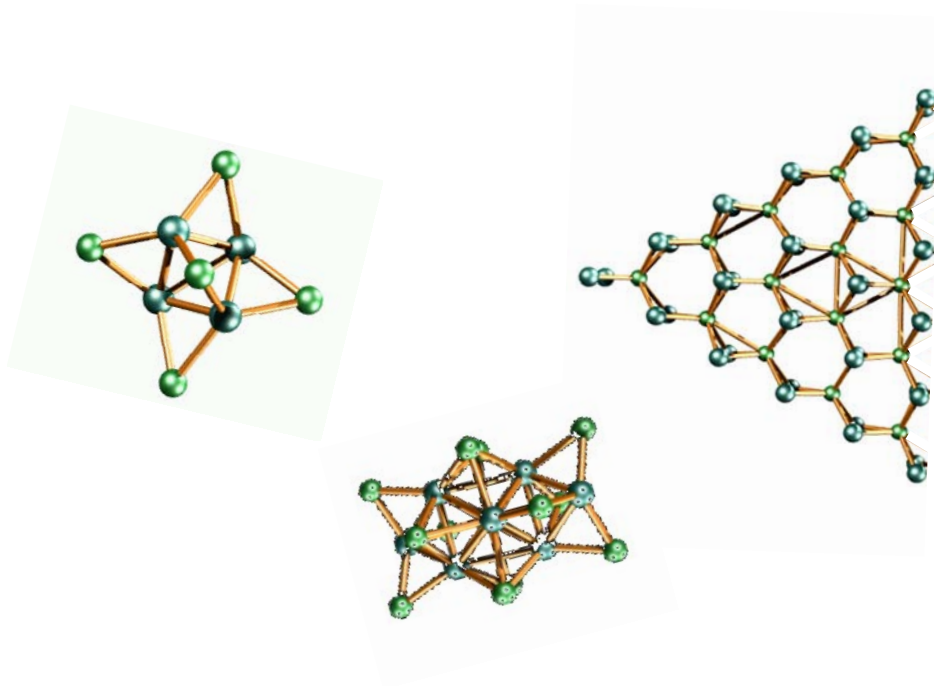


# Molybdän- und Wolframsulfidcluster: Bausteine neuer Nanomaterialien?



## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften

an der Universität Konstanz,  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion,  
Fachbereich Physik,

vorgelegt von

Nils Bertram

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 2006

Referent: Prof. Dr. Gerd Ganteför

Referent: Prof. Dr. Paul Leiderer

**Titelbild:** *Strukturen der Cluster  $Mo_4S_6$ ,  $Mo_8S_{12}$  und  $Mo_{15}S_{42}$  [1, 2].*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>9</b>
2.1	Magische Cluster aus $M_nS_m$ ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ )	10
2.2	Chevrelophasen	14
2.3	Nanoplättchen	19
2.4	Organische und anorganische Fullerene	23
2.5	Deponierte Cluster	29
2.5.1	Clusterdeposition	30
2.5.2	Charakterisierung deponierter Cluster	31
2.5.3	Nanoassembled Materials	33
<b>3</b>	<b>Methoden und Modelle</b>	<b>35</b>
3.1	Cluster in der Gasphase	35
3.1.1	Clusterquelle	36
3.1.2	Wiley McLaren Flugzeit-Massenspektrometer	38
3.1.3	Photoelektronen-Spektroskopie	39
3.2	Deponierte massenselektierte Cluster	42
3.2.1	Magnetron-Sputterquelle	42
3.2.2	Massenselektion und Soft Landing	43
3.2.3	Niederenergetische Elektronenbeugung	45
3.2.4	Augerelektronen-Spektroskopie	47
3.2.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	50
3.2.6	Hochaufgelöste Elektronenenergieverlust-Spektroskopie	52
3.2.7	Präparation des Substrats	55
3.3	Dichtefunktional-Theorie	56

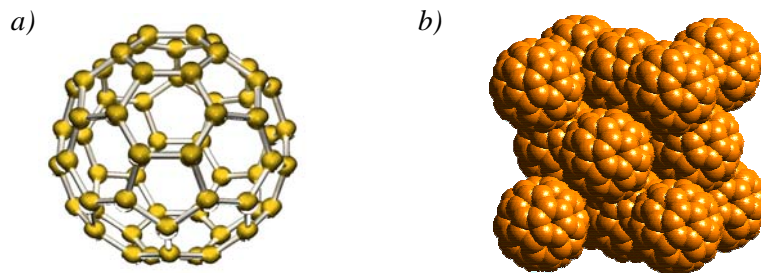
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	61
4.1	Kleine $M_nS_m$ -Cluster (M = Mo, W)	63
4.1.1	$MS_m$	63
4.1.2	$M_2S_m$	67
4.1.3	$M_3S_m$	70
4.1.4	$M_4S_m$	71
4.2	Chevrelcluster	77
4.3	Fullerene oder Nanoplättchen?	81
4.4	Deponierte $M_nS_m$ -Cluster	88
4.4.1	Massenspektren	88
4.4.2	Niederenergetische Elektronenbeugung	91
4.4.3	Augerelektronen-Spektroskopie	92
4.4.4	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	93
4.4.5	Hochaufgelöste Elektronenenergieverlust-Spektroskopie	97
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	103
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	107

## Anhang

<b>A</b>	<b>Publikationen</b>
<b>B</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>
<b>C</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>
<b>D</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>

# 1 Einleitung und Motivation

Diese Arbeit wird von der Vision motiviert und geleitet, in Zukunft neuartige Nanomaterialien aus *Clustern* herstellen zu können. Diese atomgenau definierten Nanostrukturen bilden potenzielle Bausteine für Materialien mit neuen funktionalen Eigenschaften. Genau wie Atome sich zu einem regelmäßigen Kristallgitter anordnen können, ist auch die Herstellung eines neuen Festkörpers aus Clustern, also aus ganzen Atomverbänden, denkbar. Im Fall des  $C_{60}$ -Clusters ist dies bereits gelungen [3]. Dieses so genannte *Fulleren* [4], eine fußballartige Struktur aus 60 Kohlenstoffatomen, weist eine sowohl geometrisch als auch elektronisch äußerst stabile Konfiguration auf.  $C_{60}$  stellt somit eine neue Elementmodifikation des Kohlenstoffs dar. Es ist insbesondere zur Erzeugung eines Festkörpers, des so genannten *Fullerits*, geeignet, da die einzelnen Clusterbausteine bedingt durch ihre Stabilität nicht miteinander verschmelzen. Sie bewahren, wie Atome im Kristall, ihre Identität. Dieses Material ist inzwischen in makroskopischen Mengen produzierbar (Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1:** a) Geometrie des  $C_{60}$ -Fullerens. b) Struktur des  $C_{60}$ -Festkörpers Fullerit, der eine fcc-Anordnung aufweist [5, 6].

Die Faszination dieses Forschungsgebietes geht von den neuen physikalischen Eigenschaften aus, die in Clustern aus wenigen Atomen auftreten: Zum Beispiel liegt

Kohlenstoff in Form von  $C_{60}$  als Halbleiter vor [7], während Diamant ein Isolator und Graphit ein elektrischer Leiter ist. Die so genannten *Cluster-Assembled Materials* unterscheiden sich von bekannten Materialien aus den gleichen Elementen in vielen physikalisch relevanten Größen wie Festigkeit, Schmelzpunkt und Wärmekapazität sowie in ihren chemischen Eigenschaften. Diese sind vor allem im Hinblick auf die heterogene Katalyse von Bedeutung. Neben der bemerkenswerten größenabhängigen katalytischen Aktivität einiger Cluster [8] stehen durch das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen viele Adsorptionsplätze für Reaktionen zur Verfügung. Ferner ist denkbar, die Chemisorptionsenergie für die Speicherung von Wasserstoff an Clustern zu optimieren oder die Hohlräume in einem Clustermaterial gezielt so zu designen, dass sie optimale Bedingungen für die Physisorption von Wasserstoff bieten.

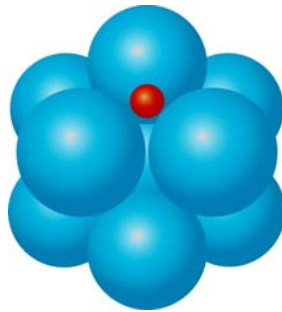
Ein entscheidender Punkt besteht darin, dass sich die Eigenschaften der Cluster durch die genaue Kontrolle von Anzahl und Art der enthaltenen Atome den Anforderungen entsprechend maßschneidern lassen. In diesem Zusammenhang hat der Satz „Jedes Atom zählt“ in den vergangenen Jahren Bedeutung als verbindendes Leitmotiv der Clusterphysik-Gemeinschaft gewonnen. Er drückt die Essenz dessen aus, was viele Forschungsgruppen im Bereich der Nanophysik und speziell der Clusterphysik begeistert. Mit geringer werdender Teilchengröße verändern sich die Eigenschaften eines Materials, wobei sie zunächst einem Skalierungsgesetz folgen. Hier spielen Effekte wie das stetig größer werdende Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eine Rolle. Im Größenbereich unter einigen hundert Atomen dominieren hingegen *Quantum Size Effects* das Verhalten der Teilchen und das Skalierungsgesetz wird verletzt. Hier spricht man vom *Non-scalable Regime*, welches durch eine stark unstetige Größenabhängigkeit geprägt ist.

Im Fall von Clustern in diesem Größenbereich kann ein einziges zusätzliches Atom einen Metall-Halbleiter-Übergang [9], ein verändertes magnetisches Verhalten [10] oder einen Unterschied in der chemischen Aktivität [8] auslösen. So weisen beispielsweise Goldcluster eine Gerade-Ungerade-Alternierung in der Reaktivität mit Sauerstoff auf [11]. Diese Beispiele machen die Attraktivität der Forschung an Nanoteilchen im Größenbereich zwischen Atom und Festkörper deutlich.

Hinsichtlich der Rolle des Clusters als „Superatom“ – in chemischen Reaktionen oder als potenzieller Festkörperbaustein – ist die elektronische Struktur von vorrangigem Interesse: Je nach Element kann ein Atom dem Cluster eine bestimmte Anzahl Valenzelektronen zur Verfügung stellen. Diese können in vielen Metallclustern mit dem aus der Kernphysik stammenden Schalenmodell [12] beschrieben werden. Analog zum Edelgaszustand bei Atomen bilden Schalenabschlüsse eine besonders stabile Konfiguration. So werden im  $Al_{13}H$ -Cluster, der in Abbildung 1.2 gezeigt ist, 39 Elektronen vom Aluminium und eins vom Wasserstoff beigesteuert. Sie bilden folglich einen Schalenabschluss mit 40 Elektronen [13].

In diesem Fall spricht man von *elektronisch magischen Clustern*. Andererseits stehen bei Edelgasclustern ohne freie Elektronen geometrische Effekte im Vordergrund. Dabei treten ebenfalls Schalenabschlüsse auf, die einer besonders stabilen Struktur entsprechen (*geometrisch magische Cluster* [14]). Magische Cluster sind aufgrund

ihrer Stabilität und ihres chemisch inerten Verhaltens besonders viel versprechende Kandidaten für die Erzeugung neuer Nanomaterialien oder als Bausteine für die Nanotechnologie.



**Abbildung 1.2:** Struktur des  $Al_{13}H$ -Clusters [13].

Die Motivation der vorliegenden Arbeit entspringt der Frage, ob sich Materialien wie das Fullerit auch aus anderen Clustern als  $C_{60}$  erzeugen lassen. So war es Ziel des Projekts, potenzielle Bausteine für Clustermaterialien zu synthetisieren und zu charakterisieren. Fullerene sind hierzu aufgrund ihrer Stabilität hervorragend geeignet. Die bekannten *organischen* Fullerene bestehen aus Kohlenstoff, der in Form des Festkörpers Graphit eine Van-der-Waals-gebundene Schichtstruktur mit sechseckiger Geometrie bildet. Die Oberfläche eines Fullerenens ist mit einer Graphitschicht verwandt, wobei sie durch zwölf Fünfecke innerhalb der sonst sechseckigen Struktur zu einer Hohlkugel gekrümmt wird. So werden unterkoordinierte Randpositionen von Atomen vermieden und damit eine hohe Stabilität und eine geringe Reaktivität erzielt.

Als Konsequenz daraus ist die Idee gleichsam nahe liegend und faszinierend, Fullerene aus einem anderen Schichtsystem als Graphit zu erzeugen. In diesem Zusammenhang bieten sich besonders Molybdän- und Wolframdisulfid an: Sie bilden als Festkörper ein Schichtmaterial, das dem Graphit sehr ähnlich ist [15]. So ist es interessant zu studieren, ob sich aus  $MoS_2$  und  $WS_2$  *anorganische* Fullerene analog zum Kohlenstoff erzeugen lassen.

Darüber hinaus wurden drei weitere Klassen von Molybdän- und Wolframsulfid-Clustern identifiziert und charakterisiert, um Wachstumsmuster und magische Zahlen zu bestimmen:

1. Kleinste  $M_nS_m$ -Cluster ( $n = 1-4$ )
2. Eindimensionale Ketten aus  $Mo_{3n}S_{3n+2}$ -Einheiten (Chevrelcluster)
3. Zweidimensionale, dreieckige Plättchenstrukturen

Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Arten von Experimenten durchgeführt: Zunächst wurden Cluster in der Gasphase erzeugt und mittels Massen- und Photoelektronenspektroskopie untersucht. Im Anschluss konnten massenselektierte

$M_nS_m^-$ -Cluster auf einer Silberoberfläche deponiert und erste Messungen mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, hochauflösender Elektronenenergieverlust-Spektroskopie und Augerelektronen-Spektroskopie durchgeführt werden. Die Experimente in der Gasphase liefern Erkenntnisse über die Cluster als isolierte Einheiten. Hier lassen sich die geeigneten Kandidaten zur Deposition bestimmen. Messungen an deponierten Clustern lassen Schlüsse über ihr Verhalten unter Einfluss der Substrat-Wechselwirkung zu. Letzteres ist besonders im Hinblick auf die Anwendbarkeit für neue funktionale Clustermaterialien von Interesse. Die Verbindung von theoretischen Berechnungen von G. Seifert et al. in Dresden und den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Daten lässt Erkenntnisse über die elektronische und geometrische Struktur der Cluster zu, die mit Theorie oder Experiment getrennt nicht möglich wären.

## 2 Stand der Forschung

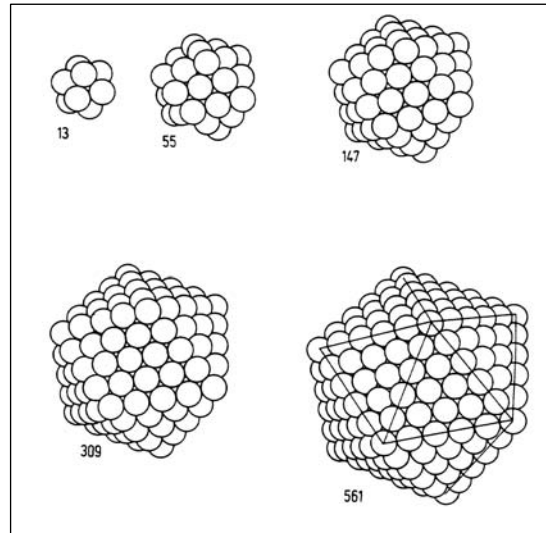
Die Struktur von  $M_nS_m$ -Clustern ( $M = Mo, W$ ) ist bislang weitgehend unbekannt. Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit umfassen verschiedene Größenbereiche und Stöchiometrien, die unterschiedlichen Strukturklassen zugeordnet werden können:

1. Kleine  $M_nS_m$ -Cluster mit  $n \leq 4$ , bei denen mit variiertem Schwefelgehalt die grundlegenden Wachstumsmuster und *magische Zahlen* (Abschnitt 2.1) studiert wurden.
2. Strukturen mit geringerem Schwefelanteil als im  $MS_2$ -Festkörper, die eindimensionale Ketten basierend auf dem  $M_6S_8$ -Baustein der *Chevrelphasen* (Abschnitt 2.2) bilden.
3. Cluster aus einer  $MS_2$ -Schicht mit 10-100 Metallatomen, bei denen die Frage beantwortet werden soll, ob sich aus diesem Material zweidimensionale Plättchenstrukturen oder dreidimensionale, anorganische Fullerene erzeugen lassen (Abschnitte 2.3 und 2.4).
4. Auf Einkristalloberflächen deponierte  $M_nS_m$ -Cluster der zuvor genannten Gruppen (Abschnitt 2.5).

Im Folgenden soll ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben werden, der sich an den oben aufgeführten Kategorien orientiert.

## 2.1 Magische Cluster aus $M_nS_m$ ( $M = Mo, W$ )

Magische Cluster zeichnen sich generell durch elektronische oder geometrische Schalenabschlüsse aus: Für Van-der-Waals-gebundene Cluster, zum Beispiel Edelgascluster, ergeben sich geometrische Schalenabschlüsse bei 13, 55, 147, 309 etc. Atomen. Diese Strukturen werden als *Mackaysche Ikosaeder* bezeichnet [16] und weisen eine charakteristische fünfzählige Symmetrie auf (siehe Abbildung 2.1).



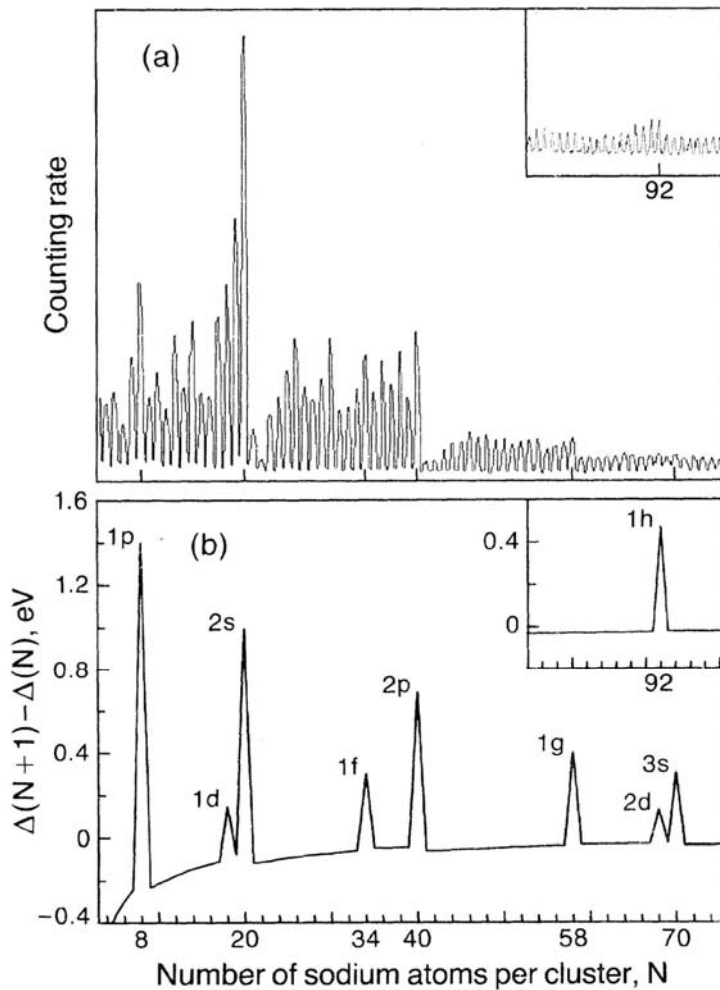
**Abbildung 2.1:** *Mackaysche Ikosaeder* [17].

Häufig ist allerdings die elektronische Struktur bestimmend für die Eigenschaften von Clustern. Bei Metallclustern kann diese häufig durch das aus der Kernphysik bekannte Schalenmodell beschrieben werden. Für Münzmetall- und Alkalimetallcluster, auf welche das Jellium-Modell<sup>1</sup> anwendbar ist, treten Schalenabschlüsse bei 2, 8, 20, 40 etc. freien Elektronen auf [18]. Sie entsprechen einem atomaren Edelgaszustand und sind durch eine große Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital ( $HOMO^2$ ) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital ( $LUMO^3$ ) gekennzeichnet. Zugleich zeichnen sich die Cluster mit großer elektronischer Energielücke durch besondere Stabilität aus, ein Effekt, der unter anderem in den in Abbildung 2.2 dargestellten Massenspektren von Natriumclustern nachgewiesen wurde [19]. Daher ist ein großes HOMO-LUMO-Gap ein Indiz für die Eignung der Cluster zur Deposition auf Oberflächen.

<sup>1</sup> Jellium-Modell: Modell delocalisierter Elektronen im idealen Metall, beruhend auf der Annahme eines effektiven Coulomb-Potenzials der durch die Leitungselektronen abgeschirmten Atomrümpfe.

<sup>2</sup> HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

<sup>3</sup> LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

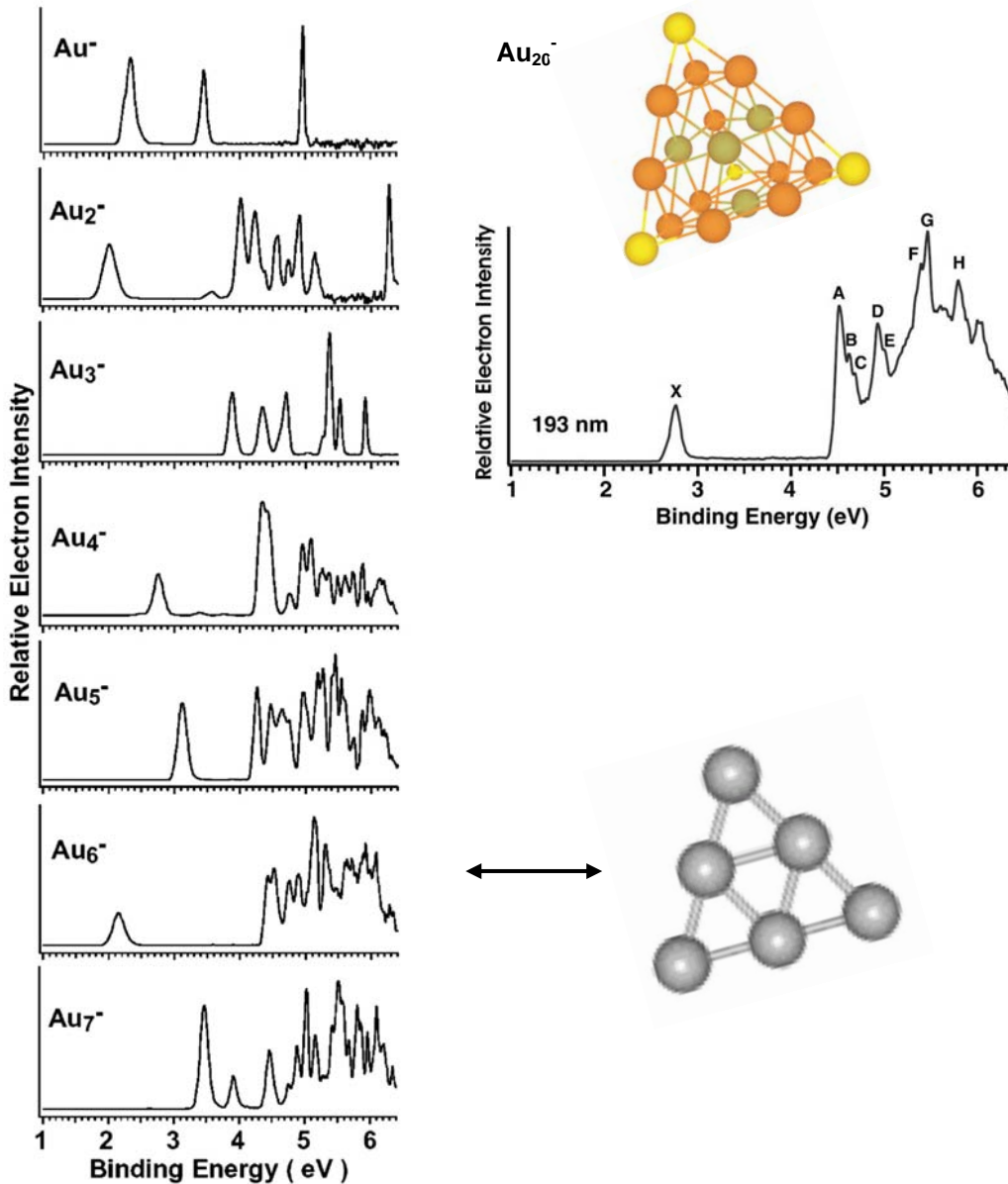


**Abbildung 2.2:** a) Massenspektren von Na-Clustern mit 4-75 Atomen. b) Berechnete Änderung der elektronischen Energiedifferenz zum benachbarten Cluster<sup>4</sup>. Die Maxima sind mit den entsprechenden Orbitalen gekennzeichnet, in denen der Schalenabschluss auftritt [19].

