

Metallcluster als mögliche Bausteine neuer Nanomaterialien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Universität Konstanz
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Tobias Mangler

Tag der mündlichen Prüfung: 19. November 2010

Referent: Prof. Dr. Gerd Ganteför

Referent: Prof. Dr. Paul Leiderer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Konzepte und Methoden	5
2.1	Cluster	5
2.2	Metallcluster	7
2.2.1	Geometrisches Schalenmodell	7
2.2.2	Elektronisches Schalenmodell	8
2.2.3	Clemenger-Nilsson Modell	9
2.3	Deposition von Nanoteilchen auf Oberflächen	11
2.3.1	Nanoteilchendeposition	11
2.3.2	Oberfläche: HOPG	13
2.4	Rastertunnelmikroskopie	15
2.4.1	Tunneleffekt	16
2.4.2	Modus konstanter Höhe (constant height mode)	18
2.4.3	Modus konstanten Tunnelstroms (constant current mode)	18
2.5	Photoelektronenspektroskopie	20
2.5.1	Einteilchenbild	22
2.5.2	Quantenmechanisches Zustandsbild	24
2.5.3	Relaxationsmechanismen im Cluster	27
3	Stand der Forschung	33
3.1	Forschung an Cluster-Assembled Materialien	34
3.2	Bisherige Arbeiten über deponierte Cluster und CAM	37
3.2.1	Veröffentlichungen über massenselektierte Cluster	37
3.2.2	Veröffentlichungen über Schichtsysteme aus Clustern	39

3.3	Bisherige Veröffentlichungen von PES-Ergebnissen an Clustern	43
3.3.1	PES von deponierten Clustern mit Synchrotronstrahlung	43
3.3.2	Photoelektronenspektroskopie an Clustern in der Gasphase	45
3.3.3	Clusterspektroskopie mit VMI	48
4	Experimenteller Aufbau der Clustersputterapparatur	53
4.1	Versuchsaufbau - Übersicht	53
4.1.1	Magnetron-Quelle	54
4.1.2	Ionenextraktion	57
4.1.3	Sektormagnet	58
5	Experimenteller Aufbau der Clusterspektroskopieapparatur	61
5.1	Aufbau des VMI-Spektrometers	61
5.2	Arbeitsweise des VMI-Spektrometers	64
5.3	Abschätzung der Photoelektronenintensität	69
5.4	Test der Anlage	70
6	Experimenteller Aufbau der Clusterdepositionsmaschine	73
6.1	Depositionseinheit	74
7	Ergebnisse der Clusterdeposition	77
7.1	STM-Aufnahmen von deponierten Mo ₁₅ -Clustern	79
7.2	STM-Aufnahmen von deponierten Mo _{40±2} -Clustern	81
7.3	STM-Aufnahmen von deponierten Mo _{100±5} -Clustern	83
7.4	STM-Aufnahmen von deponierten Mo _{200±10} -Clustern	84
7.5	STM-Aufnahmen von deponierten Mo _{400±20} -Clustern	85
7.6	Vergleich Theorie - Experiment	86
8	Zusammenfassung der Ergebnisse	89
8.1	VMI-Ergebnisse	89
8.2	STM-Ergebnisse	90
9	Perspektiven der Experimente	91
9.1	Perspektive des VMI-Experiments	91
9.2	Perspektiven des Depositionsexperiments	93

10 Fazit	95
11 Publikationen	97

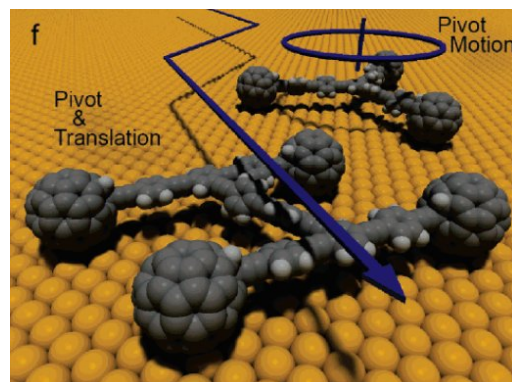
1 Einleitung und Motivation

Atomgenaue Nanostrukturen bilden die Grundlage für potenzielle Werkstoffe, die Anwendung in der Katalyse, Energiegewinnung oder -umwandlung finden können. Das systematische Studium von Clustern¹ und Clusternanomaterialien in der Gasphase oder auf Oberflächen kann einen Beitrag leisten, die Klima-, Energie- und Umweltprobleme unserer Gesellschaft zu lösen. Die grundlegende Motivation dieser Arbeit bildet die Suche und die Erforschung und Herstellung solcher anwendungsbezogener Nanomaterialien.

Es ist vorstellbar, diese nach den makroskopischen Vorbildern von Gegenständen und Werkzeugen in Nanoskala nachzubilden und herzustellen. Mit Hilfe neuartiger Nanobauteile, aufgebaut aus Clustern, könnte eine solche Vision Realität werden.

Ein Beispiel liefert die Gruppe um K.F. Kelly und J.M. Tour, die ein sogenanntes „nanocar“ hergestellt hat [1]. Es kann, bestehend aus vier C₆₀-Fullerenen, die mit Achsen aus Kohlenstoffketten verbunden sind, aufgrund der rotierbaren Rad-Achsen-Kombination tatsächlich über die Oberfläche fahren (Abb.1.1).

Abbildung 1.1: Bild eines Nanoauto-Modells. Die Struktur mit 4 Fullerenrädern ist fähig, sich über die Oberfläche zu bewegen, während sich das Teilchen mit 3 Fullerenen „nur“ auf der Oberfläche drehen kann. [1]



Mit Hilfe des Kohlenstofffullerens C₆₀ ist es ebenfalls gelungen einen Festkörper aus Nanoteilchen herzustellen, das Fullerit [2]. Dieses spezielle Fulleren bildet eine fußballartige

¹Eine Definition des Begriffs „Cluster“ wird in Abschnitt 2.1 gegeben.

Struktur aus 60 Kohlenstoffatomen und weist eine sowohl geometrisch, als auch elektronisch äußerst stabile Konfiguration auf [3]. Die einzelnen C_{60} -Fullerene verschmelzen wegen ihrer Stabilität nicht miteinander; deshalb können sie sich, ähnlich der Atome in einem starren regelmäßigen Kristallgitter, zu einem Festkörper anordnen (Abb. 1.2). Fullerit kann inzwischen in makroskopischen Mengen hergestellt werden.

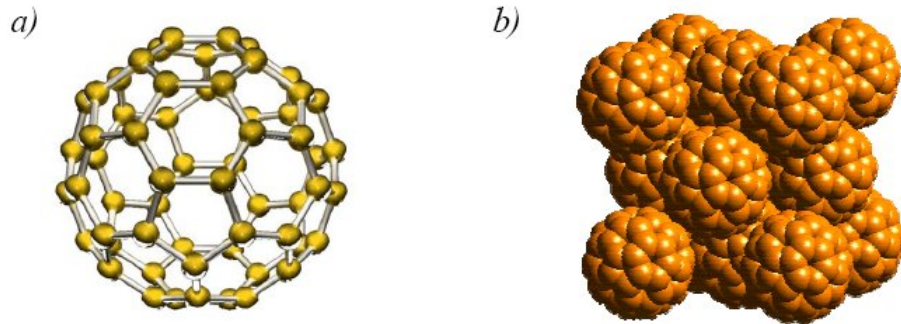


Abbildung 1.2: a) Geometrie des C_{60} -Fullerens ; b) Struktur des C_{60} -Festkörpers Fullerit. [4]

Einen noch stabileren Clusterbaustein fand man mit dem Au_{20} -Cluster, der eine tetraedrische Form besitzt und eine sehr hohe Bandlücke aufweist [5]. Die Gruppe um M. Kappes vermutet mit dem Au_{34} -Cluster einen Baustein für Goldnanodrähte gefunden zu haben [6]. Diese aus Nanoteilchen zusammengesetzten, sogenannten „Cluster-Assembled Materialien“ [7–9], unterscheiden sich in vielen physikalisch relevanten Größen wie Schmelzpunkt, Wärmekapazität, elektrische Eigenschaften bzw. katalytische Aktivität von bisher bekannten Materialien aus den gleichen Elementen.

Cluster bestehen aus zwei bis mehreren tausend Monomeren (z.B. Atomen). Da sich die Eigenschaften in Richtung größerer Cluster von Atom-ähnlichem hin zu einem Festkörperähnlichem Charakter verändern, sind sie interessant für die Grundlagenforschung. Für kleine Cluster ändern sich die Eigenschaften mit jedem zusätzlichen Atom stark (non-scalable regime, „every atom counts“). Die Vision ist, Cluster mit einer maßgeschneiderten Eigenschaft durch Kontrolle der Anzahl der Monomere und Atomsorte anzufertigen.

Es gibt verschiedene Beispiele für das unerwartete Verhalten von Clustern in einem Größenbereich von einem bis hundert Atomen. So gibt es Veröffentlichungen, die von Clustern bestehend aus Metallen berichten, die sich plötzlich wie Halbleiter verhalten [10–13] oder die eine andere magnetische Eigenschaft aufweisen, als das entsprechende Festkörper-

material [14]. Weiterhin gibt es Veröffentlichungen, die von Änderungen der chemischen Eigenschaften der Cluster berichten, z.B. wurden unerwartete katalytische Eigenschaften von Goldclustern entdeckt [15–23]. Gold- und Silbercluster weisen eine gerade-ungerade Alternierung hinsichtlich der Reaktivität mit Sauerstoff auf, wobei Cluster mit gerader Atomanzahl reaktiver sind [24–26].

Die Idee der vorliegenden Arbeit ist es, neue experimentelle Untersuchungsmethoden und -apparaturen für Cluster und Nanopartikel zu realisieren. Ziel des Forschungsvorhabens ist dabei, die bestehende und gut verstandene kontinuierliche Magnetronclusterquelle mit einem Sektormagneten zur Massenseparation zu nutzen und mit neuen Spektroskopietechniken zu koppeln. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden hierfür zwei Apparaturen aufgebaut:

- Zum einen die Depositionsapparatur: Hier besteht die Idee darin, neue Materialien, sogenannte Cluster-Assembled-Materialien, zu synthetisieren.
- Zum anderen die Gasphasen-Spektroskopieapparatur: Mit diesem Aufbau soll das XPS-Festkörperanalyseverfahren auf Gasphasenteilchen erweitert werden. Dies soll durch den Einsatz eines Velocity Map Imaging Spektrometers (VMI) und Synchrotronstrahlung erfolgen.

Im Clusterdepositionsprojekt sollen *in-situ* Cluster auf einer Oberfläche deponiert und, möglichst während der Deposition, mit einem Rastertunnelmikroskop (STM) spektroskopiert werden. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. Kit Bowen (JHU, Baltimore, USA) wurde in Baltimore eine Clusterdepositionsapparatur mit einem *in-situ* Rastertunnelmikroskop aufgebaut und es wurden erste Ergebnisse erzielt. Die Arbeit bestand dabei aus dem Entwerfen, Entwickeln und Anpassen der Apparatur in Deutschland, dem Transport der gesamten Anlage nach Baltimore und der Installation und Inbetriebnahme der Anlage vor Ort. Das erste Forschungsziel im Depositionsprojekt ist die Suche nach einem potentiellen Clusterbaustein für ein Cluster-Assembled-Material. Hierfür wurden Mo_x und Mo_xO_y -Cluster erzeugt, auf eine HOPG-Oberfläche deponiert und mittels STM untersucht.

Im zweiten Projekt bestand die Herausforderung darin, ein neues Analyseverfahren zu entwickeln, mit dem man die vielfältigen Anwendungsgebiete der Synchrotronstrahlung zur Oberflächenuntersuchung auf Cluster in der Gasphase erweitern kann. Dies ist bis jetzt nicht möglich, da die erzielbaren Clusterionenintensitäten für massenselektierte Cluster zu

gering sind.

Der Grundgedanke um die vielfältigen Möglichkeiten der Synchrotronstrahlung zur Untersuchung von massenselektierten Clustern zu nutzen ist, eine intensive Clusterionenquelle mit einem Velocity Map Imaging Spektrometer zu koppeln. Hierzu wurde an eine vorhandene intensive Magnetronsputterquelle mit einem Sektormagneten zur Massenseparation der Cluster ein Velocity Map Imaging Spektrometer, nach Vorlage der Gruppe von Issendorff (Uni Freiburg) [27] angepasst.

Mit Hilfe eines Testlasers wurde die Funktionsweise der Apparatur getestet und unter Beweis gestellt. Der Laserstrahl des Testlasers wurde auf große Molybdänclusterkationen am Interaktionspunkt im VMI-Spektrometer gelenkt. Die dadurch entstandenen thermischen Elektronen konnten mittels eines Mehrkanalvervielfachers an der Stelle des Channelplate-detektors aufgenommen und nachgewiesen werden.

2 Konzepte und Methoden

2.1 Cluster

Der Begriff „Cluster“¹ wird in der Wissenschaft sehr vielseitig verwendet. So gibt es zum Beispiel Computercluster (eine Anzahl von vernetzten Computern), Forschungscluster (miteinander vernetzte und kooperierende Arbeitsgruppen) oder sogar Cluster-Kopfschmerzen (Krankheitsbild).

In der Physik steht der Begriff Cluster für einen Sternhaufen oder auch für eine Ansammlung von Monomeren, wobei die Anzahl N der Monomere von $N = 2$ bis $N = 10^5$ variieren kann [28]. Cluster sind in der Physik deshalb so interessant, weil sie den Übergang vom Atom zum Festkörper bilden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Clusters können sich mit jedem zusätzlichen Monomer stark verändern. Sie können deshalb ganz andere Eigenschaften (z.B. Schmelztemperatur, Leitfähigkeit, Magnetismus) als ein Festkörper aus dem gleichen Material besitzen.

Es gibt viele Möglichkeiten Cluster zu sortieren. So lassen sie sich nach ihrer Monomeranzahl N und damit ihrer Clustergröße ordnen oder nach der Bindungsart der Monomere im Cluster. Je nach Element gibt es verschiedene chemische Bindungsarten. Man unterscheidet zwischen kovalent gebundenen Clustern (B_n, C_n, Si_n, Ge_n), van-der-Waals gebundenen Clustern (Edelgase), ionischen Clustern ($(CaI)_n$), molekularen Clustern (organische Moleküle), Clustern mit Wasserstoffbrückenbindung ($(H_2O)_n$) oder metallischen Clustern ($Al_n, Cu_n, Fe_n, Mo_n, W_n$) [28].

Cluster, die eine besonders stabile elektronische oder geometrische Struktur besitzen zeichnen sich dadurch aus, dass sie weitgehend inert sind; man bezeichnet sie dann als „magisch“. Trifft beides zu, so werden sie als „doppeltmagisch“ oder „supermagisch“ bezeichnet. Ein Beispiel für einen doppeltmagischen Cluster ist Al_{13}^- [29], er besitzt die geometri-

¹englisch: cluster - Anhäufung, Gruppe, Traube, Klumpen

sche Struktur des ersten Mackayschen Ikosaeders und weist als Anion mit 40 Elektronen einen elektronischen Schalenabschluss² auf. Cluster mit einer großen Stabilität eignen sich als mögliche Bausteine für Nanomaterialien [2, 6, 30].

Im Weiteren werden ausschließlich Metallcluster mit Hilfe der beiden grundlegenden Modelle in der Clusterphysik genauer beschrieben.

²Erklärung in Abschnitt 2.2.2

2.2 Metallcluster

2.2.1 Geometrisches Schalenmodell

Im Vergleich zum Festkörper befinden sich bei einem Cluster sehr viele Atome an der Oberfläche. Bis zu einer Atomanzahl $N = 12$ besetzen alle Atome einen Platz an der Clusteroberfläche. Schwach gebundene Cluster mit einer Atomanzahl von $N = 13$ bis $N \approx 10^3$ bevorzugen eine energetisch günstige Ikosaederstruktur mit fünfzähliger Symmetrie, da Eck-, Kanten- und Oberflächenplätze energetisch ungünstig sind und durch diese Struktur minimiert werden [28]. Dadurch wird eine Kristallstrukturbildung, wie sie im Festkörper zu finden ist, verhindert. Für schwach gebundene Edelgascluster (van-der-Waals-gebunden) bedeutet dies, dass sie sehr lange (bis $N \approx 1000 - 10000$) eine Ikosaederstruktur bilden können, bevor die makroskopische Kristallstruktur des Festkörpers energetisch günstiger wird [31].

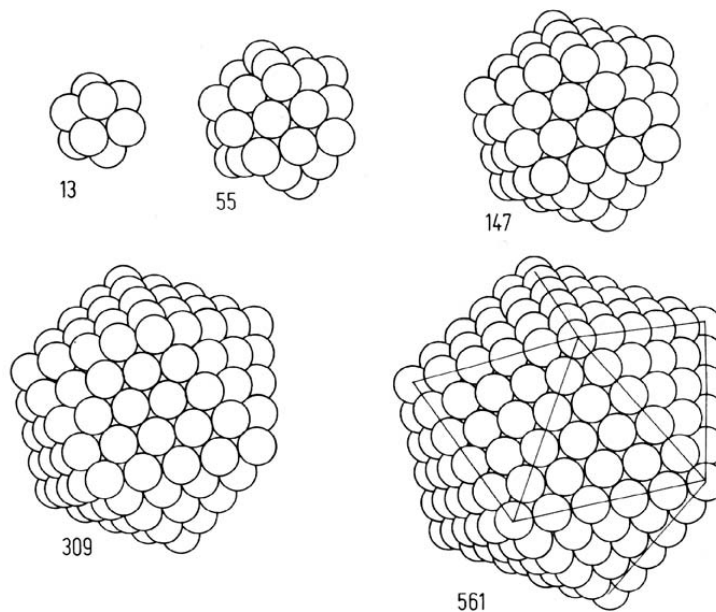


Abbildung 2.1: 5-zählige Ikosaederstrukturen von Edelgasclustern für $N = 13, 55, 147, 309, 561$ [28], sogenannte „Mackayschen Ikosaeder“. [32]

Das System der Ikosaederstruktur mit Schalenabschlüssen bei Atomzahlen $N = 13, 55, 147, 309, 561, \dots$ wird geometrisches Schalenmodell genannt (Abb. 2.1) [33]. Diese sogenannten „Mackayschen Ikosaeder“ [32] sind besonders stabil, deshalb nennt man Cluster mit dieser Atomanzahl auch „geometrisch magisch“.

Elemente, die in ihren Bindungen eine starke Richtungsabhängigkeit aufweisen, haben meist eine stabile Clusterkonfiguration, wenn eine erhöhte Symmetrie möglich ist. Dies ist z.B. beim stabilen fußballförmigen C_{60} [3] oder dem tetraederförmigen Au_{20} [5] zu beobachten.

2.2.2 Elektronisches Schalenmodell

Die elektronische Struktur des Clusters weist im Vergleich zum Festkörper oder Atom charakteristische Unterschiede auf:

Beim Festkörper liegen die Niveaus der Elektronen sehr dicht beieinander und bilden eine Bandstruktur aus, deren Zustände bis zur Fermi-Energie E_F besetzt sind, während im Atom die Energieniveaus diskrete Zustände annehmen. Für kleine Cluster lassen sich die Energieniveaus aus den atomaren Orbitalen ableiten. Mit zunehmender Clustergröße verschmelzen sie zu einem kontinuierlichen Energieband wie im Festkörper. G. Ganteför und W. Eberhardt wiesen anhand von Aluminiumclustern [34] den Übergang von atomaren Zuständen kleiner Cluster, hin zu einem Quasikontinuum der Energieniveaus für große Cluster nach. In Abbildung (2.2) ist das experimentelle Ergebnis skizziert dargestellt.

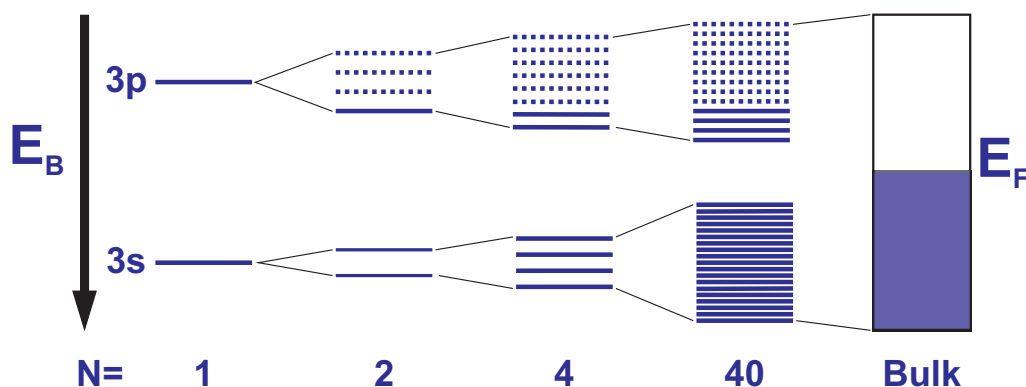


Abbildung 2.2: Entwicklung der elektronischen Bandstruktur von Al_n vom Atom über den Cluster zum Festkörper. [34]

Um die elektronische Struktur eines Clusters zu bestimmen, benutzt man das sogenannte „Jellium-Modell“. In diesem geht man davon aus, dass die positive, an den Atomkernen lokalisierte Ladung, gleichmäßig über den Cluster verschmiert ist. Die Valenzelektronen sind nicht gebunden und können sich innerhalb dieser gleichförmigen positiven Ladung

frei bewegen [33]. Der Potentialverlauf des Jellium-Modells gleicht dabei dem aus der Kernphysik bekannten „Woods-Saxon-Potential“ [35]. Die Energieniveaus des Jellium-Modells sind analog zu diesem benannt (Abb. 2.3(a)) [36].

Cluster mit elektronischen Schalenabschlüssen bei einer Elektronenanzahl $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, \dots$ [33] sind besonders stabil; man nennt sie „elektronisch magische Cluster“ (Abb. 2.3(b)).

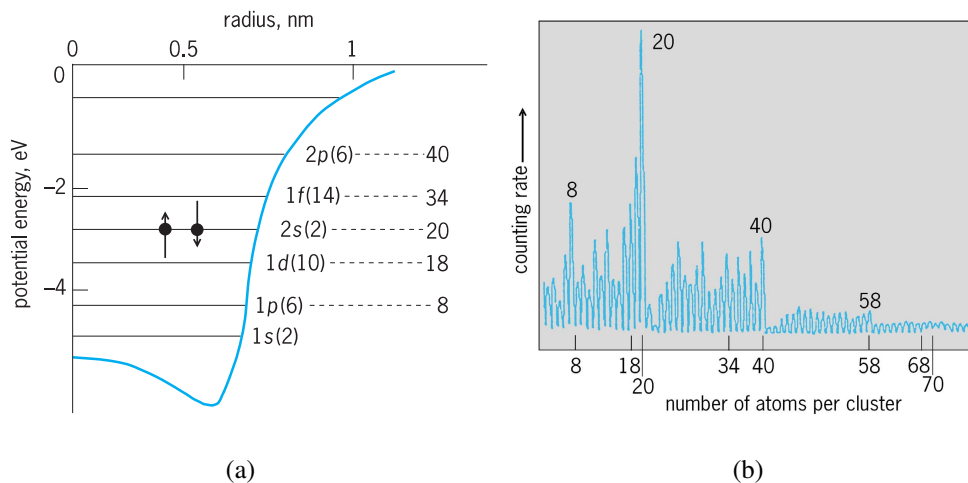


Abbildung 2.3: 2.3(a) Potentialverlauf in einem kugelförmigen Jellium-Cluster Na_{20} in Abhängigkeit vom Clusterradius r . Nur die beiden Elektronen im höchsten besetzten Niveau sind eingezeichnet. In Klammer steht die Anzahl der Entartung pro Niveau. Ganz rechts steht die Gesamtzahl der möglichen Elektronen in den Orbitalen. [28]; 2.3(b) Massenspektrum von Na-Clustern mit 4 – 75 Atomen. [37]

2.2.3 Clemenger-Nilsson Modell

Die Näherung des kugelförmigen Modells für das Elektronenpotential ist nur für Cluster mit abgeschlossenen Schalen gültig. Aus dem Jahn-Teller Theorem für Cluster folgt, dass das Potential von Clustern mit teilweise gefüllten Schalen von einer sphärischen Symmetrie abweichen muss [38]. Eine Erweiterung des Jellium-Modells, die auch eine nicht-sphärische Clustergestalt einbezieht, stellt das Clemenger-Nilsson-Modell dar [39]. Besonders große Deformationen erwartet man für teilbesetzte Unterschalen mit hohem Bahndrehimpuls l . Hier ändert sich die Kugelgestalt des Clusters in eine prolate- bzw. oblate-Form

2.3 Deposition von Nanoteilchen auf Oberflächen

Dieser Abschnitt behandelt die Vorgänge der Nanoteilchendeposition und der Anordnung von Nanoteilchen auf einer Oberfläche. Im Anschluss wird auf das in dieser Arbeit verwendete HOPG-Substrat eingegangen.

In der Beschreibung von Nanoteilchen-Oberflächen-Kollisionen muss man zwischen verschiedenen Phänomenen differenzieren. Zunächst kann man zwei Zeiträume unterscheiden: Den Zeitraum der Kollision der Nanoteilchen auf der Oberfläche selbst (innerhalb weniger Pikosekunden) und den der Entwicklung des Nanoteilchen-Oberflächen-Systems (Abdampfen, Diffusion, Aggregation) in einer Zeitspanne von Stunden oder gar Tagen.

Im Weiteren werden die unterschiedlichen Kollisionsvorgänge beschrieben, um dann noch kurz auf die mögliche Entwicklung der Nanoteilchen auf der Oberfläche einzugehen.

2.3.1 Nanoteilchendeposition

Bei der Deposition von Nanoteilchen auf eine Oberfläche gibt es verschiedene Vorgänge (Abb. 2.5). Dabei gilt es drei fundamentale Prozesse hervorzuheben, das „Soft landing“, die „Fragmentation“ und die „Implantation“ (einpflanzen) [40]. Im Weiteren wird nur auf den für die Nanoteilchendeposition wichtigen „soft landing“-Prozess eingegangen.

Ein Nanoteilchen wurde per Definition weich („soft landing“) auf einer Oberfläche gelandet, wenn es nach der Kollision mit der Oberfläche weder fragmentiert noch in die Oberfläche implantiert ist, es die Oberfläche somit auch nicht beschädigt hat. Es darf allerdings, durch eine durch den Aufprall oder durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche verursachte Deformation, seine ursprüngliche Gasphasenform verloren haben. Die „soft landing“-Bedingung ist unabhängig von der Art der Oberfläche für eine obere Grenze der Auftreffenergie des Nanoteilchens von $E_0 < 1\text{eV}$ pro Clusteratom gegeben [41].

Durch Abbremsen der geladenen Nanoteilchen oder Clusterionen vor dem Substrat auf eine Energie $E_0 < 1\text{eV}$ pro Atom erreicht man bei der Deposition die „soft landing“-Bedingung. Hierzu verringert man durch ein elektrisches Feld die kinetische Energie der Teilchen auf der Flugstrecke vor der Oberfläche und legt am Substrat zusätzlich ein kleines elektrisches Gegenfeld an.

Für kleine Cluster ist dieses Abbrems-Verfahren um die „soft landing“-Bedingung zu erfüllen nicht immer ausreichend. In diesem Fall gibt es die Möglichkeit die Substratober-

fläche mit einer auf ihr kondensierten Edelgasschicht zu benetzen, um einen Puffer für das auftreffende Nanoteilchen mit höherer kinetischer Energie zu bieten [42, 43].

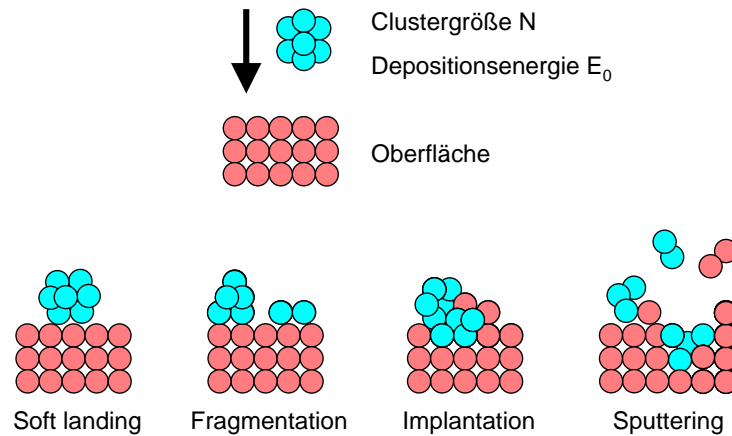


Abbildung 2.5: Fundamentale Nanoteilchen-Oberflächen-Kollisionsprozesse. „**Soft landing**“: Das Teilchen bleibt am Depositionspunkt haften und behält seine Form; „**Fragmentation**“: Wenn die Depositionsenergie zu groß bzw. die Bindungsenergie mit der Oberfläche erheblich stärker als die Bindungsenergie im Cluster ist, fragmentiert der Cluster auf der Oberfläche; „**Implantation**“: Teile des Teilchens werden durch den Aufprall in die Oberfläche implantiert, die Eindringtiefe hängt von der Depositionsenergie E_0 und den Bindungsenergien der Nanoteilchen- und Oberflächenatome ab; „**Sputtering**“: Das Auftreffen des Teilchens erzeugt Fehlstellen auf der Oberfläche und schlägt Atome aus der Oberfläche heraus. (nach [41])

Nach der weichen Deposition der Nanoteilchen auf der Oberfläche stellt sich die Frage, was auf der Oberfläche passiert. Zunächst betrachtet man die Bindung der Teilchen mit der Oberfläche. Hier unterscheidet man zwischen einer schwachen (z.B. van-der-Waals-Bindung) und einer starken (z.B. ionische Bindung) Bindung mit der Oberfläche. Bei einer schwachen Bindung ist das Teilchen auf der Oberfläche physisorbiert. Die starke Bindung wird meistens durch einen Ladungstransfer verursacht; das Teilchen ist dann auf der Oberfläche chemisorbiert [41].

Je nachdem wie stark die Teilchen auf der Oberfläche gebunden sind und wie stark die eventuelle Wechselwirkung ist, können die Teilchen auf der Oberfläche diffundieren, nuklieren, aggregieren oder auch wieder desorbieren.

Um zu beschreiben, wie viele der auf die Oberfläche des Substrates auftreffenden Nanoteilchen tatsächlich haften bleiben, definiert man einen Haftungskoeffizienten, einen Wert zwischen 0 (keine Haftung) und 1 (alle ankommenden Teilchen haften). Er ist dabei stark abhängig von der Rauigkeit und der Temperatur der Oberfläche, der Depositionsenergie E_0 des Nanoteilchens und der Bindungsstärke zwischen Nanoteilchen und Oberfläche [44].

2.3.2 Oberfläche: HOPG

Das sehr defektarme HOPG³ ist eine Spezialform des Graphits. Es ist aus hexagonal angeordneten und sp^2 -gebundenen planaren Ebenen aus Benzolringen zusammengesetzt. Die Ebenen sind durch das p_z -Orbital untereinander schwach van-der-Waals gebunden (Abb. 2.6).

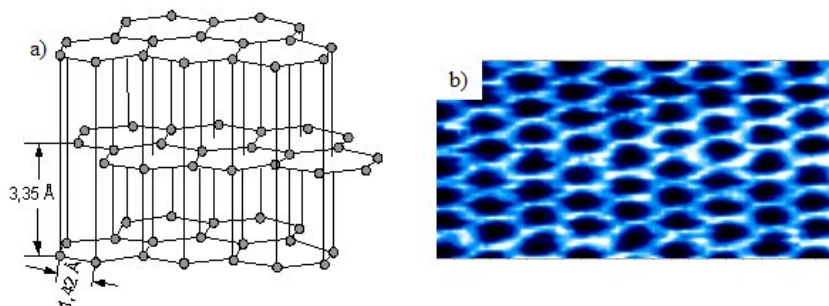


Abbildung 2.6: a) Schematische HOPG-Gitterstruktur bestehend aus 3 Atomlagen; b) STM-Aufnahme einer HOPG-Oberfläche ($2,2 \times 1,1 \text{ nm}^2$). [45]

HOPG besitzt für die Untersuchung der Nanopartikeldeposition und des Nanopartikelwachstums zwei große Vorteile: HOPG ist zum einem im Vergleich zu anderen Substratmaterialien (wie z.B. Si) unter UHV-Bedingungen unreaktiv gegenüber O_2 , CO und H_2O -Molekülen. Aus diesem Grund lässt es sich leicht mit Hilfe der Scotch-Tape-Methode für die Versuche präparieren [46]. Zum anderen erlauben seine metallischen Eigenschaften STM-Untersuchungen.

Leider ist es trotz dieser Vorteile für die Nanopartikeldeposition schwierig gute STM-Bilder von Metall-Nanopartikeln auf HOPG aufzunehmen. Da die Nanopartikel nur sehr schwach auf der HOPG-Oberfläche gebunden sind [47] kann es bei der Aufnahme vorkommen, dass die STM-Spitze die Metallnanopartikel auf der Oberfläche verschiebt oder

³Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)

die Partikel an der Spitze haften bleiben [45,48].

Ebenso beschreibt Martin Grass in seiner Dissertation, dass die schwache Wechselwirkung der Nanoteilchen mit der HOPG-Oberfläche nicht in jedem Fall von Vorteil ist. Durch die schwache Teilchen-Substratwechselwirkung bleibt bei der Deposition nur ein kleiner Teil der Cluster auf der Oberfläche haften. Er fand heraus, dass nur zirka ein Zehntel der auftreffenden Si_4 -Cluster mit $E_0 = 5$ eV auf einer HOPG-Oberfläche haften bleiben, im Gegensatz zur Silberoberfläche, die einen sehr hohen Haftungskoeffizienten (nahe 1) für Siliziumcluster aufweist [49].

2.4 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (STM⁴) ist eine Methode zur Untersuchung von elektronischen Zuständen an leitenden und halbleitenden Oberflächen. Es wurde 1981 von Binnig und Rohrer entwickelt [50,51]. Warum sie 1986 den Nobelpreis [52] für ihre Entwicklung erhielten, zeigt sich in der heutigen Bedeutung dieses Mikroskops für die Oberflächenforschung. Mit dem STM können Informationen über die Topografie und die elektronische Struktur einer Oberfläche mit atomarer Auflösung gewonnen werden [53].

Das Prinzip des Rastertunnelmikroskops besteht im zeilenweisen Abfahren einer Oberfläche mittels einer Metallspitze (Tip) unter Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffektes (siehe Abschnitt 2.4.1). Eine spitze, leitfähige Metallfeder (Tip) wird sehr nahe (0,5 – 2 nm) an die zu untersuchende Oberfläche (Probe) herangefahren. Zwischen dem Tip und der Oberfläche wird eine sogenannte Tunnelspannung V angelegt, diese ist üblicherweise kleiner als 4 V. Wegen des quantenmechanischen Tunneleffektes fließt ein Elektronenstrom I mit einer Stromstärke von etwa 0,01 – 50 nA durch die Potentialbarriere (Gap) zwischen Spitze und Probe (Abb. 2.7). Die Oberfläche kann man nun abrastern, indem man diese unter der Spitze bewegt oder umgekehrt.

Das durch das Abrastern entstehende STM-Bild zeigt nicht direkt die Oberflächengeometrie. Für niedrige Tunnelspannungen bildet die Aufnahme die Oberflächenzustandsdichte an der Fermi-Energie E_F ab [54,55]. Für die Untersuchung von 3-dimensionalen Strukturen, wie Clustern, hat die Geometrie des Tips einen entscheidenden Einfluss auf das STM-Bild [56]. Während die Höhe der Struktur bei einer konstanten Oberflächenzustandsdichte korrekt bestimmt werden kann, wird die laterale Ausdehnung des Clusters aufgrund der Spitzengeometrie stark überschätzt.

Es gibt zwei Betriebsarten:

- „constant height mode“ (siehe Abschnitt 2.4.3): Die Spitze wird vor dem Messprozess auf einen bestimmten Abstand zur Probe eingestellt, während des Messvorgangs wird der Abstand der Spitze dann nicht mehr verändert.
- „constant current mode“ (siehe Abschnitt 2.4.2): Bei dieser Methode wird der Tunnelstrom konstant gehalten und der Abstand zwischen der Spitze und der Probe angepasst. Die Spitze wird mittels x,y,z-Piezokristallen nachjustiert.

⁴scanning tunneling microscope - STM

2.4.1 Tunneleffekt

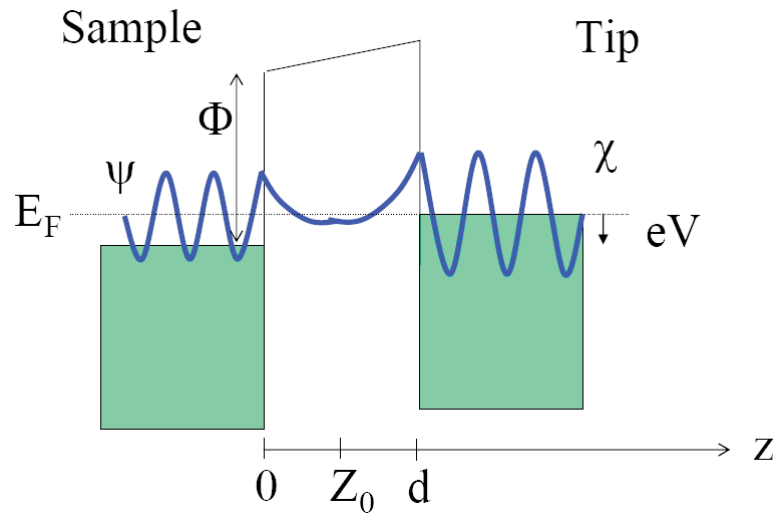


Abbildung 2.7: Bändermodell einer eindimensionalen Potentialbarriere der Breite d nach dem Anlegen einer Tunnelspannung V und unter Annahme gleicher Austrittsarbeit Φ für Spitze und Probe. [57]

Nach den Gesetzen der klassischen Physik verbietet die mit der Austrittsarbeit Φ verbundene Energiebarriere einen Übergang der Elektronen zwischen Spitze und Probe. In der quantenmechanischen Formulierung hat ein Elektron allerdings eine gewisse Wahrscheinlichkeit durch solch ein Potential zu tunneln und auf der anderen Seite wieder zu erscheinen. Dieser Effekt ist auf dem Welle-Teilchen-Dualismus des Elektrons begründet [58]. Wird eine Spannung V zwischen Spitze und Probe angelegt, so fließt ein Strom I , der als Tunnelstrom bezeichnet wird (Abb. 2.7). Für diesen ergibt sich für kleine Spannungen V unter Annahme exponentiell ins Vakuum abklingender Wellenfunktionen der Elektronen aus der quantenmechanischen Stromdichte die folgende Beziehung:

$$I \propto \exp(-2kd) \quad (2.1)$$

Wobei d der Abstand zwischen Spitze und Probe und $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\Phi - E)}$ der Imaginärteil des Wellenvektors im Vakuumbereich mit der Elektronenmasse m und der Elektronenenergie E ist. Somit kann man die Spitze als oberflächensensitive Sonde betrachten, wobei man beim Rastern entweder den Abstand d (constant height mode) oder den Tunnelstrom

I (constant current method) konstant hält und jeweils das Pendant als Wechselwirkungsgröße misst.

