

Elektronische und geometrische Struktur von deponierten Clustern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Alexander Achleitner
aus Hamburg

Hamburg 2009

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. W. Wurth Prof. Dr. M. Rübhausen
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. W. Wurth Prof. Dr. P. Feulner
Datum der Disputation:	10.12.2009
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. M. Martins
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. R. Klanner
Dekan des Fachbereichs Physik:	Prof. Dr. H. H. Graener

Elektronische und geometrische Struktur von deponierten Clustern

Kurzfassung

Grössenselektierte kleine Nickel- und Eisencluster wurden auf reine und sauerstoffvorbedeckte Ru(001) Oberfläche mittels Argon Bufferschicht deponiert. Die grössenabhängige Verschiebung der Nickel-Resonanzposition nach der Deposition der Nickel-Cluster auf reiner Ru(001) belegt die zerstörungsfreie Deposition und ist bedingt durch die Koordination der Clusteratome untereinander und mit den Substratomen. Durch die niedrigere Koordinierung tritt bei den Clusteratomen ein surface band narrowing des d-Bandes auf, was zu einer dominierenden Verschiebung der Rumpfniveaus führt.

Durch Tempern schieben die Resonanzpositionen zu stabilen geometrischen Strukturen, was ein Beleg für die Mobilität der Clustertome ist.

Bei sauerstoffvorbedeckter Oberfläche ist das d-Band der Nickel- und Eisencluster aufgrund Wechselwirkung verbreitert, so dass eine positive dominierende Core-Level Shift stattfindet, die grösser als die grössenabhängige Verschiebung auf reiner Oberfläche ist.

Electronic and geometric structure of deposited clusters

Abstract

Size selected small Nickel and iron clusters were deposited on pure and oxygen precovered Ru(001) surface with argon buffer layer. The size dependent shift of the Nickel resonance after deposition nickel cluster on pure Ru(001) is an evidence for non destructive deposition and is due to the coordination of the cluster atoms among each other and the substrate atoms. Because of the lower coordination there is a surface d-band narrowing of the cluster atoms leading to a dominant shift of the surface core levels.

Due to annealing the resonance positions shift to more stable geometric structures that is an evidence for the mobility of the cluster atoms.

In the case of oxygen pre covered substrate the d-band of the nickel and iron clusters is broadened so that a positive dominating core level shift occurs which is greater than the size dependent shift in the case of the pure substrate surface.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Grundlagen	9
2.1 Clustererzeugung	9
2.2 Untersuchungen an freien Clustern und Cluster auf Oberflächen	15
2.2.1 Clusterdeposition	15
2.2.2 Struktur freier Cluster	19
2.2.3 Cluster auf Substratoberflächen und deren Wechselwirkung	24
2.3 NEXAFS	25
3. Experiment	35
3.1 ICARUS Clusterexperiment	35
3.2 Synchrotron Strahlungsquelle BESSY II	44
3.3 Probenpräparation	48
4. Nickelcluster auf Ruthenium	50
4.1 Deposition von Nickelcluster auf reinem Ru(001)	50
4.2 Nickelcluster auf sauerstoffvorbedeckter Ru(001)	63

4.3 Nickelcluster auf verschiedener Sauerstoffvorbedeckung	84
5. Eisencluster auf sauerstoffvorbedeckter Ru(001).....	87
5.1 Deposition von Fe ₃ und Fe ₆	87
6. Zusammenfassung und Ausblick.....	94
7. Danksagung.....	98
8. Literaturverzeichnis.....	99
9. Abbildungen.....	106
10. Tabellen	109

1. Einleitung

In dieser Promotionsarbeit werden Experimente und Messungen diskutiert die zur Deposition von kleinen größenselektierten Clustern notwendig sind. Im Hauptteil der Arbeit werden dann Untersuchungen an deponierten Clustern mit Röntgenabsorption behandelt.

In den letzten Jahren gewann die Clusterforschung an freien und deponierten Clustern immer mehr an Bedeutung, da dies ein wichtiger Beitrag für das Verständnis des Übergangs vom Atom zum Festkörper ist. Gerade in diesem Bereich sind interessante Eigenschaften der Materialien zu beobachten. Beispielsweise die optischen Eigenschaften von sogenannten Halbleiter-“Quantum-Dots“ auf Oberflächen oder Strukturen aus Kohlenstoff wie die Fullerene (bspw. C_{60}) oder Nanoröhren mit Wandstärken von einem Atom und mehr. Oder die Änderung der Leitfähigkeit von Halbleiterelementen auf Substraten, die reine Elemente sein können oder Verbindungen. Bei diesen Dot- und Schichtsystemen spielt der strukturbedingte Streß durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten der Festkörpermaterialien eine große Rolle. In einer Entwicklung von IBM für neue Feldeffekttransistoren wird beispielsweise Silicium auf eine SiGe-Schicht aufgebracht, da SiGe eine größere Gitterkonstante als Silicium besitzt. Die Siliciumschicht wird dadurch gestreckt und die Elektronen werden an dem Gitter wesentlich weniger gestreut, was zu einer weit höheren Beweglichkeit und somit Leitfähigkeit führt als in nicht gestrecktem Silicium [1].

Bei Metallen sind größenabhängige Effekte bei wesentlich kleineren Größen erkennbar, da schon bei wenigen Atomen in einem Cluster die Delokalisierung der Elektronen einsetzt, was bei sehr großen Clustern zur Ausbildung von Valenz- und Leitungsbändern führt. Diese Änderungen in der elektronischen und geometrischen Struktur können nun unter anderem dazu verwendet werden um chemische Reaktionen zu beeinflussen. Dazu werden kleine Cluster einer definierten Größe auf eine Oberfläche aufgebracht und das Verhalten von

bekannten Molekülen, die als Probe fungieren, an diesen Clustern beobachtet. Da die Valenzelektronen der adsorbierten Moleküle oder Atome mit den Valenzelektronen der Cluster wechselwirken, wird ein Verhalten abhängig von der Clustergröße erwartet. Für diese Vorgänge ist es notwendig die Struktur und die Eigenschaften der Cluster zu kennen, die auch von der Substratoberfläche abhängen. In den folgenden Kapiteln werden Cluster/Substrat-Systeme für das Verständnis dieser Eigenschaften diskutiert.

2. Grundlagen

2.1 Clustererzeugung

Zur Clustererzeugung gibt es mehrere Möglichkeiten. Gase, meistens Edelgase werden von einem Hochdruckbereich, typischerweise 10 bar, durch eine kleine Düse in einen Hochvakuumbereich expandiert. Die in solchen Düsenstrahlquellen stattfindende adiabatische Expansion führt nach der Düse zu Temperaturen im Kelvinbereich im Gasstrahl. Ist die lokale Temperatur kleiner als die Bindungsenergie im Dimer findet Dimerbildung über einen Drei-Teilchen-Kollisionsprozeß statt. Die Dimere bilden somit den Ausgangspunkt der Clusterbildung [2].

Ein ähnliches physikalisches Prinzip liegt Gasaggregationsquellen zu Grunde, die für Systeme verwendet werden, bei denen der Gasdruck der Ausgangsmaterialien zu klein ist, um eine Expansion als Gas zu ermöglichen. Dazu werden Atome aus einem Ofen heraus in ein stationär strömendes Gas (Edelgase wie beispielsweise Argon mit 10 – 100 Pa) verdampft. Durch Stöße mit den Edelgasatomen verlieren die Atome kinetische Energie und Kondensation tritt ein ähnlich wie oben beschrieben [2].

Eine alternative Möglichkeit, Material in einen Gasstrom zu bringen sind Laserverdampfungsquellen, bei denen durch Laserbeschuß eines Targets Material verdampft wird, dass in einer Edelgasströmung danach zu Clustern kondensiert [3].

Eine weitere Möglichkeit ist die Erzeugung von Clustern durch einen Sputterprozeß. Dabei werden hochenergetische Edelgasionen von mehreren 10 keV auf ein Target fokussiert. Beim Auftreffen auf die Oberfläche und Durchgang durch die obersten Targetlagen werden Kollisionskaskaden ausgelöst. Abhängig von der deponierten Energie wird ein Linear-Kaskaden Bereich, bei kleinen Energien, und ein Bereich mit hoher Energiedichte, der Spike Bereich, unterschieden [4].

Bei hoher Energiedichte in einem lokalen Bereich ist die Energie der Atome größer oder gleich der Bindungsenergie des Festkörpers. Die Atome werden also aus ihrem Bindungsplatz herausgeschlagen und können ihrerseits wieder bei genügender kinetischen Energie Atome aus Bindungsplätzen schlagen. Für die von uns durchgeführten Experimente haben wir eine Clusterquelle verwendet, die den Sputterprozess ausnützt.

Im Folgenden sollen daher die für unsere Experimente wichtigen Eigenschaften, wie zum Beispiel Ionenyield und Energieverteilung der gesputterten Cluster ausführlich diskutiert werden. Dabei werden sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen gesputterter Cluster beobachtet.

Für Sputterprozesse wurden beispielsweise von Urbassek et al. molekular-dynamische Simulationen durchgeführt [5]. Dabei wurde ein einzelnes Kupferatom mit 5 keV kinetischer Energie auf eine Cu(111) Oberfläche geschossen, siehe untenstehende Abbildung, Abbildung 2.1.

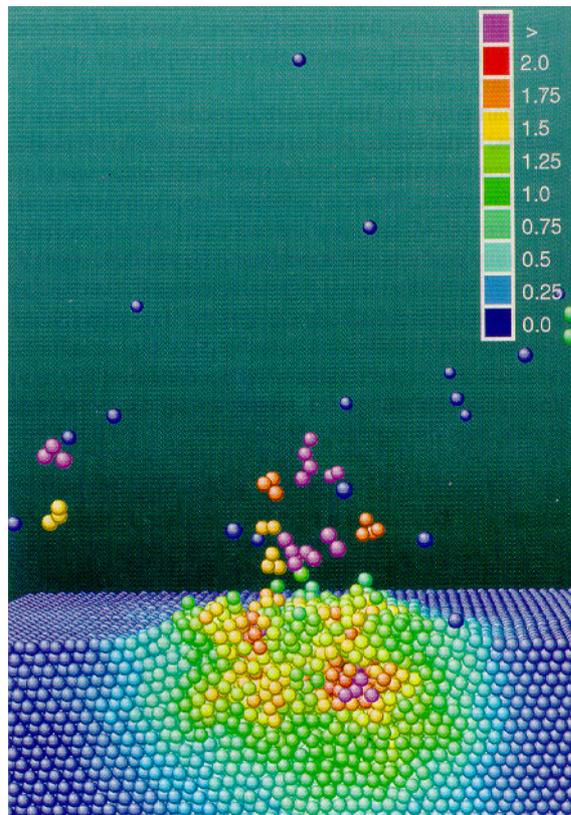


Abbildung 2.1: Molekulardynamische Simulation des Sputterprozesses [5]. Temperaturskala in Einheiten der Schmelztemperatur des Festkörpers.

Die kinetische Energie aller Atome in einem definierten Wechselwirkungsbereich rund um ein Atom wurde dabei in Temperatureinheiten konvertiert, so daß sich für die entstehenden Cluster eine Temperatur ergibt, die äquivalent ihrer inneren Energie ist. Wie in der Abbildung zu sehen ist, ist die so ermittelte Temperatur kurz nach dem Beschuß durch das Atom in manchen Bereichen weit über der Schmelztemperatur des Kupfer Festkörpers von 1358 K. Die Kaskaden im Spike Bereich setzen sich in dem Modell über mehrere Picosekunden fort und die Energiedissipation aus dem Spike Volumen heraus findet hauptsächlich durch Energiediffusion statt.

Zur Clusterbildung kommt es, wenn die kinetische Energie aufeinandertreffender oder benachbarter Atome in den Kaskaden in der Nähe oder kleiner als die Dissoziationsenergie des sich bildenden Cluster ist. Clusteremission findet statt, wenn die kinetische Energie des Clusters ausreicht, das Spike-Volumen und die Oberfläche zu verlassen. Entstehende Cluster mit innerer Energie größer als die Dissoziationsenergie sind instabil und fragmentieren.

Simulationen von Wucher und Garrison zeigen, dass 80% der entstehenden Trimere, 95% der Tetramere und alle Cluster, die fünf und mehr Atome enthalten, instabil sind und auf dem Weg weg von der Oberfläche fragmentieren. Der dabei bevorzugte Fragmentationskanal ist das Abdampfen eines Monomeres [6].

Um die Lebensdauer der heißen Cluster und die innere Energie von gesputterten Clustern experimentell zu ermitteln, wurden von Wucher et al. Eisencluster durch Sputtern mit einem 9 keV Xenonionenstrahl auf ein polykristallines Target erzeugt [7].

Die Cluster wurden nach der Erzeugung mit einer Extraktionsspannung (5 kV) beschleunigt und nach der Massenseparation durch ein variables Detektorpotential abgebremst. Aus früheren Experimenten geht hervor, dass der dominierende Fragmentationsprozeß, wie oben schon angeführt, das Abdampfen eines Monomeres ist. Fragmentieren die heißen Cluster in der Beschleunigungsstrecke, so haben die ionischen Clusterfragmente aufgrund der Energieerhaltung einen Verlust an kinetischer Energie der gleich der kinetischen Energie des abgespaltenen neutralen Teilchens ist. Aus der Verteilung des Energieverlustes lassen sich Rückschlüsse auf die Fragmentationszeit der Cluster nach der Erzeugung ziehen. Der gemessene Yield für bestimmte Clustergrößen hat somit eine ähnliche Energieverteilung wie in Abbildung 2.3, jedoch ist er bei $E_{\text{kin}} = 0$ durch die Fragmentation nicht null und fällt kontinuierlich mit zunehmend negativer kinetischen Energie ab. Für die Analyse der Fragmentationsprozesse lässt sich die zeitliche Fragmentationsverteilung durch eine

Superposition von Zerfallsfunktionen mit der Fragmentationsratenkonstanten k nähern. Aus diesen Daten wurde mit einem Algorithmus die innere Energie der Cluster bestimmt [8][9][10][11].

Die grundlegende Annahme dabei ist jedoch, dass sich die Verteilung der Ratenkonstante, und somit die innere Energie, nicht mit der Zeit ändert.

Die Analyse zeigt, dass der Grossteil der Clusterfragmentation zu stabilen Produkten im Subpico- bis Picosekunden Bereich statt findet [12].

Sputter-Experimente mit gepulsten 5 keV Argon Ionen auf polykristallines Silber unter 45 Grad Einfall zeigen, dass sowohl neutrale Cluster als auch geladene Cluster die Targetoberfläche verlassen [13]. Dabei weist der relative Yield der neutralen Silbercluster einen deutlicheren Abfall auf als der, der positiv geladenen Silbercluster. Der Yield der positiv geladenen Cluster läßt sich einfach angeben als der Yield der gesamten gesputterten Cluster unter Berücksichtigung der Ionisierungswahrscheinlichkeit der Cluster,

$$Y_{\text{Ag}(n)}^+ = Y_{\text{Ag}(n)} \alpha_{\text{Ag}(n)}^+ \quad (2.1)$$

Mehrfach geladene Cluster können dabei vernachlässigt werden. Bei Vergleichsmessungen zwischen Ag^+ und Ag^- ist der Yield für Ag^- um knapp eine Größenordnung niedriger als für Ag^+ [14].

Das bedeutet, daß der Yield der Clusterionen dominiert ist von den positiv geladenen Teilchen. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit von gesputterten Silberclustern aufgetragen gegen die Clustergröße zeigt, daß Atome und kleine Cluster fast ausschlieslich als neutrale Teilchen gesputtert werden und bei Clustern größer als zehn Atome der positiv geladene Zustand dominiert, Abbildung 2.2.

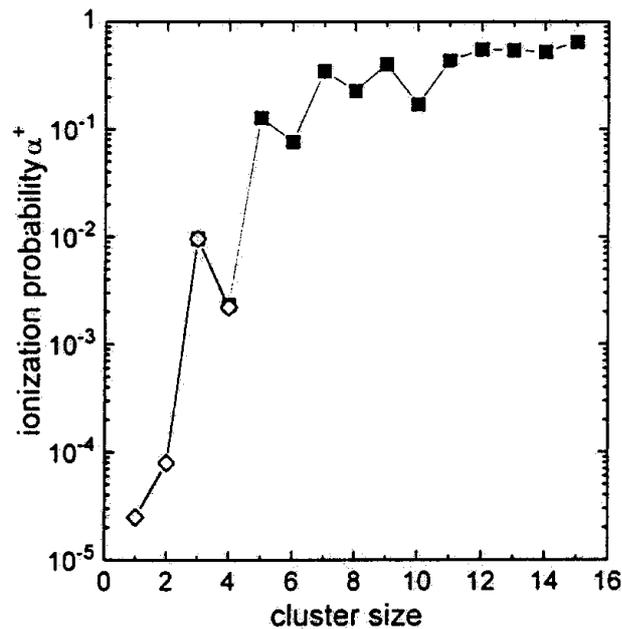


Abbildung 2.2: Ionisierungswahrscheinlichkeit für gesputterte Ag-Cluster aufgetragen gegen die Clustergröße [13]. Bei Clustern mit $n > 10$ wird der Yield durch die positiv geladenen Cluster dominiert.

Mit Hilfe der Ionisierungswahrscheinlichkeit läßt sich aus Messungen des Ioneyields der Clusteryield $Y_{Ag(n)}$ gegen die Clustergröße auftragen. Dabei zeigt sich, dass der Yield einem Potenzgesetz folgt,

$$Y \sim n^{-\delta} \quad (2.2)$$

Vergleicht man verschiedene Experimente, so zeigt sich, dass der Exponent sowohl von den Sputterbedingungen, wie Energie und Masse des einfallenden Ions [13] als auch von dem Target [15][16] abhängig ist.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der gesputterten Cluster für unsere Experimente ist die kinetische Energieverteilung der gesputterten Cluster. Dazu wurden von Wucher und Wahl Flugzeitexperimente an neutralen Silberclustern durchgeführt, wobei die Zeit zwischen dem primären Sputter-Ionenpuls und dem ionisierenden Laserstrahl für den Nachweis der neutralen Cluster in einem Reflectron Time-of-flight Massenspektrometer variiert wurde [17][18]. Wie in Abbildung 2.3 zu sehen, zeigen die Energieverteilungen der Atome und der

Cluster einen deutlichen Peak, der mit zunehmender Clustergröße zu kleineren Energien schiebt und signifikant schmaler wird. Zusätzlich fallen die Verteilungen der Cluster zu höheren Energien deutlich schneller ab, als die Verteilung der Atome.

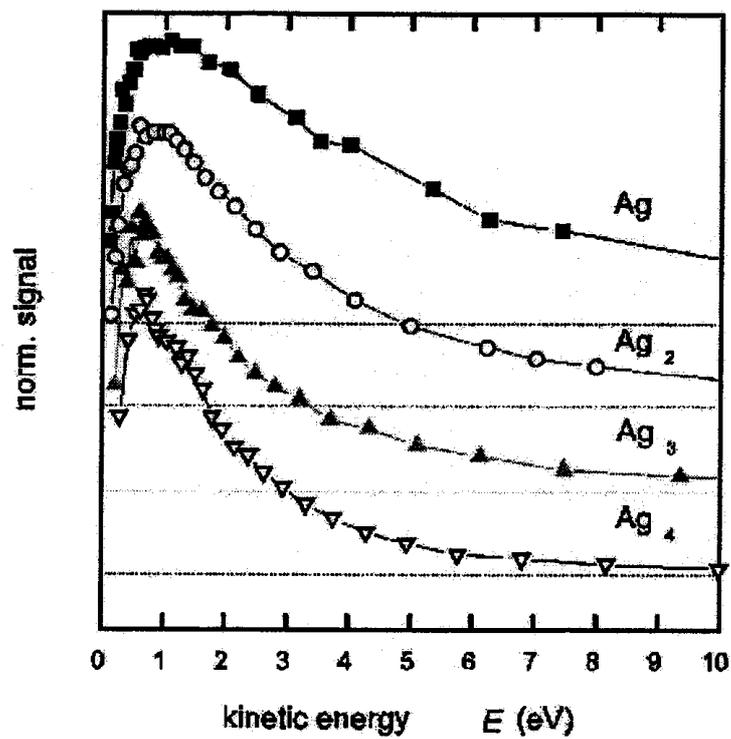


Abbildung 2.3: Verteilung der mittleren kinetischen Energie für verschiedene Größen von Silberclustern [17].

2.2 Untersuchungen an freien Clustern und Cluster auf Oberflächen

2.2.1 Clusterdeposition

Für die Untersuchung von Clustern auf Oberflächen müssen die Cluster intakt auf die Oberfläche aufgebracht werden. Da die kinetische Energie der gesputterten Cluster, wie oben gezeigt, einige eV beträgt und damit pro Atom vor allem für sehr kleine Cluster im Bereich der Bindungsenergie der Atome liegt, müssen die Cluster zusätzlich abgebremst werden bevor sie auf einer Oberfläche auftreffen. Dafür wird ein Verfahren nach einem Vorschlag von Cheng und Landman [19] benützt, daß die zerstörungsfreie Deposition der Clusterionen mit Hilfe eines Soft-landing in Edelgasmultilagen ermöglicht, die auf der Probenoberfläche voradsorbiert werden.

In Molekular-dynamischen Rechnungen von Cheng und Landman wurde das Auftreffen eines ikosaedrischen Cu_{147} Clusters auf eine Cu(111) Oberfläche für verschiedene kinetische Energien simuliert. Für das Auftreffen auf vorher adsorbierte Argon- und Xenon-Multilagen wurde eine starke Abschwächung der Translationsbewegung des Clusters durch die Edelgasschicht beobachtet. Durch die Stöße des Clusters mit den Edelgasatomen wird die anfängliche kinetische Energie in Anregung der inneren Freiheitsgrade des Clusters und der Edelgasschicht umgewandelt. Dies führt zu einem sprunghaftem Anstieg der Clustertemperatur in wenigen Picosekunden mit Heizraten von 10^{14} K/s. Abhängig von der anfänglichen kinetischen Energie des Clusters kann es dabei temporär zum Schmelzen des Clusters kommen. Clustertemperaturen für verschiedene Startbedingungen sind in untenstehender Tabelle, Tabelle 2.1, aufgeführt.

Ar – Matrix	Xe - Matrix
193,3 eV : 800 K	435 eV : 2500 K
773,3 eV : 1800 K - 2000 K	773,3 eV : 4000 K - 4500 K

Tabelle 2.1: Clustertemperaturen eines Cu_{147} – Clusters für verschiedene Startenergien nach Landen in einer Edelgasmatrix [19].

Beim Vergleich der Änderung der inneren Gesamtenergie des Clusters relativ zur anfänglichen kinetischen Energie zwischen Xenon und Argon-Multilagen zeigt sich, dass das Verhältnis für Xenon, $\cong 0,24$, um den Faktor zwei höher liegt als bei Argon, $\cong 0,12$. Somit ermöglicht Argon bei der Deposition von Cluster eine geringere Clustertemperatur und ist für die Deposition besser geeignet als Xenon.

Durch die Energiedissipation in die Edelgasschicht kommt es darauffolgend zu einem Abkühlen des Clusters mit Kühlraten von 10^{13} K/s und zum Abdampfen von Edelgasatomen. In Experimenten zum Softlanding wurden von Bromann et al. [20] Ag_n ($n = 1, 7, 19$) Cluster durch Sputtern erzeugt und bei Substrattemperaturen zwischen 80 K bis 90 K auf eine Pt(111) Oberfläche aufgebracht. Zum Vergleich wurden Ag_n - Cluster mit den selben Parametern in eine vorher adsorbierte Argon Multilage, Dicke ca. 10 Monolagen bei ≈ 25 K, deponiert, wie in dem theoretischen Modell von Cheng und Landman vorgeschlagen. Als Referenz zur Clusterdeposition wurden mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) Silberatome mit thermischen Energien von $\approx 0,2$ eV auf Pt(111) aufgewachsen. Die Bedeckung, 0,1 Monolagen, der Depositionsfluß und die Proben temperatur von 80 K bei der MBE haben die selben Werte wie bei der Clusterdeposition.

STM – Aufnahmen nach der Deposition von Atomen und Ag_7 - Cluster bei 80 K und nach dem Tempern der Probe auf 300 K zeigen signifikante Unterschiede. Im Fall der thermischen Atome die bei 80 K Inseln mit einer Größe von ca. 100 Atomen bilden, sind diese Inseln thermisch mobil, zerfallen durch Ostwald Reifen beim Tempern auf 300 K und lagern sich an den Pt – Substrat Stufenkanten an. Im Vergleich dazu sind bei der Deposition von Ag_7 - Cluster mit einer Energie von 2,9 eV pro Atom bei 80 K kleinere und kompaktere Inseln zu erkennen. Nach dem Tempern auf 300 K sind immer noch kleine Inseln zu erkennen. Bei der Deposition von Ag_7 unter den selben Bedingungen, aber in eine voradsorbierte Argon Multilage, sind nach Tempern auf 80 K und Desorption des Argon ebenfalls kleine Inseln zu erkennen. Nach Tempern auf 300 K zerfallen die Inseln jedoch ähnlich wie im Fall der deponierten Atome und es sind keine Inseln mehr auf den Terrassen erkennbar. Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten ist, dass bei der Deposition ohne Argon Bufferschicht beim Auftreffen der Cluster Oberflächendefekte entstehen, die als Pinning Zentren für die Inseln fungieren und die Diffusion der Atome erschweren.

Eine charakteristische Größe für die Fragmentierung der Cluster beim Depositionsprozeß ist die Breite der Größenverteilung σ^* , gegeben durch die Standardabweichung normiert auf die

mittlere Inselfläche, wie sie aus STM Messungen bei 80 K gewonnen werden kann. Im Experiment wurden Ag_7 und Ag_{19} – Cluster mit jeweils 20 eV und 95 eV kinetischer Energie deponiert. Für beide Cluster nimmt σ^* mit der Depositionsenergie zu. Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich wenn Ag_7 mit 20 eV in die Argon Multilage deponiert wird. Hier ist σ^* deutlich kleiner als für den Fall ohne Argon Bufferschicht. Dies ist ein starker Hinweis auf die Unterdrückung der Fragmentation und Neuordnung der Cluster während des Landungsprozesses, durch die Energiedissipation in den Argon Multischichten.

Ebenso belegen Experimente von Fedrigo et al. [21] zur Deposition von Ag_n ($n = 2, \dots, 7$) das Soft-Landing Modell. In diesen Messungen wurde die Fragmentationsrate F , das Verhältnis der Zahl der fragmentierten Cluster zur Gesamtzahl der Cluster, für Ag_2^+ bestimmt. Die entsprechenden Werte wurden aus den Messungen der bekannten $S^2 \rightarrow P^2$ Anregung für neutrale Silberatome in einer Kryptonmatrix und der $X \rightarrow B,C$ Absorption von Ag_2 ermittelt. Die daraus resultierenden Fragmentationsraten wurden für die Deposition in Xenon, Krypton und Argon über die kinetische Energie pro Clusteratom aufgetragen. Für alle drei Edelgase steigt F mit zunehmender kinetischer Energie. Jedoch ist F bei fester Energie für die drei Edelgase unterschiedlich. Ausgehend von Argon nimmt F bei Krypton und Xenon entsprechend immer mehr zu.

Aus Absorptionsspektren von Ag_n ($n = 2, 3, 5, 7$) deponiert mit $E = 20$ eV für $n = 2, 3$ und $E = 30$ eV für $n = 5, 7$ läßt sich außerdem zeigen, dass die Fragmentation der Cluster bei vergleichbaren kinetischen Energien mit zunehmender Größe abnimmt.

Dabei wurde angenommen, dass $\text{Ag}_n \rightarrow \text{Ag} + \text{Ag}_{(N-1)}$ der einzige Zerfallskanal ist. Aus den Flächen resultierend aus den atomaren und den Cluster-, ($N - 1$), Absorptionspeaks läßt sich ein Fragmentationsverhältnis, wie in Tabelle 2.2 angegeben, berechnen.

Clustergröße	Fragmentationsverhältnis
2	0,3
3	0,2
5	0,15
7	0,1

Tabelle 2.2: Fragmentationsverhältnis von deponierten Silberclustern [21].

Um isolierte Cluster auf Oberflächen und deren Wechselwirkung mit dem Substrat untersuchen zu können muß Insel- und Schichtbildung vermieden werden. Deshalb wird in vielen Cluster-Experimenten weniger als 10 % einer Monolage an Clusteratomen deponiert.

Für die Verteilung der Cluster auf der Oberfläche ist neben der Statistik auch von Bedeutung ob die Cluster eine attraktive Wechselwirkung haben und somit die statistische Verteilung der deponierten Teilchen beeinflusst wird.

Experimente zur lateralen Mobilität wurden von Vandoni et al. mit Silberatomen verdampft aus einer Knudsenzelle und deponiert auf Pd(100) durchgeführt [22].

Als Untersuchungsmethode wurde dabei thermische Heliumstreuung bei einer Oberflächentemperatur von 80 K verwendet. Die tiefen Temperaturen sind deshalb notwendig, da bei 160 K die thermische Mobilität der Atome auf der Oberfläche einsetzt und sich so bei der Deposition automatisch Inseln bilden.

Der Messparameter ist hier die spekulär reflektierte Intensität des Heliumstrahls als Funktion der Bedeckung.

Bis zu einer Bedeckung von 2 % einer Monolage lässt sich der Intensitätsabfall der reflektierten Intensität mit einem Modell fitten, indem es keine Wechselwirkung der Adatome gibt und bei dem die Position der Atome festliegt, so dass keine Aggregation stattfindet. Im Bereich von 2 % bis 8 % einer Monolage lässt sich der Intensitätsabfall nur erklären, wenn eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Adatome besteht. Hier sind die deponierten Atome nicht stabil, wenn sie auf umliegenden Plätzen eines anderen Atoms oder Clusters landen. Es bildet sich daraus ein Dimer oder ein größerer Cluster.

In einem Modell, das diese Wechselwirkung berücksichtigt, ist jedes Adatom oder jeder Cluster von einer „capture zone“ aus leeren Plätzen umgeben, Abbildung 2.4. Es zeigt sich, dass die experimentellen Werte nur mit einer Mobilität, bei der umliegende Adatome zu einem Cluster aggregieren, korrekt gefittet werden können, wenn sie von einer Schalen aus leeren Adatomplätzen umgeben sind. Dieser Bereich wird als *capture zone short and long steps* bezeichnet.

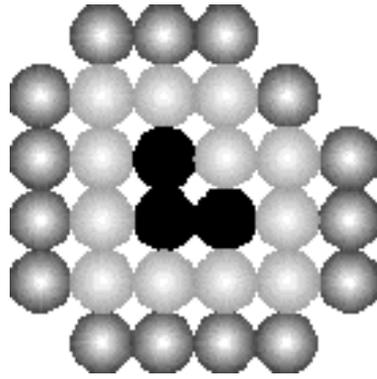


Abbildung 2.4: „Capture zone“ nach dem Modell von G. Vandoni et al.. Der Trimer ist von einer attraktiven Wechselwirkungszone von leeren umliegenden Adsorbatplätze umgeben. Die äussersten Adatomplätze markieren die Plätze von denen eine Aggregation stattfinden kann [22].

Ähnliche Ergebnisse zeigen Messungen von Iridium Clustern auf Ir(111) nach Atomdeposition mit dem Feldionenmikroskop FIM. Rund um den Cluster mit einem Abstand von zwei nächste Nachbarabständen beobachtet man kein weiteres Atom [23][24].

2.2.2 Struktur freier Cluster

Bevor die Ergebnisse über die Deposition von Clustern und deren Wechselwirkung mit dem Substrat untersucht werden können, ist es notwendig die Eigenschaften freier Cluster zu diskutieren. Im folgenden sollen daher experimentelle und theoretische Resultate zur elektronischen und geometrischen Struktur freier Cluster vorgestellt werden.

In einem einfachen spherical droplet model, in dem metallische Leitfähigkeit und eine ideale sphärische Form mit dem Radius R angenommen wird, lassen sich das Ionisierungspotential IP und die Elektronenaffinität EA freier Cluster berechnen.

$$IP = W + \alpha \frac{e^2}{R} \qquad EA = W - \beta \frac{e^2}{R} \qquad (2.3)$$

Bei beiden Formeln ergibt sich eine $1/R$ Abhängigkeit. Experimentell wurde das IP von Nickel Clustern von Knickelbein et al. bestimmt, Abbildung 2.5 [3]. W ist dabei die Austrittsarbeit. Die beste Übereinstimmung für grosse Cluster der Messungen aus Abbildung 2.5 mit (2.3) ergibt sich mit $\alpha = 3/8$ und einer Austrittsarbeit von 4,69 eV. Der Wert der Austrittsarbeit ist um 0,46 eV niedriger als der polykristaline Wert von 5,15 eV [25].