Erhöhte Aufmerksamkeit der Clusterforschung galt in den letzten Jahren den Goldclustern. Hier stellten sich in Arbeiten von R. E. Smalley und L. S. Wang insbesondere  $\text{Au}_6$  und  $\text{Au}_{20}$  als magisch heraus [20, 21]: Für  $\text{Au}_{20}$  wurde ein HOMO-LUMO-Gap von 1,77 eV gemessen, verbunden mit einer berechneten tetraedrischen Geometrie, während  $\text{Au}_6$  sogar ein Gap von 2,34 eV aufweist (Abbildung 2.3). Der

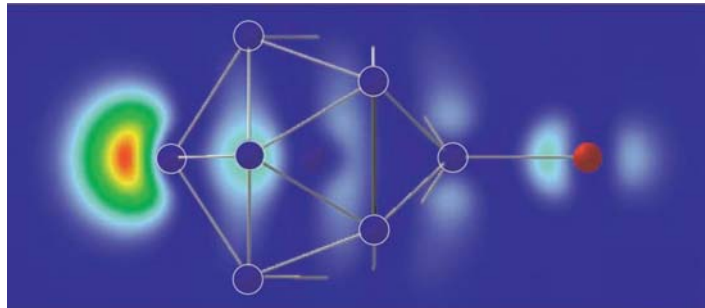
<sup>4</sup>  $\Delta(N)$  ist die Differenz der elektronischen Energien  $E(N)$  und  $E(N-1)$  der Cluster  $\text{Na}_N$  und  $\text{Na}_{N-1}$ . Dabei ist  $E(N)$  die Summe der Eigenwerte der besetzten Orbitale. Die Veränderung der Differenz  $\Delta(N)$  zwischen den Clustern  $\text{Na}_N$  und  $\text{Na}_{N-1}$  (Abbildung 2.2 b) ergibt einen Peak, wenn eine Diskontinuität in der Steigung zu  $\Delta(N+1)$  vorliegt, also im Falle eines Schalenabschlusses bei N.

vorangegangenen Argumentation für Natriumcluster folgend sollte nicht  $Au_6$  sondern  $Au_8$  magisch sein. Allerdings treten Goldcluster bis zu einer Größe von 6 Atomen ausschließlich in planarer Form auf [22]. Somit ist das Jellium-Modell nicht anwendbar, da es auf der Annahme eines sphärischen Potentials beruht. Vielmehr tritt bei kleinen Goldclustern eine Gerade-Ungerade-Alternierung des HOMO-LUMO-Gaps auf. Die hohe Elektronenaffinität der geradzahligen Cluster, die eine stabile elektronische Struktur anzeigt, ist mit der vollen Besetzung entarteter 1p-Orbitale im Falle der geradzahligen Cluster erklärbar.  $Au_6$  ist ein so genannter *doppelt magischer* Cluster, da er zusätzlich über eine hochsymmetrische Struktur verfügt.



**Abbildung 2.3:** Photoelektronen-Spektren und berechnete Struktur der magischen  $Au_6^-$  [22] und  $Au_{20}^-$ -Cluster [21]. Auffallend ist die Gerade-Ungerade-Alternierung der elektronischen Gaps bei kleinen Goldclustern und die großen HOMO-LUMO-Gaps von  $Au_6^-$  (2,34 eV) und  $Au_{20}^-$  (1,77 eV).

Ein weiteres Beispiel für den Einfluss der elektronischen Struktur liefern Aluminium-Cluster: Als dreiwertiges Element stellt jedes Al-Atom dem Cluster drei Valenzelektronen zur Verfügung. Der  $\text{Al}_{13}$ -Cluster verfügt folglich über 39 Elektronen, so dass mit einem zusätzlichen Elektron ein Schalenabschluss bei 40 erreicht wird. Er kann somit als „Superhalogen“ betrachtet werden, wie von A. W. Castleman und S. N. Khanna gezeigt wurde [23]. Dieses Verhalten bestimmt die Reaktion des Clusters mit Iodwasserstoff (HI), in der  $\text{Al}_{13}\text{I}$  entsteht und das fehlende Elektron zum Schalenabschluss vom Iodatome zur Verfügung gestellt wird.  $\text{Al}_{13}\text{I}$  weist mit einer stark lokalisierten Ladungsverteilung den Charakter eines Halogensalzes auf (Abbildung 2.4). Diese Verbindung tritt als herausragende Linie im Massenspektrum auf und demonstriert somit eine hohe Stabilität. Statt durch ein I-Atom kann das zusätzliche Elektron für  $\text{Al}_{13}$  zum Beispiel auch durch ein H-Atom ergänzt werden;  $\text{Al}_{13}\text{H}$  ist ebenfalls ein prominentes Beispiel für einen magischen Cluster und weist ein HOMO-LUMO-Gap von 1,4 eV auf, wie in der Gruppe von G. Ganteför experimentell bestimmt wurde [24].



**Abbildung 2.4:** Ladungsverteilung des HOMOs des  $\text{Al}_{13}\text{I}$ -Clusters [23].

Für  $\text{Mo}_n\text{S}_m^-$ - und  $\text{W}_n\text{S}_m^-$ -Cluster existierten zu Beginn dieser Arbeit weder theoretische noch experimentelle Daten hinsichtlich der geometrischen und elektronischen Struktur sowie magischer Zahlen. Unter dem Aspekt der Stabilität und der Eignung zur Erzeugung neuer Materialien ist die Suche nach magischen Clustern für  $\text{Mo}_n\text{S}_m^-$ - und  $\text{W}_n\text{S}_m^-$ -Cluster interessant. Diese wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst mit einer gepulsten Lichtbogenquelle (Pulsed Arc Cluster Ion Source, PACIS) erzeugt und mittels Massenspektrometrie im Anionenkanal nachgewiesen. Die elektronische und geometrische Struktur wurde durch Photoelektronen-Spektroskopie (PES) in Verbindung mit Berechnungen (Dichtefunktional-Theorie) bestimmt (vergleiche Abschnitte 3.1 und 3.3). Dabei sollte vorrangig die Frage nach Wachstumsmustern und magischen Zahlen beantwortet werden. Vergleichsmöglichkeiten bieten die vorangegangenen Arbeiten an  $\text{W}_n\text{O}_m^-$ -Clustern von D. Stolčić in der Arbeitsgruppe Ganteför [25] Hier stellte sich der  $\text{W}_4\text{O}_6^-$ -Cluster mit einem HOMO-LUMO-Gap von 2,2 eV als magisch heraus.

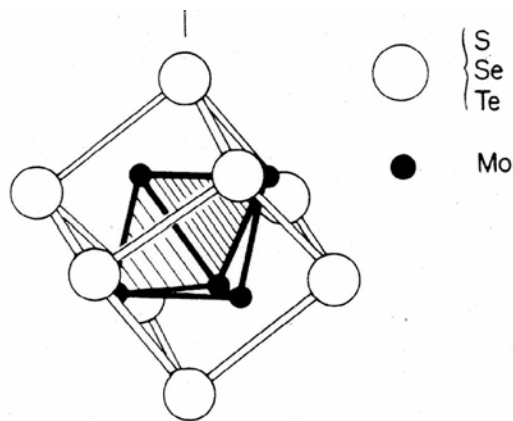
Gleichzeitig arbeiten J. Lightstone et al. (Brookhaven National Labs, USA) an der Erzeugung magischer  $\text{Mo}_n\text{X}_m$ -Clusterkationen ( $X = \text{C}, \text{N}, \text{S}$ ) mittels Laserablation eines Mo-Targets und Zugabe des entsprechenden Adsorbatgases in das laserinduzierte Plasma in der Quelle [26]. Die neutralen Cluster werden in diesem Versuch mit einem Laserpuls ionisiert und die *Kationen*-Ausbeute gemessen. Im Fall der Molybdänsulfid-Cluster zeigen Flugzeitmassenspektren eine intensive Linie, die in Anlehnung an das Kupfersulfid-Massenspektrum dem Cluster  $\text{M}_6\text{S}_4^+$  zugeordnet wurde. Strukturdaten existieren aus dieser Arbeit nicht.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden hingegen Cluster-*Anionen* untersucht, da diese sich sowohl zur Untersuchung mittels Massenspektrometrie als auch – aufgrund des zusätzlichen besetzten Niveaus – zur Photoelektronen-Spektroskopie eignen. Somit ist Zugang zu elektronischen, und im Vergleich mit Dichtefunktional-Rechnungen auch geometrischen, Strukturinformationen gewährleistet. Dies ermöglicht eine eindeutige Analyse der Daten und ergibt strukturell begründbare magische Zahlen.

Die Ergebnisse zu kleinen  $\text{Mo}_n\text{S}_m$ -Clustern, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielt wurden, identifizieren  $\text{Mo}_4\text{S}_6^-$  als magischen Cluster [27, 28]. Sie sind kürzlich von G. Lightstone et al. bestätigt worden [29]: Die Gruppe berichtet von neuen Massenspektren, welche den  $\text{Mo}_4\text{S}_6^+$ -Cluster als magische Linie aufweisen. Ferner werden Strukturrechnungen gezeigt, die, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit, eine tetraedrische Anordnung der Mo-Atome mit S-Atomen auf Brückenplätzen ergeben.

## 2.2 Chevrelphasen

Im Gegensatz zu der in der Clusterphysik üblichen Idee, aus einzelnen Clustern einen neuen Festkörper zu erzeugen, sind die Chevrelphasen bereits seit 1971 als Festkörper bekannt, der aus selbstorganisierten Clusterbausteinen besteht [30]. Die grundlegenden Einheiten der Chevrelphasen sind  $\text{Mo}_6\text{Q}_8$ -Ionen ( $Q = \text{Chalkogen}: \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), die im Festkörperverbund durch Gegenionen zu einem Ionenkristall stabilisiert werden [31]. Als Gegenionen eignen sich 3d-Elemente, In, Sn, Pb, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder seltene Erden. Angesichts der *drei* Komponenten einer solchen Festkörperstruktur ordnet man die Chevrelphasen der Klasse der *ternären Chalkogenide* zu. Die Struktur ihres Grundbausteins, hier  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

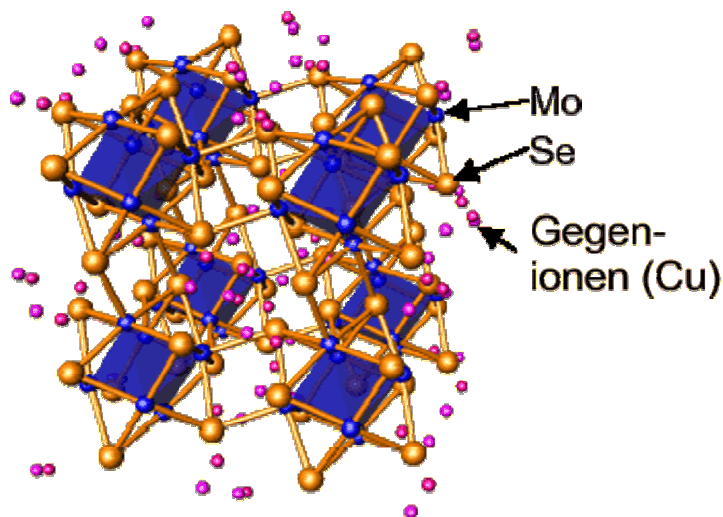


**Abbildung 2.5:** Oktaedrische Struktur des  $Mo_6S_8$ -Clusterbausteins der Chevrelphasen [31].

Die Untersuchung dieser Materialien begann in den 1970er Jahren und ist noch immer ein aktuelles Forschungsgebiet. Die Motivation dieser Studien liegt in den interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Chevrelphasen. Beispiele hierfür sind

- *High-Critical-Field*-Supraleitung und die relativ hohe Sprungtemperatur (16 K für  $PbMo_6S_8$ ) [32]
- Bildung magnetisch geordneter Systeme [33]
- Gute Ionenleitfähigkeit als Festkörperelektrolyt [34]
- Katalytische Aktivität (zum Beispiel zur Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen) [35]

Es liegen zahlreiche Veröffentlichungen über das Problem der Koexistenz von Ferromagnetismus und Supraleitung vor, das an den Chevrelphasen studiert wurde [36]. In den Chevrelphasen  $SE_nMo_6S_8$  (SE = seltene Erde) und in  $SE_nMo_6Se_8$  wurde erstmals beobachtet, dass ein System mit einem regelmäßigen Gitter magnetischer Ionen supraleitend sein kann [37]. Die Struktur dieser Festkörper ist am Beispiel von  $Mo_6Se_8Cu_n$  in Abbildung 2.6 gezeigt.



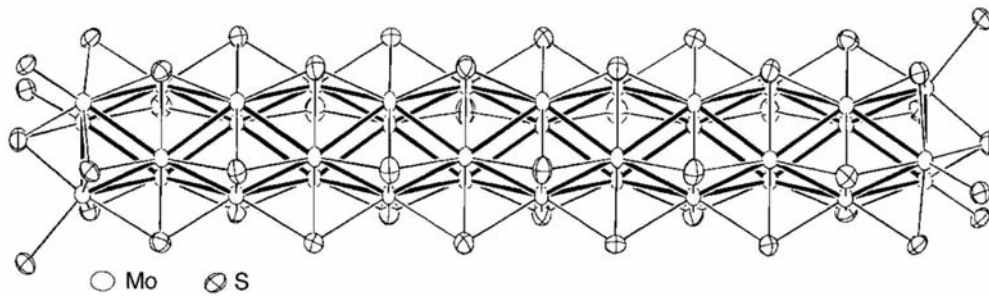
**Abbildung 2.6:** Struktur der Festkörper-Chevrelphasen, hier  $Mo_6Se_8Cu_n$  [38].

Im Rahmen dieser Studien ist in den vergangenen Jahren beträchtlicher Forschungsaufwand betrieben worden, die Bausteine einzeln zu präparieren und zu untersuchen. Allerdings können die  $Mo_6S_8$ -Einheiten, im Gegensatz zu  $Mo_6Se_8$ , nicht mittels direkter Reaktion aus den elementaren Bestandteilen Mo und S in Lösung gewonnen werden. Daher werden hauptsächlich folgende drei Verfahren zur ihrer Erzeugung genutzt:

1. Cl-Q-Austausch, bei dem ausgehend von  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$  Chlor gegen ein Chalkogenid ausgetauscht wird [39].
2. Synthese aus kleineren Fragmenten mittels reduktiver Dimerbildung aus trinuklearen  $Mo_3Q_4$ -Fragmenten, beziehungsweise zusätzlicher S-Substitution in  $Mo_3Q_7Cl_4$ . [40, 41].
3. Herauslösen von Cyanid-ligandenstabilisierten  $[Mo_6Q_8-(CN)_6]^{-6,-7}$ -Einheiten aus Festkörper-Chevrelphasen durch die Reaktion mit KCN [42].

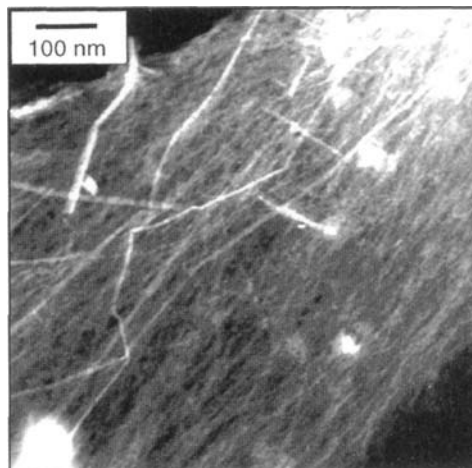
Bei allen Methoden liegen die  $Mo_6S_8$ -Cluster in Lösung vor und sind von Liganden umgeben. Auch die Charakterisierung der Chevrelphasen oder ihrer Bausteine erfolgte in den bisherigen Arbeiten an den ligandenstabilisierten Clustern in Lösung oder am Kristall. Hierzu existieren umfangreiche Daten aus der Röntgenstrukturanalyse, IR-, Raman-, XP- sowie NMR-Spektroskopie. In den aufgeführten Arbeiten wurde  $Mo_6S_8$  als oktaedrale Struktur identifiziert (siehe Abbildung X).

Dieser Baustein kann eindimensionale Ketten bilden, welche im Festkörper beobachtet werden konnten. P. Gougeon et al. berichten die Synthese von  $Rb_{10}Mo_{36}S_{38}$ , dem sechsten Glied der  $Mo_{6n}S_{6n+2}$ -Reihe, das in Abbildung 2.7 gezeigt ist [43]. Diese Einheit ist der größte in einer Festkörperverbindung gefundene Übergangsmetallcluster:



**Abbildung 2.7:**  $Mo_{36}S_{38}$ -Clusterkette[43].

Die Bildung weitaus längerer Ketten aus  $(Mo_3Se_3)_n$  in Lösung wird von P. Davidson et al. berichtet [44]. Sie schlagen eine Struktur aus versetzt geschichteten  $Mo_3Se_3$ -Dreiecken vor. Darüber hinaus beobachteten J. H. Golden et al. die Bildung von  $(Mo_3Se_3)_n$ -Nanodrähten in einer Polymermatrix, die eine Länge von bis zu 100 nm erreichen [45]. Durch Polymerisierung einer Flüssigkristall-Lösung konnte ein Nano-Verbundmaterial aus ausgerichteten Nanodrähten erzeugt werden. Sie weisen einen Durchmesser von 20 bis 40 Å und eine Länge von bis zu 1,5 µm auf und sind elektrisch leitfähig. Abbildung 2.8 zeigt eine Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahme dieser Probe.



**Abbildung 2.8:** TEM-Aufnahme ausgerichteter Nanodrähte aus  $(Mo_3Se_3)_n$  in einer Polymermatrix [45].

Beim Studium der Chevrelphasen und ihrer verwandten Strukturen ist wichtig zu berücksichtigen, dass ihre physikalischen Eigenschaften von den Dimensionen der Einheitszelle und dem Grad ihrer Deformation abhängen. Die Kristallstruktur ist bei dieser Materialklasse sehr flexibel und wird stark durch die Art und Konzentration der Gegenionen oder der Liganden bestimmt. Daher sind die Chevrelphasen als Materialien bekannt, die bei ähnlicher chemischer Struktur sehr unterschiedliche Charakteristika aufweisen können. Die flexiblen interatomaren Abstände beeinflussen besonders die Parameter, die von der Zustandsdichte der Elektronen an der Fermienergie bestimmt werden, zum Beispiel die Sprungtemperatur für Supraleitung [31].

Die Anzahl der in der  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Einheit im Festkörperverband lokalisierten Elektronen hängt ebenfalls von der Verzerrung des Oktaeders ab [46]: Mit zunehmender Elongation des  $\text{Mo}_6$ -Oktaeders nimmt die Anzahl der Elektronen in diesem Bereich von 24 auf 20 ab, während die Mo-Mo-Bindungslänge zunimmt. Folglich ändern sich bei diesem Prozess auch die chemischen Eigenschaften der Cluster.

Ein weiteres Beispiel für den Einfluss der chemischen Umgebung auf die elektronische Struktur von neutralen, ligandenstabilisierten Chevrelclustern liefert die optische Spektroskopie im sichtbaren und nahinfraroten Bereich. Sie zeigt Absorptionslinien, welche HOMO-LUMO-Übergängen entsprechen [41]: Für  $\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6$  liegt die Linie bei 991 nm (1,25 eV) und für  $\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_6$  bei 1034 nm (1,20 eV). Diese deutlichen HOMO-LUMO-Gaps lassen sich durch die Bildung von bindenden und antibindenden Orbitalen erklären, welche die elektronischen Zustände des reinen  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Clusters „halbleiterartig“ verschieben und eine Art Bandlücke entstehen lassen. Ein analoges Phänomen tritt bei ligandenstabilisierten Metallclustern auf: Eine Arbeit von G. Ganteför et al. demonstriert die Veränderung der elektronischen Struktur von Nickel- und Platin-Clustern durch Adsorption von CO [47]. Mit steigendem CO-Angebot kann die Zahl der Adsorbatmoleküle eingestellt werden, bis eine Sättigung eintritt. Sie ist elektronischen Schalenabschlüssen zuzuordnen, und nicht einer räumlichen Blockade, wie auf einer Festkörper-Oberfläche. Photoelektronen-Spektren von  $\text{Ni}_n(\text{CO})_m^-$ - und  $\text{Pt}_n(\text{CO})_m^-$ -Clustern unterhalb der CO-Sättigung weisen außer der Fermikante keine charakteristischen Merkmale auf, während die gesättigten Cluster diskrete Linien erkennen lassen.

Der Effekt von Liganden auf die elektronische Struktur von Clustern wird ebenfalls eindrücklich in Arbeiten von P. Ziemann et al. gezeigt [48]: Hier wurden  $\text{Au}_{55}$ -Cluster mit einer Ligandenhülle aus zwölf Triphenylphosphin-Molekülen und sechs Chloratomen ( $(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ) auf einer HOPG<sup>5</sup>-Oberfläche mittels XPS und UPS untersucht, während die Chloratome durch Röntgenbestrahlung oder Plasmaätzen sukzessiv entfernt wurden. Während der ligandenstabilisierte Cluster keine Zustände an der Fermienergie aufweist, wird mit abnehmender Anzahl Cl-Atome eine Fermikante wie im Gold-Festkörper sichtbar. Folglich wird beim  $\text{Au}_{55}$ -Cluster durch Ligandenstabilisierung ein Metall-Isolator-Übergang induziert. Aus diesem Grund lassen Messungen an ligandenstabilisierten  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Clustern keine Schlüsse über ein HOMO-LUMO-Gap bei reinen Clustern zu.

---

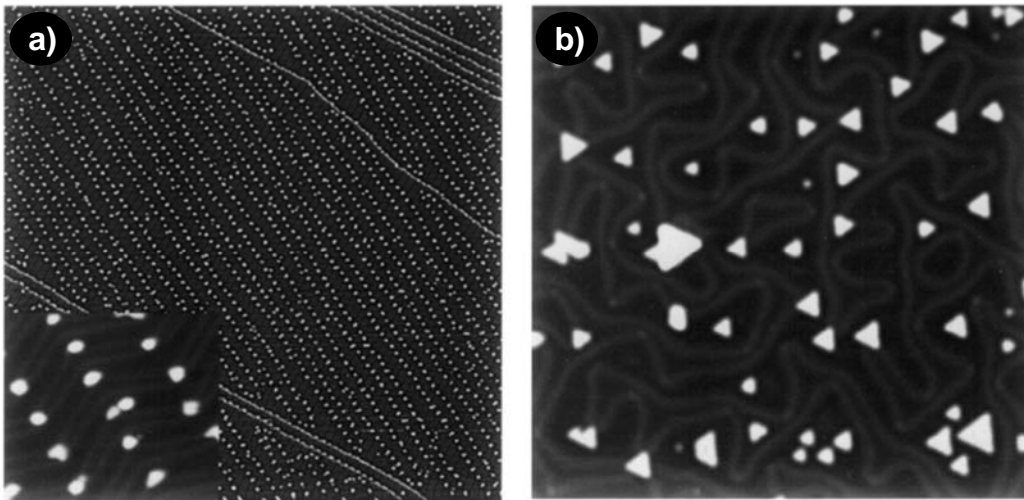
<sup>5</sup> HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es erstmals gelungen,  $\text{Mo}_{3n}\text{S}_{3n+2}$ -Einheiten als individuelle Cluster in der Gasphase zu erzeugen und das Wachstum eindimensionaler Ketten ohne den Einfluss von Liganden zu studieren. Die Photoelektronenspektren massenselektierter Chevrelcluster eröffnen die Möglichkeit, die elektronische Struktur von Clustereinheiten im Festkörperverbund mit der freier Cluster zu vergleichen. Dies verdeutlicht die Effekte der Liganden- und Intercluster-Wechselwirkungen hinsichtlich Bindungslängen, elektronischer Zustände und chemischer Eigenschaften.