Mit Hilfe von Gleichung (2.1) kann man die Abhängigkeit zwischen dem Tunnelstrom und dem Abstand zwischen Spitze und Probe abschätzen. Wenn man einen typischen Wert von $\Phi - E = 4 \text{ eV}$ annimmt, ergibt sich für $k \approx 10 \text{ nm}^{-1}$. Dies bedeutet, eine Änderung von d um $0,1 \text{ nm}$ bewirkt eine Änderung des Tunnelstroms um etwa eine Größenordnung. Man kann die Spitze somit sehr sensitiv regeln und erhält im „constant current mode“ eine Abbildung der Probenoberfläche auf mesoskopischer Skala. Die vertikale Auflösung hängt einzig von der z -Abhängigkeit von Spitze und Probe ab. Hierbei wird für alle Scanmodi angenommen, dass das der Probe am nächsten sitzende Atom der Spitze für den Tunnelkontakt ($\approx 70\%$ des Tunnelstroms fließt durch dieses Atom [57]) verantwortlich ist. Mit dem STM kann man theoretisch, unter Vernachlässigung anderer Effekte, eine vertikale Auflösung von $1 \times 10^{-2} \text{ nm}$ erzielen [59–62].

Im Folgenden wird die erste umfassende Theorie für den dreidimensionalen Fall des STM von Tersoff und Hamann [54, 55] kurz skizziert. Für den Tunnelstrom I in der Störungstheorie erster Ordnung erhält man den Ausdruck:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.2)$$

Hierbei ist $f(E)$ die Fermi-Dirac-Verteilung, V die zwischen Spitze und Probe angelegte Tunnelspannung, $M_{\mu, \nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den Eigenzuständen χ_μ der Spitze und Ψ_ν der Probe und $E_{\mu, \nu}$ sind die Energien der Eigenzustände χ_μ und χ_ν wenn kein Tunneln zustande kommt. Im Grenzfall tiefer Temperaturen und kleiner Tunnelspannung lässt sich Gleichung (2.2) mit der Fermi-Energie E_F vereinfachen zu:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (2.3)$$

Nimmt man weiter an, dass nur das der Probenoberfläche am nächsten liegende Atom der Spitze (Punktprobe) für den Tunnelstrom verantwortlich ist, ist die Wellenfunktion der Spitze lokalisiert. Dann ist das Matrixelement $|M_{\mu, \nu}|$ proportional zur Amplitude der

s-Wellenfunktion Ψ_v an der Stelle \vec{r}_0 der Probe und Gleichung (2.3) vereinfacht sich zu:

$$I \propto \sum_v |\Psi_v(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_v - E_F) \quad (2.4)$$

Der Tunnelstrom ist somit nach Gl. (2.4) die lokale Zustandsdichte der Oberfläche an der Fermi-Energie E_F (Ladungsträgerdichte der Eigenzustände bei E_F). Aus ihr lässt sich erkennen, dass der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte der Oberfläche an der Stelle des Tunnelkontaktes \vec{r}_0 ist. Somit repräsentiert eine STM-Aufnahme ein Höhenprofil der Oberflächenzustandsdichten.

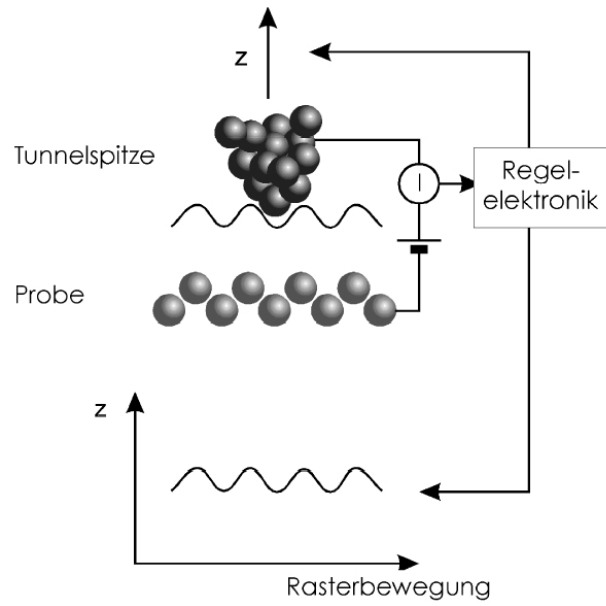
2.4.2 Modus konstanter Höhe (constant height mode)

Im Modus konstanter Höhe wird die STM-Spitze während des Rasterns der Probe im immer gleichen, zu Beginn des Rasterns eingestellten, Abstand zur Probe gehalten. Während des Scannens wird somit der Tunnelstrom in Abhängigkeit zum Ort auf der Probe gemessen. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist es, schnell eine große Fläche abrastern zu können, da keine Regelelektronik bzw. Piezoelemente, die nachgeregelt werden müssen, den Scanvorgang bremsen. Ein großer Nachteil jedoch ist, dass man leicht mit der Spitze an der Probe (Oberflächenstufe) bzw. an einem Cluster auf der Probe hängen bleiben kann. Hierbei kann die Spitze unbrauchbar werden, man zerstört bzw. verändert die Oberfläche an dieser Stelle oder schiebt mit der Spitze während des Scannens einen Cluster auf der Oberfläche entlang. Wegen dieser Nachteile ist dieser Scanmodus eher unüblich.

2.4.3 Modus konstanten Tunnelstroms (constant current mode)

Beim am häufigsten benutzten Modus, dem Modus konstanten Tunnelstroms, wird die Spitze des STM beim Rastern über die Oberfläche mit Hilfe einer Regelschleife und Piezoelementen stets so nachgefahren, dass der Tunnelstrom I konstant bleibt. In Abbildung (2.8) ist dies schematisch dargestellt. Die vertikale Auslenkung z der Spitze ist aufgetragen über den als Raster variierten Ort der Spitze und erzeugt damit ein Abbild der Probenoberfläche.

Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des STM-Modus mit konstantem Strom. Beim Rastern der Probenoberfläche wird die Spitze mit Hilfe einer Regelelektronik stets so nachgefahren, dass der Tunnelstrom I zwischen Spitze und Probe konstant bleibt. Wenn man die z -Position der Spitze gegen die Rasterbewegung aufträgt erhält man ein Abbild der Probenoberfläche (unten dargestellt). [63]



2.5 Photoelektronenspektroskopie

Um die elektronische Struktur von Clustern zu bestimmen, benötigt man eine Untersuchungsmethode mit direktem Zugang zu dieser. Eine bekannte Methode aus der Festkörperphysik, zur Bestimmung elektronischer Strukturen, ist die Photoelektronenspektroskopie⁵ (PES), welche auf dem photoelektrischen Effekt basiert. Dieser wurde 1905 von Albert Einstein in den Annalen der Physik veröffentlicht [64] und beschreibt das quantenmechanische Phänomen, dass Elektronen aus einem Material emittiert werden, nachdem dieses elektromagnetische Strahlung in Form eines Photons absorbiert hat. Albert Einstein bekam für diese Arbeit und sein Lebenswerk 1921 den Nobelpreis in Physik überreicht [65].

In einem PES-Experiment benutzt man eine Lichtquelle mit bekannter Photonenenergie, um Photoelektronen aus einem Material (Festkörper, Cluster) herauszulösen. Die kinetische Energie dieser Photonen wird gemessen und in eine Bindungsenergie umgerechnet. In der Festkörperphysik benutzt man üblicherweise ein XPS⁶- oder UPS⁷-Spektrometer als Untersuchungsinstrument [66, 67].

Die XPS- bzw. UPS- Spektrometer können allerdings nur Elektronen in einem bestimmten, kleinen Energiebereich gleichzeitig detektieren. Um jedoch ein komplettes Photoelektronenspektrum zu erhalten muss der gesamte Energiebereich detektiert werden. Ein Vorteil dieser Methoden ist die hohe Energieauflösung. Die Voraussetzungen einer hohen Elektronenzählrate oder einer langen Messzeit sind normalerweise bei der Spektroskopie von Festkörperoberflächen erfüllt.

Bei einem Gasphasenclusterexperiment ist die Voraussetzung der großen Elektronenzählrate bzw. einer langen Messzeit nicht immer erfüllt. Ein elektrisch geladener massenselektierter Clusterionenstrahl hat eine Teilchendichte von 10^4 bis 10^6 Teilchen pro cm^3 , in etwa vergleichbar mit der Teilchendichte im Ultrahochvakuum bei 10^{-10} mbar. Dies sind sechs Größeneinheiten weniger, als bei einem neutralen molekularen Strahl (10^{12} bis 10^{13} Teilchen pro cm^3) [68].

Die geringe Teilchendichte des Clusterionenstrahls ist der Grund, weshalb bis heute nur wenige Veröffentlichungen von UPS- bzw. XPS-Spektren an massenselektierten Cluster-

⁵Photoelektronenspektroskopie - PES

⁶X-Ray photoelectron spectrometer - XPS

⁷ultraviolet photoelectron spectrometer - UPS

ionen veröffentlicht sind und diese Methoden an Clustern nicht einsetzbar waren.

Um die geringe Teilchendichte des Clusterionenstrahls in der Photoelektronenspektroskopie zu kompensieren ist eine höhere Photonenintensität notwendig, welche z.B. ein Laser⁸ liefert. Ein Nachteil von kommerziell erhältlichen Lasern ist die niedrige Photonenenergie, weswegen bei der PES mit Lasern nur die höchsten besetzten Zustände untersucht werden können. Das ist auch der Grund für die größere Anzahl von Publikationen an anionischen Clustern gegenüber den Publikationen an kationischen Clustern. Die notwendige Photonenenergie um ein Elektron aus einem positiv geladenen Cluster herauszulösen, ist höher, als sie ein kommerzieller Laser liefern kann.

Die benötigte Photonenenergie wird durch die Elektronenaffinität⁹ (EA) bzw. das Ionisationspotential¹⁰ (IP) des Clusters bestimmt. Die EA von negativ geladenen Clustern ist geringer als das IP von neutralen oder positiv geladenen Clustern. Die EA von Metallclusteranionen liegt im Bereich von 1 eV bis 3 eV, wogegen sich das IP von neutralen Clustern zwischen 5 eV bis 8 eV befindet und das IP von Clusterkationen noch höher liegt. Für sehr große Cluster ($\gg 100$ Atome) konvergiert die Elektronenaffinität des anionischen und das Ionisationspotential des neutralen Clusters hin zur Austrittsarbeit des entsprechenden Festkörpers [57].

Um ein vollständiges Bild der elektronischen Struktur von Clustern in der Gasphase zu erhalten benötigt man XPS/UPS-Spektren mit unterschiedlichen Photonenenergien. Mit diesen Spektren erhält man z.B. Informationen über adsorbatinduzierte Valenzbandorbitale (UPS) oder man kann die XPS-Spektren direkt mit Oberflächenspektren vergleichen. Aufgrund der geringen Photonendichte des Synchrotronstrahls und der direkten Skalierung des Photoelektronensignals mit der Atomanzahl des Clusters waren XPS/UPS-Spektren an Gasphasenclustern bisher nur schwer zu messen.

In den folgenden Unterpunkten werden nun zwei Modelle zur Interpretation der Photoelektronenspektren an Gasphasenclustern diskutiert, aus denen man Informationen über die elektronische Struktur der Cluster erhält.

⁸light amplification by stimulated emission of radiation - Laser

⁹Die Elektronenaffinität ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand eines neutralen Atoms oder Moleküls und dem Grundzustand des entsprechend negativ geladenen Ions.

¹⁰Das Ionisationspotential entspricht der geringsten notwendigen Energie, die man aufbringen muss, um einem Atom oder Molekül ein Elektron zu entziehen.

2.5.1 Einteilchenbild

Das einfachste Modell für den Photoeffekt ist das Einteilchenbild. Es nimmt an, dass ein eingestrahktes Photon nur mit einem einzelnen Elektron wechselwirkt und seine gesamte Energie auf dieses überträgt. Ist die Energie $h\nu$ des Photons größer als die Bindungsenergie E_{bind} des Elektrons wird dieses emittiert. Weiterhin wird angenommen, dass das Elektron nicht mit seinen Nachbarlektronen wechselwirkt und zwar weder im gebundenen Zustand noch während der Zeit, die es benötigt, das Material zu verlassen. Ebenso gilt für Cluster die Born-Oppenheimer-Näherung [69, 70]. Diese besagt, dass die Bewegung der Elektronen auf einer Zeitskala mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Bewegung der schweren positiven Atomkerne und diese daher vernachlässigt werden kann. Ein Energieübertrag zwischen dem System der Elektronen und dem System der Atomkerne ist somit ausgeschlossen. Die kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons ergibt sich damit folgendermaßen:

$$E_{kin} = h\nu - E_{bind} \quad (2.5)$$

Das Photoelektronenspektrum ist eine Mittelung über viele Ionisationsprozesse; aus ihm kann man die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen ablesen. Elektronen aus verschiedenen gebundenen Energieniveaus und somit unterschiedlichen kinetischen Energien treten im Spektrum als Peaks hervor. Die relative Peakhöhe weist hierbei auf die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Emissionsprozesse hin. Diese hängt von der Anzahl der besetzten Zustände, der Symmetrie der Orbitale und der Photonenenergie ab [71]. In Abbildung (2.9) ist diese Korrelation schematisch zu sehen.

Mit diesem Wissen kann man aus einem PES-Spektrum die besetzte elektronische Struktur bis zur maximalen Bindungsenergie ablesen. Die maximale Bindungsenergie ist die Differenz zwischen der Photonenenergie und der Elektronenaffinität. Bei dem Versuch, die Linienverbreiterung zu erklären, die in Abbildung (2.9) ebenfalls zu erkennen ist, versagt das Einteilchenbild.

Das Einteilchenbild kann sowohl für neutrale als auch für negativ geladene Teilchen benutzt werden. Abbildung (2.9) zeigt eine spezielle Eigenheit der PES an Anionen. Wenn bei einem neutralen Teilchen der höchste besetzte Zustand (HOMO)¹¹ komplett gefüllt ist (elektronischer Schalenabschluss), muss das zusätzliche Elektron des Anions den unters-

¹¹highest occupied molecular orbital - HOMO

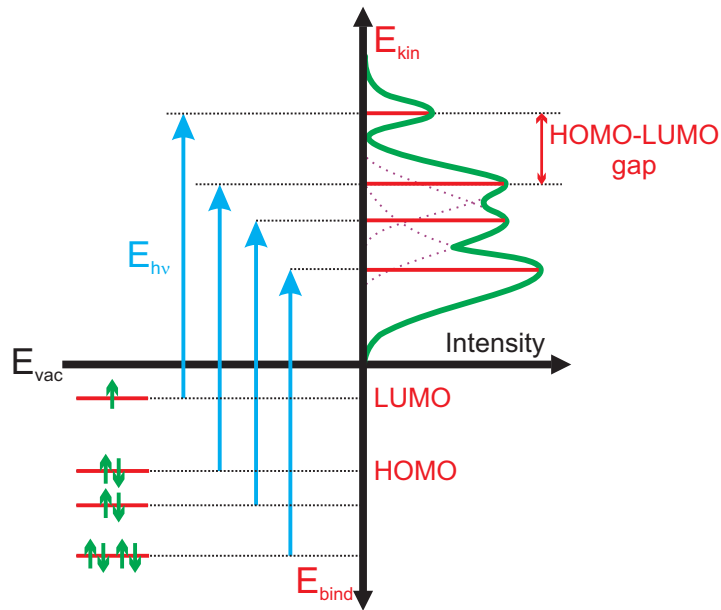


Abbildung 2.9: Skizze der Photoelektronenemission im Einteilchenbild eines anionischen Systems. Auf der linken Seite sind die Orbitale des Teilchens unterhalb der Vakuumenergie E_{vac} dargestellt. Das zusätzliche Elektron des Anions besetzt das LUMO des neutralen Teilchens. Ein Photon mit der Energie $h\nu$ hebt ein Elektron von seinem gebundenen Energieniveau über E_{vac} . Je schwächer ein Elektron gebunden ist, desto größer ist seine kinetische Energie gemäß $E_{kin} = h\nu - E_{bind}$. Das HOMO-LUMO Gap ist ein Maß für die Stabilität des Clusters. [72]

ten unbesetzten Zustand (LUMO)¹² besetzen¹³. Aus diesem Grund hat ein Elektron aus einem negativ geladenen Cluster, der einen Schalenabschluss als neutraler Cluster aufweist, eine hohe kinetische Energie. Die Energiedifferenz zwischen diesem Elektron aus dem LUMO und dem nächsten Elektron mit geringerer kinetischer Energie aus dem HOMO bezeichnet man als HOMO-LUMO-Gap. Diese Energiedifferenz entspricht in einem Festkörper der Bandlücke eines Halbleiters oder Isolators. Die Größe dieser Energielücke erlaubt Rückschlüsse auf die Stabilität und chemische Reaktivität eines Clusters [33,73,74].

¹²lowest unoccupied molecular orbital - LUMO

¹³Die Notation HOMO und LUMO ist in diesem Fall die des neutralen Clusters.

2.5.2 Quantenmechanisches Zustandsbild

Das oben beschriebene sehr einfache Einteilchenbild erklärt folgende auftretende Effekte nicht:

- *Relaxation*

Durch das Detachment des Elektrons ändert sich der Ladungszustand des Clusters und mit ihm die Bindungsenergien der im Cluster verbliebenen Elektronen. Die dabei freiwerdende Bindungs- und Relaxationsenergie wird auf das Photoelektron übertragen. Es hat somit mehr Energie und der Peak im Spektrum verschiebt sich zu höherer kinetischer Energie.

- *Multiplettaufspaltung*

Durch verschiedene Spin-Bahn-Kopplungen der nach dem Photodetachment übriggebliebenen Elektronen im Cluster können Endzustände mit unterschiedlichen Gesamtenergien eingenommen werden. Dies spiegelt sich in unterschiedlichen kinetischen Energien des Photoelektrons wieder und führt dazu, dass Photoelektronen aus einem Orbital leicht unterschiedliche kinetische Energien im Photoelektronenspektrum zeigen („Multiplett-Splitting“).

- *Shake-up/-off Prozess*

Das Photoelektron kann beim Austreten aus dem Cluster einen Teil seiner kinetischen Energie auf ein anderes Elektron übertragen. Abhängig von der Energiemenge kann das zusätzliche Elektron in einen unbesetzten Zustand angeregt werden („Shake-up“) oder den Cluster sogar verlassen („Shake-off“). Der Peak des eigentlichen Photoelektrons liegt im Photoelektronenspektrum dadurch bei geringerer kinetischer Energie. Durch Shake-off-Prozesse treten zudem zusätzliche Satellitenpeaks im Spektrum auf.

- *Konfigurationsmischung*

Wird ein Elektron aus einem Orbital hoher Bindungsenergie herausgelöst, kann die daraus resultierende Störung zu einer Neuformierung der Orbitale führen. Dies führt dazu, dass die Orbitale des Ausgangszustandes zu den Orbitalen des Endzustandes deutlich verschieden sind. In diesem Fall kann der Endzustand nicht mehr als Ausgangszustand mit einem fehlenden Elektron beschrieben werden. Das Einteilchenbild kann somit nicht auf Elektronen mit relativ hoher Bindungsenergie angewendet werden [75].

Mit dem quantenmechanischen Zustandsbild lassen sich die oben genannten Beobachtungen erklären. Hierbei berücksichtigt dieses Vielteilchenmodell alle Elektronenzustände eines Clusters, indem den Zuständen mit ihren jeweiligen Gesamtenergien Wellenfunktionen zugeordnet werden. Weiterhin gilt die oben genannte Born-Oppenheimer-Näherung als Vereinfachung des Vielteilchensystems. Es wird immer noch von einer Geometrierhaltung des Clusters während der Photoemission ausgegangen.

Das genauere quantenmechanische Modell beschreibt den Photoemissionsprozess als einen Übergang von einem elektronischen Ausgangszustand X^{N+1} eines Clusterions mit Elektronenanzahl $N + 1$ und bestimmter Energie, Spin und Bahndrehimpuls durch Herauslösen eines Photoelektrons in einen elektronischen Endzustand X^N . In der Photoelektronenspektroskopie ist der Ausgangszustand meistens ein Anion (X^-) und je nach Übergangswahrscheinlichkeit liegt als Endzustand der elektronische Grundzustand (X) oder ein elektronisch angeregter Zustand (A) des entsprechenden neutralen Clusters vor.

In Abbildung (2.10) sind die Potentialkurven dieser drei Zustände (X^- , X , A) als anharmonische Oszillatoren dargestellt. Die Gesamtzustandsenergie des Systems ist in der Abbildung gegen die generalisierte Reaktionskoordinate (z.B. Bindungslänge bei einem Dimer) aufgetragen. Zusätzlich sind in den Potentialkurven die entsprechenden Wellenfunktionen Ψ der Vibrationszustände ($n = 0, 1, 2, \dots$) eingezeichnet. Rechts daneben ist im unteren Spektrum der Übergang vom Grundzustand des Anions X^- in den Grundzustand des neutralen Clusters X dargestellt. Im Spektrum darüber wird der Übergang vom Grundzustand des Anions X^- in den angeregten Zustand des neutralen Clusters A gezeigt. Nimmt man beide Spektren zusammen, zeigt ein Photoelektronenspektrum eines Anions ein Spektrum der elektronischen Zustände des zugehörigen neutralen Clusters.

Um den ganzen Vorgang richtig zu interpretieren müssen noch die Dipolauswahlregeln beachtet werden. Der Drehimpuls und die Parität des Photoelektrons sind nicht festgelegt und somit sind Übergänge in alle elektronischen Zustände des neutralen Clusters erlaubt [71]. Nur die Auswahlregeln für den Spin müssen beachtet werden. Das austretende Photoelektron hat einen Spin von $\pm \frac{1}{2}$, weswegen der Gesamtspin des Ausgangszustandes und des Endzustandes nur um diesen Wert verschieden sein können [74].

Mit dem quantenmechanischen Modell kann man auch die Linienverbreiterung und die Feinstruktur erklären [77–79], wenn man den elektronischen Grundzustand des Anions X^- als Ausgangszustand annimmt. Weiter nimmt man an, das Anion befindet sich im

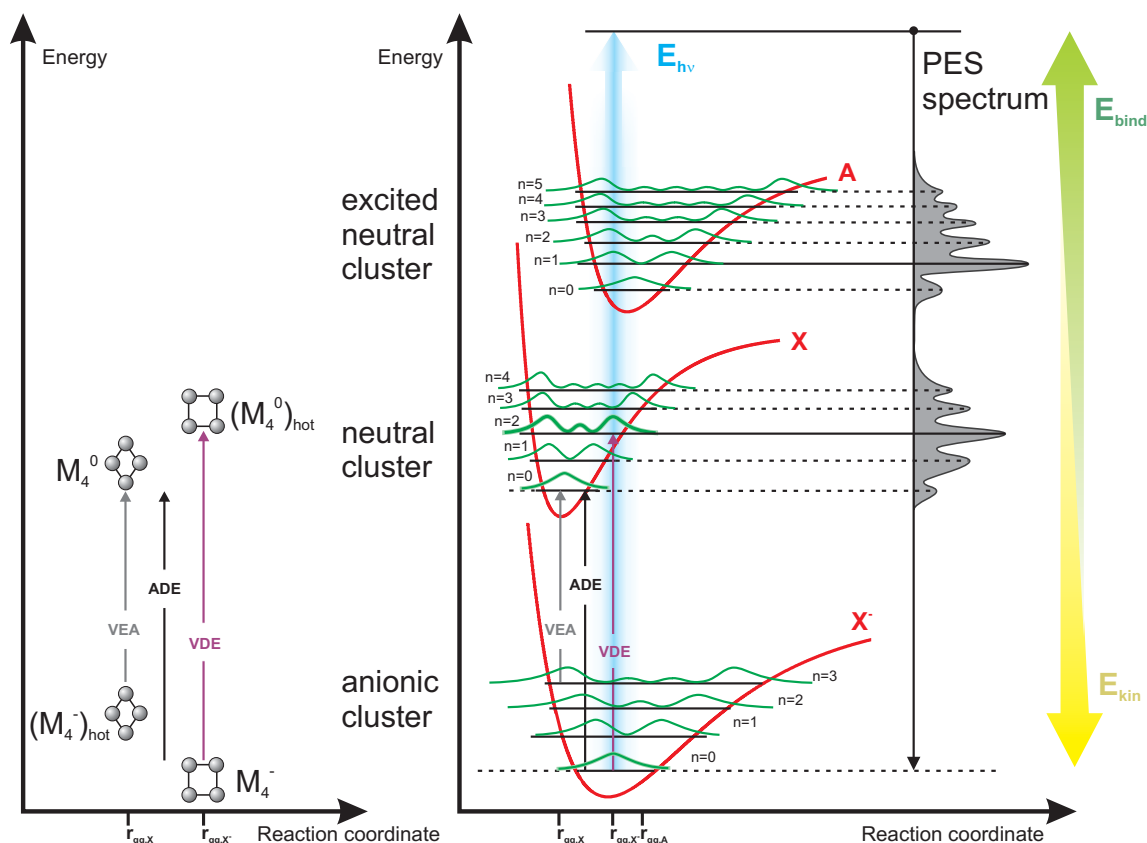


Abbildung 2.10: Auf der linken Seite ist der Photodetachment-Prozess für einen un spezifizierten Cluster M_4^- skizziert. Auf der rechten Seite ist das Schema des Photoemissionsprozesses im quantenmechanischen Modell zu sehen. Aufgetragen sind die Potentialkurven mit den Vibrationszuständen ($n = 0, 1, 2, \dots$) und den entsprechenden Wellenfunktionen für den Grundzustand des Anions X^- , den Grundzustand X und den ersten angeregten Zustand A des neutralen Clusters. [76]

Vibrations-Grundzustand $n = 0$ („kalter“ Cluster). Da die möglichen Endzustände X, A, \dots ebenfalls vibronische Zustände besitzen sind nicht nur Übergänge in die Vibrations-Grundzustände, sondern auch in die angeregten Vibrationszustände $n = 1, 2, \dots$ möglich (Abb. (2.10)). Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Übergang, die sich in der Intensität der entsprechenden Peaks widerspiegelt, lässt sich mit Hilfe des Franck-Condon-Übergangsintegrals bestimmen [80].

Weiterhin sind in Abbildung (2.10) folgende Energien dargestellt:

- Vertikale Elektronenaffinität (VEA)
Die vertikale Elektronenaffinität ist die Energie, die frei wird, wenn ein neutraler Cluster ein Elektron bindet. Meistens resultiert dies in einen vibronisch angeregten, negativ geladenen Cluster.
- Adiabatische Detachmentenergie (ADE)
Energiedifferenz zwischen den Vibrations-Grundzuständen des Ausgangs- und Endzustandes.
- Vertikale Detachmentenergie (VDE)
Energiedifferenz zwischen dem Vibrations-Grundzustand des Clusteranions und dem Zustand des neutralen Clusters, der die größte Überlappung mit dem Ausgangszustand aufweist (maximal mögliche Erhaltung der Geometrie).

2.5.3 Relaxationsmechanismen im Cluster

Im Labor konnte nur ein Testlaser verwendet werden, um die neu entwickelte Spektroskopiemethode mit dem VMI-Spektrometer auf ihre Funktionstauglichkeit zu überprüfen. Die Photonenenergie dieses Lasers reichte gerade dazu aus die im Interaktionspunkt abgebremsten Cluster zu erhitzen. Die dadurch entstandenen thermischen Elektronen konnten detektiert und somit die prinzipielle Funktion der Apparatur nachgewiesen werden. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel die möglichen Relaxationskanäle, die ein angeregter Cluster besitzt, beschrieben.

Nach der optischen Anregung eines isolierten Clusters durch ein einzelnes Photon kann dieser über verschiedene Prozesse relaxieren. Diese Prozesse folgen unterschiedlichen Relaxationskanälen (Emission eines Atoms, Moleküls, Elektrons, Photons) abhängig von der Größe des Clusters, seiner inneren Energie und den Energiebarrieren der Relaxationskanäle. In Abbildung (2.11) sind die am häufigsten auftretenden Prozesse dargestellt.

Die Relaxationsprozesse lassen sich in direkte (fs - Zeitskala) und indirekte (ns/ms - Zeitskala) Prozesse unterteilen. Bei indirekten Prozessen, in Abbildung (2.11) gelb dargestellt, thermalisiert die Photonenenergie zwischen den Elektronen- oder Vibrationszuständen des Clusters bevor ein Abkühlen durch Abstrahlen stattfindet.

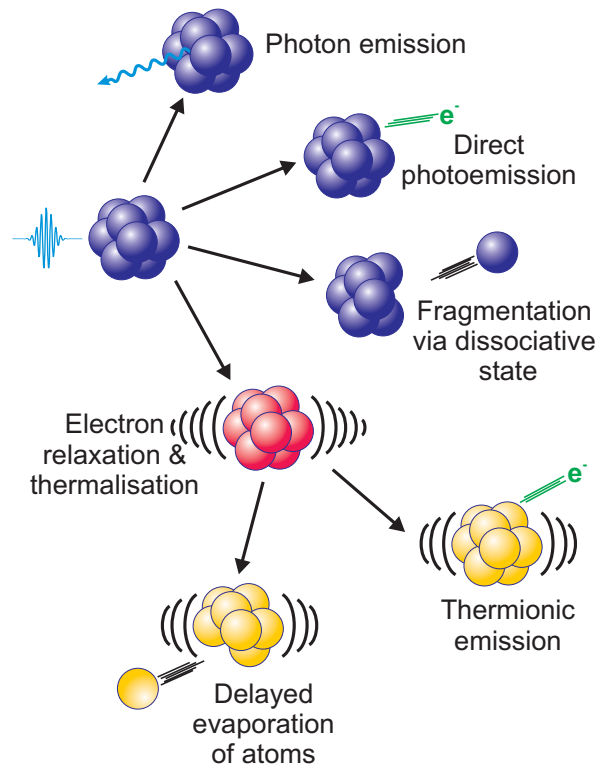


Abbildung 2.11: Veranschaulichung möglicher Relaxationsmechanismen im angeregten Cluster. [von oben] Die ersten drei Prozesse (blaue Cluster) erfolgen direkt, während die unteren beiden Prozesse (gelbe Cluster) über einen Zwischenzustand (roter Cluster) relaxieren. [76,81,82]

Direkte Relaxationskanäle

Direkte Relaxationskanäle, in Abbildung (2.11) blau dargestellt, sind:

- *Photon-Emission:*
Die Energieabgabe des Clusters erfolgt durch Abstrahlen eines Photons. Hierbei unterscheidet man zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz.
- *Photoelektronen-Emission:*
Der Cluster wird analog zum photoelektrischen Effekt im Atom oder Festkörper durch Emission eines Photoelektrons ionisiert.
- *Fragmentation bzw. Desorption über dissoziative Zustände:*
Der Fragmentationsprozess setzt sich aus drei Teilschritten zusammen. Die Fragmentation erfolgt im ersten Schritt durch Anregung des Elektrons in einen bindenden

oder anti-bindenden Zustand, ähnlich zu DIET¹⁴ an Festkörperoberflächen [83, 84]. Durch die Anregung bildet sich im zweiten Schritt eine neue Gleichgewichtsgeometrie des Clusters aus. Der Zugewinn an kinetischer Energie kann hierbei so groß werden, dass sich Partikel vom Cluster abtrennen. Im dritten Schritt relaxiert das Elektron zurück in den Grundzustand.

Indirekte (verzögerte) Relaxationskanäle

In Clustern kann, ähnlich wie in Festkörpern, eine Gleichverteilung der Energie des angeregten Zustandes durch Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung erfolgen. Die daraus resultierenden indirekten Relaxationskanäle sind in Abbildung (2.11) gelb dargestellt.

- *Innere Konversion*

Im Cluster besteht, im Gegensatz zum Festkörper oder Atom, die Möglichkeit einer schnellen Geometrie-Änderung als Reaktion auf eine äußere Anregung [85, 86]. Während einer solchen geometrischen Transformation kann es zu Überschneidungen von unterschiedlichen Energie-Niveaus der verschiedenen Zustände bzw. Geometrien des Clusters kommen. Solche Schnittpunkte werden „Conical Intersections“ genannt. Über sie kann eine Relaxation in Form schneller, strahlungsloser Übergänge auf einer Zeitskala von Piko- bis Femtosekunden erfolgen.

- *Thermische Emission*

Das Merkmal einer thermischen Emission, auch Glühemission genannt, ist die Anregung des Clusters in ein höheres Niveau mit nachfolgender schneller Relaxation in die Freiheitsgrade des gesamten Clusters. Die darauf folgende Veränderung des Clusters wird durch die statistisch verteilte thermische Energie des Clusters verursacht.

Aufgrund einer optischen Anregung thermalisiert ein Cluster durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Dies führt innerhalb von 10 – 100 Femtosekunden nach der optischen Anregung durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu einer hohen elektronischen Temperatur des Clusters. Eine Emission von sehr heißen Elektronen wird wegen des konkurrierenden Thermalisierungsprozesses verhindert [87, 88].

Der verzögerte Emissionsprozess von thermischen Elektronen oder auch Photonen

¹⁴desorption induced by electronic transitions - DIET

(Schwarzkörperstrahlung) geschieht meist auf einer Zeitskala von einigen 10 Nanosekunden bis zu Millisekunden nach der Anregung [89].

Die thermische Emission von Elektronen findet man an Elementen bei denen die atomare Bindung stärker ist als die Austrittsarbeit des Elektrons [90]. Aus diesem Grund sind die meisten Studien über die verzögerte thermische Emission von Elektronen an Übergangsmetallclustern durchgeführt worden [89,91–94], da hier andere indirekten Prozesse vernachlässigt werden können. Das Verhältnis von Bindungsenergie pro Atom zu Austrittsarbeit ist in Abbildung (2.12) für einige Elemente dargestellt.

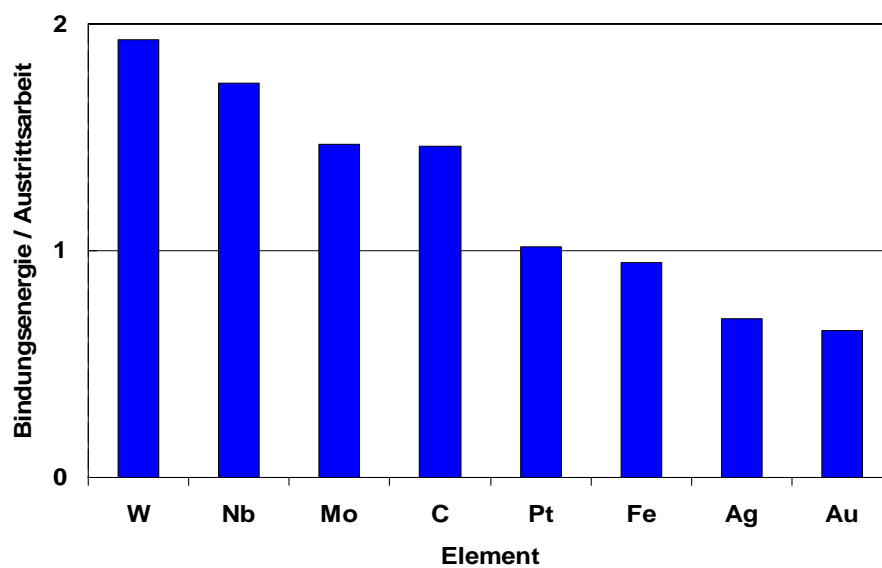


Abbildung 2.12: Verhältnis von Bindungsenergie zu Austrittsarbeit für einige Elemente. Elemente mit einem Verhältnis > 1 neigen zu Glühemission. Aus [95] mit Daten von [96].

Eine Abschätzung der Kühlrate der Glühemission wird im Folgenden dargelegt:

Die innere Temperatur T_i eines Clusters wird dem Dulong-Petit'schen Gesetz [97] folgend beschrieben als $T_i = T_0 + \frac{h\nu}{(3N-7)k_B}$. Wobei T_0 die Ausgangstemperatur des Clusters ist und der Cluster für typische kleine Atomanzahlen N , $3N - 7$ Freiheitsgrade besitzt. Für die Emissionstemperatur bei einem Cluster muss man außerdem die langreichweitige Wechselwirkung des emittierten Elektrons und des Clusters in Betracht ziehen. Somit ergibt sich für die Emissionstemperatur T_e des Clusters

nach [98]:

$$T_e \approx T_i - \frac{E_b}{2C_v} \approx T_0 + \frac{h\nu - \frac{E_b}{2}}{(3N - 7)k_B} \quad (2.6)$$

Die Emissionstemperatur beinhaltet die „finite-heat-bath“ Korrektur (nach Klots [99–101]) mit der effektiven Bindungsenergie E_b und der als konstant betrachteten Wärmekapazität C_v . Die kinetische Energiedissipation $p(\varepsilon)$ der thermischen Emission kann mit der Emissionstemperatur T_e für neutrale und kationische Cluster abgeschätzt werden zu:

$$p(\varepsilon) \approx e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T_e}} \quad (2.7)$$

Die Kühlrate der Glühemission $j(T_e)$ wird nun mit Hilfe der Richard Dushman Gleichung und der Elektronenmasse m_e berechnet:

$$j(T_e) = \frac{em_e}{2\pi^2\hbar^3} (k_B T_e)^2 e^{\frac{-E_B}{k_B T_e}} \quad (2.8)$$

Vernachlässigt man weiterhin die kinetische Energie der Elektronen kann der Strom, um den der Cluster abkühlt, abgeschätzt werden. Für Cluster mit $n > 10$ ist der Emissionsstrom in guter Näherung gegeben durch [95]:

$$I_e(T_e) = A(n)j(T_e) \quad (2.9)$$

mit der Clusteroberfläche $A(n)$, die durch $4\pi R(n)^2$ abgeschätzt werden kann.