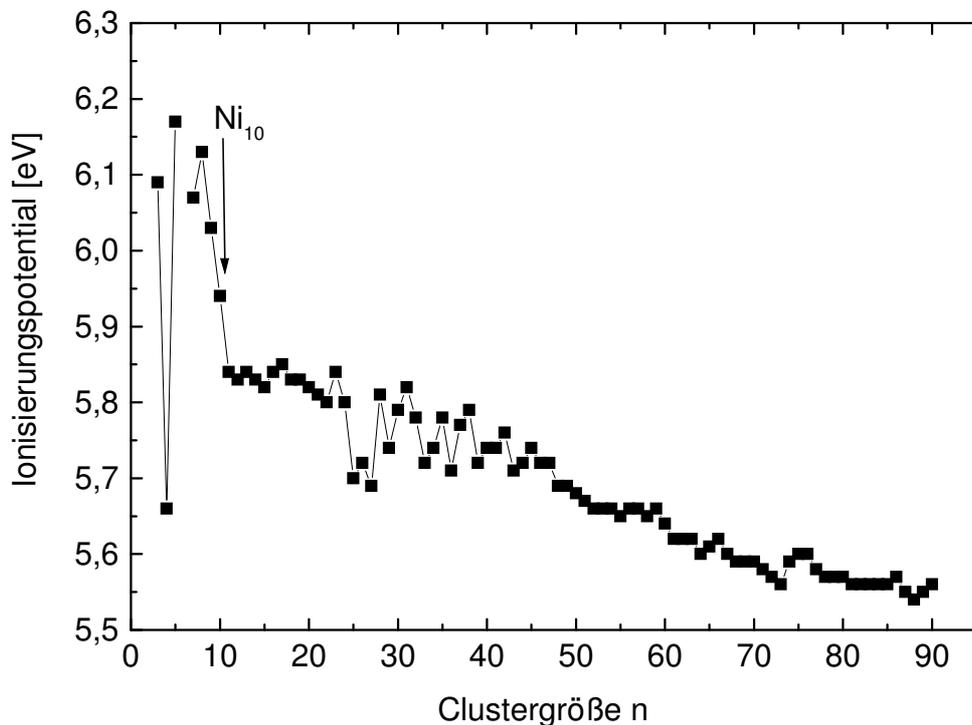


Abbildung 2.5: Experimentell ermittelte IP für Nickelcluster [3]. Werte aus der linearen Extrapolation der 77 K PIE [Near-threshold photoionization efficiency] Kurven. Die Messungen wurden an neutralen Nickelclustern aus einer Laserverdampfungsquelle durchgeführt. Das Clusterwachstum und die Kühlung wurde durch die Expansion der Cluster und Helium als Trägergas durch eine Düse erreicht. Ni_6 konnte mit den im Experiment zur Verfügung stehenden Laserwellenlängen nicht ionisiert werden.

Für $n < 10$ sind durch quantum size effects die Variationen im IP mit der Clustergröße sehr groß. Ab $n > 10$ nimmt IP kontinuierlich mit zunehmender Clustergröße ab, was durch die stärkere Delokalisierung der Elektronen zustande kommen kann. Dies ist ein starker Hinweis auf einen zunehmend metallischen Charakter der Cluster. Im Bereich zwischen $n = 22 - 40$ zeigen sich in den Messungen starke Schwankungen deren Ursprung nicht ganz klar ist.

Abschirmeffekte und Bindungsbeteiligungen der Elektronen sind auch ein wesentlicher Faktor bei den Bindungslängen der Cluster. Ausgehend vom Dimer, 2,155 Å [26] nimmt die mittlere Bindungslänge der Cluster mit der Clustergröße bis zum bulk Wert von 2,49 Å zu. In dem oben genannten einfachen Tropfen-Modell lässt sich dies durch das Verhältnis der Clusteroberfläche zum Clustervolumen erklären [27]. Die Oberflächenspannung des Clusters, wirkt wie eine Kompressionskraft und ist verantwortlich für die sphärische Form. Die Kraft wird jedoch in dem Maße geringer in dem der Volumenanteil zunimmt.

$$F \propto \frac{A}{V} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} \propto \frac{1}{R} \quad (2.4)$$

Das spherical droplet Modell ist nur eine erste Näherung für die Clustereigenschaften. Um die Strukturen der Cluster zu bestimmen müssen explizit Rechnungen wie All-Elektronen LCGTO-LDF Rechnungen [27][28] zu den jeweiligen Cluster angestellt werden. Dabei zeigt sich, dass bei kleinen Clustern ikosaedrische und oktaedrische Clusterstrukturen konkurrieren. Für große Cluster muß jedoch eine Oktaeder Struktur vorliegen, da dies die lokale Symmetrie des Nickel fcc Festkörpers ist. In Tabelle 2.3 sind mittlere Bindungsenergien und Symmetrien für mehrere Cluster aufgeführt.

Dabei zeigt sich, dass die Bindungsenergie pro Atom in den Rechnungen mit der Clustergröße zunimmt. Die GGA-Werte passen gut in den experimentellen Bereich zwischen Ni_2 , Bindungsenergie 2,39 eV [29], und dem Festkörper Wert von 4,44 eV [30] hinein.

Von Armentrout et al. wurden dazu kollisionsinduzierte Dissoziationsmessungen mit Xenon und Ni_n^+ durchgeführt [31][48].

	Bindungsenergien [eV]		Mittlere Bindungslänge in Å	
	LDA	GGA	LDA	GGA
Ni ₂ (exp.)	2,39			
Ni ₄ (T _d)	2,56	1,97	2,235	2,304
Ni ₆ (O _h)	3,06	2,34	2,274	2,342
Ni ₈ (O _h)	3,27	2,55	2,199	2,276
Ni ₁₃ (O _h)	3,65	2,71	2,313	2,381
Ni ₁₃ (I _h)	3,74	2,80	2,366	2,436
Ni ₁₉ (O _h)	4,00	3,01	2,338	2,411
Ni ₁₉ (D _{5h})	3,98	3,00	2,338	2,411
Ni ₃₈ (O _h)	4,41	3,32	2,363	2,441
Ni ₄₄ (O _h)	4,46	3,36	2,362	2,436
Ni ₅₅ (O _h)	4,55	3,43	2,365	2,440
Ni ₅₅ (I _h)	4,58	3,45	2,395	2,473
Ni ₈₅ (O _h)	4,78	3,61	2,376	2,453
Ni ₁₁₆ (O _h)	4,92	3,72	2,384	2,459
Ni ₁₄₇ (O _h)	4,97	3,90	2,383	2,457
Ni ₁₄₇ (I _h)	4,96	3,74	2,409	2,483
Exp. FK Wert	4,44 [34]		2,49 [24]	

Tabelle 2.3: Mittlere Bindungsenergie pro Atom in eV und mittlere Bindungslänge aus LDA und GGA Rechnungen [27].

Für die Bindung einzelner Atome zu einem Cluster ist ein kurzreichweitiges Wechselwirkungspotential verantwortlich. Je mehr nächste Nachbarn ein Atom hat, desto mehr Bindungsenergie gewinnt es [27]. Jedes Festkörper koordinierte Atom liefert einen konstanten Beitrag E_i zur Bindungsenergie und jedes Oberflächenatom einen kleineren Beitrag E_a . Die Beiträge addieren sich zur Bindungsenergie BE.

$$BE = n_i E_i + n_a E_a \quad (2.5)$$

Hierbei setzt sich die Gesamtzahl der Atome n aus $n_i + n_a$ zusammen. Daraus folgt die Proportionalität der Bindungsenergie pro Atom zu $1/n$ bzw. $1/R$ [27].

$$BE/n = E_i - (E_i - E_a) \frac{n_a}{n} \quad (2.6)$$

Freie Cluster mit mehr als drei Atomen haben typischerweise eine dreidimensionale Struktur. Aus Dichtefunktional Rechnungen von Castro et al. [32] ergeben sich für die freien Eisen- und Nickelcluster die nachfolgenden Strukturen und Bindungslängen, Abbildung 2.6.

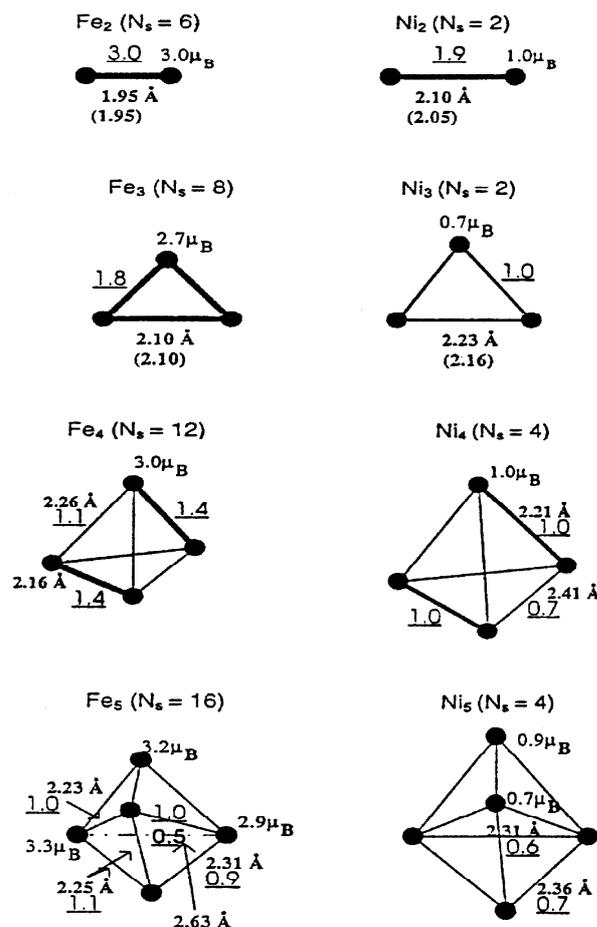


Abbildung 2.6: Strukturen und Bindungslängen von Eisen- und Nickelclustern für $n \leq 5$ [32].

Für die Bindung ist sowohl der Beitrag der 3d als auch der Beitrag der 4s Elektronen von Bedeutung. Bei den Dimeren haben die Eisen, Nickel und Co Atome eine Elektronenkonfiguration nahe $3d^{n-1} 4s^1$, im Gegensatz zum isolierten Atom $3d^{n-2} 4s^2$.

Als Trend ist erkennbar, dass der 3d Beitrag zur Bindung abnimmt ausgehend vom Eisen zum Nickel und der 4s Beitrag zunimmt. Außerdem nimmt der 3d Beitrag mit der Clustergröße ab, während der 4s Beitrag zunimmt. Dieses Verhalten kommt qualitativ dadurch zustande, dass die elektronische Konfiguration der d-Schale sich einer geschlossenen Schale annähert und somit die 4s Elektronen bei den Bindungen eine stärkere Rolle spielen.

Rechnungen von Desmarais et al. [33] zu freien Ni_7 und Ni_8 Clustern zeigen, dass die Struktur mit der höchsten Bindungsenergie pro Atom für Ni_7 ein „capped Octahedron“ mit C_{3v} Symmetrie und für Ni_8 ein Bisdisphenoid mit D_2 Symmetrie ist, Abbildung 2.7.

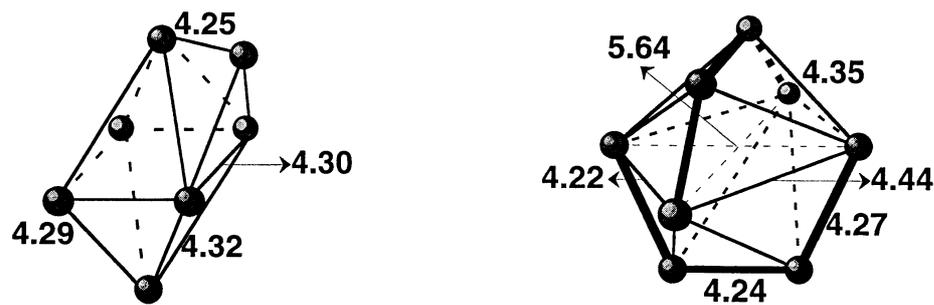


Abbildung 2.7: Gleichgewichtsgeometrien für Ni_7 , „Capped Octahedron C_{3v} “, links abgebildet, und Ni_8 „Bisdisphenoid D_2 “, rechts abgebildet. Die Bindungslängen sind in atomaren Einheiten angegeben. Die Ni_7 Struktur hat eine Bindungsenergie von 2,92 eV pro Atom und die Ni_8 3,01 eV pro Atom [33].

2.2.3 Cluster auf Substratoberflächen und deren Wechselwirkung

Zur Untersuchung der Wechselwirkung deponierter Cluster auf Substratoberflächen wurden unter anderem Rechnungen von H. Häkkinen und M. Manninen [34] durchgeführt. Dabei wurden ein Na_8 Cluster auf einer Isolatoroberfläche, NaCl(001), und auf einer metallischen Oberfläche, Na(100), sowie ein freier Na_8 Cluster verglichen.

Bei $\text{Na}_8 / \text{NaCl}(001)$ zeigt sich aus dem Vergleich der Kohn-Sham Niveaus des Na_8 Clusters bei 350 K mit den Niveaus eines freien Na_8 Clusters bei 550 K, dass die thermisch gemittelte Struktur der besetzten Zustände nahezu identisch sind.

Simulationsläufe bei 600 K zeigen stattfindende atomare Diffusionsprozesse. Die Untersuchung der Diffusionskonstanten machen deutlich, dass sich der Cluster auf der Isolatoroberfläche wie ein freier Cluster verhält. Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen von Ag_7 Clustern auf Pt stellt sich die Frage, in welchem Temperaturbereich bei $\text{Na}_8 / \text{NaCl}(001)$ der Übergang zu einer zweidimensionalen Struktur stattfindet. Bei dem Übergang von der dreidimensionalen geschlossenen Schalenstruktur zur offenen zweidimensionalen Struktur schiebt das Schwingungsspektrum zu niedrigeren Frequenzen, was den Vibrationsanteil der gesamten freien Energie erniedrigt. Von Bedeutung ist hier auch die gewonnene Energie durch die Wechselwirkung der Clusteratome mit der Oberfläche. Häkkinen und Manninen beobachteten den strukturellen Übergang in einer Simulation bei 1100 K.

Bei Na_8 auf $\text{Na}(110)$ kollabiert der zu Beginn der Simulation dreidimensionale Cluster zu einer zweidimensionalen epitaktischen „Schicht“ mit einer hexagonalen Struktur und einem Adatom on top. Die elektronischen Zustände des Clusters fallen in das Band, das durch die 3s-Substrat Elektronen gebildet wird.

2.3 NEXAFS

Nachdem in dem vorherigen Abschnitt auf die geometrische und elektronische Struktur der Cluster eingegangen wurde, werden im folgenden Messmethoden erläutert mit denen sich die elektronische Struktur experimentell ermitteln lässt.

In der Physik gibt es mehrere Methoden elektronische Strukturen zu analysieren. Die bekannteste ist die Photoelektronenspektroskopie, auch als **XPS** bezeichnet, bei der mit einer Photonenquelle ein Elektron aus einem Rumpf- oder Valenzniveau ins Vakuum angeregt wird. Dies erfordert jedoch einen Energieanalysator, mit dem die kinetische Energie des Photoelektrons gemessen werden kann. Diese Methode liefert direkt die Bindungsenergien der Photoelektronen. In Tabelle 2.4 sind die L2- und L3-Bindungsenergien aus XPS Messungen für den Nickel- und Eisenfestkörper angegeben.

Ni	Fe
L2 : 870,0 eV	L2: 719,9 eV
L3 : 852,7 eV	L3: 706,8 eV

Tabelle 2.4: 2p-Rumpfniveauenergien im Festkörper für Nickel und Eisen aus XPS Messungen [35].

Eine weitere Methode ist die Absorptionsspektroskopie, bei der die Absorption der Photonen gemessen wird. Erreicht die Energie der Photonen eine bestimmte Energie, bei der ein Rumpfelektron in einen unbesetzten Zustand gehoben wird, ist eine sogenannte Absorptionskante erreicht, bei der die Absorption wie eine Stufe ansteigt. Dabei ist das Elektron jedoch noch in einem gebundenen Zustand. Mehrere Elektronenvolt nach der Kante und nach Überschreiten der Austrittsarbeit kann das Elektron als frei betrachtet werden und über mehrere zehn Elektronenvolt sind Oszillationen im Spektrum zu beobachten, die ihre Ursache in der Streuung der Photoelektronen an den Nachbaratomen des angeregten Atoms hat. Aus diesen Oszillationen in der Intensität lassen sich Informationen über die Bindungslänge und Koordinationszahl des angeregten Atoms gewinnen. Die Analyse des Bereichs der Photoelektronen mit hoher kinetischer Energie, d.h. grösser ca. 50 eV, wird als EXAFS bezeichnet. In diesem Bereich findet die Streuung an den Kernpotentialen der Nachbaratome statt. Der Bereich kleiner ca. 50 eV wird als NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) bezeichnet und die Streuung des Photoelektrons findet an dem Valenzpotential der nächsten Nachbarn statt [36].

Die direkte Messung der Absorption der Photonen in Transmission ist nur bei sehr dünnen Proben möglich. Da bei den Oberflächenexperimenten meist ein relativ dicker Einkristall verwendet wird, ist die Transmissionsmessung bei den Messungen an den deponierten Clustern in den nachfolgenden Kapiteln nicht möglich.

Für NEXAFS-Experimente zum Nachweis der Anregung in das erste unbesetzte Niveau, also die Absorptionskante, besteht eine weitere Möglichkeit die Absorption zu messen. Dies ist der Nachweis über Sekundärprozesse. Einer dieser Sekundärprozesse ist der Auger-Prozess eines angeregten Atoms. Dabei zerfällt der angeregte Zustand des Atoms, der durch die Anregung eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand oder ins Vakuum erfolgt und somit einen unbesetzten Zustand, ein sogenanntes Loch, hinterlässt, über die Besetzung des Lochs mit

einem Elektron aus einem höheren Niveau. Die Energie, die bei der Besetzung des Lochs frei wird, wird auf ein Elektron in einer äusseren Schale übertragen und ist so hoch, dass dieses Elektron von dem Atom emittiert wird, siehe Abbildung 2.8. Dieses emittierte Elektron wird als Auger-Elektron bezeichnet.

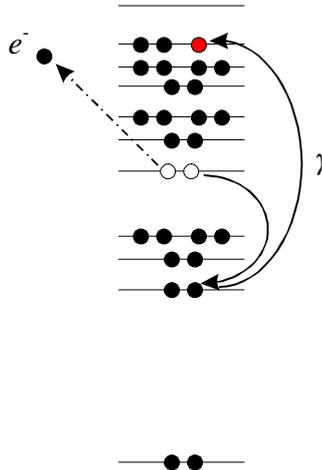


Abbildung 2.8: Auger-Prozess LMM. Die Anregung erfolgt durch Absorption eines Photons in das erste unbesetzte Niveau. Das dadurch entstandene Loch in der L-Schale wird durch ein Elektron aus der M-Schale gefüllt. Die freiwerdende Energie wird auf ein weiteres Elektron, das Auger-Elektron, übertragen, das emittiert wird.

Für Elemente mit niedrigem Z ist der Auger-Prozess der dominante Zerfall. Für hohe Z und Rumpfniveaus mit Bindungsenergien grösser als 10^4 eV ist die Fluoreszenz, d.h. die Abregung über das Emittieren eines Photons, die dominante Abregung [37]. Dies bedeutet, dass für die Experimente an den Eisen- und Nickel-Clustern der Auger-Prozess dominiert. Die Detektierung der Auger-Elektronen nach Röntgenabsorption ist elementspezifisch, da die Absorption an einem bestimmten Rumpfniveau stattfindet und somit an dem jeweiligen Adsorbat an der Oberfläche durchgeführt werden kann. Durch die Detektierung der Auger-Elektronen wird die Methode oberflächensensitiv, da Elektronen anders als Photonen nur eine relativ kleine mittlere freie Weglänge in diesem Energiebereich besitzen und somit die detektierten Elektronen aus den ersten Lagen der Oberfläche kommen müssen [38]. Diese Messmethode wird auch manchmal als SEXAFS (Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure) bezeichnet.

Als Röntgenquellen für diese Experimente sind Synchrotrone geeignet, da diese einen durchstimmbaren Photonenenergiebereich ermöglichen.

Die resonante Anregung in die unbesetzten Valenzniveaus ist bestimmt durch die Bindungsenergie des Rumpfelektrons und die Energieposition des unbesetzten Valenzniveaus. Bei den Messungen an den Eisen- und Nickel-Cluster wurde der $2p_{3/2}$ nach $3d$ Übergang gewählt. Die daraus resultierenden Auger-Prozesse sind die $L3M2,3M2,3$, $L3M2,3M4,5$ und $L3M4,5M4,5$ mit kinetischen Elektronenenergien zwischen 700 eV und 870 eV für Nickel (${}_{28}\text{Ni}$: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$) und zwischen 590 eV und 720 eV für Eisen (${}_{26}\text{Fe}$: $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$) [39].

Die Detektierung der resonanten Anregung über die primären Auger-Elektronen wird als Auger-Electron Yield (**AEY**) Messung bezeichnet und ist ein direktes Maß des Röntgenabsorptionsprozesses. Wie oben dargestellt, ist der Auger-Prozess der dominante Abregungsprozess für Elemente mit kleiner Ordnungszahl, und somit ist die Intensität der primären Auger-Elektronen gegeben durch die Übergangswahrscheinlichkeit die sich aus Fermi's Goldener Regel mit dem Anfangszustand und dem angeregten Endzustand ergibt und dem Photonenfluss [36].

Da die Auger-Elektronen mehrere hundert Elektronenvolt kinetische Energie besitzen können, kommt es auf dem Weg ins Vakuum zu Streuungen an gebundenen Elektronen die dadurch ins Vakuum austreten und zur Elektronenintensität beitragen können. Die daraus resultierenden Intensitäten werden als Total Electron Yield (**TEY**) bezeichnet.

Bei der Absorption von Röntgenstrahlung aus durchstimmbaren Photonenquellen, wie Synchrotronen, ist die Energie definiert durch die Photonenenergie. Für den Nachweis der Absorption werden nur die primären Auger-Elektronen benötigt. Dafür wird vor dem Elektronendetektor eine Spannung für ein Retardierpotential angelegt, das knapp unter der kinetischen Energie der Auger-Elektronen liegt. Damit wird ein Energiefenster für die Auger-Elektronen gesetzt und somit ein sehr gutes Signal zu Rausch Verhältnis erzielt, und Signale vom Substrat werden grösstenteils ausselektiert. Nur Photoelektronen aus den Schalen mit der Hauptquantenzahl 3 bzw. 4, die keine oder nur geringe Streuung erfahren haben, können zusätzlich zu den Auger-Elektronen bei Absorption an der $L3$ -Kante zu der Intensität beitragen. Die sich daraus ergebende Intensität wird als Partial Electron Yield (**PEY**) bezeichnet. Der Aufbau eines PEY-Detektors wird in dem nächsten Kapitel erläutert.

Somit ist die Messung des PEY geeignet, auch sehr verdünnte Systeme, wie einzelne Atome oder deponierte Cluster an Oberflächen zu untersuchen. Deponierte Atome oder Cluster aus Atomen an Oberflächen können Konzentrationen deutlich unter einer Monolage besitzen. Als Monolage wird die Menge an Atomen bezeichnet, die benötigt wird, um die Substratoberfläche mit einer Lage von Adsorbatatomen ganz zu bedecken.

Die Analyse der Photo-Absorptionsenergie ist auch bei komplexen Systemen, wie Adsorbaten an Oberflächen, eine einfache Methode Verschiebungen in den Energieniveaus zu bestimmen. Diese Verschiebungen können entstehen, indem das Adsorbat bspw. mit der Oberfläche oder mit anderen Adsorbaten wechselwirkt, oder durch chemische Vorgänge an der Oberfläche.

In die Energiebilanz des Absorptionsprozesses gehen Effekte ein, die einen Einfluss auf den Anfangszustand und den Endzustand haben. Da diese Effekte mit einem bzw. mehreren Adsorbaten auf der Oberfläche an Komplexität zunehmen, wird zunächst auf Effekte der elektronischen Struktur bei kleinen freien Clustern eingegangen.

Zu den Eigenschaften, welche die Anfangszustände bestimmen, gehört bei den Übergangsmetallen Eisen und Nickel die Wechselwirkung der d-Valenzelektronen untereinander mit zunehmender Clustergröße. Sind genug Atome im Cluster vorhanden kann es zur Ausbildung eines Bandes kommen, das mit zunehmender Atomzahl breiter wird. Durch die repulsive Wechselwirkung zwischen den Rumpf- und Valenzelektronen kann die Bindungsenergie der Rumpfelektronen stark durch die Valenzbesetzung beeinflusst werden. Es ist zu erwarten, dass mit zunehmender d Elektronenzahl die Rumpfniveaus zu geringeren Bindungsenergie schieben [40]. Ein ähnlicher Effekt ist für den Mittelpunkt des d-Valenzbandes zu erwarten [41]. Diese energetischen Verschiebungen beim Übergang vom kleinen Cluster zum Festkörper wirken sich, wie in Kapitel 2.2.2 und Abbildung 2.5 dargestellt, auch auf das Ionisierungspotential aus.

Die Endzustandseffekte sind unter anderem bestimmt durch die Abschirmung der positiven Ladungen durch, bei Bandbildung auftretende, Delokalisierung der d-Elektronen.

Bei deponierten Atomen oder Clustern muss zusätzlich zu der Wechselwirkung der Atome untereinander, die Wechselwirkung der Cluster mit der Substratoberfläche betrachtet werden.

Einfache Systeme sind Atome adsorbiert auf Metall- und Isolatoroberflächen. Dabei ist der Abstand des Atoms zur Oberfläche so klein, dass es, im Fall der Metalloberfläche, zur Wechselwirkung der Elektronenzustände der Metalloberfläche mit den Zuständen des Adsorbat-Atoms kommt.

Eine einfache Näherung liefert dafür das „*resonant level model*“ in dem ein einzelner Bindungszustand mit Energieposition E_A in einem Potential in Wechselwirkung mit einem freien Elektronen Jellium Modell Substrat befindet [42].

Die Metalloberfläche, repräsentiert durch das Jellium Modell, ist charakterisiert durch das Fermi-Niveau und die Austrittsarbeit, die den energetischen Abstand des Fermi-Niveaus zum Vakuum-Niveau bestimmt. Das Adsorbatniveau ist bestimmt durch ein einzelnes Energieniveau.

Bei der Wechselwirkung können zwei Fälle unterschieden werden. Liegt das Niveau des Adsorbats über oder unterhalb des Fermi-Niveaus des Metalls. In diesem Fall entsteht ein Dipolmoment, das auf die Elektronenzustände wirkt. Die Metalloberfläche hat ein Leitungsband, das elektrisch leitend ist, d.h. die Leitungselektronen sind delokalisiert. Dadurch kann an der Metalloberfläche kein Dipolmoment existieren das parallel zur Oberfläche gerichtet ist. Durch das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche und die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem Valenzelektron des Adsorbatniveaus kommt es zu einem Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat.

Liegen die Valenzniveaus des Adsorbatniveaus unterhalb des Fermi-Niveaus, findet ein Ladungstransfer vom Metall zum Adsorbatniveau statt, Abbildung 2.9 a). Liegen die Valenzniveaus darüber, findet ein Transfer vom Adsorbatniveau ins Metall statt, Abbildung 2.9 b).

Nach dem Ladungsausgleich befinden sich das Fermi-Niveau und das Adsorbatniveau auf gleichem Niveau. Dieser Ladungstransfer hat somit unmittelbare Auswirkungen auf die Lage des Adsorbat-Niveaus.

Bei Atomen mit mehreren Bindungsniveaus reicht dieses einfache Modell nicht mehr aus, die physikalischen Vorgänge zu beschreiben.

Ein einfaches Modell liefert die grundlegenden Verständnisse für die Eigenschaften des d-Valenzbandes an Oberflächen [37]. Diesem Modell liegt die Annahme zu Grunde, dass aus isolierten Atomen ein Cluster oder Festkörper gebildet wird.

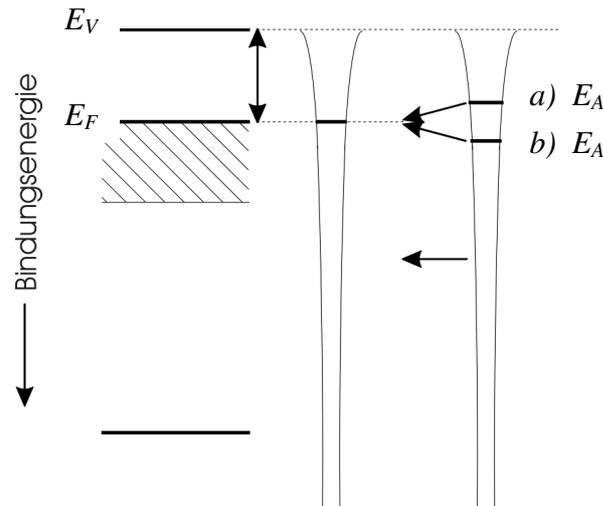


Abbildung 2.9: Adsorbat-Niveau an Jellium Metalloberfläche nach dem “resonant level model“. Bei Wechselwirkung des Niveaus in dem Potential mit der Jellium Metalloberfläche kommt es zu Ladungstransfer vom Metall zum Adsorbat, b), wenn E_A unter E_F liegt, und vom Adsorbat zum Metal, a) wenn E_A oberhalb E_F liegt. E_V ist das gemeinsame Vakuumniveau.

Wie oben schon dargestellt hybridisieren die diskreten Energieniveaus der Elektronen um Bänder auszubilden. Jedoch sind diese Elektronen noch teilweise gebunden und somit sind die Bänder schmaler als im Festkörper. Dieses Modell lässt sich auch auf Oberflächen von Übergangsmetallen übertragen, da die Oberflächenatome eine niedrigere Koordinationszahl haben im Vergleich zu den Atomen im Festkörper, und die d-Bänder der Oberflächenatome schmaler sind. Da im Festkörper ein einheitliches Fermi-Niveau existiert, kann dies an der Oberfläche nur erreicht werden, wenn der Schwerpunkt des schmäleren Oberflächenbandes im Vergleich zu dem Festkörperband verschoben wird. Diese lokale Änderung im elektrostatischen Potential bewirkt eine Energieverschiebung. Das Vorzeichen dieser Verschiebung im Modell hängt davon ab, ob das d-Band mehr oder weniger als halbvoll ist, siehe Abbildung 2.10 [43].

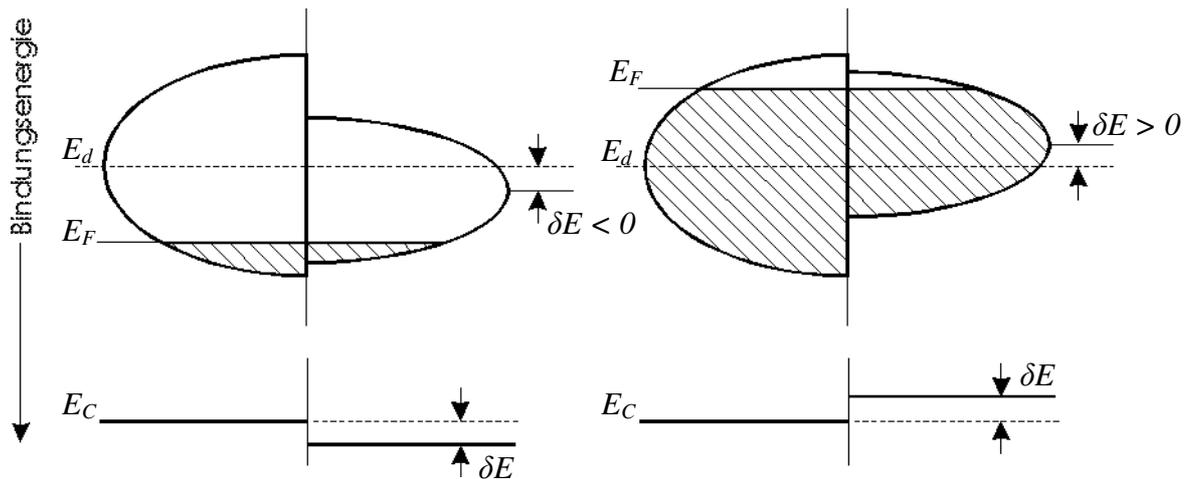


Abbildung 2.10: Modell für die Entwicklung des d-Bandes an einer Metalloberfläche. Links, die Ausbildung des Bandes für ein Metall mit einer weniger als halb gefüllten d-Schale. Rechts für ein Metall mit einer mehr als halb gefüllten d-Schale.

In der Realität erfolgt der Vorzeichenwechsel nicht genau den Modellvorhersagen, jedoch wurde der grundlegende Effekt, die Verschiebung der d-Bänder an der Oberfläche, bestätigt mit XPS-Messungen an reiner W(111) und Ta(111) Oberfläche [44]. Die elektronische Konfiguration von atomarem ${}_{74}\text{W}$, ist $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^46s^2$ und von atomarem ${}_{73}\text{Ta}$, $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^36s^2$. Diese Änderung im elektrostatischen Potential wirkt ebenfalls auf die Rumpfniveaus, so dass diese eine Energieverschiebung in die gleiche Richtung erfahren wie die Elektronen des d-Bandes [43]. Diese sogenannten *surface core level shifts* zu niedrigeren Bindungsenergien sind auch für Ru(001) zu beobachten [45].

Bei kleinen deponierten Clustern auf Metalloberflächen spielen die Intra-Cluster- und Cluster-Substrat-Wechselwirkungen eine Rolle.

Endzustandseffekte bei Röntgenabsorption durch Rumpf- oder Valenzlöcher sind hier zu vernachlässigen, da die Metalloberfläche die Elektronen aus dem Fermi-Niveau zur Abschirmung der positiven Ladungen bereitstellt [46].

Um der Intra-Clusterwechselwirkung Rechnung zu tragen kann ein einfaches Modell zur Beschreibung herangezogen werden. Dieses Modell, wie oben dargestellt bei den reinen Metalloberflächen, berücksichtigt die Wechselwirkung der Clusteratome untereinander, indem die Koordinierung der Atome berücksichtigt wird. Dabei werden nicht nur die Atome des Clusters berücksichtigt, sondern alle nächsten Nachbarn, also die Atome der Substratoberfläche ebenfalls.

Somit wird bei Metall-Substraten der stärkeren Wechselwirkung und somit der Überlappung der Bänder bzw. Niveaus der Cluster mit dem Substrat Rechnung getragen. Dies ist aus Messungen von Au deponiert auf Pd-, Pt-, Ni- und Au-Substraten ersichtlich. Die atomaren Elektronenkonfigurationen sind für $_{79}\text{Au}$: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$, für $_{46}\text{Pd}$: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$, für $_{78}\text{Pt}$: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$, und für $_{28}\text{Ni}$: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$. Die Rumpfniveaus der Au-Cluster schieben dabei zu geringeren Bindungsenergien im Vergleich zum Festkörperwert [40]. Dies lässt sich erklären durch den Ladungstransfer, der bei der Ausbildung des gemeinsamen Fermi-Niveaus statt findet. Dieses gemeinsame Fermi-Niveau gibt nun auch bei der Röntgenabsorption die Lage der unbesetzten Zustände vor. Für die Deposition der Eisen- und Nickel-Cluster in den nachfolgenden Kapiteln wurde als Substrat eine Ru(001) Oberfläche gewählt, das als Atom die atomare Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}] 4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$ besitzt. Aus den obigen Experimenten mit verschiedenen Metall-Substraten ist zu erwarten, dass die d-Niveaus der Cluster mit dem d-Band der Ru(001) Oberfläche wechselwirken und bei den Clustern es ebenfalls zu einer schmalen d-Band Ausbildung kommt aufgrund der niedrigeren Koordinierung.