## 2.3 Nanoplättchen

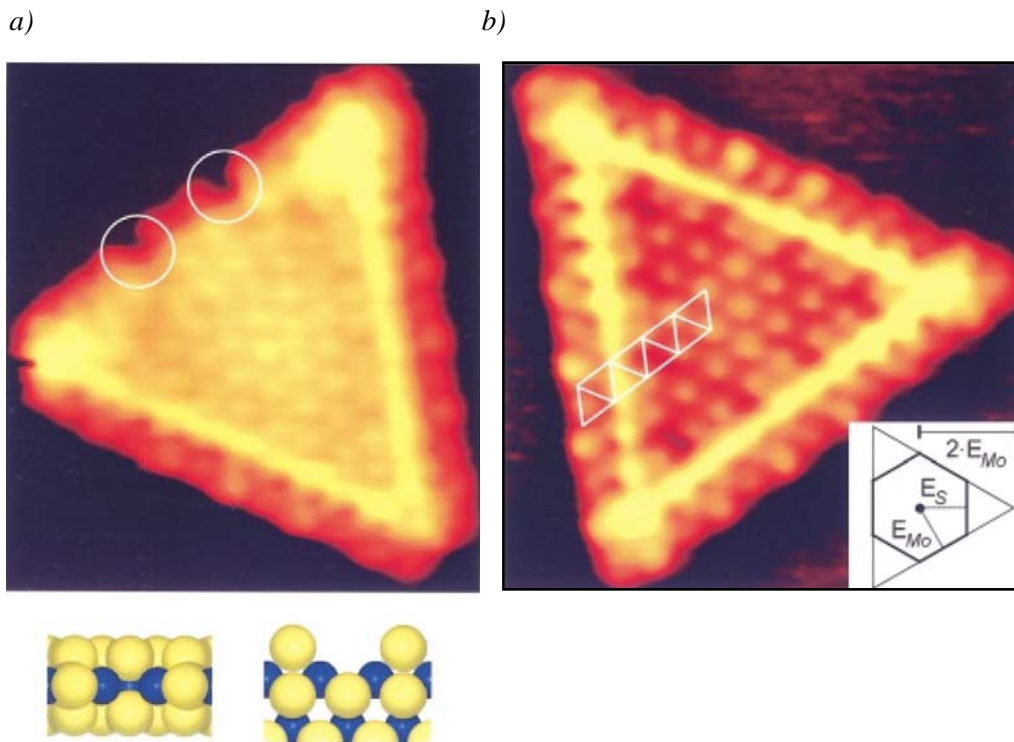
Neben den zuvor beschriebenen, schwefelarmen Chevrelstrukturen ist das Wachstum von Clustern nahe der  $\text{MS}_2$ -Festkörper-Stöchiometrie, also mit höherem Schwefelanteil, interessant. In diesem Bereich sind sowohl zweidimensionale Plättchen oder Hohlkugel-Strukturen, die dem  $\text{C}_{60}$  ähnlich sind, denkbare Muster. Untersuchungen zu freien fullerenartigen Clustern liegen nicht vor, allerdings konnten in der Gruppe von F. Besenbacher in diesem Zusammenhang einlagige  $\text{MoS}_2$ -Cluster auf einer Goldoberfläche präpariert werden [49]. Die Motivation dieser Studien liegt in erster Linie in der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften: Die zweidimensionalen  $\text{MoS}_2$ -Cluster dienen als Modellsystem für das Verständnis katalytischer Prozesse, besonders hinsichtlich der für die Kraftstoffherstellung relevanten Kohlenwasserstoff-Entschwefelung.

Die  $\text{MoS}_2$ -Nanoplättchen werden durch Sulfidierung von Mo-Inseln auf einer Au-Oberfläche erzeugt. So ist aus diesen Arbeiten nicht erkennbar, ob das zweidimensionale Wachstum durch die Oberfläche induziert wird oder auch die energetisch günstigste Konfiguration des Clusters selbst darstellt. Die rekonstruierte Au(111)-Überstruktur des Substrats bietet Nukleationszentren für die Inseln und dient als Template für deren regelmäßige Anordnung. Zur Sulfidierung wird das Molybdän in einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre verdampft. Anschließend wird die Probe unter weiterem  $\text{H}_2\text{S}$ -Angebot ausgeheizt. Die so entstehenden Nanoplättchen wurden per Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) untersucht und fallen durch ihre dreieckige Form mit einer typischen Kantenlänge von 30 Å auf (Abbildung 2.9).

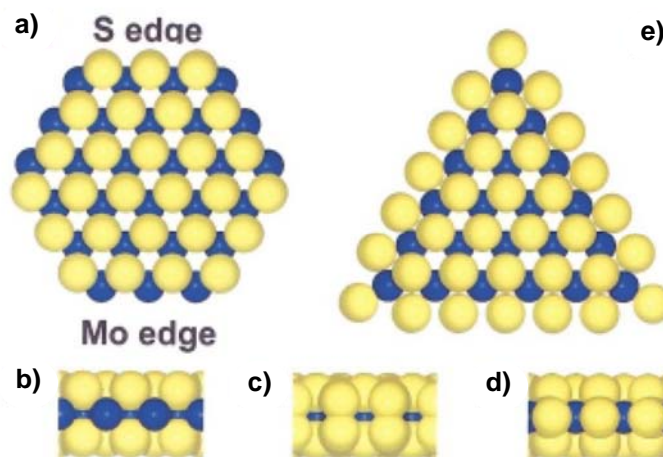


**Abbildung 2.9:** a) STM-Aufnahme ( $4035 \text{ \AA} \times 4035 \text{ \AA}$ ) regelmäßig angeordneter  $\text{MoS}_2$ -Nanoplättchen auf  $\text{Au}(111)$ , b) Höher aufgelöste STM-Aufnahme ( $744 \text{ \AA} \times 721 \text{ \AA}$ ) der dreieckigen  $\text{Mo}_2\text{S}$ -Cluster [49].

Die atomar aufgelöste Aufnahme eines einzelnen Plättchens in Abbildung 2.10 zeigt einen Atomabstand, der genau dem der S-Atome in der (0001)-Grundfläche des  $\text{MoS}_2$ -Festkörpers entspricht. Dabei ist zu beachten, dass die auffällige dreieckige Morphologie stark von der Beschaffenheit der Kanten abhängt. Von der hexagonalen Struktur des  $\text{MoS}_2$ -Festkörpers ausgehend, wäre zunächst zu erwarten, dass die Plättchen ebenfalls in sechseckiger Form auftreten. Betrachtet man die Ränder des Plättchens als einfache Enden des stöchiometrischen  $\text{MoS}_2$ -Festkörpers, ergeben sich durch die relative Verschiebung der Mo- und S-Lagen innerhalb einer Sandwichlage zwei Kantenarten, entweder mit einer außen liegenden Reihe von Schwefelatomen oder mit Molybdänatomen als Abschluss. Bei mehrlagigen Kristallen ordnen sich die Kanten alternierend an, da sich so die unterschiedlichen freien Oberflächenenergien ausgleichen. In diesem Fall ist eine hexagonale Morphologie, analog zur Kristallstruktur, zu erwarten (siehe Abbildung 2.11 a).



**Abbildung 2.10:** a) MoS-Nanoplättchen mit S-Fehlstellen am Rand nach Zugabe von atomarem Wasserstoff bei 600 K. b) STM-Aufnahme ( $41 \text{ \AA} \times 42 \text{ \AA}$ ) eines MoS<sub>2</sub>-Nanoplättchens auf Au(111) [49].



**Abbildung 2.11:** Modell für verschiedene Kantenarten [49]. a) Alternierende Kantenarten wie im Festkörper, b) Mo-Kante, c) S-Dimer-Kante, d) S-Monomer-Kante e) Berechnete energetisch optimierte Kante mit rekonstruierter Struktur von S-Atomen, die zur Fläche um eine halbe Gitterkonstante verschoben sind.

Die Dreiecksform der einlagigen Plättchen deutet allerdings darauf hin, dass eine Kantenart energetisch bevorzugt wird, während bei einem Sechseck aufgrund der geraden Kantenanzahl alternierende Kantentypen auftreten können. Eine Abschätzung auf Basis einer Wulff-Konstruktion [50] indiziert einen Unterschied von einem Faktor zwei zwischen den freien Oberflächenenergien der beiden Randtypen. STM-Untersuchungen in Verbindung mit Dichtefunktional-Rechnungen zeigen, dass die Ränder der Plättchen aus einer rekonstruierten Struktur von Schwefelatomen bestehen, die, bezogen auf die Flächenstruktur, um eine halbe Gitterkonstante verschoben ist. Dabei ergibt sich an der Kante eine 1:1-Stöchiometrie für die S-Kantenatome und die innen benachbarten W-Atome (Abbildung 2.11 e). Dieser Unterschied zum Festkörper könnte auch die verschiedenen katalytischen Eigenschaften von ein- und mehrlagigen MoS<sub>2</sub>-Plättchen erklären [51], die in erster Linie durch die katalytisch aktiven Kanten bestimmt werden und nicht durch die unreaktive MoS<sub>2</sub>-Grundfläche [52, 53]. Für die Plättchen wird angenommen, dass die S-Atome am Rand, genau wie in der Fläche, sechsfach koordiniert sind. So müssen zur Kohlenwasserstoff-Entschwefelung katalytisch aktive Fehlstellen mit unterkoordinierten Mo-Atomen durch Zugabe atomaren Wasserstoffs erzeugt werden (Abbildung 2.10 a).

Im Hinblick auf MoS-Cluster als Modellkatalysator ist neben dem geometrischen Aufbau die elektronische Struktur der Plättchen von besonderem Interesse. Dichtefunktionalrechnungen ergeben, dass im Bereich der Plättchenränder lokalisierte metallische Zustände existieren (diesen Rechnungen liegt die Annahme eines Randes aus S-Dimeren zu Grunde, die Metallzustände existieren laut Besenbacher et al. allerdings für verschiedene Strukturen) [54]. STM-Aufnahmen, die ein Abbild der elektronischen Zustandsdichte liefern, bestätigen dies experimentell (Abbildung 2.10): Die Randbereiche der Plättchen erscheinen besonders hell und lassen somit eine erhöhte Leitfähigkeit verglichen mit der Fläche erkennen. Demnach könnten die Plättchenränder als geschlossene, eindimensionale Nanodrähte betrachtet werden. Weitere theoretische Studien zur atomaren und elektronischen Struktur von MoS<sub>2</sub>-Nanopartikeln, besonders bezüglich der eindimensionalen metallischen Zustände der Ränder und ihrem Einfluss auf die Reaktivität mit Wasserstoff werden in [55] beschrieben.

Zu Beginn der vorliegenden experimentellen Arbeit standen Strukturrechnungen der kooperierenden Gruppe von G. Seifert (TU Dresden) bezüglich der Stabilität und elektronischen Struktur von Molybdänsulfid-Plättchen in der Gasphase zur Verfügung. Beginnend mit MoS<sub>6</sub> wurde eine Serie dreieckiger Mo<sub>n</sub>S<sub>m</sub>-Plättchen mit trigonal-prismatischer Koordinierung der Mo-Atome theoretisch konstruiert und optimiert. Dabei ergibt sich folgender Zusammenhang für die Indizes n und m von Plättchen mit einer Anzahl von k Mo-Atomen entlang einer Dreiecksseite:

$$n = \sum_{i=1}^k i = \frac{k(k+1)}{2} \quad m = 2n + \underbrace{2(k+1)}_l$$

Ihre hohe Stabilität macht diese Strukturen zu geeigneten Kandidaten für die massenselektierte Deposition auf Oberflächen.

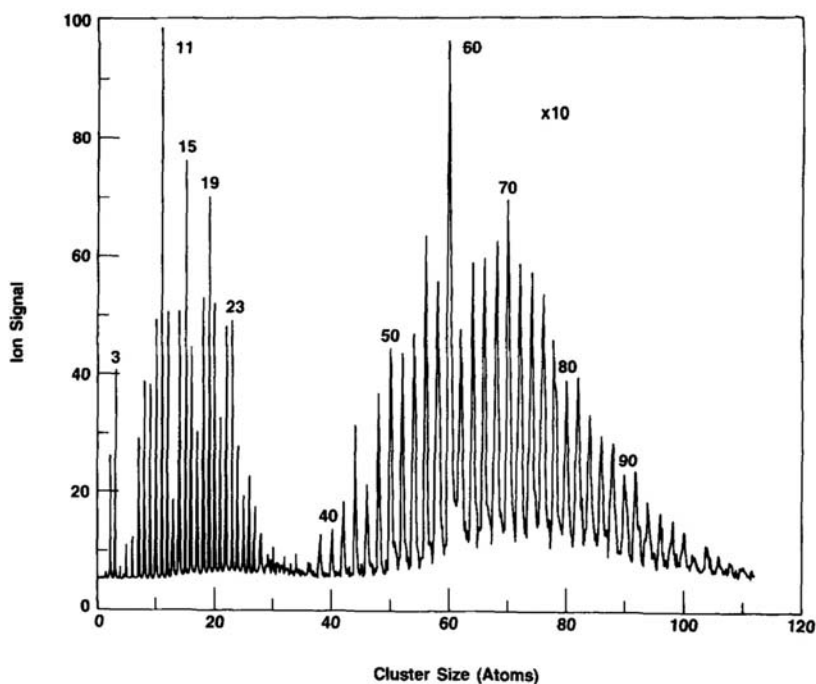
Vor Beginn dieser Arbeit war nicht bekannt, ob die von Besenbacher et al. beschriebenen Plättchen durch den Kontakt mit der Oberfläche in eine zweidimensionale Geometrie gezwungen werden oder ob diese auch die bevorzugte Struktur freier Cluster nahe der  $MS_2$ -Stöchiometrie ist. So war weder klar, ob Plättchenstrukturen in der Gasphase erzeugt werden können, noch gab es experimentelle Daten zu ihrer elektronischen Struktur. Ziel dieser Arbeit war es daher, Fullerene oder die postulierten  $Mo_nS_m$ -Plättchen mit der PACIS in der Gasphase zu erzeugen, massenspektrometrisch nachzuweisen und Photoelektronen-Spektren aufzunehmen. Angesichts ihres postulierten halbleitenden Charakters können sie potenzielle Nano-Schottky-Kontakte auf einer Metalloberfläche bilden. Dies eröffnet Anwendungsmöglichkeiten als Bauelemente zukünftiger Nanoelektronik.

## 2.4 Organische und anorganische Fullerene

Das bekannte Buckminster-Fulleren oder „Buckyball“  $C_{60}$ , eine fußballartige Struktur aus sechzig Kohlenstoffatomen, wurde 1985 von H. W. Kroto und R. E. Smalley entdeckt [4]. Es stellt eine dritte, bis dahin unbekannte Elementmodifikation des Kohlenstoffs dar. Das große Interesse an seinen Eigenschaften und den damit verknüpften Anwendungsmöglichkeiten führte zur Gründung einer neuen Forschungsrichtung, der Fullerenphysik und -chemie.

Im Gegensatz zu den zuvor bekannten Formen des Kohlenstoffs weist  $C_{60}$  ein großes HOMO-LUMO-Gap auf. Es zeigt somit halbleiterartiges Verhalten [7] und gilt als elektronisch magisch. Gleichzeitig ist die Fullerenstruktur geometrisch sehr stabil, so dass im Fall von  $C_{60}$  ein doppelt magischer Cluster vorliegt. Da es keine offenen Bindungen gibt, ist er chemisch sehr unreaktiv: Der Cluster ist *self-saturated*. Das kann für Anwendungen in verschiedenen chemischen Umgebungen wichtig sein.

Das Kohlenstoff-Massenspektrum von E. A. Rohlfing et al. in Abbildung 2.12 [56] zeigt deutlich, dass Fullerene erst ab einer Mindestgröße von etwa 40 C-Atomen in großen Intensitäten auftreten. Das theoretisch kleinstmögliche Fulleren ist  $C_{20}$ ; es konnte inzwischen synthetisiert und untersucht werden [57].

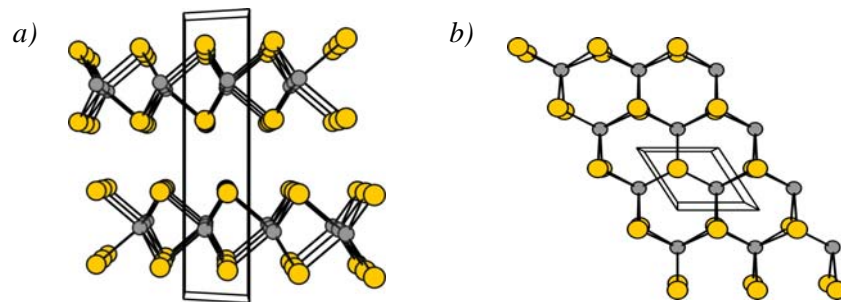


**Abbildung 2.12:** Kohlenstoff-Massenspektrum von E. A. Rohlfing et al [56]. Deutlich zu erkennen sind der Beginn der intensiven Fullerserie bei etwa 40 C-Atomen sowie der ausgeprägte  $C_{60}$ -Peak.

Wie vorangegangene Arbeiten zeigen, lassen sich Kohlenstoff-Fullerene in großen Mengen mit einer Krätzscher-Quelle produzieren [3]. Inzwischen können Kristalle aus diesen Fullerenen erzeugt werden; sie sind als neues Material bereits kommerziell erhältlich. Gasphasenstudien mittels Laserverdampfungsquelle ergeben, dass ein sanftes Annealen der Cluster nach der Erzeugung in der Quelle nur die stabilsten Isomere liefert [58, 59]. Dadurch kann die Ausbeute der Fullerene in den Massenspektren verbessert und Untergrund durch weniger stabile Strukturen vermieden werden, um massenselektiert Photoelektronen-Spektren am Ionenstrahl aufnehmen zu können. Die aus diesen Studien bekannte Annealingtechnik ist in der vorliegenden Arbeit erstmals in Verbindung mit der Pulsed Arc Cluster Ion Source (PACIS) zur Erzeugung von  $Mo_nS_m^-$  und  $W_nS_m^-$ -Clustern eingesetzt worden.

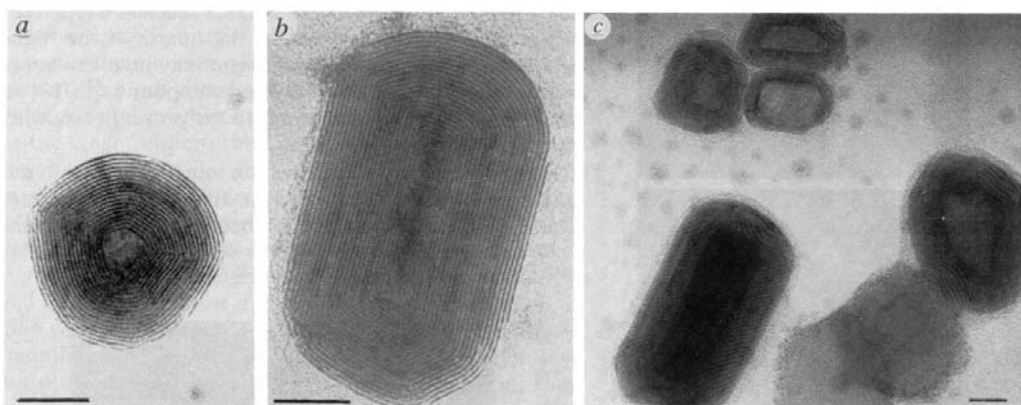
Seit der Entdeckung der Kohlenstoff-Fullerene ist großer Forschungsaufwand betrieben worden, um vergleichbare Strukturen aus anderen Materialien zu erzeugen. Da Molybdän- beziehungsweise Wolframdisulfid eine dem Graphit sehr ähnliche Schichtstruktur aufweisen, stellen diese Materialien potenzielle Kandidaten für die Erzeugung anorganischer Fullerene dar. Der  $MS_2$ -Festkörper ( $M = Mo, W$ ) wird aus Lagen von S-M-S-Sandwichstrukturen gebildet, die untereinander Van-der-Waals-gebunden sind. Jede Sandwichlage besteht aus zwei äußeren hexagonalen Flächen von Schwefelatomen und einer ebenfalls hexagonalen Mittelschicht aus Metallatomen. Die Metallzentren sind sechsfach trigonal-prismatisch mit den Schwefelatomen koordiniert (siehe Abbildung. 2.13). Allerdings erfordert das Biegen dieser

Sandwichschichten zu geschlossenen Strukturen einen wesentlich größeren Energieaufwand als im Fall der flexibleren, einlagigen Graphitschichten [60].



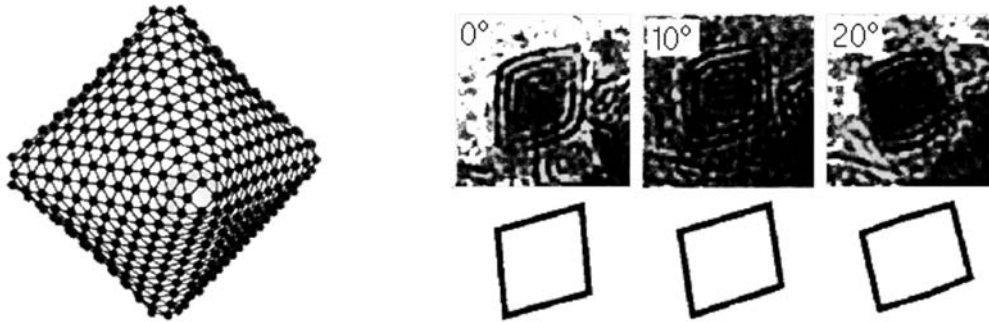
**Abbildung 2.13:** a) Struktur des  $MS_2$ -Festkörpers in der Schichtebene und (b) senkrecht zur Schichtebene gesehen (gelb = Schwefel; grau = Mo, W) [61].

1992 ist es R. Tenne et al. am Weizmann Institute in Israel gelungen, geschlossene polyedrische und zylindrische Strukturen aus Wolframsulfid herzustellen (siehe Abbildung 2.14) [62]. Dazu wurden dünne Wolframfilme auf einem Quarzsubstrat in einer  $H_2S$ -Atmosphäre auf  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und anschließend mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Abbildung 2.14 a) zeigt polyedrische  $WS_2$ -Kristalle mit zwiebelartigen Schichtstrukturen und etwa 30 nm Durchmesser. Der Abstand der Schichten entspricht dem Abstand zweier benachbarter  $WS_2$ -Lagen im Festkörper. Darüber hinaus konnten zylindrische Strukturen mit etwa 20 nm Durchmesser beobachtet werden (Abbildung 2.14 c).



**Abbildung 2.14:** TEM-Aufnahmen polyedrischer und zylindrischer  $WS_2$ -Schichtstrukturen (Maßbalken 10 nm) [62].

M. J. Heben et al. (National Renewable Energy Laboratory, USA) berichten von der Präparation anorganischer Fullereine durch Laserablation gepressten MoS<sub>2</sub>-Pulvers [63]. Aus diesen Untersuchungen liegen TEM-Aufnahmen von Nano-Oктаedern diskreter Größe mit einer Kantenlänge von vier beziehungsweise fünf Nanometern vor (Abbildung 2.15).

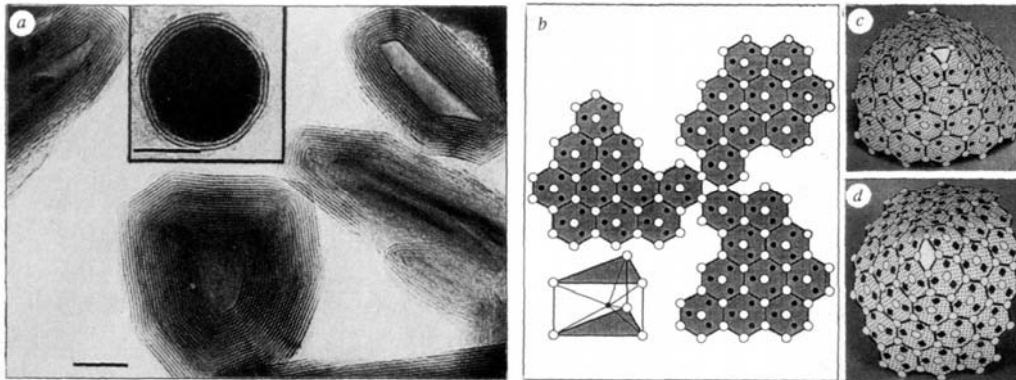


**Abbildung 2.15:** Modellstruktur und TEM-Aufnahmen von MoS<sub>2</sub>-Oktaedern mit einer Kantenlänge von 4 beziehungsweise 5 nm [63].