- *Verzögertes Abdampfen (indirekte/thermische Desorption)*

Der Prozess des verzögerten Abdampfens ist ebenfalls ein statistischer Prozess [102]. Im thermischen Gleichgewicht des Clusters treten statistische Schwankungen der Energie der einzelnen Freiheitsgrade auf. Somit ist in einem vibronischen Freiheitsgrad eine Ansammlung von hinreichender Energie möglich, die zum Aufbrechen dieser Bindung führt. Daraus resultiert eine Fragmentierung des Clusters durch abspalten eines Atoms oder Fragments. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorgangs hängt von der Höhe der Anregungsenergie, der Stärke der aufzubrechenden Bindung, sowie von der Anzahl der beteiligten Freiheitsgrade ab. Eine theoretische Beschreibung des vollständigen Prozesses kann mit Hilfe der RKK-Theorie aufgestellt werden [103, 104].

3 Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird der aktuelle Forschungsstand der in dieser Dissertation behandelten Forschungsgebiete beschrieben. Es gliedert sich in zwei Abschnitte:

- Im ersten Abschnitt (3.1) wird ein Überblick über den Forschungsstand an Cluster-Assembled Materialien gegeben.

Untersuchungen an großen deponierten Metallclustern, die neue Clustermaterialien formen könnten, sind bisher, aufgrund der geringen Intensität der Clusterquellen und der eingeschränkten Verfügbarkeit von geeigneten Oberflächenuntersuchungsinstrumenten, selten.

Aus diesem Grund unterteilt sich der erste Abschnitt in zwei Bereiche: Der erste Bereich behandelt Veröffentlichungen an massenselektierten Clustern, der zweite Bereich geht auf Berichte über Schichtsysteme und Cluster-Assembled Materialien von Clustern ein.

- Im zweiten Abschnitt (3.3) wird der Forschungsstand der Photoelektronenspektroskopie an Clustern vorgestellt.

Dieser Abschnitt berichtet über Veröffentlichungen von XPS-Spektren an deponierten, massenselektierten Clustern mit Synchrotronstrahlung, um dann auf die Entwicklung der PES an massenselektierten Gasphasenclustern hin zu höheren Photonenenergien einzugehen. Schließlich wird ein Überblick über den aktuellen Forschungsstand der Photoelektronenspektroskopie mit dem VMI an Clustern gegeben.

Bisher gibt es nur Veröffentlichungen von X-Ray-Absorptionsspektren an massenselektierten Clustern in der Gasphase mit Synchrotronstrahlung, die auch weitergeführt werden. PES-Experimente an freien massenselektierten Clusterionen mit Synchrotronstrahlung waren in der Vergangenheit nicht möglich, da die erzielbaren Photoelektronenintensitäten zu gering waren.

3.1 Forschung an Cluster-Assembled Materialien

Nanostrukturierte Materialien¹ (NSM) sind aus meist kristallinen Bausteinen gebildete Festkörper, die eine charakteristische Größe von einigen Nanometern besitzen. Aufgrund der atomaren Struktur und den speziellen Eigenschaften dieser Nanobausteine besitzen NSM zu herkömmlichen kristallinen oder amorphen Festkörpern aus dem gleichen Material verschiedene Eigenschaften. Unter den vielen unterschiedlichen NSM Klassen [105] bilden aus Clustern aufgebaute Materialien (CAM²) eine eigene Kategorie an nanostrukturierten Materialien [106]. Mögliche Anwendungen reichen von elektronische über katalytische Anwendungen hin zu Festkörpermaterialien. In Abbildung (3.1) sind vorstellbare Anwendungen von CAM mit elektronischen und optischen Eigenschaften dargestellt.

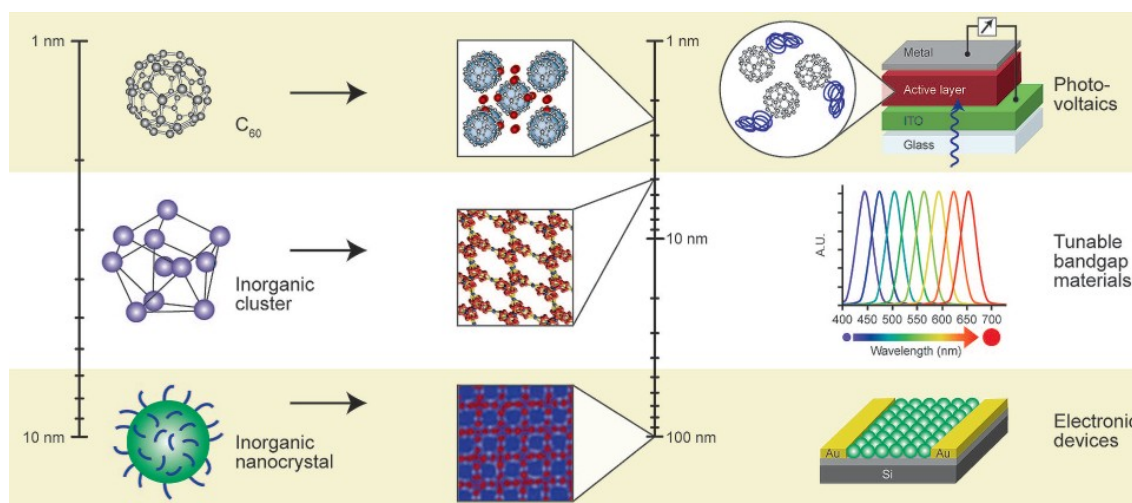


Abbildung 3.1: Mögliche Anwendungen von Clustern als Cluster-Assembled Materialien: Fullerene, atomare Cluster oder größere anorganische Nanokristalle können benutzt werden um Materialien mit maßgefertigten Eigenschaften herzustellen. [107]

Die Forschung an Nanometer großen Clustern entwickelt mit immer größeren Schritten Ansätze zur Erforschung von Materialien, die aus Clustern aufgebaut sind. Diese bilden eine Verbindung hin zur klassischen Forschung an Mikrometer großen Teilchen (von Nano in Richtung Mikro). Im Gegensatz zum „Top-down-Ansatz“ der meisten Forschungsguppen, Materialien immer kleiner zu fertigen (Mikrometergrößenbereich), ist der umgekehrte „Bottom-Up-Ansatz“, Materialien mit Hilfe von Clustern zu formen (Nanometergrößen-

¹nanostructured materials - NSM

²cluster-assembled material - CAM

bereich), noch weitestgehend unerforscht [8, 107–110]. Die Eigenschaften dieser in der Natur nicht vorhandenen neuen Nanomaterialien können durch die Auswahl der Größe und Eigenschaften der Clusterbausteine gesteuert werden. Stabile Cluster können entsprechend ihrer Eigenschaften ausgewählt werden und behalten, wenn sie nach dem Einbau in ein Material intakt bleiben, ihre Eigenschaften [110].

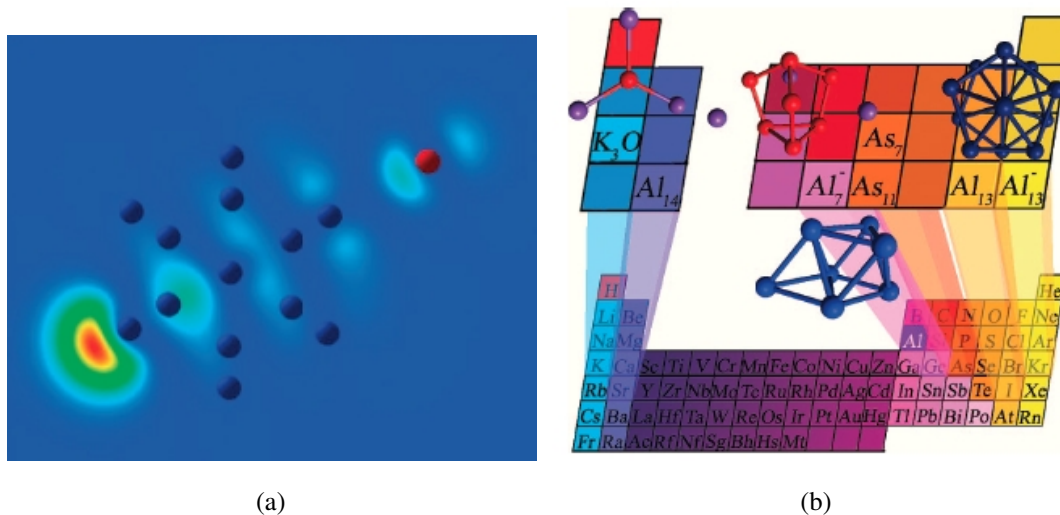


Abbildung 3.2: a) Ladungsträgerdichte des HOMO von Al_{13}I^- , die meiste Ladung ist um das Al_{13} lokalisiert; b) Beispiel wie ein dreidimensionales Periodensystem der Cluster-elemente aussehen könnte. [109]

Viele Cluster zeigen ähnliche Eigenschaften wie herkömmliche Elemente des Periodensystems. A. W. Castleman und S. Khanna betrachten deshalb solche stabilen Cluster als „Superatome“, die das Periodensystem der Elemente um eine Dimension erweitern. In Abbildung (3.2(b)) haben sie dies exemplarisch für Al-Cluster dargestellt [109].

Um die Forschung an Cluster-Assembled Materialien zu optimieren schlagen sie folgende Vorgehensweise vor [109]:

1. Identifizierung potentieller Bausteine für CAM durch Experimente an massenselektierten Clustern in der Gasphase.
2. Theoretische Berechnungen der Stabilität und elektronischen Struktur der identifizierten Cluster. Durch Kombination von Experiment und Theorie, Identifizierung von potentiellen Bausteinen und der Herangehensweise zur Herstellung der neuen Materialien. [111]

3. Synthese der Clusterbausteine und anschließend der Materialien oder Herstellung der Materialien durch direkte Deposition der Cluster.

Was unterscheidet ein CAM von einem herkömmlichen kristallinen oder amorphen Festkörper? Diese Frage haben sich P. Jena, S. Khanna und B. Rao 1996 gestellt und versucht, sie durch eine Gegenüberstellung der Eigenschaften in einer Tabelle (3.1) zu beantworten [112]. Der Hauptunterschied der Materialien liegt in der Tatsache, dass CAM gegenüber einem normalen Festkörper zwei charakteristische Längenskalen aufweisen: Die Bindungslänge zwischen den Atomen im Cluster und die Bindungslänge zwischen den Clustern im CAM. Somit ist es auch möglich, dass ein CAM durch zwei verschiedene Bindungsarten dominiert werden kann: Bindungen der Atome im Cluster und der Bindung der Cluster.

Atom-Assembled	Cluster-Assembled
Eine charakteristische Längenskala: Gitterkonstante	Zwei charakteristische Längenskalen: Clusterabstände und Atomabstände im Cluster
Definierte Bindungen (van-der Waals, ionisch, kovalent, metallisch)	Bindung der Atome im Cluster können verschieden sein zu Bindungen der Cluster untereinander
Energiebänder durch Überlapp der Atomorbitale	Energiebänder aufgrund des Überlapps der Clusterorbitale (molekulare Orbitale)
Gittervibrationen: akustische und optische Moden	Zwei verschiedene Moden: Vibrationen im und zwischen den Clustern
stabil	meta-stabil

Tabelle 3.1: Unterschiede zwischen den Eigenschaften normaler Festkörper und Cluster-Assembled-Materialien. [112]

3.2 Bisherige Arbeiten über deponierte Cluster und CAM

3.2.1 Veröffentlichungen über massenselektierte Cluster

S. Caroll et al. aus der Gruppe um R. Palmer deponierten massenselektierte Ag_{400}^+ Cluster mit 0,8 eV pro Atom Depositionsenergie auf eine Graphitoberfläche und begleiteten das Experiment mit theoretischen Berechnungen [113]. Sie beobachteten mit dem SEM³ nur eine teilweise Verformung der Cluster bei der Deposition und keine Beschädigung der Graphitoberfläche. Die Cluster diffundierten nach der Deposition auf der Oberfläche und lagerten sich an eine Oberflächenstufe an.

J. Collins et al. untersuchten den Depositionsprozess von massenselektierten Au_{55}^+ und Au_{70}^+ Clustern auf Graphit [114] und benutzten die deponierten Cluster dann zur Immobilisierung von Proteinen auf der Oberfläche.

Die Gruppe um R. Palmer aus Birmingham untersuchte weiterhin das Pinning von Au-, Ni- und Pd-Clustern unterschiedlicher Größe und mit unterschiedlicher Depositionsenergie auf Graphit, begleitet durch theoretische Rechnungen [115–118]. Für das Softlanding von Clustern ist es wichtig, die notwendige Depositionsenergie zu kennen damit der Cluster an der Depositionsstelle haften bleibt. Sie darf nicht zu hoch sein, sonst beschädigt der Cluster bei der Landung die Oberfläche bzw. verliert selbst seine Gasphasenform. Die Gruppe fand heraus, dass die Pinningenergie für Ni- und Pd-Cluster entgegen den theoretischen Berechnungen nicht linear mit der Atomanzahl skaliert, im Gegensatz zu Au-Clustern. Weiterhin nimmt die Gruppe nicht nur eine Abhängigkeit der Pinningenergie zur Atomanzahl, sondern auch zur Clustermasse an.

N.P. Young et al. aus der Palmergruppe schlagen weiterhin massenselektierte Cluster als Massenstandard für die Nanometrologie vor [119]. In ihrer Veröffentlichung haben sie Goldcluster bekannter Größe mit dem STEM⁴ ausgemessen und kamen zum Ergebnis, dass Grids mit Nanopartikeln bekannter Größe ideale Massenstandards sind um Ergebnisse verschiedener Labore vergleichen zu können.

Die Gruppe um K. Sattler berichtet von STM-Aufnahmen von auf einer Ag(111)-Oberfläche deponierten Si_{30} und Si_{39} -Clustern [120]. Sie beobachtete ein Verschmelzen bzw. An-

³scanning electron microscope - SEM

⁴scanning transmission electron microscope - STEM

ordnen der kleinen 0,6 nm großen Cluster zu bis zu 15,4 nm großen Partikeln auf der Oberfläche. Ein Zusammenfügen zu Drähten oder Röhren wurde bevorzugt an Oberflächenstufen beobachtet.

Popescu et al. aus der Gruppe um Manfred Kappes berichteten von TEM Untersuchungen an weich gelandeten massenselektierten Au_n -Clustern ($n = 4, 6, 13, 20$) auf amorphem Kohlenstoff [121]. Die Gruppe beobachtete die Änderung der Größenverteilung der Cluster über einen Zeitraum von 32 Monaten. Sie konnte eine Vergrößerung der Cluster aufgrund von „Ostwald Ripening“ beobachten. Dieser Effekt nimmt mit der Masse der Cluster zu. Die Gruppe vermutet, dass der Depositionsprozess selbst oder die Interaktion zwischen den Clustern und der Oberfläche zu einer Größenvariation der Cluster führt, die notwendig wäre um den beobachteten Wachstumsprozess zu initiieren.

G. Guerorguiev et al. berichteten in einer Theorieveröffentlichung von einem Metall-Silizium-Cluster als möglichen Baustein für ein Cluster-Assembled Material [122]. Ihren Rechnungen zufolge sind MSi_{10} -Cluster (mit $M = V, Ni, Pd, Ag$) und MSi_{12} -Cluster für fast alle Metalle aussichtsreiche Kandidaten für Clusterbausteine.

S. Duffe in der Gruppe von H. Hövel zeigte weich gelandete Ag_{561} Cluster auf einer C_{60} -Matrix auf Au(111) (Abb. 3.3) [123]. Die Cluster wurden bei einer Oberflächentemperatur von 165 Kelvin deponiert und bei 77 Kelvin mit dem STM untersucht. Die Aufnahmen zeigen isolierte Teilchen auf der Oberfläche mit einem Durchmesser von 3,11 nm. STM-Bilder nach dem Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur zeigen wieder isolierte aber kleinere Teilchen, mit zwei herausragenden Größenmaxima bei 1,6 und 2,6 nm. Bei einer anderen Probe, bei der die Cluster bei Raumtemperatur gelandet wurden, liegt das Größenmaximum etwas verschoben bei 1,7 nm. Die Gruppe nimmt an, dass die fehlenden Silberatome der Cluster unter die C_{60} -Monolage bzw. in die Goldoberfläche eingedrungen sind.

In ihrer neuesten Veröffentlichung zur Organisation von weich gelandeten Clustern berichten die Gruppen um M. Broyer, M. Pellarin und J. Lerme von der Anordnung massenseparierter Pt- und In-Cluster auf Graphit [124]. Während Indiumcluster mit einem

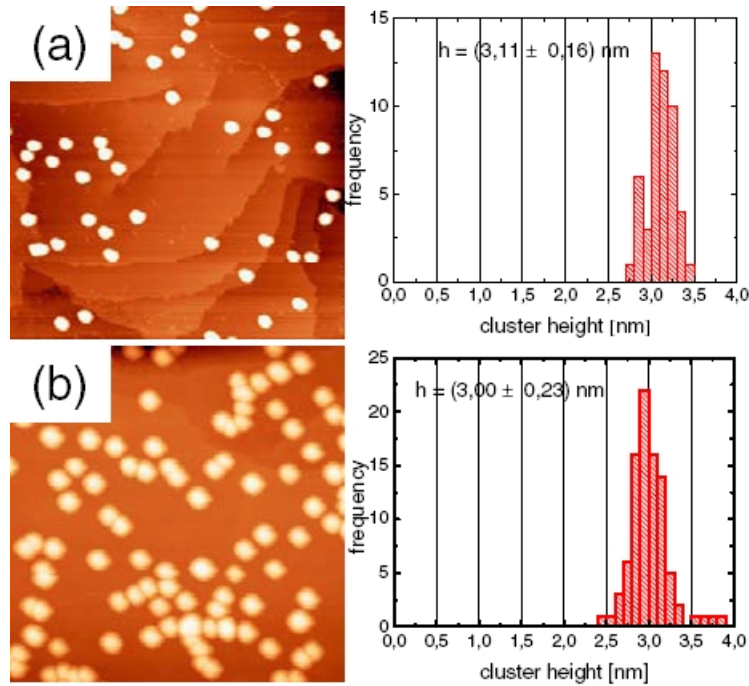


Abbildung 3.3: links: STM-Aufnahmen bei 77 Kelvin von Ag₅₆₁ deponiert auf C₆₀/Au(111) (200x200nm²); rechts: Ausgemessene Clusterhöhe der entsprechenden Probe. a) äußere Region des deponierten Clusterspots; b) innere Region des deponierten Clusterspots. Die Verschiebung der durchschnittlichen Clusterbreite basiert auf verschiedenen STM-Tips. [123]

Durchmesser von 5,79 nm auf einer amorphen-Graphitoberfläche zu größeren Partikeln zusammenwachsen, ordnen sie sich auf HOPG zu fraktalen Inseln an. Platincluster kleinerer Größe (Durchmesser: 2,3 nm) hingegen verschmelzen auf amorphem Graphit nicht zu größeren Teilchen, sondern behalten ihre Größe bei und gehen auch keine Verbindung zueinander ein. Auf HOPG bilden sie hingegen Inseln mit fraktalen Strukturen, wie die TEM-Bilder in Abbildung (3.5) zeigen.

3.2.2 Veröffentlichungen über Schichtsysteme aus Clustern

Die Gruppe um H. Haberland, M. Moseler und Y. Thurner stellte in ihren Publikationen die Magnetronsputterquelle vor und deponierte Metallcluster (hauptsächlich Mo_n⁻-Cluster ($n \approx 1200$)) auf unterschiedliche Substratoberflächen. Durch die hohe Clusterintensität

($\approx 10^{12}$ Cluster/cm²sec), die diese Quelle ermöglicht, konnten sie dünne Filme auf unterschiedliche Substratoberflächen bei Raumtemperatur deponieren.

Gleichzeitig zeigen sie in diesen Publikationen Berechnungen zur Depositionskinetik eines einzelnen Clusters, sowie, wie in Abbildung (3.4) zu sehen, zum Wachstum eines amorphen Clusterfilms, ebenfalls bei Raumtemperatur. Aufgrund der begrenzten Rechenkapazität konnte nur bis 20 ps nach der Deposition gerechnet werden. Dies ist für eine komplette Beschreibung des Depositionsvorganges bis zur Untersuchung der Oberfläche etwa 11 Größenordnungen zu kurz [125–128].

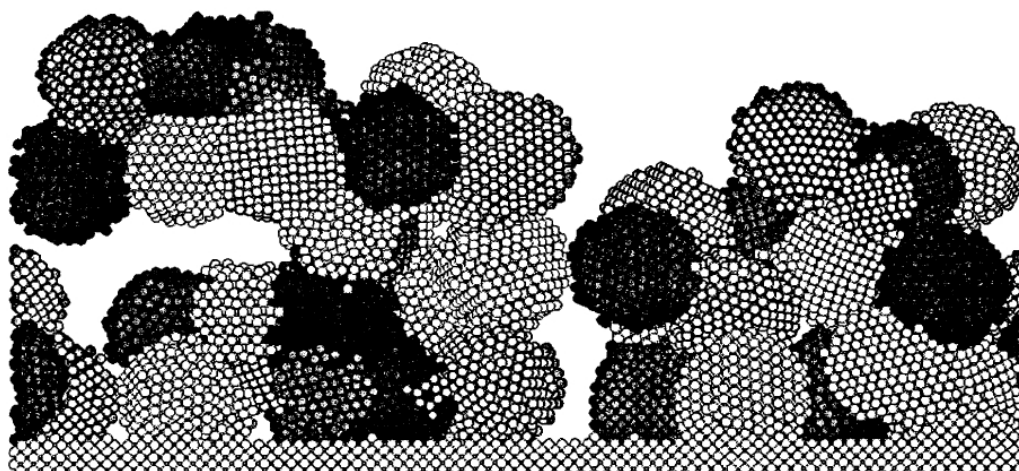


Abbildung 3.4: Berechnetes Cluster-Assembled Material aus Mo₁₀₄₃-Clustern, das mit einer kinetischen Energie von 0,1 eV pro Atom deponiert wurde. [127]

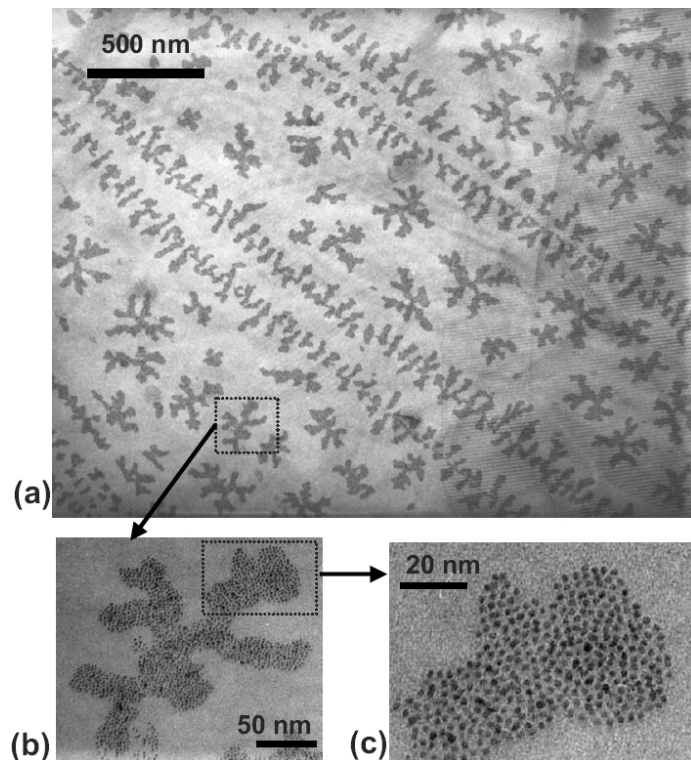
Löffler et al. aus der Gruppe um M. Kappes berichten von auf HOPG weich deponierten C_n⁺-Clustern ($50 \leq n < 60$) die mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht wurden [129]. Sie konnten ein Wachstum des Clusterfilms nach dem Vollmer-Weber Mechanismus beobachten und stellten mit thermischer Desorptionsspektroskopie fest, dass diese Filme aufgrund ihrer kovalenten Bindung untereinander thermisch stabil sind. Weiter konnten sie ein großes HOMO-LUMO Gap für C₅₀-Filme bei 1,8 eV feststellen. In einer späteren Veröffentlichung [130] berichtet die Gruppe, dass die Topografie dieser Filme von der Depositionsenergie der Cluster, der Depositionstemperatur der Oberfläche und der Stufendichte des HOPG abhängt.

In ihren Veröffentlichungen beschreiben die Gruppen um M. Broyer, M. Pellarin, J. Tullian und J. Lerme die Möglichkeit, mit Hilfe der speziellen Eigenschaften von Gasphasenclustern und der Clusterdeposition mit niedriger Energie (LEBCD, heute auch softlanding genannt) die Möglichkeit Cluster-Assembled Materialien herzustellen [131, 132]. In den Arbeiten präsentieren sie Bilder von deponierten Sb_{2300} -Clustern auf HOPG, die fraktale Strukturen ausbilden, ähnlich einer späteren Publikation mit Platinclustern auf HOPG (Abb. 3.5).

Neben verschiedenen Bildern deponierter Clusterfilme aus Bismuth, Antimon, Samarium, Eisen und Kohlenstoff, präsentieren sie auch einen TEM-Querschnitt eines 30 nm dicken, amorphen Antimonfilms auf Silizium bestehend aus Antimonclustern mit einer durchschnittlichen Größe von 1200 Atomen. Die Struktur gleicht den Berechnungen von H. Haberland und M. Moseler (Abb. 3.4) [127].

Abbildung 3.5: TEM-

Aufnahmen mit hoher Bedeckungsrate auf HOPG deponierter massenselektierter Platincluster (mittlerer Durchmesser 2,3nm). a) Übersichtsbild; b) Zoom in die markierte Insel; c) Zoom auf einen Teil der Insel. Zu erkennen sind Partikel die sich nicht berühren. [124]



In einer weiteren Veröffentlichung präsentieren M. Broyer et al. Ergebnisse für kovalent gebundene Cluster, die ihre Gasphaseneigenschaften nach der Deposition erhalten. So wurden diamant-ähnliche Kohlenstofffilme und leuchtende Siliziumfilme hergestellt. Während die Struktur für metallische Cluster viel schwieriger zu stabilisieren war, konnten fcc-Samarium und fcc-Kobalt Strukturen in den Metallfilmen gefunden werden. Diese sind

für die Festkörperstruktur nicht bekannt [133].

In einem späteren Paper [134] wurde über Untersuchungen von deponierten, neutralen Si-Clustern berichtet. Es wurde festgestellt, dass große Clusterfilme ($\approx \text{Si}_{357}$) in XPS- und Auger-Spektren charakteristische Festkörpereigenschaften aufweisen, die auch schon in kleineren Clusterfilmen ($\approx \text{Si}_{87}$) zu finden sind. Während bei noch kleineren Clusterfilmen ($\approx \text{Si}_{29}$) die molekulare Größe starken Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Films hat. Weiter konnte mit Berechnungen anhand der Auger- und XPS-Spektren festgestellt werden, dass die kleinen Cluster untereinander Bindungen eingehen um ihre offenen Bindungen zu sättigen.

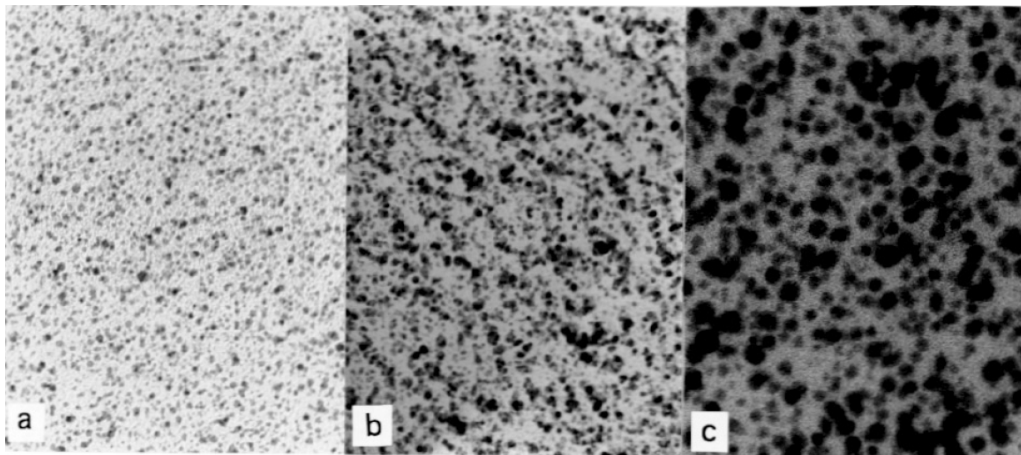


Abbildung 3.6: TEM-Aufnahmen von Au_{250} und In_{1500} Clusterfilmen eingebettet in SiO_x . a) und b) mit 2%- bzw. 11%- Au_{250} Anteil und c) mit 30%- In_{1500} Anteil (nicht massenselektiert). [8]

1997 stellte die Gruppe die gefundenen fraktalen Muster von Sb, Au und Pt-Clusterfilmen mit 10% Bedeckungsrate in Zusammenhang mit Simulationen vor [8]. Sie berichtete in dieser Veröffentlichung von fraktalen Mustern der etwa Au_{230} und Sb_{2300} großen Cluster auf Graphit, ähnlich Abbildung (3.4), die identisch mit berechneten Simulationen sind.

Weiter wurden die optischen Eigenschaften von den etwa Au_{250} und In_{1500} großen Clustern untersucht. Eine TEM-Aufnahme dieser weich auf eine SiO_x -Matrix gelandeten Cluster ist in Abbildung (3.6) zu sehen. In allen Fällen wurden sphärische Teilchen beobachtet, deren Radius mit steigender Bedeckungsrate größer wurde. In einer weiteren Veröffentlichung ging die Gruppe noch einmal speziell auf die optischen Eigenschaften von Au-Clustern ein [135].

3.3 Bisherige Veröffentlichungen von PES-Ergebnissen an Clustern

In der vorliegenden Arbeit wird, neben der Clusterdepositionsmaschine, ein Gasphasen-Clusterexperiment vorgestellt, das die vielfältigen Möglichkeiten der Synchrotronstrahlung für die Untersuchung von massenselektierten Clustern erschließen soll. Im Folgenden wird ein Überblick über den Forschungsstand der Spektroskopie von Clustern gegeben.

Die Größenabhängigkeiten chemischer Eigenschaften von Metallclustern werden seit mehr als zwei Jahrzehnten studiert [136–139]. Aber immer noch ist die experimentelle Datengrundlage für einen Vergleich mit theoretischen Modellen der zugrunde liegenden Mechanismen schlecht. Der Grund für das Fehlen dieser Daten sind experimentelle Rahmenbedingungen, die ein Schließen dieser Datenlücke bisher verhindert haben.

Elektronische Zustände mit Bindungsenergien von mehr als 7,9 eV, dazu gehören z.B. adsorbatinduzierte Zustände reagierter Cluster und der ganze Bereich der Innerschalenspektroskopie, sind mit Lasern nicht erreichbar.

In der Oberflächenforschung sind UPS- und XPS-Spektrometer inzwischen etablierte experimentelle Untersuchungsinstrumente [21]. Die Wechselwirkung der Oberfläche mit gelandeten Clustern verändert deren Struktur und Eigenschaften. Zum Verständnis der Cluster-Substrat-Wechselwirkung sind deshalb ähnliche Daten von Gasphasenclustern nötig.

3.3.1 PES von deponierten Clustern mit Synchrotronstrahlung

Ein Beispiel für Untersuchungen an deponierten massenselektierten Clustern mit weicher X-ray Synchrotronstrahlung liefert die Gruppe um M. Neeb und W. Eberhardt am Berliner Bessy.

Ferretti et al. [140] zeigen XPS- und XANES-Spektren von massenselektierten Cu_n^- -Clustern ($n = 3, 7, 10, 40$), die auf p-dotiertes Silizium deponiert wurden (Abb. 3.7(a)). Die Gruppe stellte fest, dass sowohl das $2p$ Kernionisationspotential als auch die L -Absorptionskante eine höhere Energie aufweisen als der Festkörperwert, mit der Clustergröße aber zu diesem konvergieren. Sie erklären diesen „blue shift“ mit einer reduzierten final-state Abschirmung aufgrund der kleinen Atomanzahl der Cluster und der damit verbundenen fehlenden Metallizität.

Peters et al. [141] berichten in einer späteren Veröffentlichung von Innerschalenionisationsspektroskopie, mit weicher X-ray Synchrotronstrahlung, an deponierten Cu_{19} -Clustern auf p-dotiertem Silizium. Beobachtet wurde auch hier der schon erwähnte „blue shift“ der $2p$ -Bindungsenergie und der L_3 -Absorptionskante von $\approx 0,5$ eV gegenüber dem Festkörperwert (Abb. 3.7(b)). Während bei den Augerübergängen ein „red shift“ von ≈ 2 eV beobachtet wurde, der auf eine höhere Coulombwechselwirkung als im Festkörper hinweist.

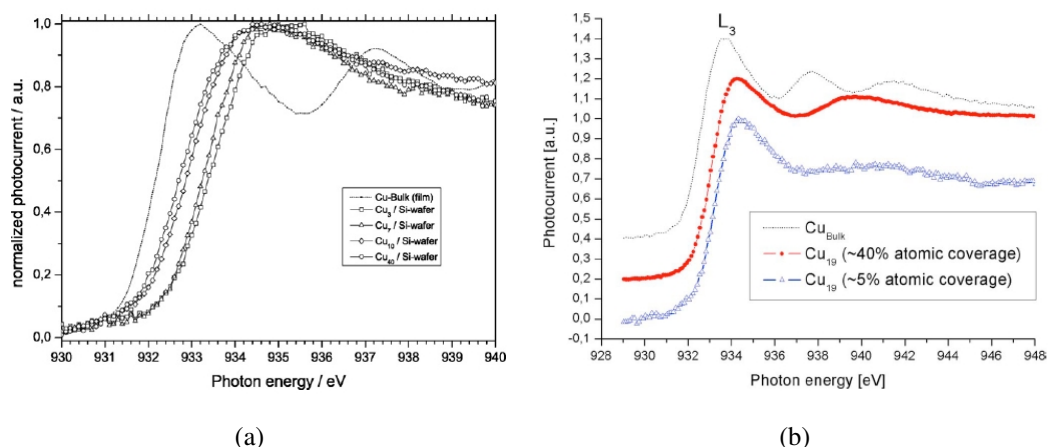


Abbildung 3.7: a) XANES Spektren von auf p-dotiertem Silizium deponierten Cu_n -Clustern ($n = 3, 7, 10, 40$) [140]; b) X-ray Absorptionsspektren von auf p-dotiertem Silizium deponierten Cu_{19} -Clustern unterschiedlicher Bedeckung. [141]

Die Gruppen um A. Achleitner und W. Wurth berichten von X-Ray Absorptionsspektren (XAS) von weich deponierten massenselektierten Übergangsmetallclustern mit Synchrotronstrahlung (BESSY). In ihrer ersten Veröffentlichung [142] berichten sie von auf eine Ru(001)-Oberfläche deponierten Cr_n -Clustern ($n = 1 - 25$). Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie wurde beobachtet, dass die Cr-Cluster bei Zugabe von Sauerstoff zu Cr_2O_3 oxidieren.

In einer weiteren Veröffentlichung [143] berichteten sie von Beobachtungen des Diffusionsverhaltens und der Agglomeration von massenselektierten Fe-Clustern, welche zuvor weich auf eine Ru(001)-Oberfläche, die mit einer Argon-Matrix bedeckt war, deponiert wurden.

3.3.2 Photoelektronenspektroskopie an Clustern in der Gasphase

Erste Gasphasenexperimente mit einer Photonenenergie von 7,9 eV wurden an Kohlenstoffclustern von der Gruppe um R. Smalley mit einem F_2 -Laser veröffentlicht [144, 145]. Prinzipiell kann mit hoch entwickelten Frequenz-Vervielfachungsmethoden gepulste Strahlung mit Photonenenergien über 20 eV erzeugt werden. Allerdings ist die Anwendung solcher Strahlung zur Photoelektronenspektroskopie an Clustern sehr schwierig. Bis zum heutigen Zeitpunkt gibt es nur wenige veröffentlichte Versuche, von PES mit hoher Photonenenergie.

Die Gruppe um Lai-Sheng Wang [146] berichtete von Photoelektronenspektren an superhalogenen MCl_n^- -Clustern ($M = Sc, Y, La$), die mit einer Photonenenergie von 118,2 nm (10,488 eV) gemessen wurden (Abb. 3.8). Erzeugt wurde die Photonenenergie, indem die dritte Harmonische (355nm) eines Nd:YAG-Lasers in einer Xe/Ar-Zelle verdreifacht wurde.