Die Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Cluster und Substrat vom Substrat zeigen XPS-Messungen von Pd, Pt und Au deponiert auf Kohlenstoff und von Au deponiert auf SiO_2 und Al_2O_3 . Kohlenstoff hat leitende Eigenschaften jedoch haben die s- und p-Niveaus nur eine schwache Wechselwirkung mit den 5d-Niveaus der deponierten Au Atome. Bei SiO_2 und Al_2O_3 als Isolatoren findet sogar wie keine Wechselwirkung der Au 5d-Niveaus mit dem Substrat statt. In diesen Fällen sind Verschiebungen der Au Rumpfniveaus hauptsächlich auf die Intra-Cluster Wechselwirkung und somit auf die 5d-5d Wechselwirkung zurückzuführen. Hierbei schieben die Rumpfniveaus, E_B , linear mit zunehmender Bedeckung zu geringeren Bindungsenergien [40]. Im Gegensatz zu den Metallsubstraten findet also ein Vorzeichenwechsel bei der Verschiebung der Rumpfniveaus statt! Die Untersuchungen zeigen auch, dass diese Verschiebungen hauptsächlich auf die Anfangszustandeffekte zurückzuführen sind.

Dies wird auch durch XPS-Messungen von Nickel implantiert in eine Kohlenstofffolie mit einer Konzentration von $0,0002 \text{ Atomen}/\text{\AA}^3$ gestützt. In diesem Fall ist die Wechselwirkung der Nickelatome mit dem Substrat geringer als im Nickel Festkörper und die Bindungsenergien der $2p^{3/2}$ Rumpfniveaus liegen bei $853,8 \text{ eV}$ im Gegensatz zu $852,9 \text{ eV}$ bei der Nickelfolie [47].

Der Ladungstransfer zwischen Metalloberfläche und Cluster wird eingeschränkt, wenn Edelgas als Bufferschicht auf der Oberfläche adsorbiert ist. Dabei nimmt die Wechselwirkung des Clusters mit der Oberfläche, ausgehend von einer Monolage Edelgas, immer mehr ab, je dicker die Edelgasschicht ist, auf der sich der Cluster befindet [48], Abbildung 2.11. Dies wurde in Experimenten mit verdampftem Natrium deponiert in verschiedene Lagen Krypton auf Platin gezeigt. Dabei wurden die Photoelektronen der Kr 4s und 4p und Na 2p Niveaus aufgenommen. Bei geringer Krypton Bedeckung bis ca. 1 Monolage spiegelt die Shift von Kr 4s zu höheren Energien mit zunehmender Na-Bedeckung die abnehmende Substrat-Austrittsarbeit wieder. Die Na 2p Werte sind nahezu unverändert und vergleichbar denen im Na Festkörper. Bei mehreren Lagen Krypton verschiebt sich der Wert für die Kr 4s Photoemission nur leicht mit zunehmender Na-Bedeckung, was auf die eingeschränkte Wechselwirkung zwischen den Natriumatomen und dem Platin-Substrat zurückzuführen ist [48].

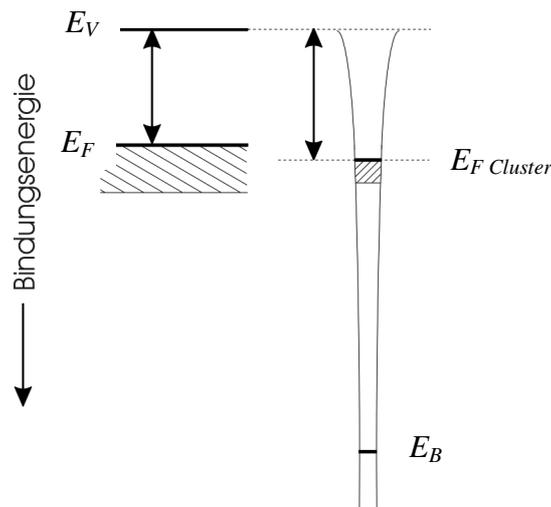


Abbildung 2.11: Cluster auf Edelgasschichten deponiert auf Metalloberfläche, wodurch eine direkte Wechselwirkung zwischen Cluster und Oberfläche unterbunden wird. E_V gibt das gemeinsame Vakuumpotential an. E_F ist das Fermi-Niveau des Metalls und die Differenz zwischen E_F und E_V ist die Austrittsarbeit der Metalloberfläche. $E_{F \text{ Cluster}}$ ist das Fermi-Niveau des Clusters und E_B die Energie eines Rumpfniveaus. E_F und $E_{F \text{ Cluster}}$ sind nicht auf gleichem Niveau durch die als Isolator wirkende Edelgasschicht. Die Differenz zwischen $E_{F \text{ Cluster}}$ und E_V ist die Austrittsarbeit des Clusters.

3. Experiment

3.1 ICARUS Clusterexperiment

Das Clusterexperiment besteht aus drei funktionellen Einheiten: der Clusterquelle, dem Massenspektrometer zur Clusterselektion und der Spektroskopiekammer, in der die Cluster im Ultra-Hochvakuum deponiert und anschließend spektroskopiert werden können.

Für die Messungen am Synchrotron ist die Maschine so konzeptioniert worden, dass sie in drei einzeln fahrbare Teile zerlegbar ist. Aufgebaut am Strahlrohr steht die Maschine auf Trägern mit Hubspindeln, so dass die Höhe der Maschine dem jeweiligen Strahlrohr angepasst werden kann. Die vier Hubspindeln enden jeweils in Luftkissenfüßen die mit Druckluft auf Glasplatten in x- und y-Richtung verschiebbar sind und somit eine optimale Positionierung des Proben-Manipulators zum Synchrotronlicht ermöglicht.

Die ICARUS Clusterquelle verwendet eine Sputterkanone [Atomika] zur Clustererzeugung. Dabei wird in einem Metallzylinder mit einem Filament bei 5 Ampere und einer Entladungsspannung von ca. 30 V ein Edelgas ionisiert, wahlweise Xenon, Krypton oder Argon. Mit einer Magnetspule um den Zylinder lässt sich das so entstehende Plasma verformen. Der Entladungsstrom beträgt typischerweise 135 bis 200 Milliampere. Unterhalb des Metallzylinders befindet sich die Extraktionslinse mit einem Potential von 1,8 kV mit der ein Ionenstrahl erzeugt wird. Die kinetische Energie von maximal 30 keV erhalten die Edelgasionen in dem der Metallzylinder, in dem die Entladung stattfindet, auf maximal 30 kV gelegt werden kann. Für die Fokussierung auf das nachfolgende Target befindet sich nach der Extraktion eine Fokussierlinse die typischerweise auf 19 kV liegt. Mit diesem Aufbau lassen sich Sputterströme von über 100 Mikroampere und Stromdichten von 50 Mikroampere pro Quadratmillimeter erzielen [49][50][51].

Die Edelgasionen treffen unter einem Winkel von 60 Grad zur Targetnormalen auf das Target. Vor dem Target befindet sich eine Fokussierlinse, die die positiv geladenen Teilchen aus dem Halbraum abzieht und einen Parallelstrahl auf den Eintrittspunkt eines Dipolmagneten richtet [49][50][51]. Die Vakuumkammer, in der sich die Sputterkanone und das Target mit der Fokussierlinse befindet, hat einen Druck von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mbar im Betriebszustand.

Durch den Dipolmagneten, der eine maximale Feldstärke von 0,55 Tesla liefern kann werden die Clusterionen gröÙenselektiert und auf den Fokus der nachfolgenden Bremslinse fokussiert [49][50][51], wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Zwischen dem Dipolmagneten und der Target-Vakuumkammer befindet sich ein Schiebeventil, so dass ein schneller Targetwechsel möglich ist ohne die Experimentierkammer zu belüften.

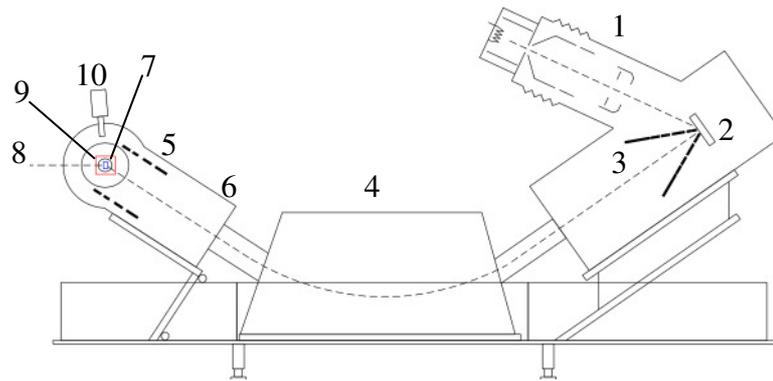


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der ICARUS Clusterquelle. Von links tritt das Synchrotronlicht in die UHV-Manipulator-Kammer ein, in der sich auf einer differentiell gepumpten Drehdurchführung der Probenmanipulator und Stromdetektor befindet. Die Probe (blau dargestellt) steht vor dem Partial Yield Detektor (rot dargestellt). Vor dem Manipulator befindet sich eine elektrostatische Linse zur Refokussierung und Abbremsen des Clusterstrahls. Vor der Manipulator-Kammer befindet sich der Dipolmagnet zur Massenfilterung. Auf der rechten Seite befindet sich die Sputterkammer in der die hochenergetischen Edelgasionen aus der Ionenkanone auf das Target treffen und damit die Cluster erzeugen. Nach dem Target befindet sich eine elektrostatische Linse, die den Clusterstrahl auf den Dipolmagnet abbildet.

- 1: Sputtergun
- 2: Sputtertarget
- 3: Sammellinse
- 4: Dipolmagnet als Massenfilter, max. 0,5 T
- 5: Bremslinse
- 6: UHV Probenkammer
- 7: Manipulator mit Probe
- 8: Synchrotronlicht
- 9: PEY Detektor
- 10: Quadrupol-Massenspektrometer

Die Massenauflösung $m/\Delta m$ des Dipolmagneten liegt bei 60 und wurde mittels der Kupferisotope $^{63}\text{Cu}_1$ und $^{65}\text{Cu}_1$ und den $^{63}\text{Cu}_2$, $^{63}\text{Cu}_1$ $^{65}\text{Cu}_1$ und $^{65}\text{Cu}_2$, die sich in den Massenspektren separaten Peaks zuordnen lassen, experimentell ermittelt [50]. Die Massenspektren resultieren aus dem aufgenommenen Clusterstrom über den von 0 bis 120 Ampere durchgefahrenen Strom am Dipolmagneten. Die Bremslinse vor der Experimentierkammer besteht aus mehreren Segmenten, wobei nur die mittlere Einzellinse zur Abbildung verwendet wird. Die nachfolgende sphärische Bremslinse wird zum Abbremsen der Cluster verwendet. Zwischen Bremssphäre und Probe befindet sich eine weitere Einzellinse, mit der der Clusterstrahl zusätzlich auf die Probe fokussiert werden kann [49][50].

Die Probe sitzt auf einem Manipulator, der um die Längsachse drehbar ist und in x-, y- und z-Richtung verfahrbar ist. Die Probenhalterung ist so konstruiert, dass sie zusammen mit der Probe den Abschluss der letzten Linse bilden. Die Rotation des Manipulators wird durch eine differentiell gepumpte Drehdurchführung erreicht. Zusammen mit einer Turbomolekularpumpe an der Experimentierkammer werden Drücke von 10^{-9} bis 10^{-10} mbar bei Clusterdeposition erreicht.

Gegenüber des Ruthenium Probenkristalls am Ende des Manipulators befindet sich ein Stromdetektor bestehend aus vier Segmenten, einem äußeren Ring und einem mittleren Pin mit Durchmesser 2 mm. Mit den Segmenten kann die Clusterstrahlage zum Manipulator

bestimmt werden, siehe Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3. Die Probe, als auch der gegenüber liegende Stromdetektor sind elektrisch isoliert, so dass diese auf Potential gelegt werden können. Damit bilden diese nicht nur den Potentialabschluss der Bremslinse, sondern ermöglichen auch das Bremspotential zu variieren, so dass unter Berücksichtigung der typischerweise 500 V Beschleunigungsspannung am Sputtertarget, ein Energiefenster in der Geschwindigkeitsverteilung gesetzt werden kann.

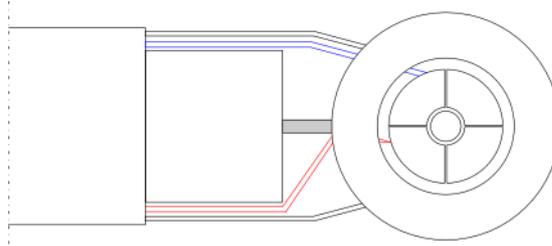


Abbildung 3.2: Stromdetektor an der Rückseite der Probe. Der Detektor besteht aus dem mittleren Pin mit Durchmesser 2mm, den vier Sektoren und einem äusseren Ring. Die Kabel für die Strommessung sind blau dargestellt. Für die Positionierung zum Strahlungsspot vom Synchrotron ist auf dem Pin und den Sektoren Lumilux aufgetragen. Somit lässt sich der Strahlungsspot optisch leicht erkennen.

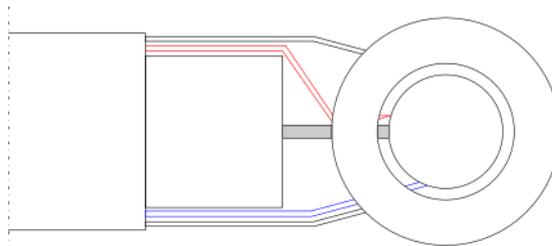


Abbildung 3.3: Manipulator mit Kühlkörper und Probe. Der Silberkühlkörper ist am Ende des Manipulator-Rohrs montiert. Der Probeneinkristall ist auf einen Tantalstab gebondet. Thermoelemente vom Typ Chromel/Alumel sind am Probenrand zur Temperaturmessung gebondet. Hier rot dargestellt. Der äussere Metallring befindet sich auf einer extra Halterung und dient zum Potentialabschluss.

Für die Strommessung an der Probe und dem Stromdetektor wurden rauscharme Trennverstärker zur Potentialtrennung eingesetzt.

Wie in Kapitel 2 ausgeführt werden für die zerstörungsfreie Deposition der Cluster Bufferschichten aus Edelgas benötigt. Das dafür am besten geeignete Edelgas ist Argon, so dass das Experiment für eine Argon Multilagen Adsorption ausgelegt sein muss.

Aus Untersuchungen von Schlichting geht hervor, dass die Argon Monolage bei ca. 40,5 K, die zweite Lage bei 33 K, die dritte bei 31,5 K und die vierte bei 31 K desorbiert [52]. Dies bedeutet, dass der Manipulator für Heliumkühlung ausgelegt sein muss.

Dazu ist die auf einen Tantalstab gepunktete Probe über eine Quetschverbindung mit einem Kühlkörper verbunden. Dafür wurde ein spezieller Heliumheber entwickelt, der es ermöglicht, mit einer dünnen Kapillare ein Gas-Flüssigkeitsgemisch in einer inneren Bohrung des Kühlkörpers bis nahe zu der Position zu transportieren, wo sich der Probenhalter befindet. Mit einer Rotationspumpe wurde das Gemisch aus flüssigem und gasförmigen Helium in den Kühlkörper angesaugt, was Probertemperaturen unter 25 K ermöglicht.

Die hohen Temperaturen, die für die Reinigungszyklen des Probeneinkristalls und Desorption von Adatomen, notwendig sind, werden mittels Elektronenstrahlheizung erreicht. Somit sind Temperaturen bis 1550 K möglich. Die Temperaturen werden mittels Chromel/Alumel Thermoelemente gemessen, die an den Probenkristall gebondet sind.

Das halbklassische Analogon des Liouville'sche Theorems besagt, dass das Volumen eines sechsdimensionalen Phasenraums (\mathbf{r}, \mathbf{k}) das durch elektrische und magnetische Felder auf ein Volumen (\mathbf{r}', \mathbf{k}') abgebildet wird erhalten bleibt. Mit dem oben beschriebenen Linsensystem lässt sich nun also nur dann ein Clusterspot auf der Probe erzielen, wenn ein fokussierter Sputterspot auf dem Target vorliegt.

Für die Clusterdeposition und die anschließenden Messungen wird auf der jeweiligen Position, statt des Stromdetektorpins, der Probenkristall durch eine 180° Drehung positioniert. Die dabei erzielten Clusterströme bei optimalen Abbildungsbedingungen und Sputtereinstellungen sind abhängig vom Targetmaterial. Typische Massenspektren von Eisen- und Nickelcluster sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Bei Eisen fällt der Yield ausgehend vom Monomer stark ab und es sind keine gerade ungerade Oszillationen wie beim Kupfer zu sehen [50]. Die Eisencluster lassen sich also nicht mit dem Jellium-Modell beschreiben in dem sogenannte magische Zahlen (2,8,...) elektronische Schalenabschlüssen markieren, die in dem Clusteryield als Stabilitäten zu erkennen sind. Eine erste signifikante Stabilität in Abbildung

3.4 ist bei Fe_{13} zu sehen da dieser Cluster eine Ikosaederstruktur aufweist und damit einem geometrischen Schalenabschluß entspricht bei dem ein Zentralatom vor einer Schale von 12 äußeren Atomen umgeben ist.

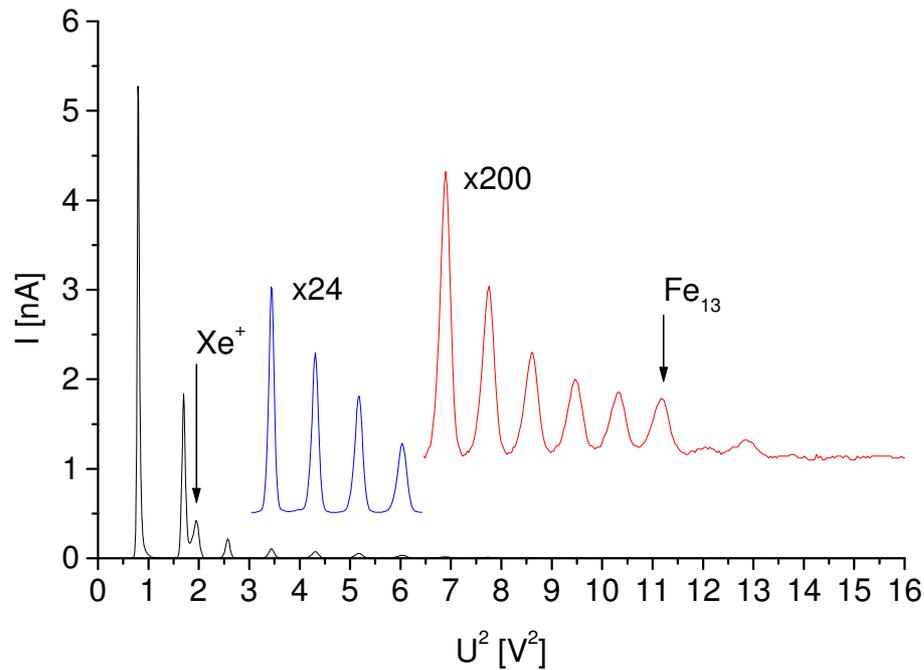


Abbildung 3.4: Massenspektrum von Eisenclustern gesputtert mit Xenon. Neben dem Peak der Fe_2 ist deutlich der Peak des Sputtergases Xenon zu erkennen. Ausgehend vom Eisenatom ist ein deutlicher monotoner Abfall der Intensität zu beobachten. Das Spektrum zeigt allerdings bei Fe_{13} eine deutliche Stabilität, die auf die Struktur des Fe_{13} zurückzuführen ist. Die Struktur ist ikosaedrisch mit 12 Schalenatome um ein Atom im Zentrum.

Die Stabilität kommt durch Koordinationseffekte zustande und ist nicht elektronisch bedingt. Nickel mit einer ebenfalls nicht voll gefüllten d-Schale zeigt dagegen keine besonders stabilen Cluster, Abbildung 3.5, die sich auf Schalenabschlüsse zurückführen lassen.

Der Yield fällt ausgehend vom Nickelatom kontinuierlich ab bis Ni_7 . Die Intensität von Ni_8 ist leicht abgeschwächt. Allerdings besitzt nach Rechnung zum freien Ni_7 die Struktur keine

ausgezeichnete geometrische Stabilität. Eine Stabilität des Ni_7 wäre somit nur elektronisch bedingt.

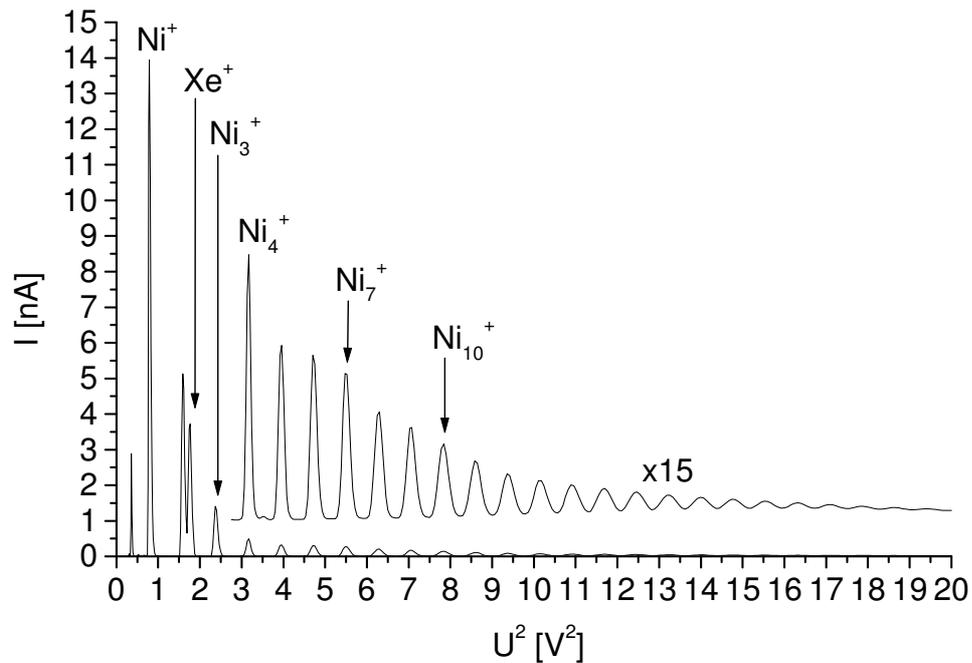


Abbildung 3.5: Massenspektrum von Nickelclustern gesputtert mit Xenon. Neben dem Peak des Ni_2 ist deutlich der Peak des Sputtergases Xenon zu beobachten. Der Yield fällt ausgehend vom ionisierten Nickelatom kontinuierlich ab bis zu Ni_7 . Bei Ni_8 ist eine leichte Abschwächung des Yields zu erkennen.

Mit der ICARUS Clusterquelle lassen sich aber auch kleine Halbleitercluster sputtern, wie in Abbildung 3.6 für Silicium gezeigt. In dem Spektrum das mit dem Detektorpin aufgenommen wurde dominiert der Monomerpeak. Eine erhöhte Stabilität der Cluster ist bei Si_6^+ zu erkennen. Der Yield von Cluster größer als $n = 7$ konnte mit dem Stromdetektor nicht mehr nachgewiesen werden. Der Clusteryield fällt bei Silicium mit zunehmender Clustergröße stärker ab als bei den Übergangsmetallclustern.

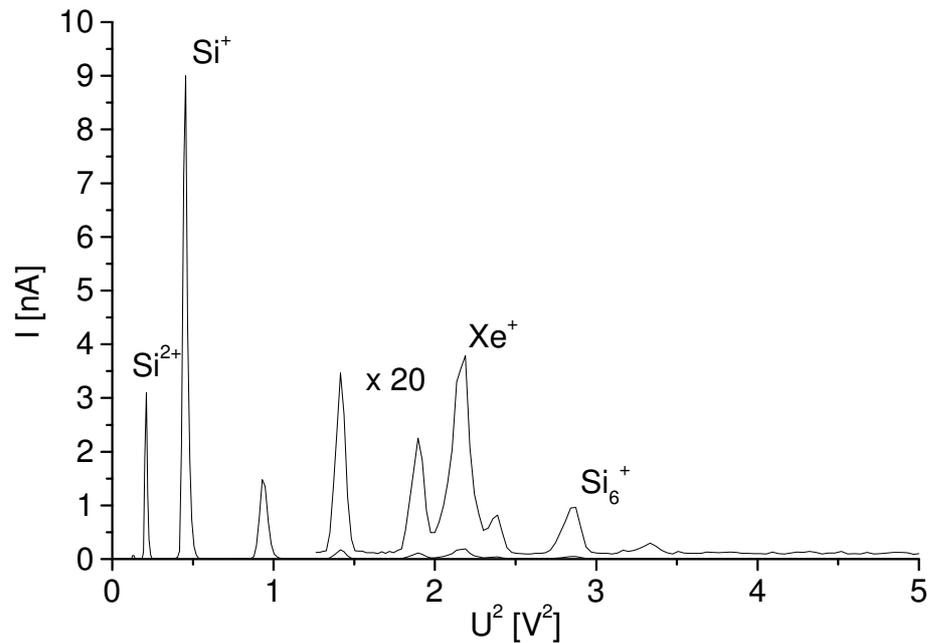


Abbildung 3.6: Massenspektrum von Siliciumclustern gesputtert mit Xenon. Zwischen dem Peak von Si_4 und Si_5 ist der Peak des Sputtergases Xenon deutlich zu erkennen. Der Yield fällt stärker mit zunehmender Clustergrösse ab als bei den Übergangsmetallclustern. In dem Spektrum zeigt der Si_6 Cluster eine ausgezeichnete Stabilität.

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Partial Yield Detektor durchgeführt, der aus einem Microsphereplate (MSP) und zwei davorstehenden Retardierungsgittern besteht. Die Gitter sind Hochtransmissionsgitter, bei denen über einen Kupferrahmen ein 100 μm dicker Wolframdraht mit 2 mm Steigung gewickelt wurde. Anschliessend wurden zur Fixierung des Drahtes zwei gegenüberliegende Seiten mit Kupfer galvanisiert, siehe untenstehende Abbildung, Abbildung 3.7. Ein Gehäuse aus Kupfer diente zur Abschirmung des Partial Yield Detektors.

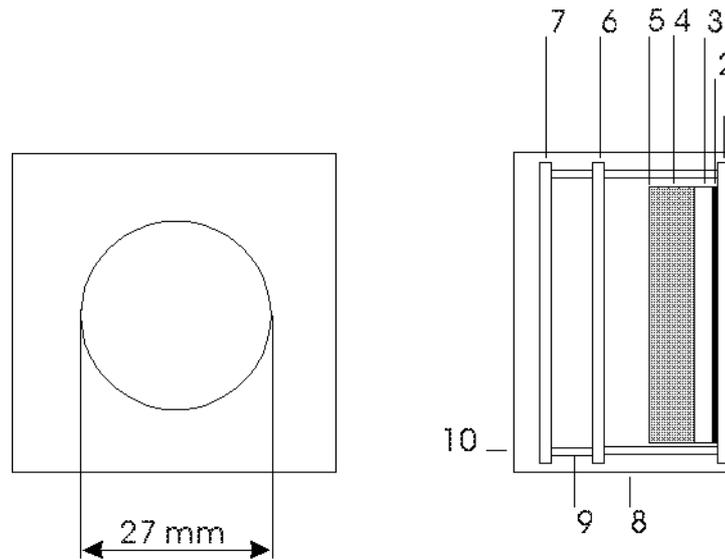


Abbildung 3.7: Partial Yield Detektor. Links Draufsicht, rechts Seitenansicht.

- 1: Bodenplatte
- 2: Kollektor des Microsphereplate
- 3: High Voltage Out des Microsphereplate
- 4: Microsphereplate
- 5: High Voltage In Microsphereplate
- 6: Gitter 2
- 7: Gitter 1
- 8: Kupfergehäuse zur Vermeidung von Einstreuungen
- 9: Keramikröhrchen zur Isolierung der Verbindungsschrauben
- 10: Kupferblende

Durch den hohen Spannungsunterschied von 2 – 3 kV zwischen HV-In an der oberen Seite des MSP und HV-Out an der unteren Seite wird die Zahl der einfallenden Elektronen um einen Faktor in der Größenordnung 10^6 verstärkt.

Für die Signalleitung am Kollektor des MSP wurde ein geschirmtes 50 Ohm Kabel verwendet, um das Rauschen so gering wie möglich zu halten. Die am Kollektor abgegriffenen Strompulse wurden mit einem speziellen Elektrometerverstärker und einem Spannungs-Frequenzwandler zu Zählpulsen umgewandelt.

3.2 Synchrotron Strahlungsquelle BESSY II

Der Berliner Elektronenspeicherring BESSY II ist ein Synchrotron der dritten Generation und hat einen Durchmesser von 240 m. Die Energie der Elektronen im Ring beträgt 1,7 GeV.

Aus der klassischen Elektrodynamik ist bekannt, dass beschleunigte geladene Teilchen Strahlung emittieren. Bei relativistischen Elektronen im Speicherring ist der Strahlungskegel tangential in Bewegungsrichtung der Elektronen gerichtet, und der Öffnungswinkel des Kegels ist abhängig von der Geschwindigkeit der Elektronen, $2/\gamma$.

In den geraden Strecken des Rings sind Wiggler und Undulatoren, sogenannte Insertion Devices, eingebaut, die aus periodisch angeordneten Ablenkmagneten bestehen, Periode λ_U . Das vertikale Magnetfeld variiert sinusförmig, so dass die Elektronen ebenfalls eine sinusförmige transversale Oszillation in horizontaler Ebene beim Durchgang durch den Undulator beschreiben. Ein wichtiger Parameter der die Elektronenbewegung charakterisiert ist der maximale Ablenkwinkel Θ der Elektronen aus der Undulatorachse.

$$\Theta = \frac{1}{\gamma} \frac{\lambda_U e B}{2 \pi m_0 c}$$

Der sogenannte Undulatorparameter $K = \gamma \Theta$ gibt das Verhältnis des maximalen Ablenkwinkels Θ zum natürlichen Öffnungswinkel $1/\gamma$ an und ist für Undulatoren stets kleiner als 1 [53]. Durch die Oszillationen der Elektronen kommt es zu einer konstruktiven kohärenten Überlagerung der Strahlung und es entsteht eine gebündelte monochromatische Strahlung in Richtung der Undulatorachse. Die Intensität ist dabei proportional zu n^2 , mit n als Anzahl der Magnetperioden [54]. Die Wellenlänge der Strahlung im Ruhesystem der Elektronen ist die Undulatorperiode λ_U , jedoch um den Faktor $1/\gamma$ lorentzkontrahiert. Unter Berücksichtigung der Transformation in das Laborsystem ergibt sich wegen des Doppler-Effekts die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{\lambda_U}{2 \gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \phi^2 \right)$$

Die Wellenlänge λ hängt somit vom Magnetfeld B ab, das durch den Abstand a der gegenüberliegenden Magnetpole variiert werden kann. Dies bedeutet, dass λ durch Veränderung des Undulatorgaps a durchgestimmt werden kann.

Bei Undulatoren mit stärkerem Magnetfeld treten höhere Harmonische im Frequenzspektrum auf. Dabei kommt es zu transversalen und longitudinalen Oszillationen der Elektronen was zu ungeraden und geraden Harmonischen im Spektralbereich führt. Die ungeraden Harmonischen haben entlang der Achse ein Intensitätsmaximum während die geraden Harmonischen hier zu vernachlässigen sind. Das Frequenzspektrum hat für jede Linie eine scharfe hochenergetische Flanke und einen kontinuierlichen Ausläufer [53].

Bei Wiggeln ist $K > 1$ und die emittierte Strahlung ist kontinuierlich und die Intensität proportional zu n .

BESSY II hat 16 gerade Strecken in denen Insertion devices installiert sind. Injektion von Elektronenpaketen findet alle drei bis vier Stunden mit ca. 220 mA statt.

Der Undulator U 49, an dem die Messungen durchgeführt wurden, hat 84 Magnetperioden und eine Magnetperiodenlängen λ_U von 49 mm und somit eine Länge von 4,12 m [55]. Ein schematischer Aufbau des U 49/1-SGM Strahlrohrs ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

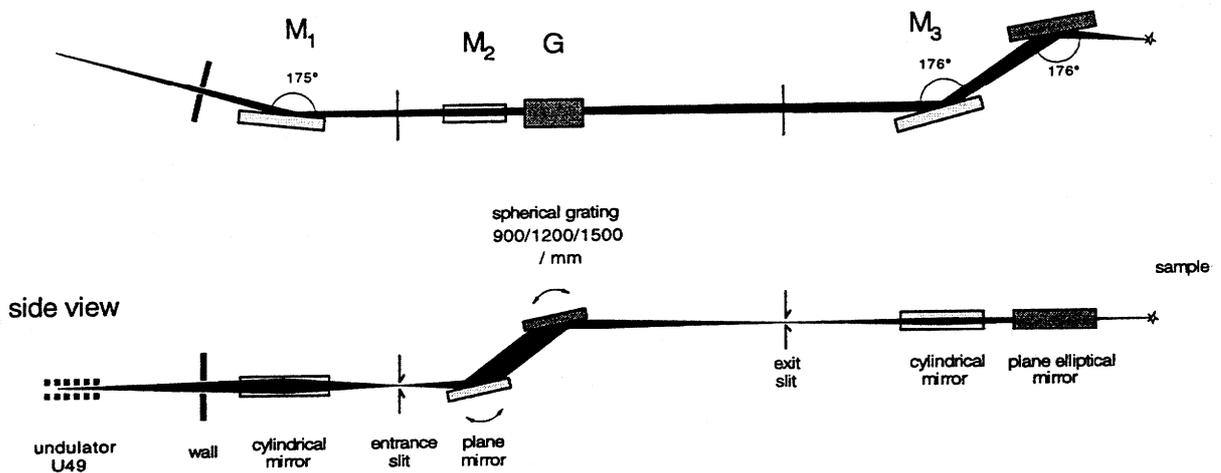


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau U 49/1-SGM Strahlrohr [55]. Das Strahlrohr besteht aus einem Monochromator, der 900, 1200 und 1500 Strichgitter enthält. Die Spiegel dienen zur Änderung des optischen Pfades.