Ein Molybdän/Schwefel-Verhältnis von 1:2 wurde mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDS) festgestellt. Diese Arbeit zeigt, dass MS<sub>2</sub>-Fullerene auch ohne die Anwesenheit anderer Elemente wie H oder O entstehen können; ein alternativer Wachstumsmodus auf Grundlage von Oxidzwischenprodukten war zuvor von R. Tenne et al. vorgeschlagen worden [64]. Er orientiert sich an der Bulk-Synthese von MoS<sub>2</sub> aus MoO<sub>3</sub> und Schwefel (H<sub>2</sub>S):

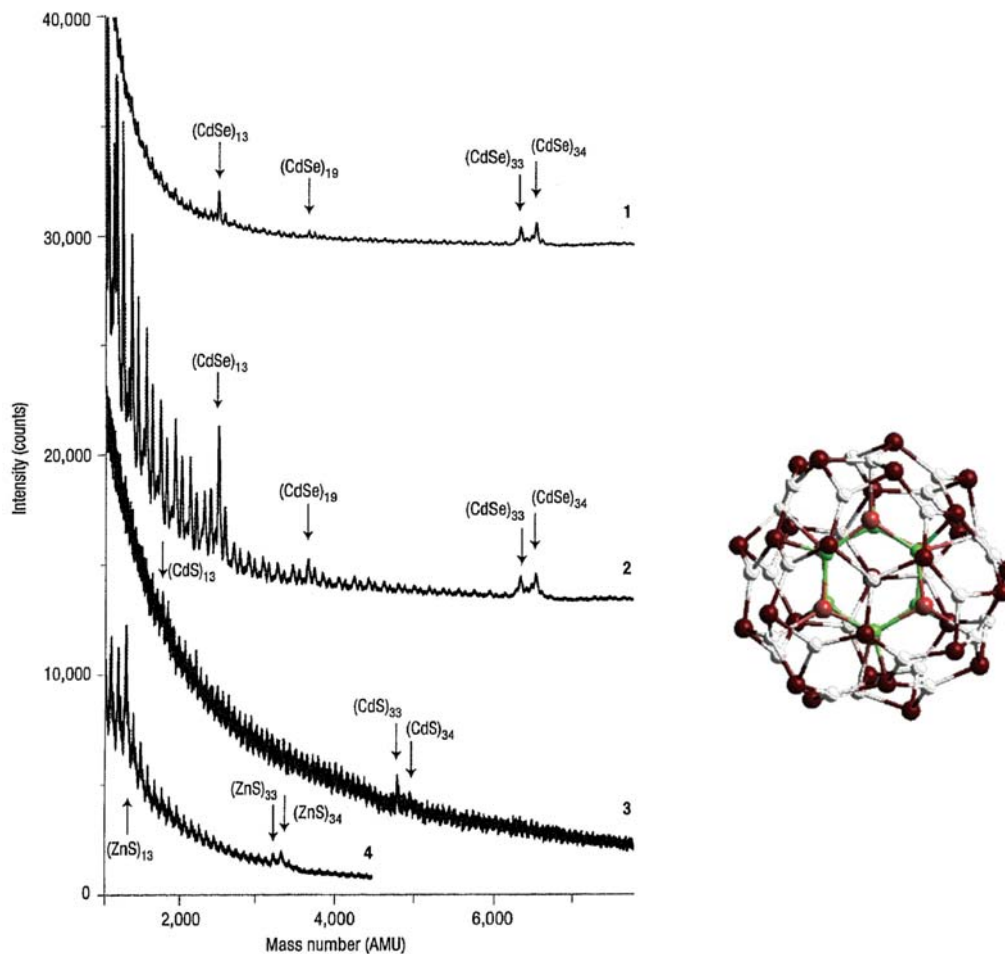


Nach Tenne ist die Phase der runden MoS<sub>2</sub>-Schichtstrukturen mit Metallkern ein Zwischenstadium zwischen den letzten beiden Phasen. Abbildung 2.16 zeigt TEM-Aufnahmen polyedrischer Schichtsysteme, die durch Oxidation von dünnen Mo-Filmen und anschließender Schwefelsubstitution unter hohen Temperaturen hergestellt wurden. Ferner wurde eine Technik zur Synthese von großen MoS<sub>2</sub>-Fullerenen in der Gasphase entwickelt [65], wobei gasförmiges MoO<sub>3-x</sub> (Molybdänsboxid) und H<sub>2</sub>S in einer reduzierenden Atmosphäre unter hohen Temperaturen reagieren. Das erlaubt eine bessere Kontrolle der Wachstumsbedingungen und somit der Größenverteilung.



**Abbildung 2.16:** TEM-Aufnahmen und konstruierte Struktur polyedrischer  $\text{MoS}_2$ -Schichtsysteme aus Oxidation und anschließender Schwefelsubstitution von Mo-Filmen [64].

Ferner existieren anorganische Kugelstrukturen, die allerdings ohne einen stützenden inneren Kern nicht stabil wären und daher auch nicht zur Klasse der Fullerene gezählt werden. Ein anorganisches, oktaedrisches Pendant der hexagonalen Fullerene wurde 2004 von A. Kasuya et al. (Tohoku University, Japan) entdeckt: Es handelt sich um  $(\text{CdSe})_{33}$  und  $(\text{CdSe})_{34}$ , zwei Hohlkugeln aus  $(\text{CdSe})_{28}$ , die einen  $(\text{CdSe})_5$ -beziehungsweise  $(\text{CdSe})_6$ -Cluster in der Mitte umschließen [66]. Diese Strukturen wurden sowohl in makroskopischen Mengen in Lösung als auch durch Laserablation in der Gasphase erzeugt und massenspektrometrisch nachgewiesen. Sie wurden per XPS, optischer Spektroskopie und STM charakterisiert. Die herausragenden Peaks im Massenspektrum indizieren stabile Strukturen (Abbildung 2.17).



**Abbildung 2.17:** Massenspektren von  $(\text{CdSe})_n$ -Clustern mit ausgeprägten Peaks bei  $(\text{CdSe})_{34}$  und  $(\text{CdSe})_{35}$ , sowie die Struktur von  $(\text{CdSe})_{34}$  [66].

Darüber hinaus gibt es Arbeiten zur Klasse der Metal-Carbon-Clusters, der so genannten Met-Cars, welche durch einen Metallkern stabilisiert werden. W. Castleman (PennState University, USA) hat diese Strukturen eingehend untersucht [67]. Weiterhin sind *Metal-Encapsulated Si-Clusters* zu erwähnen, zu denen unter anderem theoretische Arbeiten von P. Jena et al. (Virginia Commonwealth University, USA) existieren [68]. Hierbei handelt es sich ebenfalls um stabile Cluster, die sich wahrscheinlich ebenfalls zur Deposition auf Oberflächen eignen. Allerdings sind die drei oben genannten Strukturklassen auf die Stabilisierung durch ein inneres Gerüst angewiesen, während in der vorliegenden Arbeit die Idee intrinsisch stabiler Hohlkugeln aus Schichtmaterialien verfolgt wird.

Die bislang untersuchten  $\text{MoS}_2$ -Hohlstrukturen sind mit etwa 1000 Atomen wesentlich größer als die bekannten Kohlenstoff-Fullerene. Die entsprechenden Strukturen im Größenbereich von 20 bis 100 Atomen sind bislang unbekannt. Zu Beginn der Arbeit vorliegende Rechnungen von G. Seifert et al. ergaben keine stabilen stöchiometrischen Fullerene.

Die Frage nach freien fullerenähnlichen  $\text{Mo}_n\text{S}_m$ -Clustern ist noch offen. Sehr große  $\text{MoS}_2$ -Fullerene sind bislang nur in Verbindung mit Substraten studiert worden. In der vorliegenden Arbeit wurde daher untersucht, ob es möglich ist, Fullerene aus den Schichtmaterialien  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  mit einer PACIS herzustellen, oder ob die Ränder zweidimensionaler Strukturen vorzeitig mit Schwefel stabilisiert werden, so dass sich Plättchen bilden.

## 2.5 Deponierte Cluster

Die in der Gasphase als stabil identifizierten Cluster, etwa die zuvor beschriebenen Plättchen oder Fullerene, müssen im Hinblick auf zukünftige Anwendungen auf eine Oberfläche aufgebracht und untersucht werden. So können sie potenziell neue funktionale Nanomaterialien bilden. Cluster sind zu diesem Zweck besonders viel versprechende Strukturen: Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften lassen sich durch die Art und Anzahl ihrer Atome und die dadurch gegebene elektronische und geometrische Struktur genau auf die gegebenen Anforderungen zuschneiden. Um die katalytischen Eigenschaften nutzen zu können, ist es allerdings erforderlich, dass die Cluster auf einem Substrat vorliegen.

In diesem Zusammenhang stehen die Arbeiten an „Nanoassembled Model Catalysts“ von U. Heiz und W.-D. Schneider et al. sowie die Studien von S. L. Andersen et al. im Vordergrund [69, 70]. Besondere Aufmerksamkeit gilt zunächst der Frage, wie monodisperse Cluster auf einer Oberfläche deponiert werden können, so dass sie nicht fragmentieren oder zu größeren Agglomeraten verschmelzen, sondern als Clustereinheiten intakt bleiben und die gewünschten Eigenschaften behalten. Weitere anwendungsorientiertere Fragestellungen, zum Beispiel nach der katalytischen Aktivität, der thermischen Stabilität und der Wechselwirkung mit verschiedenen chemischen Umgebungen folgen.

Im Gegensatz zu Gasphasenmessungen am Ionenstrahl, die im Bereich von Mikrosekunden nach dem Austreten der Cluster aus der Quelle stattfinden, liegt die Dauer der Deposition einer Clustermonolage aus dem Ionenstrahl aufgrund geringer Intensitäten und Haftkoeffizienten in der Größenordnung von Stunden. Zeitaufwändige Messungen, zum Beispiel mittels STM oder verschiedener Spektroskopiemethoden, erfolgen im Anschluss. Um die Anlagerung von Adsorbatmolekülen aus der Umgebung oder andere chemische Reaktionen in diesem Zeitraum zu vermeiden, muss die Clusterdeposition und Untersuchung *in situ* unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt werden, was die Komplexität der Experimente erhöht. Dank des gewachsenen Interesses an funktionalen Nanomaterialien gibt es mehrere Forschungsgruppen, in denen zurzeit neue Experimente für die Deposition massenselektierter Cluster aufgebaut werden: J. Hrbek et al. (Brookhaven Nat. Labs), J. Jelinek et al. (Argonne National Labs), M. Neeb et al. (BESSY, Berlin), T. Möller et al. (TU Berlin) und H. Hövel et al. (Universität Dortmund).

### 2.5.1 Clusterdeposition

Als Depositionstechnik massenselektierter Cluster wurde in den letzten Jahren das so genannte *Soft Landing* etabliert, bei dem Cluster aus einem Ionenstrahl durch ein Gegenfeld auf wenige Elektronenvolt kinetischer Energie abgebremst werden, bevor sie auf die Substratoberfläche treffen. Das Auftreffen eines Clusters auf die Oberfläche wurde bereits theoretisch und experimentell untersucht [71, 72, 73]. Dabei sollte die Energetik<sup>6</sup> dieses Vorgangs keine Fragmentation oder Implantation des Clusters in die Substratoberfläche zulassen; in der praktischen Anwendung sollte also die kinetische Energie pro Atom in jedem Fall deutlich unter der Bindungsenergie pro Atom liegen (in der Größenordnung von unter einem Elektronenvolt pro Atom).

In einigen Forschungsgruppen, zum Beispiel bei W. Harbich et al. (EPF Lausanne) und W. Wurth (DESY, Hamburg), wird auf das gekühlte Substrat zunächst eine Edelgasmatrix aufgebracht, welche die Energie des Auftreffens besser dissipieren und damit der Fragmentation vorbeugen soll [74-77]. Darüber hinaus wird beispielsweise in der Gruppe von A. Nakajima (Keio University, Japan) der Ansatz organischer *Self-Assembled Monolayers* (SAMs) verfolgt, die auf das Substrat aufgebracht werden und die deponierten Cluster aufnehmen sollen [78]. Auf diese Weise werden die Cluster „gebremst“ sowie die Diffusion auf der Oberfläche, und damit die Gefahr der Agglomeration, unterdrückt.

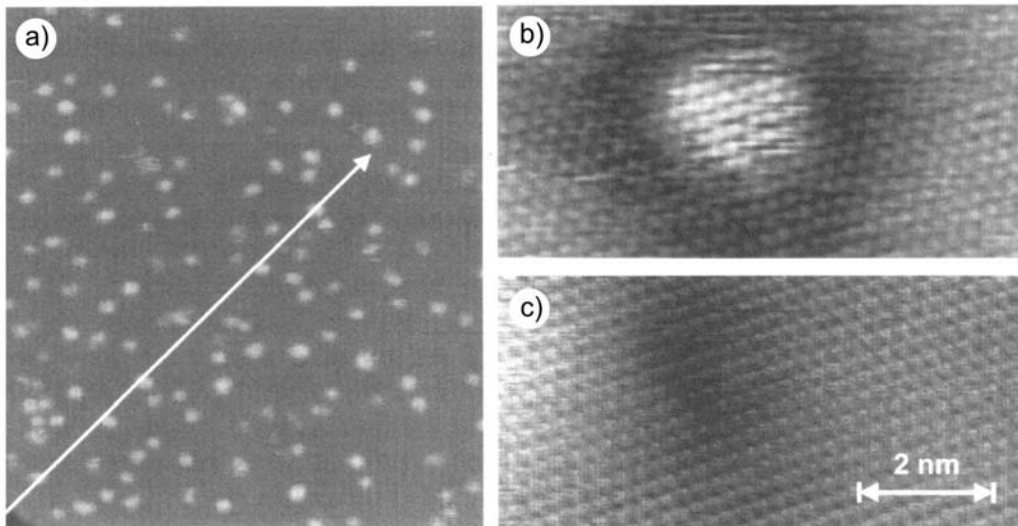
In diesem Zusammenhang ist die Cluster-Substrat-Wechselwirkung [18] ein interessanter Parameter: Sie sollte klein genug sein, um dem Cluster nicht durch Deformation oder starken Ladungstransfer seine charakteristischen Eigenschaften zu nehmen. Gleichzeitig sollte sie ausreichend groß sein, um den Cluster auf der Oberfläche zu halten und den Abprall bei der Deposition, thermisches Abdampfen, Diffusion sowie Inselbildung zu verhindern. Dazu werden Substrate wie HOPG zunächst mit Edelgas-Ionen gesputtert, um gezielt Fehlstellen, so genannte *Pinning Sites*, zu erzeugen, an welche die Cluster binden können [79]. Die Untersuchung der Cluster-Substrat-Wechselwirkung kann beispielsweise durch Vergleiche zu Messungen an Clustern in der Gasphase erfolgen.

---

<sup>6</sup> Die Gesamtenergie des Depositionsvorgangs besteht aus kinetischer und innerer Energie des Clusters, der Bindungsenergie von Cluster und Substrat, der Coulombenergie des Clusterions und der induzierten Spiegelladung im Substrat beziehungsweise der Oberflächenladungsdichte auf dem Substrat. Diese Energie wird dissipiert und kann zu Deformation, Schmelzen, Fragmentation, Implantation oder Abprall des Clusters sowie zur Beschädigung des Substrats führen.

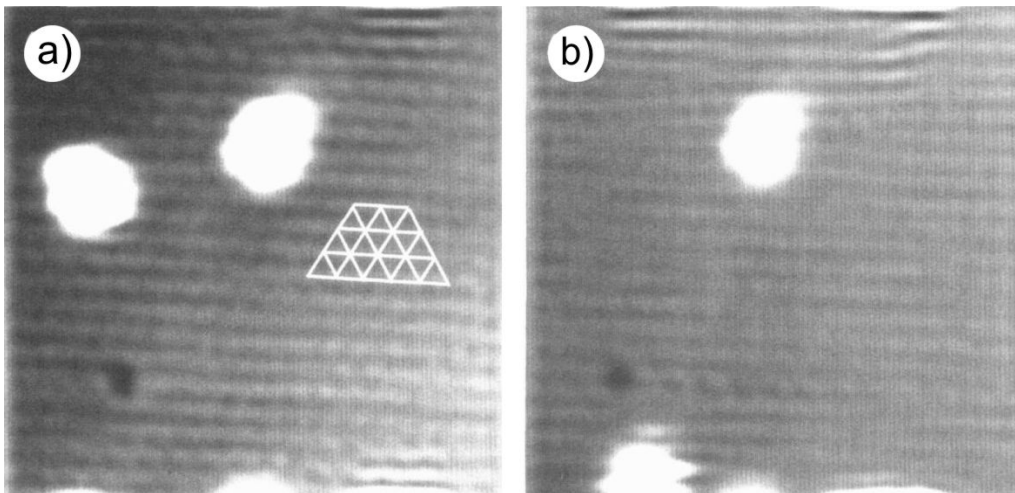
## 2.5.2 Charakterisierung deponierter Cluster

Aktuell liegen relativ wenige Daten vor, die genaue Schlüsse darüber zulassen, welche massenselektierten Cluster auf Oberflächen intakt bleiben. Ein Beispiel ist die Untersuchung von Nickeldimeren, die auf ein gekühltes Substrat deponiert wurden. Sie bilden durch CO-Zugabe Karbonyle, die anschließend massenspektrometrisch erfasst wurden. Hier zeigt sich, dass alle Karbonyle zwei Ni-Atome enthalten und deshalb Nickel in Form von Dimeren auf der Oberfläche vorgelegen haben muss [80]. Darüber hinaus existieren STM-Untersuchungen von  $\text{Si}_{30}$ - und  $\text{Si}_{39}$ -Clustern, die bei niedrigen Temperaturen deponiert wurden und isoliert auf der Oberfläche vorliegen, wie in Abbildung 2.18 a) zu sehen ist [81]. Bei niedriger Probenspannung erscheint der Cluster im STM-Bild in Abbildung 2.18 b) transparent, so dass in Abbildung 2.18 c) das intakte Substrat darunter sichtbar wird.



**Abbildung 2.18:** a) STM-Aufnahme isolierter  $\text{Si}_{39}$ -Cluster auf einer  $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche. b) Aufnahme eines einzelnen Clusters. c) Aufnahme der Position des Clusters mit niedrigerer Probenspannung, wobei die intakte Substratoberfläche sichtbar wird [81].

In Abbildung 2.19 ist das Substrat mit zwei Clustern zu sehen. Nach dem Verschieben eines Clusters mit der STM-Spitze weist die Stelle der Landung keine erkennbaren Defekte auf.



**Abbildung 2.19:** a) Fouriergefilterte STM-Aufnahme zweier  $\text{Si}_{39}$ -Cluster. b) Aufnahme derselben Stelle: Nachdem ein Cluster mit der STM-Spitze verschoben wurde, ist das intakte Substrat zu erkennen [81].

S. Buratto et al. (Santa Barbara, USA) haben deponierte Ag-Cluster auf einer Titandioxid-Einkristalloberfläche mittels STM untersucht. Hier zeigen sich durch Agglomeration und Anlagerung an Stufenkanten unterschiedliche Mobilitäten für Mono-, Di- und Trimere, wobei sich die Trimere nach der Deposition als intakt erwiesen und keine Inseln bildeten [82].

Neben Abbildungen mittels STM gibt die elektronische Struktur deponierter Cluster Aufschluss über deren Zustand. Aufgrund der sehr geringen Bedeckungen, die experimentell bedingt häufig im Prozentbereich einer Monolage liegen, liefern Photoelektronenspektren ein starkes Substratsignal, aus dem die Clusterelektronen schwierig zu extrahieren sind [83]. Eine weitere Möglichkeit, elektronische und vibronische Anregungen zu studieren, besteht in der hochaufgelösten Elektronenenergieverlust-Spektroskopie [84].

In der Gruppe von G. Ganteför wurden elektronische Strukturuntersuchungen an magischen und nichtmagischen Si-Clustern ( $\text{Si}_4$ ,  $\text{Si}_7$  und  $\text{Si}_8$ ) durchgeführt, die auf HOPG, amorphem Kohlenstoff oder eine Ag(100)-Oberfläche deponiert wurden [85, 86]. XPS-Messungen ergeben eine Verschiebung der Si 2p-Linie der Cluster verglichen mit dem Si-Festkörper. Der nichtmagische Cluster  $\text{Si}_8$  zeigt zudem eine stärkere Reaktivität zur Oxidation als die magischen Cluster  $\text{Si}_4$  und  $\text{Si}_7$ . Das deutet darauf hin, dass die magischen Si-Cluster als intakte Strukturen vorliegen. HREELS-Messungen zeigen für verschiedene Si-Cluster molekulare Schwingungsmoden, die einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche ähnlich sind. Das kann allerdings mit dem großen Wirkungsquerschnitt der langsamen Elektronen für die Schwingungsanregung polarer Bindungen erklärt werden und lässt noch keine endgültigen Schlüsse über den genauen Zustand der Cluster zu. Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit erstmals

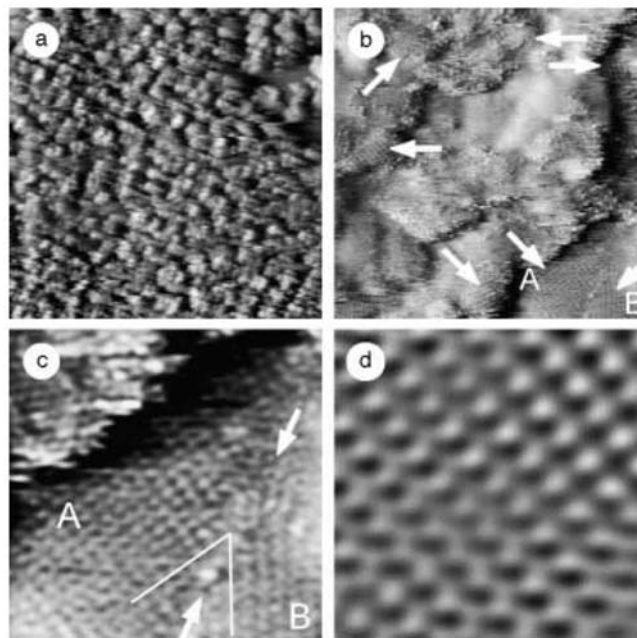
HREELS-Messungen an deponierten Clustern mit polaren Bindungen (Mo-S und W-S) erfolgen, um einen höheren spektroskopischen Kontrast für das Clustersignal zu erhalten.

Jüngste XPS-Studien von Y. D. Kim et al. an massenseparierten Goldclustern auf HOPG zeigen, dass kleine  $Au_n$ -Cluster eine Gerade-Ungerade-Alternierung im Oxidationsverhalten unter Zugabe atomaren Sauerstoffs aufweisen. Die Oxidation ist durch Angebot von Kohlenmonoxid reversibel und kann über mehrere Zyklen reproduziert werden [87].

Ferner sind die magnetischen Eigenschaften deponierter Cluster verglichen mit denen der Festkörper von großem Interesse, da in Clustern häufig sehr große magnetische Momente auftreten. Ein Überblick über das Gebiet magnetischer Cluster findet sich in [88].

### 2.5.3 Nanoassembled Materials

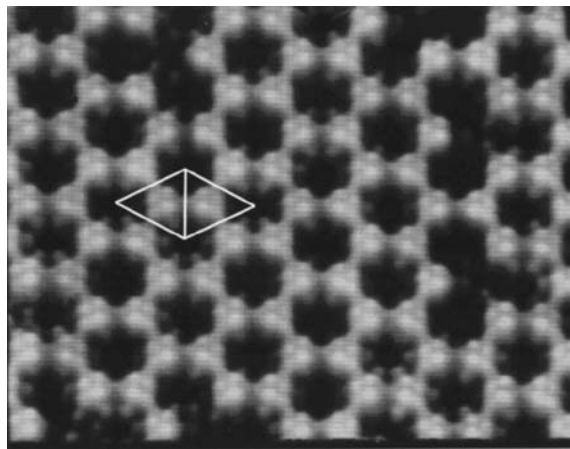
Nach der Deposition und der Charakterisierung der Cluster ist der nächste Schritt auf dem Weg zur Synthese funktionaler Nanomaterialien der Versuch, selbstorganisierte, regelmäßige Arrays oder Clusterfestkörper auf einer Oberfläche zu erzeugen. T. Bernhardt et al. (FU Berlin) konnten eine selbstorganisierte, zweidimensionale Kristallstruktur aus Antimon-Tetrameren präparieren (Abbildung 2.20) [89].



**Abbildung 2.20:** STM-Aufnahme eines selbstorganisierten Kristallgitters aus Antimon-Tetrameren auf  $MoS_2$  [89]. a)  $2480 \text{ \AA} \times 2480 \text{ \AA}$ : überwiegend amorphe Struktur. b)  $310 \text{ \AA} \times 310 \text{ \AA}$ : teilweise geordnete Struktur. c)  $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ : Vergrößerung der geordneten Bereiche d)  $39 \text{ \AA} \times 39 \text{ \AA}$ : deutliche Überstruktur.

Dabei wurde ausgenutzt, dass Antimondampf im thermischen Gleichgewicht unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen ausschließlich aus Sb-Tetrameren besteht. Daher ist diese experimentelle Technik nicht auf Cluster anderer Materialien übertragbar, die in der Regel aufwändig generiert und massensepariert werden müssen. Die  $\text{Sb}_4$ -Cluster bilden bei bestimmten Bedeckungen ein geordnetes Gitter auf dem  $\text{MoS}_2$ -Substrat, das mittels STM nachgewiesen werden konnte.

M. Y. Lai et al. haben gezeigt, dass aufgedampfte Galliumatome auf einer  $\text{Si}(111)$ - $7\times 7$ -Oberfläche unter bestimmten Bedingungen Cluster mit definierter Größe bilden, die sich zu einem regelmäßigen, zweidimensionalen Gitter anordnen [90]. Ein STM-Bild dieser Struktur ist in Abbildung 2.21 dargestellt.



**Abbildung 2.21:** STM-Aufnahme eines zweidimensionalen Gitters selbstorganisierter Ga-Cluster auf einer  $\text{Si}(111)$ - $7\times 7$ -Oberfläche [90].