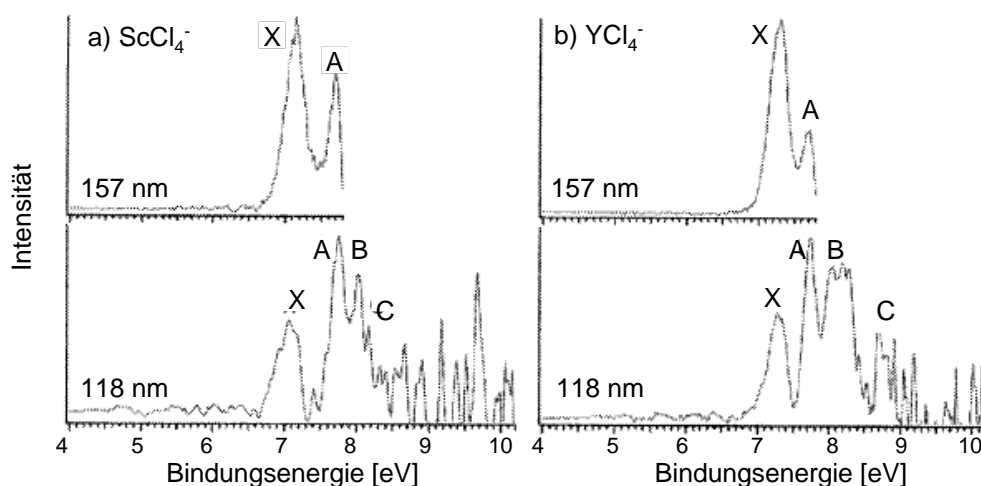


Abbildung 3.8: Photoelektronenspektren von $ScCl_4^-$ und YCl_4^- mit einer Photonenenergie von 7,866 und 10,488 eV aufgenommen. [146]

Erste Untersuchungen an Innerschalenelektronen von Clustern in der Gasphase mit Synchrotronstrahlung gelangen Bréchnignac et al. [147]. Sie spektroskopierten Hg_n^- -Cluster ($n \leq 40$) und interpretierten aus den Daten einen Metall-Nichtmetall-Übergang der Cluster bei einer Atomanzahl $n = 13 - 20$. Der tatsächliche Übergang befindet sich allerdings bei

Hg_{400±30} wie Busani et al. später korrigierend feststellten [12].

Photoelektronen der 5*d*-Linien an Bleiclustern, gemessen mit 65 eV Photonenenergie am schwedischen Max-lab Synchrotron, präsentierten erstmals Peredkov et al. [148]. Die Photoelektronen stammen von Bleiclustern aus einem direkten Clusterstrahl einer Magnetronquelle. Die Cluster sind somit nicht massensepariert und tragen sowohl positive, negative als auch neutrale Ladung. Durch das Charged-Sphere-Modell wurde auf die mittlere Clustergröße zurückgerechnet.

Von X-ray Absorptionsspektren an massenselektierten Ti_{*n*}-, V_{*n*}- und Co_{*n*}-Clustern ($1 \leq n \leq 200$) in der Gasphase berichteten die Gruppen um T. Möller und B. von Issendorff. Durchgeführt wurden die Untersuchungen am Berliner BESSY. Lau et al. berichteten in ihrer Veröffentlichung [149] von einer starken Änderung des Intensitätsverhältnisses der L_{2,3}-Absorptionskanten der Ti_{*n*}-, V_{*n*}- und Co_{*n*}-Cluster mit zunehmender Clustergröße. Sie stellten einen schnellen Übergang vom atomaren Verhalten hin zum Festkörperverhalten der Cluster schon ab dem Tetramer fest.

In einer weiteren Veröffentlichung berichten Hirsch et al. [150] von XAS und VUV Spektroskopie an massenselektierten Co-Clustern. Die Clusterionen wurden in einer linearen RF-Quadrupol-Ionenfalle gefangen und untersucht. Auch hier wurde wieder ein schneller Übergang hin zum Festkörperverhalten im XAS-Spektrum festgestellt.

Vom freien Elektronenlaser in Hamburg (FLASH) berichteten Johnsson et al. [151] über winkelaufgelöste Photoelektronen- und Ionenspektren von Edelgasatomen und -molekülen mit einer Photonenenergie von 45,55 eV.

Eine aktuelle Veröffentlichung, an der auch die AG Ganteför beteiligt ist, berichtet von ersten Photoelektronenspektren mit dem VUV⁵-Licht des freien-Elektronen Laser (FLASH⁶) an massenseparierten Blei-Clusteranionen [13, 152]. Die Photonenenergie in diesem Experiment betrug 38 eV (≈ 32 nm) mit 10 μ J Pulsenergie. Dies entspricht etwa $1,6 \times 10^{12}$ Photonen pro Puls. Das Spektrum der Elektronenbindungsenergie zeigt ein abweichendes

⁵vacuum ultra-violet - VUV

⁶Free-Electron LASer in Hamburg - FLASH

Verhalten von Bleiclustern kleiner 19 Atomen (Abb. 3.9). Die Autoren vermuten in diesem Bereich einen Übergang von metallischem zu nichtmetallischem Verhalten der Cluster und begründen diesen durch einen Übergang von metallischer zu kovalenter Bindung und der damit verbundenen geometrischen Änderung der Cluster. Der beobachtete Effekt ist allerdings so groß, dass die Geometrieänderung nicht die einzige Ursache sein kann. Es wird begleitend vermutet, dass das entstandene positive Photoelektronenloch ab einer Clustergröße von 19 Atomen nicht mehr vollständig von den Valenzelektronen abgeschirmt werden kann und es deshalb einen Einfluß auf das austretende Photoelektron hat.

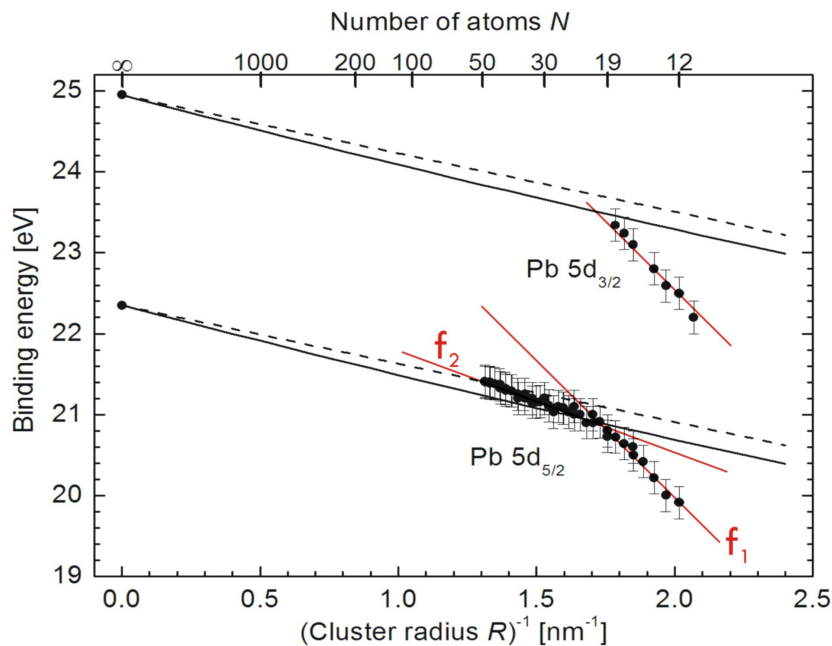


Abbildung 3.9: Datenpunkte: Verlauf der $5d$ Orbitale der Pb_{12-49}^- Cluster; gestrichelte (klassische) und durchgezogene (semiklassische) Linien: Verlauf der sich aus dem Charge-Sphere-Modell ergibt. Um Pb_{19}^- ist eine Änderung der Steigung der EBE zu beobachten. [152]

Das in dieser Doktorarbeit präsentierte neue Experiment hat gegenüber den hier vorgestellten Experimenten folgende Vorteile:

Entgegen den präsentierten Daten, die meist von Clusterionen mit einem hohem Wirkungsquerschnitt stammen, erreicht man mit dem neuen Experiment eine ausreichend hohe Ionendichte um die unterschiedlichsten Metallcluster spektroskopieren zu können. Die hohe Ionendichte wird zum einen durch den intensiven Clusterionenstrahl der Magnetronquelle

und zum anderen durch das Komprimieren dieses Strahls am Interaktionspunkt ermöglicht.

Mit dem VMI-Spektrometer gelingt zusätzlich der Nachweis der erzeugten Photoelektronen mit einer sehr guten Energieauflösung.

Durch den kontinuierlichen Betrieb der Magnetonquelle, des VMI-Spektrometers und des Synchrotronstrahls wird es weiter möglich sein Photoelektronenspektren in einem angemessenen Zeitraum aufzunehmen.

3.3.3 Clusterspektroskopie mit VMI

Mit einem herkömmlichen, in der Photoelektronenspektrometrie verwendeten Analysator, wie etwa einem Spektrometer Typ „magnetische Flasche“ oder einem hemispherischen Analysator, kann man eine Energieauflösung von 5 – 10 meV erreichen [74]. Bordas [89], Sanov [153] und Kollegen entwickelten basierend auf dem Velocity-Map Imaging Spektrometer von Eppink und Parker [154] eine neue Herangehensweise an die Detektion und Analyse der Photoelektronen. Mit diesem Spektromertyp kann eine Auflösung von 2 – 5% der Photoelektronenenergie erreicht werden [155]. Inzwischen arbeiten verschiedene Clustergruppen mit solch einem VMI-Spektrometer.

Die Clustergruppe um von Issendorff aus Freiburg, Kooperationspartner der AG Ganteför, berichtet in ihren Arbeiten [27, 156] von winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie an geladenen massenselektierten Natriumclustern als Beispiel eines metallischen Clusters. In der Arbeit von Kostko et al. [156] weist die Gruppe nach, dass Natriumcluster zufriedenstellend mit dem „freie Elektronenmodell“ beschrieben werden können. Es konnte gezeigt werden, dass die Wellenfunktionen der Elektronen im Cluster im Allgemeinen den Charakter von wirklichen freien Elektronenwellen aufweisen. Aufgrund dieses Ergebnisses kann ein Natriumcluster als ein interessantes Modell zur Untersuchung von Dynamiken eines Fermisystems finiter Größe herangezogen werden.

In der zweiten Veröffentlichung von Bartels et al. [27] studierte die Gruppe, im Anschluss an die erste Veröffentlichung [157], mit Hilfe der winkelaufgelösten PES massenselektierte, näherungsweise kugelförmige Natriumcluster Na_n^- ($n = 19, 40, 55, \dots$) (Abb. 3.10). Untersucht wurde an diesen Clustern die Frage, inwieweit der einfache Modellcharakter dieser Cluster hinsichtlich der Photoelektronenwechselwirkung mit dem ionischen Untergrund des Clusters Bestand hat. Die Gruppe fand heraus, dass der ionische Hintergrund,

den die Photoelektronen „sehen“, keinen direkten Einfluß auf die Winkelverteilung derselben hat, die Betrachtung der Photoelektronen im Einteilchenbild hingegen falsch ist. Langsame Photoelektronen, die den Cluster in einer Zeitspanne von etwa 1 fs verlassen, interagieren mit dem verbliebenen elektronischen System des Clusters.

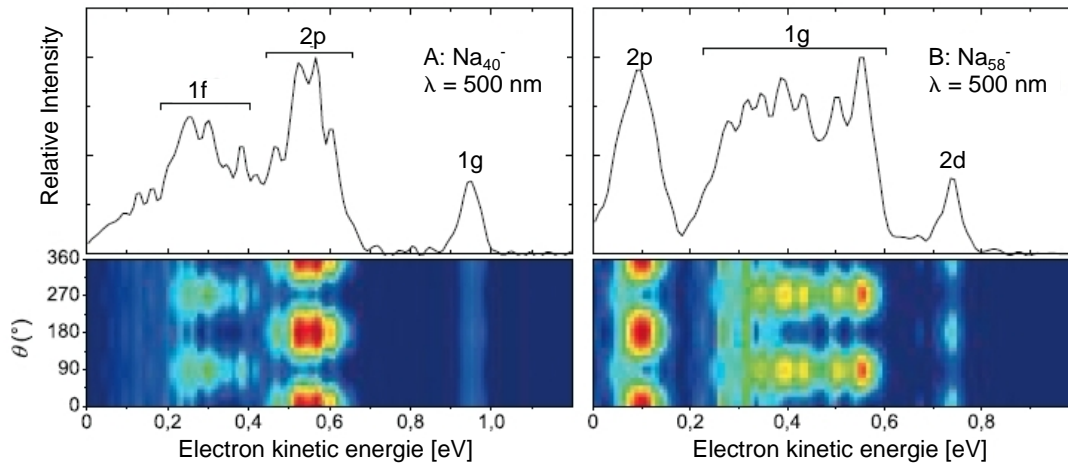


Abbildung 3.10: Typische Photoelektronenspektren für Na_{40}^- und Na_{58}^- . Die unteren Spektren zeigen die energie- und winkelaufgelösten Spektren der Cluster. Der Emissionswinkel Θ bezieht sich auf die Laserpolarisation. Die oberen Spektren zeigen die entsprechenden winkelintegrierten Spektren zusammen mit der Schalenmodellquantenzahl. [27]

Sobhy et al. [158] aus der Castleman Gruppe berichten über winkelaufgelöste PES an anionischen und neutralen Bi_nGa_m^- ($n = 1 - 2, m = 0 - 2$) und Pb_n^- -Clustern ($n = 1 - 4$). In ihrer Arbeit zeigen sie analog zur Arbeit der Freiburger Gruppe [27], dass die gemessene Winkelverteilung der Photoelektronen sowohl von der Symmetrie der Clusterorbitale, als auch der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängig ist. Weiter fanden sie heraus, dass der BiGa_2^- -Cluster wegen seiner geraden Elektronenanzahl und seiner hohen Elektronenaffinität stabil ist.

Gupta et al. [159] untersuchten die Elektronendelokalisation eines unperiodischen III-V Metallclusters, In_2Bi^- . Sie zeigten, dass der Cluster, mit Bismuth als Verbindungsatom zwischen den beiden Indiumatomen, eine winkelförmige Struktur aufweist. Weiter fanden sie heraus, dass die 6p-Elektronen über den ganzen Cluster delokalisiert sind.

In einer weiteren Studie präsentieren Peppernick et al. [160] winkelaufgelöste PES an Si_n^- ($n = 2 - 7$) Clustern in Verbindung mit theoretischen Berechnungen. Anhand der experimentellen Daten wurde eine Methode zur Berechnung des Anisotropieparameters β

aufgestellt.

Rathbone et al. [161] berichten von hochaufgelösten Photoelektronenspektren von Cu^- und $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern ($n = 1, 2$) mit einer Auflösung von 2 meV. Die Gruppe um Lineberger fand heraus, dass das am schwächsten gebundene Elektron am Metall gebunden ist und das Photodetachment einen neutralen Zustand erzeugt, der am besten als atomarer Metallzustand plus Wassermolekül charakterisiert werden kann (Abb. 3.11).

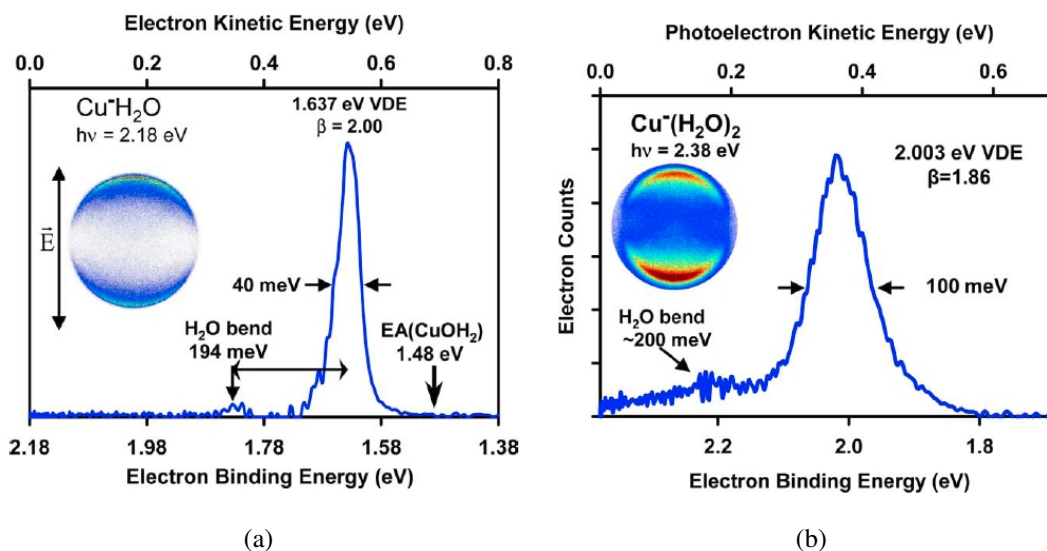


Abbildung 3.11: a) Photoelektronenbild und -Spektrum von $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})$. Der intensive Peak entspricht der vertikalen Ionisierungsenergie. b) Photoelektronenbild und -Spektrum von $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})_2$. [161]

In einer weiteren Veröffentlichung zeigt die Linebergergruppe Photoelektronenspektren von CuH^- - und CuH_2^- -Clustern und den hierzu deuterierten Analoga, um ein besseres Verständnis des Wasserstoffspaltungsprozesses an Übergangsmetallen zu erlangen [162]. In ihrer neuesten Veröffentlichung berichten Sheps et al. [163] von $\text{IBr}^-(\text{CO}_2)_n$ -Photoelektronenspektren ($n = 0 - 3$). Die Spektren von $\text{IBr}^-(\text{CO}_2)_n$ zeigen keine aufgelösten Vibrationszustände, der Vergleich mit IBr^- -Spektren weist auf eine minimale Elektronen-delokalisation des Solventen hin.

Die Gruppe um D. Neumark benutzt ein VMI-Spektrometer zur Photoelektronenspektro-

skopie mit einem abstimmbaren Lasersystem zur Anregung der Elektronen knapp ($0.01 - 0.5 eV$) über die Ionisationsschwelle. Sie nennt dieses Verfahren „slow electron velocity imaging“ (SEVI) und benutzt es zur Untersuchung von van der Waals-Komplexen (ClH_2 , ClH_4 , ArO [164]), interstellaren Molekülen (C_nH , C_nO , C_nN [165]), sowie Übergangsmetall- und Halbleiterclustern. Untersucht werden damit die elektronischen und vibronischen Energielevel der neutralen und anionischen Cluster und Moleküle [155, 166, 167].

4 Experimenteller Aufbau der Clustersputterapparatur

Die Beschreibung des experimentellen Aufbaus der Clusterapparatur ist in drei Abschnitte gegliedert:

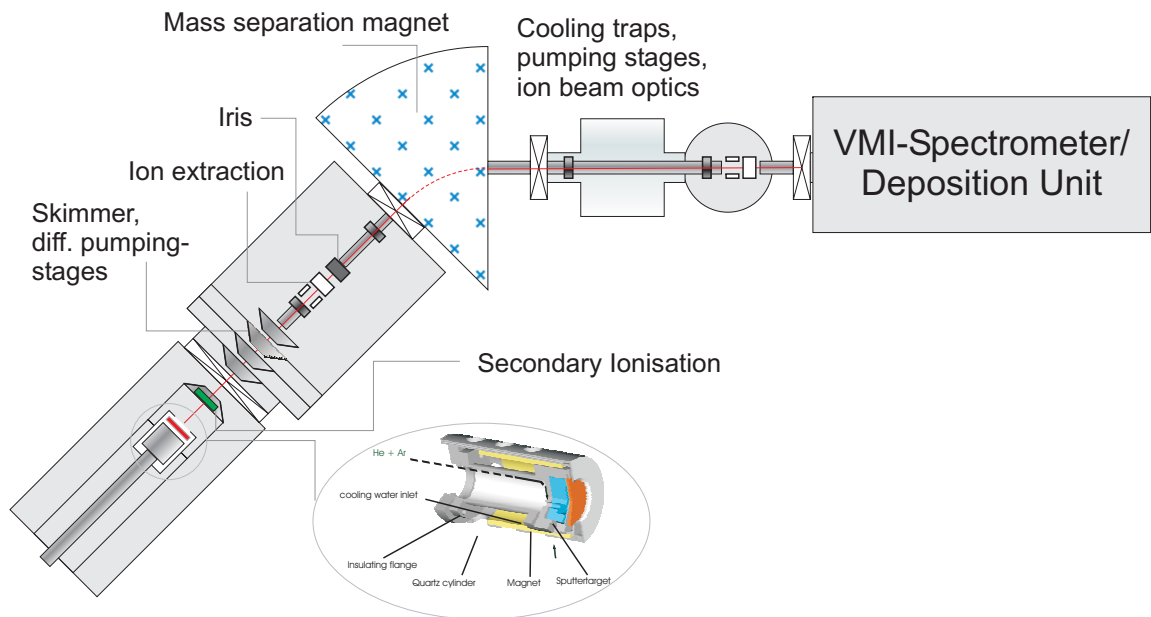
Der erste Abschnitt beschreibt die grundlegenden Teile der Depositionsanlage (Clustererzeugung, Massenseparation), die schon in mehreren Arbeiten [4, 168–171] detailliert beschrieben wurden. Deshalb werden diese nur kurz besprochen. Im zweiten Abschnitt wird die *in-situ* STM-Depositionsmaschine in Baltimore beschrieben und im dritten Abschnitt wird im Detail auf das in Konstanz gebaute und implementierte VMI-Spektrometer eingegangen.

4.1 Versuchsaufbau - Übersicht

Die Hauptkomponenten der Magnetronsputteranlagen sind in Abbildung (4.1) dargestellt. Sie besteht aus einer hochintensiven Magnetronsputterquelle, einer differentiell gepumpten Clusterexpansionskammer mit anschließender Massenseparation durch einen Sektor magneten. Die Cluster werden in der Magnetronsputterquelle erzeugt und durch die differentiellen Pumpstufen vom Heliumträrgas getrennt. Auf dem Weg durch die Expansionskammer wird der Druck über 4 Pumpstufen von > 10 mbar auf 10^{-6} mbar gesenkt. Gleichzeitig werden die Clusterionen durch das Anlegen einer $\pm 1,5$ kV-Führungsspannung in Richtung des Magneten beschleunigt. In der Linsen-kammer wird der Clusterionenstrahl durch eine Ionenoptik aus elektrostatischen Einzellinsen, elektrostatischen Ablenkplatten (Steerer) und einer Blende fokussiert und ausgerichtet, um anschließend eine Massenselektion durch einen Sektormagneten zu erfahren.

Auf dem ganzen Weg durch die Anlage von der Magnetronquelle bis zur Interaktionszone

nach der Massenseparation wird der Druck schrittweise bis auf 10^{-10} mbar abgesenkt. So ist es möglich, die Cluster unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) zu deponieren und zu spektroskopieren.



Magnetron cluster source:

Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur zur Clusterdeposition. Die Cluster werden in der Magnetron-sputterquelle erzeugt, über die differentiellen Pumpstufen vom Heliumträgergas getrennt, mittels Führungsspannung beschleunigt und mit Hilfe elektrostatischer Linsen, Steerer und Blenden in Richtung Sektormagnet fokussiert. Dieser separiert die Cluster nach Massen. Nach Durchlaufen von weiteren fokussierenden Ionoptiken werden die massenseparierten Cluster mittels eines Gegenfeldes „weich“ auf der Probe gelandet oder im VMI-Spektrometer am Interaktionspunkt abgebremst. [170]

4.1.1 Magnetron-Quelle

Um bei der Deposition von Clustern auf eine Oberfläche schnell eine ausreichende Bedeckungsrate zu erreichen oder Cluster in der Gasphase mit einem Synchrotronstrahl zu spektroskopieren, ist ein hoher kontinuierlicher Clusterionenstrom notwendig. Diesen kontinuierlichen Clusterionenstrom mit hoher Intensität liefert die hochintensive Magnetron-sputterquelle [168, 170]. Sowohl an der Clusterdepositionsapparatur, als auch an der Clusterspektroskopieapparatur ist deshalb solch eine Quelle im Einsatz. Sie wurde zum ersten

Mal von H. Haberland aus Freiburg beschrieben [125, 128]. Die Magnetronsputterquelle zeichnet sich gegenüber anderen Clusterquellen durch folgende Eigenschaften aus:

- hoher Ionisationsgrad der erzeugten Cluster
- hohe Flexibilität der Clustergröße (von 2 bis über 10^5 Atomen)
- hohe Flexibilität an verwendbaren Clustertargetmaterialien
- hohe Clusterionenintensitäten
- kontinuierlicher Betrieb

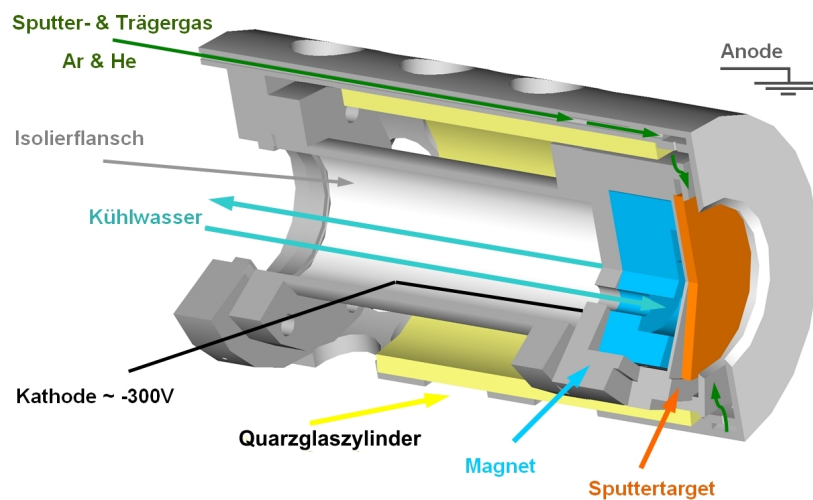


Abbildung 4.2: Skizze des Magnetronsputterquellenkopf-Aufbaus. Zu sehen ist die Anode, welche mit einem Abstand von etwa 0,5mm vor dem Target (Kathode) angebracht ist. Hinter dem Target sitzt ein Ringmagnet, der die Sputterionen auf das Target fokussiert. Der Ringmagnet wird zur Kühlung von Wasser durchflossen. Zwischen der inneren Anode und äußeren Kathode befindet sich zur elektrischen Isolation ein Quarzglaszylinder. [170]

Das Festkörperzerstäuben (Sputtern) wird bei diesem Quellentyp mittels Ionenbombardement auf die Targetoberfläche erreicht. Die Clusterquelle besteht aus einem Sputterkopf (Abb. 4.2), der sich in einer Aggregationskammer befindet. Diese hat mit der Iris, einem nach außen zulaufenden konischen Zylinder, eine Öffnung in die eigentliche Quellenkammer. Zum Sputtern lässt man die Prozessgase (He, Ar) in die Aggregationskammer ein, ionisiert die Gase und beschleunigt die Gasionen auf das Target. Diese schlagen beim

Auftreffen auf das Target Atome und Moleküle aus dem Targetmaterial heraus. Die hierbei entstehende Wärme wird durch eine Wasserkühlung hinter dem Sputterkopf abtransportiert. Die freigesetzten Atome und Moleküle fließen zusammen mit dem Trägergas in Richtung der Irisblende (Abb. 4.3) und haben in dieser Zeit die Möglichkeit zu Clustern zu agglomerieren. Je länger die Agglomerationszeit ist, desto größer können die Cluster werden. Nach der Irisblende expandieren die Cluster in einem Supersonic-Jet mit dem Trägergas ins Vakuum der Quellenkammer.

Als Prozessgase benutzt man Edelgase, hier Helium und Argon. Die Ionisationswahrscheinlichkeit des Trägergases Helium gegenüber dem Sputtergas Argon ist aufgrund des Ionisationsquerschnitts und Ionisationspotentials gering. Wegen der geringeren Masse ist der Impulsübertrag von He beim Auftreffen auf das Target bei gleicher kinetischer Energie um den Faktor 3 (gegenüber Ar) kleiner, weshalb Helium lediglich als Trägergas dient und nicht wesentlich zum Sputterprozess beiträgt.

Die Quelle ist außerdem um einen Adsorbatgaseinlass erweitert, um die Zugabe weiterer Koadsorbate (zum Beispiel CO) zu den Clustern zu ermöglichen. Die Konzentrationen der einzelnen Prozessgase lassen sich mittels justierbarer Nadelventile beliebig variieren. Dies ermöglicht eine Veränderung der Stöchiometrie der erzeugten Cluster.

Parameter, die die Größe und Geometrie der Cluster bestimmen sind:

- die Leistung des Netzgerätes zur Ionisierung des Gasgemisches
- der Prozessgasfluss (dieser wird beschränkt durch die Leistung der Quellenpumpe)
- das Mischungsverhältnis der Prozessgase
- der Abstand des Magnetronquellenkopfes zur Irisblende

Eine detailliertere Beschreibung des Sputterprozesses findet sich in den Arbeiten von F. v. Gynz-Rekowski [170], Davor Stolčić [172] und Rainer Dietsche [169].

Um die Clusterkationenintensität für große Cluster bei der Gasphasenspektroskopiemaschine zu steigern wurde in die Quelle kurz vor die Iris eine Ringelektrode zur Nachionisation der Cluster eingebaut. In Abbildung (4.1) ist diese Elektrode in grün nach dem Sputterkopf und vor der Iris schematisch eingezeichnet. Die Elektrode zündet ein zusätzliches Plasma am Austritt aus der Quelle und steigert und stabilisiert die Intensität für große Clusterkationen deutlich.

4.1.2 Ionenextraktion

Bei der Extraktion bildet sich durch eine adiabatische Expansion des Metall-Gas-Gemisches in die differentielle Pumpstufenkammer ein gemischter Gasstrahl mit Clusterionen. Der äußere, verwirbelte Bereich des sich bildenden Überschallstrahls (Supersonic-Jet) [173] wird auf dem Weg durch die Pumpstufen der Kammer immer wieder von Skimmern, die die einzelnen Pumpstufen voneinander trennen, abgeschält. Gleichzeitig wird der Umgebungsdruck stufenweise durch Abpumpen der Sputtergase (He, Ar) verringert.

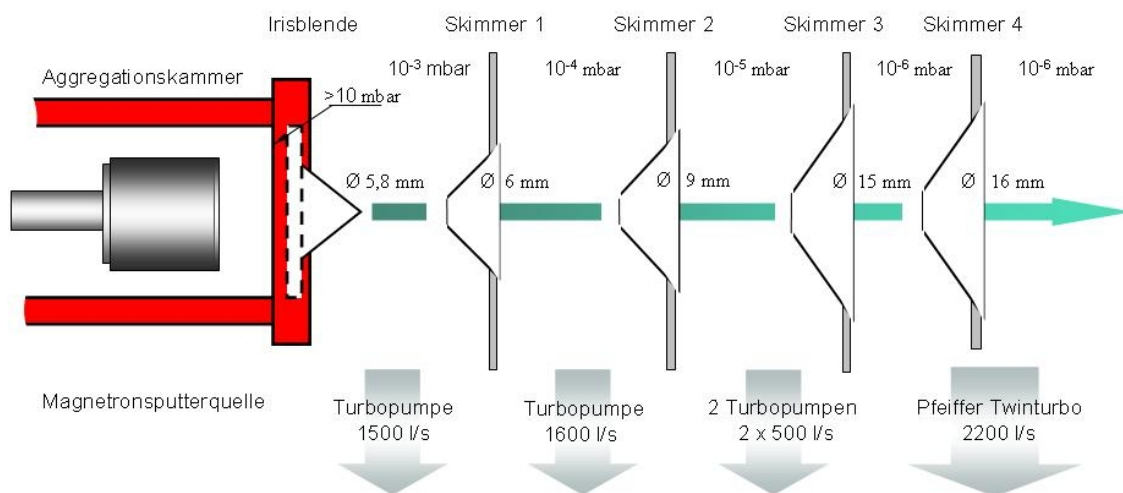


Abbildung 4.3: Anordnung der differentiellen Pumpstufen von der Magnetronquelle bis zur Linsen-kammer, die zur Extraktion der Cluster ins Ultrahochvakuum und zur Bildung eines Clusterstrahls dient (Setup der VMI-Spektroskopiemaschine). [170]

Bei der Extraktion durchläuft der Ionenstrahl nach der Iris (konische Blende) nacheinander vier Pumpstufen, die mit Skimmern voneinander abgetrennt sind (Abb. 4.3). Die Durchmesser der Skimmer vergrößern sich in Richtung des Strahlweges (Öffnungsdurchmesser: Iris: 5,8mm, Sk1: 6mm, Sk2: 9mm, Sk3: 15mm, Sk4: 16mm im Fall der Gasphasenmaschine)¹.

Ein Skimmer ist eine konisch in Richtung Quelle zulaufende Blende, welche die auftretenden Turbulenzen im Supersonic-Jet abschält (Abb. 4.3).

An jedem Skimmer ist eine Gleichspannung angelegt, die sich hin zur später anliegenden Umgebungsspannung von 1500 V am Führungsrohr von Skimmer zu Skimmer erhöht.

¹Eine fast baugleiche Ionenextraktion kommt in der Clusterdepositionsmaschine zum Einsatz.

Dadurch wird eine elektrostatische Fokussierung und Beschleunigung der Cluster in Flugrichtung bewirkt.

Auf dem Weg durch die Pumpstufenkammer wird der Umgebungsdruck von > 10 mbar vor dem Magnatronquellenkopf auf 10^{-6} mbar nach dem Skimmer 4 verringert (Abb. 4.3).

Im Anschluss an die differentielle Pumpstufe befindet sich eine Vakuumkammer, die Ionenoptiken beinhaltet. Die Ionenoptiken bestehen aus zwei elektrostatischen Linsen, einem x-y-Ablenkplattenpaar und einer beweglichen mechanischen Blende, und dienen zur Clusterstrahlführung und -fokussierung in Richtung des Sektormagneten.

4.1.3 Sektormagnet

Die Massenseparation der Cluster erfolgt mit Hilfe eines 25° bzw. 30° -Sektormagneten mit einem maximalen Magnetfeld von etwa 1 Tesla. Die beiden wassergekühlten Magnetspulen, zwischen denen sich die Vakuumkammer befindet, sind über ein Joch miteinander verbunden. An die Vakuumkammer ist das Führungspotential U_{HV} angelegt; sie ist gegenüber den Magnetspulen und dem Joch elektrisch isoliert.

Das grundlegende Prinzip des Sektormagneten wird im Folgenden erläutert:

Auf ein geladenes Teilchen, das sich senkrecht zu einer magnetischen Induktion B bewegt, wirkt eine Lorentz-Kraft F_L

$$F_L = qvB, \quad (4.1)$$

wobei q die Ladung des Teilchens und v die Geschwindigkeit des Teilchens senkrecht zum B -Feld ist. Der Lorentz-Kraft entgegen wirkt die Zentrifugalkraft F_Z

$$F_Z = m\omega^2 r = \frac{mv^2}{r}. \quad (4.2)$$

Dabei ist m die Masse des ionisierten Teilchens, ω die Kreisfrequenz und r der Radius des Kreisbogens auf den das Teilchen gezwungen wird. Das Gleichsetzen der Kräfte und Umstellen der Gleichungen liefert:

$$\frac{mv}{r} = qB \quad (4.3)$$

Die Cluster wurden vor dem Eintritt in das Magnetfeld durch ein elektrostatisches Potential (Beschleunigungsspannung) U_{HV} beschleunigt. Die kinetische Energie der Clusterionen

beim Durchlaufen des Magnetfeldes ist somit:

$$\frac{mv^2}{r} = qU_{HV}. \quad (4.4)$$

Daraus ergibt sich eine massenabhängige Geschwindigkeitsverteilung $v(m)$ der Cluster

$$v(m) = \sqrt{\frac{2qU_{HV}}{m}}. \quad (4.5)$$

Setzt man die Geschwindigkeit aus (Gl. 4.5) in (Gl. 4.3) ein, erhält man zu jedem Wert der magnetischen Induktion B für Ionen mit gleichem Verhältnis von Masse zu Ladung einen Kreisbogen mit spezifischem Radius r

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU_{HV}}{q}}. \quad (4.6)$$

Für Teilchen mit unterschiedlichen Massen ergeben sich verschiedene Bahnradien. Dies gilt ebenso wenn die Energie qU_{HV} bzw. die Geschwindigkeit v der Cluster oder die magnetische Induktion B nicht konstant sind. Für kleine Änderungen in m , qU_{HV} bzw. v und B erhält man durch Differentiation der (Gl. 4.6)

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} + \frac{1}{2} \frac{\Delta U_{HV}}{U_{HV}} - \frac{\Delta B}{B}. \quad (4.7)$$

Der Sektormagnet filtert zum einen neutrale Cluster aus, da diese keine Kräfte vom Magnetfeld erfahren und geradeaus gegen die Kammerwand prallen. Zum anderen trennt er die einfach negativen bzw. positiven Clusterionen nach Massen auf. Für kleine Clusteranionen wird davon ausgegangen, dass sie nur einfach geladen sind. Vor allem die Clusterkationen sollten nur eine einfache Ladung besitzen, da die benötigte Energie sehr groß ist um dem Cluster eine weitere Ladung zu entziehen. Große Clusteranionen sind höchstwahrscheinlich auch mehrfach geladen.

Mit den verwendeten Sektormagneten kann eine Massenauflösung von

$$\frac{m}{\Delta m} = 20 \quad \text{bis} \quad \frac{m}{\Delta m} = 40 \quad (4.8)$$

erreicht werden. Ein typisches Massenspektrum von Goldclusteranionen ist in Abbildung (4.4) dargestellt [171].

Eine genauere theoretische Behandlung des Sektormagneten bezüglich des Öffnungswinkels und Auflösung des Magneten findet sich in „Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie“ bzw. im Artikel „Ionen- und elektronenoptische Zylinderlinsen und Prismen“ [174, 175].

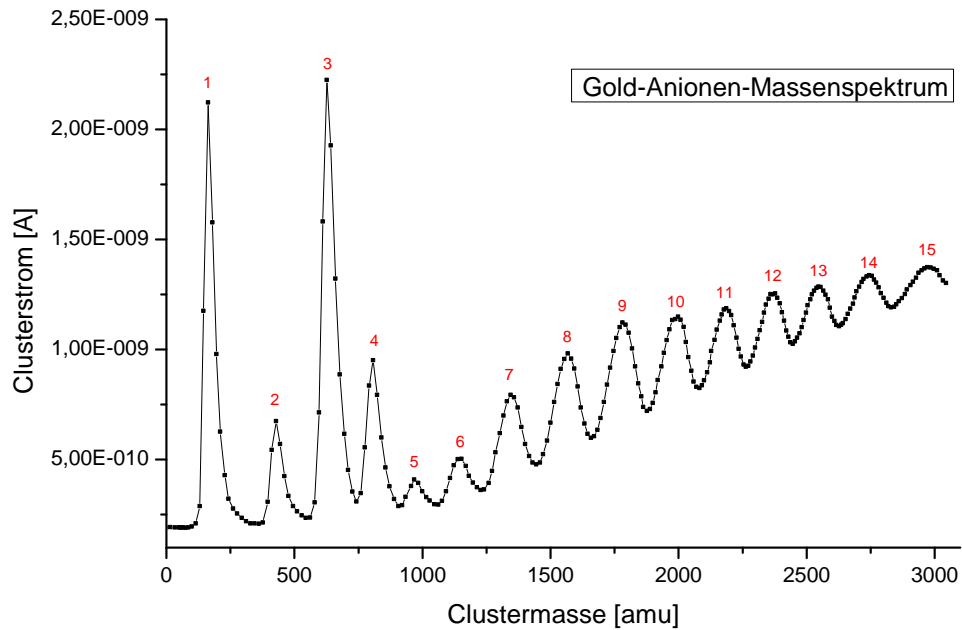


Abbildung 4.4: Charakteristisches Goldcluster-Massenspektrum. Aufgetragen ist der gemessene Clusterstrom [A] gegen die Clustermasse [amu]. Die roten Zahlen geben die Atomanzahl des Clusters an. [171]

Auf den weiteren etwa 2,5 Metern Flugstrecke der Cluster in Richtung der Depositionseinheit (Depositionsmaschine) oder des VMI-Spektrometers (Gasphasenmaschine), werden sie durch weitere elektrostatische Einzellinsen und Steererpäpchen gelenkt, um schließlich auf die Probe bzw. den Interaktionspunkt fokussiert zu werden.