Nach dem Undulator befindet sich eine Blende, das Pinhole, das nur den zentralen Strahlungskegel des Undulators durchlässt, da zusätzlich um den zentralen Strahlungskegel noch Strahlung der verschiedenen Frequenzen in Ringen um diesen Kegel auftreten [54].

Um monochromatische Strahlung zu erhalten ist nach dem Undulator ein Monochromator installiert.

Vor dem Monochromator befindet sich ein Spiegel der das Licht auf den Monochromator abbildet. Die Spiegel nach dem Monochromator sind Refokussierspiegel.

Der Monochromator besteht aus einem Planspiegel und drei auswechselbaren sphärischen Gittern mit jeweils 900 Strichen/mm, 1200 Strichen/mm und 1500 Strichen/mm. Der Monochromatorspiegel dient zur Variation des Einfallswinkels bei Gitterdrehungen, da der Eintritts- und Austrittsspalt auf dem Rowlandkreis fest installiert sind. Diese Geometrie liefert bei geringerer Auflösung, Eintrittsspalt 20 μm offen, einen Fluss für das erste Gitter und die erste Harmonische des Undulators von etwa 10^{12} Photonen/s und für das zweite und dritte Gitter und die dritte Harmonische des Undulators von einigen nahe dem unteren 10^{10} Photonen/s. Bei hoher Auflösung, 10 μm Eintrittsspalt, liegt der Fluss um den Faktor 0,5 darunter, Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10.

In der Brillianz ist BESSY II um den Faktor 10 000 besser als BESSY I und die Spotgröße auf der Probe im Fokus bei hoher Auflösung liegt bei ca. 30 μm .

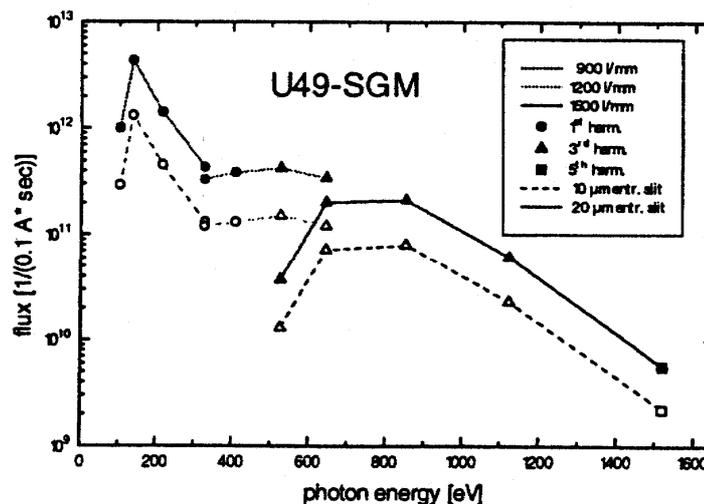


Abbildung 3.9: Berechneter Fluß an dem U49 1/SGM Strahlrohr [55].

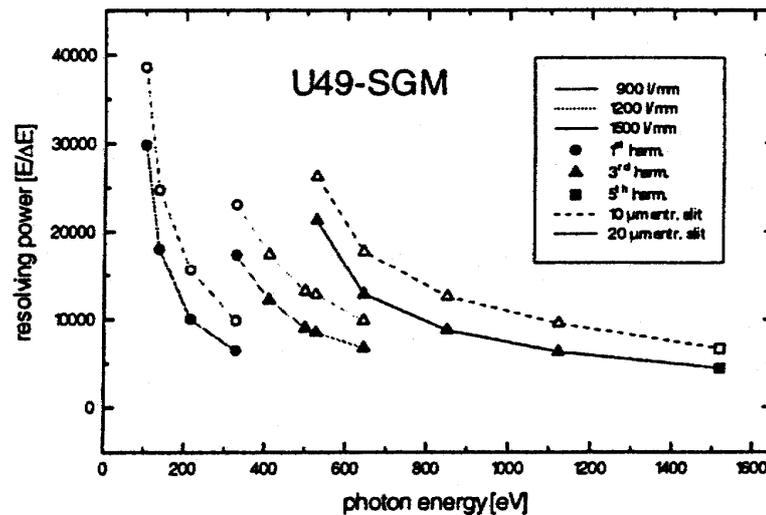


Abbildung 3.10: Berechnete Auflösung an dem U49 1/SGM Strahlrohr [55][27].

Vor dem letzten Ventil befindet sich ein Goldnetz mit dem ein Stromsignal, das I_0 – Signal gemessen werden kann, das zur Normierung des Messsignals auf den Photonenfluss verwendet werden kann. Die Eichung der Photonenenergie wurde mit einer Gaszelle, die in dem Strahlrohr integriert ist vorgenommen. Es wurde die Absorption an der K-Kante von O_2 , SF_6 , N_2 und Ne gemessen.

Der Neon $1s$ nach $3p$ Übergang lag hier bei $864,69$ eV. Im Vergleich zu Messungen von Hitchcock und Brian (1980) mit $867,05$ eV liegt die Photonenenergie des Monochromators um $2,36$ eV zu tief [56].

Abbildung 3.11 zeigt eine Undulatorkurve nach Injektion mit 215 mA Ringstrom aufgenommen mit dem Goldnetz vor dem letzten Ventil. Das FWHM ist hier $6,8$ eV und zeigt, dass eine Messung mit einem Bereich von 10 eV möglich ist. Die Schulter an der niederenergetischen Seite resultiert aus dem Nickelanteil in dem Goldnetz.

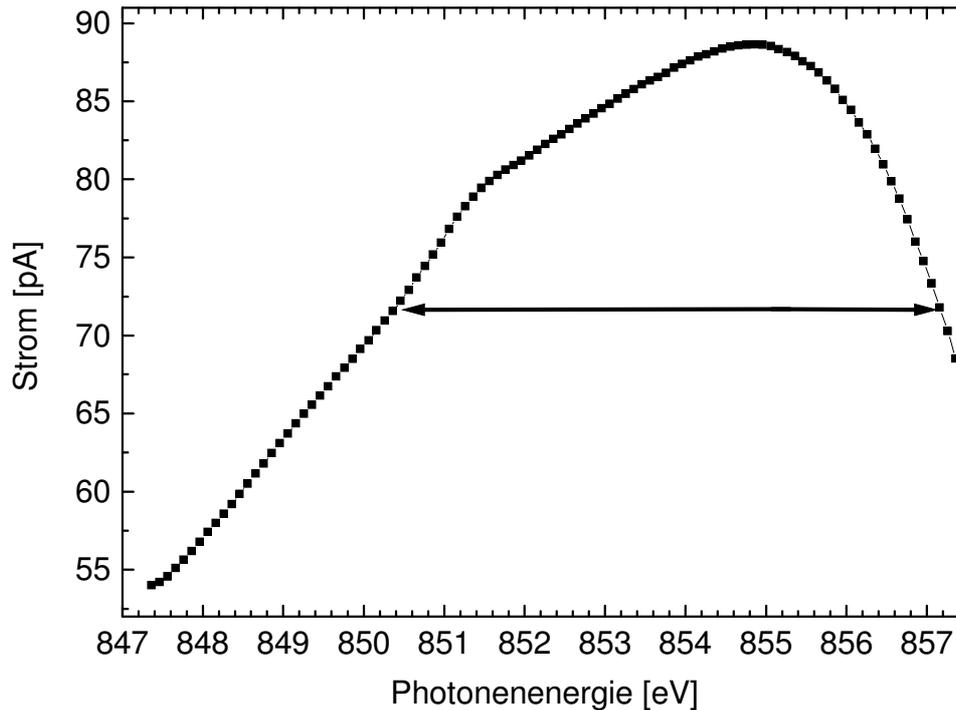


Abbildung 3.11: Undulatorkurve am U49-SGM1 aufgenommen in einer Messung kurz nach der Injektion. In diesem Energiebereich verwendetes Gitter: 1500 1/mm – Gitter. Die Strommessung wurde mit dem Goldnetz durchgeführt und das FWHM ist 6,8 eV.

3.3 Probenpräparation

Um eine saubere Ru-Oberfläche für die Messungen zu präparieren wurde die Oberfläche des Ru(001) Kristalls routinemäßig mit 600 eV Argon Ionen und $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 20 Minuten gesputtert. Um die Oberfläche wieder auszuheilen wurde der Kristall anschließend auf 1500 K geheizt. Danach wurde der Kristall 15 mal auf 1000 K geheizt und in Sauerstoffatmosphäre auf 300 K abgekühlt. Anschließend wurde der verbliebene Sauerstoff durch Heizen auf 1500 K entfernt.

Für die Adsorption wurde eine Gasdusche verwendet wie unten abgebildet, Abbildung 3.12. Durch das Microchannelplate, das die ganze Probenoberfläche abdeckt, wird ein gleichmäßiger Gasstrom auf die Probe gewährleistet.

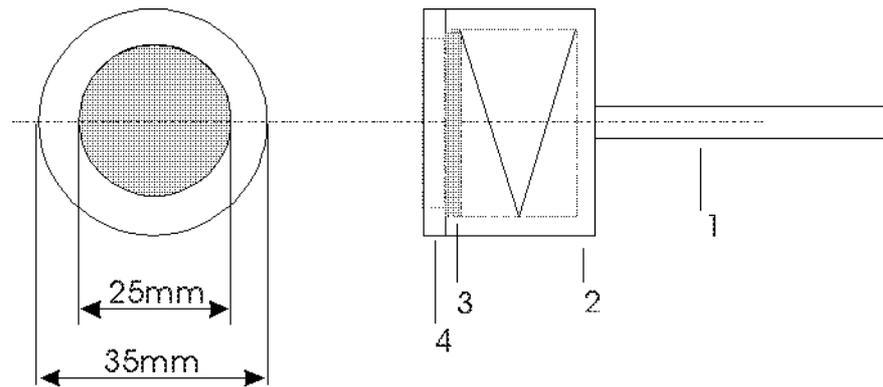


Abbildung 3.12: Doser mit Microchannelplate zur Regulierung des Gasstroms.

- 1: VA-Rohr zur Gaszuleitung
- 2: Kupfergehäuse
- 3: Microchannelplate mit Feder
- 4: Abdeckung mit Blendenöffnung

4. Nickelcluster auf Ruthenium

4.1 Deposition von Nickelcluster auf reinem Ru(001)

Für die Bestimmung der Resonanzpositionen muß der Monochromator für alle drei Gitter mit Referenzmessungen geeicht werden. Für das 1500 l/mm – Gitter wurde dabei eine Absorptionsmessung an den Neon 3p und 4p Niveaus vorgenommen. Die Literaturwerte liegen für Ne 3p bei 867,05 (+-0,08) eV und für Ne 4p bei 868,68 (+- 0,1) eV.

Alle Absorptionsmessungen wurden mit dem PEY-Detektor aus Kapitel 3.3 aufgenommen und mit dem Probenstromsignal normiert.

Die daraus resultierenden Kurven wurden um den Untergrund korrigiert, indem eine Baseline an die Kurven angelegt und abgezogen wurde. Die Temperatur bei den Messungen nach den jeweiligen Temperschritten betrug wie in Kapitel 5.1 zwischen 35 und 40 K.

Wie im Abschnitt 2.2.1 diskutiert ist für die fragmentationsfreie Deposition von kleinen Clustern Soft-Landing in Argon Multilagen unerlässlich. Die Depositionsbedingungen wurden so gewählt, dass die Cluster mit einem Offset zur kinetischen Energie zwischen 0 und 5 eV auf dem Substrat gelandet werden. Der Verlauf der kinetischen Energieverteilung wird ähnlich Abbildung 2.3 erwartet. Der Offset zur kinetischen Energie aus dem Sputterprozess ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Sputtertarget- und Probenpotential, siehe Aufbau-Skizze Abbildung 3.1. Für grössere Cluster wurde ein Offset gewählt, der grösser Null ist, da der Clusterstrom am Detektorstift mit zunehmender Clustergrösse abnimmt, siehe 2.2 in Kapitel 2, und sich somit die Depositionszeiten nicht wesentlich verlängern.

Die Nickelcluster wurden daher in Argon Multilagen gelandet. Abbildung 4.1 zeigt ein NEXAFS Spektrum das nach der Argon Dosierung, $p_{\text{Gas}} 1,1 \cdot 10^{-3}$ mbar $p_{\text{Kammer}} 8,8 \cdot 10^{-8}$ mbar und 20 s, mit PYD und dem 900 l/mm – Gitter an der Argon $L_{2/3}$ – Kante aufgenommen wurde.

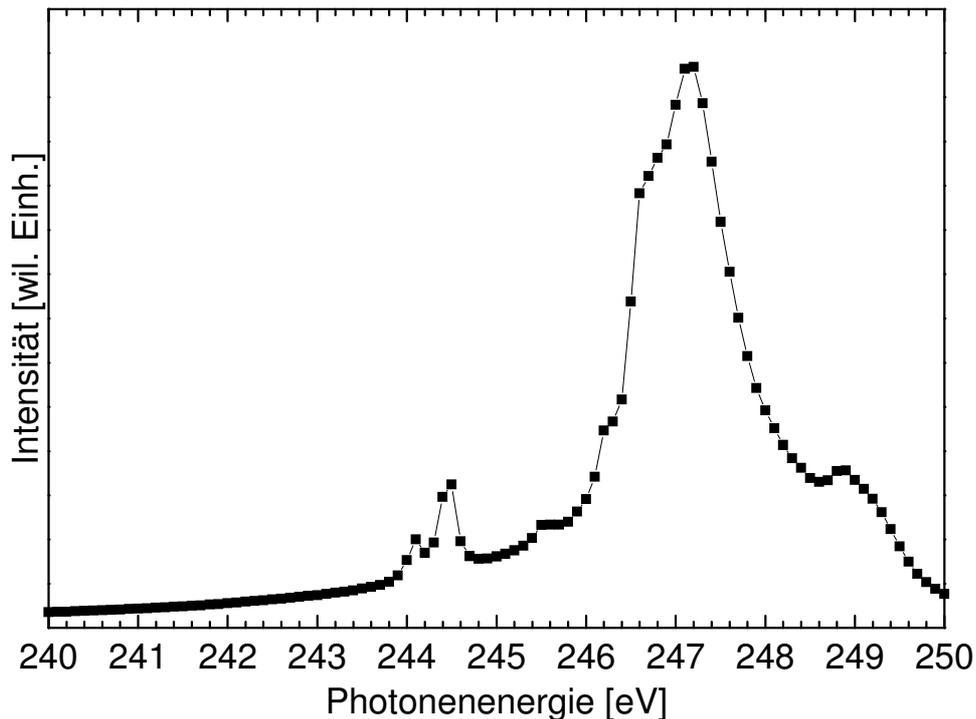


Abbildung 4.1: Absorptionsspektrum an der Argon $L_{2/3}$ – Kante. Der Peak bei 244,5 eV wird dem Übergang $2p_{3/2} \rightarrow 4s$ zugeordnet. Der vorgelagerte Peak bei 244,1 eV resultiert aus der obersten Lage der Multilagen, der Peak selbst bei 244,5 eV aus dem sogenannten Festkörperanteil der Multilagen.

Es ist deutlich zu sehen, dass der erste Peak bei 244,5 eV, der dem Übergang $\text{Ar } 2p_{3/2} \rightarrow 4s$ zugeordnet werden kann, eine Doppelstruktur hat. Ursache ist, dass die $2p_{3/2}^{-1}4s^{+1}$ Resonanz in der Multilage um etwa 500 meV zu höheren Energien verschoben ist im Vergleich zur Anregung an der Oberfläche.

Dies kommt durch die Einengung der 4s-Wellenfunktion des Resonanzzustandes durch die repulsive Wechselwirkung der benachbarten Atome innerhalb der Argonlagen zustande [57]. Aus dem Vergleich der beiden Flächen unter den Peaks lässt sich die Argonlagendicke abschätzen. Aus den Flächen der Fitkurven ergibt sich ein Verhältnis von drei zu eins, Abbildung 4.2. Die Argonschicht hat unter Berücksichtigung der Oberflächenschicht vier Lagen.

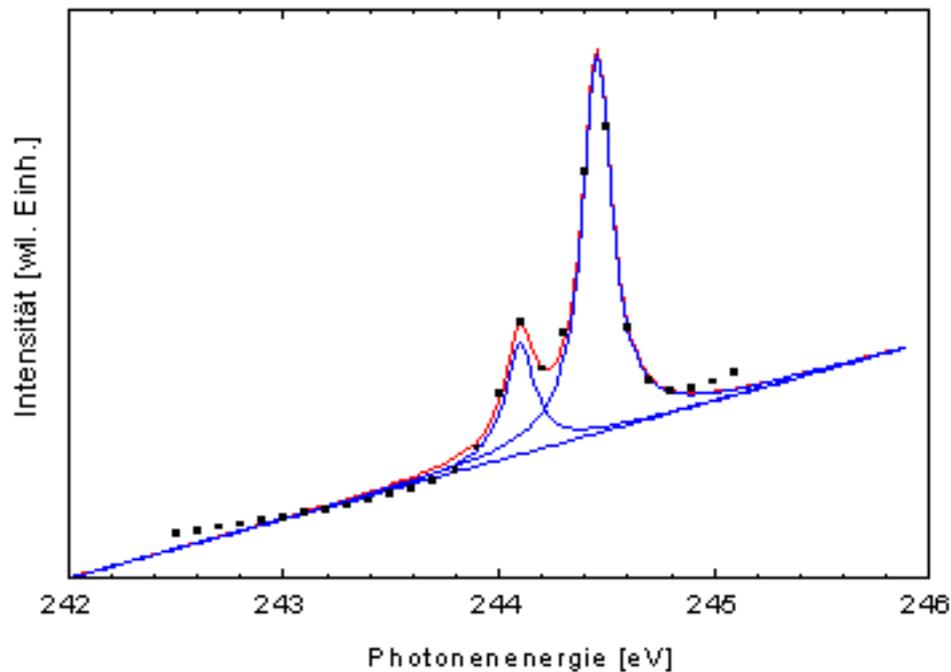


Abbildung 4.2: Fit der L_3 – Kante aus Abbildung 4.1. Als Fit Kurven wurden Voigt-Funktionen verwendet.

Messungen direkt nach der Deposition an der Argon $L_{2/3}$ – und Nickel L_3 – Kante zeigen, dass Argon adsorbiert ist und das Nickelsignal im Vergleich zu späteren Messungen deutlich abgeschwächt ist. Dies ist deutlich bei den deponierten Nickelatomen zu sehen, Abbildung 4.3. Die Abschwächung kommt durch die umgebenden Argonatome zustande. Wie in Kapitel 2.2.3 dargestellt kommt es zu Ladungstransfer, wenn Atome in Wechselwirkung mit einer Metalloberfläche stehen. Diese Wechselwirkung kann reduziert werden, wenn sich Edelgasschichten zwischen dem Atom und der Metalloberfläche befinden. Für Atome deponiert in mehrere Lagen Edelgasschichten wäre somit eine Verschiebung der Resonanzposition zu erwarten. Abbildung 4.3 zeigt Nickelatome in Argon Multilagen und die Nickelatome nach dem Tempern auf 100 K, so dass sich die Atome direkt auf der Oberfläche befinden. Eine Verschiebung in der Resonanzposition zwischen den beiden Messungen ist nicht zu erkennen. Dies legt nahe, dass die Atome in den Multilagen in Wechselwirkung mit der Rutheniumoberfläche stehen und ein Ladungstransfer zum Potentialausgleich schon stattgefunden hat.

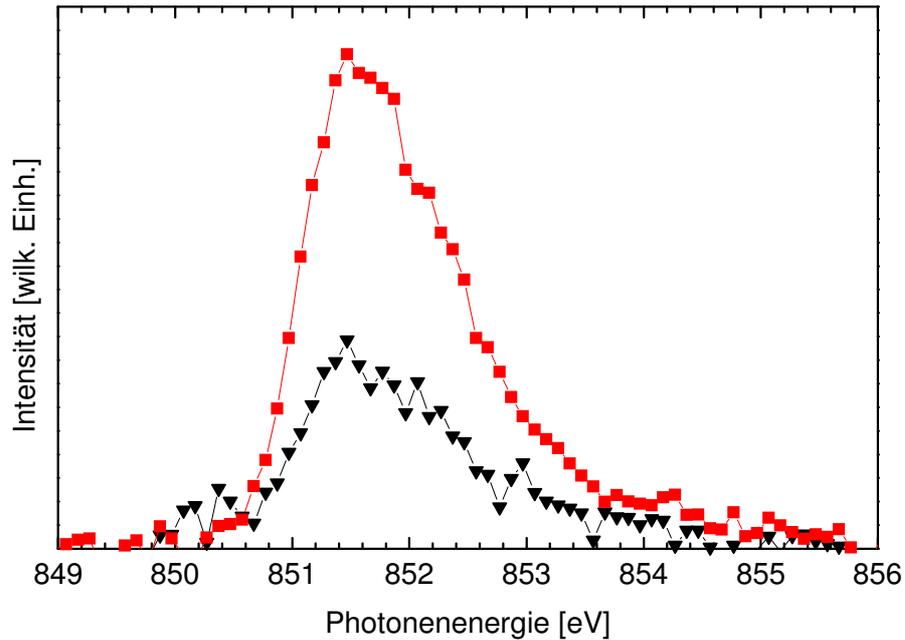


Abbildung 4.3: Nickelatome deponiert in Argon und nach Tempern auf 100 K. Die Intensität der Atome in Argon (schwarze Kurve Dreieck) ist deutlich geringer als der ohne Argon (rote Kurve Quadrat). Eine Energieshift ist nicht erkennbar.

Da die Cluster eine grössere geometrische Ausdehnung als die Atome haben kann daraus gefolgert werden, dass die Cluster deponiert in Argon ebenfalls schon in Wechselwirkung mit der Metalloberfläche stehen, und die Signalabschwächung durch die Argonatome um und auf den Clustern zurückzuführen ist. Um die Argonschicht zu entfernen wurde die Probe auf 100 K geheizt. Die danach folgenden Spektren zeigen nun ein deutliches Absorptionssignal und eine größenabhängige Verschiebung der Resonanzposition. Ausgehend von den Nickelatomen ist die Resonanzposition mit zunehmender Clustergröße zu höheren Energien verschoben, Abbildung 4.4.

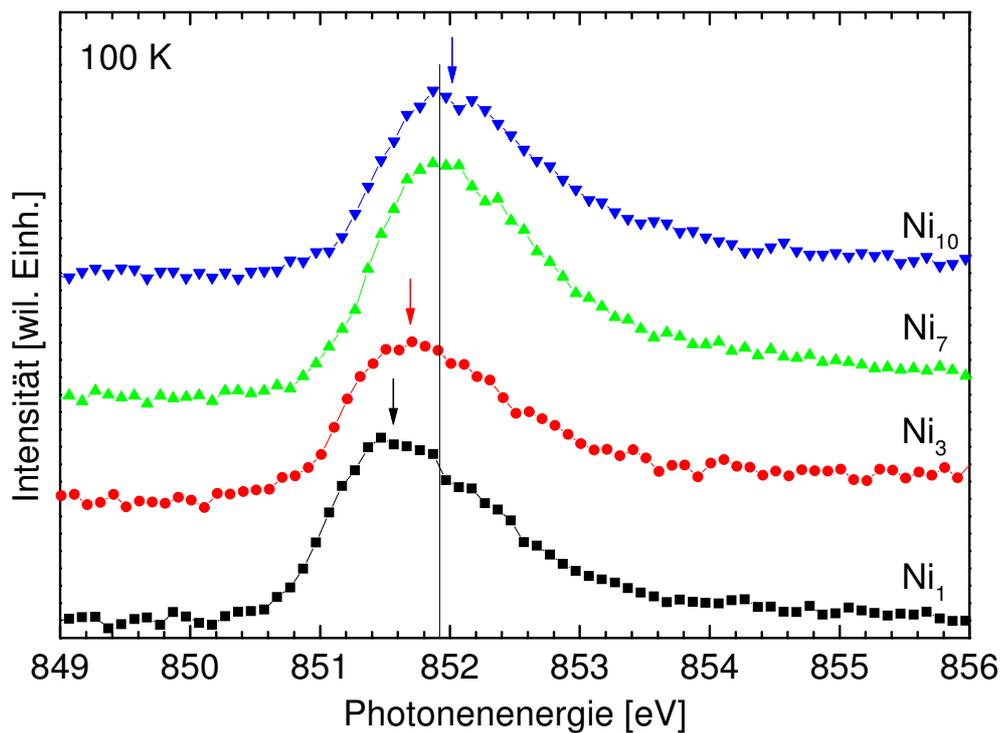


Abbildung 4.4: Nickelcluster auf reiner Ru(001) Oberfläche nach Tempern auf 100 K zum Entfernen der Argon Bufferschicht. Die Resonanzen sind kontinuierlich mit zunehmender Clustergröße zu höheren Photonenergien verschoben.

Die Atome und Ni_3 - Cluster sind im Vergleich zu Ni_7 um 400 meV und 300 meV zu niedrigeren Energien verschoben, während Ni_{10} um 100 meV zu höheren Energien verschoben ist, siehe Abbildung 4.4.

Die Form der Resonanzen ist nahezu unabhängig von der Clustergröße, ebenso zeigen die Spektren der Cluster nur einen Resonanzpeak.

Die grössenabhängige Verschiebung der Peakposition und die Abwesenheit von Schultern und Doppelpeaks ist ein starkes Indiz, dass die Cluster zerstörungsfrei auf der Oberfläche gelandet wurden. Ausserdem zeigt dies auch, dass die geometrischen Eigenschaften der Cluster eine große Rolle spielen.

Die Ru(001) Oberfläche hat eine hexagonale Symmetrie mit einem nächsten Nachbarabstand von 2,71 Å. Im Gegensatz dazu hat der Nickel Festkörper einen nächsten Nachbarabstand von 2,49 Å. Für Nickelatome ergibt sich somit auf der hexagonal symmetrischen Ru(001)

Oberfläche als wahrscheinlichste Position ein dreifach koordinierter Adsorbatplatz, bei dem das Adsorbatatom Kontakt zu drei Oberflächenatomen hat, siehe Abbildung 4.5.

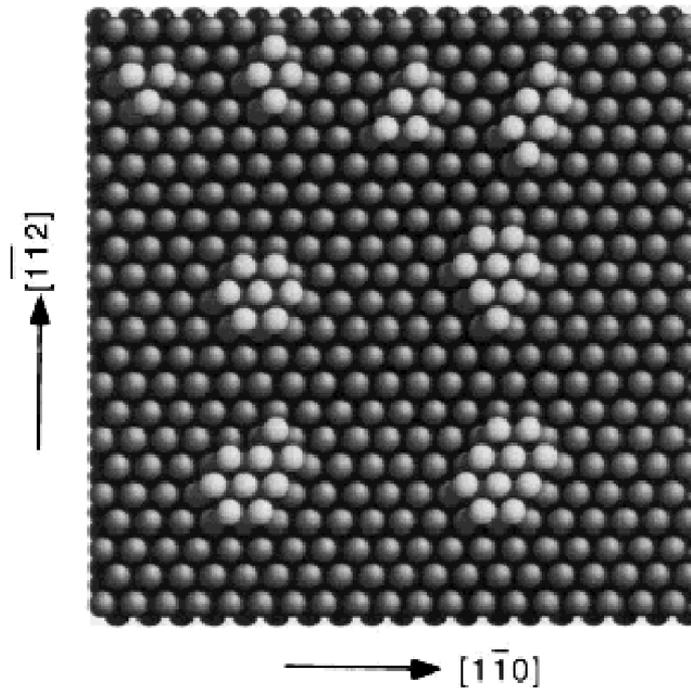


Abbildung 4.5: Theoretisches Modell für Nickel Cluster auf Ni(111). Die (111) Oberfläche ist die dichtest gepackte Oberfläche des fcc Kristalls. Aus den Rechnungen ergeben sich dicht gepackte Inseln mit fcc Strukturen und mit der höchsten Zahl an nächsten Nachbarbindungen als Konfiguration mit geringster Energie. Die Bindungsplätze der Clusteratome sind dreifach koordinierte Brückenplätze [58].

Für Bedeckungen kleiner als eine Monolage wird sich also ein pseudomorphes Wachstum ergeben. Gestützt wird dies durch andere Experimente zum Wachstum von Nickel auf W(001) bei denen gezeigt wurde, dass kleine Mengen von aufgedampften Nickelatomen bei Bedeckungen kleiner als 0,5 Monolagen ein pseudomorphes Wachstum zeigen, also die Symmetrie des Substrates haben [59].

Für weitere Untersuchungen zur Struktur der Cluster auf der Oberfläche, und um eventuelle thermische Effekte der deponierten Cluster zu beobachten, wurden die deponierten Cluster auf 300 K getempert, siehe Abbildung 4.6.

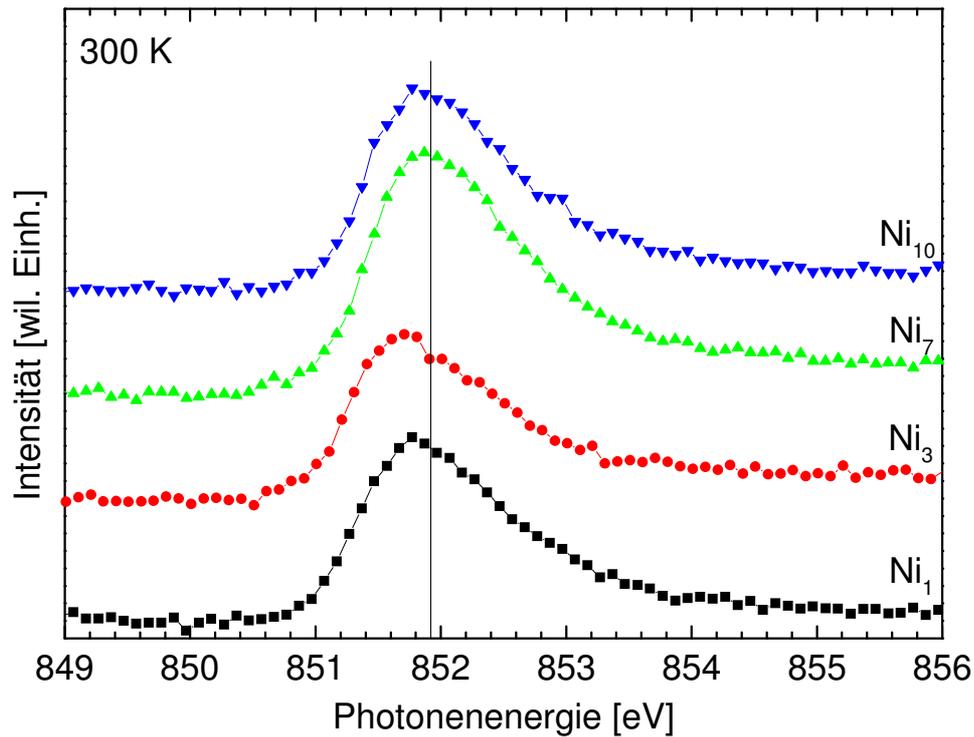


Abbildung 4.6: Nickelcluster auf reiner Ru(001) Oberfläche nach Tempern auf 300 K. Die Resonanz der Nickelatome ist im Vergleich zu 100 K deutlich auf die Position des Ni₇ verschoben.

Dabei ist auffällig, dass die Peak-Position der Nickelatome zur Position der Ni₃ hin verschoben ist, während die Peak-Position der Ni₃ Cluster gleich geblieben ist. Ebenso ist die Position der Ni₇ Cluster unverändert. Die Peak-Position der Ni₁₀ Cluster schiebt dagegen leicht zu der der Ni₇.

Bei weiterem Tempern auf 800 K ist die Verschiebung der Resonanz der Ni₁₀ Cluster in Richtung der Ni₇ Resonanz deutlich zu erkennen. Bei den Resonanzen von Ni₃ und Ni₇ und den Nickelatomen ist jedoch keine Verschiebung mehr erkennbar, Abbildung 4.7.

Die Temper-Schritte auf 300 K und 800 K zeigen, dass die Cluster Ni₃ und Ni₇ thermisch stabil sind.

Zunächst wird auf die Absorption an den deponierten Nickelatomen näher eingegangen. Wie in Kapitel 2.3 dargestellt, haben alle Effekte, die die Zustandsdichte der Elektronen beeinflussen, eine Auswirkung auf den Anfangszustand des Absorptionsprozesses und somit auf die Resonanzposition.

