekannt ist, muss auf 2.) zurückgegriffen werden. In Abbildung 3.11a ist das Höhenprofil einer Insel zu sehen, an der als Beispiel die Bestimmung des geometrischen Volumens veranschaulicht wird. Am Rand der Insel ist ein stetiger Anstieg bis zu einer Höhe von 0,5 nm (links) und 0,33 nm (rechts) zu sehen. Das deutet darauf hin, dass die erste Lage direkt überwachsen wird. Daher wird angenommen, dass die ersten beiden Lagen die gleiche Fläche einnehmen. Es wird das Volumen der ersten beiden Lagen zusammen bestimmt. Damit schließt man gleichzeitig den Fehler durch Randeffekte durch die Spitze aus. Der Randeffekt ist als Abweichung des Profils am Rand der Insel vom Rechteck in Abbildung 3.11b) zu sehen. Dieser hängt von der Rastergeschwindigkeit des STM und des endlichen Auflösungsvermögen der Spitze ab.

Zur Berechnung des gesamten aufgedampften Volumens eines Bildes wurde folgendermaßen vorgegangen:

- In dem betrachteten STM-Bild wird die bedeckte Fläche bei 90 % scheinbarer Höhe von jeder bekannten Lagenhöhe der D_2O -Bilagen mittels der WSxM-Software bestimmt.

- Diesen Flächen wird, basierend auf den Kenntnissen über die geometrische D_2O -Lagenhöhe aus Abschnitt 3.2.1, die geometrische Höhe der Lage aus Tabelle 3.1 zugeordnet.
- Aus den ermittelten Flächen und der zugehörigen geometrischen Höhen werden die Volumina der einzelnen Lagen bestimmt und summiert zum Gesamtvolumen auf dem STM-Bild.

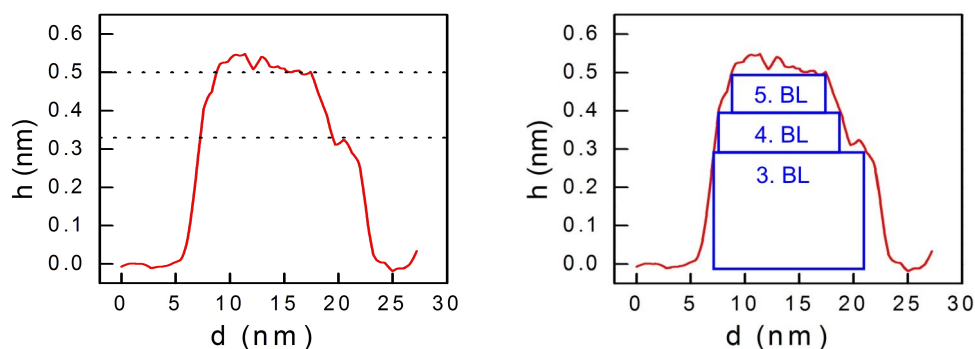


Abbildung 3.11: Höhenprofil und geometrisches Modell zur Volumenbestimmung **a)** Höhenprofil **b)** Höhenprofil mit eingezeichneten D_2O -Lagen

Das mit diesen Höhenwerten ausgerechnete Volumen V_C wird auf das Volumen $V_{L1,2}$ bezogen, das die erste beziehungsweise die ersten beiden Lagen einnehmen würden. Dieses Verhältnis wird Bedeckung genannt und wird in % oder Anzahl von Lagen angegeben. Dabei entsprechen 100 % Bedeckung einer Bilage. Das ergibt die Bedeckung θ nach der Gleichung

$$\theta = \begin{cases} \frac{V_C}{V_{L1}} & \forall V_C \leq V_{L1} \\ \frac{V_C - V_{L1}}{V_{L2}} + 100\% & \forall V_{L1} \leq V_C \leq V_{L1} + V_{L2} \end{cases} \quad (3.1)$$

Anschließend wird auch das geometrische Volumen der Fraktale bestimmt. Als ein Beispiel werden die Fraktale in Abbildung 3.12a) betrachtet. In Abbildung 3.12b) sind alle Pixel mit einer Höhe von unter 0,144 nm, was 90 % der ersten Lage entspricht (siehe Tabelle 3.1). Die berechnete Fläche der Inseln ist $3615,23 \text{ nm}^2$. Die Größe der Fläche der Inseln in dem Bild ist noch mit der Fläche der Inseln in Abbildung 3.12a) in etwa vergleichbar. In Abbildung 3.12c) sind alle Pixel blau gefärbt, die sich unter der Schwell-Höhe von 0,321 nm befinden. Die Fläche der Inseln beträgt in diesem Bild nur noch $994,074 \text{ nm}^2$. Die Fläche ist somit auf ein viertel reduziert. Das deutet darauf hin, dass die Näherung mit der zweiten Lage wie bei den kompakten Strukturen nicht auf die Fraktale übertragen werden kann. Ein Höhenprofil über eine der Inseln (Abbildung 3.12d) lässt auch auf keinen Wert der ersten oder zweiten Bilage schließen, da der Verlauf der Höhe unregelmäßig ist. Somit wird für die Bestimmung der geometrischen Volumina der Fraktalen zusätzlich die auf Cu(111) beobachteten Bilagen-Höhen in die Rechnung mit einbezogen. Genauere Messungen können aber auch hier für die Zukunft Abhilfe verschaffen.