Geordnete zweidimensionale Arrays konnten in der Gruppe von R. Palmer (University of Birmingham) ebenfalls aus Goldclustern auf  $\text{SiO}_2$  unter Verwendung von Polymer-Mizellen-Templates auf dem Substrat erzeugt werden, die nach der Clusterdeposition durch Plasmaätzen entfernt wurden [91].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden massenseparierte  $\text{Mo}_n\text{S}_m$  und  $\text{W}_n\text{S}_m$ -Cluster auf einer  $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche deponiert und mittels verschiedener Oberflächen-Analysemethoden untersucht. Dazu werden magische Cluster ausgewählt, da sie besonders stabil und unreaktiv sind. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Cluster auf der Oberfläche intakt bleiben und nicht mit anderen Clustern agglomerieren. Durch die Deposition massenselektierter Cluster aus dem Ionenstrahl lässt sich das Verhalten der Strukturen auf der Oberfläche in Abhängigkeit von ihrer Größe und Zusammensetzung systematisch studieren, während das selbstorganisierte Wachstum natürlich auftretende Strukturen vorgibt. Die Information über den Zustand der Cluster auf der Oberfläche legt den Grundstein für die zukünftige Erzeugung von Nanomaterialien aus anderen Clustern als  $\text{C}_{60}$ .

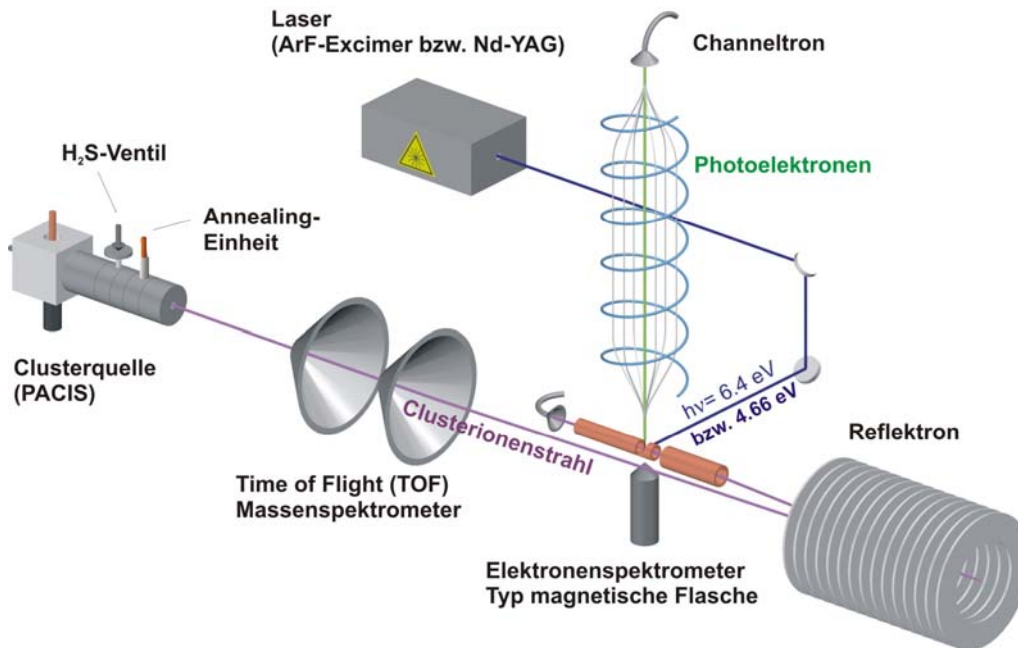
## 3 Methoden und Modelle

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit sind zunächst an freien Molybdän- und Wolframsulfidclustern in der Gasphase vorgenommen worden. Anschließend wurden erste Studien an deponierten  $\text{Mo}_n\text{S}_m$ - und  $\text{W}_n\text{S}_m$ -Clustern durchgeführt. Dafür sind zwei unterschiedliche experimentelle Apparaturen erforderlich, die im folgenden Überblick dargestellt werden: In der Gasphase können Massen- und Photoelektronenspektren der Cluster aufgenommen werden (Abschnitt 3.1). Am Aufbau für die Deposition massenselektierter Cluster stehen mehrere Oberflächenanalysemethoden zur Verfügung (Abschnitt 3.2). Zu Beginn der Arbeit wurden die Magnetronsputterquelle, das LEED-System und das Augerelektronen-Spektrometer neu installiert.

### 3.1 Cluster in der Gasphase

Die Apparatur für die Massen- und Photoelektronen-Spektrometrie an Clustern in der Gasphase ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Cluster werden in einer gepulsten Lichtbogenquelle erzeugt. Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet sich in den Doktorarbeiten von S. Burkart, J. Müller, R. Fromherz und D. Stolčić [92-95] sowie in [96, 97]. Die Clusteranionen werden in einem einstufigen Wiley McLaren Flugzeit-Massenspektrometer im elektrischen Feld beschleunigt und massensepariert. Sie durchlaufen ein Reflektoren, bevor sie in die Interaktionszone mit dem Laserstrahl eintreten. Dort werden sie zur Aufnahme der Photoelektronenspektren durch ein elektrisches Feld verzögert und fokussiert, um eine höhere Targetdichte zu erzielen. Die Photonen des Laserstrahls, die über eine bekannte kinetische Energie verfügen, photoionisieren die massenselektierten Cluster. Die Energien der Photoelektronen

werden mittels eines Flugzeit-Elektronenspektrometers des Typs magnetische Flasche gemessen und spiegeln die elektronische Struktur der Cluster wider. Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden beschrieben.



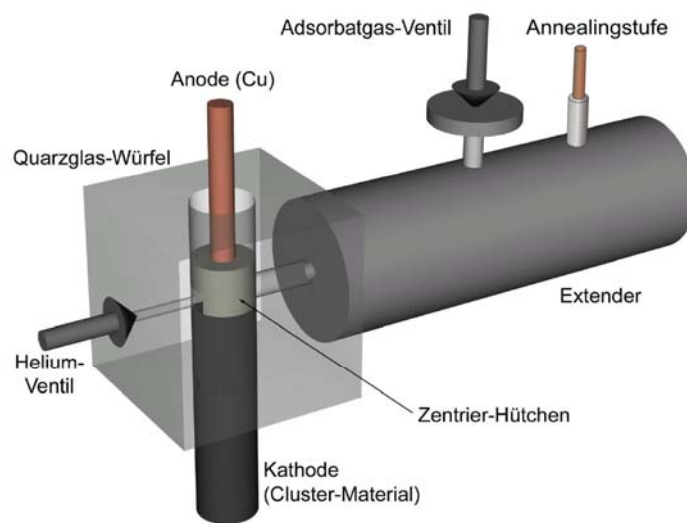
**Abbildung 3.1:** Aufbau zur Photoelektronen-Spektroskopie an massenselektierten Clustern in der Gasphase [94].

### 3.1.1 Clusterquelle

In der gepulsten Lichtbogenquelle (Pulsed Arc Cluster Ion Source, PACIS) wird zwischen zwei Elektroden ein gepulster Lichtbogen gezündet, dessen positive Ionen die Targetelektrode (Kathode) sputtern (Abbildung 3.2). Diese bestand in diesen Experimenten aus einem Molybdän- oder Wolframstab, beziehungsweise aus gepresstem  $WS_2$ -Pulver in einem Wolframzylinder. Durch ein elektromagnetisch gepulstes Ventil wird Helium-Trärgas in die Brennkammer injiziert, das die Atome des Clustermaterials in das anschließende Extenderrohr treibt. Dort aggregieren sie zu Clustern. Im Extender ist für Studien an reagierten Clustern ein zusätzliches gepulstes Ventil angebracht, über das vor dem Zünden der Quelle Adsorbatgas, in diesem Fall  $H_2S$ , eingelassen wird. Das Adsorbatgas fließt zurück in die Brennkammer und wird dort im Lichtbogen dissoziiert, so dass atomarer Schwefel für das Wachstum von  $M_nS_m$ -Clustern vorliegt. Über die Länge des Adsorbatgaspulses lässt sich die Schwefelkonzentration einstellen, so dass Bedingungen für das Wachstum unterschiedlicher Klassen von Clustern geschaffen werden können. Die Quelle arbeitet

bei ausreichend hohen Temperaturen, um die Chemisorption von Wasserstoff aus dem  $\text{H}_2\text{S}$  zu unterdrücken. Es wurde in [49] demonstriert, dass kristalline  $\text{MoS}_2$ -Platelets ohne Wasserstoff-Verunreinigungen durch Aufdampfen von Molybdän und Annealing bei  $400^\circ\text{C}$  unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre entstehen. Außerdem zeigt der Vergleich von Wolframsulfid- mit Wolframoxid-Photoelektronenspektren aus der Doktorarbeit von D. Stolčić [25, 95, 98, 99] große Ähnlichkeiten, die ebenfalls gegen eine Wasserstoffkontamination sprechen.

Die Cluster liegen nach dem Abkühlen im Extender nicht notwendigerweise in ihrer Grundzustandsgeometrie vor. Aus diesem Grund befindet sich im hinteren Teil des Extenders eine Annealingstufe, in der eine zusätzliche schwache, gepulste Gasentladung gezündet wird.



**Abbildung 3.2** PACIS Clusterquelle (Pulsed Arc Cluster Ion Source) [94].

Diese heizt die Cluster erneut auf und liefert somit die Aktivierungsenergie zur Relaxation in den geometrischen Grundzustand. Einige Klassen von Clustern, zum Beispiel Kohlenstoff-Fullerene, lassen sich mit der PACIS ausschließlich durch den Einsatz des Annealings erzeugen [100, 101]. Das legt die Vermutung nahe, dass der Annealingprozess für die Erzeugung von  $\text{M}_n\text{S}_m$ -Plättchen und -Fullerenen ebenfalls entscheidend sein kann.

Für die Experimente an Molybdän- und Wolframsulfidclustern wurde die Extenderlänge variiert, wobei sich ein möglichst langer Extender (40 cm) als geeignet für die Erzeugung der Plättchen herausgestellt hat, um die Aggregationszeit zu verlängern und somit das Wachstum größerer Strukturen zu begünstigen. Die kleinen magischen Cluster wurden bei Extenderlängen von 15 bis 20 cm erzeugt. Die einstellbaren Quellenparameter, die den Wachstumsmodus der Cluster bestimmen, sind zusammen mit Ihren Einflüssen in Tabelle 3.1 aufgeführt.

**Tabelle 3.1:** *Quellenparameter, die das Clusterwachstum bestimmen.*

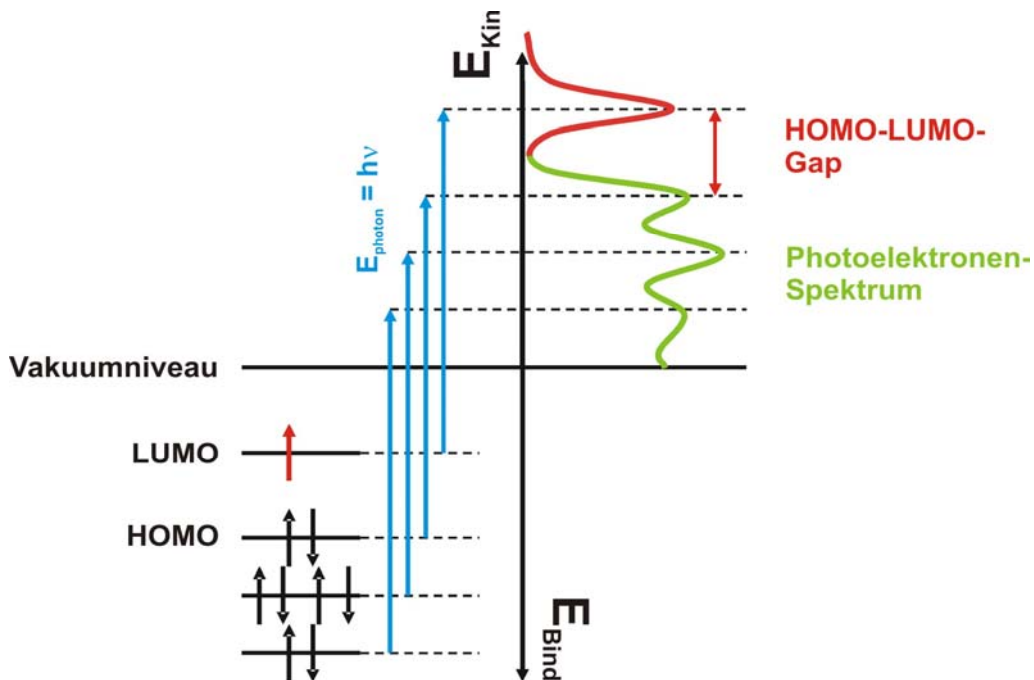
Parameter	Einfluss auf das Clusterwachstum
H <sub>2</sub> S-Pulslänge	Adsorbatgaskonzentration, Clusterstöchiometrie
Trägergaspulslänge	Brennbedingungen des Lichtbogens, Wachstumszeit, Umgebungsdruck im Extender
Brennpulsdauer und -Spannung	Menge des verdampften Elektrodenmaterials, Brennbedingungen des Lichtbogens
Delay Gaseinlass - Zündpuls	Brennbedingungen des Lichtbogens, Reinheit
Delay Zündpuls - Beschleunigungspuls	Wachstumszeit, Koinzidenz mit Clusterpaket
Delay Zündpuls - Annealingpuls	Koinzidenz mit Clusterpaket
Annealingpulslänge	Koinzidenz mit Clusterpaket
Extenderlänge	Wachstumszeit und Umgebungsdruck

### 3.1.2 Wiley McLaren Flugzeit-Massenspektrometer

Die in der PACIS generierten Clusterpakete durchlaufen ein einstufiges Wiley McLaren Flugzeit-Massenspektrometer (Time of Flight, TOF) [96]. Zunächst werden sie in einer Ringkaskade durch einen Hochspannungspuls auf eine definierte kinetische Energie beschleunigt (in dieser Arbeit zwischen 1-2 keV). Sie werden durch Einzellinsen zu einem Ionenstrahl fokussiert und durch horizontale und vertikale elektrostatische Ablenkplatten-Paare in ein Reflektron gelenkt. Dieses besteht aus einer Ringkaskade, an die eine Gegenspannung angelegt ist. Die Energieverteilung der Cluster wird hier kompensiert, da Cluster mit höherer Energie tiefer in das Gegenfeld eintauchen. Die Wegdifferenz resultiert in einer zeitlichen Fokussierung, mit der sich ebenfalls die Massenauflösung erhöht. Die reflektierten Cluster treffen am Ende ihrer Flugstrecke auf ein Channeltron, dessen Signal verstärkt und in einem Diskriminator in diskrete Pulse umgewandelt wird. Diese werden mit einem digitalen Speicheroszilloskop erfasst. Mit diesem Aufbau ist eine gute Massenauflösung von  $m/\Delta m \approx 400$  erreichbar. Prinzipiell können TOF-Massenspektrometer eine bis zu einem Faktor von zehn höhere Massenauflösung erreichen, die allerdings mit Intensitätseinbußen verbunden ist. Bei der Photoelektronenspektroskopie am Ionenstrahl ist die Targetdichte entscheidend: Sie wird durch Verwendung einer großen Beschleunigungseinheit optimiert, die viele Clusterionen enthält. Dies führt zu einer Zeitunschärfe bedingt durch Wegstreckenunterschiede sowie durch Raumladungseffekte als Konsequenz der Ionendichte.

### 3.1.3 Photoelektronen-Spektroskopie

Die massenselektierten Cluster werden mittels ultravioletter Photoelektronen-Spektroskopie (PES) untersucht, mit welcher die elektronische Struktur bestimmt werden kann. Ihr Prinzip beruht darauf, dass die Cluster von einem Laserpuls mit definierter Photonenenergie getroffen werden, worauf durch den Photoeffekt [102] Elektronen aus dem Cluster emittiert werden, deren Bindungsenergien unterhalb der Photonenenergie liegen. Im Einteilchenbild entspricht ihre kinetische Energie der Differenz aus Photonenenergie und Bindungsenergie (siehe Abbildung 3.3), damit bildet das Energiespektrum direkt die Energiezustände im Cluster ab. Die PES-Messungen werden am Anionenstrahl durchgeführt und liefern eine elektronische Endzustandsinformation. Somit zeigt das Photoelektronen-Spektrum die elektronische Struktur des neutralen Clusters in der Geometrie des entsprechenden Anions.

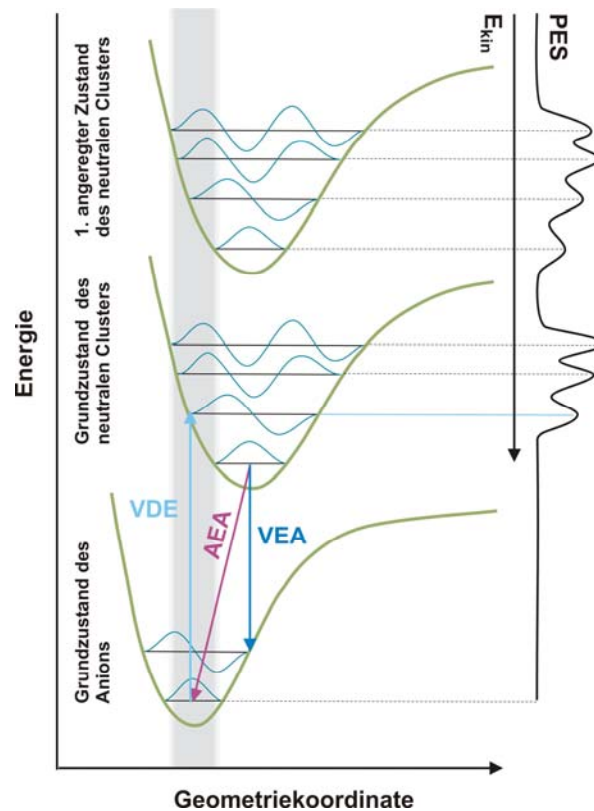


**Abbildung 3.3:** Energieschema der Photoelektronen-Spektroskopie im Einteilchenbild (die Bezeichnung der Energieniveaus beziehen sich auf die Nomenklatur des neutralen Clusters).

Eine genauere Beschreibung der Photoelektronen-Spektroskopie verlangt eine quantenmechanische Betrachtung, die in [103] ausgeführt ist. Zur Interpretation der vorliegenden Messdaten ist das vereinfachende Einteilchenbild hinreichend genau. Wichtige Kenngrößen der elektronischen Struktur, die aus den Photoelektronen-Spektren extrahiert werden können, sind die Elektronenaffinität (EA) und das Ionisationspotenzial (IP). Die EA ist die Energie, die benötigt wird, um das zusätzliche Elektron des Anions herauszulösen, also die Energie, mit welcher der neutrale Cluster ein zusätzliches Elektron bindet. Das IP dagegen ist die benötigte

Energie für die Photoionisation des neutralen Clusters. Als genereller Trend – und ohne Berücksichtigung nichtskalierbarer Effekte – sinkt das Ionisationspotenzial mit wachsender Clustergröße, während die Elektronenaffinität ansteigt, bis sich beide dem Wert der Austrittsarbeit des Festkörpers annähern [104].

Ein wichtiges Kriterium für die Stabilität eines Clusters ist die Energiedifferenz zwischen IP und EA: Eine stabile elektronische Struktur des neutralen Clusters tritt bei einem Schalenabschluss im HOMO, dem Highest Occupied Molecular Orbital, ein, analog zum Edelgaszustand im Atom. Dies ist mit einer energetischen Relaxation des Orbitals, und somit einer hohen Bindungsenergie und großem IP verknüpft. Im Fall von Anionen ist das LUMO, das Lowest Unoccupied Molecular Orbital, des neutralen Clusters mit einem Elektron besetzt. Dass bei einer stabilen Konfiguration wenig Energie durch Anlagerung dieses zusätzlichen Elektrons gewonnen wird, zeigt sich durch eine geringe Elektronenaffinität. Folglich entsteht eine große Lücke zwischen EA und IP, ein großes HOMO-LUMO-Gap.



**Abbildung 3.4** *Quantenmechanisches Zustandsbild der Photoelektronen-Spektroskopie mit Potenzialkurven der Zustände des Anions und des neutralen Clusters sowie deren vibronische Anregungen. Die Schwingungsgrundzustände von Anion und neutralem Cluster liegen bei unterschiedlichen Geometrien. Nach dem Franck-Condon-Prinzip sind nur Übergänge zwischen überlappenden Zuständen erlaubt.*

Da die theoretischen Rechnungen von G. Seifert et al. auf quantenmechanischer Basis durchgeführt wurden, soll kurz auf die entscheidenden Ergänzungen zum Einteilchenbild eingegangen werden. Zur Veranschaulichung wird die Gesamtenergie des Clusters in Abhängigkeit einer verallgemeinerten Geometriekoordinate<sup>7</sup> betrachtet (Abbildung 3.4). Während im Einteilchenbild von einer *Frozen Geometry* ausgegangen wird, berücksichtigt das quantenmechanische Bild die Geometrieänderung zwischen zwei Zuständen und die damit verbundene Veränderung der am Photoeffekt beteiligten Orbitale. Die Grundzustands-Geometrien von Anionen und neutralen Clustern können verschieden sein, was in Abbildung 3.4 durch unterschiedliche Geometriekoordinaten gekennzeichnet ist. Man erkennt, dass nicht alle Zustände geometrisch überlappen. Da der Ionisationsprozess wesentlich schneller abläuft als die Bewegung der Atomkerne, die in der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt wird, sind für die Photoelektronen-Spektroskopie nur die vertikalen Übergänge möglich (Franck-Condon-Prinzip).

Folglich müssen bei Übergängen vibronische Zustände in die Betrachtung einbezogen werden, da die Schwingungsgrundzustände nicht vertikal überlappen<sup>8</sup>. Aus diesem Grunde wird hinsichtlich der Elektronenaffinität zwischen *Adiabatischer Elektronenaffinität* (AEA) und *Vertikaler Elektronenaffinität* (VEA) sowie *Vertical Detachment Energy* (VDE) unterschieden. Die AEA entspricht der Energiedifferenz zwischen den vibronischen Grundzuständen des Anions und des neutralen Clusters, während die VEA einem senkrechten Übergang ohne Änderung der Geometrie entspricht (der also nicht im vibronischen Grundzustand endet und folglich eine kleinere Energiedifferenz aufweist als die AEA). Die Vertical Detachment Energy ist die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand des Anions und dem niedrigsten möglichen vibronischen Zustand des neutralen Clusters, der mit einem vertikalen Übergang eingenommen werden kann. Das bedeutet für die Anionenspektroskopie, dass der Endzustand, also der neutrale Cluster, nicht im vibronischen Grundzustand vorliegt. Desweiteren sind in den Rechnungen Multiplettaufspaltungen der Linien berücksichtigt, die durch das Aufheben von Niveaueartungen bei der Photoionisation entstehen. Dieser Vorgang wird in [105] ausführlich diskutiert.

In den hier vorgestellten Experimenten wird zur Photoionisation ein Ar-F-Excimer-Laser oder die vierte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers mit Photonenenergien von 6,4 eV beziehungsweise 4,7 eV eingesetzt. Der Zeitpunkt des Laserpulses wird per Delaygenerator so eingestellt, dass er in der Interaktionszone mit dem Clusterpaket der zu untersuchenden Masse zusammentrifft. Bei der Photoionisation werden die Elektronen in alle Raumrichtungen emittiert. Ein inhomogenes Magnetfeld bildet alle Elektronen aus der Interaktionszone auf einem Channeltron-Detektor am Ende einer magnetischen Flasche ab, während andere Elektronen, zum Beispiel aus der Ionisation des Hintergrundgases, durch eine Lochblende weitgehend unterdrückt werden.

---

<sup>7</sup> Die verallgemeinerte Geometriekoordinate des Clusters entspricht im Dimer der eindimensionalen Bindungslänge. Für komplexere Systeme beschreibt diese Koordinate die Position auf einer multidimensionalen Hyperpotenzialfläche.

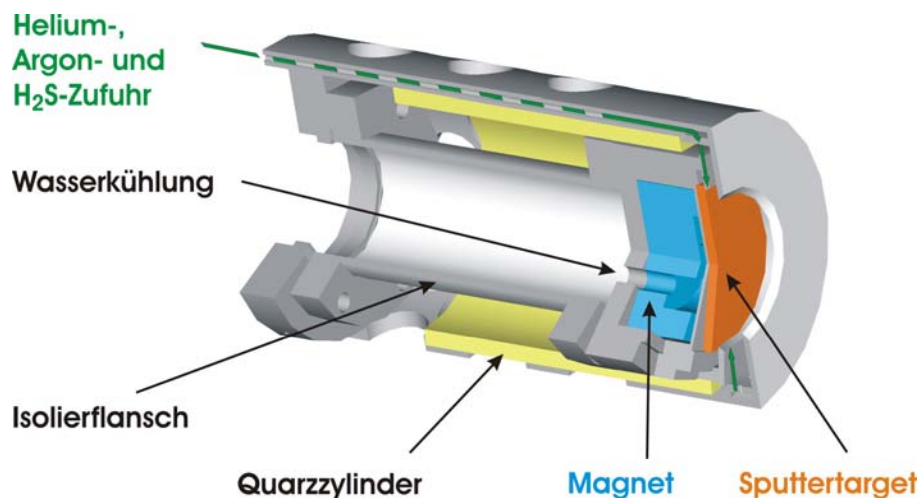
<sup>8</sup> Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen hängt von der Überlappung der Kernwellenfunktionen beider Zustände ab und wird durch die Franck-Condon-Faktoren beschrieben [103].