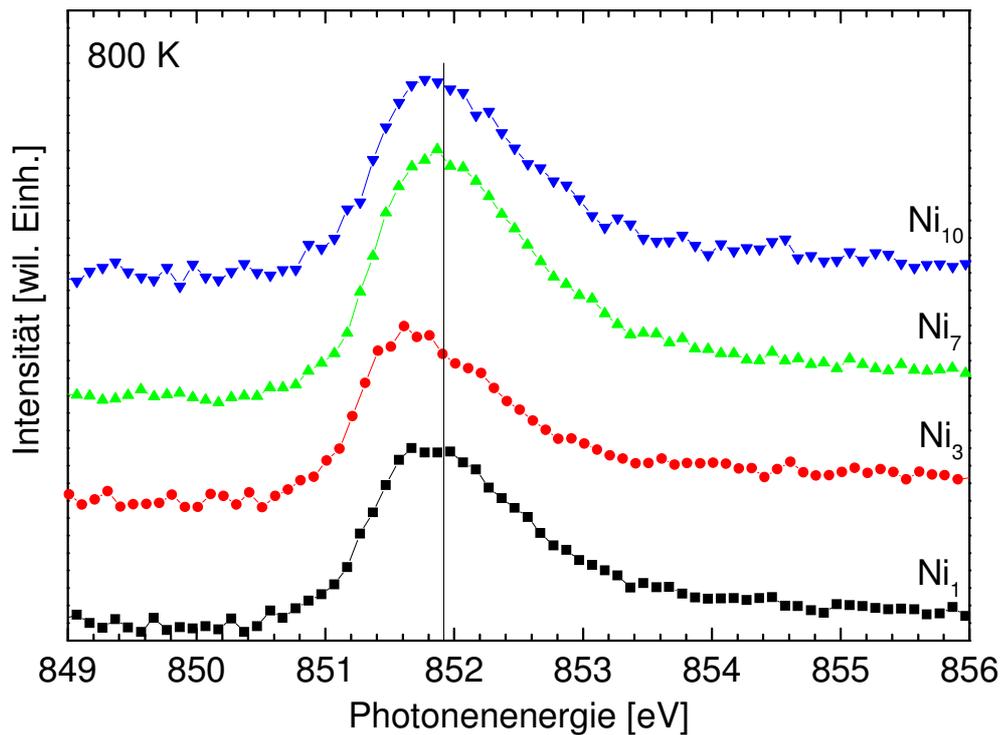


Abbildung 4.7: Nickelcluster auf reiner Ru(001) Oberfläche nach Tempern auf 800 K.

Bei den deponierten Atomen ist dies die Wechselwirkung der Atome mit der Substratoberfläche. Ruthenium ist ein Metall mit einem Fermi-Niveau und einer Austrittsarbeit von 5,51 eV [60] zum Vakuumniveau. Die atomare elektronische Konfiguration von Ruthenium ist $[\text{Kr}] 4d^7 4s^1$. Somit hat Ruthenium im Festkörper ein nicht vollständig besetztes d-Band am Fermi-Niveau. Nickel hat als atomare elektronische Konfiguration $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$ und somit hat Nickel im Festkörper ebenfalls ein unvollständig besetztes d-Band.

Die Wechselwirkung der Nickelatome mit der Rutheniumoberfläche wird also über die 3d-Elektronen stattfinden und es ist zu erwarten, dass die 3d-Elektronen des Nickelatoms an der 3d-Band Ausbildung des Gesamtsystems beteiligt sind.

Bei rauhen Oberflächen ist die Austrittsarbeit geringer als bei glatten Oberflächen, dies bedeutet die Austrittsarbeit des Gesamtsystems wird kleiner als 5,51 eV sein. Verglichen mit dem Ionisationspotential des Nickelatoms 7,64 eV [33] findet eine Anhebung des obersten besetzten Nickelniveaus auf das gemeinsame Fermi-Niveau statt. Unter der Annahme eines gemeinsamen d-Bandes kann das Modell aus Kapitel 2.3 herangezogen werden, das die

Koordinierung der Atome berücksichtigt. Aus diesem Modell folgt ein *surface band narrowing* wodurch das Zentrum des 3d-Bandes zu geringeren Bindungsenergien verschoben ist. Die Rumpfniveaus schieben in die gleiche Richtung.

Werden nun zum Vergleich Absorptionsmessungen an einem Nickel Einkristall mit einer (110) Oberfläche herangezogen, die als L3 Resonanz einen Wert von 854,3 eV [61] ergeben, zeigt sich, dass die Resonanz der Nickelatome mit 851,5 eV um 2,8 eV unter der des Einkristalls liegt.

Dies ist auch in Übereinstimmung mit Messungen an der Nickel L3 Kante an dem Manipulatorstift, die, mit der hier verwendeten Energiekorrektur, eine Resonanzposition von 854,2 eV ergeben.

Somit wird das Modell aus Kapitel 2.3 bestätigt. In dem Modell in Kapitel 2.3 ist das *surface band narrowing* abhängig von der mittleren Koordinierungszahl des Atoms. Daraus folgt, dass die Geometrien der deponierten Cluster auf reiner Ru(001) Oberfläche das *surface band narrowing* beeinflussen und somit Auswirkungen auf die Resonanzposition haben.

Da geometrische Effekte erst bei Clustern mit einer Atomzahl grösser als eins auftreten und die Depositionsbedingungen von fünf Prozent einer Monolage der Nickelatome so gewählt wurden, dass Inselbildung ausgeschlossen werden kann, kann die Resonanz der Nickelatome als Referenz verwendet werden.

Der in der Grössenfolge erste deponierte Cluster ist der Ni₃. Dieser hat nach Rechnungen eine planare Dreiecksstruktur mit einer Bindungslänge von 2,23 Å, Kapitel 2.2.2, während grössere freie Cluster eine dreidimensionale Struktur haben [32].

Im Falle der deponierten Cluster spielt die Bindung der Clusteratome zum Substrat eine wichtige Rolle, sowie möglicherweise der Unterschied in der Gitterkonstante der beiden Materialien, wie in Rechnungen [62][63] und Experimenten [64] gezeigt.

Ebenso haben Experimente zum epitaktischen Wachstum von Nickel auf Ru(001) durchgeführt von Meyer et al. gezeigt, dass die pseudomorphe Nickelschicht nur im Submonolagen Bereich, bei Bedeckungen kleiner einer Monolage, stabil ist [65].

Ni₃ wird also als wahrscheinlichste Struktur eine zweidimensionale Dreiecksstruktur haben, wobei die Clusteratome auf den dreifach koordinierten Ruthenium Brückenplätzen sitzen. Mit dem nächsten Nachbarabstand von 2,71 Å auf der Ru(001) Oberfläche ergibt sich somit eine Dehnung der Bindungslänge der Clusteratome um 0,48 Å, Abbildung 4.5. Diese Dreiecksstruktur auf den dreifach koordinierten Ru-Brückenplätzen ist nach geometrischen

Gesichtspunkten die energetisch Günstigste. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Messungen in Abbildung 4.4, Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 in denen keine Verschiebung der Resonanz für Ni₃ beim Tempern bis auf 800 K zu beobachten ist.

Aus der wahrscheinlichsten Geometrie, wie oben dargestellt, folgt, dass die Bindungslänge der Nickelatome untereinander um 22 Prozent grösser als im Modell für den freien Cluster ist. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung der Nickel 3d – Zustände untereinander schwächer ist als im Nickel Festkörper, und die Nickel 3d – Bänder schmaler sind. Im Gegensatz zu den deponierten Atomen haben die Atome des Ni₃ aber eine höhere mittlere Koordinierungszahl. Im Vergleich zwischen deponierten Nickelatomen und Nickelclustern können die Atome als obere Grenze für die Verschiebung in der Resonanz angesehen werden, so dass aus dem Modell eine Resonanzverschiebung zu höheren Energien zu erwarten ist. Wie aus den Messungen an Ni₃ bei 100K, siehe Abbildung 4.4, ersichtlich ist, ist die Resonanz der Ni₃ um 100 eV zu höheren Energien verschoben, was die Erwartungen aus dem Modell bestätigt.

Der Ni₇ Cluster ist der erste aus den deponierten Clustern, der als freier Cluster in den Modellrechnungen eine dreidimensionale Struktur besitzt. Im Massenspektrum in Abbildung 3.5 zeigen die Cluster nach Ni₇ ein deutlich schwächeres Signal im Yield, was auf eine grössere Stabilität des Ni₇ hindeutet.

Die Resonanzposition des auf 100 K getemperten Ni₇ Cluster liegt 400 meV bei höheren Energien als die der Nickelatome. Beim Tempern auf 300 K und 800 K zeigen die Ni₇ Cluster ebenso eine thermische Stabilität wie die Ni₃ Cluster. Aus anderen Experimenten mit Nickel adsorbiert im Submonolagenbereich auf Ru(001) [65] und aus Rechnungen von Nickel-Clustern auf einer Ni(111) Oberfläche kann gefolgert werden, dass die Ni₇ Cluster ebenfalls eine planare Struktur auf der Ru(001) haben. Für die Annahme, dass die Atome des Ni₇ Cluster wie bei den Nickelatomen und den Ni₃ Cluster wieder auf dreifach koordinierten Ru-Brückenplätzen sitzen, ergibt sich als Struktur ein Hexagon mit einem Atom in der Mitte. Jedes Clusteratom des Hexagons steht mit drei benachbarten Clusteratomen in Wechselwirkung, während das Atom im Zentrum mit den sechs anderen Atomen in Wechselwirkung steht, siehe Abbildung 4.5. Diese planare geschlossene Struktur bildet eine stabile Konfiguration [58].

Die Resonanzposition des auf 100 K getemperten Ni₁₀ Cluster liegt 500 meV bei höheren Energien als die der Nickelatome. Beim Tempern auf 300 K und 800 K zeigt die Resonanz eine Verschiebung zu den Ni₇ Cluster. Ebenso wie der Ni₇ Cluster ist der freie Ni₁₀ Cluster

dreidimensional in den Rechnungen. Aus den Bindungsannahmen für den Ni₇ Cluster auf der Rutheniumoberfläche kann gefolgert werden, dass der Ni₁₀ Cluster auf der Oberfläche ebenfalls eine planare Struktur hat. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Rechnungen von Nickel-Clustern auf einer Ni(111) Oberfläche [58]. Allerdings besitzt der Ni₁₀ Cluster drei Atome mehr als der Ni₇ Cluster, so dass als die wahrscheinlichste planare Struktur ein Hexagon wie bei Ni₇ ist, jedoch mit drei Atomen, die an den Rand des Hexagons angelagert sind, siehe Abbildung 4.5. Rechnungen von Ni₁₀ auf Ni(111) [58] zeigen, dass die Struktur der Ni₁₀ Cluster, das Hexagon mit den drei Atomen am Rand, eine niedrigere Stabilität besitzt. Somit ist es möglich, dass die drei Randatome bei Energiezufuhr von dem Hexagon wegdiffundieren und sich an andere Strukturen anlagern, die damit wiederum eine stabilere Struktur bilden können. Dies ist in Übereinstimmung mit der Verschiebung der Ni₁₀ Resonanz auf die Position der Ni₇ beim Tempern in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7. Dies wird ebenso durch die Verschiebung der Resonanz der Nickelatome zur Ni₇ Resonanz bei 300 K und 800 K erhärtet.

Die Messungen zeigen, dass die planare Struktur des Ni₇ Cluster auf Ru(001) die stabilste Struktur der deponierten Cluster besitzt.

Ni₃ und Ni₇ haben nach der Deposition jeweils eine höhere mittlere Koordinierungszahl, so dass sich diese Konfigurationen der höchsten Koordinierung wie im Festkörper weiter annähern. Deshalb ist auch eine weitere monotone Verschiebung der Resonanz zu erwarten. Dies wird durch die Messungen in Abbildung 4.4 bestätigt. Die Resonanzen sind mit zunehmender Clustergröße zu höheren Energien verschoben.

Dies ist auch in Übereinstimmung mit Messungen von deponierten Chrom-Clustern auf einer Fe/Cu(100) Oberfläche, die auf 80 K getempert wurden. Hier ist ebenfalls eine monotone Verschiebung der Resonanzposition mit zunehmender Clustergröße zu beobachten [66]. Die atomare elektronische Konfiguration von Chrom ist [Ar] 3d⁵4s¹, von Eisen [Ar] 3d⁶4s² und von Kupfer [Ar] 3d¹⁰ 4s¹.

Die Resonanzen der Cluster liegen zwischen der Resonanz für die deponierten Atome und der Resonanz beim Nickel Festkörper von 854,3 eV [61]. Somit ist der monotone kontinuierliche Übergang vom deponierten Atom zum Nickel Festkörper belegt, sowie die d-Band Ausbildung, die es ermöglicht im Modell Nickel und Ruthenium als gleichwertige nächste Nachbarn zu betrachten.

Dies wird gestützt durch die Verschiebung der Resonanz des Ni₁₀ im Gegensatz zu dem Ni₇ bei 100 K. Im Ni₁₀ Cluster liegt zwar die gleiche mittlere Koordinierung der Atome wie im Ni₇ vor, jedoch ist die d-Band Ausbildung weiter fortgeschritten. Dem entsprechend wird das Band breiter und die Verschiebung durch das *surface band narrowing* geringer. Das Zentrum des d-Bandes schiebt dabei zu höheren Bindungsenergien. Die Bandausbildung bewirkt aber auch eine stärkere Delokalisierung der d-Elektronen, das sich auch auf die Rumpfniveaus auswirkt. Dadurch ist die repulsive Wechselwirkung geringer und die Rumpfniveaus schieben zu höheren Bindungsenergien. Die Verschiebung der Rumpfniveaus ist stärker, als die der unbesetzten 3d-Zustände durch das *surface band narrowing*, da die repulsive Wechselwirkung der d-Elektronen untereinander kleiner ist [40].

In Abbildung 4.8 ist die Resonanzposition über die mittlere Koordinierungszahl n der Atome im Cluster mit den übrigen Clusteratomen und den Substratomen aufgetragen.

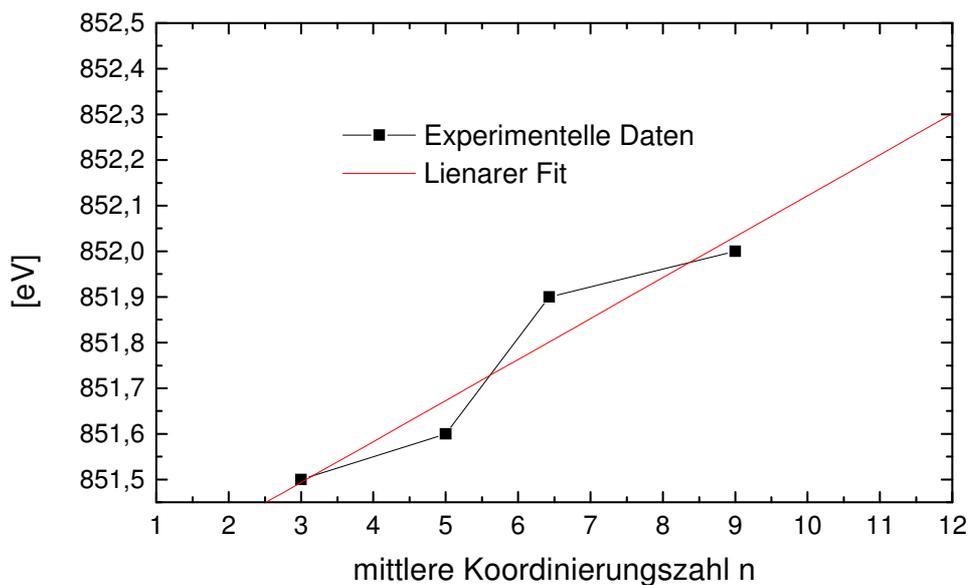


Abbildung 4.8: Absorptionsenergie aufgetragen über die mittlere Koordinierungszahl der Cluster. Die Punkte markieren die experimentellen Werte. Die Gerade ergibt sich aus dem Fit der experimentellen Werte.

Die Abhängigkeit von n ist deutlich zu erkennen. Zur weiteren Analyse wurden die Messpunkte mit einer linearen Gerade gefittet. Wie oben ausgeführt, sind die Messpunkte ein Maß für die Ausbildung des d-Bandes. Die Abweichung von der linearen Fitgerade können durch Bandasymmetrien erklärt werden.

Die Annahme von planaren Strukturen für die Ni_3 , Ni_7 und Ni_{10} Cluster auf der reinen $\text{Ru}(001)$ Metalloberfläche ist auch in Übereinstimmung mit den Rechnungen von Natriumcluster auf $\text{Na}(110)$ aus Kapitel 2.2.3 die ebenfalls eine zweidimensionale Struktur aufweisen [34].

4.2 Nickelcluster auf sauerstoffvorbedeckter Ru(001)

Um die Wechselwirkung der Nickelcluster mit Sauerstoff zu untersuchen wurde $2 \cdot 10^{-2}$ mbar Sauerstoff in der Gasdusche für zehn Minuten bei 500 K auf die Ru(001) – Oberfläche dosiert. Daraus ergibt sich aus Vergleichen mit anderen Experimenten mit Adsorption von molekularem Sauerstoff eine chemisorbierte (1x1)O - Schicht mit einer Bedeckung von 0,75 Monolagen, siehe Abbildung 4.9.

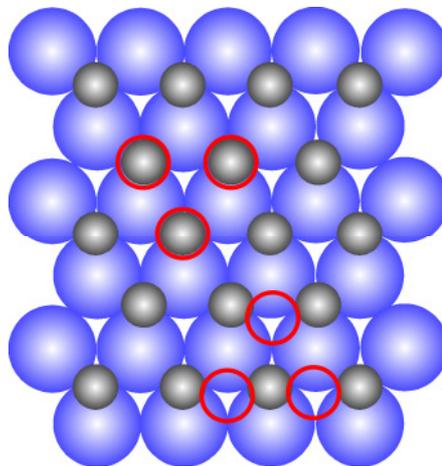


Abbildung 4.9: Mögliche Strukturen von Ni_3 Cluster auf einer (1x1)O/Ru(001). Die Sauerstoffatome sind grau dargestellt. Die möglichen Positionen der Clusteratome des planaren Ni_3 mit Dreiecksstruktur sind mit roten Kreisen dargestellt. In der ersten Anordnung sitzen die Clusteratome direkt auf den Sauerstoffatomen, in der zweiten auf den dreifach koordinierten Ruthenium-Brückenplätzen.

LEED Untersuchungen zeigen, dass die Sauerstoffatome auf den dreifach koordinierten Brückenplätzen der Ru(001)-Oberfläche sitzen [67][68].

Die Argon Adsorption und Clusterdeposition wurde mittels Clusterstrommessung wie bei der reinen Oberfläche in Kapitel 4.1 durchgeführt.

Für einen besseren Vergleich der Adsorptionsmessungen wurden die gleichen Clustergrößen wie bei der Deposition auf reinem Ru(001) ausgewählt. Ebenso wurden die gleichen Schritte

zur Entfernung der Argonmultilag durchgeföhrt, wie bei den Nickelclustern auf reiner Rutheniumoberfläche. Für die Untersuchungen zur thermischen Stabilität wurden die gleichen Temper-Schritte durchgeföhrt wie in Kapitel 4.1.

Bei der Deposition von Ni_3 auf $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ und anschliessendem Tempern auf 100 K fällt auf, dass die Resonanz sehr breit ist, Abbildung 4.10.

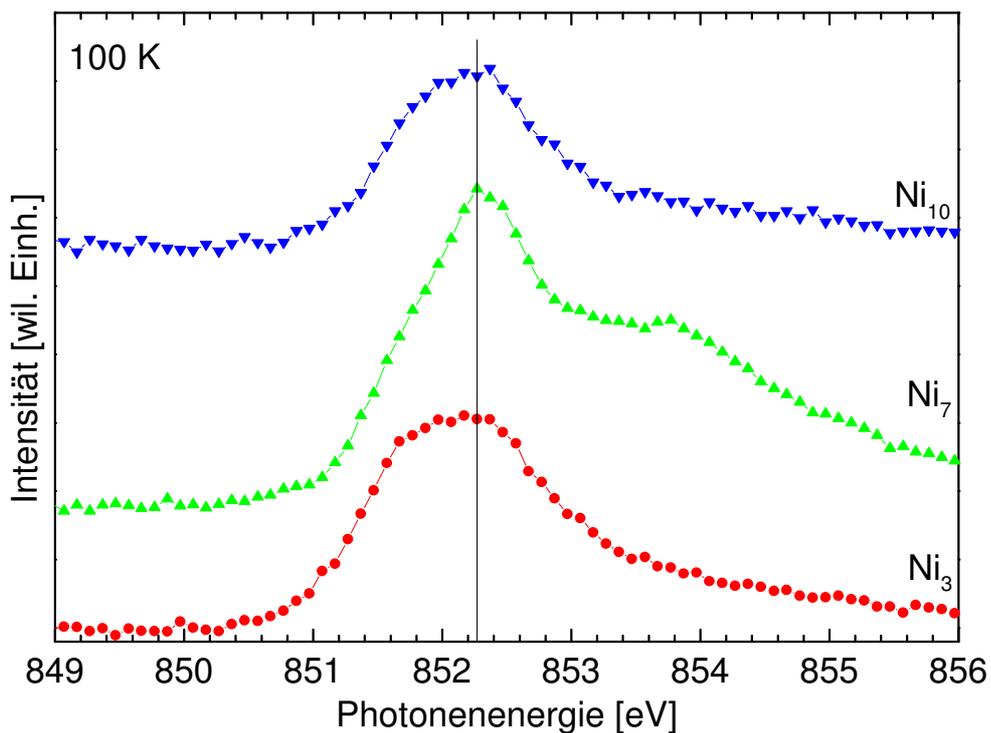


Abbildung 4.10: Nickelcluster auf $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ Oberfläche nach Tempern auf 100 K.

Die Formen der Resonanz und des Peaks legen nahe, dass mehrere Absorptionsresonanzen unter der Ni_3 Messkurve liegen. Mögliche Geometrien von Ni_3 auf der $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ Oberfläche nach der Deposition sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Für die weitere Analyse der Messkurven, und da die Oberfläche mit der Sauerstoffschicht komplexer ist als die reine Metalloberfläche, wurde die Messkurve des Ni_3 mit Lorentzfunktionen gefittet. Aus dem Fit ergibt sich, dass drei Lorentzfitkurven unter der Messkurve liegen, wobei für die Analyse die höchstliegende Fitkurve nicht relevant ist. Die Flächen unter den Fitkurven werden aufsteigend nach der Energieposition mit A1, A2 und A3 bezeichnet. Die niederenergetische

Fitkurve hat den Peak bei 851,7 eV und die höherenergetische, aus der A2 resultiert, bei 852,4 eV, Abbildung 4.11.

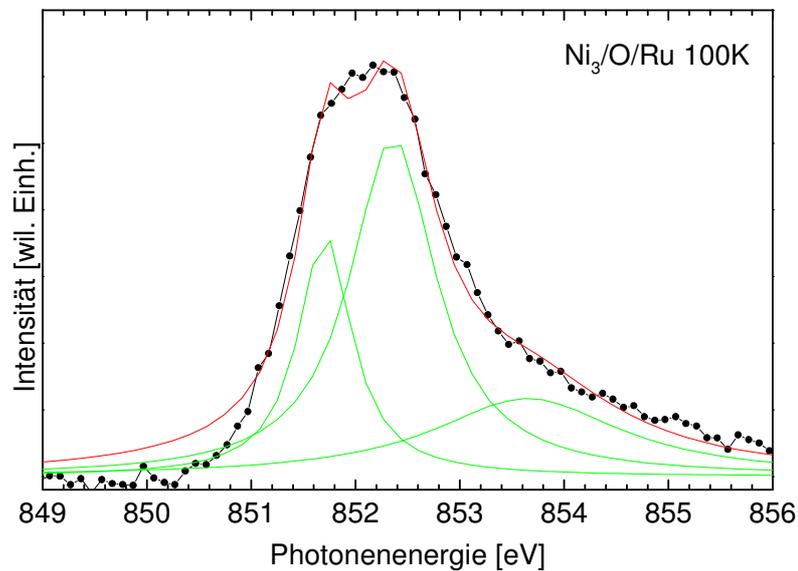


Abbildung 4.11: Kurven-Fit für Ni_3 auf $(1 \times 1)O/Ru(001)$ nach Tempern auf 100 K. Linie mit Symbol sind die Messdaten. Rote Linie ist der Gesamtkurvenfit und die grünen Linien sind jeweils die Einzelfitkurven. Für die Fitkurven wurden Lorentzfunktionen verwendet. Die Peak-Position zu A1 liegt bei 851,7 eV, die zu A2 bei 852,4 eV.

Ein Vergleich mit den Absorptionsmessungen an den Ni_3 Cluster auf reiner Rutheniumoberfläche, zeigt, dass die Peakposition der niederenergetischen Fitkurve mit der der Messkurve von $Ni_3/Ru(001)$ zusammenfällt, Abbildung 4.4 und Abbildung 4.11.

Zu weiteren Untersuchungen und zum Vergleich der Ni_3 auf $Ru(001)$ wurden die Ni_3 auf 300 K getempert, Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13.

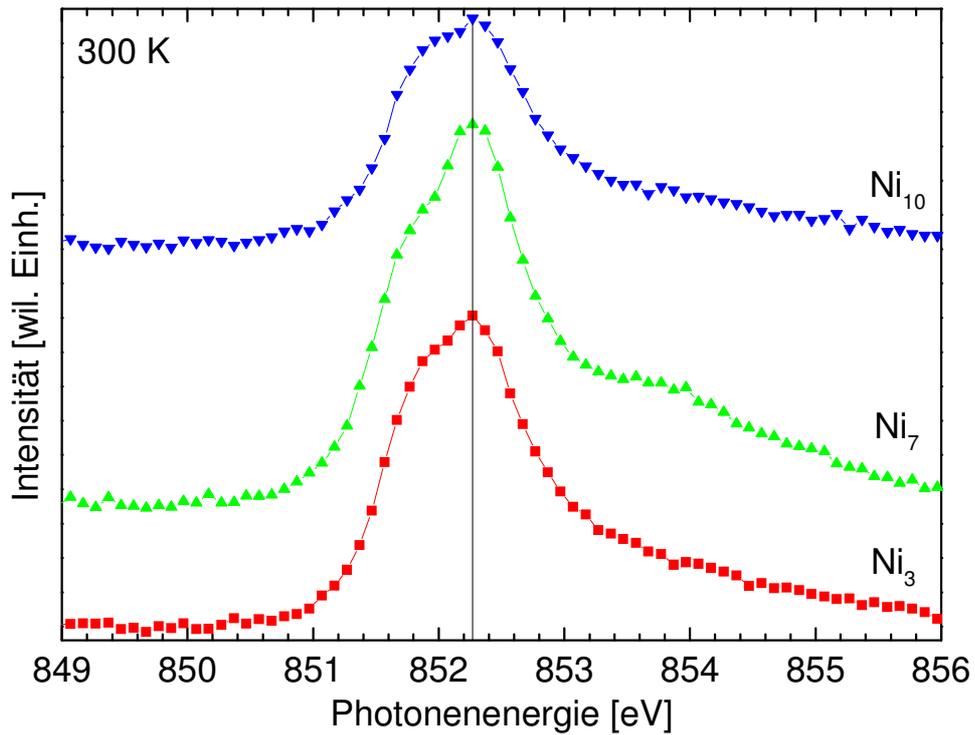


Abbildung 4.12: Nickelcluster auf $(1 \times 1)O/Ru(001)$ Oberfläche nach Tempern auf 300 K.

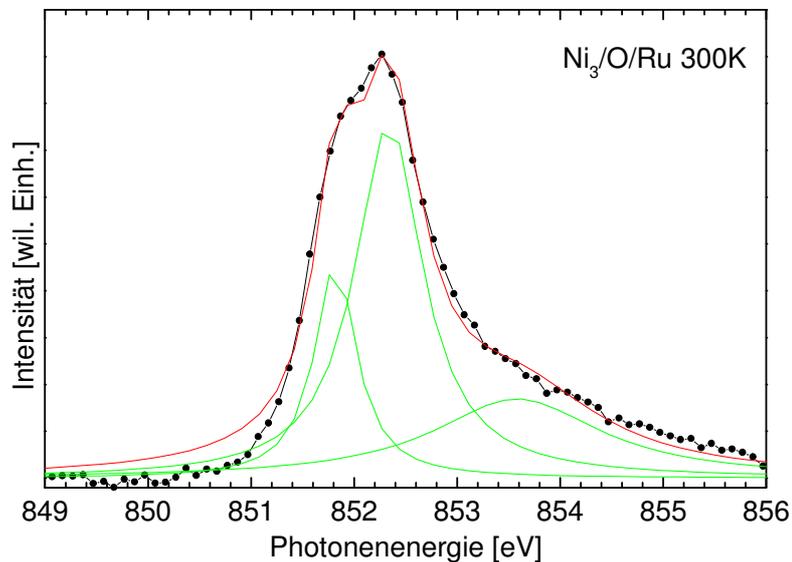


Abbildung 4.13: Kurven-Fit für Ni_3 auf $(1 \times 1)O/Ru(001)$ nach Tempern auf 300 K. Linie mit Symbol sind die Messdaten. Rote Linie ist der Gesamtkurvenfit und die grünen Linien sind jeweils die Einzelfitkurven. Für die Fitkurven wurden Lorentzfunktionen verwendet. Wie bei 100 K liegen die Peak-Position zu A1 bei 851,7 eV, die zu A2 bei 852,4 eV

Im Vergleich zu der Messung bei 100 K fällt auf, dass eine niederenergetische Schulter deutlich erkennbar ist. Der Fit für diese Messung liefert ebenso drei Fitkurven, wobei für die Analyse die höchstliegende Fitkurve nicht herangezogen wird, Abbildung 4.13.

Die niederenergetische Fitkurve hat den Peak bei 851,7 eV und die höherenergetische bei 852,4 eV wie in dem Fit für 100 K. Die Energiepositionen der Fitkurven haben sich durch das Tempern nicht verändert

Anschliessend wurden die Ni₃ auf 800 K getempert, Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15. Im Vergleich zu den Messungen bei 100 K und 300 K fällt auf, dass die niederenergetische Schulter, die bei 300 K zu erkennen ist, deutlicher hervortritt. Der Fit für diese Messung liefert ebenso drei Fitkurven, wobei die höchstliegende Fitkurve nicht herangezogen wird, Abbildung 4.15.

Die Energiepositionen der Fitkurven haben sich auch durch das Tempern auf 800 K nicht verändert. Jedoch hat die Fläche A2 der höherenergetischen Fitkurve zugenommen und die der niederenergetischen Fitkurve A1 abgenommen, Tabelle 4.1

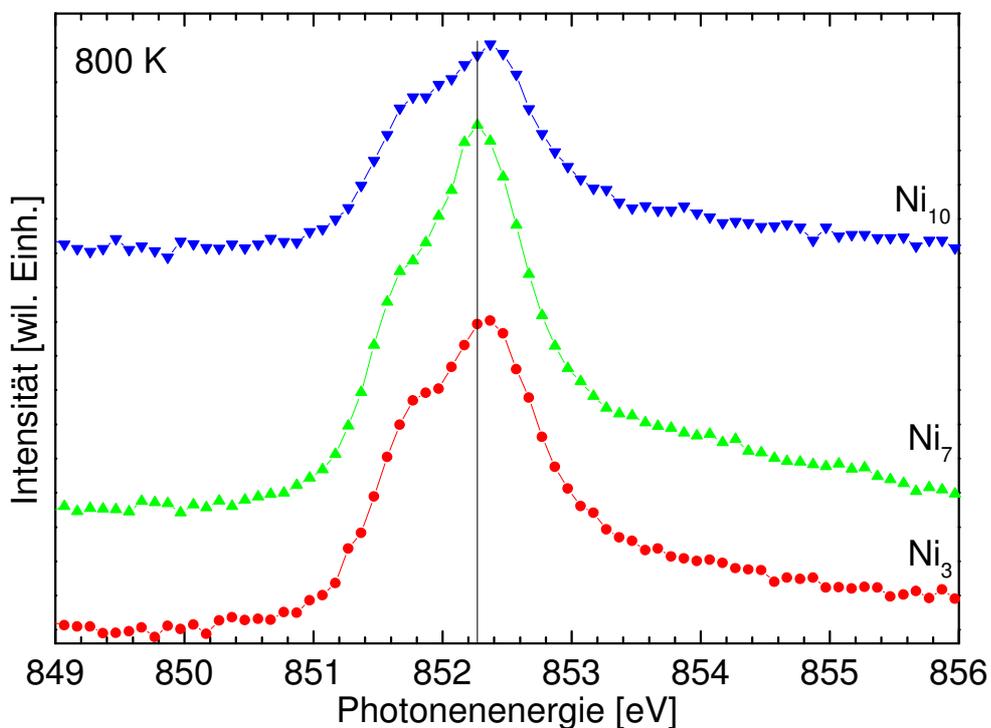


Abbildung 4.14: Nickelcluster auf (1x1)O/Ru(001) Oberfläche nach Tempern auf 800 K.

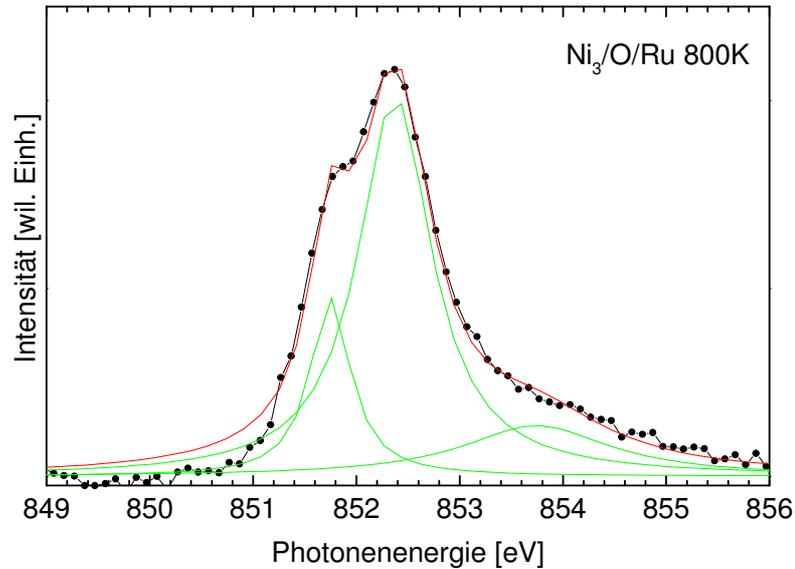


Abbildung 4.15: Kurven-Fit für Ni_3 auf $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ nach Tempern auf 800 K. Linie mit Symbol sind die Messdaten. Rote Linie ist der Gesamtkurvenfit und die grünen Linien sind jeweils die Einzelfitkurven. Für die Fitkurven wurden Lorentzfunktionen verwendet. Wie bei 100 K und 300 K liegen die Peak-Position zu A1 bei 851,7 eV, die zu A2 bei 852,4 eV

T Ni_3	Gesamtfläche	Fläche A1	Fläche A2	Fläche A3
100 K	3,88	0,88 / (22,7%) / 851,7 eV	1,99 / (51,3%) / 852,4 eV	1,01 / (26,0%) / 853,7 eV
300 K	4,57	0,88 / (19,3%) / 851,7 eV	2,37 / (51,9%) / 852,4 eV	1,32 / (28,9%) / 853,6 eV
800 K	4,17	0,70 / (16,8%) / 851,7 eV	2,73 / (65,5%) / 852,4 eV	0,74 / (17,7%) / 853,7 eV

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Kurvenfits für $\text{Ni}_3/(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$. Die Gesamtfläche ist die Summe der Flächen A1, A2 und A3 zu den jeweiligen Fitkurven. Für die einzelnen Flächen ist der prozentuale Anteil sowie die Energieposition in der Absorption angegeben.