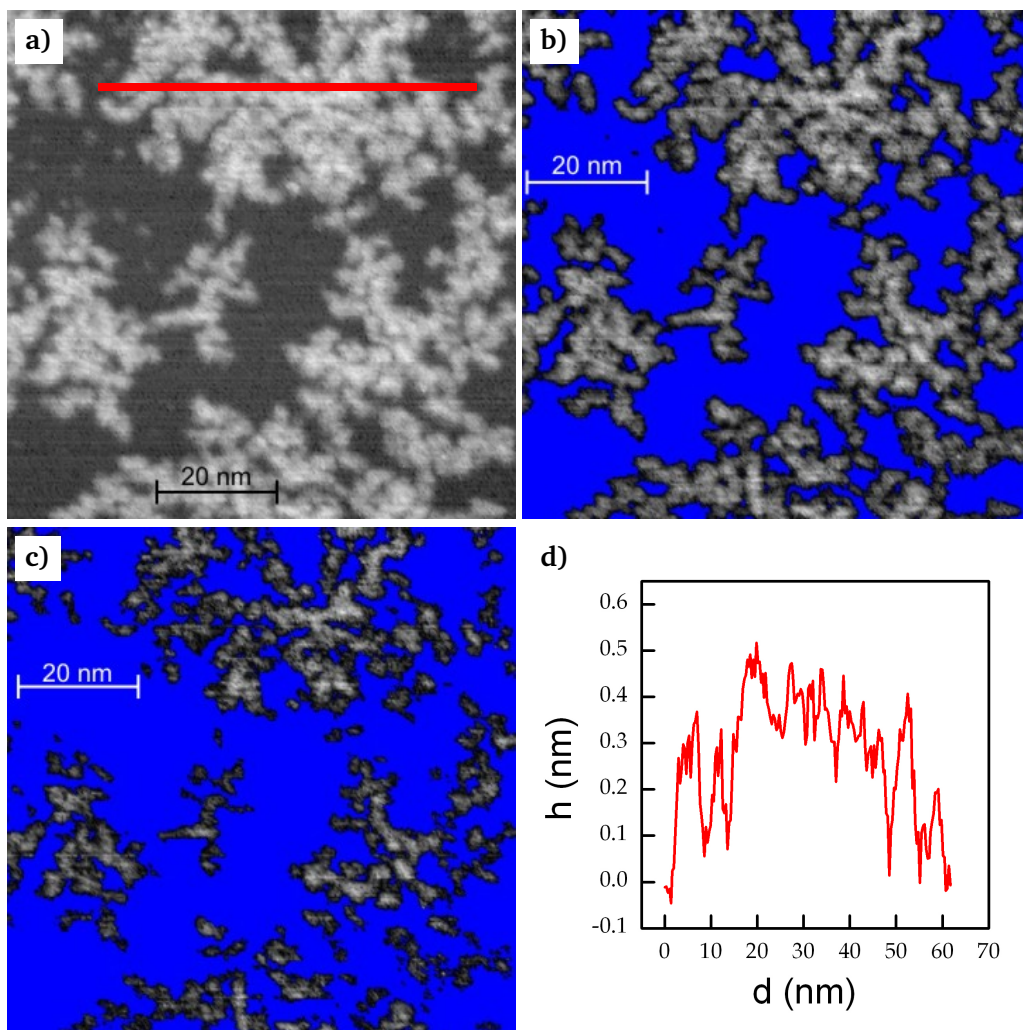


Abbildung 3.12: Problem bei der Volumenbestimmung der fraktalen Strukturen. **a)** STM-Bild, blau gefärbt bis zu einer Höhe von **b)** 0,144 nm und **c)** 0,321 nm ($U = 0,5$ V ; $I = 20$ pA) **d)** Höhenprofil aus a)

3.2.3 Bestimmung und Diskussion

Aufgetragen gegen die Aufdampfzeit lässt sich aus der Bedeckung die Aufdampfprate bestimmen. Sie wird bestimmt, weil durch eine Änderung der Aufdampfprate der Übergang von den Fraktalen zu den Dendriten stattfindet. Da die Aufdampfprate proportional zum Aufdampfdruck ist, führt eine Abweichung des Aufdampfdruckes zu einer dazu direkt proportionalen Veränderung der Aufdampfprate [3]. Daher werden vor der Bestimmung der Aufdampfprate R die Aufdampfzeiten t_R zur effektiven Aufdampfprate $t_{R,eff}$ nach der Formel

$$t_{R,eff} = \frac{p}{p_0} \times t_R \quad (3.2)$$

mit dem Aufdampfdruck p und dem Vergleichs-Aufdampfdruck p_0 skaliert. Als Vergleichsaufdampfdruck wird ein Druck von $p_0 = 10^{-7}$ mbar als Mittelwert der Aufdampfdrücke der Präparationen für die fraktalen Strukturen gewählt. Da für die Präparationen der kompakten Strukturen hingegen ein Aufdampfdruck von durchschnittlich $1,5 \times 10^{-7}$ mbar gewählt worden ist, liegt der Unterschied zwischen $t_{R,eff}$ und t_R bei den kompakten Strukturen bei etwa 50 %. Mit dieser Umrechnung werden die von den kompakten und fraktalen Strukturen bestimmten Aufdampfzeiten verglichen. Die nach den Gleichung 3.1 aus mehreren STM-Bildern berechneten Werte für die Bedeckung θ werden über jede Präparation gemittelt und gegen die Bedampfungszeit $t_{R,eff}$ in Abbildung 3.13 aufgetragen. Die Datenpunkte wurden jeweils

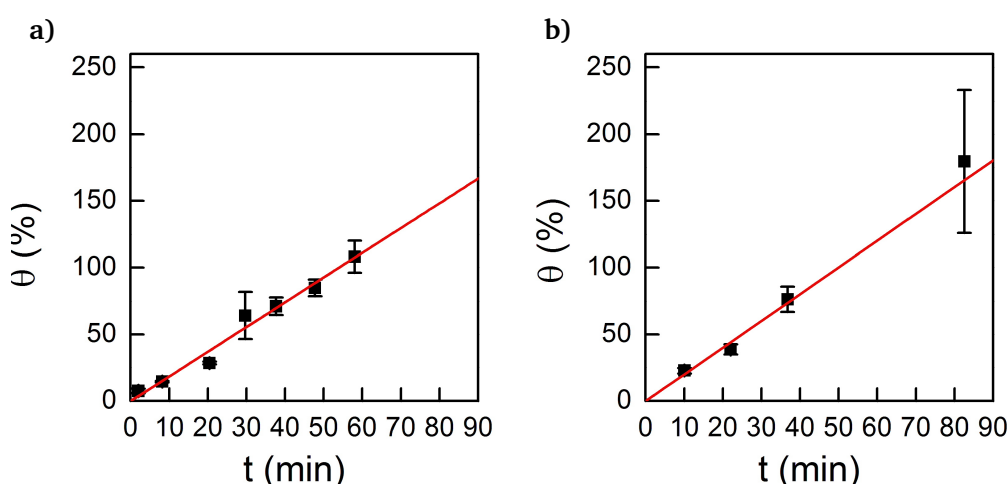


Abbildung 3.13: Bestimmung der Aufdampfrate. Aufgetragen ist die Bedeckung θ gegen die Aufdampfzeit t (schwarze Quadrate). Linearer Fit (rot): **a)** kompakte Strukturen, $\theta = (1.315 \pm 0,05) \times t_{R,eff}$ **b)** fraktale Strukturen $\theta = (1.296 \pm 0,05) \times t_{R,eff}$.