5 Experimenteller Aufbau der Clusterspektroskopieapparatur

Die Grundidee hinter der neu entwickelten Clusterspektroskopieapparatur ist, dass ein kontinuierlicher, massenselektierter Clusterionenstrahl an einem Punkt abgebremst und somit an diesem komprimiert wird. Bei der Spektroskopie des komprimierten Clusterstrahls können aufgrund der höheren Ionendichte mehr Photoelektronen erzeugt werden als im gepulsten Betrieb, bzw. im kontinuierlichen Betrieb ohne Komprimierung der Clusterionen. Weiterhin können mit dem VMI-Spektrometer im kontinuierlichen Betrieb alle erzeugten Photoelektronen mit einer sehr guten Energieauflösung detektiert werden.

Im Folgenden wird der Aufbau des Konstanzer Spektrometers für den kontinuierlichen Spektroskopiebetrieb vorgestellt und die Arbeitsweise des VMI-Spektrometers beschrieben. Im Anschluss daran wird eine Abschätzung der mit dieser Apparatur erzielbaren Photoelektronenzählrate durchgeführt. Zum Abschluss wird ein erster Test vorgestellt, der nachweist, dass das Abbremsen und Fokussieren der Clusterkationen am Interaktionspunkt funktioniert und diese dort spektroskopiert werden können.

Dieser Test beweist, dass die Idee der kontinuierlichen Spektroskopie am Synchrotron funktionieren sollte.

5.1 Aufbau des VMI-Spektrometers

In Abbildung (5.2) ist das VMI-Spektrometer inklusive der Cluster Brems- und Fokussiereinheit im Querschnitt abgebildet. Das komplette Spektrometer ist von einem Mu-Metallrohr (goldfarben) umgeben, das äußere magnetische Einflüsse abschirmt.

Abbildung (5.1) stellt das VMI-Spektrometer schematisch dar. Die Clusterkationen fliegen von links zuerst in die Brems- und Fokussiereinheit in Abbildung (5.2) dunkelblau

dargestellt. Dort werden sie von 1500 V auf etwa 600 V abgebremst und durch eine in der Abbremsenheit befindliche Einzellinse auf den Interaktionspunkt im Spektrometer fokussiert. Die Einheit hat in Richtung des Spektrometers einen Öffnungsdurchmesser von 12 mm.

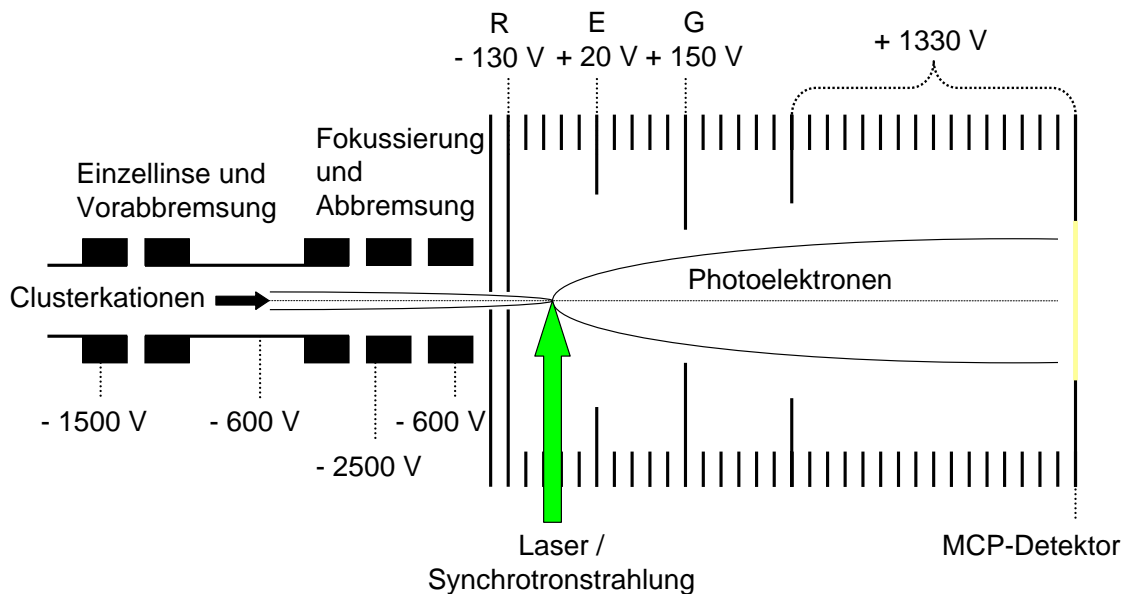


Abbildung 5.1: Schema des neuen Konstanzer VMI-Aufbaus nach G. Ganteför [176]. Die Clusterkationen werden vor dem Spektrometer abgebremst und auf den Interaktionspunkt zwischen Repeller (R) und Extraktor (E) im VMI-Spektrometer fokussiert, an diesem wenden sie im schwachen elektrostatischen Feld des Spektrometers. Im Interaktionspunkt werden sie vom Laser bzw. vom Synchrotronstrahl getroffen. Die aus den Clustern gelösten Photoelektronen werden in Richtung des MCP-Detektors beschleunigt. Die gesamte Apparatur arbeitet im kontinuierlichen Betrieb. Das VMI-Spektrometer ist durch eine 5 Millimeter große Öffnung im Repeller mit der restlichen Apparatur verbunden.

Um in das Spektrometer zu gelangen müssen die Cluster eine Ablendelektrode, in Abbildung (5.2) rot dargestellt, und den Repeller (R), in Abbildung (5.2) lila eingezeichnet, passieren. Die Öffnung der Ablendelektrode hat einen Durchmesser von 5 mm. Sie kann zum einen als eine zusätzliche Linse zum fokussieren der Clusterkationen dienen, zum anderen schirmt sie in ihrer Hauptfunktion durch diffuse Clusterionen erzeugte Hintergrundelektronen vom Spektrometerinneren ab. Der Repeller (R), durch den die Cluster in das Spektrometerinnere treten, hat einen Öffnungsdurchmesser von 6 mm.

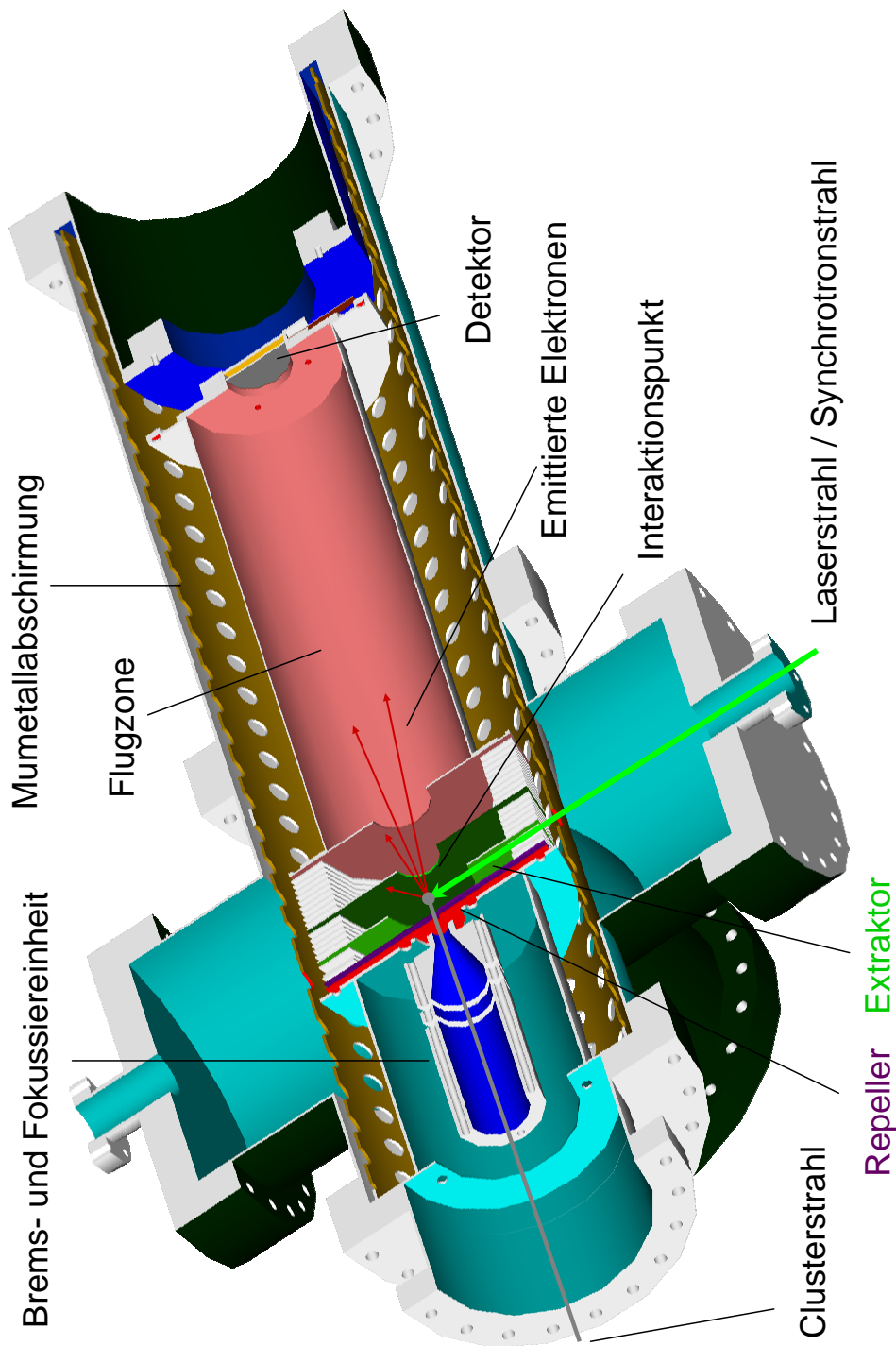


Abbildung 5.2: VMI-Spektrometerquerschnitt: Zu sehen ist ein Doppelkruz mit angesetztem Rohr, welches das VMI-Spektrometer beherbergt. Ein Mu-Metallrohr schirmt das Spektrometer gegen äußere magnetische Felder ab. Auf der linken Seite ist in dunkelblau die Abbrems- und Fokussiereinheit der Clusterkationen erkennbar. Diese fokussiert den Clusterstrahl auf den Interaktionspunkt im Spektrometer (grau). Dort werden die wendenden Cluster mit einem Laser, bzw. Synchrotronstrahl beschossen. Die resultierenden Photoelektronen werden in Richtung des Detektors beschleunigt und detektiert.

Clusterkationen, die durch den Repeller in das Spektrometer eingetreten sind, werden zwischen Repeller (R) und Extraktor (E) abgebremst und wenden am Interaktionspunkt, der sich etwa in der Mitte zwischen Repeller (R) und Extraktor (E), in Abbildung (5.2) hellgrün dargestellt, befindet. Durch die Fokussierung der Clusterkationen auf den Interaktionspunkt wird der Clusterstrahl an diesem komprimiert.

Um das Spektrometerinnere gegen äußere elektrische Felder abzuschirmen und die elektrischen VMI-Felder homogener zu formen sind zwischen die Elektroden des VMI-Spektrometers zusätzliche Ring-Elektroden eingebaut worden. Diese sind durch eine Reihenschaltung über Widerstände mit den VMI-Elektroden verbunden.

Die Geometrie des Spektrometers wurde vom Freiburger Design übernommen. Dies bedeutet, die VMI-Stack-Länge und -Abstände der Elektroden zueinander wurden beibehalten, ebenso die Durchmesser der zweiten (Extraktor), der dritten (Gate (G)) und der vierten Elektrode (Eingang Driftstrecke), die 60 mm, 30 mm und 40 mm betragen. Die zusätzlichen, dazwischen angeordneten Elektroden wurden in ihrem inneren Durchmesser auf 120 mm vergrößert. Ebenfalls wurde die Driftstrecke, die in Abbildung (5.1) nur schematisch mit Elektroden eingezeichnet ist, auf 410 mm verlängert. Beides wurde im Hinblick auf den Einbau eines großen Microchannelplatedetektors geplant und konstruiert.

Die Clusterkationen werden am Interaktionspunkt vom Laser- bzw. Synchrotronstrahl getroffen. Dadurch werden Elektronen erzeugt, die in Richtung Detektor beschleunigt werden.

Am Elektronendetektor treffen sie auf einen Multichannelplate-Detektor, der die einzelnen Elektronen vervielfacht und diese auf einen Phosphorschirm abbildet. Das Bild des Phosphorschirms kann durch einen dahinter befindlichen Fensterflansch eingesehen werden. Das mit dem Phosphorschirm detektierte Elektronenbild wird durch das Fenster von einer CCD-Kamera aufgenommen und mit einem Computer weiterverarbeitet.

5.2 Arbeitsweise des VMI-Spektrometers

Die Idee hinter dem Velocity Map Imaging Spektrometer (VMI) ist eine expandierende Photoelektronenwolke auf einem zweidimensionalen Detektor abzubilden. Unter der Voraussetzung, dass die ursprüngliche Photoelektronenwolke rotationssymmetrisch ist und eine Rotationsachse besitzt, die senkrecht auf der abbildenden Fläche steht, kann man die

ursprüngliche Verteilung der Elektronenwolke aus dem zweidimensionalen Abbild wiederherstellen.

Im folgenden Abschnitt soll die theoretische Funktionsweise des VMI-Spektrometers erläutert werden. Als Grundlage für das Design und die Berechnungen des VMI-Spektrometers diente die Promotionsarbeit von C. Bartels [177] aus der Arbeitsgruppe von Issendorff an der Universität Freiburg.

In einem VMI-Spektrometer wird ein Elektron mit Anfangsgeschwindigkeit \vec{v} durch ein homogenes elektrisches Feld E auf einen positionsempfindlichen Detektor projiziert. Mit Kenntnis seiner Auftreffposition und seiner Flugzeit vom Startpunkt zum Detektor kann auf seinen Ausgangsgeschwindigkeitsvektor zurückgerechnet werden¹ [178].

Die transversale Komponente der Elektronengeschwindigkeit v_{\perp} mit r als Abstand des Elektronenauffreffpunktes vom Rotationszentrum und der Flugzeit t ist gegeben mit:

$$v_{\perp} = \frac{r}{t} \quad (5.1)$$

Die longitudinale Komponente der Elektronengeschwindigkeit v_{\parallel} kann durch die Abweichung der beobachteten Flugzeit t zur Flugzeit t_0 eines Elektrons (Ladung e , Masse m_e) mit kinetischer Startenergie Null bestimmt werden:

$$v_{\parallel} = \frac{eE}{m_e}(t_0 - t) \quad (5.2)$$

Die longitudinale Geschwindigkeitskomponente wird beim kontinuierlich betriebenen VMI-Spektrometer nicht gemessen und wird hier der Vollständigkeit halber erwähnt.

Unter der Voraussetzung, dass die Verteilung wie oben erwähnt zylindersymmetrisch um eine Achse senkrecht zur Projektionsfläche ist, kann die Ausgangsverteilung der Geschwindigkeiten aus den gemessenen Projektionsverteilungen ermittelt werden.

Durch die spezielle Elektrodenanordnung des VMI-Spektrometers können Elektronen der gleichen Geschwindigkeit v , die aufgrund des Überlapps von Clusterstrahl und Photonenstrahl an verschiedenen Orten der Interaktionszone erzeugt werden, auf den selben Detektorort abgebildet werden.

Grundsätzlich gilt, je länger das Spektrometer, desto besser die maximal erreichbare Ener-

¹Abbildung (5.1) zeigt zum besseren Verständnis ein Schema des Spektrometers.

gieauflösung der Elektronen. Um bei einem längeren Spektrometer die Flugzeit beizubehalten muss man die Beschleunigungsspannung anpassen. Diese skaliert aber in etwa quadratisch mit der Länge des Spektrometers (siehe Gl. 5.3). Die Flugzeit muss deshalb beibehalten werden, weil die Größe des MCP-Detektors² die Flugzeit der Elektronen limitiert, da der Abstand des Auftreffpunktes vom Detektormittelpunkt (Rotationsachse) direkt proportional zur Flugzeit bzw. der transversalen Geschwindigkeitskomponente der Elektronen ist (Gl. 5.1).

Die Flugzeit t der Elektronen im Spektrometer setzt sich aus der Zeit im Beschleunigungsfeld t_B und der Zeit im Driftfeld t_D zusammen.

$$t = t_B + t_D = \left(\sqrt{2Ex_{\text{Beschleunigung}}} + \frac{x_{\text{Drift}}}{\sqrt{2Ex_{\text{Beschleunigung}}}} \right) \sqrt{\frac{m_e}{e}} \quad (5.3)$$

Hierbei ist $x_{\text{Beschleunigung}}$ die Beschleunigungsstrecke (Strecke zwischen Interaktionspunkt und Beginn der Driftstrecke) und x_{Drift} die Driftstrecke der Elektronen bis zum Detektor.

Durch ausführliche Simion-Berechnungen³ [179] auf Grundlage des ursprünglichen Designs von Eppink und Parker [154] und der Verbesserung des Spektrometers von Gebhardt et al. [180] und Townsend et al. [181], optimierte Christof Bartels [177] die Beschleunigungsspannungen und die Geometrie des Spektrometers.

Das aus den Berechnungen resultierende Freiburger VMI-Spektrometer besitzt drei Beschleunigungszonen (Abb. 5.3). Der Abstand zwischen der ersten (E_1) und zweiten Elektrode (E_2) beträgt 20 mm. Der Interaktionspunkt der Cluster mit dem Laser bzw. Synchrotronstrahl befindet sich genau in der Mitte zwischen diesen beiden Elektroden. Zwischen der zweiten und dritten Elektrode (E_3) beträgt der Abstand 30 mm und zwischen der dritten und vierten Elektrode (E_4) 50 mm. Die Innendurchmesser der zweiten, dritten und vierten Elektrode betragen in der gleichen Reihenfolge: 60 mm, 30 mm und 40 mm.

C. Bartels ermittelte ein festes Verhältnis für die optimalen Spannungen, die zwischen den Elektroden anliegen sollten:

$$U_1 : U_2 : U_3 = 1,0 : 2,2 : 8,35 \quad (5.4)$$

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die endgültigen Spannungswerte hinsichtlich der op-

²MCP - microchannel plate

³Simion ist eine Standardsoftware zur Simulation von Ionenoptiken

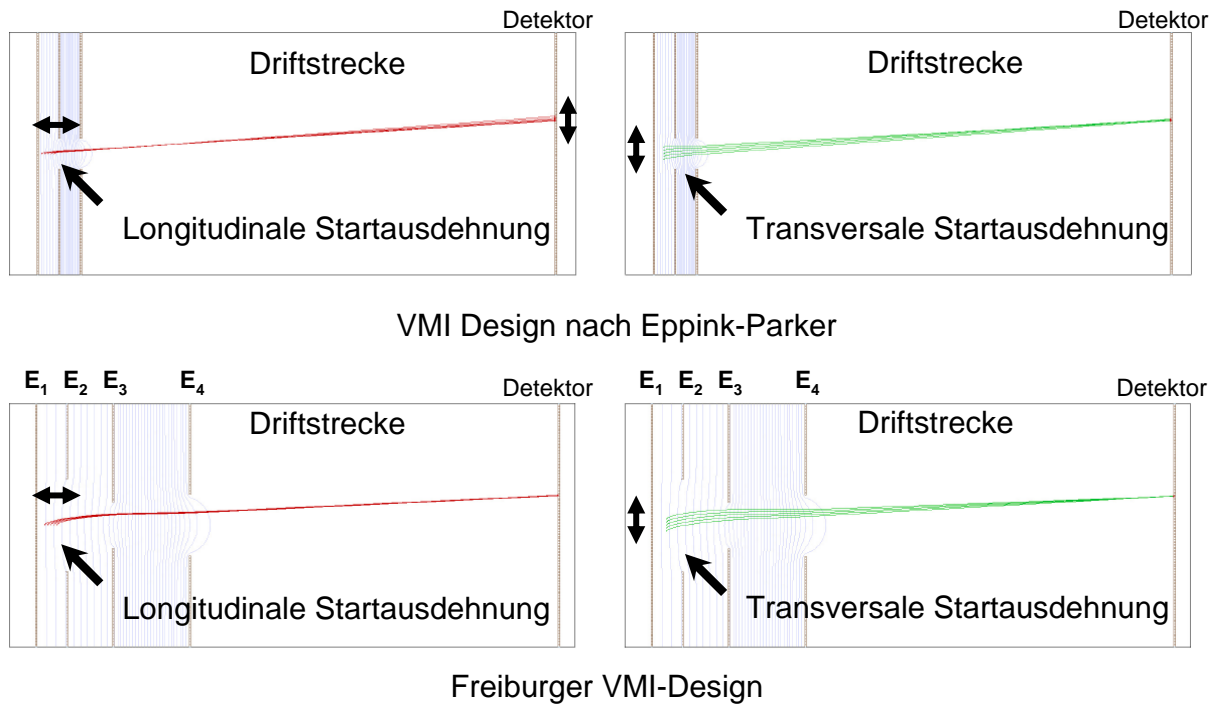


Abbildung 5.3: Simulation des VMI-Spektrometers mit Simion: Eppink-Parker-Setup (oben); Freiburger Setup (unten). Elektronen mit longitudinaler (linke Bilder, rote Trajektorien) und transversaler (rechte Bilder, grüne Trajektorien) Startausdehnung sollen auf dem gleichen Punkt auf dem Detektor abgebildet werden. In der Simulation kompensiert das Freiburger VMI-Design die Fehler besser als das Design von Eppink-Parker, das eine schlechtere Fokussierung bei einer longitudinalen Startausdehnung besitzt (Bild links oben). (aus [177])

timalen Abbremsung des Clusterstrahls und der Ausgangsenergie der Photoelektronen im Betrieb angepasst werden müssen.

Abbildung (5.3) zeigt Simion-Simulationen des Eppink-Parker-Setups und des Freiburger Setups [177]. Für die Simulation wurde ein Referenzelektron mit einer kinetischen Startenergie von 1 eV und transversaler Geschwindigkeit in Richtung des Detektors in das Zentrum der Interaktionszone gesetzt und mit Hilfe der Simulation auf den Detektor projiziert. Die Berechnungen wurden für verschiedene Startpositionen mit transversalem und longitudinalem Versatz des Elektrons wiederholt. Man kann erkennen, dass das Freiburger Design dem ursprünglichen Eppink-Parker-Setup bei der longitudinalen Fokussierung der Elektronen auf den Detektor überlegen ist.

In Abbildung (5.4) ist ein quantitativer Vergleich der longitudinalen (a) und transversalen (b) Fokussierung der verschiedenen Setups dargestellt [177]. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein einfaches homogenes elektrisches Feld, ein zeit-fokussierendes Design und auch das Eppink-Parker-Design einen großen Fehler bei der transversalen Fokussierung besitzen (rechtes Bild). Auch bei der longitudinalen Fokussierung (linkes Bild) zeigt das Eppink-Parker-Design einen großen Fehler.

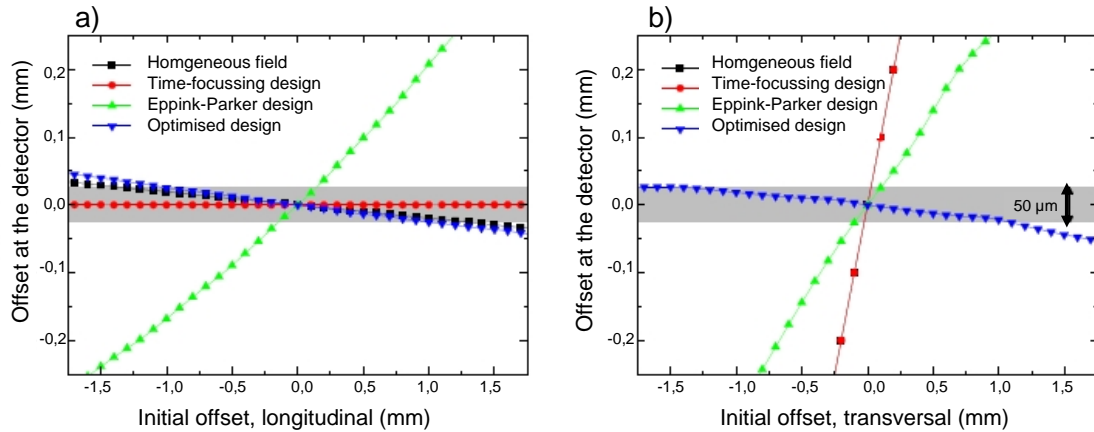


Abbildung 5.4: Qualitativer Vergleich der Fokussierung der verschiedenen VMI-Setups für eine longitudinale Startausdehnung a) und eine transversale Startausdehnung b) der Elektronen. Für ein homogenes Feld und für das zeitfokussierende Setup decken sich die transversalen Fehler. Für das Freiburger VMI-Design (optimised design) wurde ein Verhältnis von etwa 0,25 zwischen Detektorversatz und Startversatz für sowohl die longitudinale als auch transversale Ausdehnung erreicht. (aus [177])

Mit dem Design von C. Bartels konnte sowohl der longitudinale als auch der transversale Fehler auf

$$\left| \frac{dy}{dx_{||}} \right| \approx \left| \frac{dy}{dx_{\perp}} \right| \approx 0,025 \quad (5.5)$$

reduziert werden. Hierbei ist $dx_{||}$ und dx_{\perp} jeweils der Versatz des Startpunktes zum Startpunkt des Referenzelektrons und dy die Abweichung der Detektorposition gegenüber der Detektorposition des Referenzelektrons.

5.3 Abschätzung der Photoelektronenintensität

Zwei Weiterentwicklungen der letzten Jahre ermöglichen Photoelektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung.

Zum einen die weiter entwickelte, hochintensive Magnetronsputterquelle die im kontinuierlichen Betrieb eine Clusterstrahlintensität von 1 – 10 nA Clusterstrom liefert.

Zum anderen das „Velocity Map Imaging“-Spektrometer, das im kontinuierlichen Betrieb eine Auflösung von 2% (bezogen auf die kinetische Energie der Photoelektronen) und einer Elektronennachweisrate von 15% (bezogen auf alle erzeugten Photoelektronen) ermöglicht.

Welche Elektronenzählrate kann bei der Photoelektronenspektroskopie mit den Weiterentwicklungen erwartet werden? Im Folgenden soll diese Frage geklärt werden:

Für die Berechnungen wird angenommen, dass der Clusterionenstrahl auf einen Durchmesser von 1 mm² fokussiert wird und das Interaktionsvolumen näherungsweise ein Würfel der Dimension 1 × 1 × 1 mm ist. Bei optimaler Intensität kann der Clusterionenstrahl eine Intensität von 10 nA erreichen. Dies entspricht etwa einem Teilchenstrom von 6×10^{10} Clusterionen pro Sekunde.

Die Clusterionen werden in der Interaktionszone auf etwa 5 eV kinetische Energie abgebremst. Wenn man eine Clustermasse von 1000 amu annimmt (etwa Mo₁₀), entspricht dies einer Geschwindigkeit der Teilchen von ca. 1000 Metern pro Sekunde. Somit befinden sich bei kontinuierlichem Betrieb im Interaktionsvolumen 60.000 Clusterionen.

Ein Synchrotronstrahl liefert 10^{13} Photonen pro Sekunde und kann auf die Fläche von 1 mm² fokussiert werden.

In günstigen Fällen liegt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon einen Cluster im Querschnitt einer Fläche von 1 mm² trifft, bei der Innerschalenionisation bei 3×10^{-15} [182, 183].

Die Zählrate aller erzeugten Photoelektronen ist somit:

$$\frac{\text{Clusterionenanzahl} \times \text{Photonenanzahl} \times \text{Wahrscheinlichkeit der Interaktion}}{\text{Querschnittsfläche}} \quad (5.6)$$

eingesetzt sind dies 1800 Photoelektronen pro Sekunde.

Die Zählrate im „Velocity Map Imaging“-Spektrometer mit einer Nachweiswahrschein-

lichkeit von 15 % [176] entspricht somit 270 Ereignissen pro Sekunde. Für Cluster mit n Atomen erhöht sich der Wirkungsquerschnitt und damit die Elektronenzählrate um den Faktor n . Dies würde die Aufnahme eines Photoelektronenspektrums innerhalb kurzer Zeit ermöglichen.

5.4 Test der Anlage

An der Universität Konstanz steht kein Synchrotronlicht zur Verfügung; deshalb wurde der Aufbau mit einem Laser getestet. Das Testexperiment musste aufgrund der Arbeitsweise des kontinuierlichen Spektrometers an Clusterkationen durchgeführt werden. Das Problem mit herkömmlichen Laborlasern ist aber, dass die Photonenenergie nicht ausreichend groß ist, um positiv geladene Cluster zu ionisieren. Auch konnte der Aufbau nicht mit einer He-Lampe getestet werden, da der VUV-Lichtstrahl dieser Lampe zu divergent ist für die schmalen Blenden der VMI-Apparatur.

Stattdessen wurde die Funktion des Aufbaus durch die Detektion thermischer Elektronen getestet. Mit zunehmender Clustergröße konvergieren die Ionisationspotentiale der Cluster zur Austrittsarbeit des Festkörpers. Wenn das zweite Ionisationspotential kleiner ist als die notwendige Energie für das Abdampfen eines Fragments kann der Cluster über thermische Emission eines Elektrons, ähnlich wie beim Festkörper, abkühlen. Deswegen sollte es möglich sein von aufgeheizten Molybdänclusterkationen thermische Elektronen zu detektieren (siehe hierzu Abschnitt 2.5.3).

Für einen Aufheizprozess benötigt man mehrere Photonen pro Cluster. Dieser Test ist ein Nachweis der Kopplung von kontinuierlichem Clusterstrahl und VMI und dem Überlapp von Clusterstrahl und Photonenstrahl.

Für den Test wurde ein gepulster 1 kHz Nd:YLF-Laser⁴ verwendet [184]. Dieser wurde auf einen Durchmesser von zirka 1 mm am Interaktionspunkt fokussiert. Der Laserstrahl heizte einen 100 pA $\text{Mo}_{30\pm 3}^+$ -Clusterstrahl an der Interaktionszone auf. Die entstandenen thermischen Elektronen wurden mit einem Channeltron-Detektor⁵, der an der Stelle des MCP-Detektors plaziert wurde, detektiert.

In Abbildung (5.5) sind die Ergebnisse des Tests zu sehen. Man kann im untersten Spek-

⁴Evolution X, Spectra-Physics Lasers, Wellenlänge $\lambda = 527$ nm, Pulsenergie 6 mJ

⁵Photonis, Channeltron Mass Spectrometer Detector CEM 4821G

trum ein starkes Elektronensignal mit $1,52 \mu\text{s}$ Delayzeit nach dem Laserpuls erkennen, das bei angeschaltetem Clusterstrahl mit dem Detektor gemessen wird. Die Flugzeit der Elektronen im Spektrometer von der Interaktionszone zum Detektor beträgt etwa $0,1 \mu\text{s}$ (siehe hierfür Gl. (5.3) und Abschnitt 5.1). Das Signal wird als Signal von thermischen Elektronen interpretiert, die Millisekunden (vielfaches der Triggerzeit) nach dem Aufheizen der Clusterkationen emittiert werden.

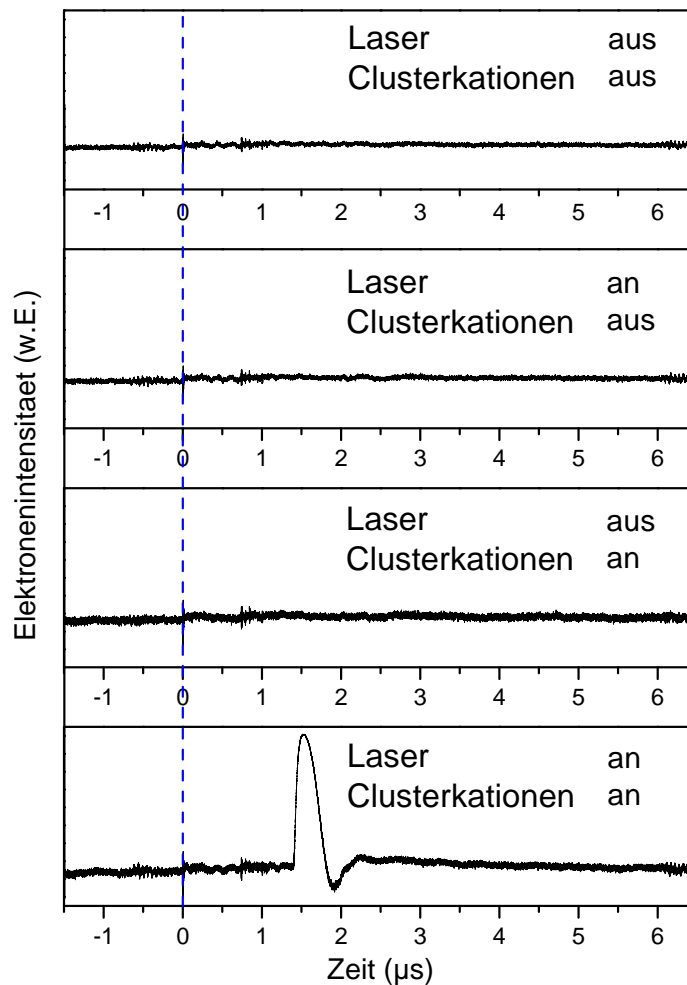


Abbildung 5.5: Testergebnis der neuen VMI-Clusteranlage. Das Hintergrundsignal, das durch den Laser bzw. durch die Cluster erzeugt wird ist nahe Null. Mit einer Verzögerung von $1,52 \mu\text{s}$ wurden thermische Elektronen von $\text{Mo}_{30\pm 3}$ -Clustern mit einem Channeltrondetektor detektiert.

Das Hintergrundsignal des Lasers bzw. der Clusterkationen ist verschwindend gering, wie

man auf den oberen drei Spektren in Abbildung (5.5) erkennen kann.

Auf dem zweiten Spektrum ist zu sehen, dass der Laser so gut durch die Anlage geführt werden kann, dass er keine Elektronen aus der Spektrometeroberfläche erzeugt.

Auf dem dritten Spektrum kann man erkennen, dass die Cluster sehr gut abgebremst und gewendet werden können und dabei keine Hintergrundelektronen erzeugen.

Es konnte nachgewiesen werden, dass das Prinzip der kontinuierlichen Clusterspektroskopie mit Hilfe eines VMI-Spektrometers funktionieren kann. Speziell wurde gezeigt, dass die Clusterionenabbremmung und Fokussierung und damit eine Komprimierung der Cluster in der Interaktionszone funktioniert und hierbei die Erzeugung von Hintergrundelektronen minimiert werden kann.

6 Experimenteller Aufbau der Clusterdepositionsmaschine

Die Clusterdepositions-kammer besteht aus zwei zusammengeflanschten Kammern (Abb. 6.1).

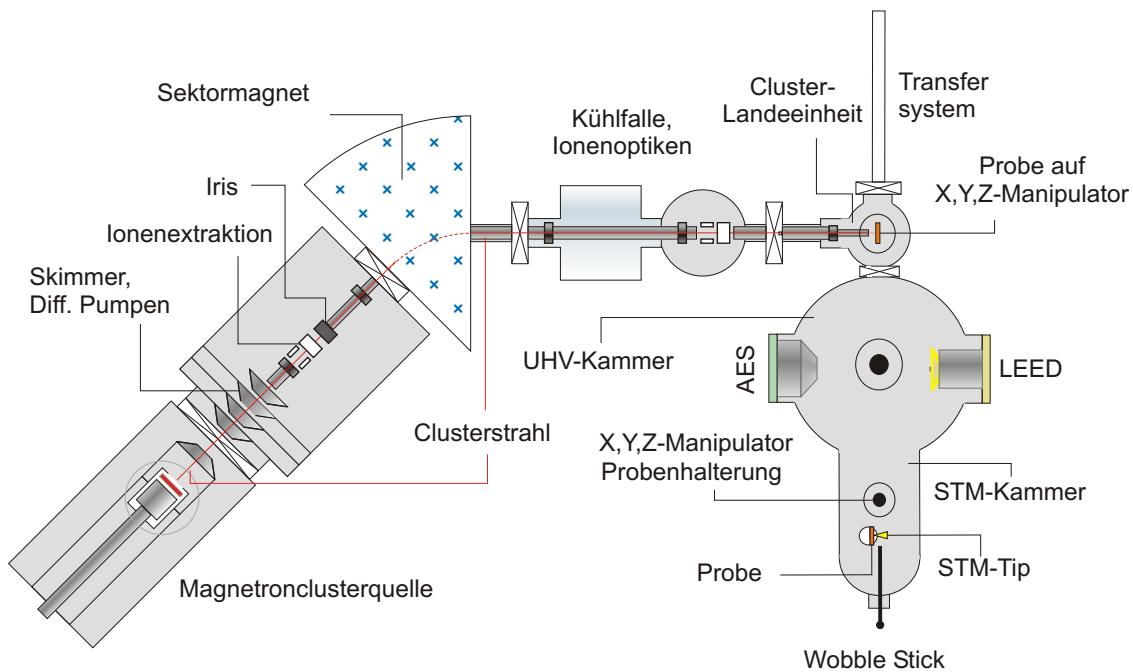


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau der Clusterdepositionsapparatur: Die Cluster kommen nach der Massenseparation durch weitere Ionenoptiken gelenkt zur Landeeinheit. Dort werden sie auf etwa die halbe Führungsspannung abgebremst und auf die Probe deponiert. Die Probe wird anschließend im Vakuum mittels eines Transferarms zum STM transferiert. Dort werden die Cluster auf der Oberfläche untersucht.