Zusätzliche Führungsfelder ermöglichen die Passage der Flasche, in der die Photoelektronen nach Flugzeit energiedispersiv erfasst werden. Das Channeltronsignal wird, analog zum Massenspektrometer, mittels Vorverstärker und Diskriminator in einem digitalen Speicheroszilloskop aufgezeichnet.

## 3.2 Deponierte massenselektierte Cluster

### 3.2.1 Magnetron-Sputterquelle

Während für das Gasphasenexperiment eine gepulste Clusterquelle eingesetzt wird, ist zur Erzeugung hoher Clusterionenströme für die Deposition auf Oberflächen eine kontinuierlich arbeitende Clusterquelle von Vorteil. Zu Beginn der Arbeit wurde eine Magnetronsputterquelle nach Plänen von H. Haberland aus Freiburg [106] aufgebaut. Abbildung 3.5 zeigt ein Schema des Quellenkopfes. Eine genaue Beschreibung der Quelle findet sich in der Doktorarbeit von F. v. Gynz-Rekowski [86]. Sie wurde um einen Adsorbatgas-Einlass zur Herstellung von reagierten Clustern erweitert.



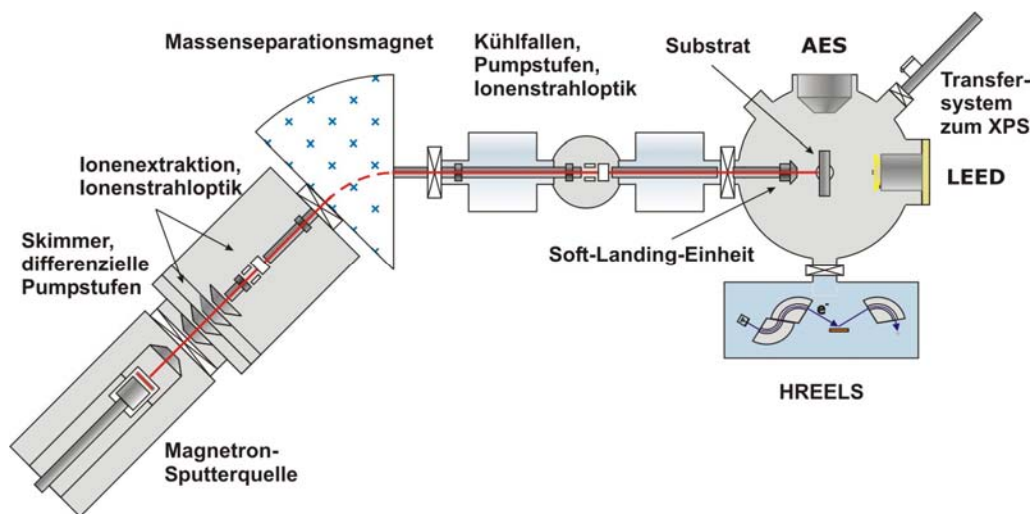
**Abbildung 3.5:** Schema des Kopfes der Magnetronsputterquelle [86].

Eine Mischung aus Trägergas (He), Sputtergas (Ar) und Adsorbatgas ( $\text{H}_2\text{S}$ ), deren Mischungsverhältnis über Nadelventile justierbar ist, strömt über das Sputtertarget. An dieses wird ein Potenzial angelegt, so dass eine Gasentladung zwischen Target und der geerdeten Endkappe des Quellenkopfs gezündet wird. Das Plasma wird durch einen

hinter dem Target liegenden, wassergekühlten Magneten räumlich begrenzt [107]. Der Quellenkopf ist an einem Innenrohr montiert, das durch Simmerringe aus der Kammer nach außen geführt wird. So lässt sich die Position des Kopfes im Aggregationsrohr der Quelle verschieben. Die Länge der Aggregationsstrecke beeinflusst zusammen mit den Druckverhältnissen das Clusterwachstum und somit die Größenverteilung. Über den Adsorbatgasgehalt kann die Stöchiometrie der Cluster eingestellt werden.

### 3.2.2 Massenselektion und Soft Landing

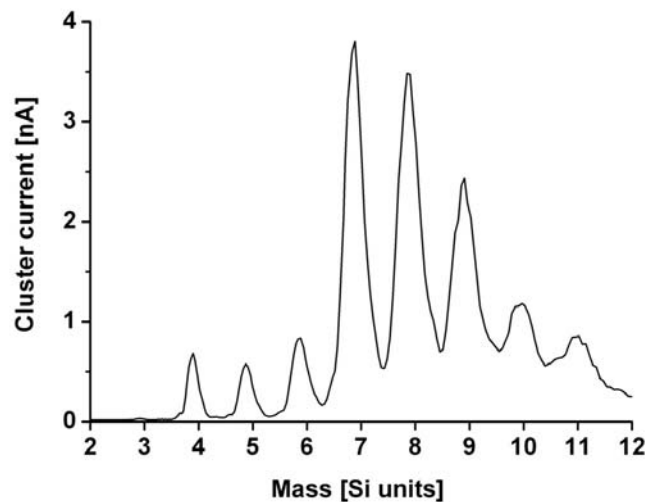
Die Cluster werden über Skimmer und differenzielle Pumpstufen ins Hochvakuum überführt. An die Skimmer und ein anschließendes Führungsrohr werden elektrische Potenziale angelegt, um die Clusterionen zu extrahieren. Sie werden mittels Einzellinsen zu einem Ionenstrahl mit einer Energie von 0,5 bis 2 keV fokussiert. Elektrostatische Ablenkplatten führen den Strahl zur Massenseparation in einen 45°-Sektormagneten, der je nach Magnetfeldstärke eine bestimmte Clustermasse transmittiert (siehe Abbildung 3.6). Die Massenauflösung  $m/\Delta m$  wird hauptsächlich durch die Breite des Bahnradius' im Ablenkbild und ferner durch die Energieverteilung der Clusterionen bestimmt. Um hohe Intensitäten für die Deposition zu erreichen, wird eine geringe Massenauflösung von  $m/\Delta m \approx r/\Delta r \approx 20$  gewählt.



**Abbildung 3.6:** Schematischer Aufbau zur Erzeugung, Deposition und Untersuchung massenselektierter Cluster. In der Analysekammer rechts herrschen Ultrahochvakuum-Bedingungen. Vakuumpumpen, Druckmesseinrichtungen und die Werkzeuge zur Probenpräparation (Transferkammer, Manipulatoren., Sputtergun, Gaseinlässe und Probenheizung) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet [108].

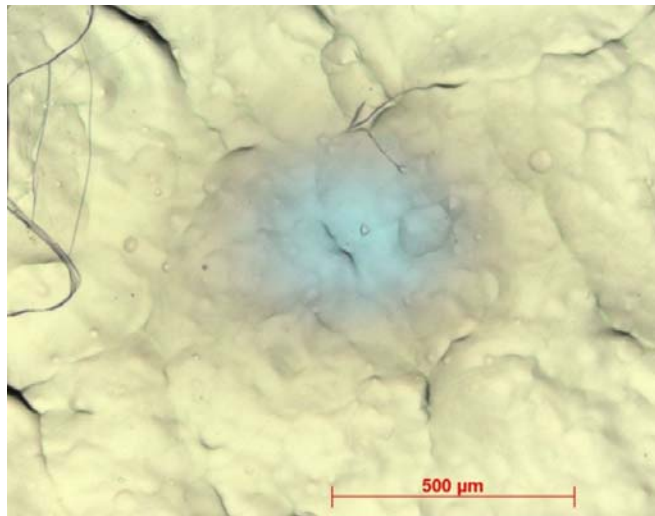
Der massenseparierte Clusterstrahl durchläuft eine weitere Ionenoptik und Pumpstufen sowie Stickstoff-Kühlfallen, um organische Verbindungen auszufrieren. Bevor die Cluster auf das Substrat treffen, passieren sie eine Landeoptik, in der sie auf wenige Elektronenvolt kinetische Energie verzögert werden. Der Clusterstrom auf dem Substrat wird mittels Picoampèremeter gemessen. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus zur Clusterdeposition ist in der Doktorarbeit von B. Klipp gegeben [109]. Die Cluster werden unter Ultrahochvakuumbedingungen ( $\sim 10^{-10}$  mbar) in-situ untersucht.

Mit diesem Aufbau wurden zu Beginn der Arbeit zunächst Messungen an Si-Clustern durchgeführt. Hier konnte gezeigt werden, dass sich mit der Magnetronsputterquelle hohe Clusterströme von einigen Nanoampère erzeugen lassen, wie ein für  $\text{Si}_7^-$  optimiertes Massenspektrum in Abbildung 3.7 demonstriert.



**Abbildung 3.7:** Massenspektrum von  $\text{Si}_n^-$ -Clustern, die mit der Magnetron-Sputterquelle erzeugt wurden.

Mit diesem Aufbau ist es gelungen, eine mit bloßem Auge sichtbare Menge  $\text{Si}_7^-$ -Cluster auf einem Graphitsubstrat zu deponieren. Abbildung 3.8 zeigt eine Lichtmikroskop-Aufnahme dieses Clusterflecks.



**Abbildung 3.8:** Lichtmikroskopaufnahme eines mit bloßem Auge sichtbaren Flecks von  $Si_7$ -Clustern auf einer Graphitoberfläche.

Zur Untersuchung der deponierten Cluster stehen die im Folgenden beschriebenen Oberflächen-Analysemethoden zur Verfügung:

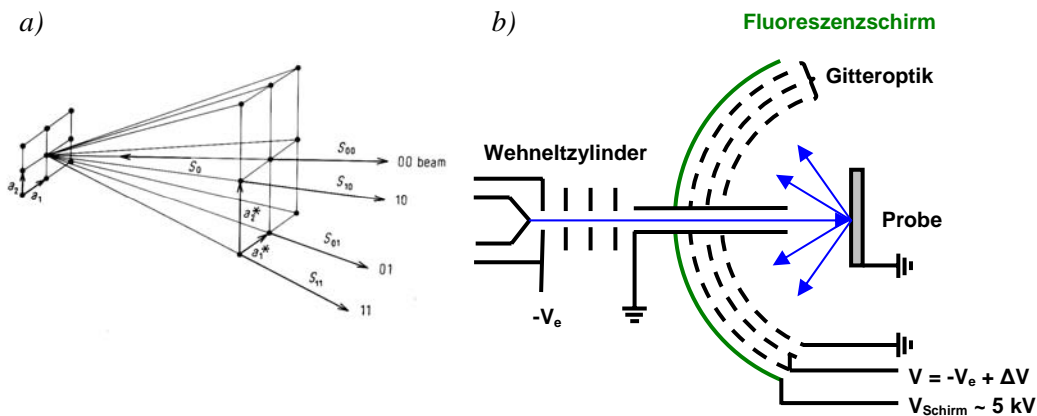
### 3.2.3 Niederenergetische Elektronenbeugung

Eine verbreitete Analysemethode der Oberflächenphysik ist die niederenergetische Elektronenbeugung (Low Energy Electron Diffraction, LEED) [110]. Sie wird zur Untersuchung der periodischen Struktur von Einkristalloberflächen, Adsorbaten auf Oberflächen oder dünnen Filmen eingesetzt. Diese Technik macht sich den Wellencharakter von Elektronen zu nutze, welche am periodischen Gitter der Kristalloberfläche gebeugt werden. Der Energiebereich der Elektronen von 20 bis 500 eV entspricht De-Broglie-Wellenlängen<sup>9</sup> von 0,05 bis 0,3 nm. Diese liegen in der gleichen Größenordnung der Dimensionen der Kristalleinheitszelle und können somit an ihr gebeugt werden. An Positionen im Raum, an denen für die von der Probe kommenden Elektronen die Laue-Bedingung erfüllt ist, bilden sich Interferenzmaxima aus, die ein direktes Abbild des reziproken Gitters darstellen (Abbildung 3.9 a). Somit lässt sich mittels LEED die langreichweitige Ordnung der Kristalloberfläche bestimmen. Dies geschieht analog zur Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen, die im gleichen Wellenlängenbereich liegen, aber aufgrund der größeren Eindringtiefe kein Bild der Oberfläche sondern des dreidimensionalen Festkörpers liefern. Für eine Einkristalloberfläche ergeben sich diskrete Punkte, deren Abstand und Anordnung die Größe und Symmetrie der Einheitszelle widerspiegeln, zum Beispiel handelt es sich im Fall von Ag(111) um eine trigonale Symmetrie. Polykristalline Oberflächen, zum

<sup>9</sup> De Broglie-Wellenlänge  $\lambda = h/p$  ( $h$  = Plancksche Konstante,  $p$  = Impuls).

Beispiel HOPG, liefern aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Domänen ein Ringmuster, wobei hier der inverse radiale Abstand der Ringe ein Maß für die Größe der Einheitszelle ist. Die Intensität und Schärfe (Punktpprofil) des Bildes ist in der kinematischen und dynamischen LEED-Theorie von Bedeutung [110]. In den durchgeführten Untersuchungen war die Schärfe als qualitativer Anhaltspunkt für den einkristallinen Anteil der Oberfläche ausreichend.

Ein LEED-System, wie in Abbildung 3.9 b) dargestellt, besteht aus einer Elektronenkanone und einem Detektor für die gebeugten Elektronen. Die Elektronenkanone, eine Glühkathode in einem Wehnelt-Zylinder, liefert Elektronen, die in einem Linsensystem kollimiert werden, so dass sie ein anschließendes Flugrohr mit definierter Energie verlassen. Der Strahldurchmesser auf der Probe beträgt typischerweise einen Millimeter. Aus diesem Grund stellt das LEED-Bild eine Mittelung über die entsprechende Fläche dar. Die gebeugten Elektronen passieren zunächst eine Gitteroptik, die aus drei halbkugelartigen, konzentrischen Gittern besteht. Das erste Gitter ist geerdet, um einen feldfreien Raum zur ebenfalls geerdeten Probe zu gewährleisten. Das zweite Gitter (Suppressor) liegt auf einem negativen Potenzial, das etwas kleiner ist, als das primäre Beschleunigungspotenzial der Elektronen. Es unterdrückt die inelastisch gestreuten Elektronen. Nach dem Passieren des dritten Gitters, das Feldinhomogenitäten zwischen Optik und Schirm verhindert, werden die Elektronen auf den Leuchtschirm beschleunigt, wo sie als Fluoreszenzpunkte sichtbar werden. Hier können sie mittels CCD-Kamera erfasst werden.



**Abbildung 3.9:** a) Prinzip der Entstehung eines Beugungsmusters [110]. b) Schematischer Aufbau eines LEED-Systems.

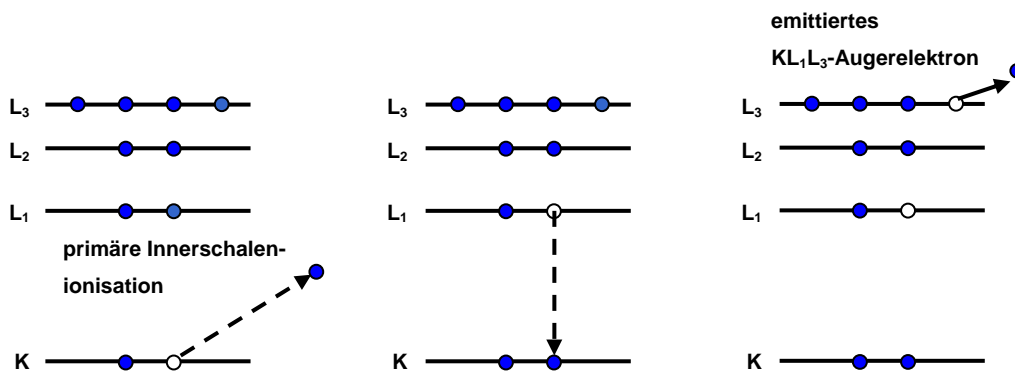
An der Apparatur zur Deposition massenselektierter Cluster wurde zu Beginn dieser Arbeit ein neues LEED-System in situ installiert, um die Substratoberfläche charakterisieren zu können. Es handelt sich um ein Er-LEED 1000A von der Firma Specs GmbH, das über eine Drei-Gitter-Back-View-Optik und einen transparenten Schirm verfügt, so dass sich das Beugungsmuster aus Richtung des LEED-Flansches beobachten lässt.

In der vorliegenden Arbeit konnten mit dieser Methode Substratoberflächen während der Präparation durch Intensität und Schärfe des LEED-Musters qualitativ charakterisiert werden. Mit dieser Technik sollten deponierte Cluster als vergrößerte Einheitszelle sichtbar sein, falls sich eine langreichweitige Ordnung einstellt.

### 3.2.4 Augerelektronen-Spektroskopie

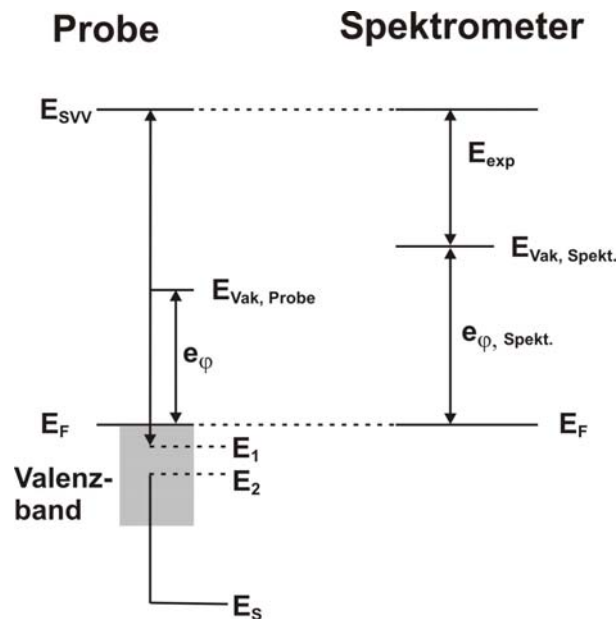
Eine elementspezifische Analyse von Oberflächen kann mittels Augerelektronen-Spektroskopie (AES) durchgeführt werden [110]. Ihr Wirkungsprinzip beruht auf der Innerschalenionisation der zu untersuchenden Atome, gefolgt von der Emission von Augerelektronen. Deren Energie ist charakteristisch für das emittierende Element. Ferner können chemische Verschiebungen der Emissionslinien Aufschluss über die chemische Umgebung liefern.

Dem Augerprozess geht eine Innerschalenionisation durch Elektronen oder Röntgenstrahlen mit einer Energie im Bereich von 3-5 keV voraus. Die entstandene Lücke wird mit einem Elektron aus einer äußeren Schale gefüllt. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie kann als Röntgenquant emittiert werden. Alternativ kann die Relaxation über den Augerprozess stattfinden, wobei die Energie an ein zweites Elektron aus einem höheren Niveau abgegeben wird, welches das Atom mit einer charakteristischen kinetischen Energie verlässt. Diese ist unabhängig von der Anregungsenergie: Sie entspricht grob der Energiedifferenz der beiden involvierten Innerschalen abzüglich der Bindungsenergie des emittierten Elektrons. Die Nomenklatur der Übergänge besteht aus der Bezeichnung der primär erzeugten Lücke, des Niveaus des Elektrons, das diese auffüllt, und dem Niveau des emittierten Elektrons, zum Beispiel  $KL_1L_3$ , wie in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt ist.



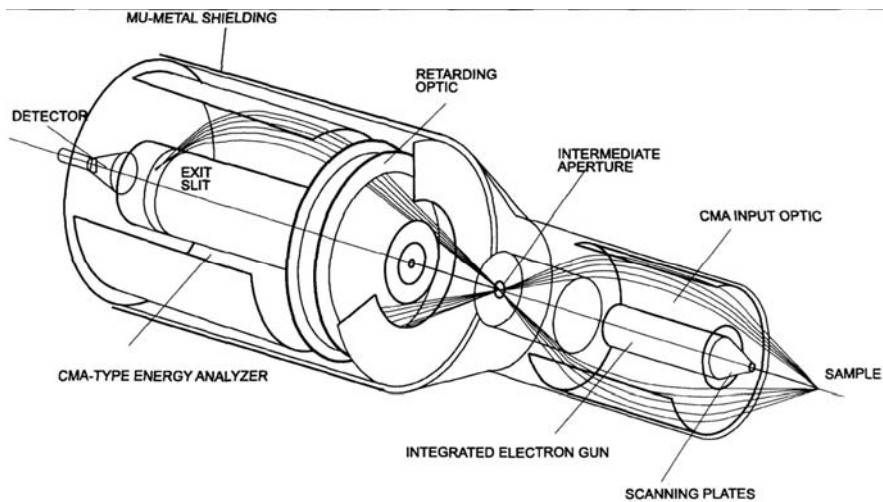
**Abbildung 3.10:** Darstellung des Augerprozesses anhand der Emission eines  $KL_1L_3$ -Augerelektrons.

Für eine genaue Betrachtung muss die positive Ladung des Atoms bei der Emission beziehungsweise im Fall von Oberflächenanalysen die Austrittsarbeit  $e_{\varphi}$  berücksichtigt werden, welche die tatsächliche kinetische Energie des Elektrons beeinflusst. Bei der Messung wird die scheinbare kinetische Energie des Augerelektrons erfasst, da hier die Spektrometerraustrittsarbeit  $e_{\varphi, \text{Spekt.}}$  einbezogen werden muss. Die Energetik des Vorgangs ist in Abbildung 3.11 für den Fall einer Festkörperprobe gezeigt, bei der ein Augerelektron aus dem Valenzband emittiert wird.



**Abbildung 3.11:** Energieniveaus eines Augerelektronen-Experiments an einer Festkörperprobe mit einer Augeremission aus dem Valenzband.

Instrumentell sind eine Elektronenkanone zur Erzeugung des Elektronenstrahls für die Primärionisation sowie ein Energieanalysator für die Augerelektronen erforderlich. Verglichen mit den erreichbaren Elektronenflüssen ist die Photonenausbeute von Röntgenquellen vergleichsweise gering. Daher sind Röntgenstrahlen für die Primäranregung nicht sehr verbreitet. Zur energiedispersiven Erfassung der Augerelektronen dient üblicherweise ein zylindrischer Spiegelfeld-Analysator (Cylindrical Mirror Analyser, CMA), beziehungsweise eine LEED-Optik. Das hier verwendete Augerspektrometer vom Typ DESA 100 der Firma Staib Instrumente GmbH verfügt über einen zweistufigen CMA mit integrierter Elektronenkanone, der in Abbildung 3.12 gezeigt ist.



**Abbildung 3.12:** Schema des Augerspektrometers vom Typ DESA 100 (Firma Staib Instrumente GmbH) mit zweistufigem zylindrischem Spiegelfeld-Analysator [111].

Die Elektronen treten in ein elektrisches Feld zwischen zwei konzentrischen Zylindern ein. Durch die elektrostatische Ablenkung auf eine Parabelbahn können nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie durch ein Blendensystem in die zweite Stufe gelangen. Dort wiederholt sich der Vorgang, um die Auflösung zu vergrößern und Sekundärelektronen aus dem ersten Zylinder zu unterdrücken. So werden Elektronen auf dem Detektor abgebildet, die einer bestimmten Durchlassenergie entsprechen. Diese kann mit der Feldstärke eingestellt werden. Die hohe Empfindlichkeit von CMAs liegt in ihrer Rotationssymmetrie begründet: Sie ermöglicht es, Elektronen aus einem bestimmten Höhenwinkelbereich und allen dazugehörigen Azimutalwinkeln um die Spektrometerachse zu erfassen. Dennoch sind Augerspektren durch ein starkes Hintergrundsignal gekennzeichnet, das üblicherweise durch Differenzieren eliminiert wird.

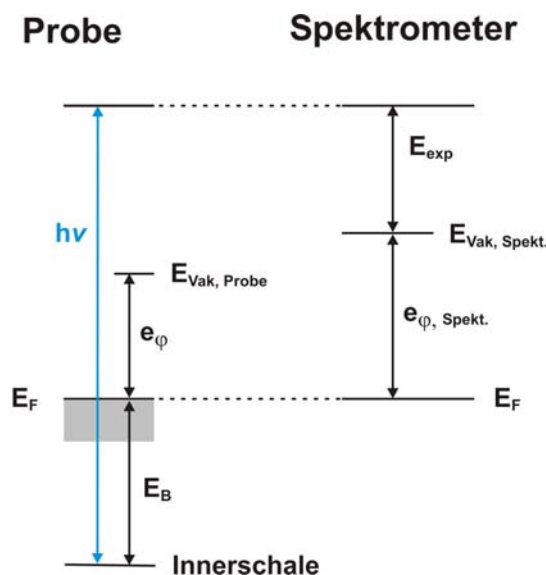
Für die quantitative Analyse der Augerspektren ist die Peakfläche entscheidend, etwa zur Bestimmung der relativen Bedeckung zweier Elemente auf einer Oberfläche. Hier muss der Wirkungsquerschnitt der Primärisation sowie das Verhältnis von Augerelektronen zu Röntgenquantenausbeute berücksichtigt werden, das mit steigender Ordnungszahl geringer wird (ab einer Ordnungszahl von 30 dominiert die Röntgenemission). Daraus ergeben sich relative Empfindlichkeitsfaktoren für jedes Element [110]. Durch Ladungstransfer bei chemischen Bindungen können Verschiebungen der Innerschalenenergien eintreten, so genannte *Initial State Effects*. Sie können Aufschluss über die Umgebung der Atome liefern. Außerdem kann durch die Abschirmung der elektronischen Lücke nach der Ionisation eine Verschiebung eintreten. Hier spricht man von *Final State Effects*. Allerdings können von diesen Verschiebungen mehrere am Augerprozess beteiligte Orbitale betroffen sein und die Ursachen können sich überlagern, so dass eine genaue Zuordnung schwierig ist. Zur

Untersuchung dieser Phänomene ist eine Ein-Elektronen-Methode wie die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie geeigneter (siehe folgender Abschnitt).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Augerelektronen-Spektroskopie verwendet, um die Elemente der deponierten Cluster auf der Substratoberfläche nachzuweisen und somit festzustellen, dass die Deposition erfolgreich war. Ferner kann die Reinheit des Substrats anhand des Kohlenstoff- und Sauerstoffsignals bestimmt werden. Für die detaillierte Analyse der Innerschalenniveaus wurde die im Folgen beschriebene Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie verwendet.