mit einer Geraden durch den Ursprung gefittet, die in den Graphen rot dargestellt ist. Aus ihrer Steigung ergeben sich die Aufdampfrate für die kompakten Strukturen von

$$R_{\text{kompakt}} = (1,85 \pm 0,06) \frac{\%}{\text{min}} = 3,08 \times 10^{-4} \frac{\text{BL}}{\text{s}}$$

und für die fraktalen Strukturen von

$$R_{\text{fraktal}} = (2,00 \pm 0,12) \frac{\%}{\text{min}} = 3,33 \times 10^{-4} \frac{\text{BL}}{\text{s}}$$

Die Aufdampfrate für die fraktalen Strukturen ist um 8 % höher als die Aufdampfrate der kompakten Strukturen. Das rührt daher, dass das begrenzte Auflösungsvermögen der Spitze die Fraktale größer im STM-Bild dargestellt werden, weil ihre Randlänge auch um ein Vielfaches höher als die Randlängen der kompakten Strukturen ist und damit die Randeﬀekte sich ausweiten. Beide Aufdampfzeiten sind unerwartet klein, denn es gilt im Allgemeinen, dass bei einem Druck von 10^{-6} mbar etwa eine Lage in der Sekunde bei einer Adsorptionswahrscheinlichkeit

von 1 auf der Oberfläche aufwächst, was bei den Aufdampftemperaturen der Fall ist. Damit entspricht die Aufdampfrate R einem Aufdampfdruck von $p = 3 \times 10^{-10}$ mbar. Dieser Druck hat einen Unterschied von drei Größenordnungen zu dem gewählten Aufdampfdruck von 10^{-7} mbar.

Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied von 3 Größenordnungen ist die Anordnung des Auslassrohres, aus dem das D_2O als Materiestrahl austritt, zur Probe. Denn zwischen dem Auslassrohr und der Probe lässt sich aus technischen Gründen minimal ein Abstand von 25 cm einstellen. Auf dem Weg durch die Präparationskammer könnte der Strahl sich in der Kammer verteilen. Dann würde nur noch aus dem erhöhtem Druck in der Präparationskammer auf die Probe aufgedampft werden. Der im Umkehrschluss abgeschätzte Aufdampfdruck von 3×10^{-10} mbar unterstützt diese These, da der Druck in der Präparationskammer die gleiche Größenordnung hat.

Weitere Messungen können diese Vermutung durch einen Vergleich zweier Präparationen mit der gleichen Aufdampfzeit, von denen bei einer Präparation die Probe vom Auslassrohr weggedreht und bei einer Präparation die Probe zum Auslassrohr hingedreht ist, prüfen. Wenn dann die Bedeckung für beide Positionen der Probe die Gleiche ist, wurde in den Experimenten dieser Arbeit nicht aus dem Strahl direkt aufgedampft, sondern über den Hintergrunddruck und die bestimmte Depositionsrate ist echt. Falls der Unterschied zwischen den Vergleichsexperimenten genügend groß ist, kann damit auch die Annahme, dass die zweite Bilage eine scheinbaren Höhe von 0,33 nm hat, widerlegt werden.

3.3 Die fraktale Dimension

Die Proben temperatur befand sich während der Deposition des D_2O auf der Ag(111)-Oberfläche in einem Bereich von 100 - 130 K. Die genaue Zuordnung der Proben temperatur ist im Rahmen dieser Bachelorarbeit nicht gewesen, da die Temperaturmessungen während der Präparationen nicht mit dem neuen Aufbau vorgenommen wurden. Da aber wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt, die Strukturen innerhalb des Temperaturbereiches eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, werden die Präparationen mit der fraktalen Dimension vergleichbar gemacht¹. Dieses ist möglich, da im letzten Abschnitt gezeigt wurde, dass die Aufdampf rate für alle Präparationen gleich ist und damit auch nur Fraktale und keine Dendriten vorliegen, welche durch eine Änderung der Aufdampf rate ineinander überführt werden können [17].

Ein Beispiel zur Möglichkeit der Unterscheidung zweier Präparationen mit Hilfe der fraktalen Dimension wird im zweiten Abschnitt gezeigt, nachdem im ersten Abschnitt die Bestimmung der fraktalen Dimension aus den Messdaten eingeführt worden ist.

1 Näheres zur fraktalen Dimension siehe Abschnitt 2.5

3.3.1 Bestimmung der fraktalen Dimension

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur experimentellen Bestimmung der fraktalen Dimension ist eine rein graphische Analyse-Methode, die im Folgenden kurz vorgestellt wird (Beispiel in Abbildung 3.14, Methode aus [17]).

- Schritt 1:** In einem STM-Bild wird der Flächenmittelpunkt (oder Flächenschwerpunkt) der Insel mit Hilfe der Funktion "Center-Map" aus WSxM ermittelt.
- Schritt 2:** Um den Mittelpunkt einer Insel wird ein quadratischer Ausschnitt gezogen. Der Mittelpunkt der Insel ist auch gleichzeitig Mittelpunkt des Ausschnitts. Die Insel ist vollständig in dem Ausschnitt zu erkennen (Abbildung 3.14a).
- Schritt 3:** Die von der Insel bedeckte Fläche $N(\varepsilon)$ wird gemessen (in Pixeln oder nm^2). Die Wahl der Flächeneinheit ist abhängig von der Wahl der Einheit der Kantenlänge ε (Pixel oder nm). Die Verwendung der gewählten Einheit muss nur konsistent sein.
- Schritt 4:** Die Schritte 1 und 2 werden für verschiedene Kantenlängen ε wiederholt.
- Schritt 5:** Der Logarithmus der Fläche, $\log(N(\varepsilon))$, wird über den Logarithmus der zugehörigen Kantenlänge, $\log(\varepsilon)$, aufgetragen (Abbildung 3.14b).
- Schritt 6:** An den linearen Teil des Graphen wird eine Gerade gefittet (rot in Abbildung 3.14b). Die Steigung der Geraden ist nach Gleichung 2.2 die fraktale Dimension D .