Als nächster Cluster wurde Ni_7 auf $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ deponiert und anschliessend auf 100 K getempert, Abbildung 4.10 und Abbildung 4.16.

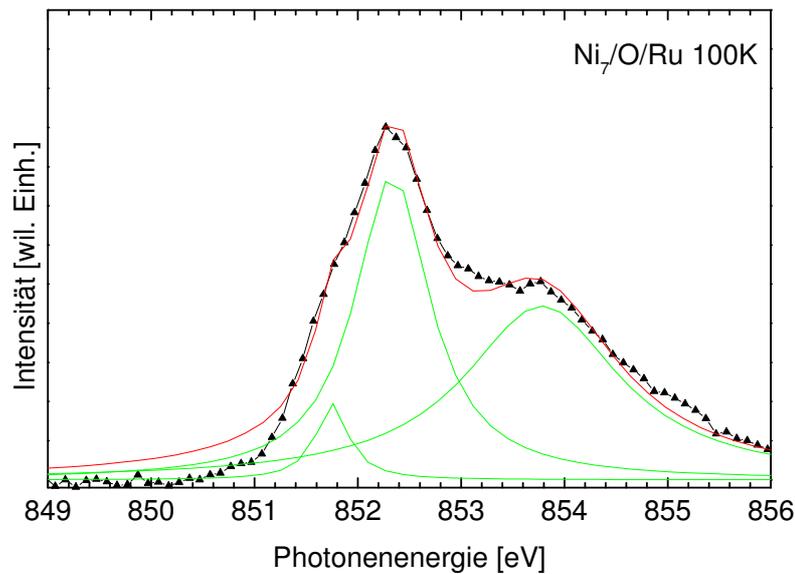


Abbildung 4.16: Kurven-Fit für Ni_7 auf $(1 \times 1)O/Ru(001)$ nach Tempern auf 100 K. Linie mit Symbol sind die Messdaten. Rote Linie ist der Gesamtkurvenfit und die grünen Linien sind jeweils die Einzelfitkurven. Für die Fitkurven wurden Lorentzfunktionen verwendet. Die Peak-Position zu A1 liegt bei 851,7 eV, die zu A2 bei 852,3 eV und die zu A3 bei 853,8 eV.

Abbildung 4.17, Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 zeigen mögliche geometrische Strukturen von Ni_7 nach der Deposition.

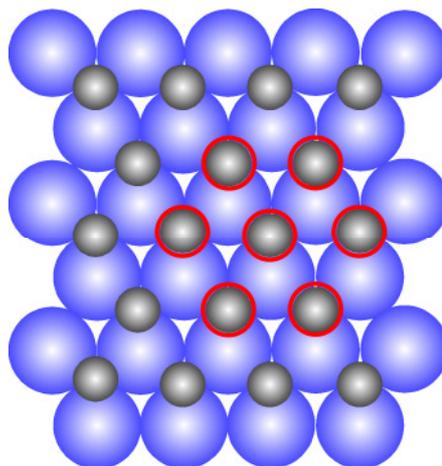


Abbildung 4.17: Mögliche planare Struktur von Ni_7 Cluster auf einer $(1 \times 1)O/Ru(001)$. Die Sauerstoffatome sind grau dargestellt. Die möglichen Positionen der Clusteratome des planaren Ni_7 mit hexagonaler Struktur sind mit roten Kreisen dargestellt. Die Clusteratome sitzen auf der Position des Sauerstoffs.

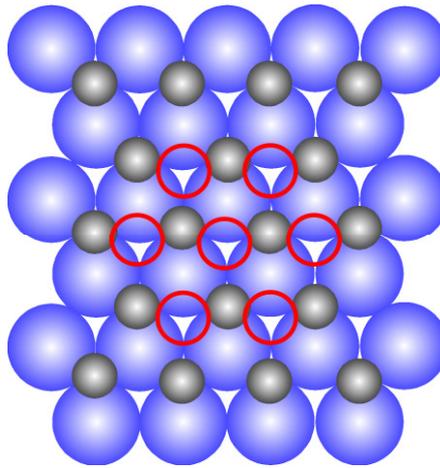


Abbildung 4.18: Mögliche planare Struktur von Ni_7 Cluster auf einer $(1 \times 1)O/Ru(001)$. Die Sauerstoffatome sind grau dargestellt. Die möglichen Positionen der Clusteratome des planaren Ni_7 mit hexagonaler Struktur sind mit roten Kreisen dargestellt. Bei dieser Anordnung sitzen die Clusteratome auf den noch freien Brückenplätzen.

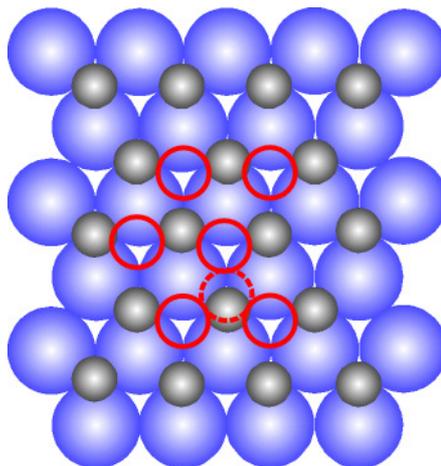


Abbildung 4.19: Mögliche Strukturen von Ni_7 Cluster auf einer $(1 \times 1)O/Ru(001)$. Die Sauerstoffatome sind grau dargestellt. Die möglichen Positionen der Clusteratome des dreidimensionalen Ni_7 sind mit roten Kreisen dargestellt. Sechs Clusteratome befinden sich direkt auf der Oberfläche auf den Brückenplätzen. Im Gegensatz zu Abbildung 4.18 befindet sich nun das siebte Clusteratom, gestrichelter Kreis, ontop auf der planaren Struktur der sechs Atome.

In dem Absorptionsspektrum liegt der Hauptpeak bei 852,3 eV, zusätzlich ist ein weiterer Peak zu erkennen, der bei 853,8 eV liegt. Die schwache Schulter bei 851,7 eV liegt auf der

gleichen Energieposition wie vorher bei den Ni_3 diskutiert. Der Fit der Messung ergibt, wie bei den Ni_3 , drei Lorentzfitkurven, deren Peaks bei den oben angegebenen Positionen liegen, Abbildung 4.16.

Im Vergleich zu der Messung an Ni_3 auf $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ ist der zweite Peak bei höheren Energien, 853,8 eV, der markante Unterschied.

Nach dem Tempern auf 300 K ist deutlich zu erkennen, dass der zweite höherenergetische Peak bei 853,8 eV in eine schwache Schulter übergegangen ist, wobei die niederenergetische Schulter deutlicher hervortritt, Abbildung 4.12 und Abbildung 4.20.

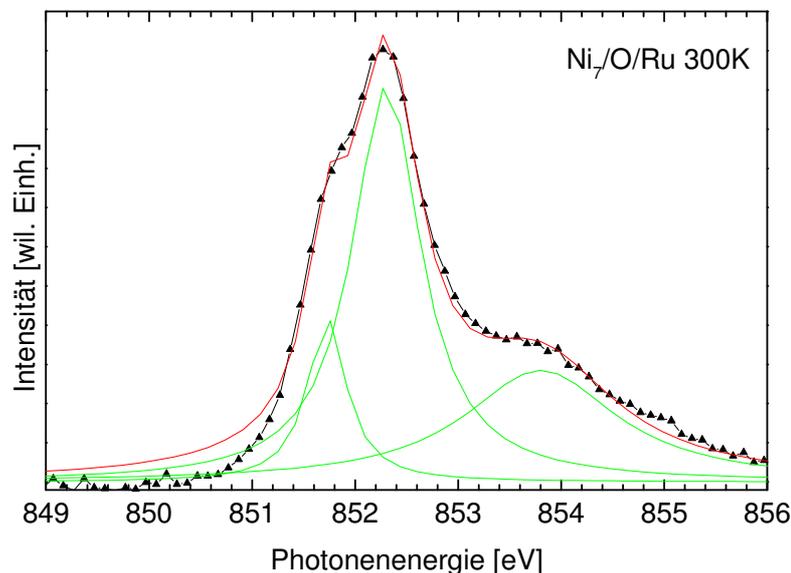


Abbildung 4.20: Kurven-Fit für Ni_7 auf $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ nach Tempern auf 300 K. Linie mit Symbol sind die Messdaten. Rote Linie ist der Gesamtkurvenfit und die grünen Linien sind jeweils die Einzelfitkurven. Wie bei 100 K liegt die Peak-Position zu A1 bei 851,7 eV, die zu A2 bei 852,3 eV und die zu A3 bei 853,8 eV. Die Kurve zu A3 trägt nun eine Schulter zum Spektrum bei.

Der Fit ergibt die drei einzelnen Fitkurven bei den gleichen Energiepositionen wie bei dem Fit bei 100 K. Die Positionen haben sich also auch bei Ni_7 auf $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ durch das Tempern nicht verändert. Die Flächenberechnungen der Einzelfitkurven ergeben, dass die Flächen der niederenergetischen Schulter A1 und des Hauptpeaks A2 zugenommen haben, im

Gegensatz zu der deutlichen Abnahme der Fläche der Fitkurve für die höherenergetische Schulter A3, Tabelle 4.2.

Darauffolgend wurde auf 800 K getempert, Abbildung 4.14 und Abbildung 4.21.

T Ni ₇	Gesamtfläche	Fläche A1	Fläche A2	Fläche A3
100 K	6,2	0,3 / (4,8%) / 851,7 eV	2,7 / (43,5%) / 852,3 eV	3,2 / (51,6%) / 853,8 eV
300 K	5,95	0,75 / (12,6%) / 851,7 eV	3,2 / (53,8%) / 852,3 eV	2,0 / (33,6%) / 853,8 eV
800 K	5,34	0,54 / (10,1%) / 851,6 eV	3,6 / (67,4%) / 852,3 eV	1,2 / (22,5%) / 854,0 eV

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Kurvenfits für Ni₇/(1x1)O/Ru(001). Wie in Tabelle 4.1 ist die Gesamtfläche die Summe der Flächen A1, A2 und A3 zu den jeweiligen Fitkurven. Für die einzelnen Flächen ist der prozentuale Anteil sowie die Energieposition in der Absorption angegeben.

Die schwache Schulter bei höheren Energien ist nicht mehr zu erkennen, dafür ist die niederenergetische Schulter noch deutlicher zu erkennen. Der Fit der Messkurve ergibt die drei Fitkurven, wobei in diesem Fall nur noch der Hauptpeak und die energetisch darunterliegende Schulter, an den Positionen 851,6 eV und 852,3 eV, relevant sind, Abbildung 4.21.

Die Berechnung der Flächen der Fitkurven ergibt, dass die Fläche des nunmehr nicht mehr vorhandenen hochenergetischen Peaks A3 weiter stetig abgenommen hat. Die Fläche, der niederenergetischen Schulter A1 die beim Tempern auf 300 K zugenommen hat, hat bei diesem Temper-Schritt auf 800 K jedoch deutlich abgenommen. Die Fläche des Hauptpeaks A2 hat dafür weiter stetig zugenommen, Tabelle 4.2. Die Abnahme der niederenergetischen Schulter und die Zunahme beim Hauptpeak ist in Übereinstimmung zu den Temper-Schritten bei den Ni₃ auf (1x1)O/Ru(001).

Als letzter Cluster wurde Ni₁₀ auf (1x1)O/Ru(001) deponiert und anschliessend auf 100 K getempert, Abbildung 4.10 und Abbildung 4.22

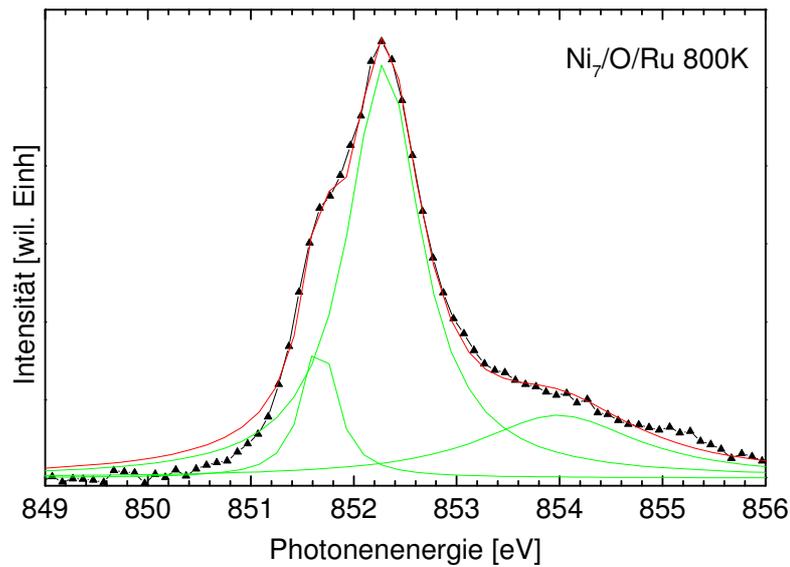


Abbildung 4.21: Kurven-Fit für Ni_7 auf $(1 \times 1)O/Ru(001)$ nach Tempern auf 800 K. Linie mit Symbol sind die Messdaten. Rote Linie ist der Gesamtkurvenfit und die grünen Linien sind jeweils die Einzelfitkurven. Die Peak-Position zu A1 liegt bei 851,6 eV, die zu A2 bei 852,3 eV. Der Beitrag der Fitkurve zu A3 ist für die Gesamtkurve nicht mehr relevant.

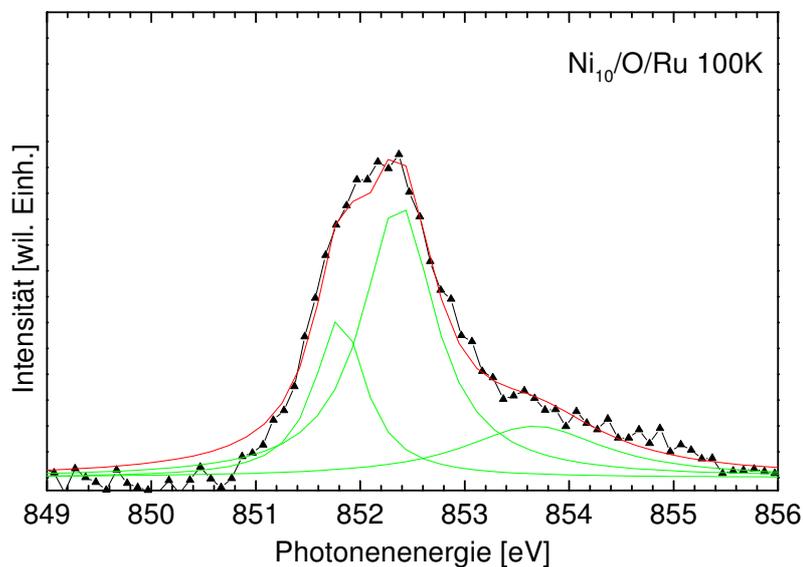


Abbildung 4.22: Kurven-Fit für Ni_{10} auf $(1 \times 1)O/Ru(001)$ nach Tempern auf 100 K. Linie mit Symbol sind die Messdaten. Rote Linie ist der Gesamtkurvenfit und die grünen Linien sind jeweils die Einzelfitkurven. Die Peak-Position zu A1 liegt bei 851,7 eV, die zu A2 bei 852,4 eV. Die Existenz einer Schulter die zu A1 führt wird erst aus dem Kurvenfit deutlich.

In dem Absorptionsspektrum liegt der Hauptpeak bei 852,4 eV. Abbildung 4.23, Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 zeigen mögliche Geometrien nach der Deposition auf der (1x1)O/Ru(001) Oberfläche.

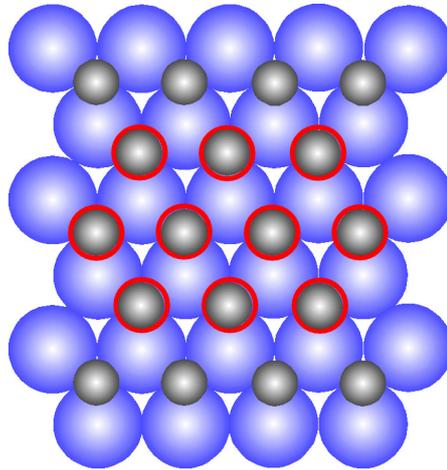


Abbildung 4.23: Mögliche Strukturen von Ni_{10} Cluster auf einer (1x1)O/Ru(001). Die Sauerstoffatome sind grau dargestellt. Die möglichen Positionen der Clusteratome des planaren Ni_{10} sind mit roten Kreisen dargestellt. Die Clusteratome sitzen auf den Sauerstoffatomen.

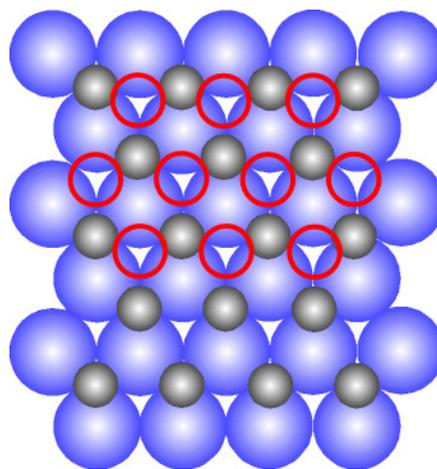


Abbildung 4.24: Mögliche Strukturen von Ni_{10} Cluster auf einer (1x1)O/Ru(001). Die Sauerstoffatome sind grau dargestellt. Die möglichen Positionen der Clusteratome des planaren Ni_{10} sind mit roten Kreisen dargestellt. Die Clusteratome sitzen auf den Brückenplätzen.

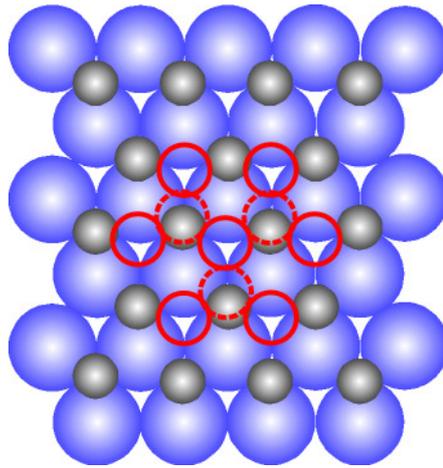


Abbildung 4.25: Mögliche Strukturen von Ni_{10} Cluster auf einer $(1 \times 1)O/Ru(001)$. Die Sauerstoffatome sind grau dargestellt. Die möglichen Positionen der Clusteratome des dreidimensionalen Ni_{10} sind mit roten Kreisen dargestellt. Sieben Clusteratome befinden sich direkt auf der Oberfläche auf den Brückenplätzen. Im Gegensatz zu Abbildung 4.24 befinden sich nun drei Clusteratom, gestrichelte Kreise, ontop auf der planaren Struktur der sieben Atome.

Der Fit der Messung ergibt, wie bei den Ni_3 und Ni_7 , drei Lorentzfitkurven, Die Peaks der unteren beiden Fitkurven liegen bei 851,7 eV und 852,4 eV. Erst der Fit lässt den energetisch tiefer liegenden Doppelpeak oder Schulter erkennen, Abbildung 4.22, die auf der gleichen Energieposition wie bei den Ni_3 liegen.

Nach dem Tempern von Ni_{10} auf 300 K tritt die Schulter deutlich hervor, Abbildung 4.12 und Abbildung 4.26.

Der Fit der Messkurve liefert die Energiepositionen der Schulter, 851,8 eV, und des Peaks, 852,4 eV. Die Flächen der Fitkurven sind im Vergleich zu 100 K nahezu gleich geblieben, Tabelle 4.3.

Beim Tempern auf 800 K ist die Schulter ebenfalls noch deutlich erkennbar. Jedoch hat die Intensität abgenommen. Aus dem Fit ergeben sich als Energieposition der Schulter 851,7 eV und 852,3 eV für den Peak, Abbildung 4.14 und Abbildung 4.27.

Die Fläche der Fitkurve für die Schulter A1 hat in Übereinstimmung mit den Fits für Ni_3 und Ni_7 bei 800 K im Vergleich zu 100 K und 300 K deutlich abgenommen. Die Fläche des Hauptpeaks A2 hat ebenfalls leicht abgenommen, Tabelle 4.3. Die Abnahme der Fläche des Hauptpeaks steht im Gegensatz zu der Zunahme der Fläche bei den Ni_3 und Ni_7 .

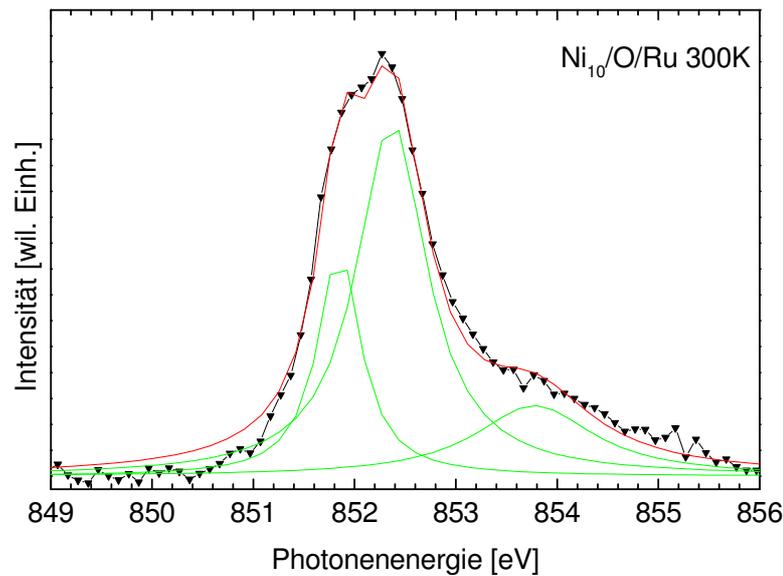


Abbildung 4.26: Kurven-Fit für Ni_{10} auf $(1 \times 1)O/Ru(001)$ nach Tempern auf 300 K. Linie mit Symbol sind die Messdaten. Rote Linie ist der Gesamtkurvenfit und die grünen Linien sind jeweils die Einzelfitkurven. Die Peak-Position zu A1 liegt bei 851,8 eV, die zu A2 bei 852,4 eV. Durch das Tempren tritt die Schulter deutlich hervor.

T Ni_{10}	Gesamtfläche	Fläche A1	Fläche A2	Fläche A3
100 K	2,487	0,57 / (22,9%) / 851,7 eV	1,4 / (56,3%) / 852,4 eV	0,517 / (20,8%) / 853,7 eV
300 K	3,114	0,705 / (22,6%) / 851,8 eV	1,8 / (57,8%) / 852,4 eV	0,609 / (19,5%) / 853,8 eV
800 K	3,43	0,51 / (14,9%) / 851,7 eV	1,88 / (54,8%) / 852,3 eV	1,04 / (30,3%) / 853,9 eV

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Kurvenfits für $Ni_{10}/(1 \times 1)O/Ru(001)$. Äquivalent zu Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 ist die Gesamtfläche die Summe der Flächen A1, A2 und A3 zu den jeweiligen Fitkurven. Für die einzelnen Flächen ist der prozentuale Anteil sowie die Energieposition in der Absorption angegeben.

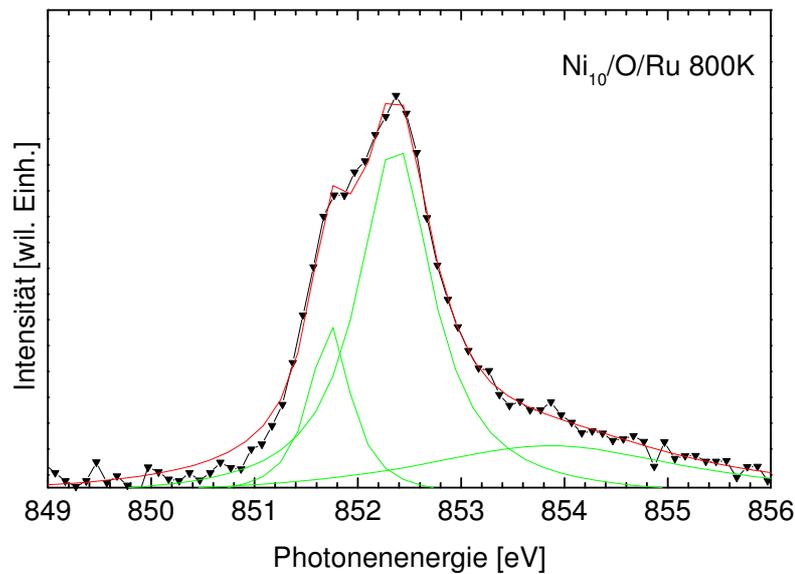


Abbildung 4.27: Kurven-Fit für Ni_{10} auf $(1 \times 1)O/Ru(001)$ nach Tempern auf 800 K. Linie mit Symbol sind die Messdaten. Rote Linie ist der Gesamtkurvenfit und die grünen Linien sind jeweils die Einzelfitkurven. Die Peak-Position zu A1 liegt bei 851,7 eV, die zu A2 bei 852,3 eV.

Die Kurven-Fits der Temper-Serien zeigen, dass bei nahezu allen Absorptionsspektren der Nickelcluster auf $(1 \times 1)O/Ru(001)$ die niederenergetische Schulter bei 851,7 eV liegt und sich diese Energieposition auch bei den Temperschritten bis auf 800 K nicht ändert. Im Vergleich mit den Nickelclustern auf reiner Rutheniumoberfläche entspricht diese Energieposition den Ni_3 Clustern.

Allerdings können die Positionen zunächst nicht direkt miteinander verglichen werden, da die $Ru(001)$ Substratoberfläche wie in Kapitel 2.3 dargestellt eine reine Metalloberfläche ist und eine starke Wechselwirkung zwischen diesem Substrat und den deponierten Clustern besteht wie in Kapitel 4.1 gezeigt. Die (1×1) Sauerstoffschicht ist auf der Rutheniumoberfläche chemisorbiert, so dass eine starke Bindung zwischen den Oberflächenatomen des Ruthenium und den Sauerstoffatomen vorliegt und somit die Wechselwirkung deponierter Cluster mit diesem System im Vergleich zur reinen Metalloberfläche reduziert sein sollte.

Ebenso ergibt sich aus den Fits, dass der Haupt-Peak nahezu aller Spektren bei 852,3 eV liegt und somit 400 meV höher liegt, als die Resonanz bei dem grössten Cluster aus Kapitel 4.1, dem Ni_{10} . Diese Energiedifferenz ist grösser als die grössenabhängigen Verschiebungen die bei den Clustern auf reiner Rutheniumoberfläche zu beobachten sind.

Vor einer weiteren Analyse der Ergebnisse werden die Eigenschaften der Substratoberfläche näher dargestellt. Wie in Kapitel 2.3 gezeigt, hat die Adsorption von elektronegativen und elektropositiven Elementen einen Einfluss auf die elektronische Konfiguration der Valenzniveaus des Adsorbats und die Zustandsdichte der Substratoberflächenatome am Fermi-Niveau.

Bei der Chemisorption von elektronegativen Sauerstoff findet eine starke Wechselwirkung der Sauerstoff 2p Valenzelektronen mit den Ruthenium 4d Elektronen statt. Es bilden sich bindende und antibindende Orbitale knapp unter- und oberhalb des Fermi-Niveaus aus, wodurch eine Verbreiterung des Valenzbandes stattfindet. Um die Ladungsneutralität zu erhalten findet eine Verschiebung des Bandschwerpunktes statt. Daraus resultiert eine Verschiebung zu höheren Energien und somit ein attraktiver Potentialbeitrag für die Rumpfelektronen, wodurch es zu einer positiven *surface core level shift* kommt und die Rumpfelektronen also um die *surface core level shift* tiefer liegen.

Experimente und Rechnungen zeigen, dass diese positiven *surface core level shift* direkt mit der Sauerstoffbedeckung verbunden sind. Je grösser die Zahl der direkt gebundenen Sauerstoffatome für ein Oberflächenatom des Ruthenium, desto grösser ist die *surface core level shift* [69].

Für die Bewertung der einzelnen Flächen unter den Fitkurven wurde die Fläche durch die Gesamtfläche der Fitkurven geteilt, Abbildung 4.28.

Die prozentuale Abnahme der Fitfläche A1 und im gleichen Maße die Zunahme von A2 bei 800 K, durch das Tempern bei den deponierten Ni₃ zeigt, dass eine thermische Aktivierung bzw. Mobilität stattfindet. Die Ausprägung der Schulter und somit die Existenz der zwei Fitkurven, A1 und A2, ist ein Indiz dafür, dass mindestens zwei „Clusterspezies“ vorhanden sind. Aus der Erkenntnis aus Kapitel 4.1 wäre eine Fragmentation der Cluster bei der Deponierung wahrscheinlich, so dass Nickelatome, Ni₂ und Ni₃ auf der Oberfläche vorhanden wären und die Ausbildung von A2 der stabilen planaren Ni₃-Struktur entsprechen würde.

Bei den deponierten Ni₇ ist eine ähnliche Zunahme von A2 beim Tempern zu beobachten, allerdings nimmt A1 ebenfalls etwas zu, was unter anderem auch auf die Entwicklung von A3 zurückzuführen ist. Ein Vergleich, wie in der vorherigen Diskussion schon erläutert, zeigt, dass die Resonanzpositionen der Fitkurven zu A1 von Ni₃ und Ni₇ und zu A2 von Ni₃ und Ni₇ gleich sind. Aus den Ergebnissen aus Kapitel 4.1 folgt für die deponierten Cluster bei Wechselwirkung mit der Metalloberfläche, dass eine grössenabhängige Verschiebung der

Resonanzposition zu beobachten ist. In der Modellannahme, dass die Sauerstoffschicht die Wechselwirkung zwischen Cluster und Rutheniumoberfläche reduziert, wäre ebenfalls ein grössenabhängiges Verhalten zu erwarten. Dieses Verhalten ist dann nicht mehr bedingt durch die Koordinierung der Oberflächenatome, sondern durch die Intra-Cluster-Wechselwirkung, wobei in diesem Grössenbereich die grössten Änderungen zu erwarten sind. Desweiteren wäre ebenfalls ein monotoner Verlauf der Resonanzposition zu erwarten, der sich mit dem Übergang kleiner Cluster zum Festkörper deckt.

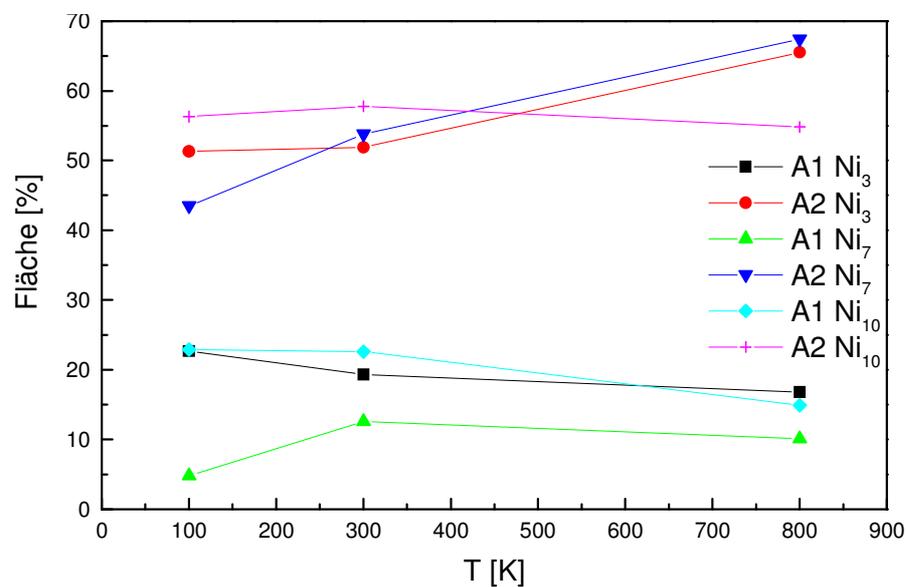


Abbildung 4.28: Prozentuelle Werte für die Fitflächen A1 und A2 aufgetragen über die Temperschritte 100 K, 300 K und 800 K der Cluster Ni₃, Ni₇ und Ni₁₀ deponiert auf (1x1)O/Ru(001). Die Nummerierung der Flächen A erfolgte dabei entsprechend der energetischen Position aufsteigend mit zunehmender Röntgenabsorptionsenergie.

Da Ni₇ mehrere Fragmentationskanäle besitzt und sich somit bei eventueller Fragmentation auf jeden Fall grössere Cluster als bei der Ni₃ Deposition auf der Oberfläche befinden und die Spektren von Ni₃ und Ni₇ bis auf A3 bei Ni₇ kaum Unterschiede aufweisen, ist anzunehmen, dass eine Fragmentation ausgeschlossen werden kann und für den Spektrenverlauf die Wechselwirkung mit der Substratoberfläche verantwortlich ist..

In diesem Fall liegt nahe, dass die Nickel Clusteratome mit dem Sauerstoff auf der Oberfläche wechselwirken und die 3d Valenzelektronen mit den Sauerstoff 2p Elektronen wechselwirken ähnlich wie im Fall der Chemisorption auf dem Ruthenium. Somit würde für den Anfangszustand eine positive *surface core level shift* auftreten, deren Grösse abhängig von der Anzahl der direkt gebundenen Sauerstoffatome ist. Dies hätte im Spektrum eine Verschiebung zu höheren Energien zur Folge.