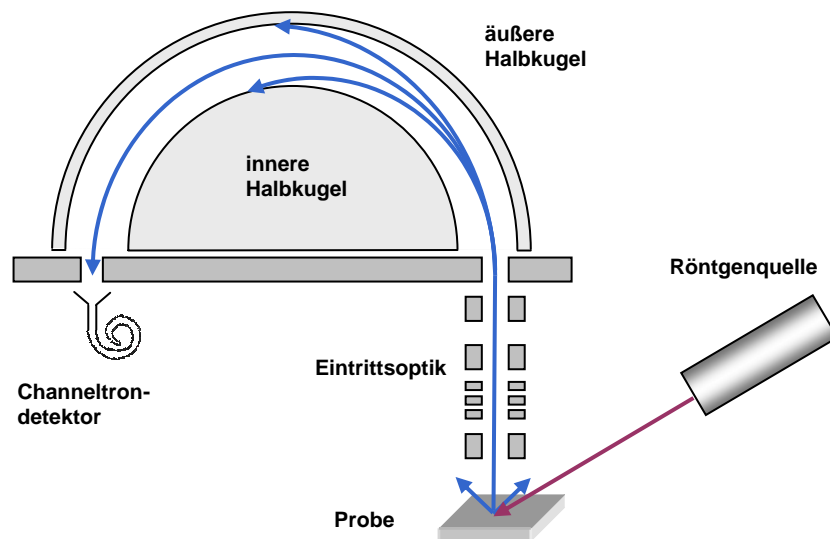
### 3.2.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die elektronische Innerschalenstruktur kann mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) bestimmt werden. Die Methode ist, wie die zuvor beschriebene Augerelektronen-Spektroskopie, elementspezifisch und kann Aufschluss über den chemischen Bindungszustand des untersuchten Elements geben. Das Prinzip basiert auf dem in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Photoeffekt: Die durch Innerschalenphotoionisation mit Röntgenlicht emittierten Elektronen verfügen über eine kinetische Energie, die in erster Näherung der Differenz aus Photonenenergie und der Bindungsenergie der Elektronen entspricht. Dabei verlassen die Elektronen die Probe mit einer tatsächlichen kinetischen Energie, in welche die Austrittsarbeit der Probe  $e_{\varphi}$  eingeht. Gemessen wird dagegen die scheinbare kinetische Energie, welche die Austrittsarbeit des Spektrometers  $e_{\varphi, \text{Spekt.}}$  berücksichtigt. Diese wurde in unseren Messungen durch die Eichung an der Silberlinie bestimmt. Die Energetik des Vorgangs ist in Abbildung 3.13 dargestellt.



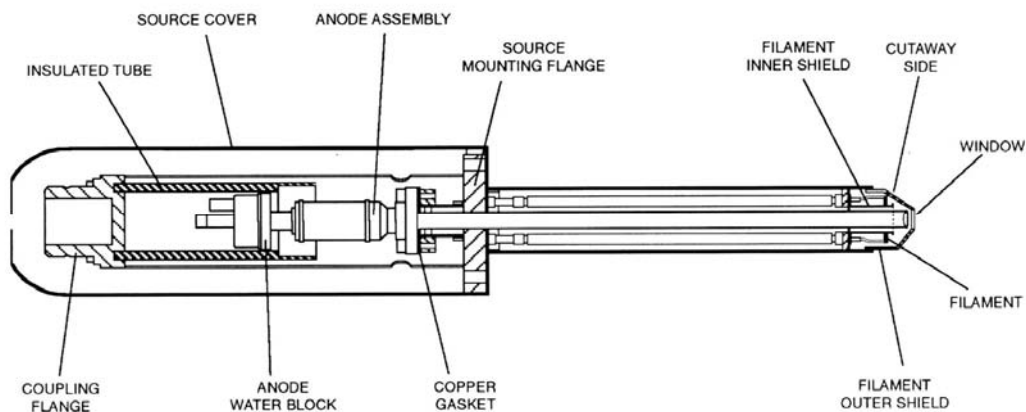
**Abbildung 3.13:** Energieniveauschema der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie [110].

Zur Messung sind eine Röntgenquelle und ein Energieanalysator erforderlich. Die Lichtquelle besteht aus einer Elektronenkanone zur Erzeugung eines Elektronenstrahls mit einer kinetischen Energie im Kiloelektronenvolt-Bereich. Dieser trifft auf eine Metallanode und erzeugt neben einem breiten Bremsstrahlungs-Hintergrund die elementspezifischen Röntgenemissionslinien des Targetmaterials. Die emittierten Elektronen werden üblicherweise in einem konzentrischen Halbkugelanalysator (Concentric Hemispherical Analyser, CHA) erfasst. Eine Eintrittsoptik bestimmt mittels einer Sammellinse die untersuchte Fläche und den Raumwinkelbereich der aufgefangenen Elektronen. Diese werden fokussiert und der Durchgangsenergie des Analysators entsprechend um einen definierten Energiebetrag  $R$  retardiert. Die Energiedispersion der Elektronen findet, analog zum CMA, in einem elektrischen Feld zwischen zwei halbkugelförmigen Elektroden statt. So werden Elektronen einer bestimmten Durchgangsenergie auf die Austrittsfläche abgebildet und mittels Channeltron detektiert (Abbildung 3.14). Über einstellbare Ein- und Austrittsblenden kann das Verhältnis von Energieauflösung und Intensität optimiert werden.



**Abbildung 3.14:** Schematischer Aufbau zur Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) mit Halbkugelanalysator.

In dieser Arbeit wurde eine XR3E2-Röntgenquelle der Firma VG Microtech zur Erzeugung von Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV verwendet (Abbildung 3.15). Zum Aufnehmen der Elektronenspektren diente ein EA 125-Energieanalysator der Firma Omicron.



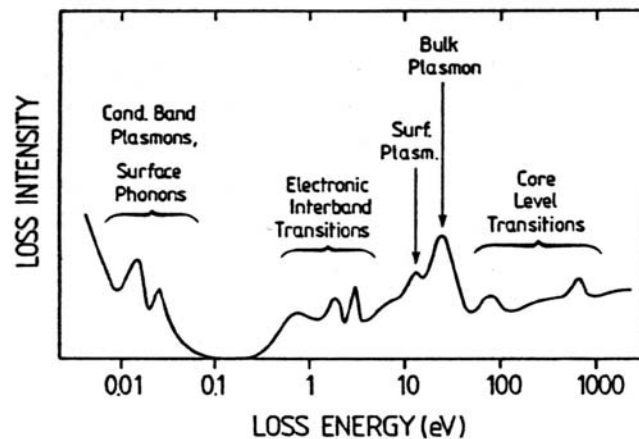
**Abbildung 3.15:** XR3E2-Röntgenquelle der Firma VG Microtech. [112].

Analog zu den Augerspektren geben Peakpositionen und -Flächen der XPS-Spektren Aufschluss über die in der Probe vorhandenen Elemente und ihre relativen Häufigkeiten. Chemische Verschiebungen der Innerschalenniveaus um bis zu einige Elektronenvolt lassen Aussagen über die chemische Umgebung, zum Beispiel Oxidationsstufen zu (Initial State Effects). Darüber hinaus bewirkt das fehlende Elektron Relaxationsprozesse der elektronischen Struktur innerhalb des Atoms sowie zusätzliche Abschirmung des Lochs durch Ladungstransfer aus der Umgebung (Final State Effects). Eine detailliertere Abhandlung zu XPS inklusive Multiplettaufspaltung, Mehrelektronprozesse, Satellitstrukturen und Winkelabhängigkeiten finden sich in [113] und den Referenzen darin.

In den hier durchgeführten Messungen wurde mittels XPS die Bedeckung der Cluster auf dem Substrat bestimmt und deren Stöchiometrie bestätigt. Darüber hinaus wurden die Innerschalenniveaus der deponierten Cluster im Vergleich zum Festkörper gemessen, um Erkenntnisse über den Bindungszustand der Atome im Cluster zu gewinnen.

### 3.2.6 Hochaufgelöste Elektronenenergieverlust-Spektroskopie

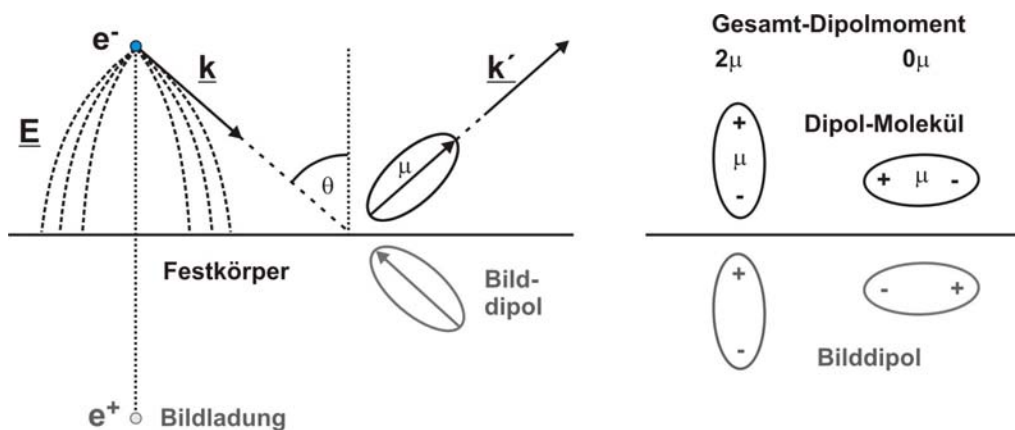
Eine Methode zur Untersuchung vibronischer Anregungen ist die hochaufgelöste Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS) [114]. Mit ihr lassen sich sowohl Adsorbatschwingungen, Oberflächenphononen, elektronische Interbandübergänge als auch Plasmonen anregen. Diese Effekte, die mit hoher Auflösung gemessen werden können, erstrecken sich über einen großen Energiebereich von wenigen meV bis zu rund 20 eV (Abbildung 3.16).



**Abbildung 3.16:** Überblick über die möglichen Anregungen, die mittels Elektronenenergieverlust-Spektroskopie gemessen werden können [114].

Die Methode basiert auf der inelastischen Streuung von Elektronen, die mit definierter kinetischer Energie auf die Probe fokussiert werden und dabei Energie an eine Schwingungsanregung der Probe abgeben können. Die kinetische Energie der austretenden Elektronen gibt Aufschluss über den Energieverlust während des Streuprozesses. Weist das Spektrum Maxima von Elektronen mit einem bestimmten Energieverlust auf, entspricht dieser der Energie einer Anregung in der Probe. Dabei ist die Methode auf Grund der geringen Fluchttiefe der Elektronen ausgesprochen oberflächensensitiv.

Der inelastische Streuprozess erfordert zeitabhängige Streupotenziale. Es wird zwischen zwei Hauptmechanismen unterschieden: der langreichweitigen Dipolstreuung und der kurzreichweitigen Stoßstreuung. Im Fall der Dipolstreuung induziert das Primärelektron eine Bildladung unter der Oberfläche. Das daraus resultierende, zeitlich veränderliche elektrische Feld wechselwirkt mit der senkrechten Komponente von Dipolmomenten auf der Oberfläche, zum Beispiel als Folge der Anwesenheit von Adsorbatmolekülen. Die parallele Komponente des Dipolmoments wird von der Spiegelladung kompensiert und erzeugt deswegen keine Streuwirkung, während die senkrechte Komponente verstärkt wird (siehe Abbildung 3.17). Der Wellenvektorübertrag ist in diesem Prozess sehr gering, so dass dieser mit niedrigen Energieverlusten der Größenordnung von zehn bis zu einigen hundert Millielektronenvolt verknüpft ist. Die Streuelektronen verlassen die Probe etwa in Richtung des spekularen Winkels. Der Streuquerschnitt ist dabei sehr hoch, so dass sehr geringe Mengen eines Adsorbats mit polarer Bindung nachgewiesen werden können.

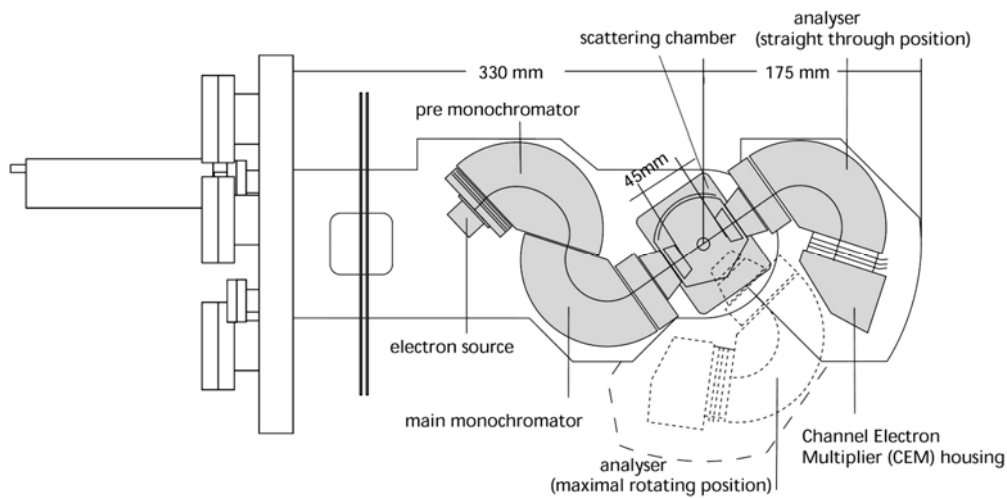


**Abbildung 3.17:** Schema der Dipolstreuung: Das Feld zwischen Elektron und Oberfläche kann ein Dipolmoment senkrecht zu Oberfläche anregen, zum Beispiel das eines Adsorbatmoleküls. Ein Dipolmoment parallel zur Oberfläche wird durch die Bildladung kompensiert, wie rechts gezeigt ist.

Die Stoßstreuung basiert auf der Wechselwirkung mit der Elektronenhülle oder dem Rumpfpotenzial der Oberflächenatome. Hier findet ein wesentlich größerer Energieübertrag statt. Dagegen weist die Stoßstreuung einen wesentlich geringeren Wirkungsquerschnitt und somit sehr niedrige Intensität im Spektrum auf.

Das Instrument besteht aus drei Hauptbestandteilen: Der Primärelektronenerzeugung inklusive Monochromatoren, der Streukammer und dem Analysator mit Detektor. Bedingt durch die geringen zu messenden Energieverluste gelten hohe Anforderungen bezüglich der Breite der Energieverteilung des Primärelektronenstrahls. Aus diesem Grunde werden üblicherweise zwei Monochromatoren verwendet, die eine typische Halbwertsbreite zwischen 0,5 bis 10 meV ermöglichen. Die monochromatischen Elektronen werden dann auf die Probe fokussiert und gestreut. Sie treten durch Sammellinsen in den Analysator mit konstanter Durchgangsenergie ein und werden auf dem Channeltron-Detektor abgebildet. Eine variable Bremsspannung zwischen Probe und Analysator erlaubt die Aufnahme des Energieverlustspektrums.

An der Apparatur zur Clusterdeposition ist ein Spektrometer des Typs Delta 0.5 (Ibach-Typ) der Firma VSI in-situ installiert (Abbildung 3.18). Hier sind sowohl die Monochromatoren als auch der Analysator als  $127^\circ$ -Ablenker ausgeführt. Der Analysator ist schwenkbar montiert, so dass verschiedene Streuwinkel untersucht werden können. Eine genaue Beschreibung der Technik und des Aufbaus findet sich in [115].



**Abbildung 3.18:** Schema des Elektronenenergieverlust-Spektrometers Delta 0.5 der Firma VSI (Ibach-Typ)[116].

In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Instrument dazu eingesetzt, die Schwingungsmoden verschiedener  $W_nS_m$ -Cluster auf einer Ag(111)-Oberfläche zu messen. Die Änderung der Schwingungsmoden verglichen mit denen freier Cluster kann Aufschluss über die Substratwechselwirkung liefern. Mit begleitenden Rechnungen kann so die Adsorptionsgeometrie bestimmt werden.

### 3.2.7 Präparation des Substrats

Der Ag(111)-Einkristall wurde mittels Ethanol und Isopropanol gereinigt. Im UHV-System wurde die Oberfläche vor der Deposition mit einer Serie von acht bis zehn Sputter- und Annealingzyklen weiter gesäubert. Es wurde bei einem Hintergrunddruck von  $\sim 10^{-5}$  mbar mit Argonionen einer Energie von 0,5 keV gesputtert. Dabei betrug der Sputterstrom  $4 \mu\text{A}$ , die Zeitspanne eines Zyklus betrug 15 Minuten. Anschließend wurde die Probe bei einer Temperatur von  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  für 30 Minuten annealed. Dafür steht eine Elektronenstoßheizung zur Verfügung, welche mit typischen Emissionsströmen von 20 mA bei einem Beschleunigungspotenzial von 700 V arbeitet.

### 3.3 Dichtefunktional-Theorie

Die von G. Seifert in Dresden durchgeführten Rechnungen zu  $\text{Mo}_n\text{S}_m$ -Clustern basieren auf der Dichtefunktional-Theorie (DFT) [117, 118]. Sie ist die am weitesten verbreitete Methode zur quantenmechanischen Behandlung von Molekülen oder Festkörpern. Ihr Prinzip und die verwendeten Näherungen sollen im Folgenden als Grundlage zur Interpretation der Ergebnisse umrissen werden.

Zunächst wird ein Teilchen, das sich in einem Potenzial bewegt, quantenmechanisch durch eine Wellenfunktion beschrieben, die sämtliche Informationen über das System enthält und eine Wahrscheinlichkeitsamplitude im Raum darstellt. Ferner wird jede Messgröße in Form eines Operators ausgedrückt. Die Wellenfunktion ist eine Eigenfunktion dieses Operators. Die möglichen Ergebnisse einer Messung an einem System sind die Eigenwerte des Operators der Messgröße zur Wellenfunktion des Systems. Die Wellenfunktion für ein Teilchen ergibt sich aus der Lösung der Schrödingergleichung:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\underline{r}) \right] \Psi(\underline{r}) = E \Psi(\underline{r}) \quad (1)$$

wobei  $\Psi(\underline{r}) =$  Wellenfunktion

$E =$  Gesamtenergie des Systems

$v(\underline{r}) =$  Potenzialoperator

$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} =$  Operator der kinetischen Energie

Die konventionelle Herangehensweise an ein quantenmechanisches Problem besteht darin, das Potenzial  $v(\underline{r})$  des Systems zu definieren, es in die Schrödingergleichung einzusetzen, daraus die Wellenfunktion zu bestimmen und damit die Eigenwerte beliebiger Messgrößen zu berechnen.

Für ein Vielteilchensystem aus  $N$  Elektronen wird die Schrödingergleichung komplexer, da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen  $U(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$  berücksichtigt werden muss.

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\underline{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\underline{r}_i, \underline{r}_j) \right] \Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N) = E \Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N) \quad (2)$$

Bei der Behandlung der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern werden die Atomkerne als statisch betrachtet; sie treten nur in Form des Potenzials  $v(\underline{r})$  auf, in dem sich die Elektronen bewegen (Born-Oppenheimer-Näherung) [103]. Die Wellenfunktion hängt somit nur von den Koordinaten der Elektronen ab. Folglich ist die Wahl des Potenzials  $v(\underline{r})$ , in dem sich die Elektronen bewegen, davon bestimmt, ob das betrachtete System ein einzelnes Atom, ein Molekül oder ein Festkörper ist. Für schwere Elemente mit hoher Ordnungszahl können in der

Form von  $v(\underline{r})$  auch relativistische Effekte der Elektronenbewegung in die Rechnung eingeschlossen werden. Die exakte Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung ist in den meisten Fällen allerdings nicht möglich.

Die Dichtefunktional-Theorie beruht auf dem Ansatz, dass nicht nur die Elektronendichte  $n(\underline{r})$  als Observable aus der Wellenfunktion  $\Psi(\underline{r})$  errechnet werden kann, sondern auch umgekehrt jeder Elektronendichte eindeutig eine Wellenfunktion zuzuordnen ist (Hohenberg-Kohn-Theorem). Mit der Kenntnis der Grundzustands-Elektronendichte im Raum ist also implizit die Grundzustands-Wellenfunktion bekannt und folglich auch das Potenzial  $v(\underline{r})$  des Systems.

Auf diese Weise wird ein Vielteilchenproblem von  $N$  miteinander wechselwirkenden Elektronen, das von  $3N$  Ortskoordinaten abhängt, zu einem Problem in Abhängigkeit von der Elektronendichte  $n(\underline{r})$  vereinfacht, welche durch drei Ortskoordinaten beschrieben wird. Die Grundzustands-Wellenfunktion ist mathematisch somit ein Funktional der Grundzustands-Elektronendichte  $n_0(\underline{r})$ :

$$\Psi_0 = \Psi[n_0](\underline{r}) \quad (3)$$

Daraus folgt, dass der Grundzustands-Erwartungswert jeder Observablen  $\hat{O}$  in einem System mit der Wellenfunktion  $\Psi_0$  ebenfalls ein Funktional der Grundzustands-Elektronendichte ist:

$$O_0 = O[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{O} | \Psi[n_0] \rangle \quad (4)$$

Auf diese Weise lässt sich auch die Grundzustandsenergie in Abhängigkeit der Elektronendichte formulieren (gegeben durch den Erwartungswert des Hamilton-Operators, der die Energie des Systems beschreibt, in Verbindung mit der Grundzustands-Wellenfunktion):

$$E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{H} | \Psi[n_0] \rangle \quad (5)$$

Im Fall von Wellenfunktionen besagt das Variationsprinzip, dass der Erwartungswert des Hamiltonoperators mit einer beliebigen Wellenfunktion  $\Psi(\underline{r})$ , die nicht die Wellenfunktion des Grundzustands ist, immer höher liegt als der Erwartungswert mit der tatsächlichen Grundzustands-Wellenfunktion  $\Psi_0(\underline{r})$ . Dieses gilt hier analog für eine Elektronendichte  $n(\underline{r})$ , die niemals eine geringere Energie ergeben kann als die Grundzustands-Elektronendichte  $n_0(\underline{r})$ .