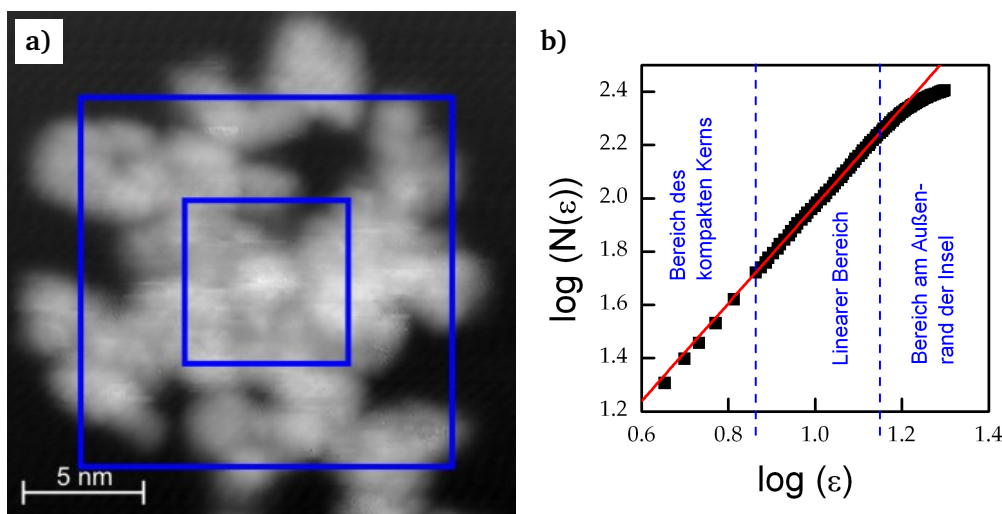


Abbildung 3.14: Beispiel für die Bestimmung der fraktalen Dimension. **a)** Ausschnitt eines Detailbildes. ($U = 0,3 \text{ V}$; $I = 82 \text{ pA}$) **b)** Graph zur Bestimmung der fraktalen Dimension. Aufgetragen ist der Logarithmus der Bestimmten Fläche N gegen den Logarithmus der Kantenlänge eines Bildes ε (schwarze Quadrate). Der Lineare Fit (rot) hat eine Steigung von $D = 1.83$.

Das Beispiel in Abbildung 3.14 zeigt diese Methode. In Abbildung 3.14a) ist der Ausschnitt eines Detailbildes zu sehen, der quadratisch um das Zentrum der Insel gelegt wurde. Die blauen Quadrate markieren die ungefähren Grenzen der Kantenlänge ε , die drei Bereiche in

dem Graphen in Abbildung 3.14 mit senkrechten blauen gestrichelten Linien bei 0,85 und 1,15 von einander trennen. Innerhalb des inneren Quadrates in Abbildung 3.14a) befindet sich der Bereich, wo die Insel ihren kompakten Teil hat. Dieser Bereich entspricht in Abbildung 3.14b) dem Bereich links vom linearen Bereich. Dort nähert sich die Steigung des Graphen erwartungsgemäß dem Wert 2 an, wie es für alle vollständigen Flächen der Fall ist. Der fraktale Bereich in Abbildung 3.14a) zwischen den beiden Quadraten entspricht dem linearen Bereich des Graphen in Abbildung 3.14b). Aus diesem Bereich wird die fraktale Dimension bestimmt, weil in diesem Bereich die fraktalen Verästelungen am gleichmäßigsten sind. Aus den Daten in diesem Bereich wird mit einem linearen Fit (rot) die fraktale Dimension berechnet. Der Bereich in Abbildung 3.14b) rechts von dem linearen Bereich entspricht in Abbildung 3.14a) dem Bereich außerhalb des äußeren Quadrates. Dies ist der äußere Rand der Verästelungen der Insel, der Anteil an Oberfläche wird immer größer zur Kante. Die Steigung des Graphen geht gegen Null, was bedeutet, dass die Fläche der Insel unabhängig von der Größe des Bildes wird. Die fraktale Dimension für die in Abbildung 3.14a) gezeigte Insel wird zu $D = 1,83$ bestimmt.

Im nächsten Abschnitt werden die in Abbildung 3.3 gezeigten Präparationen auf ihre fraktale Dimension hin untersucht. Vorweg wird ein Beispiel vorgestellt, in dem die gezeigten Strukturen verschiedene fraktale Dimension haben.

3.3.2 Charakterisierung und Vergleich

In Abbildung 3.15 werden zwei Präparationen gezeigt, bei denen sich unter nominell gleichen Aufdampfbedingungen deutlich unterschiedliche Inseln ergeben haben. In Abbildung 3.15a) und in Abbildung 3.15b) sind zwei Präparationen mit ähnlicher Bedeckung von etwa 10 % dargestellt. Rechts von jedem Bild jeweils der Graph zur Bestimmung der fraktalen Dimension gezeigt. Innerhalb jedes Graphen befindet sich das zur Bestimmung der fraktalen Dimension benutzte Detailbild. In Abbildung 3.15a) ist die Inseldichte mit $3,3 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 3 mal höher als in Abbildung 3.15b) mit $1,1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$. Die Inseln in Abbildung 3.15b) sind im Vergleich zu den Inseln in Abbildung 3.15a) auch etwa doppelt so groß. Eine erhöhte Inseldichte ist ein Merkmal für eine niedrigere Temperatur bei gleich bleibender Aufdampftrate. Das kommt daher, dass die Partikel-Diffusion bei sinkender Temperatur kleiner wird und sich somit mehr Inseln auf gleicher Fläche bilden können. Auch die fraktale Dimension ist niedriger in Abbildung 3.15b) ($D = 1,08$) als in Abbildung 3.15a) ($D = 1,83$). Daraus ergibt sich folgender qualitativer Zusammenhang:

Je größer die fraktale Dimension D , desto höher die Aufdampftemperatur T .

Die berechneten fraktalen Dimensionen der Bilder aus Abbildung 3.3 sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Von der Präparation aus Abbildung 3.3e) kann keine fraktale Dimension bestimmt werden, da die Bedeckung zu hoch ist, um das aufgedampfte Volumen zu bestimmen. Für diese Messreihe ergibt sich eine mittlere fraktale Dimension von