Zum einen aus der eigentlichen Depositionskammer, in der sich die Landeeinheit befindet mit der die Clusterionen abgebremst werden um weich auf der Probe zu landen. Die Probe

ist auf einem X,Y,Z-Manipulator befestigt. Mit ihm kann man den Abstand zur Landeeinheit variieren und die X- und Y-Position der Depositionsfläche verändern.

Zum anderen besteht sie aus einer an die Depositionskammer angeflanschten STM-Untersuchungskammer. Die deponierte Probe wird mittels eines Transfersystems vom X,Y,Z-Probenmanipulator in die STM-Kammer transferiert. Dort wird die Probe bei Raumtemperatur mit einem Omicron-STM¹ untersucht. In den Kammern kann während der Deposition ein Vakuumdruck von 10^{-7} mbar gehalten werden.

Um STM-Aufnahmen erzielen zu können müssen alle möglichen störenden Vibrationsquellen eliminiert werden. Aufgrund der noch unzureichenden Isolation gegenüber Vibration müssen alle Vakuumpumpen der Anlage abgeschaltet werden. Während der STM-Aufnahmen ist nur noch eine vibrationsfreie Ionengetterpumpe an der STM-Depositionskammer in Betrieb, die jedoch den Vakuumdruck von 10^{-7} mbar nicht aufrecht erhalten kann.

6.1 Depositionseinheit

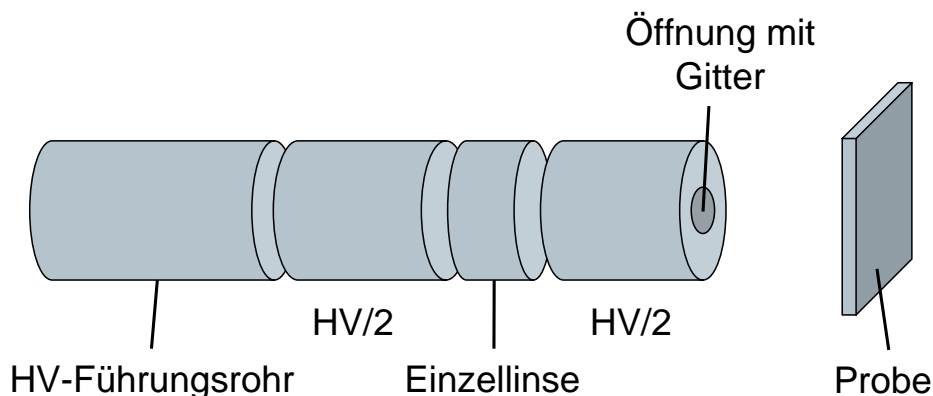


Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau der Depositionsoptik. Die Führungsrohre der Depositionseinheit liegen etwa auf halber Führungsspannung $\frac{HV}{2}$. In die Depositionseinheit eingebaut ist eine weitere Einzellinse, die den Clusterstrahl in Richtung Probe bündelt. Vor der Austrittsöffnung des Clusterstrahls ist ein Gitter angebracht, um ein möglichst homogenes elektrisches Feld zwischen Depositionseinheit und Probe zu erhalten. (nach [170])

Die Depositionseinheit befindet sich in der UHV-Kammer. Sie besteht aus einem Föh-

¹UHV-STM1 von Omicron

rungsrohr an das, isoliert von der restlichen Anlage, zum Vor-Abbremsen des Clusterionenstrahls etwa die halbe Führungsspannung $\frac{HV}{2}$ angelegt ist (Daumenregel). Der optimale Wert für $\frac{HV}{2}$ wurde für eine Führungsspannung von $HV = 1500$ V empirisch mit $\frac{HV}{2} \approx 650$ V bestimmt.

In das Führungsrohr der Depositionseinheit ist weiterhin eine Einzellinse eingebaut um den Clusterionenstrahl zu bündeln und auf die Probe zu fokussieren. Der Depositionsspot ist eine kreisförmige Fläche mit Radius $r = 0,25$ mm.

Am Ausgang des Führungsrohres ist ein Gitter angebracht um zwischen der Depositionseinheit und der Probenoberfläche ein homogenes elektrisches Abbrems-Feld zu erzeugen. Die Probe befindet sich während der Deposition zum Abbremsen der Cluster auf einem sehr niedrigen Potential (± 30 V) um eine Fragmentierung der Cluster durch den Aufprall zu vermeiden (Abb. 6.2).

7 Ergebnisse der Clusterdeposition

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Suche nach Cluster-Assembled-Materialien vorgestellt.

Auf eine mit der Scotch-Tape-Methode präparierte HOPG-Oberfläche wurden Mo_x -Clusteranionen ($X = 40, 100, 200, 400$) deponiert. Die deponierte Probe wurde anschließend unter Vakuumbedingungen zum STM transferiert und untersucht. In Abbildung (7.1) wird eine STM-Aufnahme einer präparierten HOPG-Oberfläche vor der Deposition von Mo_x -Clustern gezeigt.

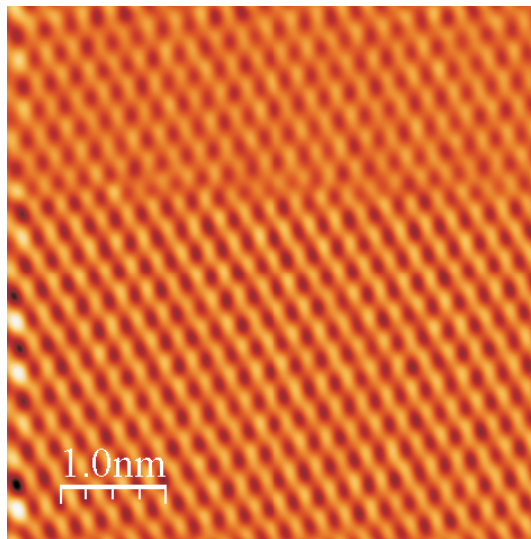


Abbildung 7.1: STM-Aufnahme einer mit der Scotch-Tape-Methode präparierten HOPG-Oberfläche. Gemessene Gitterkonstante $a = 1,72 \text{ \AA}$.

Bei einem Druck von 10^{-7} mbar und Raumtemperatur adsorbiert im Durchschnitt alle 10 Sekunden eine Monolage Restgas auf die Oberfläche [185, 186]. Mit einem Sticking-Koeffizienten von O_2 auf Mo von etwa $S \approx 0,5$ [187–189] und einem Sauerstoffgehalt von 20% im Restgasvolumen bedeckt ungefähr eine Monolage Sauerstoff innerhalb von 2

Minuten die Oberfläche der Cluster. Bei einer Depositionsdauer von bis zu 5 Stunden ist deshalb von oxidierten Clustern mit einem unbekanntem Oxidationsgrad auszugehen.

Gleichzeitig wurden, wegen der mäßigen Massenauflösung des Sektormagneten ($\frac{m}{\Delta m} = 40$), nicht nur reine Mo-Clusteranionen deponiert, sondern auch Mo_xO_y -Clusteranionen, die schon in der Quelle erzeugt wurden oder während des Fluges oxidierten. Weiterhin konnten die deponierten Mo-Cluster, wie oben erklärt, auf der Oberfläche während der Depositions-, Transfer- und Spektroskopiezeit oxidieren. Aus diesen Gründen ist davon auszugehen, dass keine reinen, sondern oxidierte Mo_x -Cluster untersucht wurden.

Im Folgenden wird wegen der besseren Verständlichkeit zunächst nur von reinen Mo_x -Clustern gesprochen.

Der Sektormagnet kann bei einer Führungsspannung von $HV = 1500$ V eine maximale Masse von 3000 amu ablenken. Um große Cluster nach Massen zu separieren und zu deponieren wurde die Führungsspannung auf bis zu $HV = 30$ V abgesenkt (dies entspricht einer maximal ablenkbaren Masse von etwa Mo_{2000}) und die Ionenoptiken und die Landeeinheit entsprechend angepasst.

In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen deponierten Clustergrößen einzeln vorgestellt.

7.1 STM-Aufnahmen von deponierten Mo₁₅-Clustern

In Abbildung (7.2) sind STM-Aufnahmen von deponierten Mo₁₅-Clustern bei Raumtemperatur zu sehen. Es wurde fünf Stunden mit einer Intensität von 100 pA deponiert. Mit einem Stickingkoeffizienten von 0,3 [116] wurde berechnet, dass etwa 0,2 ML Mo₁₅-Cluster auf dem Depositionsspot gelandet sind.

Man kann erkennen, dass die Cluster weich auf der HOPG-Oberfläche gelandet wurden, da keine Oberflächendefekte zu beobachten sind. Weiterhin ist ebenfalls keine Fragmentation der deponierten Cluster feststellbar.

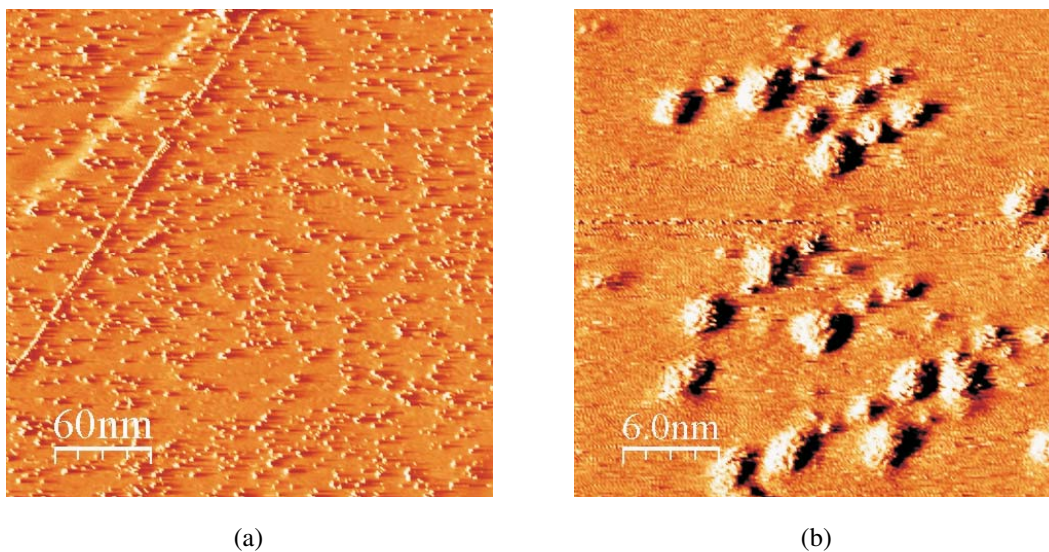


Abbildung 7.2: Mo₁₅-Cluster auf HOPG; deponiert wurde $\approx 0,2$ ML. 7.2(a) Übersichtsbild: zu sehen sind Mo-Cluster, die sich an einer HOPG-Stufe anordnen. 7.2(b) Voneinander separierte Mo-Cluster; es sieht so aus als ob sie sich auf der Oberfläche anordnen, aber keine Verbindung untereinander eingehen.

Auf der linken Aufnahme (7.2(a)) beobachtet man, dass sich die Cluster an einer HOPG-Stufe anlagern und eine Kette bilden. Es ist gut zu erkennen, dass sie hierbei nicht zu einer Kette verschmelzen, sondern noch einzeln zu unterscheiden sind. Die Cluster auf der freien Fläche bleiben in ihrer Form stabil und verschmelzen ebenfalls nicht miteinander zu größeren Inseln.

Die rechte Aufnahme (7.2(b)) zeigt die auf der HOPG-Oberfläche stabilen Cluster detaillierter. Die auf der Oberfläche voneinander separierten Cluster weisen alle eine ähnliche Größenstruktur von $d \approx 2$ nm auf.

Die Auswertung der an der HOPG-Stufe angeordneten Mo_{15} -Cluster ergab eine Größenverteilung des Clusterdurchmessers von $d = 1,96 \pm 0,31$ nm. Im Diagramm (7.3) ist die ermittelte Verteilung grafisch dargestellt.

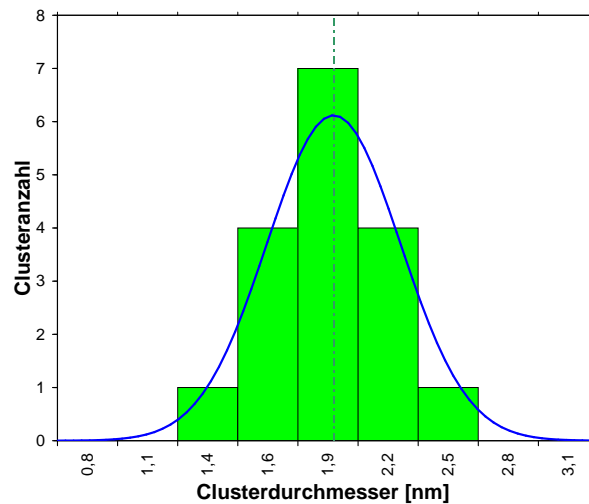


Abbildung 7.3: Gemessene Größenverteilung der Mo_{15} -Cluster auf HOPG; über die Größenverteilung ist die daraus berechnete Normalverteilung geplottet. Der gemessene Durchschnittswert ist $d = 1,96 \pm 0,31$ nm.

7.2 STM-Aufnahmen von deponierten $\text{Mo}_{40\pm 2}$ -Clustern

In Abbildung (7.4) sind deponierte $\text{Mo}_{40\pm 2}$ -Cluster mit einer berechneten Spotbedeckung von etwa 1 ML zu sehen. Die Cluster wurden bei einer Intensität von 500 pA mehr als zwei Stunden deponiert.

In der linken Aufnahme (7.4(a)) ist eine poröse Clustermaterialstruktur zu erkennen. Die Cluster bilden offensichtlich ein bei Raumtemperatur stabiles, poröses, granulares Clustermaterial aus, das eine 3D-Struktur besitzt. Bei genauerer Betrachtung der Oberfläche (Abb. 7.4(b)), kann man in der größeren granularen Struktur kleinere, stabile und voneinander separierte Cluster erkennen.

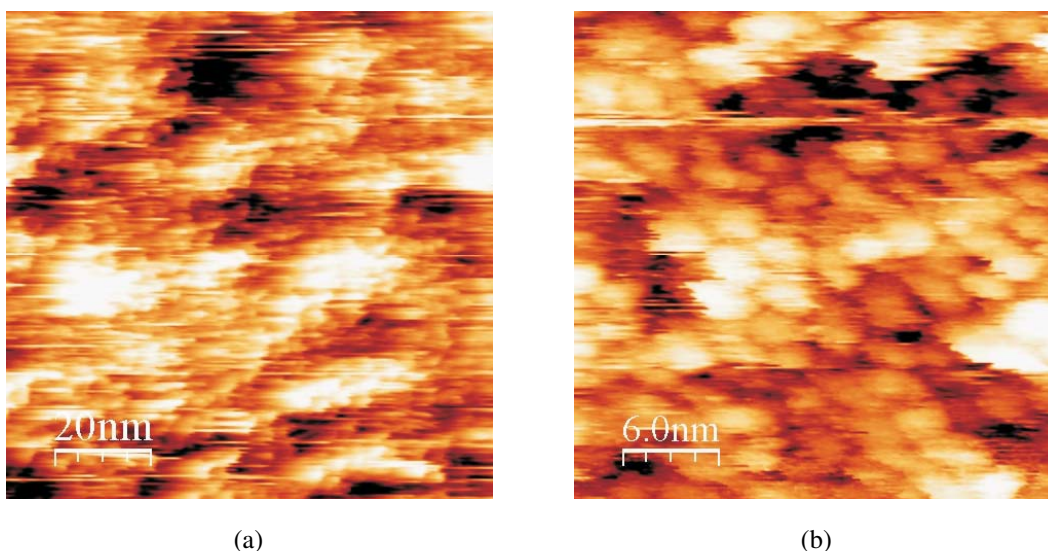


Abbildung 7.4: $\text{Mo}_{40\pm 2}$ -Cluster auf HOPG; deponiert wurde ≈ 1 ML. 7.4(a) Übersichtsbild: Zu sehen ist, dass die Cluster ein poröses Clustermaterial formen. 7.4(b) Detailbild: Zu sehen ist, dass die $\text{Mo}_{40\pm 2}$ -Cluster voneinander separiert angeordnet das Clustermaterial formen.

Die in diesen und in den weiteren Aufnahmen zu beobachtenden Streifen oder Schlieren stammen von Clustern, die beim Rastern des Bildes an der STM-Spitze haften bleiben. Die Ursache dessen ist in der Bindung der Mo-Cluster mit der Wolfram-STM-Spitze zu finden. Diese ist stärker als die Bindung der Mo-Cluster mit der HOPG-Oberfläche. Aufgrund des ständigen Wechsels der STM-Spitze, bzw. des Reinigens dieser durch das Umpolen der

Spannung, ist ein Scannen der Oberfläche sehr aufwändig.

Die Auswertung der Größenverteilung der deponierten $\text{Mo}_{40\pm 2}$ -Cluster ergab einen Durchmesser von $d = 2,73 \pm 0,51$ nm. Die ermittelten Größen sind im Histogramm (7.5) grafisch dargestellt. Der ermittelte Wert des Clusterdurchmessers ist mehr als doppelt so groß wie der theoretische Durchmesser für oxidierte Mo-Cluster.

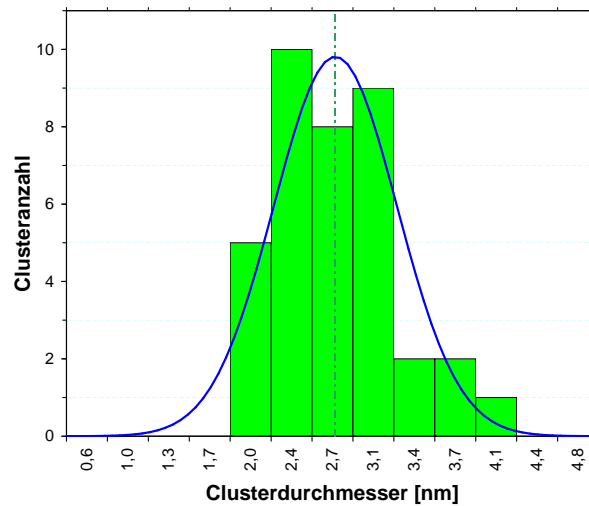


Abbildung 7.5: Gemessene Größenverteilung der $\text{Mo}_{40\pm 2}$ -Cluster auf HOPG; über die Größenverteilung ist die daraus berechnete Normalverteilung geplottet. Der gemessene Durchschnittswert ist: $d = 2,73 \pm 0,51$ nm.

7.3 STM-Aufnahmen von deponierten $\text{Mo}_{100\pm 5}$ -Clustern

Abbildung (7.6) zeigt deponierte $\text{Mo}_{100\pm 5}$ -Cluster. Die Cluster wurden bei einer Intensität von 500 pA eineinhalb Stunden deponiert. Damit wurde eine berechnete Spotbedenkung von etwa 1,5 ML erzielt.

In der linken Aufnahme (7.6(a)) ist, wie beim vorangegangenen Cluster Mo_{40} , eine granulare Clustermaterialstruktur erkennbar. Die größeren Mo-Cluster bilden offensichtlich ein bei Raumtemperatur dreidimensionales, granulares Clustermaterial aus. Man kann auch in dieser Aufnahme kleine, runde, stabile und voneinander getrennt angeordnete Cluster erkennen, die zusammen eine größere Überstruktur formen.

Auf der rechten Seite (Abb. 7.6(b)) ist die aus der linken Aufnahme ermittelte Größenverteilung der $\text{Mo}_{100\pm 5}$ -Cluster dargestellt. Die Durchschnittsgröße $d = 2,63 \pm 0,75$ nm der Cluster wurde daraus errechnet. Der ermittelte Wert weicht etwa 20% vom theoretischen $(\text{MoO}_3)_{100}$ -Clusterdurchmesser ab.

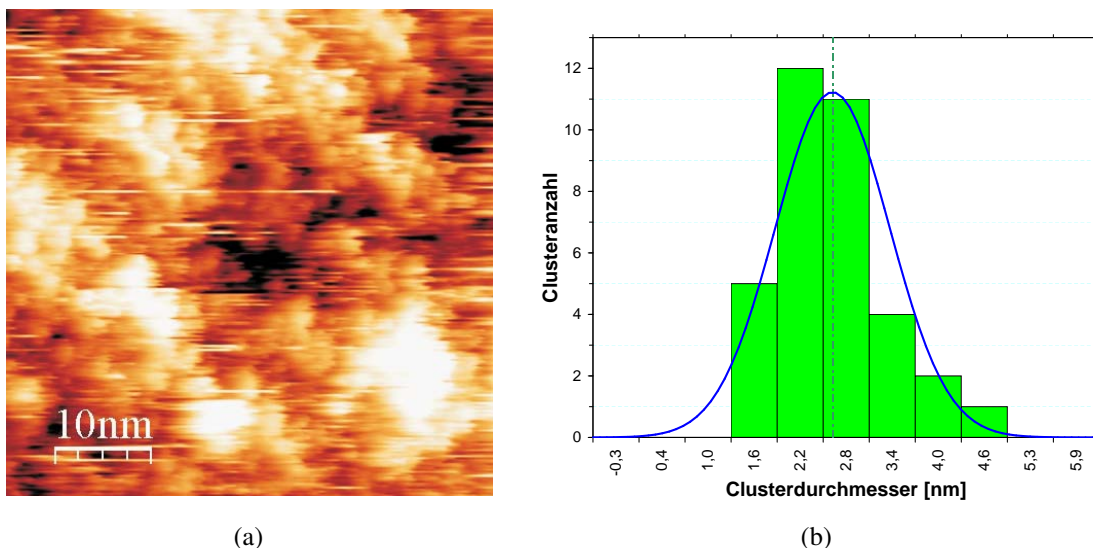


Abbildung 7.6: $\text{Mo}_{100\pm 5}$ -Cluster auf einer HOPG-Oberfläche; deponiert wurde $\approx 1,5$ ML. 7.6(a) Auch bei $\text{Mo}_{100\pm 5}$ -Cluster kann man eine poröse Clustermaterialstruktur erkennen. Bei genauerem Hinsehen sind ebenfalls wieder voneinander separierte Cluster zu erkennen, die das Material formen. 7.6(b) Gemessene Größenverteilung der $\text{Mo}_{100\pm 5}$ -Cluster auf HOPG; über die Größenverteilung ist die daraus berechnete Normalverteilung geplotet. Der gemessene durchschnittliche Clusterdurchmesser ist $d = 2,63 \pm 0,75$ nm.

7.4 STM-Aufnahmen von deponierten $\text{Mo}_{200\pm 10}$ -Clustern

In Abbildung (7.7) sind deponierte $\text{Mo}_{200\pm 10}$ -Cluster zu sehen. Die Cluster wurden bei einer Intensität von 300 pA zwei Stunden deponiert. Damit wurde eine berechnete Spotbedeckung von zirka 2,5 ML erzielt.

Auf der linken Seite (Aufnahme 7.7(a)) ist, wie in den vorangegangenen Aufnahmen, eine „flockige“, dreidimensionale Clustermaterialstruktur zu erkennen. Die Cluster dieser Größe scheinen ebenfalls ein bei Raumtemperatur stabiles Clustermaterial zu bilden. Man kann wieder kleine, runde, stabile voneinander getrennt angeordnete Cluster beobachten, die die größeren Clusterflocken formen.

In der rechten Abbildung (7.7(b)) ist die aus der linken Aufnahme ermittelte Größenverteilung der $\text{Mo}_{200\pm 10}$ -Cluster und die daraus berechnete Durchschnittsgröße $d = 3,41 \pm 0,51$ nm der Cluster dargestellt. Auch dieser ermittelte Wert ist etwa 20% größer als der theoretisch errechnete Clusterdurchmesser.

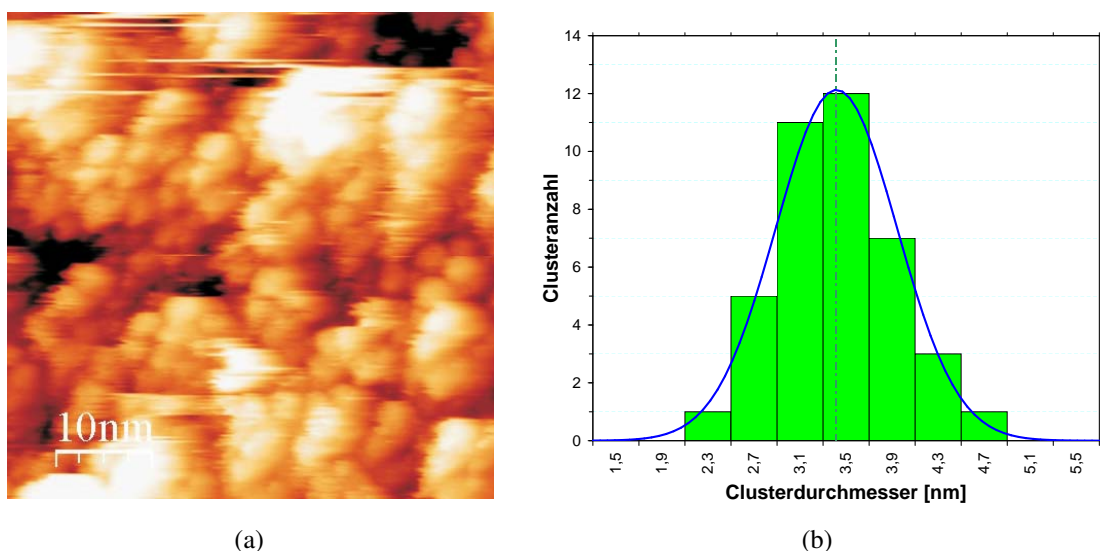


Abbildung 7.7: $\text{Mo}_{200\pm 10}$ -Cluster auf einer HOPG-Oberfläche deponiert $\approx 2,5$ ML. 7.7(a) Ebenfalls bei den deponierten $\text{Mo}_{200\pm 10}$ -Clustern ist eine poröse Clustermaterialstruktur zu erkennen. Bei genauerem Hinsehen sind ebenfalls wieder voneinander separierte Cluster sichtbar, die das Material formen. 7.7(b) Gemessene Größenverteilung der $\text{Mo}_{200\pm 10}$ -Cluster auf HOPG; über die Größenverteilung ist die daraus berechnete Normalverteilung geplottet. Der gemessene durchschnittliche Clusterdurchmesser ist: $d = 3,41 \pm 0,51$ nm.

7.5 STM-Aufnahmen von deponierten $\text{Mo}_{400\pm 20}$ -Clustern

$\text{Mo}_{400\pm 20}$ -Cluster wurden bei einer Intensität von 200 pA etwa zweieinhalb Stunden auf HOPG deponiert. Damit wurde eine berechnete Spotbedenkung von etwa 4,2 ML erzielt. Die deponierten $\text{Mo}_{400\pm 20}$ -Cluster sind in Abbildung (7.8) zu sehen.

In der linken Aufnahme (7.8(a)) ist wie in den vorangegangenen Bildern ein größeres, poröses und flockiges Clustermaterial zu beobachten. Auch in dieser Aufnahme sind kleinere Clusterbausteine zu erkennen, aus denen diese Flocken zusammengesetzt sind.

Die ermittelte Größenverteilung der $\text{Mo}_{400\pm 20}$ -Cluster ist auf der rechten Seite (Abb. 7.8(b)) dargestellt. Daraus wurde die Durchschnittsgröße $d = 3,65 \pm 0,7$ nm der $\text{Mo}_{400\pm 20}$ -Cluster, die etwa 10% vom theoretischen Wert abweicht, berechnet.

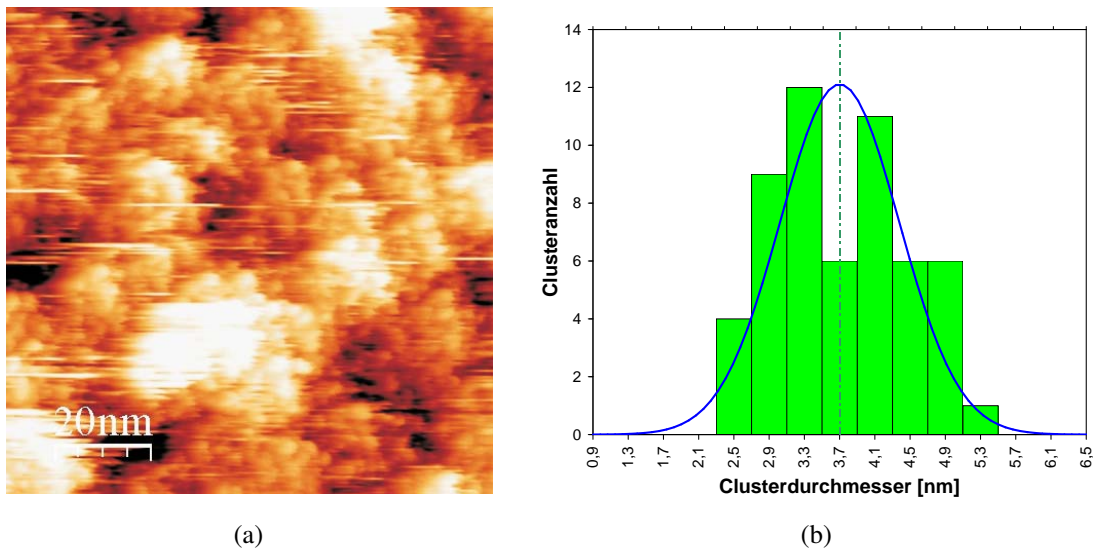


Abbildung 7.8: $\text{Mo}_{400\pm 20}$ -Cluster auf einer HOPG-Oberfläche; deponiert wurde ≈ 4 ML. 7.8(a) Auch in diesem STM-Bild ist eine poröse Clustermaterialstruktur zu erkennen, die von separierten Clustern gebildet wird. 7.8(b) Gemessene Größenverteilung der $\text{Mo}_{400\pm 20}$ -Cluster auf HOPG; über die Größenverteilung ist die daraus berechnete Normalverteilung geplottet. Der gemessene durchschnittliche Clusterdurchmesser ist $d = 3,65 \pm 0,7$ nm.

7.6 Vergleich Theorie - Experiment

In den STM-Aufnahmen kann man deutlich erkennen, dass die einzelnen deponierten Cluster eine sphärische Form besitzen. Aus diesem Grund lassen sich die ermittelten Durchmesser mit den folgenden berechneten Werten vergleichen.

Für die Berechnung des Clusterdurchmessers wurden aus der Literatur die Werte für die Dichte des Molybdän-Festkörpers¹ und des oxidierten MoO₃-Festkörpers² entnommen. Ebenso die atomare Masse der beiden Materialien^{3,4}. Aus diesen Daten wurde das Volumen V eines kugelförmigen Clusters mit der Avogadro-Konstante N_A ⁵ und der entsprechenden Atomzahl n nach (Gl. 7.1) berechnet.

$$V = \frac{m \times n}{N_A} \times \frac{1}{\rho} \quad (7.1)$$

Über die Kugelvolumengleichung $V = \frac{3}{4}\pi r^3$ wurde der Durchmesser bestimmt. Die errechneten Durchmesser sind in Tabelle 7.1 den experimentell ermittelten Werten gegenüber gestellt.

Atomanzahl (x)	theoretischer Mo Clusterdurchmesser	theoretischer MoO ₃ Clusterdurchmesser	experimentell bestimmter Clusterdurchmesser
15	0,76 nm	1,13 nm	$1,96 \pm 0,31$ nm
40	1,06 nm	1,57 nm	$2,73 \pm 0,51$ nm
100	1,44 nm	2,13 nm	$2,63 \pm 0,75$ nm
200	1,81 nm	2,69 nm	$3,41 \pm 0,51$ nm
400	2,28 nm	3,39 nm	$3,65 \pm 0,7$ nm

Tabelle 7.1: Vergleich der theoretisch berechneten, kugelförmigen Mo _{x} und (MoO₃) _{x} -Cluster und des experimentell bestimmten Durchmessers der verschiedenen deponierten Cluster auf der HOPG-Oberfläche

Es ist zu erwarten, dass nur Clustermaterialien mit einem hohen Schmelzpunkt auf einer

¹ $\rho_{\text{Mo}} = 10,223 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [190]

² $\rho_{\text{MoO}_3} = 4,692 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [191]

³ $m_{\text{Mo}} = 95,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ [192]

⁴ $m_{\text{MoO}_3} = 143,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ [192]

⁵ $N_A = 6,022 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

Oberfläche stabil sind. Cluster aus monovalenten Metallen wie z.B. Ag sind bei Raumtemperatur nicht stabil auf der Oberfläche. Dies bedeutet, zwei Ag_x -Cluster verschmelzen mit der Zeit zu einem Nanopartikel [44, 193]. Die Stabilität hängt hierbei von der Zeit des Wachstums, der Temperatur und der Größe der Cluster ab. Kleine Wolframcluster z.B. verschmelzen sehr schnell zu einem größeren Partikel auf der Oberfläche. Für größere Cluster wird dies in der betrachteten Zeit nicht erwartet, da die Clusterstabilität aufgrund von Oberflächen- und Struktureffekten mit der Größe zunimmt [194, 195].

Die gemessenen Clusterdurchmesser lassen eine Tendenz zunehmender Clustergröße von kleinen zu großen Clustern erkennen. Dies weist darauf hin, dass alle Cluster auf der Oberfläche stabil sind. Die Messwerte sind alle deutlich größer als die berechneten Werte. Dies entspricht der Erwartung und ist vermutlich zum größten Teil auf den Abbildungsfehler der STM-Spitzengeometrie zurückzuführen.

In den gezeigten STM-Aufnahmen ist zu sehen, dass die Mo_x -Cluster auch 24 Stunden nach der Deposition stabil ihre sphärische Form auf der Oberfläche behalten. Weiter ist zu erkennen, dass benachbarte Cluster miteinander an einem Punkt verbunden („spot-welded“) und stabil genug sind, nicht weiter miteinander zu verschmelzen. Mit Hilfe der intensiven Magnetronclusterquelle war es möglich, ausreichend Clustermaterial zu deponieren, damit die Cluster durch ihre Punktbindungen untereinander ein 3-D-Cluster-Assembled-Material, ein granulares, makroskopisches Material, formen konnten.

Die in dieser Arbeit gezeigten STM-Aufnahmen sind ein Beweis, dass es mit wachsender Clustergröße einen Übergang zwischen dem Wachsen von amorphen Nanomaterialien durch kleine Cluster und dem Formen von granulearem, makroskopischem Festkörpermaterial durch große Cluster geben muss.

8 Zusammenfassung der Ergebnisse

8.1 VMI-Ergebnisse

Es wurde ein neues experimentelles Untersuchungsinstrument aufgebaut, das eine hochintensive Magnetonclusterquelle und ein Velocity-Map-Imaging-Spektrometer beinhaltet. Diese Maschine wird es ermöglichen, zum ersten Mal Photoelektronenspektren von massenselektierten Clustern unter Benutzung von Synchrotronstrahlung aufzunehmen.

Der erste Teil der Dissertation beschäftigte sich mit der Konstruktion, dem Aufbau und der Optimierung des neuen VMI-Setups. Als Abschluss wurde das kontinuierliche Cluster-spektroskopie-Experiment mit im Labor verfügbarem Laserlicht getestet. Aufgrund der Funktionsweise des Spektrometers müssen Clusterkationen spektroskopiert werden, mit dem verfügbaren Laserlicht konnten deshalb keine Photoelektronen aufgenommen werden. Stattdessen wurden $\text{Mo}_{30\pm 3}$ -Clusterkationen mit dem Laser am Interaktionspunkt aufgeheizt und die dadurch erzeugten thermischen Elektronen mit Hilfe eines Channeltrondetektors statt eines MCP-Detektors detektiert.

Das detektierte Signal der thermischen Elektronen beweist, dass die zugrunde liegende Idee der Arbeitsweise des neuen Aufbaus funktioniert. Trotz intensiver Bemühungen gibt es momentan noch kein dauerhaftes Photoelektronenspektroskopie-Experiment an massenselektierten Clustern, welches Synchrotronstrahlung benutzt. Doch um ein komplettes UPS- bzw. XPS-Spektrum für jede gewünschte Photonenenergie aufzunehmen ist ein solches erforderlich. Das in dieser Doktorarbeit entwickelte Experiment stellt eine Möglichkeit dar eine ausreichend hohe Ionendichte zu erzielen um die unterschiedlichsten Metallcluster mit einer sehr guten Energieauflösung in einem angemessenem Zeitraum spektroskopieren zu können. Deshalb wird es in der Zukunft ein wichtiges Instrument zur Untersuchung der Eigenschaften von massenselektierten Clustern sein.

8.2 STM-Ergebnisse

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Kit H. Bowen an der Johns Hopkins University in Baltimore (USA) wurde im zweiten Teil der Dissertation ein Depositions-experiment mit *in-situ* STM-Messung aufgebaut. Mo_x-Cluster ($x = 15, 40, 100, 200, 400$) wurden auf eine HOPG-Oberfläche deponiert und *in-situ* mit einem Omicron STM1 beobachtet.

Die Cluster konnten weich auf der Oberfläche gelandet werden und beschädigten die präparierte HOPG-Oberfläche nicht. In den STM-Aufnahmen konnte keine Fragmentierung der Cluster beobachtet werden.

Die Bindung der Cluster mit der Wolfram-STM-Spitze ist stärker als die Bindung der Mo_x-Cluster mit der Oberfläche. Aus diesem Grund blieben beim Messen oft Cluster an der STM-Spitze kleben. Deshalb weisen viele STM-Bilder Streifenmuster auf und die STM-Spitzen mussten oft gewechselt werden.

Auf allen STM-Aufnahmen wurden vermutlich oxidierte Mo_x-Cluster beobachtet, die eine sphärische Form annehmen und nur über Punktkontakte („spot-welded“) miteinander verbunden sind. Für größere Cluster und größere deponierte Cluster Mengen konnte beobachtet werden, wie die Cluster ein granulares, körniges, makroskopisches Festkörpermaterial bilden.

Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die ermittelten Clusterdurchmesser in etwa mit den berechneten Clustergrößen skalieren, bzw. auf jeden Fall mit zunehmender Atomanzahl einen zu erwartenden zunehmenden Clusterdurchmesser aufweisen.

Zur Zeit gibt es keine Forschergruppe, die das in der Dissertationsarbeit beobachtete Phänomen des granularen Clusterwachstums von massenselektierten Clustern untersucht. Doch gerade durch die Untersuchung des Verhaltens der Cluster beim Übergang hin zur „makroskopischen“ Welt kann eine Verbindung zu industriellen Anwendungen mit Clustern (als Katalysatoren oder Bausteine für Nanomaterialien) hergestellt werden.

9 Perspektiven der Experimente

9.1 Perspektive des VMI-Experiments

Nach dem ersten Nachweis der Funktionstauglichkeit des Experiments benötigt die neue Maschine noch weitere Verbesserungen.

So sollte zum einen die bisher provisorisch eingebaute Cluster-Nachionisationseinheit in der Quelle für einen Dauerbetrieb fest installiert und optimiert werden. Mit dieser Einheit konnte die Clusterkationenintensität deutlich erhöht werden. Ebenso muss der Eintritts- wie auch der Austrittsflansch für den Synchrotronstrahl, inklusive eventuell notwendiger zusätzlicher Blenden, eingerichtet werden.

Zum anderen muss die Anlage zum Betrieb an einer Synchrotron-Beamline vorbereitet werden. Dies bedeutet, dass die Anlage zunächst auf das Höhenlevel des Synchrotronbeams eingerichtet werden muss. Außerdem muss wegen des Platzmangels an einer solchen Beamline, die Geometrie der Anlage, z.B. mit einem zusätzlichen Sektormagneten, angepasst werden.

In Zusammenarbeit mit der Gruppe um Thomas Gerber von der Swiss Light Source ist geplant, das Experiment in naher Zukunft an eine VUV-Strahllinie der Swiss Light Source zu transportieren und dort erste Photoelektronenspektren mit Synchrotronstrahlung aufzunehmen.

Im ersten Schritt sollen dort Valenzband-Photoelektronenspektren (UPS) von reagierten Metallclusterkationen der $3d$ -Schale aufgezeichnet werden. Mit einer verfügbaren Photonenenergie von mehr als 20 eV des VUV-Strahls können, entgegen der herkömmlich verfügbaren Labor-Laserenergie von 7,9 eV, adsorbatinduzierte Valenzorbitale untersucht werden.

An diesen Photoelektronenspektren kann man untersuchen, ob und wie der Ladungstrans-

fer vom Metallcluster zu einem adsorbierten Molekül mit wachsender Clustergröße zunimmt, da diese Spektren direkte Informationen über den Ladungstransfer zwischen Metallcluster und Adsorbat liefern. Dadurch können auch neue, interessante Erkenntnisse über die Coadsorption von z.B. CO und O₂ oder CO und NO auf Metallclustern in der Gasphase gewonnen werden. Solche Informationen sind sehr wichtig in der heterogenen Katalyse für die CO-Oxidation oder NO-Reduktion. Zusätzlich wird mit diesen Daten eine Brücke zur UPS-Spektroskopie an ausgedehnten Oberflächen geschlagen.

Im zweiten Schritt, nach dem Nachweis der vollen Funktionsfähigkeit, soll die Anlage an eine Röntgenbeamline angeschlossen werden. Ziel ist es dort XPS- und UPS-Daten an Gasphasenmetallclustern zu gewinnen, die einen direkten Vergleich mit den vielen XPS- und UPS-Daten von Adsorbaten auf ausgedehnten Oberflächen ermöglichen.

9.2 Perspektiven des Depositionsexperiments

Es konnte gezeigt werden, dass größere, vermutlich oxidierte und auf eine HOPG-Oberfläche deponierte Mo-Cluster, auf einer HOPG-Oberfläche eine sphärische Form einnehmen. Weiterhin verschmelzen diese Mo-Cluster nicht miteinander zu größeren Nanopartikeln, sondern haften quasi wie „punktverschweißt“ aneinander und formen dadurch ein körniges und kein amorphes Material.

Weitere Experimente sollten unter besseren Untersuchungsbedingungen wiederholt werden. Speziell das Vakuum muss um 2 – 3 Größenordnungen besser werden, um eine unbeabsichtigte Oxidation der Metallcluster zu vermeiden. Ebenfalls sollten die Aufnahmen mit einem high-end Tieftemperatur-STM erfolgen, um besser aufgelöste Bilder der Cluster aufnehmen zu können. Hierzu ist auch eine bessere Schwingungsabkopplung des STM von der restlichen Anlage notwendig. Um diese experimentellen Herausforderungen anzugehen, wird ein neues Depositionsexperiment an der Universität Konstanz aufgebaut.

Das Ziel der zukünftigen Experimente wird das Studium des Clusterübergangs von der Nanowelt (Cluster formen größere, amorphe Inseln auf der Oberfläche) zur Makrowelt (Cluster bleiben stabil auf der Oberfläche und formen ein granulares Cluster-Assembled-Material) sein. Das Augenmerk wird hierbei auf der Bestimmung von Clustermaterialien liegen, welche für eine hinreichende Zeit stabil sind um für sinnvolle Anwendungen, wie z.B. zur Wasserstoffspeicherung oder als Katalysator, zur Verfügung zu stehen. Die Arbeit wird sich zuerst auf die gebräuchlichsten Metalle beschränken.

Die Clustergröße bei der dieser Übergang stattfindet hängt vom Clustermaterial, der Temperatur und der Zeit bis zur Untersuchung ab, da ein Verschmelzen der Cluster durch mobile Oberflächenatome getrieben ist. Diese können auch unterhalb der Schmelztemperatur aufgrund ihrer geringeren Koordination auf der Oberfläche diffundieren und somit ein Zusammenwachsen der Cluster ermöglichen.

Für größere Cluster dauert - allein wegen der notwendigen zu bewegenden Atommenge - ein Verschmelzen länger, als für kleine Cluster. Aber auch die Mobilität der Oberflächenatome ist geringer, da die Oberflächenkrümmung kleiner und damit die Koordination der Oberflächenatome größer ist.

Neben der Untersuchung der elementaren Cluster könnte ebenfalls der Effekt der Oberflächenpassivierung mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff untersucht werden. Die Passivierung

hat den Zweck, die Clustermaterialien zu stabilisieren, die sonst zu schnell miteinander zusammenwachsen würden. Die Passivierung der Cluster sollte dabei vor der Deposition erfolgen, da erwartet werden kann, dass Metallcluster mit einer reaktierten Oberfläche viel höheren Temperaturen widerstehen.

10 Fazit

Mit der Motivation, dass Cluster eine wichtige Rolle in zukünftigen, industriellen Produkten einnehmen werden, sei es als Nanobauteile, Katalysatoren oder Speichermedien, wurde die Promotionstätigkeit begonnen. Der Hauptgedanke dabei war von bisherigen, breit getretenen experimentellen Pfaden und eingegengten Ideen abzuweichen, um von der Grundlagenforschung Wege hin zur industriellen aber noch „makroskopischen“ Nanowelt zu finden. Die Promotionstätigkeit hatte zwei Bereiche zum Ziel:

- Ein neues experimentelles Analyseverfahren zu Clusteruntersuchung zu entwickeln und der Forschung an Clustern damit neue Impulse zu geben.
- Neue Ansätze zu finden, Cluster bzw. aus Clustern aufgebaute Materialien zu synthetisieren und damit möglicherweise Materialien zu finden, die mit Weiterentwicklungen zur industriellen Anwendung kommen könnten.

Für beide Ideen wurde im Laufe der Promotionstätigkeit ein Ansatz gefunden und beide wurden durch die zwei in der Arbeit vorgestellten Experimente und Ergebnisse umgesetzt.

- Zum einen wurde ein neues Experiment aufgebaut und getestet, mit dem es möglich ist, Cluster mit einer bisher nicht einsetzbaren Photonenenergie zu spektroskopieren. Diese neue Technik wird mit Sicherheit in der Zukunft noch genauere Informationen über die elektronische Struktur einzelner Cluster liefern und stellt eine echte Innovation in der Clusterspektroskopie dar.
- Zum anderen wurde mit der Deposition von großen Metallclustern aus hochschmelzendem Molybdän ein granularer, dreidimensionaler Cluster-Assembled-Festkörper in STM-Aufnahmen entdeckt. Dieses Material kann ähnlich dem aus C_{60} bestehenden Fullerit einen Übergang darstellen von der nano-skaligen Clusterphysik zum makroskopischen Festkörper.

11 Publikationen

Poster auf Konferenzen

1. *W_nS_m- and Mo_nS_m-Clusters: Nano-wires and nano-platelets*
J. Cordes , T. Fischer , W. Westhäuser , N. Bertram , S. Gemming , G. Seifert und G. Ganteför
ISSPIC 13, Göteborg (Schweden), 23.-28. Juli 2006.
2. *W_nS_m-Clusters: Search for new nano-materials*
T. Mangler, W. Westhäuser, T. Fischer, N. Bertram, S. Gemming, G. Seifert, and G. Ganteför
SFB513-Meeting, Irsee (Deutschland), 24.-28. Februar 2007.
3. *W_nS_m-Clusters: : Material for new fullerene structures*
W. Westhäuser, T. Fischer, T. Mangler, S. Gemming, G. Seifert and G. Ganteför
DPG-Tagung, Regensburg (Deutschland), 26.-30. März 2007.
4. *W_nS_m-Clusters: : Search for new nano-materials*
W. Westhäuser, T. Mangler, T. Fischer, N. Bertram, S. Gemming, G. Seifert, and G. Ganteför
Symposium on Size Selected Clusters, Brand (Österreich), 12.-16. März 2007.
5. *W_nS_m-Cluster: Ein neues Clustermaterial?*
W. Westhäuser, T. Fischer, T. Mangler, J. Cordes, S. Gemming, G. Seifert und G. Ganteför
Clustertreffen, Berlin-Spandau (Deutschland), 23.-28. September 2007.
6. *W_nS_m-Cluster: Possible Building Blocks for New Nano-Materials?*
W. Westhäuser, T. Mangler, T. Fischer, S. Gemming, G. Seifert und G. Ganteför
DPG-Frühjahrstagung, Berlin (Deutschland), 25.-29. Februar 2008.

7. *Dynamics of Photodesorption from Metal Clusters: A Significant Difference from Bulk Behavior*

W. Westhäuser, T. Mangler, K. Koyasu, M. Niemitz, and G. Ganteför

Symposium on Size Selected Clusters, Brand (Österreich), 8.-13. März 2009.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bild eines Nanoauto-Modells	1
1.2	Geometrie des C ₆₀ -Fullerens und des C ₆₀ -Festkörpers	2
2.1	Ikosaederstrukturen von Edelgasclustern	7
2.2	Entwicklung der Bandstruktur von Al _n	8
2.3	Jellium-Modell für Natriumcluster	9
2.4	Clemenger-Nilsson-Diagramm	10
2.5	Nanoteilchen-Oberflächen-Kollisionsprozesse	12
2.6	Strukturschema und STM-Aufnahme von HOPG	13
2.7	Bändermodell einer eindimensionalen Potentialbarriere	16
2.8	Schematische Darstellung des STM-Modus mit konstantem Strom	19
2.9	Einteilchenbild der Photoelektronenemission	23
2.10	Quantenmechanisches Modell des Photoemissionsprozesses	26
2.11	Relaxationsmechanismen im Cluster	28
2.12	Verhältnis von Bindungsenergie zu Austrittsarbeit für einige Elemente	30
3.1	Mögliche Anwendungen von Clusterelementen	34
3.2	Dreidimensionales Periodensystem	35
3.3	STM-Aufnahmen von Ag ₅₆₁ deponiert auf C ₆₀ /Au(111)	39
3.4	Cluster-Assembled Material aus Molybdänclustern	40
3.5	Massenselektierte Platincluster auf HOPG	41
3.6	TEM-Aufnahmen von Au ₂₅₀ und In ₁₅₀₀ Clusterfilmen	42
3.7	X-ray Absorptionsspektren von auf p-dotiertem Silizium deponierten Cu _n - Clustern	44
3.8	Photoelektronenspektren von ScCl ₄ ⁻ und YCl ₄ ⁻	45
3.9	Verlauf der 5d Orbitale der Pb ₁₂₋₄₉ ⁻ Cluster	47
3.10	Photoelektronenspektren für Na ₄₀ ⁻ und Na ₅₈ ⁻	49

3.11	Photoelektronenbild und Spektrum von $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})_2$	50
4.1	Schematischer Aufbau der Depositionsanlage	54
4.2	Skizze des Magnetronsputterquellenkopfs	55
4.3	Anordnung der differentiellen Pumpstufe	57
4.4	Goldcluster-Massenspektrum	60
5.1	Schema des neuen Konstanzer VMI-Aufbaus	62
5.2	VMI-Spektrometerquerschnitt	63
5.3	Simulation des VMI-Spektrometers mit Simion	67
5.4	Qualitativer Vergleich der Fokussierung der verschiedenen VMI-Setups .	68
5.5	Testergebnis der neuen VMI-Clusteranlage	71
6.1	Schematischer Aufbau der Clusterdepositionsapparatur	73
6.2	Schematischer Aufbau der Depositionsoptik	74
7.1	HOPG-Oberfläche	77
7.2	Mo_{15} -Cluster auf HOPG	79
7.3	Größenverteilung von Mo_{15} -Cluster auf HOPG	80
7.4	$\text{Mo}_{40\pm 2}$ -Cluster auf HOPG	81
7.5	Größenverteilung von $\text{Mo}_{40\pm 2}$ -Cluster auf HOPG	82
7.6	$\text{Mo}_{100\pm 5}$ -Cluster auf HOPG	83
7.7	$\text{Mo}_{200\pm 10}$ -Cluster auf HOPG	84
7.8	$\text{Mo}_{400\pm 20}$ -Cluster auf HOPG	85

Literaturverzeichnis

- [1] SHIRAI, Yasuhiro ; OSGOOD, Andrew J. ; ZHAO, Yuming ; KELLY, Kevin F. ; TOUR, James M.: Directional Control in Thermally Driven Single-Molecule Nanocars. In: *Nano Lett.* 5 (2005), Nr. 11, S. 2330–2334. <http://dx.doi.org/10.1021/nl051915k>. – DOI 10.1021/nl051915k **1**
- [2] KRÄTSCHMER, W. ; LAMB, Lowell D. ; FOSTIROPOULOS, K. ; HUFFMAN, Donald R.: Solid C₆₀: a new form of carbon. In: *Nature* 347 (1990), 354–358. <http://www.nature.com/nature/journal/v347/n6291/abs/347354a0.html> **1, 6**
- [3] KROTO, H. W. ; HEATH, J. R. ; O'BRIEN, S. C. ; CURL, R. F. ; SMALLEY, R. E.: C₆₀: Buckminsterfullerene. In: *Nature* 318 (1985), Nov, Nr. 6042, S. 162–163. <http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>. – DOI 10.1038/318162a0 **2, 8**
- [4] BERTRAM, Nils: *Molybdän- und Wolframsulfidcluster: Bausteine neuer Nanomaterialien?*, Universität Konstanz, Dissertation, 15. Februar 2006 **2, 53**
- [5] LI, Jun ; LI, Xi ; ZHAI, Hua-Jin ; WANG, Lai-Sheng: Au₂₀: A Tetrahedral Cluster. In: *Science* 299 (2003), Nr. 5608, S. 864–867 **2, 8**
- [6] LECHTKEN, Anne ; SCHOOSS, Detlef ; STAIRS, Jason R. ; BLOM, Martine N. ; FURCHE, Philipp ; MORGNER, Nina ; KOSTKO, Oleg ; VON ISSENDORFF, Bernd ; KAPPES, Manfred M.: Au₃₄⁻: A Chiral Gold Cluster? In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007), Nr. 16, S. 2944–2948. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200604760>. – DOI 10.1002/anie.200604760 **2, 6**
- [7] KHANNA, S. N. ; JENA, P.: Assembling crystals from clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), September, Nr. 11, S. 1664–1667. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1664>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.69.1664 **2**
- [8] PEREZ, A. ; MELINON, P. ; DUPUIS, V. ; JENSEN, P. ; PREVEL, B. ; TUAILLON, J. ; BARDOTTI, L. ; MARTET, C. ; TREILLEUX, M. ; BROYER, M. ; PELLARIN, M.

- ; VAILLE, J. L. ; PALPANT, B. ; LERME, J.: Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997), S. 709–721. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/30/5/003>. – DOI 10.1088/0022-3727/30/5/003 2, 35, 42
- [9] ZHANG, Peng ; SHAM, T. K.: X-Ray Studies of the Structure and Electronic Behavior of Alkanethiolate-Capped Gold Nanoparticles: The Interplay of Size and Surface Effects. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), Juni, Nr. 24, 245502–. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.245502>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.90.245502 2
- [10] CHA, Chia-Yen ; GANTEFÖR, Gerd ; EBERHARDT, Wolfgang: Photoelectron spectroscopy of Cu_n -clusters : comparison with jellium model predictions. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1993), Nr. 9, 6308-6312. <http://kops.ub.uni-konstanz.de/volltexte/2009/8816> 2
- [11] WU, Hongbin ; DESAI, Sunil R. ; WANG, Lai-Sheng: Electronic Structure of Small Titanium Clusters: Emergence and Evolution of the 3d Band. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Jan, Nr. 2, 212–215. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.212>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.76.212 2
- [12] BUSANI, Ram ; FOLKERS, Mareike ; CHESHNOVSKY, Ori: Direct Observation of Band-Gap Closure in Mercury Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), 3836-3839. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3836>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.81.3836 2, 46
- [13] SENZ, V. ; FISCHER, T. ; OELSSNER, P. ; TIGGESBAUMKER, J. ; STANZEL, J. ; BOSTEDT, C. ; THOMAS, H. ; SCHOFFLER, M. ; FOUCAR, L. ; MARTINS, M. ; NEVILLE, J. ; NEEB, M. ; MOLLER, Th. ; WURTH, W. ; RUHL, E. ; DORNER, R. ; SCHMIDT-BOCKING, H. ; EBERHARDT, W. ; GANTEFÖR, G. ; TREUSCH, R. ; RADCLIFFE, P. ; MEIWES-BROER, K.-H.: Core-Hole Screening as a Probe for a Metal-to-Nonmetal Transition in Lead Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), Nr. 13, 138303. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.138303>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.102.138303 2, 46
- [14] BILLAS, Isabelle M. ; CHATELAIN, A. ; HEER, Walt A.: Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters. In: *Science* 265 (1994), Nr. 5179, S. 1682 – 1684. <http://dx.doi.org/10.1126/science.265.5179.1682>. – DOI

- 10.1126/science.265.5179.1682 3
- [15] HARUTA, Masatake: When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. In: *The Chemical Record* 3 (2003), Nr. 2, 75–87. <http://dx.doi.org/10.1002/tcr.10053>. – DOI 10.1002/tcr.10053 3
- [16] SANCHEZ, A. ; ABBET, S. ; HEIZ, U. ; SCHNEIDER, W.-D. ; HÄKKINEN, H. ; BARNETT, R. N. ; LANDMAN, Uzi: When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), 9573 -9578. <http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/jpcafh/1999/103/i48/abs/jp9935992.html> 3
- [17] WALLACE, William T. ; WHETTEN, Robert L.: Coadsorption of CO and O₂ on Selected Gold Clusters: Evidence for Efficient Room-Temperature CO₂ Generation. In: *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), S. 7499–7505. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0175439>. – DOI 10.1021/ja0175439 3
- [18] YOON, Bokwon ; HÄKKINEN, Hannu ; LANDMAN, Uzi ; WORZ, Anke S. ; ANTONIETTI, Jean-Marie ; ABBET, Stephane ; JUDAI, Ken ; HEIZ, Ueli: Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au₈ Clusters on MgO. In: *Science* 307 (2005), Nr. 5708, S. 403–407. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1104168>. – DOI 10.1126/science.1104168 3
- [19] YOON, Bokwon ; KOSKINEN, Pekka ; HUBER, Bernd ; KOSTKO, Oleg ; ISSEN-DORFF, Bernd von ; HÄKKINEN, Hannu ; MOSELER, Michael ; LANDMAN, Uzi: Size-dependent structural evolution and chemical reactivity of gold clusters. In: *ChemPhysChem* 8 (2007), Januar, Nr. 1, 157-161. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200600524>. – DOI 10.1002/cphc.200600524 3
- [20] LIM, Dong C. ; DIETSCHKE, Rainer ; BUBEK, Moritz ; GANTEFÖR, Gerd ; KIM, Young D.: Oxidation and Reduction of Mass-Selected Au Clusters on SiO₂/Si. In: *ChemPhysChem* 7 (2006), Nr. 9, S. 1909–1911. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200600285>. – DOI 10.1002/cphc.200600285 3
- [21] LIM, Dong C. ; DIETSCHKE, Rainer ; BUBEK, Moritz ; KETTERER, Thorsten ; GANTEFÖR, Gerd ; KIM, Young D.: Chemistry of mass-selected Au clusters deposited on sputter-damaged HOPG surfaces: The unique properties of Au₈ clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 439 (2007), Nr. 4-6, S. 364–368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.04.001>. – DOI 10.1016/j.cplett.2007.04.001 3, 43

- [22] HUANG, Jiahui ; AKITA, Tomoki ; FAYE, Jeremy ; FUJITANI, Tadahiro ; TAKEI, Takashi ; HARUTA, Masatake: Propene Epoxidation with Dioxygen Catalyzed by Gold Clusters. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009), Nr. 42, S. 7862–7866. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/anie.200903011>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200903011> 3
- [23] FUJITANI, Tadahiro ; NAKAMURA, Isao ; AKITA, Tomoki ; OKUMURA, Mitsutaka ; HARUTA, Masatake: Hydrogen Dissociation by Gold Clusters. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009), Nr. 50, S. 9515–9518. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/anie.200905380>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200905380> 3
- [24] SALISBURY, B. E. ; WALLACE, W. T. ; WHETTEN, R. L.: Low-temperature activation of molecular oxygen by gold clusters: a stoichiometric process correlated to electron affinity. In: *Chem. Phys.* 262 (2000), Nr. 1, 131 - 141. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0301-0104\(00\)00272-X](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0301-0104(00)00272-X). – DOI DOI: 10.1016/S0301-0104(00)00272-X. – ISSN 0301-0104 3
- [25] STOLCIC, D. ; FISCHER, M. ; GANTEFÖR, G. ; KIM, Y.D. ; SUN, Q. ; JENA, P.: Direct Observation of Key Reaction Intermediates on Gold Clusters. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), Nr. 10, 2848–2849. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0293406>. – DOI 10.1021/ja0293406 3
- [26] DOK KIM, Young ; GANTEFÖR, Gerd: Formation of di-oxygen species on Ag anion clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 383 (2004), Jan, Nr. 1-2, 80–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.009>. – DOI 10.1016/j.cplett.2003.11.009 3
- [27] BARTELS, C. ; HOCK, C. ; HUWER, J. ; KUHNEN, R. ; SCHWOBEL, J. ; ISSEN-DORFF, B. von: Probing the Angular Momentum Character of the Valence Orbitals of Free Sodium Nanoclusters. In: *Science* 323 (2009), Nr. 5919, 1323-1327. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1168080>. – DOI 10.1126/science.1168080 4, 48, 49
- [28] BAHR, Christian ; DORFMÜLLER, Thomas ; HABERLAND, Helmut ; HEPPKE, Gerd ; HESS, Siegfried ; JOCKUSCH, Harald ; LÜDERS, Klaus ; SEIDEL, Joachim ; THULL, Roger ; TSCHESCHE, Harald ; WENDE, Burkhard: *Bergmann-Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 5: *Vielteilchen-Systeme*. Walter de Gruyter,

- 1992 5, 7, 9
- [29] LEUCHTNER, R. E. ; HARMS, A. C. ; CASTLEMAN, A. W. Jr.: Aluminum cluster reactions. In: *J. Chem. Phys.* 94 (1991), Jan, Nr. 2, 1093–1101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.460716>. – DOI 10.1063/1.460716 5
- [30] PARILLA, P. A. ; DILLON, A. C. ; JONES, K. M. ; RIKER, G. ; SSCHULZ, D. L. ; GINLEY, D. S. ; HEBEN, M. J.: The first true inorganic fullerenes? In: *Nature* 397 (1999), S. 114 6
- [31] ECHT, O. ; SATTLER, K. ; RECKNAGEL, E.: Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981), Oktober, Nr. 16, S. 1121–1124. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1121>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.47.1121 7
- [32] MACKAY, A. L.: A dense non-crystallographic packing of equal spheres. In: *Acta Cryst.* 15 (1962), S. 916–918. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X6200239X>. – DOI 10.1107/S0365110X6200239X 7
- [33] RECKNAGEL, E.: *Clusterphysik*. 4. Fachbereich Physik, Universität Konstanz, 2005 7, 9, 23
- [34] GANTEFÖR, G. ; EBERHARDT, W.: Shell structure and s-p hybridization in small aluminum clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 217 (1994), S. 600–604 8
- [35] MAYER-KUCKUK, T.: *Kernphysik*. 7th. Teubner, 2002 9
- [36] HEER, Walt A.: The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. In: *Rev. Mod. Phys.* 65 (1993), Jul, Nr. 3, S. 611–676. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.65.611>. – DOI 10.1103/RevModPhys.65.611 9, 10
- [37] KNIGHT, W. D. ; CLEMENGER, Keith ; HEER, Walt A. ; SAUNDERS, Winston A. ; CHOU, M. Y. ; COHEN, Marvin L.: Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984), Jun, Nr. 24, S. 2141–2143. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.2141>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.52.2141 9, 10
- [38] JAHN, H. A. ; TELLER, E.: Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. In: *Proc. R. Soc. Lond. A* 161 (1937), S. 220–235. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1937.0142>. – DOI

- 10.1098/rspa.1937.0142 9
- [39] CLEMENGER ; KEITH: Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters. In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), Juli, Nr. 2, S. 1359–1362. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.32.1359>. – DOI 10.1103/PhysRevB.32.1359 9
- [40] YAMAGUCHI, W. ; YOSHIMURA, K. ; MARUYAMA, Y. ; IGARASHI, K. ; TANEMURA, S. ; MURAKAMI, J.: Non-destructive deposition and diffusion-aggregation of size-selected silver nanoclusters on glassy carbon substrates as probed by real-time X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Chem. Phys. Lett.* 311 (1999), Okt, Nr. 6, 415–420. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFN-3XNT3K7-12/2/486341c19af5287080610c54b9df4978> 11
- [41] MEIWES-BROER, K.-H.: *Metal Clusters at Surfaces*. Springer, 2000 (Cluster Physics). – 107–150 S. 11, 12
- [42] BROMANN, Karsten ; FÉLIX, Christian ; BRUNE, Harald ; HARBICH, Wolfgang ; MONOT, René ; BUTTET, Jean ; KERN, Klaus: Controlled Deposition of Size-Selected Silver Nanoclusters. In: *Science* 274 (1996), Nr. 5289, S. 956 – 958. <http://dx.doi.org/10.1126/science.274.5289.956>. – DOI 10.1126/science.274.5289.956 12
- [43] BROMANN, Karsten ; BRUNE, Harald ; FELIX, Christian ; HARBICH, Wolfgang ; MONOT, Rene ; BUTTET, Jean ; KERN, Klaus: Hard and soft landing of mass selected Ag clusters on Pt(111). In: *Surf. Sci.* 377-379 (1997), April, 1051–1055. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)01544-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(96)01544-0). – DOI 10.1016/S0039-6028(96)01544-0 12
- [44] LOPEZ-SALIDO, Ignacio ; LIM, Dong C. ; KIM, Young D.: Ag nanoparticles on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) surfaces studied using STM and XPS. In: *Surf. Sci.* 588 (2005), Aug, Nr. 1-3, S. 6–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.05.021>. – DOI 10.1016/j.susc.2005.05.021 13, 87
- [45] LOPEZ SALIDO, Ignacio: *Electronic and Geometric Properties of Silver and Gold Nanoparticles*, Universität Konstanz, Diss., 2007 13, 14
- [46] KLIPP, B.: *Deposition massenselektierter Aluminiumcluster*, Universität Konstanz, Diss., 2000 13
- [47] HÖVELL, H. ; BECKER, Th. ; BETTAC, A. ; REIHL, B. ; TSCHUDY, M. ; WIL-

- LIAMS, E. J.: Controlled cluster condensation into preformed nanometer-sized pits. In: *J. Appl. Phys.* 81 (1997), Jan, Nr. 1, 154–158. <http://dx.doi.org/10.1063/1.364003>. – DOI 10.1063/1.364003 13
- [48] LOPEZ-SALIDO, I. ; LIM, D.C. ; DIETSCH, R. ; BERTRAM, N. ; KIM, Y.D.: Electronic and Geometric Properties of Au Nanoparticles on Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Scanning Tunneling Microscopy (STM). In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), Nr. 3, S. 1128–1136. <http://dx.doi.org/10.1021/jp054790g>. – DOI 10.1021/jp054790g 14
- [49] GRASS, M.: *Deposition von Si₄ auf Oberflächen*, Universität Konstanz, Diss., 2002 14
- [50] BINNING, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), Juli, Nr. 1, 57–. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.49.57 15
- [51] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Tunneling through a controllable vacuum gap. In: *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982), Nr. 2, 178-180. <http://dx.doi.org/10.1063/1.92999>. – DOI 10.1063/1.92999 15
- [52] *The Nobel Prize in Physics 1986*. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/index.html. Version: 2010 15
- [53] WIESENDANGER, R.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1998 15
- [54] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Jun, Nr. 25, S. 1998–2001. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1998>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.50.1998 15, 17
- [55] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), Jan, Nr. 2, S. 805–813. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805>. – DOI 10.1103/PhysRevB.31.805 15, 17
- [56] KLYACHKO, D. ; CHEN, D. M.: Cluster shapes in STM images of isolate clusters and cluster materials. In: *Surf. Sci.* 446 (2000), Feb, Nr. 1-2, 98–102. <http://>

- [//dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)01110-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01110-3). – DOI 10.1016/S0039-6028(99)01110-3 15
- [57] GERD GANTEFÖR, Young Dok K. Alexander Schneider S. Alexander Schneider: Vorlesung: Nanostrukturphysik Universität Konstanz, WS 2004/2005 16, 17, 21
- [58] BROGLIE, Louis de: *Recherches sur la theorie des quanta*, Diss., 1924 16
- [59] BINNIG, G. ; ROHRER, H.: Scanning Tunneling Microscopy. In: *Helv. Phys. Acta.* 55 (1982), S. 726 17
- [60] BINNIG, G. ; ROHRER, H.: Scanning tunneling microscopy. In: *Surf. Sci.* 152-153 (1985), April, Nr. Part 1, 17–26. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90120-7](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(85)90120-7). – DOI 10.1016/0039-6028(85)90120-7 17
- [61] BINNIG, G. ; FRANK, K. H. ; FUCHS, H. ; GARCIA, N. ; REIHL, B. ; ROHRER, H. ; SALVAN, F. ; WILLIAMS, A. R.: Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission: Image and Field States. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), Aug, Nr. 9, S. 991–994. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.991>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.55.991 17
- [62] BINNIG, Gerd ; ROHRER, Heinrich: Scanning tunneling microscopy: from birth to adolescence. In: *Rev. Mod. Phys.* 59 (1987), Jul, Nr. 3, S. 615–625. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.59.615>. – DOI 10.1103/RevModPhys.59.615 17
- [63] GRIMM, Burkhard: *Tunnelspektroskopie und Photoemission bei tiefen Temperaturen an Edelgas-Modellsystemen und Nanostrukturen*, Universität Dortmund, Diss., 2000 19
- [64] EINSTEIN, Albert: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Ann. Phys.* 17 (1905), S. 132–148 20
- [65] *The Nobel Prize in Physics 1921*. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/index.html. Version: 2010 20
- [66] HÜFNER, Stefan: *Photoelectron spectroscopy*. 3. Springer, 2003 20
- [67] *Practical surface analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Bd. 1. 2. John Wiley & Sons, 1996 20
- [68] FUCHS, G. ; MELINON, P. ; SANTOS AIRES, F. ; TREILLEUX, M. ; CABAUD, B. ; HOAREAU, A.: Cluster-beam deposition of thin metallic antimony films: Cluster-

- size and deposition-rate effects. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), Aug, Nr. 8, S. 3926–3933. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.3926>. – DOI 10.1103/PhysRevB.44.3926 20
- [69] BORN, M. ; OPPENHEIMER, R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Ann. Phys.* 389 (1927), Nr. 20, S. 457–484 22
- [70] SCHUBERT, M. ; WEBER, G.: *Quantentheorie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1993 22
- [71] BERKOWITZ, Joseph: *Photoabsorption, photoionization, and photoelectron spectroscopy*. Academic Press (New York), 1979 22, 25
- [72] STOLCIC, D.: *Sauerstoff- und Stickstoff-Chemisorption an Metallclustern*, Universität Konstanz, Diss., 2003 23
- [73] KIETZMANN, H. ; ROCHOW, R. ; GANTEFÖR, G. ; EBERHARDT, W. ; VIETZE, K. ; SEIFERT, G. ; FOWLER, P. W.: Electronic Structure of Small Fullerenes: Evidence for the High Stability of C_{32} . In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), Dec, Nr. 24, S. 5378–5381. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.5378>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.81.5378 23
- [74] KHANNA, S.N. ; CASTLEMAN, A.W.: *Quantum phenomena in clusters and nanoclusters*. Springer, 2003 23, 25, 48
- [75] HANDSCHUH, H. ; CHA, Chia-Yen ; BECHTHOLD, P. S. ; GANTEFÖR, G. ; EBERHARDT, W.: Electronic shells or molecular orbitals: Photoelectron spectra of Ag_n^- clusters. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), Nr. 16, S. 6406–6422. <http://dx.doi.org/10.1063/1.469356>. – DOI 10.1063/1.469356 24
- [76] NIEMITZ, Marco: *Time-Resolved Spectroscopy of bare and reacted gold and silver Clusters: Materials for new Photochemistry?*, Universität Konstanz, Diss., 2007 26, 28
- [77] LEOPOLD, Doreen G. ; HO, Joe ; LINEBERGER, W. C.: Photoelectron spectroscopy of mass-selected metal cluster anions. I. Cu_n^- , $n = 1 - 10$. In: *J. Chem. Phys.* 86 (1987), Nr. 4, S. 1715–1726. <http://dx.doi.org/10.1063/1.452170>. – DOI 10.1063/1.452170 25
- [78] HO, Joe ; ERVIN, Kent M. ; LINEBERGER, W. C.: Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu_n^- , Ag_n^- and Au_n^- . In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), Nr. 10, S.