Aus der Existenz der zwei Fitkurven zu A1 und A2 folgt dann, dass die Nickelatome auf zwei verschiedene Arten an das O/Ru(001) Substrat gebunden sind. Aus der Symmetrie der (1x1)O würde aber nur eine Resonanzkurve resultieren, da die Nickelatome hier immer gleich zu den Sauerstoffatomen koordiniert sind, ob die Nickelatome on-top auf den Sauerstoffatomen oder auf sauerstofffreien Plätzen sitzen. Die Position der Fitkurve zu A1 liegt bei der Energie der Ni₃ auf reiner Rutheniumoberfläche und kann somit den Nickelatomen zugeordnet werden, die nicht an Sauerstoffatome gebunden sind. Die Fitkurve zu A2 folgt aus der Bindung der übrigen Nickelatome zu den Sauerstoffatomen und liegt in Übereinstimmung mit den positiven *surface core level shifts* bei O/Ru(001) bei höheren Energien, Abbildung 4.16 . Daraus folgt aber, dass der Sauerstoff keine (1x1) Symmetrie hat in diesem Fall, sondern eher eine p(2x2).

Die Spektren von Ni₁₀ stützen die oben gemachten Annahmen, da die Depositionsbedingungen so gewählt wurden, dass der Energieoffset zur kinetischen Energie pro Clusteratom noch einmal kleiner ist als bei den Ni₇. Daraus kann gefolgert werden, dass die Ni₁₀ auch als Ni₁₀ auf die Oberfläche deponiert werden. Wie im Vergleich Ni₇ mit Ni₃ zeigen auch die Ni₁₀ im Vergleich zu Ni₃ und Ni₇ keine grössenabhängige Verschiebung der Resonanzposition. Somit bestätigen die Spektren von Ni₁₀ die Wechselwirkung mit dem Sauerstoff. Die Wechselwirkungsmodelle mit Sauerstoff werden gestützt durch XPS Messungen an Nickel nanowiring Systemen. Dabei wurden atomare Kette, die sich an den Stufen einer Rh(553) Oberfläche befinden, verschiedenen Dosierungen von Sauerstoff ausgesetzt. Das XPS Spektrum der 2p_{3/2} von Nickel mit Sauerstoffdosierung zeigt eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, woraus eine positive *core level shift* gefolgert werden kann. Aus einer Dosierung von 0,5 L Sauerstoff folgt ein Peak, dem eine Struktur zugeordnet werden kann, bei der die Nickelatome an den Stufen eine vierfache Sauerstoffkoordinierung aufweisen, indem die Sauerstoffatome jeweils an der Stufenkante und auf der Terasse zwischen den Nickelatomen sitzen [75]. Daraus folgt, dass alle

Nickelatome gleich koordiniert sind. Weitere Untersuchungen haben auch gezeigt, dass diese oberen und unteren Stufenkantenplätze an den Nickelketten sehr reaktiv sind im Bezug auf die Chemisorption des Sauerstoff [76].

Die Resonanz zur Fitkurve von A3 bei Ni₇ liegt 1,5 eV bei höheren Energien als die Resonanz der Clusteratome mit Sauerstoffwechselwirkung. Die Differenz zwischen den Resonanzpositionen mit und ohne Sauerstoffwechselwirkung beträgt 0,6 eV. Die Verschiebung zu A3 ausgehend von der Position ohne Sauerstoffwechselwirkung ist somit 2,1 eV und wesentlich grösser als die Verschiebung durch die Sauerstoffwechselwirkung. Auffällig ist, dass dieser zweite Peak bei Ni₁₀ nicht auftritt und beim Tempern auf 800 K nicht mehr vorhanden ist. Dies kann also nicht mit einer höheren Sauerstoffkoordinierung erklärt werden, da für Ni₁₀ dies ebenso zu beobachten wäre.

Die Depositionsraten, durchschnittlich 5% einer Monolage, wurden so gewählt, dass eine Aggregation zu Inseln nahezu ausgeschlossen ist. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für den sogenannten Einfang von Atomen resultierend aus der Fragmentation wie in Kapitel 2.2.1 durch die Ergebnisse von Vandoni et al. dargestellt, durchaus gegeben. Dies folgt aus dem Depositionsprozess in die Edelgas Multilagen, Kapitel 2.2.1. Beim Eintritt in die Multilagen wird die kinetische Energie in Wärmeenergie umgewandelt. Durch das Abdampfen von Atomen oder Clustern in den Multilagen kühlt sich der Cluster ab. Die mittlere Reichweite der abgedampften Atome oder Cluster kann nicht sehr gross sein wegen den Stößen mit den umgebenden Edelgasatomen. Die Atome oder Cluster sind also in unmittelbarer Umgebung des deponierten Hauptclusters.

Dies zeigt auch, dass beim Depositionsprozess viele Mechanismen von Bedeutung sind.

Bei Untersuchungen von epitaktischem Wachstum von wenigen Monolagen Cu auf Ru(001) mittels He-Ionenstreuung (LEIS, 1 keV), LEED und Auger Elektron Spektroskopie zeigt sich bei einer Monolage pseudomorphes Wachstum. Und bei Bedeckungen von 2 ML und mehr Schichtwachstum (Frank-van der Merwe) und eine Cu(111) ähnliche Struktur [70].

Bei einer Sauerstoff Vorbedeckung mit einer $p(2 \times 2) = 0,25$ ML oder $p(2 \times 1) = 0,5$ ML ($T = 300$ K bis 523 K) auf Ru(001) vor der Cu Adsorption ist ein signifikanter Effekt zu beobachten. Das LEIS-Spektrum aufgetragen über die relative Energie für Bedeckungen von 2, 4, 6, 8, 10 ML Cu zeigt, dass das Ru-Signal mit zunehmender Cu-Bedeckung verschwindet und das Cu-Signal zunimmt. Jedoch ist der Sauerstoff-Peak noch deutlich bei hohen Cu-Bedeckungen erkennbar. Bei einer Auswertung der Spektren zeigt sich, dass sich ca. 70 % des

auf der Ru(001)-Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs auf der Cu-Schichtoberfläche befindet. Es findet also eine Art „Displacement“ des Sauerstoffs statt. Dieser Effekt zeigt sich auch für geringere Dosierungen von Sauerstoff und scheint unabhängig von der Substrattemperatur zu sein. Detailliertere Untersuchungen des Sauerstoff auf der Cu-Schicht mittels LEIS und LEED zeigen, dass es sich um eine weniger geordnete Struktur bzw. um einen „floating“ Sauerstoff handelt [70][71].

Dies belegen auch Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie an dünnen Cu-Schichten auf reiner und sauerstoffvorbereiteter Ru(001).

Für ein Cu-Angebot von 0,25 ML und einer Substrattemperatur von 260 K bilden sich Inseln, die kompakt und atomar flach sind und zeigen keine dendritischen Wachstumsformen [72]. Die 2×2 Struktur des Sauerstoff ist deutlich zu erkennen und die Cu-Inseln befinden sich in direktem Kontakt mit der Ru(001) Oberfläche. Bei einem höheren Cu-Angebot von 0,5 ML werden die Sauerstoffatome von dem sich vergrößernden Inselrand verdrängt, der in Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen steht. Die $(2 \times 2)_O$ -Struktur wird durch die Vergrößerung der Cu-Inseln komprimiert und in eine $(2 \times 1)_O$ -Struktur überführt.

Auf den Inseln sind einzelne Atome zu erkennen, bei denen es sich um Sauerstoffatome handelt, die während der Kompression über den Inselrand auf die Inseloberfläche gelangt sind. Diese weisen eine dreizählige Symmetrie auf, deren Ursache in der starken Wechselwirkung mit der darunterliegenden Cu-Schicht liegt. Dadurch wird verhindert, dass sich der Sauerstoff über die Inseln bewegt.

Ein wesentlicher Unterschied tritt bei 100 K und einem Cu Angebot von 0,2 ML auf. Die Oberfläche ist mit sehr vielen kleinen Inseln bedeckt, die nur aus wenigen Atomen bestehen. Die Inseldichte ist im Vergleich zur Raumtemperatur um eine Größenordnung höher.

Die Inseln erscheinen durch die starke Wechselwirkung der Cu-Atome mit dem Sauerstoff nicht mehr kompakt. Bei kleinen Clustern bildet jedes Atom auch gleichzeitig den Inselrand, so dass es zu der starken Strukturierung der Inseln kommt. Bei grösseren Inseln bleibt ein kompakter Kern erhalten.

Ein höheres Cu-Angebot von 0,45 ML führt zu einer weiteren Zunahme der Inseldichte. Auffällig ist, dass zwischen den Inseln noch immer die $(2 \times 2)_O$ Struktur zu finden ist. Eine Komprimierung der 2×2 Struktur durch das Inselwachstum findet nicht statt und der Sauerstoff bleibt auf der Ru(001) Oberfläche.

Die oben dargestellten Experimente mit Cu auf O/Ru(001) wurden mit einem Cu-Verdampfer-Ofen erreicht und die Messungen an den Cu-Clustern wurden bei der jeweiligen Depositionstemperatur durchgeführt. Die Clusterbildung fand durch Diffusion auf der Oberfläche statt. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zur zerstörungsfreien Deposition der Cluster auf die O/Ru(001) Oberfläche und anschliessendem Tempern.

Allerdings zeigen die Ergebnisse, dass der Sauerstoff einen wesentlichen Einfluss haben kann und geben einen Hinweis auf die möglichen Vorgänge bei den deponierten Clustern, da Kupfer das benachbarte Element von Nickel im Periodensystem ist.

Um die Wechselwirkung der Cluster mit Sauerstoff genauer zu untersuchen wurde auf einen zuvor auf 800 K getemperten Ni_{10} Cluster auf der reinen Ru(001) Oberfläche aus Kapitel 4.1 $p_{\text{Gas,dos.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoff für 20 s bei 500 K dosiert und mit Ni_{10} auf reiner und sauerstoffvorbedeckter (1x1)O/Ru(001) Oberfläche verglichen, Abbildung 4.29.

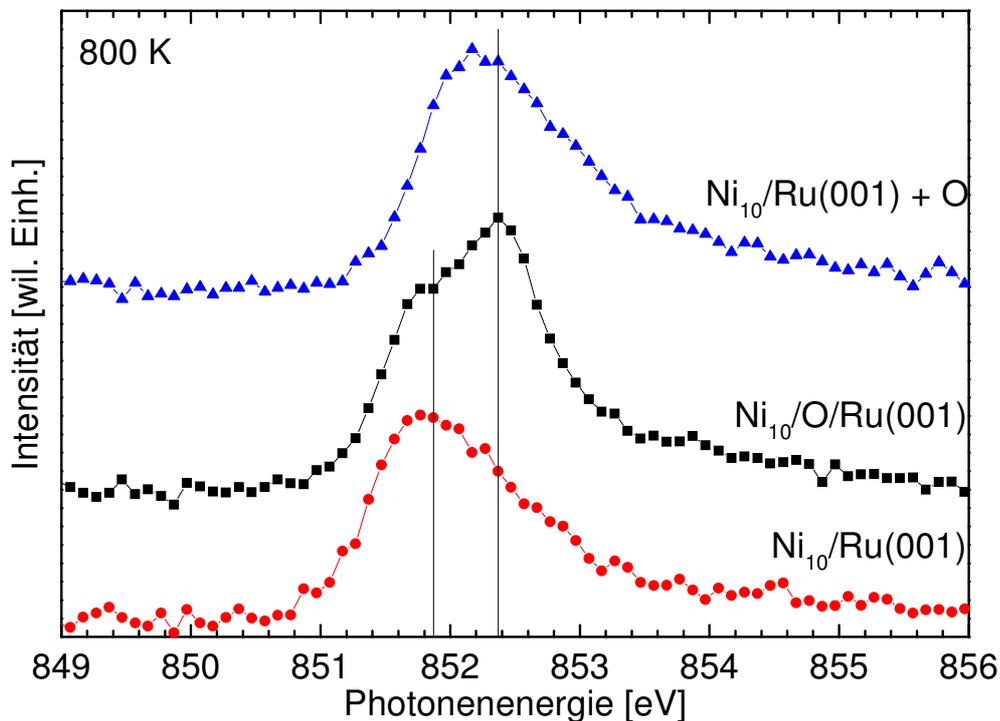


Abbildung 4.29: Ni_{10} Cluster auf reiner Ru(001) und (1x1)O/Ru(001) Oberfläche nach Tempern auf 800 K. Zum Vergleich $\text{Ni}_{10}/\text{Ru}(001)$ getempert auf 800 K und anschliessender Sauerstoffadsorption.

Die nachfolgende Sauerstoffadsorption schiebt die Resonanz zu höheren Energien im Vergleich zu $\text{Ni}_{10}/\text{Ru}(001)$, ähnlich wie bei $\text{Ni}_{10}/\text{O}/\text{Ru}(001)$. Jedoch sind die Linienformen unterschiedlich. Im Fall des Ni_{10} auf der sauerstoffvorbedeckten Oberfläche ist eine klare Doppelpeakstruktur zu erkennen, während der Ni_{10} auf reiner Oberfläche mit nachträglicher Sauerstoffdosierung keine Schulter an der niederenergetischen Seite zeigt.

Die Verschiebung der Resonanzen durch die Sauerstoffabsorption auf Ni_{10} auf reiner Rutheniumoberfläche um 0,4 eV ist ein Zeichen dafür, dass eine Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen existiert. Aus den Ergebnissen aus Kapitel 4.1 folgt, dass der Ni_{10} durch das Tempern auf 800 K in Ni_7 übergegangen ist.

Für die Geometrie der möglichen Adsorptionsplätze des Sauerstoff muss also die planare hexagonale Struktur des Ni_7 herangezogen werden. Die *core level shifts* für die verschiedenen Sauerstoffstrukturen auf der Rutheniumoberfläche [69] zeigen, dass die Verschiebung durch die lokalen Bindungen der Ruthenium- mit den Sauerstoffatomen zustande kommt. Die Existenz nur einer Resonanz würde bedeuten, dass für jedes Nickelatom die Koordinierung zu den Sauerstoffatomen gleich ist. Unter der Annahme, dass die Sauerstoffatome auf den dreifach koordinierten Brückenplätzen des Nickelcluster adsorbieren, ist eine gleichartige Koordinierung aller Nickelatome mit dem Sauerstoff jedoch nicht möglich.

Auffällig ist auch, dass die Verschiebung durch die nachträgliche Adsorption zwischen den beiden anderen Resonanzen in Abbildung 4.29 liegt. Offenbar hat eine Oxidation wie sie bei den anderen Clustern aufgetreten ist noch nicht stattgefunden.

4.3 Nickelcluster auf verschiedener Sauerstoffvorbedeckung

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Resonanz der Nickelcluster sensitiv auf Adsorption von Sauerstoff ist. Es macht einen Unterschied, ob die Cluster auf einer mit Sauerstoff vorbedeckten Oberfläche deponiert werden, oder erst nach der Deposition Sauerstoff adsorbiert wird.

Im Folgenden werden Ni_3 auf verschiedenen Sauerstoffunterlagen auf $\text{Ru}(001)$ verglichen. Um die Sauerstoffbedeckung zu charakterisieren ist die Sauerstoffdosierung und die Temperatur angegeben, bei der der Sauerstoff in die Kammer dosiert wurde. Abbildung 4.30 zeigt drei Spektren (5), (6) und (7) bei denen die Ni_3 auf vergleichbaren Sauerstoffbedeckungen deponiert wurden.

Zum besseren Vergleich sind die Spektren auf gleiche Höhe skaliert. Dabei wurde bei 700 K mit einem Sauerstoffdruck von $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar in der Gasdusche dosiert. Die Resonanzen zeigen, dass der Hauptpeak bei den drei Messungen bei 852,4 eV liegt und jede Resonanz eine niederenergetische Schulter hat, die auf einer Position liegt, die vergleichbar der mit den Ni_3 auf Ru(001) ist. Resonanz (5) allerdings zeigt einen zweiten weniger ausgeprägten Peak bei 853,7 eV, der energetisch vergleichbar ist mit dem bei Ni_7 und 100 K auf (1x1)O/Ru(001). Zum Vergleich wurde die Resonanz von Ni_3 auf Ru(001) mit in die Abbildung aufgenommen. Die Resonanz (4), die an Ni_3 auf ebenfalls vergleichbarer Sauerstoffbedeckung wie bei (5), (6) und (7) aufgenommen wurde zeigt allerdings keine Schulter an der niederenergetischen Seite.

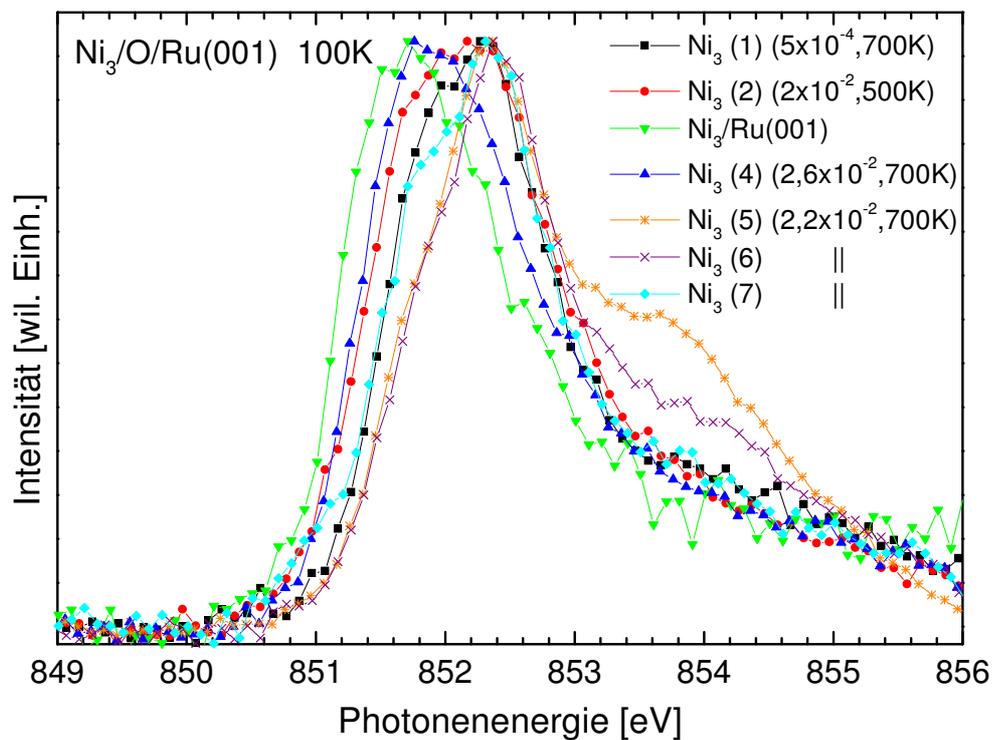


Abbildung 4.30: Nickeltrimer auf verschiedener Sauerstoff-Unterlage. Die verschiedenen Spektren sind zum besseren Vergleich auf gleiche Höhe skaliert.

Ausserdem liegt der Peak mit 851,8 eV deutlich niedriger als bei den vorher diskutierten Ni_3 . Bei gleicher Temperatur aber wesentlich weniger Sauerstoffdosierung, $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, ergibt

sich eine Resonanz (1), die in der Form wieder vergleichbar zu (5), (6) und (7) ist. Es ist wieder deutlich eine niederenergetische Schulter zu erkennen und die Energiepositionen sind die wie bei (5), (6) und (7).

Die Resonanz (2) wurde mit einer Sauerstoffbedeckung resultierend aus $2 \cdot 10^{-2}$ mbar bei 500 K aufgenommen. In dieser Resonanz ist nur ein sehr breiter Peak zu sehen, aus dessen Form allerdings geschlossen werden kann, dass dieser aus zwei nahe beieinander liegenden Peaks besteht, die mit der experimentellen Auflösung nicht dargestellt werden können. Dies folgt aus der leichten Schulter an der Position der $\text{Ni}_3/\text{Ru}(001)$. Der zweite höherenergetische Peak liegt bei 852,2 eV und somit um 200 meV unter der Position bei (5), (6) und (7).

Bis auf die Resonanz (4) zeigen alle Ni_3 auf $\text{O}/\text{Ru}(001)$ die in dem vorherigen Kapitel diskutierten Spektrenformen mit einem Hauptpeak und einer niederenergetischen Schulter.

Aus den Absorptionmessungen kann keine schlüssige Erklärung für diese Abweichung von (4) gefolgert werden.

Alle anderen Resonanzen sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen der Nickel-Cluster auf $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ in Kapitel 4.2. Die Hauptpeaks liegen bei wiederholter Deponierung auf $\text{O}/\text{Ru}(001)$ bei 852,4 eV. Desweiteren liegen die Peaks zwischen der Resonanz auf reiner Oberfläche und der mit der höchsten Sauerstoffbedeckung.

5. Eisencluster auf sauerstoffvorbedeckter Ru(001)

5.1 Deposition von Fe₃ und Fe₆

Wie in Kapitel 2 ausgeführt lassen sich nach dem Modell von Cheng und Landman mit der Adsorption von Edelgasmultilagen Cluster zerstörungsfrei deponieren. Um das Fragmentationsverhalten von Eisen-Cluster zu studieren wurde eine (2x1)O/Ru(001) Schicht als Substrat präpariert ($p_{\text{Kammer}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, $T = 700$ K, $t = 600$ s). Die durch diese dissoziative Chemisorption der Sauerstoffmoleküle gebildete (2x1) Geometrie der Sauerstoffschicht ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

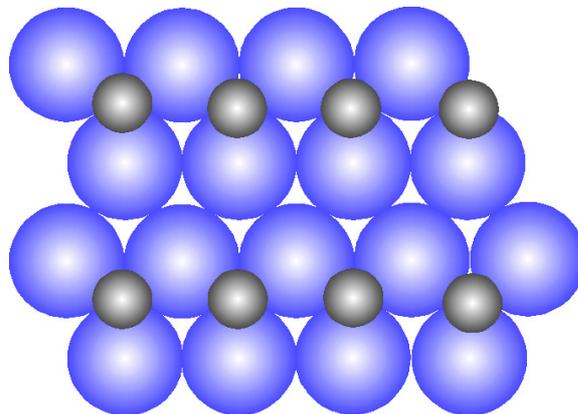


Abbildung 5.1: Ru(001) Oberfläche mit einer (2x1) Sauerstoffschicht. Die Sauerstoffatome sitzen auf den dreifach koordinierten Brückenplätzen.

Auf diese Oberfläche wurde nur eine Monolage Argon adsorbiert und Fe₃ Cluster mit einem Offset von ca. 0 eV und Fe₆ Cluster mit Offset von ca. 5 eV bei der kinetischen Energie

aufgebracht. Der Verlauf der Energieverteilung wird, wie in Kapitel 4 für die Nickelcluster, ähnlich Abbildung 2.3 erwartet.

Alle Absorptionsmessungen wurden mit dem PEY-Detektor aufgenommen und sind mit dem Probenstromsignal normiert worden. Die daraus resultierenden Kurven wurden um den Untergrund korrigiert, indem eine Baseline an die Kurven angelegt und abgezogen wurde. Die Temperatur bei den Messungen nach den jeweiligen Temperschritten betrug zwischen 35 und 40 K. Die Energieeichung wurde wie in Kapitel 4.1 durchgeführt.

Abbildung 5.2 zeigt ein Spektrum des PEY der Röntgenabsorption aus dem Übergang Fe $2p_{3/2}$ in unbesetzte 3d-Zustände, das nach der Deposition aufgenommen wurden ohne die Probe zu tempern.

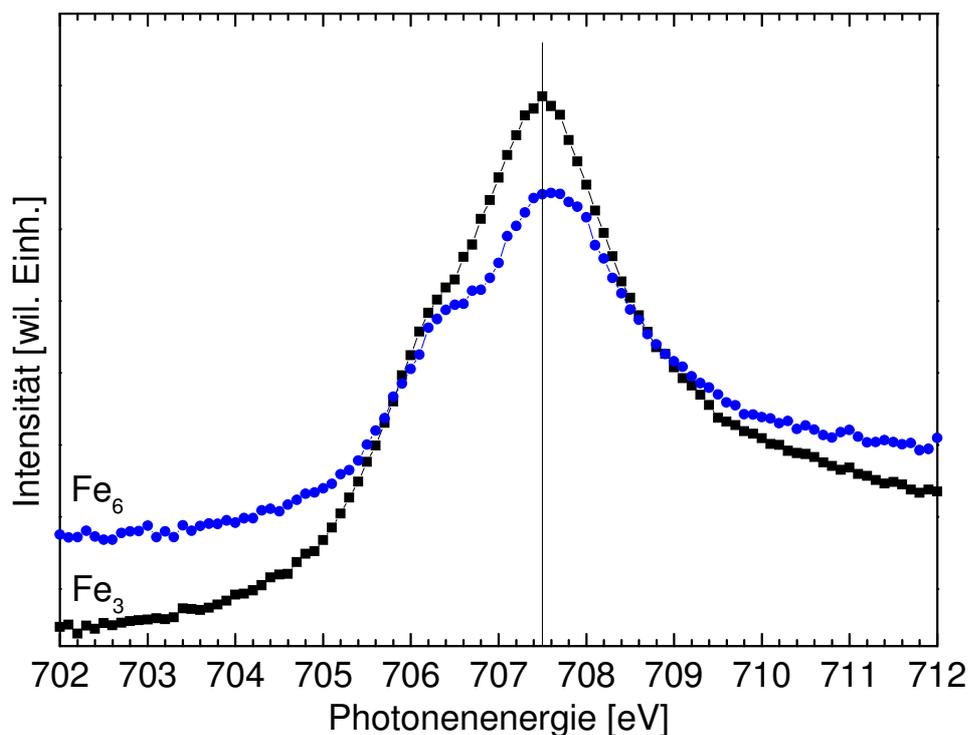


Abbildung 5.2: Eisencluster, Fe_3 und Fe_6 , deponiert in 1 ML Argon auf einer $(2 \times 1)O/Ru(001)$ Oberfläche. Messung nach Deposition.

Das Spektrum der Fe_3 Cluster nach der Deposition in Abbildung 5.2 zeigt einen Peak und eine niederenergetische Schulter. Im Vergleich zu dem XPS L3 Festkörperwert von 706,8 eV liegt die Schulter 0,5 eV darunter und der Peak 0,7 eV darüber.

In früheren Absorptionsmessungen von Ehrke [50] wurden Eisenatome und Fe_3 Cluster auf $(2 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ und Fe_2 Cluster auf $(2 \times 2)\text{O}/\text{Ru}(001)$ in Argon Multilagen deponiert. Bei vergleichbaren Offset zur kinetischen Energie der deponierten Fe_2 und Fe_3 sind keine Doppelpeaks oder Schultern in den Spektren nach der Deposition erkennbar.

Abbildung 5.3 zeigt Fe_3 nach der Deposition in eine Monolage Argon und darauffolgendes Tempern auf 100 K und 300 K.

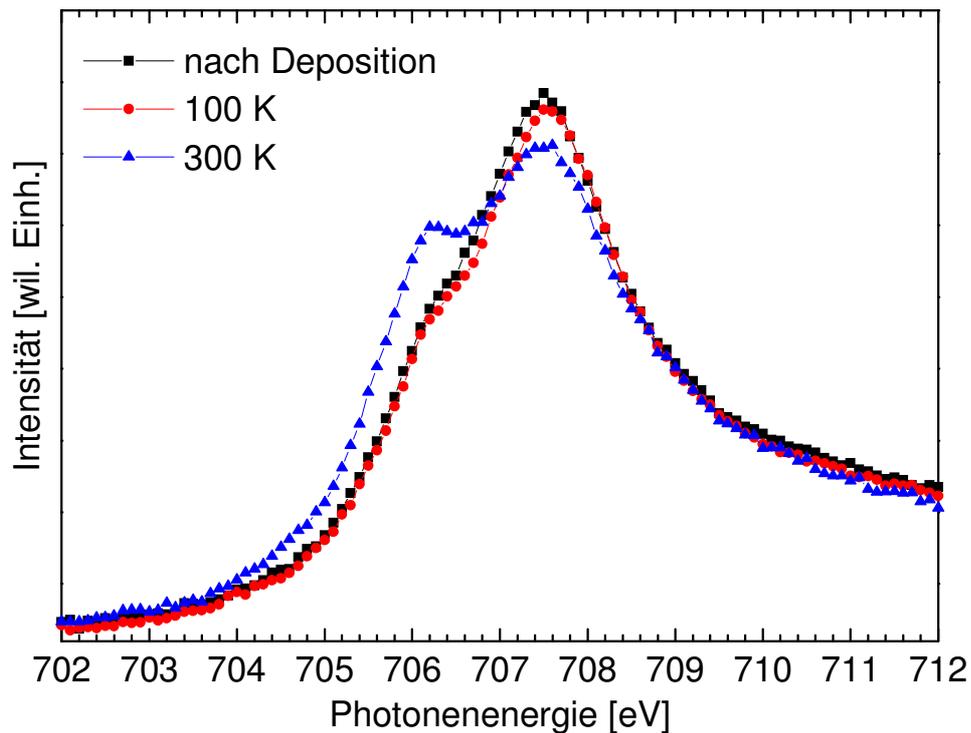


Abbildung 5.3: Fe_3 direkt nach der Deposition und nach Tempern auf 100 K und 300 K auf der $(2 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ Oberfläche.

Nach dem Tempern auf 100 K ist im Vergleich zur Messung nach der Deposition kein Unterschied zu erkennen. Beim Tempern auf 300 K ist die Abnahme des Hauptpeaks in der Intensität deutlich zu erkennen. Gleichzeitig wächst die Schulter dabei zu einem Nebenpeak. Eine Abnahme der Fläche unter den Spektren bei den Temperschritten tritt nicht auf. Dies deutet daraufhin, dass keine thermische Desorption der Cluster oder Atomen ins Vakuum stattgefunden hat.

Die Entwicklung der Schulter zu einem Nebenpeak ist ein Zeichen für die thermische Aktivierung, thermische Mobilität, der Clusteratome und deutet daraufhin, dass die Cluster ihre geometrische und elektronische Struktur ändern. Diese thermische Mobilität ist auch bei den früheren Absorptionmessungen von Ehrke [50] von Eisenatome und Fe_2 auf O/Ru(001) zu beobachten. Dabei spaltet der Peak der Atome resultierend aus der Messung nach der Deposition beim Tempern auf zu zwei Peaks, die jeweils ca. um 300 meV zu niedrigerer und höherer Energie verschoben sind. Und in dem Spektrum der Fe_2 bildet sich eine niederenergetische Schulter im Verlauf des Temporns. Die Fe_3 sind beim Tempern auf 100 K um etwa 100 eV zu höheren Energien verschoben. An dieser Verschiebung ändert sich nichts mehr bei den nachfolgenden Temperschritten auf 400 K.

Abbildung 5.2 und Abbildung 5.4 zeigen Fe_6 Cluster nach der Deposition mit einem Offset zur kinetischen Energie von ca. 5 eV in eine Monolage Argon. Das Spektrum zeigt, wie bei den Fe_3 , einen Peak und eine niederenergetische Schulter. Auffällig ist, dass die Energieposition des Peaks und der Schulter der Fe_6 mit denen der Fe_3 übereinstimmen.

Nach der Messung der kalten Fe_6 Cluster wurde auf 300 K getempert und wieder eine Messung durchgeführt. Das daraus resultierende Spektrum, siehe Abbildung 5.4, zeigt keine große Veränderung der Energiepositionen des Peaks und der Schulter. Nur der Peak scheint durch das Tempern um 200 meV zu höheren Energien verschoben zu sein. Auch ist die Fläche unter den Absorptionsspektren nahezu unverändert. Zum Vergleich mit Fe_3 sind in Abbildung 5.5 die Spektren von beiden Clustern dargestellt.

Im Folgenden werden Mechanismen diskutiert, die zu den in den Spektren auftretenden Effekten führen können. Zur Reduzierung der Wechselwirkung der Clusteratome mit der Substratoberfläche, siehe Kapitel 2.3, wurde die Ru(001) Oberfläche, ähnlich wie in Kapitel 4.2 bei den Nickel-Cluster, mit einer (2x1) Sauerstoffschicht vorbedeckt.

Die Anwesenheit zweier Peaks legt nahe, dass bei der Deposition Fragmentation auftritt. Unter dieser Annahme sind die Fragmentationskanäle Eisenatome und Fe_2 . Die Absorptionmessungen an Eisenatomen, Fe_2 und Fe_3 deponiert in bis zu 10 ML Ar mit einem Offset zur kinetischen Energie 1 bis 2 eV pro Atom und einer Bedeckung von ca. 0,05 Monolagen zeigen direkt nach der Deposition und nach dem Tempern auf 100 K keine Schulter oder Doppelpeaks [50][73]. Die Energiepositionen dieser Absorptionsspektren weisen eine grössenabhängige Verschiebung auf. Der Peak der Fe_3 Cluster liegt energetisch am niedrigsten, gefolgt von den Eisenatomen und den Fe_2 Cluster.