$$D = 1,329 \pm 0,022 \quad (3.3)$$

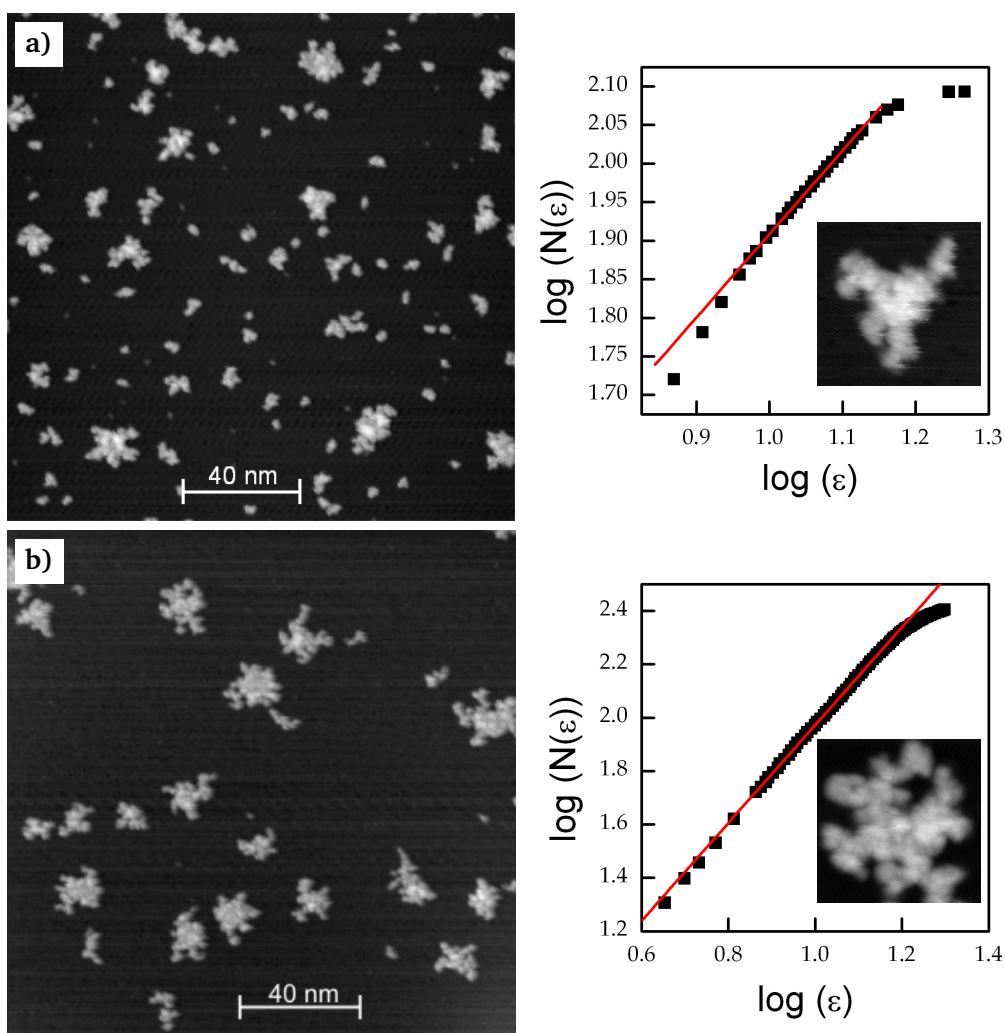


Abbildung 3.15: Vergleich zweier Präparationen mit verschiedener fraktaler Dimension.
 Charakteristika: **a)** Inseldichte $\rho = 3,3 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$; Bedeckung $\theta = 10,6 \%$; Fraktale Dimension $D = 1,08$ **b)** $\rho = 1,1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$; $\theta = 9,6 \%$; $D = 1,83$
 Tunnelparameter: **a)** $U = 0,5 \text{ V}$; $I = 45 \text{ pA}$; Detailbild im Graphen: $U = 0,5 \text{ V}$; $I = 20 \text{ pA}$ **b)** $U = 0,5 \text{ V}$; $I = 29 \text{ pA}$; Detailbild: $U = 0,3 \text{ V}$; $I = 82 \text{ pA}$.

Die fraktalen Dimensionen, die bestimmt worden sind, stimmen alle innerhalb der Fit-Toleranzen mit dem Mittelwert überein. Das bedeutet, diese Präparationen können für die Betrachtung der Inseldichten benutzt werden, da sie unter den gleichen Bedingungen erzeugt worden sind. Dieses geschieht im nächsten Abschnitt.

Die Vergleiche der fraktalen Dimensionen greifen die Motivation aus der Einleitung auf, auch im alltäglichen Leben nach Fraktalen oder Dendriten mit ähnlicher fraktaler Dimension zu suchen. Denn schon alleine mit Eis gibt es verschiedene dendritische bzw. fraktale Strukturen in der Natur. Als Beispiel ist in Abbildung 3.16a) die Photographie einer Schneeflocke dage-

Abbildung 3.3	D
a)	$1,297 \pm 0,05$
b)	$1,346 \pm 0,03$
c)	$1,332 \pm 0,04$
d)	$1,342 \pm 0,03$
e)	—

Tabelle 3.2: Zusammenstellung der fraktalen Dimensionen aus Abbildung 3.3

stellt [20]. Ein mathematisches Modell der in Abbildung 3.16a) dargestellten Schneeflocke ist auch bekannt unter dem Namen „Koch-Schneeflocke“ (Abbildung 3.16b) und hat eine fraktale Dimension von $D = 1,26$ [21]. Diese fraktale Dimension ist wiederum sehr nahe an der fraktalen Dimension der hier betrachteten fraktalen Strukturen von $D = 1,297$ (Abbildung 3.16c). Deren Wachstum wird im Anschluss nach der Bestimmung der Inseldichten charakterisiert werden.

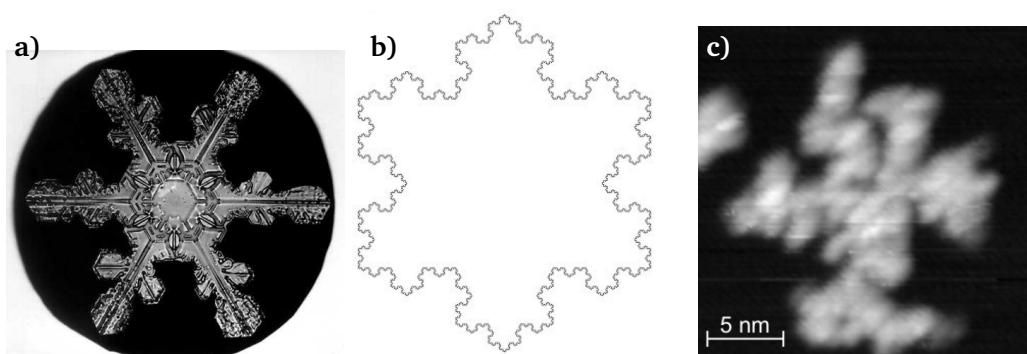


Abbildung 3.16: Dendrite in der Natur. a) Photographie einer Schneeflocke aus [20] b) Abbildung der Koch-Schneeflocke aus [21] c) Detailbild einer Insel mit fraktaler Dimension $D = 1,297$ ($U = 0,5 \text{ V}$; $I = 20 \text{ pA}$).

3.4 Inseldichte

Mit Kenntnis des Zusammenhanges von Inseldichte und Oberflächenbedeckung ist es möglich, basierend auf dem Wissen von bekanntem Wachstumsverhalten, wie z.B. Metall, Aussagen über das Wachstum von D_2O auf $Ag(111)$ zu treffen.