- 6987–7002. <http://dx.doi.org/10.1063/1.459475>. – DOI 10.1063/1.459475
25
- [79] HANDSCHUH, H. ; GANTEFÖR, G. ; EBERHARDT, W.: Vibrational spectroscopy of clusters using a "magnetic bottle" electron spectrometer. In: *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995), Juli, Nr. 7, 3838–3843. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1145446>. – DOI 10.1063/1.1145446 25
- [80] CONDON, Edward: A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. In: *Phys. Rev.* 28 (1926), Dec, Nr. 6, S. 1182–1201. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.1182>. – DOI 10.1103/PhysRev.28.1182 26
- [81] PONTIUS, N. ; BECHTHOLD, P. S. ; NEEB, M. ; EBERHARDT, W.: Femtosecond multi-photon photoemission of small transition metal cluster anions. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 106 (2000), Nr. 2-3, 107 - 116. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0368-2048\(99\)00069-9](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0368-2048(99)00069-9). – DOI DOI: 10.1016/S0368-2048(99)00069-9. – ISSN 0368-2048 28
- [82] WESTHÄUSER, Wilko: *Relaxationsdynamik und Femtochemie in massenselektierten Metall-Clustern*, Universität Konstanz, Diss., November 2009 28
- [83] AVOURIS, P. ; WALKUP, R. E.: Fundamental Mechanisms of Desorption and Fragmentation Induced by Electronic Transitions at Surfaces. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40 (1989), Nr. 1, S. 173–206. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.pc.40.100189.001133>. – DOI 10.1146/annurev.pc.40.100189.001133 29
- [84] FRANCHY, René: Surface and bulk photochemistry of solids. In: *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998), Nr. 6, S. 691–753. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/61/6/003>. – DOI 10.1088/0034-4885/61/6/003 29
- [85] YARKONY, David R.: Diaboloical conical intersections. In: *Rev. Mod. Phys.* 68 (1996), Oct, Nr. 4, S. 985. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.68.985>. – DOI 10.1103/RevModPhys.68.985 29
- [86] KRESIN, Vitaly V. ; OVCHINNIKOV, Yu. N.: Fast electronic relaxation in metal nanoclusters via excitation of coherent shape deformations. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), März, Nr. 11, S. 115412–6. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115412>. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.115412 29
- [87] VOISIN, C. ; CHRISTOFILOS, D. ; DEL FATTI, N. ; VALLÉE, F. ; PRÉVEL, B. ; COT-

- TANCIN, E. ; LERMÉ, J. ; PELLARIN, M. ; BROYER, M.: Size-Dependent Electron-Electron Interactions in Metal Nanoparticles. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 2200–2203 29
- [88] CAMPBELL, E. E. B. ; HANSEN, K. ; HOFFMANN, K. ; KORN, G. ; TCHAPLYGUINE, M. ; WITTMANN, M. ; HERTEL, I. V.: From Above Threshold Ionization to Statistical Electron Emission: The Laser Pulse-Duration Dependence of C₆₀ Photoelectron Spectra. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Mar, Nr. 10, S. 2128–2131. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.2128>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.84.2128 29
- [89] BAGUENARD, B. ; PINARÉ, J. C. ; BORDAS, C. ; BROYER, M.: Photoelectron imaging spectroscopy of small tungsten clusters: Direct observation of thermionic emission. In: *Phys. Rev. A* 63 (2001), Jan, Nr. 2, S. 023204. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.63.023204>. – DOI 10.1103/PhysRevA.63.023204 30, 48
- [90] GANTEFÖR, G. ; EBERHARDT, W. ; WEIDELE, H. ; KREISLE, D. ; RECKNAGEL, E.: Energy Dissipation in Small Clusters: Direct Photoemission, Dissociation, and Thermionic Emission. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 4524–4527 30
- [91] LEISNER, Thomas ; ATHANASSENAS, Kalliopi ; KREISLE, Dietmar ; RECKNAGEL, Ekkehard ; ECHT, Olof: Thermionic emission from free, photoexcited tungsten clusters. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1993), Nr. 12, 9670-9680. <http://dx.doi.org/10.1063/1.465500>. – DOI 10.1063/1.465500 30
- [92] WEIDELE, H. ; KREISLE, D. ; RECKNAGEL, E. ; SCHULZE ICKING-KONERT, G. ; HANDSCHUH, H. ; GANTEFÖR, G. ; EBERHARDT, W.: Thermionic emission from small clusters: direct observation of the kinetic energy distribution of the electrons. In: *Chem. Phys. Lett.* 237 (1995), Mai, Nr. 5-6, 425–431. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFN-3YCN06P-7D/2/0313f00c9000e9374421a333f92d3444> 30
- [93] PINARE, J.C. ; BAGUENARD, B. ; BORDAS, C. ; BROYER, M.: Angular distributions in photoelectron spectroscopy of small tungsten clusters: competition between direct and thermionic emission. In: *Eur. Phys. J. D* 9 (1999), Nr. 1-4, S. 21–24. <http://dx.doi.org/10.1007/s100530050392>. – DOI 10.1007/s100530050392
- [94] WEIDELE, H. ; KREISLE, D. ; RECKNAGEL, E. ; BECKER, St. ; KLUGE, H.-J. ;

- LINDINGER, M. ; SCHWEIKHARD, L. ; WALTHER, C. ; ZIEGLER, J.: Thermionic electron emission of small tungsten cluster anions on the milliseconds time scale. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), Nr. 17, 8754-8766. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478783>. – DOI 10.1063/1.478783 30
- [95] LEISNER, Thomas: *Zur Dissoziationskinetik metastabiler Clusterionen*, Universität Konstanz, Diss., 1991 30, 31
- [96] LIDE, David R. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics*. Bd. 87th. CRC Press, 2006 30
- [97] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, N. D.: *Festkörperphysik*. 2. Oldenbourg, 2005. – ISBN 3-486-57720-4 30
- [98] ANDERSEN, J U. ; BONDERUP, E ; HANSEN, K: Thermionic emission from clusters. In: *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 35 (2002), Nr. 5, R1. <http://stacks.iop.org/0953-4075/35/i=5/a=201> 31
- [99] KLOTS, Cornelius E.: Thermal kinetics in small systems. In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), Nr. 8, 4470-4472. <http://dx.doi.org/10.1063/1.456633>. – DOI 10.1063/1.456633 31
- [100] KLOTS, Cornelius E.: Thermal kinetics in small systems. II. Generalized Arrhenius plots with applications to the dissociation of benzene and substituted-benzene cations. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), Nr. 4, 2513-2520. <http://dx.doi.org/10.1063/1.458889>. – DOI 10.1063/1.458889 31
- [101] KLOTS, Cornelius E.: Thermal kinetics in small systems. III. Isotopic effects. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), Nr. 9, 6585-6588. <http://dx.doi.org/10.1063/1.458974>. – DOI 10.1063/1.458974 31
- [102] KLOTS, C. E.: Evaporation from small particles. In: *J. Phys. Chem.* 92 (1988), S. 5864-5868. <http://dx.doi.org/10.1021/j100332a005>. – DOI 10.1021/j100332a005 31
- [103] RICE, Oscar K. ; RAMSPERGER, Herman C.: Theories of unimolecular gas reactions at low pressures. In: *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927), Nr. 7, 1617-1629. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01406a001>. – ISSN 0002-7863 31
- [104] KASSEL, L. S.: Studies in Homogeneous Gas Reactions. I. In: *J. Phys. Chem.* 32 (1928), Jan, Nr. 2, 225-242. <http://dx.doi.org/10.1021/j150284a007>. –

ISSN 0092–7325 31

- [105] GLEITER, H.: Nanostructured materials: state of the art and perspectives. In: *Nanostruct. Mater.* 6 (1995), Nr. 1-4, 3 - 14. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0965-9773\(95\)00025-9](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0965-9773(95)00025-9). – DOI DOI: 10.1016/0965-9773(95)00025-9. – ISSN 0965-9773 34
- [106] JENA, P. ; KHANNA, S.N.: Physics of cluster assembled materials. In: *Mater. Sci. Eng., A* 217-218 (1996), 218 - 222. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0921-5093\(96\)10361-0](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0921-5093(96)10361-0). – DOI DOI: 10.1016/S0921-5093(96)10361-0. – ISSN 0921-5093. – International Conference on Nano-Clusters and Granular Materials 34
- [107] CLARIDGE, Shelley A. ; CASTLEMAN, A. W. ; KHANNA, Shiv N. ; MURRAY, Christopher B. ; SEN, Ayusman ; WEISS, Paul S.: Cluster-Assembled Materials. In: *ACS Nano* 3 (2009), Feb, Nr. 2, 244–255. <http://dx.doi.org/10.1021/nn800820e>. – ISSN 1936-0851 34, 35
- [108] EBERHARDT, W.: Clusters as new materials. In: *Surf. Sci.* 500 (2002), März, Nr. 1-3, 242–270. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01564-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01564-3). – DOI 10.1016/S0039-6028(01)01564-3 35
- [109] CASTLEMAN, A. W. ; KHANNA, S. N.: Clusters, Superatoms, and Building Blocks of New Materials. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), Feb, Nr. 7, 2664–2675. <http://dx.doi.org/10.1021/jp806850h>. – ISSN 1932-7447 35
- [110] QIAN, Meichun ; REBER, Arthur C. ; UGRINOV, Angel ; CHAKI, Nirmalya K. ; MANDAL, Sukhendu ; SAAVEDRA, Heter M. ; KHANNA, Shiv N. ; SEN, Ayusman ; WEISS, Paul S.: Cluster-Assembled Materials: Toward Nanomaterials with Precise Control over Properties. In: *ACS Nano* 4 (2010), Jan, Nr. 1, 235–240. <http://dx.doi.org/10.1021/nn9010297>. – ISSN 1936-0851 35
- [111] ALONSO, J. A. ; LOPEZ, M. J. ; MOLINA, L. M. ; DUQUE, F. ; MAANES, A.: Conditions for the self-assembling of cluster materials. In: *Nanotechnology* 13 (2002), Nr. 3, 253. <http://stacks.iop.org/0957-4484/13/i=3/a=303> 35
- [112] JENA, P.K. ; KHANNA, Shiv N. ; RAO, Bijan K.: Stability and Electronic Structure of Cluster Assembled Materials. In: *Mater. Sci. Forum* 232 (1996), S. 1–26. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.232.1>. – DOI

10.4028/www.scientific.net/MSF.232.1 36

- [113] CARROLL, S.J. ; PALMER, R.E. ; MULHERAN, P.A. ; HOBDDAY, S. ; SMITH, R.: Deposition and diffusion of size-selected Ag_{400}^+ clusters on a stepped graphite surface. In: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 67 (1998), S. 613. <http://dx.doi.org/10.1007/s003390050832>. – DOI 10.1007/s003390050832 37
- [114] COLLINS, J. A. ; XIROUCHAKI, C. ; PALMER, R. E. ; HEATH, J. K. ; JONES, C. H.: Clusters for biology: immobilization of proteins by size-selected metal clusters. In: *Appl. Surf. Sci.* 226 (2004), Nr. 1-3, 197 - 208. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.apsusc.2003.11.059>. – DOI DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.11.059. – ISSN 0169–4332. – EMRS 2003 Symposium F, Nanostructures from Clusters 37
- [115] XIROUCHAKI, C. ; PALMER, R. E.: Deposition of size-selected metal clusters generated by magnetron sputtering and gas condensation: a progress review. In: *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 362 (2004), Jan, Nr. 1814, S. 117–124. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2003.1306>. – DOI 10.1098/rsta.2003.1306 37
- [116] DI VECE, M. ; PALOMBA, S. ; PALMER, R. E.: Pinning of size-selected gold and nickel nanoclusters on graphite. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Nr. 7, S. 073407–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.073407>. – DOI 10.1103/PhysRevB.72.073407 37, 79
- [117] SMITH, R. ; NOCK, C. ; KENNY, S. D. ; BELBRUNO, Joseph J. ; DI VECE, M. ; PALOMBA, S. ; PALMER, R. E.: Modeling the pinning of Au and Ni clusters on graphite. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), März, Nr. 12, S. 125429–5. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125429>. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.125429 37
- [118] GIBILISCO, S. ; DI VECE, M. ; PALOMBA, S. ; FARACI, G. ; PALMER, R. E.: Pinning of size-selected Pd nanoclusters on graphite. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), Aug, Nr. 8, S. 084704–3. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2337288>. – DOI 10.1063/1.2337288 37
- [119] YOUNG, N. P. ; LI, Z. Y. ; CHEN, Y. ; PALOMBA, S. ; DI VECE, M. ; PALMER, R. E.: Weighing Supported Nanoparticles: Size-Selected Clusters as Mass Standards in Nanometrology. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), Dec, Nr. 24, S. 246103. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.246103>. – DOI 10.1103/PhysRev-

- Letzt.101.246103 37
- [120] SCHEIER, Paul ; MARSEN, Björn ; LONFAT, Manuel ; SCHNEIDER, Wolf-Dieter ; SATTLER, Klaus: Growth of silicon nanostructures on graphite. In: *Surf. Sci.* 458 (2000), Nr. 1-3, 113 - 122. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0039-6028\(00\)00426-X](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0039-6028(00)00426-X). – DOI DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00426-X. – ISSN 0039-6028 37
- [121] POPESCU, R. ; SCHNEIDER, R. ; GERTHSEN, D. ; BÖTTCHER, A. ; LÖFFLER, D. ; WEIS, P. ; KAPPES, M.M.: Coarsening of mass-selected Au clusters on amorphous carbon at room temperature. In: *Surface Science* 603 (2009), Nr. 20, 3119 - 3125. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.susc.2009.08.025>. – DOI DOI: 10.1016/j.susc.2009.08.025. – ISSN 0039-6028 38
- [122] GUEORGUIEV, G.K. ; PACHECO, J.M. ; STAFSTROEM, S. ; HULTMAN, L.: Silicon-metal clusters: Nano-templates for cluster assembled materials. In: *Thin Solid Films* 515 (2006), Nr. 3, 1192 - 1196. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.tsf.2006.07.114>. – DOI DOI: 10.1016/j.tsf.2006.07.114. – ISSN 0040-6090. – Proceedings of the 33rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films - ICMCTF 2006 38
- [123] DUFFE, S. ; IRAWAN, T. ; BIELETZKI, M. ; RICHTER, T. ; SIEBEN, B. ; YIN, C. ; ISSENDORFF, B. von ; MOSELER, M. ; HÖVEL, H.: Softlanding and STM imaging of Ag₅₆₁ clusters on a C₆₀ monolayer. In: *Eur. Phys. J. D* 45 (2007), Nr. 3, S. 401-408. <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2007-00201-y>. – DOI 10.1140/epjd/e2007-00201-y 38, 39
- [124] ALAYAN, R. ; ARNAUD, L. ; BROYER, M. ; COTTANCIN, E. ; LERMÉ, J. ; MARHABA, S. ; VIALLE, J. L. ; PELLARIN, M.: Organization of size-selected platinum and indium clusters soft-landed on surfaces. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Aug, Nr. 7, S. 075424. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075424>. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.075424 38, 41
- [125] HABERLAND, Hellmut ; KARRAIS, Martin ; MALL, Martin ; THURNER, Yonca: Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study. In: *J. Vac. Sci. Technol., A* 10 (1992), Nr. 5, S. 3266-3271. <http://dx.doi.org/10.1116/1.577853>. – DOI 10.1116/1.577853 40, 55
- [126] HABERLAND, Hellmut ; INSEPOV, Zinetulla ; KURRAIS, Martin ; MALL, Martin ;

- MOSELER, Michael ; THURNER, Yonca: Thin films from energetic cluster impact; experiment and molecular dynamics simulations. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 80-81 (1993), Nr. Part 2, 1320 - 1323. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0168-583X\(93\)90791-4](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0168-583X(93)90791-4). – DOI DOI: 10.1016/0168-583X(93)90791-4. – ISSN 0168-583X 40
- [127] HABERLAND, Hellmut ; INSEPOV, Zinetulla ; MOSELER, Michael: Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), Apr, Nr. 16, S. 11061-11067. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11061>. – DOI 10.1103/PhysRevB.51.11061 40, 41
- [128] HABERLAND, Hellmut ; MALL, Martin ; MOSELER, Michael ; QIANG, You ; REINERS, Thomas ; THURNER, Yonca: Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact. In: *J. Vac. Sci. Technol., A* 12 (1994), Nr. 5, S. 2925-2930. <http://dx.doi.org/10.1116/1.578967>. – DOI 10.1116/1.578967 40, 55
- [129] LOFFLER, Daniel ; JESTER, Stefan S. ; WEIS, Patrick ; BOTTCHEr, Artur ; KAPPES, Manfred M.: C_n films ($n = 50, 52, 54, 56$, and 58) on graphite: Cage size dependent electronic properties. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), Februar, Nr. 5, S. 054705-9. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2162899>. – DOI 10.1063/1.2162899 40
- [130] JESTER, Stefan-Sven ; LÖFFLER, Daniel ; WEIS, Patrick ; BÖTTCHER, Artur ; KAPPES, Manfred M.: Morphology of C_n thin films ($50 \leq n < 60$) on graphite: Inference of energy dissipation during hyperthermal deposition. In: *Surface Science* 603 (2009), Nr. 10-12, 1863 - 1872. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.susc.2008.10.051>. – DOI DOI: 10.1016/j.susc.2008.10.051. – ISSN 0039-6028. – Special Issue of Surface Science dedicated to Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Gerhard Ertl, Nobel-Laureate in Chemistry 2007 40
- [131] MELINON, P. ; PAILLARD, V. ; DUPUIS, V. ; PEREZ, A. ; JENSEN, P. ; HOAREAU, A. ; PEREZ, J.P. ; J., Tuailon ; BROYER, M. ; VIALLE, M. J.L.and P. J.L.and Pellarin ; BAGUENARD, B. ; LERME, J.: From free clusters to cluster-assembled materials. In: *Int. J. Mod. Phys. B* 9 (1995), Nr. 4-5, S. 339-397. <http://dx.doi.org/10.1142/S021797929500015X>. – DOI 10.1142/S021797929500015X 41
- [132] PEREZ, A. ; MELINON, P. ; PAILLARD, V. ; DUPUIS, V. ; JENSEN, P. ; HOAREAU, A. ; PEREZ, J. P. ; TUAILLON, J. ; BROYER, M. ; VIALLE, J. L. ; PEL-

- LARIN, M. ; BAGUENARD, B. ; LERME, J.: Nanocrystalline structures prepared by neutral cluster beam deposition. In: *Nanostruct. Mater.* 6 (1995), Nr. 1-4, 43 - 52. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0965-9773\(95\)00028-3](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0965-9773(95)00028-3). – DOI DOI: 10.1016/0965-9773(95)00028-3. – ISSN 0965-9773 41
- [133] BROYER, M. ; PELLARIN, M. ; BAGUENARD, B. ; LERMI, J. ; VIALLE, J.L. ; MELINON, P. ; TUAILLON, J. ; DUPUIS, V. ; PREVEL, B. ; PEREZ, A.: Electronic and Atomic Structure of Large Covalent and Metal Clusters: Applications to Cluster Assembled Materials. In: *Mater. Sci. Forum* 232 (1996), S. 27–50. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.232.27>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.232.27 42
- [134] MELINON, P. ; KEGHELIAN, P. ; PREVEL, B. ; PEREZ, A. ; GUIRAUD, G. ; LEBRUSQ, J. ; LERME, J. ; PELLARIN, M. ; BROYER, M.p: Nanostructured silicon films obtained by neutral cluster depositions. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), Dez, Nr. 23, 10278–10287. <http://dx.doi.org/10.1063/1.474168>. – DOI 10.1063/1.474168 42
- [135] PALPANT, B. ; PRÉVEL, B. ; LERMÉ, J. ; COTTANCIN, E. ; PELLARIN, M. ; TREILLEUX, M. ; PEREZ, A. ; VIALLE, J. L. ; BROYER, M.: Optical properties of gold clusters in the size range 2 – 4 nm. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), Jan, Nr. 3, S. 1963–1970. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1963>. – DOI 10.1103/PhysRevB.57.1963 42
- [136] GANTEFÖR, G. ; MEIWES-BROER, K. H. ; LUTZ, H. O.: Photodetachment spectroscopy of cold aluminum cluster anions. In: *Phys. Rev. A* 37 (1988), Apr, Nr. 7, S. 2716–2718. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.37.2716>. – DOI 10.1103/PhysRevA.37.2716 43
- [137] GANTEFÖR, Gerd ; GAUSA, Michael ; MEIWES-BROER, Karl-Heinz ; LUTZ, Hans: Ultraviolet Photodetachment Spectroscopy on Jet-cooled Metal-cluster Anions. In: *Faraday Discuss. Chem. SOC.* 86 (1988), S. 197–208 43
- [138] CHESHNOVSKY, O. ; YANG, S. H. ; PETTIETTE, C. L. ; CRAYCRAFT, M. J. ; SMALLEY, R. E.: Magnetic time-of-flight photoelectron spectrometer for mass-selected negative cluster ions. In: *Rev. Sci. Instrum.* 58 (1987), Nr. 11, S. 2131–2137. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1139475>. – DOI 10.1063/1.1139475 43

- [139] CHESHNOVSKY, O. ; YANG, S. H. ; PETTIETTE, C. L. ; CRAYCRAFT, M. J. ; LIU, Y. ; SMALLEY, R. E.: Ultraviolet photoelectron spectroscopy of semiconductor clusters: Silicon and germanium. In: *Chem. Phys. Lett.* 138 (1987), Juli, Nr. 2-3, 119–124. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)80353-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(87)80353-6). – DOI 10.1016/0009-2614(87)80353-6 43
- [140] FERRETTI, N. ; BALKAYA, B. ; VOLLMER, A. ; NEEB, M. ; EBERHARDT, W.: Inner-shell photoelectron spectroscopy on size-selected Cu-clusters on Si. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 156 (2007), MAY, S. 124–127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2006.11.017>. – DOI 10.1016/j.elspec.2006.11.017. – ISSN 0368-2048 43, 44
- [141] PETERS, S. ; PEREDKOV, S. ; BALKAYA, B. ; FERRETTI, N. ; SAVCI, A. ; VOLLMER, A. ; NEEB, M. ; EBERHARDT, W.: Inner-shell photoionization spectroscopy on deposited metal clusters using soft x-ray synchrotron radiation: an experimental setup. In: *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009), Dec, Nr. 12, 125106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3267193>. – DOI 10.1063/1.3267193 44
- [142] LAU, J. T. ; ACHLEITNER, A. ; WURTH, W.: X-ray absorption spectroscopy of size-selected, deposited small chromium clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000), Februar, Nr. 3-5, 269–275. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFN-3YJYC6F-G/2/18c5a804db62e44438bdebe1c6c83893> 44
- [143] LAU, J. T. ; WURTH, W. ; EHRKE, H.-U. ; ACHLEITNER, A.: Soft landing of size-selected clusters in rare gas matrices. In: *Low Temp. Phys.* 29 (2003), S. 223. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1542443>. – DOI 10.1063/1.1542443 44
- [144] YANG, S. H. ; PETTIETTE, C. L. ; CONCEICAO, J. ; CHESHNOVSKY, O. ; SMALLEY, R. E.: Ups of buckminsterfullerene and other large clusters of carbon. In: *Chem. Phys. Lett.* 139 (1987), Aug, Nr. 3-4, 233–238. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFN-44KWPVP-DX/2/449938c0c6dfdfcd8ad5f933edd04ac4> 45
- [145] YANG, Shihe ; TAYLOR, K. J. ; CRAYCRAFT, M. J. ; CONCEICAO, J. ; PETTIETTE, C. L. ; CHESHNOVSKY, O. ; SMALLEY, R. E.: UPS of 2 – 30-atom carbon clusters: Chains and rings. In: *Chem. Phys. Lett.* 144 (1988), Mai, Nr. 5-6, 431–436. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)87291-9](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(88)87291-9). – DOI 10.1016/0009-2614(88)87291-9 45

- [146] YANG, Jie ; WANG, Xue-Bin ; XING, Xiao-Peng ; WANG, Lai-Sheng: Photoelectron spectroscopy of anions at 118.2 nm: Observation of high electron binding energies in superhalogens MCl_4^- ($M = Sc, Y, La$). In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), Nr. 20, 201102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2938390>. – DOI 10.1063/1.2938390
45
- [147] BRECHIGNAC, C. ; BROYER, M. ; CAHUZAC, Ph. ; DELACRETAZ, G. ; LABASTIE, P. ; WOLF, J. P. ; WÖSTE, L.: Probing the Transition from van der Waals to Metallic Mercury Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988), Jan, Nr. 4, S. 275–278. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.275>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.60.275 45
- [148] PEREDKOV, S. ; SORENSEN, S. L. ; ROSSO, A. ; ÖHRWALL, G. ; LUNDWALL, M. ; RANDER, T. ; LINDBLAD, A. ; BERGERSEN, H. ; POKAPANICH, W. ; SVENSSON, S. ; BJÖRNEHOLM, O. ; MÅRTENSSON, N. ; TCHAPLYGUINE, M.: Size determination of free metal clusters by core-level photoemission from different initial charge states. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Aug, Nr. 8, S. 081402. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.081402>. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.081402 46
- [149] LAU, J. T. ; RITTMANN, J. ; ZAMUDIO-BAYER, V. ; VOGEL, M. ; HIRSCH, K. ; KLAR, Ph. ; LOFINK, F. ; MÖLLER, T. ; ISSENDORFF, B. v.: Size Dependence of $L_{2,3}$ Branching Ratio and $2p$ Core-Hole Screening in X-Ray Absorption of Metal Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), Oct, Nr. 15, S. 153401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.153401>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.101.153401 46
- [150] HIRSCH, K ; LAU, J T. ; KLAR, Ph ; LANGENBERG, A ; PROBST, J ; RITTMANN, J ; VOGEL, M ; ZAMUDIO-BAYER, V ; MÄPPLER, T ; ISSENDORFF, B von: X-ray spectroscopy on size-selected clusters in an ion trap: from the molecular limit to bulk properties. In: *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 42 (2009), Nr. 15, 154029. <http://stacks.iop.org/0953-4075/42/i=15/a=154029> 46
- [151] JOHNSON, P. ; SIU, W. ; GIJSBERTSEN, A. ; VERHOEVEN, J. ; MEIJER, A. S. ; ZANDE, W. van d. ; VRAKING, M. J. J.: Velocity map imaging of atomic and molecular processes at the free electron laser in Hamburg (FLASH). In: *J. Mod. Opt.* 55 (2008), Nr. 16, 2693–2709. <http://www.informaworld.com/10.1080/09500340802393062> 46

- [152] FISCHER, Tim: *Untersuchung von massenselektierten Clustern mittels VUV-Lasern*, Universität Konstanz, Diss., 2009 46, 47
- [153] SURBER, Eric ; SANOV, Andrei: Photoelectron imaging spectroscopy of molecular and cluster anions: CS_2^- and $\text{OCS}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), Nr. 14, 5921-5924. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1467916>. – DOI 10.1063/1.1467916 48
- [154] EPPINK, Andre T. J. B. ; PARKER, David H.: Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. In: *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997), S. 3477. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1148310>. – DOI 10.1063/1.1148310 48, 66
- [155] NEUMARK, Daniel M.: Slow Electron Velocity-Map Imaging of Negative Ions: Applications to Spectroscopy and Dynamics. In: *J. Phys. Chem. A* 112 (2008), Dez, Nr. 51, 13287–13301. <http://dx.doi.org/10.1021/jp807182q>. – ISSN 1089–5639 48, 51
- [156] KOSTKO, O. ; BARTELS, C. ; SCHWÖBEL, J. ; HOCK, C. ; ISSENDORFF, B. von: Photoelectron spectroscopy of the structure and dynamics of free size selected sodium clusters. In: *J. Phys. Conf. Ser.* 88 (2007), S. 012034. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/88/1/012034>. – DOI 10.1088/1742-6596/88/1/012034 48
- [157] KOSTKO, Oleg ; HUBER, Bernd ; MOSELER, Michael ; ISSENDORFF, Bernd von: Structure Determination of Medium-Sized Sodium Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), Jan, Nr. 4, S. 043401–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.043401>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.98.043401 48
- [158] SOBHY, M. A. ; CASTLEMAN, A. W. Jr.: Photoelectron imaging of copper and silver mono- and diamine anions. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), Apr, Nr. 15, S. 154314–8. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2721566>. – DOI 10.1063/1.2721566 49
- [159] GUPTA, Ujjwal ; REVELES, J. U. ; MELKO, Joshua J. ; KHANNA, Shiv N. ; JR., A.W. C.: Electron delocalization in a non-cyclic all-metal III-V cluster. In: *Chem. Phys. Lett.* 480 (2009), Nr. 4-6, 189 - 192. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.cplett.2009.09.046>. – DOI DOI: 10.1016/j.cplett.2009.09.046. – ISSN 0009–2614 49

- [160] PEPPERLICK, Samuel J. ; GUNARATNE, K. D D. ; SAYRES, Scott G. ; CASTLEMAN, A. W.: Photoelectron imaging of small silicon cluster anions, Si_n^- ($n = 2 - 7$). In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), Jan, Nr. 4, 044302. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3299271>. – DOI 10.1063/1.3299271 49
- [161] RATHBONE, G. J. ; SANFORD, Todd ; ANDREWS, Django ; LINEBERGER, W. C.: Photoelectron imaging spectroscopy of $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ anion complexes. In: *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005), Nr. 4-6, 570 - 574. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.cplett.2004.11.117>. – DOI DOI: 10.1016/j.cplett.2004.11.117. – ISSN 0009–2614 50
- [162] CALVI, Ryan M. ; ANDREWS, Django H. ; LINEBERGER, W. C.: Negative ion photoelectron spectroscopy of copper hydrides. In: *Chem. Phys. Lett.* 442 (2007), Nr. 1-3, 12 - 16. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.cplett.2007.05.060>. – DOI DOI: 10.1016/j.cplett.2007.05.060. – ISSN 0009–2614 50
- [163] SHEPS, L. ; MILLER, E. M. ; LINEBERGER, C. W.: Photoelectron spectroscopy of small $\text{IBr}^-(\text{CO}_2)_n$ ($n = 0 - 3$) cluster anions. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), Aug, Nr. 6, 064304. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3200941>. – DOI 10.1063/1.3200941 50
- [164] GARAND, Etienne ; BUCHACHENKO, Alexei A. ; YACOVITCH, Tara I. ; SZCZESNIAK, Malgorzata M. ; CHALASINSKI, Grzegorz ; NEUMARK, Daniel M.: Study of ArO^- and ArO via Slow Photoelectron Velocity-Map Imaging Spectroscopy and Ab Initio Calculations. In: *J. Phys. Chem. A* 113 (2009), Apr, Nr. 16, 4631-4638. <http://dx.doi.org/10.1021/jp8113682>. – ISSN 1089–5639 51
- [165] GARAND, Etienne ; YACOVITCH, Tara I. ; NEUMARK, Daniel M.: Slow photoelectron velocity-map imaging spectroscopy of C_2N^- , C_4N^- , and C_6N^- . In: *J. Chem. Phys.* 130 (2009), Nr. 6, 064304. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3076320>. – DOI 10.1063/1.3076320 51
- [166] *Homepage Neumarkgruppe*. <http://bromine.cchem.berkeley.edu/sevi.htm>. Version: April 2010 51
- [167] OSTERWALDER, Andreas ; NEE, Matthew J. ; ZHOU, Jia ; NEUMARK, Daniel M.: High resolution photodetachment spectroscopy of negative ions via slow photoelectron imaging. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), Nr. 13, 6317-6322. <http://>

- [//dx.doi.org/10.1063/1.1787491](http://dx.doi.org/10.1063/1.1787491). – DOI 10.1063/1.1787491 51
- [168] DIETSCH, Rainer: *Elektronenspektroskopie an Nanostrukturen auf Oberflächen*, Universität Konstanz, Diplomarbeit, 2004 53, 54
- [169] DIETSCH, Rainer: *Chemische Eigenschaften deponierter Gold- und Silbercluster*, Universität Konstanz, Dissertation, 2009 53, 56
- [170] GYNZ-REKOWSKI, Felix von: *Sauerstoffadsorption an freien und deponierten Clustern*, Universität Konstanz, Dissertation, 21. Oktober 2005 53, 54, 55, 56, 57, 74
- [171] MANGLER, Tobias: *Spektroskopie an massen-selektierten W_nS_m -Nanoclustern auf Siliziumoberflächen im Ultrahochvakuum*, Universität Konstanz, Diplomarbeit, April 2007 53, 59, 60
- [172] STOLCIC, D.: *Aufbau einer intensiven Cluster-Ionenquelle*, Universität Konstanz, Diplomarbeit, 1998 56
- [173] TEJEDA, G. ; MATÉ, B. ; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, J. M. ; MONTERO, S.: Temperature and Density Mapping of Supersonic Jet Expansions Using Linear Raman Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Januar, Nr. 1, S. 34–37. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.34>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.76.34 57
- [174] EWALD, H. ; HINTENBERGER, H.: *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie*. Verlag Chemie, 1953 59
- [175] HERZOG, Richard: Ionen- und elektronenoptische Zylinderlinsen und Prismen. In: *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* 89 (1934), S. 447–473 59
- [176] GANTEFÖR, Gerd: *DFG-Forschungsantrag: XPS and UPS of size-selected cluster ions using synchrotron radiation*. 2010 62, 70
- [177] BARTELS, Christof: *Angular distributions of photoelectrons from cold, size-selected sodium cluster anions*, Universität Freiburg, Diss., März 2008 65, 66, 67, 68
- [178] DINU, L. ; EPPINK, A. T. J. B. ; ROSCA-PRUNA, F. ; OFFERHAUS, H. L. ; ZANDE, W. J. d. ; VRAKKING, M. J. J.: Application of a time-resolved event counting technique in velocity map imaging. In: *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002), Nr. 12, 4206–4213. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1520732>. – DOI 10.1063/1.1520732 65

- [179] DAHL, D. A. ; DELMORE, J. E. ; APPELHANS, A. D.: SIMION PC/PS2 electrostatic lens design program. In: *International conference on ion sources* 61 (1990), Nr. 1, 607-609. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1141932>. – DOI 10.1063/1.1141932 66
- [180] GEBHARDT, Christoph R. ; RAKITZIS, T. P. ; SAMARTZIS, Peter C. ; LADOPOULOS, Vlassis ; KITSOPOULOS, Theofanis N.: Slice imaging: A new approach to ion imaging and velocity mapping. In: *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001), Nr. 10, S. 3848. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1403010>. – DOI 10.1063/1.1403010 66
- [181] TOWNSEND, Dave ; MINITTI, Michael P. ; SUITS, Arthur G.: Direct current slice imaging. In: *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003), Nr. 4, 2530-2539. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1544053>. – DOI 10.1063/1.1544053 66
- [182] GOLDMANN, A. ; MARTIENSSEN, W. (Hrsg.): *The Landolt-Börnstein Database*. Bd. 23C1: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Springer-Verlag, 2003. <http://dx.doi.org/10.1007/b72681>. <http://dx.doi.org/10.1007/b72681>. – ISBN: 978-3-540-43568-6 69
- [183] VISWESWARA RAO, V. ; SHAHNAWAZ ; SHAHNAWAZ: Photoelectric cross-sections of low-energy photons. In: *Il Nuovo Cimento A (1971-1996)* 44 (1978), März, Nr. 2, 181–186. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02813389> 69
- [184] SPECTRA-PHYSICS LASERS: *Evolution: Multi-Kilohertz, Intra-cavity doubled, Diode pumped ND:YLF Laser*. 2.2d, 2002 70
- [185] WEISSLER, G. L. (Hrsg.) ; CARLSON, R. W. (Hrsg.): *Vacuum Physics and Technology*. Bd. 14. Academic Press (New York), 1979 77
- [186] HENZLER, W. M. G. M. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Bd. 2. Auflage. Teubner Studienbücher, 1994 77
- [187] LAMBERT, R.M. ; LINNETT, J.W. ; SCHWARZ, J.A.: Adsorption of oxygen on molybdenum (111): Effect of trace impurities. In: *Surf. Sci.* 26 (1971), Nr. 2, 572 - 586. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0039-6028\(71\)90017-3](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0039-6028(71)90017-3). – DOI DOI: 10.1016/0039-6028(71)90017-3. – ISSN 0039-6028 77
- [188] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Numerical data and functional relationships in science and technology, New Series III/42A4*. Springer 77
- [189] OSOVSKII, V.D. ; BALAKIN, D.YU. ; ZASIMOVICH, I.N. ; KLIMENKO, E.V. ; PE-

- TROVA, N.V. ; PTUSHINSKY, YU.G. ; YAKOVKIN, I.N.: Adsorption interaction of oxygen with *Mo*(110) surface: Kinetics, structure, and chemical transformations. In: *Ukr. J. Phys.* 54 (2009), Nr. 1-2, S. 191–195 77
- [190] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Numerical data and functional relationships in science and technology, Group III Condensed Matter*. Bd. 6. Springer. http://dx.doi.org/10.1007/10201454_5. http://dx.doi.org/10.1007/10201454_5 86
- [191] HAGER, H. ; BRUCHHAUSEN, F. von (Hrsg.) ; EBEL, S. (Hrsg.) ; HACKENTHAL, E. (Hrsg.) ; HOLZGRABE, U. (Hrsg.): *Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis*. Bd. Folgeband 5, Stoffe L-Z. Springer 86
- [192] FLUCK, Heumann: *Periodensystem der Elemente*. Wiley-VCH, 1999. – 2. Auflage 86
- [193] CLAEYSSENS, F. ; PRATONTEP, S. ; XIROUCHAKI, C. ; PALMER, R. E.: Immobilization of large size-selected silver clusters on graphite. In: *Nanotechnology* 17 (2006), Nr. 3, 805-807. <http://stacks.iop.org/0957-4484/17/805> 87
- [194] KIM, H. K. ; HUH, S. H. ; PARK, J. W. ; JEONG, J. W. ; LEE, G. H.: The cluster size dependence of thermal stabilities of both molybdenum and tungsten nanoclusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 354 (2002), März, Nr. 1-2, S. 165–172 87
- [195] QI, W.H.: Comment on: "The cluster size dependence of thermal stabilities of both molybdenum and tungsten nanoclusters". In: *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005), Nr. 1-3, S. 279–281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.12.028>. – DOI 10.1016/j.cplett.2004.12.028 87

Danksagung

Abschließend möchte ich mich noch bei all jenen ganz herzlich bedanken, die mich auf meinem Weg und durch die Zeit meiner Doktorarbeit mit Worten und Taten begleitet und unterstützt haben.

Vielen Dank ...

- ... meinem Doktorvater Prof. Dr. Gerd Ganteför für die Möglichkeit, in seiner Gruppe zwei sehr interessante Forschungsprojekte auf den Weg zu bringen. Besonderen Dank für die sehr gute Betreuung, Ausbildung und Förderung während meiner Doktorarbeit, bei der er mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand.
- ... Prof. Dr. Paul Leiderer für die Erstellung des Zweitgutachtens dieser Arbeit.
- ... den aktuellen Arbeitskollegen Susanne Pfeifer, Dr. Sebastian Proch, Christian Braun, Thomas Schramm, Sebastian Ebert, Yuan Luo, Angelin John und Conrad Wolke für das Korrekturlesen meiner Dissertation und die freundschaftliche Zusammenarbeit. Einen speziellen Dank an Conrad für die Hilfe beim Ab- und Aufbau der Depositionsanlage und die schöne Zeit in Baltimore.
- ... meinem Freund und Kollegen Karsten Vetter für die immer wieder unterhaltsamen Stunden während unserer Zeit an der Universität und das Korrigieren meiner Dissertation.
- ... den ehemalige Arbeitskollegen Dr. Jörn Cordes, Dr. Rainer Dietsche, Dr. Tim Fischer, Jan Heinen, Dr. Kiichirou Koyasu, Dr. Dong Chan Lim, Dr. Ignacio Lopez und Dr. Marco Niemietz für die sehr gute Zusammenarbeit und die angenehme Zeit auf P9.

- ... ganz speziell meinem Diplomarbeitsbetreuer und Vorgänger Dr. Wilko Westhäuser für die kompetente Einweisung in die Versuchsapparatur und die freundschaftliche Zusammenarbeit.
- ... den Mitglieder der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kit Bowen an der JHU in Baltimore. Eera und Andrej Grubisic, Xiang Li, Jae Ko, Di Wang, Jing Chen und Soren Eustis für die herzliche Aufnahme in die Gruppe und die super Unterstützung und tolle Zeit im Labor und in der Freizeit.
- ... ebenfalls Kevin Wepasnick aus der Arbeitsgruppe von Prof. Howard Fairbrother für die freundschaftliche Zusammenarbeit.
- ... natürlich allen Mitgliedern der wissenschaftlichen Werkstätten der Universität Konstanz. Nur durch die kompetente Arbeit und fachliche Unterstützung dieser Menschen war es möglich die beiden beschriebenen Projekte zu realisieren.
- ... Karl und meiner alten Clique für die „Wildsau“ zwischendurch und die immer wiederkehrende Bestätigung, dass es richtig war die Promotion anzutreten.
- ... Steffen und der ganzen Vermeer-Crew für die tolle Zeit auf und rund um die Ufer der schönsten Seen im Herzen Europas. Schon allein der Gedanke an einen Segeltörn sorgte für frische Motivation im Labor. Danke Micha.
- ... meiner Familie für die tolle Unterstützung und die Motivation während der ganzen akademischen Ausbildung. Nur durch sie ist diese Promotion erst möglich geworden.
- ... meiner Freundin Sandra für die Geduld, Aufmunterung, Motivation und die Unterstützung während der Doktorarbeit, für das mehrmalige Korrekturlesen der Dissertation und natürlich für die Erkenntnis, dass es schönere und wichtigere Dinge gibt als eine Dissertation und Arbeit.