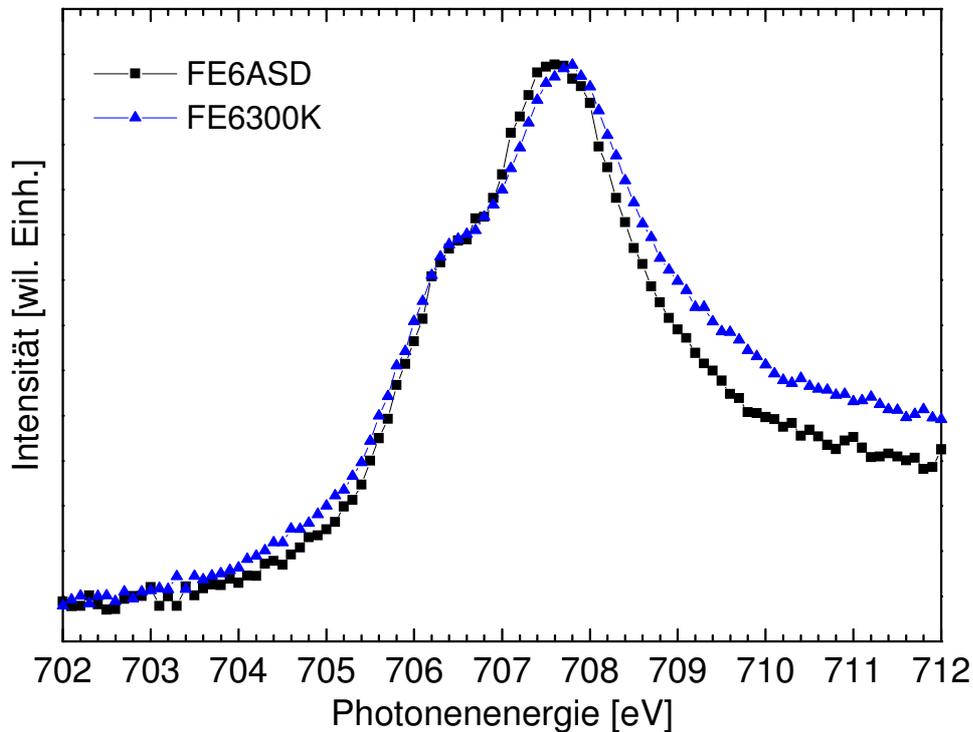


Abbildung 5.4: Fe_6 direkt nach der Deposition und nach Tempern auf 300 K auf der $(2 \times 1)O/Ru(001)$ Oberfläche.

Die Entwicklung der Spektren zeigt, dass sich die Atome beim Tempern bis zu 400 K zu stabilen Strukturen hin entwickeln, den Fe_2 und Fe_3 . Dies lässt sich auf das Spektrum der Fe_3 deponiert in eine Monolage Argon übertragen. Somit würde sich für den niederenergetischen Peak als Spezies die Fe_3 Cluster ergeben und der Haupt-Peak die Fe_2 , da Atome nach Tempern auf 300 K nicht mehr vorhanden sein sollten [50][73].

Das Intensitätsverhältnis zeigt, dass somit mehr Fe_2 als Fe_3 auf der Oberfläche vorhanden wären. Dies lässt sich auch mit einer quantitativen Überlegung zeigen, in dem bei gleich hoher Anzahl von Fe_2 und Fe_3 die Intensität des Signals von Fe_3 höher sein müsste, da der Cluster ein Atom mehr besitzt. Eine Umkehr der Intensitätsverhältnisse lässt sich nur erreichen, wenn mehr Fe_2 Cluster auf der Oberfläche vorhanden sind.

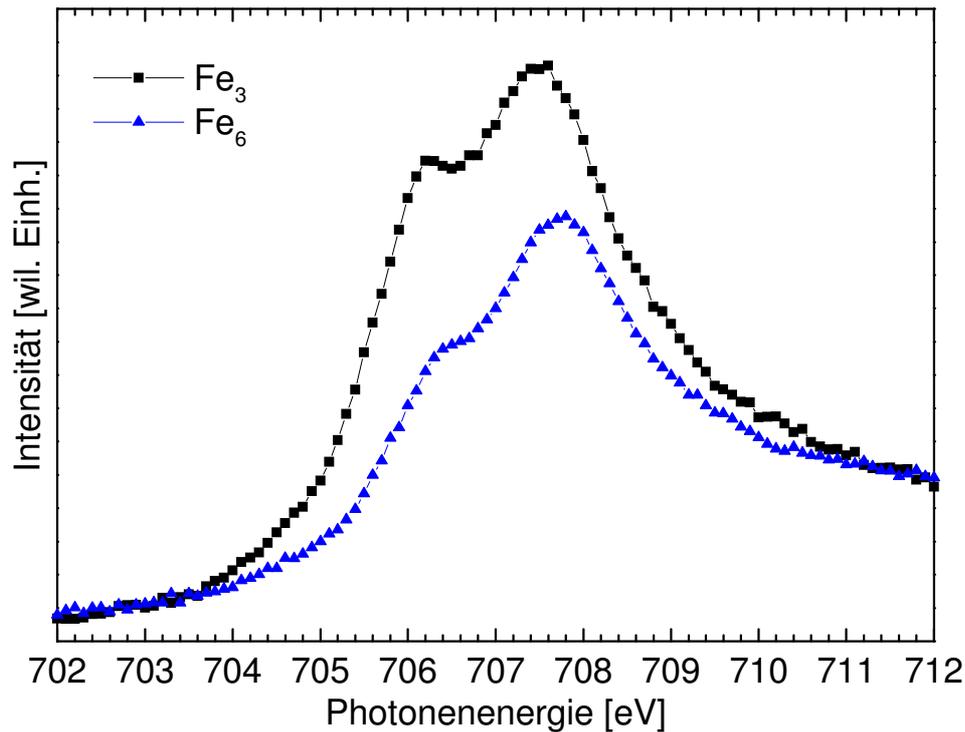


Abbildung 5.5: Fe_3 und Fe_6 nach Tempern auf 300 K auf der $(2 \times 1)O/Ru(001)$ Oberfläche.

Aus der obigen Schlussfolgerung lässt sich für die Spektren des deponierten Fe_6 in eine Monolage Argon ebenfalls eine Fragmentation ableiten. Allerdings kommen bei diesem Prozess mehrere Fragmentationskanäle in Frage, so dass auch Cluster grösser als Fe_3 vor dem Tempern auf der Oberfläche vorhanden sein können. Das Spektrum vor dem Tempern in Abbildung 5.4 zeigt jedoch nur einen Peak und eine Schulter, die in guter Übereinstimmung auf der gleichen Position liegen, wie bei Fe_3 die beiden Peaks.

Für eine thermische Mobilität der Clusteratome auf der Oberfläche spielt auch die Clustergeometrie eine Rolle. Die Fe_2 und Fe_3 Cluster befinden sich in einer planaren Struktur auf der Oberfläche. Dabei ist die wahrscheinlichste Struktur des Fe_3 Cluster ein gleichseitiges Dreieck mit den Clusteratomen auf den dreifach koordinierten Brückenplätzen. Diese Geometrie hat sich ebenfalls bei den Nickelclustern auf reiner Rutheniumoberfläche als relativ stabil erwiesen, so dass dies eine mögliche Erklärung für die thermische Entwicklung bei Fe_3 ist.

Die Fragmentation wäre ein Ergebnis, das den Annahmen über die Depositionsbedingungen zum Teil widersprechen würde. Der Offset zur kinetischen Energie von 0 eV und 5 eV bei Fe_3

und Fe_6 ergibt als mittlere Energie pro Atom 0 eV bzw. 0,83 eV, und somit liegen diese unter denen der mittleren Bindungsenergie pro Atom [74]. Damit sollte die Fragmentationsrate relativ gering sein. Dies wird auch gestützt durch Dissoziationsexperimente mit neutralen und geladenen Eisenclustern und Xenon als Kollisionsgas. Daraus ergibt sich, dass die dissoziative Bindungsenergie für den Kanal $\text{Fe}_n^+ \rightarrow \text{Fe}_{n-1}^+ + \text{Fe}$ bei n gleich drei ein Minimum und bei n gleich sechs ein Maximum für den beobachteten Grössenbereich von n gleich zwei bis zehn hat [74]. Dies bedeutet, dass für diesen Fragmentationskanal ein signifikanter Unterschied zu beobachten wäre bei der Deposition von Fe_3 und Fe_6 .

Aus den Ergebnissen von Nickel auf O/Ru(001) ist auch Wechselwirkung mit dem Sauerstoff nicht ganz auszuschliessen. Daraus würde sich eine *surface core level shift* für eine Bindung zu einem oder mehreren Sauerstoffatomen ergeben, so dass der Hauptpeak in Abbildung 5.2, Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff zuzuordnen wäre, und die niederenergetischen Schultern der alleinigen Wechselwirkung der Eisenatome mit dem Ruthenium. Unter Berücksichtigung der Depositionsbedingungen und den Dissoziationsmessungen von Fe_6 spricht das vorher angesprochene Intensitätsverhältnis zwischen der Schulter und dem Peak, jeweils für Fe_3 und Fe_6 nach der Deposition, gegen die Fragmentation. Bei einer angenommenen Fragmentationsrate von 50% in Atome und Fe_2 für Fe_3 müsste die Intensität der Schulter, die den Fe_3 zugeordnet wird, höher sein, als die der Atome beziehungsweise der Fe_2 . Das gleiche gilt für die Fe_6 , da in diesem Fall grössere Cluster als Fe_3 zu erwarten sind und davon auszugehen ist, dass die Resonanz von Fe_4 , Fe_5 und Fe_6 näher an Fe_3 als an den Eisenatome liegt.

Eine etwaige thermische Energie, die für die Oxidation der Clusteratome notwendig ist, kann aus der Umwandlung von kinetischer in innere Energie des Clusters bezogen werden. Die Ergebnisse von Cheng und Landman, siehe Kapitel 2.2.1 [19], zeigen, dass beim Depositionsprozess kurzzeitig sehr hohe Temperaturen auftreten und die Energiedissipation in die Bufferschicht ohne Einfluss auf das Substrat nur bei einer Multilage von Argon möglich ist.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt, liefert die Untersuchung von deponierten Clustern einen wesentlichen Beitrag zu dem Verständnis der physikalischen Eigenschaften von Clustern in atomarer Größenordnung.

Die Messungen zeigen, dass für Nickelcluster auf reiner Ru(001) deutliche größenabhängige Effekte nach der Deposition auftreten. Die größenabhängigen Verschiebungen sind direkt nach der Deposition in die Argonschichten zu beobachten. Daraus folgt, dass die Cluster zerstörungsfrei aufgebracht und jeweils als Ni₃, Ni₇ und Ni₁₀ deponiert werden. Das Tempern nach der Deposition führt zu Verschiebungen in den Spektren was auf eine Mobilität der Clusteratome und Änderung der Geometrie schließen lässt. Im Falle der deponierten Atome ist eine deutliche Aggregation zu Clustern zu beobachten, den Ni₃. Durch das Tempern zeigt sich, dass Ni₇ als Hexagon mit einem Atom in der Mitte die stabilste geometrische Struktur besitzt. Ebenso hat Ni₃ eine relativ stabile Struktur. Die Ni₁₀ Cluster zerfallen beim Tempern zu Ni₇ durch das Diffundieren von drei Atomen am Rand des Cluster. Alle Nickelcluster auf reiner Rutheniumoberfläche haben eine planare Struktur.

Die größenabhängigen Verschiebungen direkt nach der Deposition sind monoton, und die Atome, 851,5 eV, bilden, wie bei einem kontinuierlichen Übergang vom Atom zum Festkörper zu erwarten, die untere Grenze und die Messungen am Nickel Einkristall, 854,3 eV [61], und am Detektorstift, 854,2 eV, die obere Grenze. Die Spektren der Cluster liegen also zwischen diesen Werten.

Das Modell aus Kapitel 2.3, das die Koordinierung der Clusteratome an der Oberfläche berücksichtigt und somit qualitativ die Breite des d-Bandes an der Oberfläche angibt, bestätigt die experimentellen Ergebnisse. Das daraus resultierende *surface band narrowing* verursacht eine dominierende Verschiebung der Rumpfniveaus. Die Experimente zeigen auch, dass vier

Monolagen ausreichen um die Cluster zerstörungsfrei auf der reinen Rutheniumoberfläche zu deponieren.

Die Nickelcluster, die mit den gleichen Depositionsbedingungen, auf der mit (1x1) Sauerstoff vorbedeckten Rutheniumoberfläche deponiert wurden weisen keine grössenabhängige Verschiebung direkt nach der Deposition auf. Alle Clusterspektren zeigen den gleichen Verlauf, einen Hauptpeak und eine niederenergetische Schulter. Die Schulter auf der Position der Ni_3 auf reiner Rutheniumoberfläche lässt sich den Nickelatomen, die nur in Wechselwirkung zu Ruthenium stehen, zuordnen. Der Peak lässt sich durch die Wechselwirkung der Nickelatome mit dem Sauerstoff erklären. Dadurch entsteht eine positive *surface core level shift* was eine Erklärung für die Verschiebung zu höheren Energien im Vergleich zum grössten Cluster, Ni_{10} , auf reiner Rutheniumoberfläche liefert. Diese Annahme wird durch das Temperverhalten bestätigt, da es keine Verschiebungen gibt, sondern nur eine quasi Umverteilung der Intensität zwischen Schulter und Peak. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung mit der Oberfläche dominierend ist.

Die deponierten Eisencluster Fe_3 und Fe_6 zeigen, trotz Deponierung in nur eine Monolage Argon, den gleichen Spektrenverlauf wie bei den $\text{Ni}_x/\text{O}/\text{Ru}(001)$. Auch hier ist beim Tempern keine Verschiebung der Resonanzposition zu beobachten wie in früheren Messungen von Ehrke [50][73]. Daraus folgt, dass auch hier eine starke Wechselwirkung mit dem Sauerstoff erfolgt. Für einen besseren Vergleich fehlen Messungen von Eisenclustern auf reiner Rutheniumoberfläche.

Eine Fragmentation kann bei allen Depositionen eher ausgeschlossen werden aus den in den Kapitel erfolgten energetischen Überlegungen.

Die Absorptionmessungen mit dem Partial Yield Detektor haben gezeigt, dass die deponierten Cluster damit charakterisiert werden können. Für absolute Energiepositionsmessungen zum Vakuum ist ein Energieanalysator notwendig.

Um detailliertere Aussagen über die geometrische und elektronische Struktur der Cluster zu erhalten, sind Rechnungen notwendig, die die Cluster-Substrat Wechselwirkungen berücksichtigen. Für detailliertere Aussagen über die Substratoberfläche und die Zwischenschichten, wie hier Sauerstoff, sind Messungen mit LEED und STM notwendig.

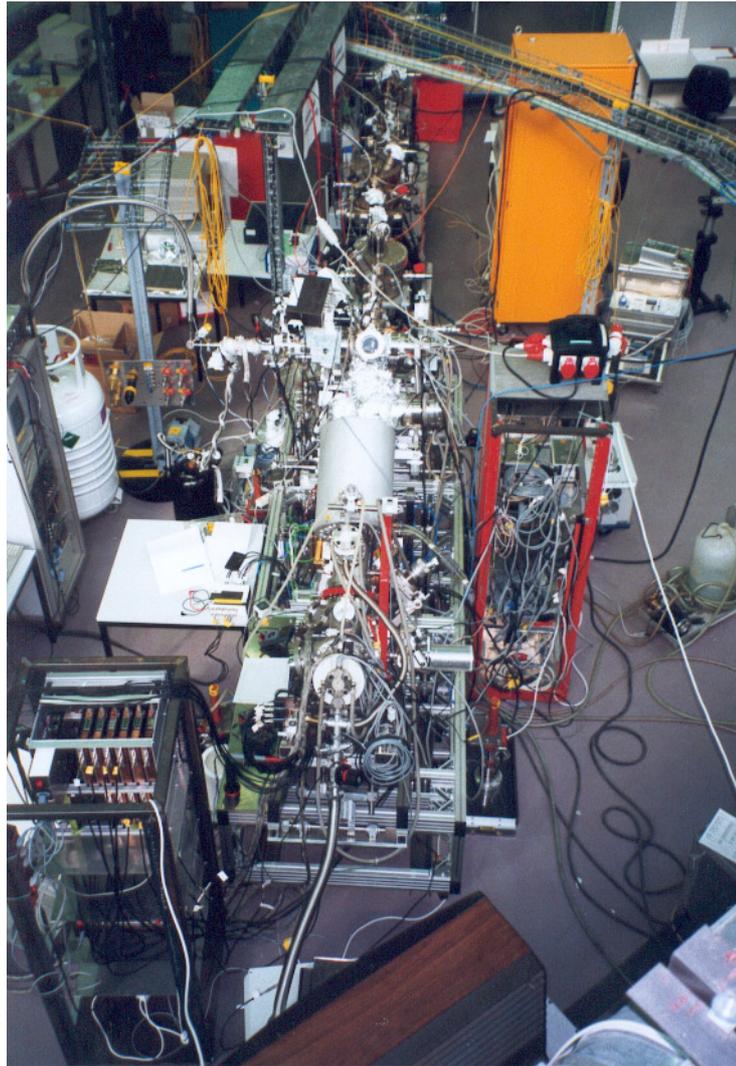


Abbildung 6.1: ICARUS Clusterexperiment am Strahlrohr U49 SGM 1. Kurz vor dem Manipulator befindet sich auf dem runden CF-Flansch das Goldnetz, mit dem das 10-Referenzsignal des Lichtstrahls gemessen wird.

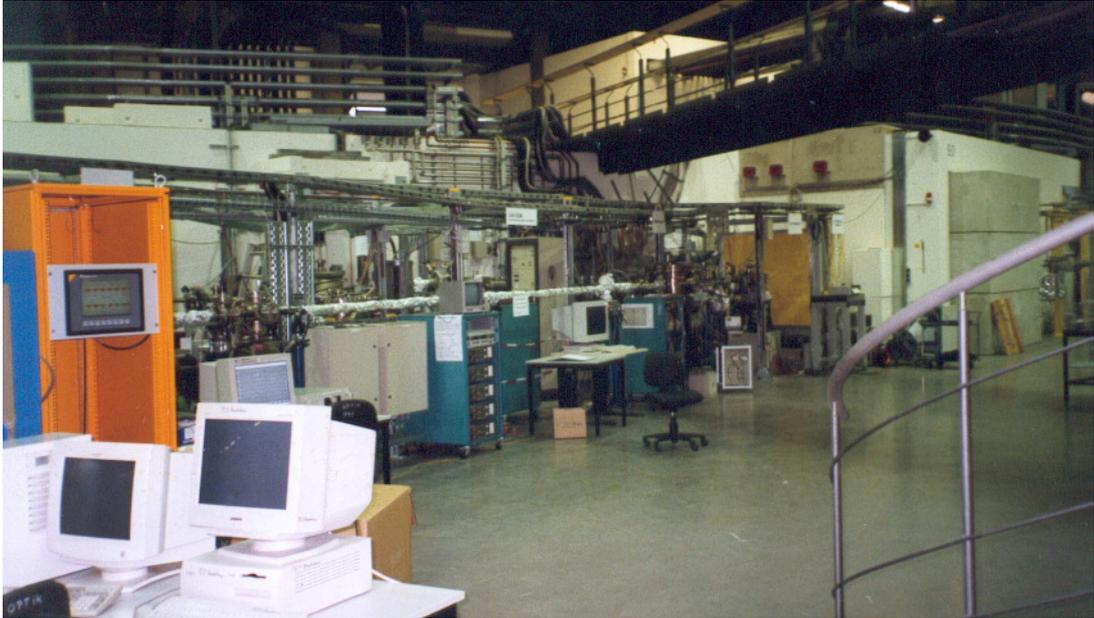


Abbildung 6.2: U49 SGM 1 Strahlrohr mit Teil des Speicherringes BESSY II. Kurz nach dem Austritt des Strahlrohres aus der Betonabschirmung befindet sich der Spherical Grating Monochromator.

7. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Danken möchte ich Herrn Prof. Wurth und Herrn Prof. Menzel, sowie Herrn Prof. Feulner für viele experimentelle Anregungen.

Außerdem danken möchte ich Herrn Eggstein und Herrn Kölbl.

8. Literaturverzeichnis

- [1] T. Krishnamohan, D. Kim, C. Jungemann, Y. Nishi, K. Saraswat, Symposium on VLSI Technology 2006,. Digest of Technical Papers, Page(s):144 – 145
- [2] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules* ,S. 207 – 252, Springer Series in Chemical Physics 52
- [3] M. B. Knickelbein, S. Yang und S. J. Riley, J. Chem. Phys. 93, 94 (1990)
- [4] P. Sigmund, *Sputtering by Particle Bombardment 1*, eds. R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin (1981) S. 9
- [5] H. Urbassek, NIMB 122 (1997) 427-441
- [6] A. Wucher, Phys. Rev. B46 (1992) 4855
- [7] A. Wucher, N. Kh. Dzhemilev, I.V: Veryovkin, S.V. Verkhoturov, NIMB 149 (1999) 285 - 293
- [8] N. Kh. Dzhemilev, A. M. Goldenberg, I. V. Veriovkin, S. V. Verkhoturov, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 141 (1995) 209

- [9] N. Kh. Dzhemilev, A. M. Goldenberg, I. V. Veriovkin, S. V. Verkhoturov, NIMB 114 (1996) 245
- [10] I. V. Veriovkin, S. V. Verkhoturov, A. M. Goldenberg, N. Kh. Dzhemilev, Bull. Russ. Acad. Sci. – Phys. 58 (1994) 1635 (Izv. Akad. Nauk Ser. Fiz 58 (1994) 63 – in Russian)
- [11] A. D. Bekkerman, N. Kh. Dzhemilev, S. V. Verkhoturov, I. V. Veriovkin, A. Adriaens, Microchimica Acta 15 (1998) 371.
- [12] A. Wucher, B. J. Garrison, J. Chem. Phys. (1996) 105 (14) 5999-6007
- [13] A. Wucher, M. Wahl und H Oechsner, NIMB 83 (1993) 73-78
- [14] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai und H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 91 (1985) 229; 74 (1986) 33
- [15] A. Wucher, M. Wahl, NIMB 115 (1996), 581 - 589
- [16] S. R. Coon, W. F. Calaway, M. J. Pellin, J. M. White, Surf. Sci. 298 (1993) 161
- [17] A. Wucher, M. Wahl, H. Oechsner, NIMB 82 (1993) 337
- [18] M. Wahl, A. Wucher, NIMB 94 (1994) 36
- [19] H. Cheng, U. Landmann, J. Phys. Chem. (1994), Vol. 98, No. 13, 3527-3537
- [20] K. Bromann, H. Brune, C. Felix, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, K. Kern, Surf. Sci. 377-379(1997) 1051-1055
- [21] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet, Phys. Rev. B Vol. 58, No. 11 (1998) 7428-7433

-
- [22] G. Vandoni, C. Felix, R. Monot, J. Buttet, W. Harbich, *Surf. Sci.* 320 (1994) L63-L67
- [23] S. C. Wang, G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 41
- [24] S. C. Wang, G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4174
- [25] D. E. Eastman, *Phys. Rev. B*, 2 (1970) 1
- [26] M. D. Morse, G. P. Hansen, P. R. R. Langridge-Smith, L.-S. Zheng, M. E. Geusic, D. L. Michalopoulos, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 80, 5400 (1984)
- [27] T. Seemüller, *Density Functional Studies on Properties of Nickel Clusters and their Scaling with Cluster Size*, Diplomarbeit Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU München 2000
- [28] G. Pacchioni, Sai-Cheong Chung, S- Krüger, N. Rösch, *Chem. Phys.* 184, (1994), 125
- [29] A. Kant, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1872
- [30] L. Brewer und G. Rosenblatt, *Advan. High Temp. Chem.* 2 (1969) 1
- [31] Li Lian, C. X. Su, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 96, 10, (1992)
- [32] M. Castro, C. Jamorski, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* 271 (1997) 133 – 142
- [33] N. Desmarais, C. Jamorski, F. A. Reuse, S. N. Khanna, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 480
- [34] H. Häkkinen und M. Manninen, *Phys. Rev. Lett.* Vol 76 (1996) 1599
- [35] X-Ray Data Booklet

- [36] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, (Springer Verlag, Berlin / Heidelberg, 1990)
- [37] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science – Second Edition*, Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- [38] M. P. Seah and W. A. Dench (1979) *Surface and Interface Analysis*, **1**, 2–11
- [39] L. E. Davis, N. C. MacDonald P. W. Palmberg, G. E. Riach und R. E. Weber *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronics Industries Inc., Eden Prairie, 1976).
- [40] M. G. Mason, *Phys. Rev. B*, Vol. 27 No. 2 (1983) 748
- [41] R. E. Watson, J. Hudis, und M.L. Perlman, *Phys. Rev. B*, 4 (1971) 4139
- [42] A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press (1988)
- [43] P.H. Citrin, G. K. Wertheim, und Y. Bear, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 41 No. 20 (1978), 1425
- [44] D. E. Eastman, F.J. Himpsel, J. F. van der Veen, (1982) *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 609.
- [45] M. Stichler, W. Wurth, D. Menzel, R. Denecke und C.S. Fadley, *Messungen bei ALS*
- [46] E. Rühl und A. P. Hitchcock, *J. A. Chem. Soc.*, (1989), 111, 2614 – 2622
- [47] R. A. Gibbs und N. Winograd, *J. Chem. Phys.* 72 (90) (1980)
- [48] S. L. Qiu, X. Pan und M. Strongin, P. H. Citrin, *Phys. Rev. B*, Vol. 36 No. 2 (1987) 1292
- [49] A. Achleitner, *Diplomarbeit*, 1997

-
- [50] H. U. Ehrke, Dissertation, 2000
- [51] J. T. Lau, A. Achleitner und H.-U. Ehrke, U. Langenbuch, M. Reif und W. Wurth, Rev. Sci. Instrum. 76, (2005) 063902
- [52] H. Schlichting Dissertation 1990
- [53] W. Gudat, in *Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie*, Vorlesungsmanuskripte des 18. IFF – Ferienkurses vom 23. März - 3. April 1987, (KFA Jülich, 1987)
- [54] ALS Handbuch, Lawrence Berkeley Laboratory University of California, 1988
- [55] Beamline Handbuch, Synchrotron BESSY II, 1998
- [56] F. Senf, BESSY II 1999, unveröffentlichte Ergebnisse
- [57] W. Wurth, G. Rucker, P. Feulner, R. Scheuerer, L. Zhu und D. Menzel, Phys. Rev. B 47 (1993) 6697
- [58] R. C. Longo, C. Rey, L. J. Gallego, Surf. Sci. 424 (1999) 311
- [59] P. Macjiewsky, Dissertation 1994
- [60] K. Wandelt, J. Hulse und J. Küppers, Surf. Sci. 104 (1981) 212
- [61] S. Iacobucci, M. Sacchi, L. Marassi, V. Marocchi und G. Stefani, Phys. Rev. B, Vol. 59 No. 15 (1999) 9898
- [62] D. Y. Sun und X. G. Gong, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 10555

- [63] W. D. Luedtke und U. Landman, Phys. Rev. Lett. 73 (1993) 569
- [64] K. Bromann, H. Brune, C. Felix, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, K. Kern, Surf. Sci. 377 – 379 (1997) 1051
- [65] J. A. Meyer, P. Schmid und R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. Vol. 47 no. 19 (1995), 3864
- [66] Matthias Reif, Leif Glaser, Michael Martins und Wilfried Wurth, Phys. Rev. B 72, (2005) 155405
- [67] M. Lindroos, H. Pfnür, G. Held, D. Menzel, Surf. Sci. 222 (1989) S. 451
- [68] H.Pfnür, G.Held, M. Lindroos, D. Menzel, Surf. Sci. 220 (1989), S.43
- [69] S. Lizzit, A. Baraldi und A. Groso, K. Reuter, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl und M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth und D. Menzel, Phys. Rev. B, 63 (2001) 205419
- [70] Y. G. Shen, D. J. O'Connor, H. van Zee, K. Wandelt, R. J. MacDonald, Thin Solid Films 263 (1995) 72 - 78
- [71] S. D. Ruebush, R. E. Couch, S. Thevuthasan, Z. Wang, C. S. Fadley, Surf. Sci. Lett. 387 (1997) L1041- L1050
- [72] M. Mitte, Dissertation, 2001
- [73] J. T. Lau und W. Wurth, H.-U. Ehrke und A. Achleitner, LOW TEMPERATURE PHYSICS VOLUME 29, NUMBER 3, S. 223
- [74] S. K. Loh und David A. Hales, Li Lian und P. B. Armentrout, J. Chem. Phys., Vol. 90 No. 10 (1989) 5466
- [75] J. Schoiswohl, F. Mittendorfer, S. Surnev, M.G. Ramsey, J.N. Andersen und F.P. Netzer, Phys. Rev. Lett. 97 126102 (2006)

- [76] G. Parteder, F. Allegretti, M. Wagner, M. G. Ramsey, S. Surnev und F. P. Netzer, J. Phys. Chem. C (2008), 112, 19272 - 19278

9. Abbildungen

Abbildung 2.1: Molekulardynamische Simulation des Sputterprozesses	10
Abbildung 2.2: Ionisierungswahrscheinlichkeit für gesputterte Ag-Cluster	13
Abbildung 2.3: Verteilung der mittleren kinetischen Energie	14
Abbildung 2.4: Capture zone	19
Abbildung 2.5: Experimentell ermittelte IP	20
Abbildung 2.6: Strukturen und Bindungslängen	23
Abbildung 2.7: Gleichgewichtsgeometrien für Ni ₇	24
Abbildung 2.8: Auger-Prozess LMM	27
Abbildung 2.9: Adsorbat-Niveau an Jellium Metalloberfläche	31
Abbildung 2.10: Modell für die Entwicklung des d-Bandes	32
Abbildung 2.11: Cluster auf Edelgasschichten	34
Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der ICARUS Clusterquelle	36
Abbildung 3.2: Stromdetektor an der Rückseite der Probe	38
Abbildung 3.3: Manipulator mit Kühlkörper und Probe	38
Abbildung 3.4: Massenspektrum von Eisenclustern	40
Abbildung 3.5: Massenspektrum von Nickelclustern	41
Abbildung 3.6: Massenspektrum von Siliciumclustern	42

Abbildung 3.7: Partial Yield Detektor.....	43
Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau U 49/1-SGM.....	45
Abbildung 3.9: Berechneter Fluß an dem U49 1/SGM.....	46
Abbildung 3.10: Berechnete Auflösung an dem U49 1/SGM.....	47
Abbildung 3.11: Undulatorkurve am U49-SGM1	48
Abbildung 3.12: Dosier mit Microchannelplate	49
Abbildung 4.1: Absorptionsspektrum an der Argon $L_{2/3}$ – Kante	51
Abbildung 4.2: Fit der L_3 – Kante	52
Abbildung 4.3: Nickelatome deponiert in Argon und nach Tempern	53
Abbildung 4.4: Nickelcluster auf reiner Ru(001) nach Tempern auf 100 K.....	54
Abbildung 4.5: Theoretisches Modell für Nickel Cluster auf Ni(111).....	55
Abbildung 4.6: Nickelcluster auf reiner Ru(001) nach Tempern auf 300 K.....	56
Abbildung 4.7: Nickelcluster auf reiner Ru(001) nach Tempern auf 800 K.....	57
Abbildung 4.8: Absorptionsenergie aufgetragen über die mittlere Koordinierungszahl.....	61
Abbildung 4.9: Mögliche Strukturen von Ni_3 Cluster auf einer (1x1)O/Ru(001).....	63
Abbildung 4.10: Nickelcluster auf (1x1)O/Ru(001) nach Tempern auf 100 K.....	64
Abbildung 4.11: Kurven-Fit für Ni_3 auf (1x1)O/Ru(001) 100 K	65
Abbildung 4.12: Nickelcluster auf (1x1)O/Ru(001) nach Tempern auf 300 K.....	66
Abbildung 4.13: Kurven-Fit für Ni_3 auf (1x1)O/Ru(001) 300 K	66
Abbildung 4.14: Nickelcluster auf (1x1)O/Ru(001) nach Tempern auf 800 K	67
Abbildung 4.15: Kurven-Fit für Ni_3 auf (1x1)O/Ru(001) 800 K	68
Abbildung 4.16: Kurven-Fit für Ni_7 auf (1x1)O/Ru(001) 100 K	69
Abbildung 4.17: Mögliche planare Struktur von Ni_7	69
Abbildung 4.18: Mögliche planare Struktur von Ni_7 auf Brückenplätzen	70
Abbildung 4.19: Mögliche Strukturen von Ni_7 dreidimensional.....	70

Abbildung 4.20: Kurven-Fit für Ni ₇ auf (1x1)O/Ru(001) 300 K	71
Abbildung 4.21: Kurven-Fit für Ni ₇ auf (1x1)O/Ru(001) 800 K	73
Abbildung 4.22: Kurven-Fit für Ni ₁₀ auf (1x1)O/Ru(001) 100 K.....	73
Abbildung 4.23: Mögliche Strukturen von Ni ₁₀	74
Abbildung 4.24: Mögliche Strukturen von Ni ₁₀ auf Brückenplätzen.....	74
Abbildung 4.25: Mögliche Strukturen von Ni ₁₀ dreidimensional	75
Abbildung 4.26: Kurven-Fit für Ni ₁₀ auf (1x1)O/Ru(001) 300 K.....	76
Abbildung 4.27: Kurven-Fit für Ni ₁₀ auf (1x1)O/Ru(001) 800 K.....	77
Abbildung 4.28: Prozentuelle Werte für die Fitflächen A1 und A2.....	79
Abbildung 4.29: Ni ₁₀ Cluster auf reiner Ru(001) und (1x1)O/Ru(001).....	83
Abbildung 4.30: Nickeltrimer auf verschiedener Sauerstoff-Unterlage.....	85
Abbildung 5.1: Ru(001) Oberfläche mit einer (2x1) Sauerstoffschicht.	87
Abbildung 5.2: Eisencluster, Fe ₃ und Fe ₆ , deponiert in 1 ML Argon	88
Abbildung 5.3: Fe ₃ direkt nach der Deposition und nach Tempern	89
Abbildung 5.4: Fe ₆ direkt nach der Deposition und nach Tempern	91
Abbildung 5.5: Fe ₃ und Fe ₆ nach Tempern auf 300 K	92
Abbildung 6.1: ICARUS Clusterexperiment.....	96
Abbildung 6.2: U49 SGM 1 Strahlrohr	97

10. Tabellen

Tabelle 2.1: Clustertemperaturen eines Cu_{147} – Clusters	15
Tabelle 2.2: Fragmentationsverhältnis	17
Tabelle 2.3: Mittlere Bindungsenergie	22
Tabelle 2.4: 2p-Rumpfniveauenergien im Festkörper	26
Tabelle 4.1: Ergebnisse der Kurvenfits für $\text{Ni}_3/(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$	68
Tabelle 4.2: Ergebnisse der Kurvenfits für $\text{Ni}_7/(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$	72
Tabelle 4.3: Ergebnisse der Kurvenfits für $\text{Ni}_{10}/(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$	76