3.4.1 Bestimmung der Inseldichte

Die Bestimmung der Inseldichten wird mit Hilfe von der WSxM-Software durchgeführt, denn in der Software ist es möglich, die Anzahl der Erhebungen, die über die Gesamtfläche größer als eine anzugebende Mindestfläche und die höher als eine Schwellhöhe sind, auslesen zu lassen [19].

Als Schwellwert wird die scheinbare Höhe von 0,07 nm und eine Mindestfläche von 3 nm² gewählt. Die scheinbare Höhe von 0,07 nm ist ungefähr die doppelte Höhe des gemessenen Höhenrauschens des STM von etwa 30 pm. 3 nm² ist ungefähr das Vierfache der Fläche eines D₂O-Hexamers ($A \approx 0,75 \text{ nm}^2$) [11]. Damit wird ausgeschlossen, dass die Software einzelne Molekülgruppen oder Störungen im Bild in Form von Effekten durch die Spitze oder starkes Höhenrauschen mitzählt. Die Inseldichte ρ ist die Anzahl der Inseln geteilt durch die Gesamtfläche des STM-Bildes.

In die zugehörige Fehlerbetrachtung wurden folgende Aspekte miteinbezogen:

- Die Anzahl der Inseln N und damit die Inseldichte ρ weist einen statistischen Fehler auf mit $\Delta N_1 = \sqrt{N}$
- Das begrenzte Auflösungsvermögen der Spitze limitiert die Genauigkeit der Messungen. Daher kann es passieren, dass Inseln so nahe beieinander liegen, aber noch nicht zusammengewachsen sind, dass die Spitze dort nicht in der Lage ist, diese Unterschiede aufzulösen. Daher werden die beiden betroffenen Inseln in der Auswertung als eine Insel erfasst. Der daraus resultierende Fehler wird berechnet mit $\Delta N_2 = \text{Anzahl der Verbindungen zweier Inseln durch die Spitze}$. Bestimmt wird dieser Wert für jedes Bild per Hand.
- Ein systematischer Fehler ergibt sich dadurch, dass in der verwendeten Software die Oberfläche für den Planarabzug an einigen Stellen eingerahmt werden muss, um die Höhe des Oberflächenniveaus festzulegen. Durch das Einbeziehen von Rauschen, Effekten der Spitze oder einzelnen Molekülgruppen (z.B. Polymere) kann die Lage der Höhe der Oberfläche verfälscht werden und eine Verschiebung entstehen, die die gemessene Bedeckung verfälscht. Dieser Fehler wird durch die Differenz des scheinbaren Volumens bei Variation der Schwell-Höhe von 0,07 nm \pm 0,01 nm bestimmt und nach $\Delta\theta = \frac{1}{2} \times (\theta(0,08 \text{ nm}) - \theta(0,06 \text{ nm}))$ berechnet.

Unter Einbeziehung aller Fehlerquellen werden nun die Inseldichten berechnet. Aufgetragen ist die Inseldichte gegen die Bedeckung für die in Tabelle 3.2 verglichenen Präparationen in Abbildung 3.17. Die Datenpunkte der drei Wachstumsregime Nukleation, Wachstum und Koaleszenz werden durch jeweils eine Kurve gefittet. Ihre Schnittpunkte sind durch orange gestrichelte Linien gekennzeichnet und trennen die drei Wachstumsphasen im Graphen bei ungefähr 35 % und 130 % voneinander. In dem linken Bereich steigt die Inseldichte stark an mit zunehmender Bedeckung an. Der rote Fit liefert folgenden Zusammenhang zwischen Inseldichte ρ und Bedeckung θ :

$$\rho = (2,8 \pm 2,6) \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} \times \theta^{(0,497 \pm 0,27)} \quad (3.4)$$

Der linke Bereich in Abbildung 3.17 ist somit durch die steigende Inseldichte die Nukleationsphase. Das bedeutet, dass neben dem Inselwachstum, das immer zu sehen ist (siehe Abschnitt 3.1.1), sich hauptsächlich neue Inseln bilden. Der Bereich ist mit einer Breite von etwa 35 % Bedeckung im Vergleich zu den anderen Bereichen sehr kurz.

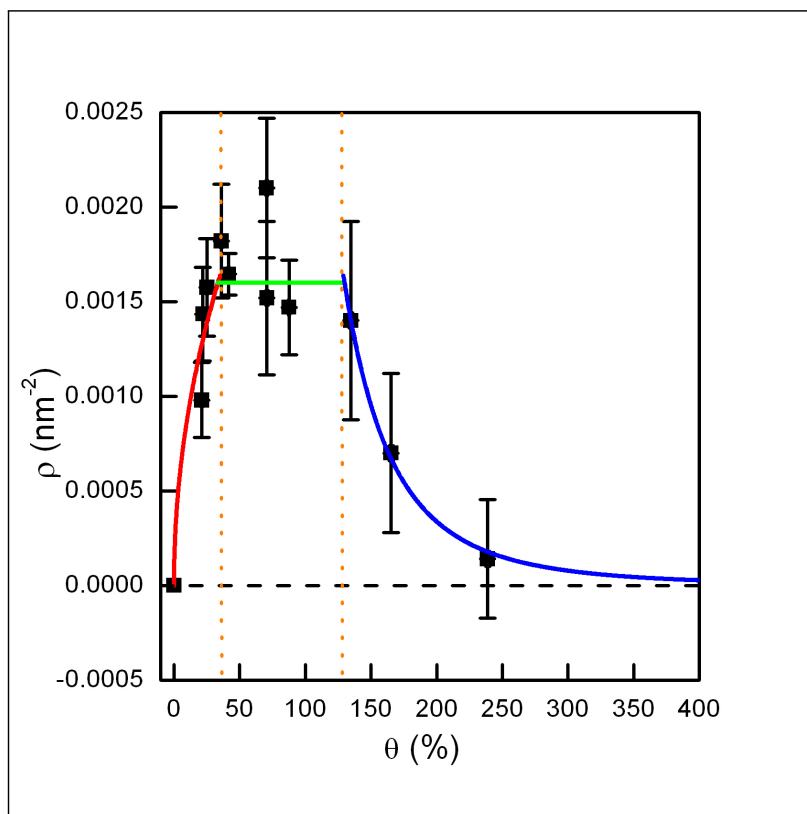


Abbildung 3.17: Inseldichte. Inseldichte ρ aufgetragen gegen die Bedeckung θ . Formeln der Fits:

rot: $\rho = (2,8 \pm 2,6) \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} \times \theta^{(0,497 \pm 0,27)}$

grün: $\rho = (1,6 \pm 0,142) \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$

blau: $\rho = (66254 \pm 96626) \text{ nm}^{-2} \times \theta^{-3,604 \pm 0,28}$

Im mittleren Bereich bleibt die Inseldichte angenähert konstant [22]. Eine Mittelwert-Bildung der Messwerte ergibt eine Inseldichte in diesem Bereich von

$$\rho = (1,6 \pm 0,142) \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2} \quad . \quad (3.5)$$

Die Inseldichte bleibt trotz größer werdender Bedeckung angenähert konstant. Diese Phase ist die Wachstumsphase, in der die Inseln zwar größer werden, ihre Anzahl aber gleich bleibt. Diese Phase ist mit einer Bedeckung von etwa 100% oder entsprechend einer Dauer von 46 Minuten bei der Aufdampftrate R etwa dreimal länger als die Nukleationsphase.

Im rechten Bereich ab einer Bedeckung von 130 % fällt die Inseldichte wieder gegen Null ab. Der Fit ergibt:

$$\rho = (66254 \pm 96626) \text{ nm}^{-2} \times \theta^{-3,604 \pm 0,28} \quad (3.6)$$

Die Inseln sind schon so groß, dass sie sich berühren und zusammenwachsen (Koaleszenz). Die Dichte hat bei einer Bedeckung von 230 % schon fast wieder die Null erreicht. Das Erreichen einer geschlossenen Schicht wird (auf Grund der maximalen Lagenzahl der dendritischen

Strukturen von vier) bei 400 % erwartet, die Fitkurve hat dort einen Wert von $3,9 \times 10^{-5}$, was einer Insel auf 25641 nm^2 entspricht. Die größten aufgenommenen Bilder (mit einer kantenlänge von 169 nm) haben eine Fläche von 28561 nm^2 .

3.4.2 Diskussion und Vergleich

Im Folgenden werden die im vorigen Abschnitt bestimmte maximale Inseldichte und die Übereinstimmung des Wachstums mit metallischen Systemen qualitativ überprüft und diskutiert.

Es zeigt auch auf, dass die fraktalen Strukturen viel niedriger aufwachsen als die kompakten Strukturen.

Eine Inseldichte von $0,0016 \text{ nm}^{-2}$ entspricht einer Insel auf 625 nm^2 Fläche des Substrates. Diese Fläche hat ein Kreis mit Radius von $14,1 \text{ nm}$, welcher dem halben mittlerem Abstand zweier nächster Nachbarzentren der Inseln entspricht. Tatsächlich variiert der Abstand zweier Inselzentren von 10 nm bis 40 nm , wie es in dem STM-Bild in Abbildung 3.18 (aus Abbildung 3.3b)) zu sehen ist. Denn dieses STM-Bild weist die Inseldichte $\rho = 0,00165 \text{ nm}^{-2}$ auf.

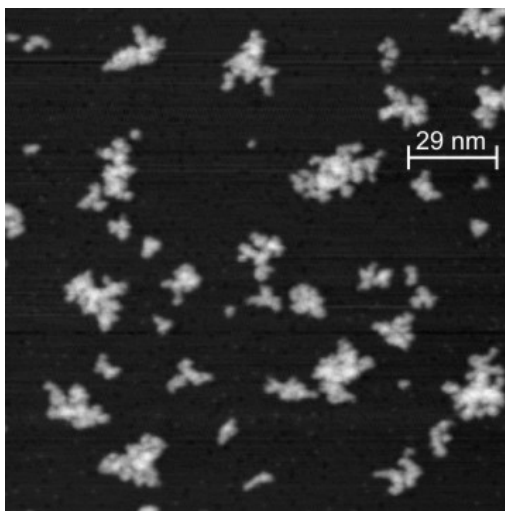


Abbildung 3.18: STM-Bild mit einer Inseldichte $\rho = 0,00165 \text{ nm}^{-2}$ ($U = 0,13 \text{ V}$; $I = 42 \text{ pA}$)

Die drei getrennten Bereiche in Abbildung 3.17 weisen auf voneinander getrennte Nukleation und Koaleszenz hin. Ein dazu passendes Schema aus der Bachelorarbeit von André Sabellek, in der das Inselwachstum von amorphem porösem Wasser gemacht wurden, ist in Abbildung 3.19 zu sehen [8].

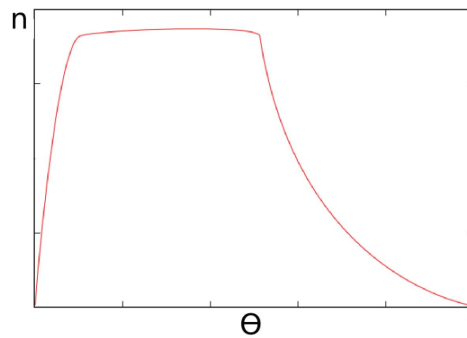


Abbildung 3.19: Modell des Inselwachstums von Metall auf Metall aus [8]

Wie in Abbildung 3.17 ist auch hier die Trennung von Nukleations- und Koaleszenz-Phase zu erkennen. Dazwischen liegt die reine Wachstumsphase.

Die Nukleation von Metallen auf Metallen ist bereits gut untersucht und kann mit dem Wachstumsverhalten von D_2O auf $Ag(111)$ nun im Gegensatz zu den Diffusionsprozessen verglichen werden.

Doch dieses würde den Rahmen dieser Bachelor-Arbeit sprengen und sei damit einem Anderen überlassen.

KAPITEL 4

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend ist es in dieser Arbeit gelungen, auf der Ag(111)-Oberfläche fraktale Strukturen aus D₂O in der amorphen kompakten Phase aufzudampfen. Diese Strukturen wachsen nicht annähernd so hoch wie die schon vorher untersuchten kompakten Strukturen, bei denen sich aus diesem Grund die scheinbaren Höhen der ersten beiden Lagen nicht bestimmen ließen.

Um diese Strukturen zu charakterisieren, wurde nicht die Aufdampftemperatur benutzt, sondern die Fraktale Dimension eingeführt und nach dem Vorbild vom Metallwachstum auf Metallen für die gemessenen Strukturen bestimmt.

Für die Bestimmung der Bedampfungsrates R wurden für verschiedene Aufdampfzeiten das aufgedampfte Volumen von kompakten Strukturen bestimmt. Durch die Konstanz der Aufdampfrate konnte der Wert der Aufdampfrate auf die fraktalen Strukturen übertragen werden.

Für die fraktalen Strukturen wurde damit bei einer Aufdampfrate von etwa $R = 3,1 \times 10^{-4} \frac{\text{BL}}{\text{s}}$ eine fraktale Dimension von $D = 1,33$ bestimmt.

Zudem ist es auch gelungen, den ungefähren Wert für die maximale Inseldichte von $\rho = 0,0016 \text{ nm}^{-2}$ anzugeben. Es konnte auch gezeigt werden, dass bei dem Wachstum dieser Strukturen Nukleation und Koaleszenz getrennt vorliegen.

Der Wert für die fraktale Dimension ließ sich mit der fraktalen Dimension der Koch-Schneeflocke vergleichen.

Durch die hohe Temperaturempfindlichkeit der fraktalen Strukturen wurde außerdem mit der Einführung der Fraktalen Dimension eine wichtige Kontrolle der Präparationsparameter eingeführt, da die Aufdampftemperatur für diese Zwecke nicht ausreichend genutzt werden konnte.

Durch die Verwendung der fraktalen Dimension lässt sich aber die genaue Aufdampftemperatur noch bestimmen mit den in dieser Arbeit ebenfalls vorgestellten Änderungen an der Temperaturmessung der Probe. Zusammen mit diesen Messungen sind auch Messungen zur Bestimmung der ersten Bilage nötig, um genauere Aussagen treffen zu können.

Kontrollmessungen zur Aufdampfrate sind ebenfalls notwendig, um zu prüfen, was der Grund

für die niedrige Aufdampftrate ist und ob der Abstand vom Auslassrohr zur Probe dabei eine Rolle spielt.

Literaturverzeichnis

- [1] Philip Ball. *Life's Matrix: A Bibliography Of Water*. (Zitiert auf Seite 1)
- [2] I. Sunagawa. *Crystal Growth Technology*, chapter 1 Growth Histories of Mineral Crystals as Seen from Their Morphological Features. Springer Verlag. ISBN 3-540-00367-3. (Zitiert auf Seite 1)
- [3] Volker Schindler und Günter Greiner. Vakuumtechnische voraussetzungen der oberflächenphysik. *Physik in unserer Zeit*, 4:116–124, 1983. (Zitiert auf Seiten 2 und 27)
- [4] Martin Henzler und Wolfgang Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, 1991. ISBN 3519030470. (Zitiert auf Seite 2)
- [5] Michael Mehlhorn. *Dynamik von CO und D₂O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2005. (Zitiert auf Seiten 2, 3, 6, 7, 12, 14, 19 und 24)
- [6] Michael Mehlhorn and Karina Morgenstern. height analysis of amorphous and crystalline ice structures on cu(111) in scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*. (Zitiert auf Seiten 3, 5, 7, 21, 23, 24 und 25)
- [7] E. Lax and C. Synowietz. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer-Verlag, 3. auflage edition, 1967. (Zitiert auf Seiten 4 und 5)
- [8] Andre Sabellek. Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische untersuchung von d₂O und nacl auf ag(111). Master's thesis, Leibniz Universität Hannover, 11 2009. (Zitiert auf Seiten 4, 36 und 37)
- [9] Robert C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 56th edition, 1975 - 1976. ISBN 0-87819-455-X. (Zitiert auf Seite 5)
- [10] A. Hodgson and S. Haq. Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surface Science Reports*, 64:381–451, 2009. doi: 10.1016/j.surfrep.2009.07.001. (Zitiert auf Seiten 5, 6, 7, 9 und 24)
- [11] Angelos Michaelides and Karina Morgenstern. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *nature materials*, 6, 2007. doi: 10.1038/nmat1940. (Zitiert auf Seiten 5 und 34)
- [12] Kuhs and Lehmann. The structure of iceih. *Water Science Reviews*, (2):1 – 65, 1986. (Zitiert auf Seite 5)

- [13] Peter J. Feibelmann. The first wetting layer on a solid. *Physics Today*, February 2010. (Zitiert auf Seite 6)
- [14] K. Morgenstern and J. Nieminen. Intermolecular bond length of ice on ag(111). *Physical Review Letters*, 88(6), february 2002. (Zitiert auf Seite 6)
- [15] Heiko Gawronski. Rastertunnelmikroskopische untersuchung elektroneninduzierter prozesse von d_2o auf fcc(111)-metalloberflächen. Master's thesis, Freie Universität Berlin, 2003. (Zitiert auf Seite 6)
- [16] H. Brune. Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. *Surface Science Reports*, 31:121–229, 1998. (Zitiert auf Seiten 8 und 9)
- [17] H. Brune and K. Kern C. Romainczyk, H. Röder. Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregates. *Nature*, 369(•):469 – 471, june 1994. (Zitiert auf Seiten 9, 29 und 30)
- [18] K. Thuermer and N. C. Bartelt. Growth of multilayer ice films and the formation of cubic ice imaged with stm. *Physical Review B*, 77(19), 2008. (Zitiert auf Seite 16)
- [19] I. Horcas et al. Wsxn: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(013705), 2007. (Zitiert auf Seiten 25 und 33)
- [20] Wilson A. Bentley. Photographing snowflakes. *Popular Mechanics Magazine*, 37:309 – 312, 1922. (Zitiert auf Seite 33)
- [21] Eric W. Weisstein. Koch snowflake. *MathWorld - A Wolfram Web Resource*. URL <http://mathworld.wolfram.com/KochSnowflake.html>. (Zitiert auf Seite 33)
- [22] T. Michely and J. Krug. *Islands, Mounds and Atoms*. Springer Verlag, 2004. ISBN 3-540-40728-6. (Zitiert auf Seite 35)

Danksagung

Diese Bachelorarbeit ist die erste wissenschaftliche Arbeit, die ich bisher verfasst habe. Ebenso völlig neu für mich war die Durchführung dieser Arbeit. Daher möchte ich noch vor der Selbstständigkeitserklärung allen jenen danken, die mich während dieser Zeit unterstützt haben.

Als aller erstes möchte ich mich bei Professor Morgenstern und ihrer Arbeitsgruppe danken, die die Durchführung dieser Arbeit überhaupt erst möglich gemacht hat und mir immer als Team zur Seite standen. Ganz besonders von all diesen möchte ich meiner Betreuerin Sarah Heidorn danken, die mir alle für die Bachelorarbeit relevanten Fertigkeiten und ihr Wissen gelehrt hat. Zu dem auch Prof. Morgenstern, die immer eine offene Tür für meine Fragen hatte.

Nicht vergessen werden soll auch Prof. Pfnür, der sich großzügig als Zweitgutachter meiner Ausarbeitung zur Verfügung gestellt hat.

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Hannover, den 31. August 2010

Cord Bertram