Die Energie des Systems  $E_v$  besteht aus den Beiträgen der kinetischen Energie  $T$ , der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  und der potenziellen Energie  $V$ , die wiederum jeweils Funktionale der Elektronendichte sind:

$$E_v[n] = T[n] + U[n] + V[n] \quad (6)$$

Dieser Ausdruck für  $E_v[n]$  muss minimiert werden, um die Grundzustandsinformation über Energie und Elektronendichte zu erhalten. Da dies in den meisten Fällen nicht explizit möglich ist, wird stattdessen häufig die Kohn-Sham-Methode gewählt. Hier wird das Funktional der kinetischen Energie  $T[n]$  zunächst als kinetische Energie nicht wechselwirkender Teilchen  $T_s[n]$  ausgedrückt und die Coulombwechselwirkung  $U[n]$  durch die Hartree-Energie  $U_H$  [103] ersetzt. Die daraus entstehende Differenz zur tatsächlichen Energie des wechselwirkenden Systems wird durch den Term  $E_{xc}[n]$  berücksichtigt. Er beinhaltet die Austauschenergie  $E_x$  als Konsequenz des Pauli-Prinzips und die Korrelationsenergie  $E_c$  aufgrund korrelierter Bewegung der Elektronen.  $E_{xc}$  ist zunächst unbekannt.

$$E_v[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (7)$$

$T_s[n]$  kann somit in Form von Einteilchenorbitalen  $\phi_i[n]$  ausgedrückt werden. Folglich ergibt sich für die Gesamtenergie

$$E_v[n] = T_s[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (8)$$

Das Minimum der gesamten Energie folgt aus der Ableitung dieser Gleichung:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r)$$

(9)

Die kinetische Energie als Funktional der Einteilchenorbitale  $T_s[\{\phi_i[n]\}]$  kann nur indirekt minimiert werden. Für ein System nicht wechselwirkender Teilchen, die sich im Potenzial  $v_s(r)$  bewegen, fallen in Gleichung (9) der Coulomb- und der Austausch-Term weg, so dass sich folgende Beziehung ergibt:

$$0 = \frac{\delta E_s[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + v_s(r) \quad (10)$$

Die aus dieser Eulergleichung resultierende Dichte ist  $n_s(r)$ . Diese ist identisch mit der tatsächlichen Dichte, die sich im Fall wechselwirkender Teilchen aus Gleichung (9), ergibt, wenn das Potenzial  $v_s(r)$  ein effektives Potenzial darstellt, welches das Hartreepotenzial und das Austausch-Potenzial bereits beinhaltet:

$$v_s(r) = v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (11)$$

Die Wechselwirkung der Teilchen im untersuchten System wird also in ein effektives Potenzial eingeschlossen, in dem sich die Elektronen mit Einteilchen-Wellenfunktionen bewegen. So kann die Dichte eines wechselwirkenden Vielteilchensystems durch das Lösen von nicht wechselwirkenden Einteilchenproblemen bestimmt werden. Die entsprechende Schrödingergleichung lautet

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (12)$$

Sie liefert Orbitale mit der Besetzung  $f_i$ , welche die Elektronendichte des ursprünglichen Systems abbilden:

$$n(r) \equiv n_s(r) = \sum_i^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (13)$$

Dies sind die bekannten Kohn-Sham-Gleichungen (11-13). Die Bestimmung der Elektronendichte beginnt mit einer Schätzung für die Dichte  $n(r)$ , aus der das entsprechende effektive Potenzial  $v_s(r)$  berechnet wird. Dieses wird in die Einteilchen-Schrödingergleichung (12) eingesetzt, welche die entsprechenden Einteilchen-Wellenfunktionen ergibt. Diese liefern wiederum eine Elektronendichte. Der Vorgang wird iteriert, bis eine selbstkonsistente Lösung vorliegt.

Das Ergebnis ist eine Überlagerung von Einteilchen-Wellenfunktionen  $\phi_i[n]$ , welche die richtige Elektronendichte liefern. Streng genommen sind diese Einteilchen-Wellenfunktionen kein direktes Abbild der physikalischen Wirklichkeit, sondern ein Hilfskonstrukt, das unter Annahme des effektiven Potenzials die richtige Elektronendichte liefert. Diese hingegen ist im Prinzip exakt, unterliegt jedoch in der praktischen Durchführung der Rechnung einigen Näherungen.

Die Energiezustände  $E_i$  weisen einen Fehler auf, wenn sie aus den konstruierten Einteilchenorbitalen  $\phi_i[n]$  berechnet werden. Folglich sind die aus den angeregten Zuständen bestimmten Elektronenaffinitäten oder Ionisationspotenziale ebenfalls nicht exakt. Genauere Ergebnisse liefert die separate Energieminimierung einzelner Systeme mit einem zusätzlichen oder fehlenden Elektron, da hier mit der prinzipiell exakten Grundzustands-Elektronendichte gerechnet wird.

In der praktischen Durchführung sind einige Näherungen zur Realisierung von Dichtefunktional-Rechnungen erforderlich: Zunächst werden die Kohn-Sham-Orbitale aus Gleichung (12) als Reihe von Basisfunktionen ausgedrückt. Diese werden in erster Näherung als energieunabhängig angenommen, zum Beispiel beim *Tight-Binding-Model (TB)* oder der *Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)*. Energieabhängige Basissätze werden nach ihrem radialen Verhalten klassifiziert, zum Beispiel *Slater Type Orbitals (STO)* oder *Gaussian Type Orbitals (GTO)*. Ein weiterer Ansatz für die Berechnung von Festkörpern besteht in der Verwendung eines *Pseudopotenzials (PP)*, welches die Innerschalenelektronen und die Atomkerne beschreibt, während die Wellenfunktionen nur die Valenzelektronen abbilden.

Das Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[n]$  muss zur Lösung der Kohn-Sham-Differenzialgleichung ebenfalls genähert werden. Zu diesem Zweck sind zunächst lokale Funktionale zu nennen, die von einer örtlich als homogen genäherten Elektronendichte ausgehen. Die Näherung für die gesamte Elektronendichte ergibt sich durch Integration über den gesamten Raum. Dies sind zum Beispiel die *Thomas-Fermi-Näherung* oder die *Local Density Approximation (LDA)*. Als nächst komplexere Näherung werden semilokale oder gradientenabhängige Funktionale eingesetzt, welche neben der lokalen Elektronendichte an einem Punkt auch den Dichtegradienten berücksichtigen, um daraus die Gesamtelektronendichte zu entwickeln. Beispiele dafür sind die *Gradient Expansion Approximation (GEA)* sowie die *Generalised Gradient Approximation (GGA)*. Eine dritte Möglichkeit bieten nicht-lokale Funktionale: Im Fall von Hybridfunktionalen wird ein Anteil von Hartree-Fock-Austausch-Energie zum DFT-Austausch-Funktional addiert, so dass sich gegensätzliche näherungsbedingte Fehler beider Methoden ausgleichen können. Dies geschieht auf empirischer Grundlage und resultiert in einer Anzahl einstellbarer Parameter. Zusätzlich kann eine Korrektur der Selbstwechselwirkung eingeführt werden, die sicherstellt, dass ein Elektron, welches selbst zur Elektronendichte beiträgt, keiner Wechselwirkung mit sich selbst ausgesetzt ist ( $E_{xc} = 0$  im Einteilchensystem).

Die vorliegenden Strukturrechnungen zu den Nanoplättchen sind mit der Tight-Binding-Methode ausgeführt worden. Die kleinen  $Mo_nS_m$ -Cluster wurden darüber hinaus mittels GGA berechnet. Dazu wurden *Becke's Three Parameter Hybrid Functionals* mit der nicht-lokalen Korrelation von Lee, Yang und Parr (B3LYP) benutzt. Als Basissatz für Mo und S dienten Gaussorbitale (3-21G\* und 6-311G\*\*).

Die Strukturbestimmung der Chevrelcluster und die Berechnung ihrer Vertical Detachment Energies (vergleiche Abschnitt 3.1.3) basiert ebenfalls auf Tight-Binding-Rechnungen. Anschließend wurden DFT-Rechnungen mit dem Programm deMon mittels Pseudopotenzialen für Mo und einem erweiterten *Double-Zeta Gaussian* Basissatz ausgeführt. Die Strukturen wurden mit dem gradientenkorrigierten Funktional von Becke und Perdew (BP) optimiert und das HOMO-LUMO-Gap bestimmt.

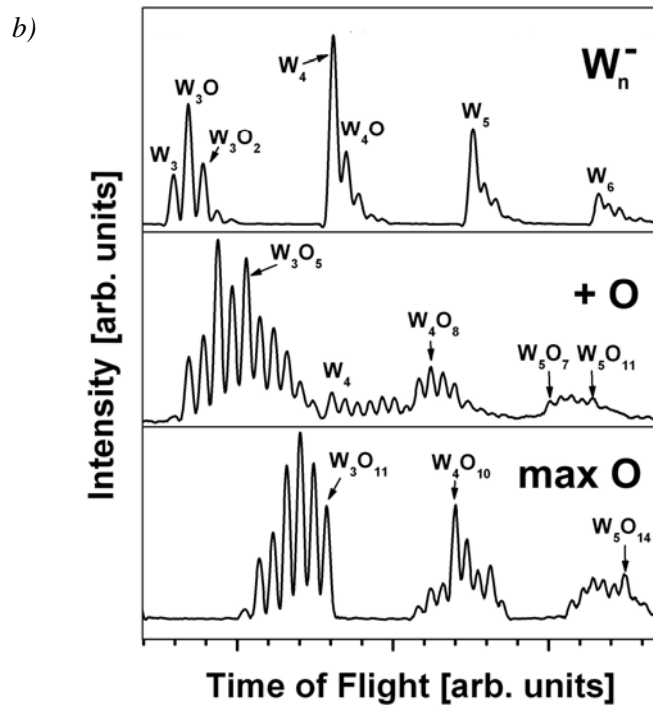
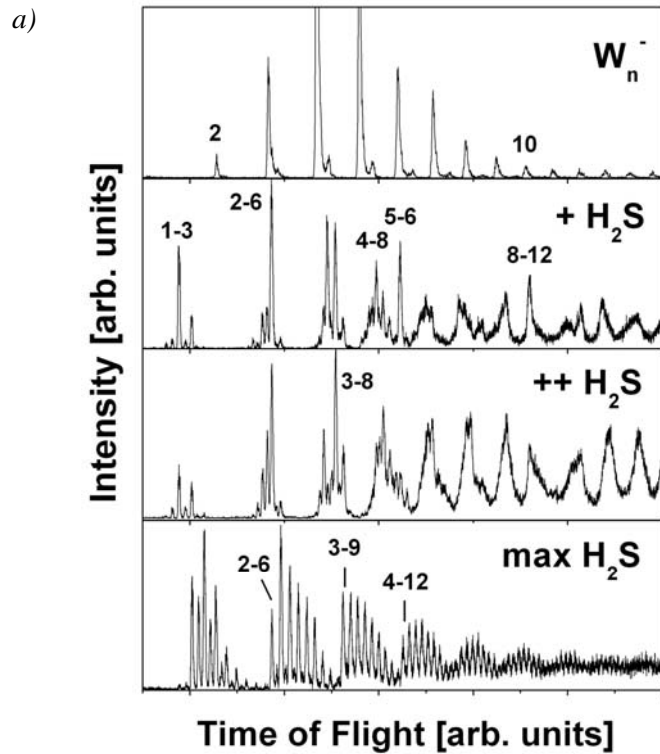
## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse sind aus der Verbindung eigener Messungen mit DFT-Rechnungen von G. Seifert et al. entstanden: Die Massen- und Photoelektronenspektren im Vergleich mit den berechneten elektronischen Strukturen geben Aufschluss über die geometrische Struktur der Cluster. Dabei ist zu erwähnen, dass die DFT-Rechnungen ausschließlich für  $\text{Mo}_n\text{S}_m$ -Cluster durchgeführt wurden, während die experimentellen Daten, vor allem bei den größeren Clustern, vorwiegend an  $\text{W}_n\text{S}_m$ -Clustern gemessen wurden, um durch den großen Massenunterschied zwischen W und S eindeutig zu interpretierende Massenspektren zu erhalten. Bei  $\text{Mo}_n\text{S}_m$ -Clustern tritt das Problem der Ambivalenz der Massen dreier Schwefelatome und eines Molybdänatoms auf. Da die geometrische Struktur und die chemischen Eigenschaften von Clustern häufig durch die Valenzelektronen-Konfiguration bestimmt werden [21] und Mo und W diesbezüglich isoelektronisch sind<sup>10</sup>, wird angenommen, dass die Ergebnisse der beiden Materialien vergleichbar sind. Dies bestätigen Experimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit und begleitende Rechnungen zu kleinen  $\text{Mo}_n\text{S}_m$ -Clustern [27, 28] (siehe auch Abschnitt 4.1).

In Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen konnten unterschiedliche Klassen von Clustern erzeugt und untersucht werden. Besonders sensibel reagiert das System dabei auf Änderungen der Schwefelkonzentration, die als Regelparameter bei der gezielten Synthese bestimmter Cluster im Vordergrund steht. Abbildung 4.1 a) zeigt Wolframsulfid-Massenspektren, die bei unterschiedlichem  $\text{H}_2\text{S}$ -Angebot aufgenommen wurden. Hier sieht man im oberen Spektrum zunächst reine Wolframcluster. Unter geringer  $\text{H}_2\text{S}$ -Zugabe verlagern sich die Maxima im zweiten Spektrum durch den aufgenommenen Schwefel zu schwereren Massen. Hier werden  $\text{W}_1\text{S}_3^-$ ,  $\text{W}_2\text{S}_6^-$  sowie  $\text{W}_5\text{S}_6^-$  als herausragende Linien sichtbar. Unter weiter erhöhter  $\text{H}_2\text{S}$ -Zugabe verschwinden diese magischen Linien im vierten Spektrum und eine neue bei  $\text{W}_3\text{S}_8^-$  erscheint.

---

<sup>10</sup> Molybdän ist ein 4d-Übergangsmetall, Wolfram ein 5d-Übergangsmetall. Sie stehen untereinander in der 6. Gruppe des Periodensystems.



**Abbildung 4.1:** a) Veränderung der Massenspektren von  $W_n S_m^-$ -Clustern mit der  $H_2S$ -Konzentration in der PACIS-Clusterquelle. Oberer Graph: Reine  $W$ -Cluster, nach unten zunehmende  $H_2S$ -Konzentration. b) Massenspektren von  $W_n O_m^-$ -Clustern aus der Doktorarbeit von D. Stolčić [95]. Oberer Graph: Reine  $W$ -Cluster, nach unten zunehmende  $O$ -Konzentration.

In Abbildung 4.1 a) sind im unteren Spektrum bei maximaler  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration Serien von  $\text{W}_n\text{S}_m^-$ -Clustern zu erkennen, die mit einer 1:3-Stöchiometrie beginnen und sich zu wesentlich höheren Schwefelanteilen fortsetzen.

Dies steht im Gegensatz zu  $\text{W}_n\text{O}_m^-$ -Spektren aus der Doktorarbeit von D. Stolčić [95], die in Abbildung 4.1 b) dargestellt sind: Es ist zu erkennen, dass selbst bei maximalem Sauerstoffangebot eine deutliche Sättigung bei vier O-Atomen pro Metallatom eintritt. Dabei ist erstaunlich, dass die entsprechenden Festkörper-Stöchiometrien ein entgegengesetztes Verhalten aufweisen. Hier ist der bevorzugte Sauerstoffgehalt des Oxids ( $\text{WO}_3$ ) höher als der Schwefelgehalt des Sulfids ( $\text{WS}_2$ ). Die Aufnahme von bis zu sechs S-Atomen pro Metallatom im  $\text{W}_n\text{S}_m$ -Cluster legt die Vermutung nahe, dass die S-Atome als Zwei-Elektronen-Akzeptoren in Form ganzer Schwefelgruppen an das Metallatom binden können und nicht, wie Sauerstoff, Endplätze bevorzugen. Dieser Aspekt wird bei der detaillierten Diskussion der Clusterstrukturen in den folgenden Abschnitten aufgegriffen.

Die Massenspektren in Abbildung 4.1 demonstrieren, wie sensibel die Erzeugung magischer Cluster von den Wachstumsbedingungen abhängt. Die Ergebnisse zu den verschiedenen untersuchten Strukturklassen werden im Folgenden genauer diskutiert. Zunächst soll auf kleine  $\text{M}_n\text{S}_m$ -Cluster mit einem bis zu vier Metallatomen eingegangen werden (4.1). Hier stellt sich die Frage nach grundlegenden Wachstumsmustern und magischen Zahlen. Es folgen die Diskussion der in der Gasphase erzeugten Chevrel-Clustereinheiten, die eindimensionalen Ketten ausbilden (4.2). Abschnitt (4.3) befasst sich mit der Frage, ob  $\text{MoS}_2$ -Cluster im Größenbereich unter 1000 Atomen Fullerene bilden und Ergebnisse zweidimensionaler Plättchenstrukturen werden vorgestellt. Zuletzt werden die Messungen an deponierten  $\text{M}_n\text{S}_m$ -Clustern auf einer Silberoberfläche erläutert (4.4).

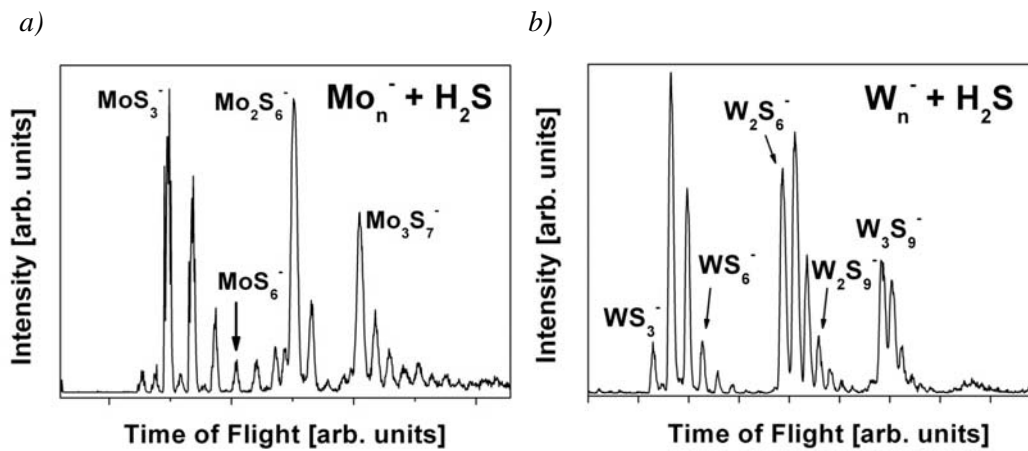
## 4.1 Kleine $\text{M}_n\text{S}_m$ -Cluster (M = Mo, W)

Um ein Verständnis der elementaren Wachstumsprozesse von  $\text{MS}_2$ -Clustern zu erlangen, wurden zunächst kleine Einheiten untersucht: Beginnend mit der Schwefeladsorption am einzelnen Metallatom bis zur Größe von  $n = 4$  werden die Ergebnisse aus Massen- und Photoelektronenspektren in Kombination mit DFT-Rechnungen von G. Seifert et al. im Folgenden vorgestellt und diskutiert [27, 28].

### 4.1.1 $\text{MS}_m$

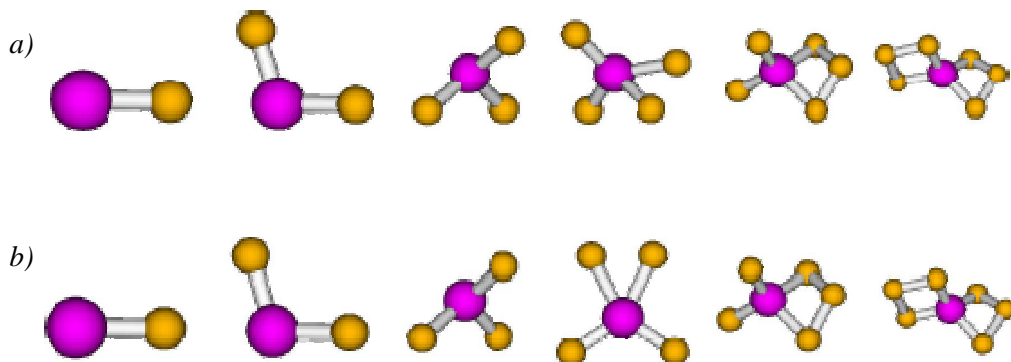
Die kleinstmöglichen Cluster der untersuchten Materialien bilden die Gruppe der  $\text{MS}_m$ -Cluster, die in den Anionen-Massenspektren in Abbildung 4.2 nachgewiesen wurden. Die intensivsten Peaks dieser Gruppe entsprechen den Massen von  $\text{MoS}_3$  bis

MoS<sub>6</sub>, während im Fall von Molybdän- und Wolframoxid-Clustern [25, 98, 99] bei vier O-Atomen pro Metallatom eine Sättigung eintritt (Abbildung 4.1 b).



**Abbildung 4.2:** a) Massenspektren kleiner  $Mo_nS_m^-$ -Cluster und (b) kleiner  $W_nS_m^-$ -Cluster, die in der PACIS-Clusterquelle durch Verdampfen von Mo beziehungsweise W unter Zugabe von  $H_2S$ -Adsorbatgas erzeugt wurden.

Die theoretisch konstruierten und optimierten Strukturen der  $MS_m$ -Cluster sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Mo-S-Bindungslänge wächst mit steigender Schwefelanzahl von 2,07 Å für  $m = 1$  auf 2,18 Å für  $m = 3$ . Die Geometrie dieser Cluster ändert sich minimal zwischen Anion und neutralem Cluster. Eine Ausnahme bildet  $MS_4$ , das über zwei unterschiedliche Bindungslängen, 2,12 und 2,48 Å, verfügt. Seine Geometrie unterliegt einer ladungsabhängigen Änderung. Für  $m = 5, 6$  treten Schwefelatome an Brückenplätzen zwischen zwei anderen, molybdänkoordinierten Schwefelatomen auf und bilden  $S_3^{2-}$ -Anionen.



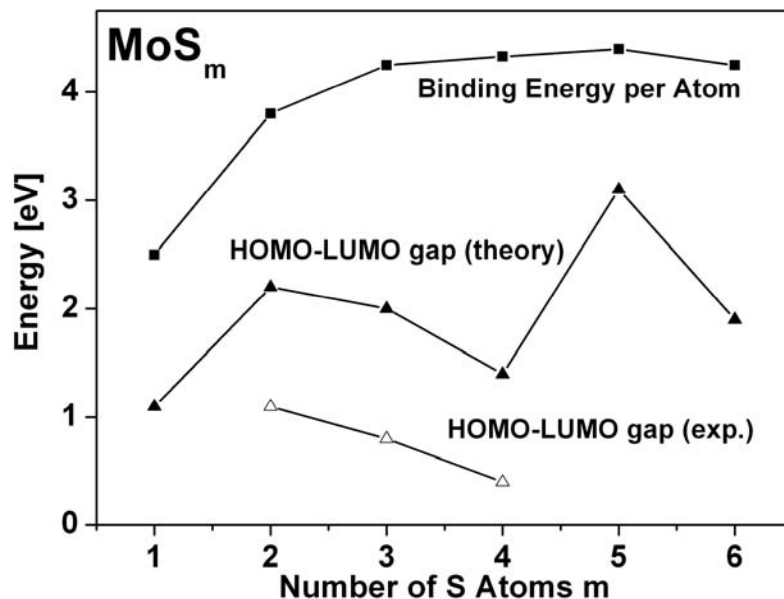
**Abbildung 4.3:** a) Mittels Dichtefunktional-Rechnungen optimierte Geometrien neutraler  $MoS_m$ -Cluster ( $m = 1-6$ ). b) Entsprechende Anionengeometrien [2, 28].

Dieses Ergebnis bestätigt die experimentelle Vermutung, dass im Fall der Sulfidcluster keine Sättigung eintritt, da komplette Schwefelgruppen an das Metallatom binden. Folglich wird hier eine Vierfachkoordinierung des Molybdäns bevorzugt – im Gegensatz zum Festkörper, der sechsfach koordiniert ist. Bei  $\text{MoS}_5$  beträgt die Bindungslänge zu den einzelnen S-Atomen 2,12 Å und zur Trisulfidgruppe 2,37 Å, während der symmetrische  $\text{MoS}_6$ -Cluster identische Bindungslängen von 2,37 Å aufweist. Die Optimierung ergibt stabile Strukturen mit bis zu drei adsorbierten Trisulfidgruppen, die Cluster mit  $m = 7, 9$  sind allerdings wesentlich weniger stabil als solche mit 1 bis 6 Schwefelatomen, während für  $m = 8$  gar kein stabiles Minimum auf der Hyperpotenzialfläche festgestellt werden konnte. Die experimentellen Untersuchungen mittels Photoelektronen-Spektroskopie konzentrieren sich daher auf den Bereich der intensiv auftretenden Cluster mit  $m = 1-6$ .

Die berechnete Vertical Detachment Energy (VDE) der Elektronen ist niedrig für die Schwefelanzahlen  $m = 1, 2$ , steigt stark für  $m = 3$  und sinkt dann wieder leicht für  $m > 3$ ; die adiabatische Elektronenaffinität verhält sich ähnlich (siehe Tabelle 4.1). Im Gegensatz dazu nimmt das HOMO-LUMO-Gap von  $m = 2$  nach  $m = 4$  ab und steigt für  $\text{MoS}_5$  sprunghaft auf den maximalen Wert von 3,1 eV (siehe Abbildung 4.4). Außerdem erreicht bei diesem Cluster die berechnete Bindungsenergie pro Atom ein Maximum.  $\text{MoS}_5$  ist somit der stabilste Cluster innerhalb der hier untersuchten  $\text{MoS}_m$ -Gruppe. Die experimentell bestimmten Werte der HOMO-LUMO-Gaps in Abbildung 4.4 ergeben sich aus den Photoelektronenspektren in Abbildung 4.5. Sie sind etwa 1 eV geringer als die berechneten, allerdings weisen sie, in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie, den gleichen Trend auf. Der Energieunterschied ist in der theoretischen Methode begründet: Während die VDE mittels separater Minimierung der Gesamtenergie von Anion und neutralem Cluster berechnet wurde, ist das HOMO-LUMO-Gap aus den DFT-Einteilchenorbitalen bestimmt worden. Diese stellen eine Konstruktion zur Bestimmung der Grundzustands-Elektronendichte dar und bilden die angeregten Zustände des Clustersystems nicht exakt ab, wie in Abschnitt 3.3 diskutiert ist. Somit weisen die Gaps zwar den richtigen Trend auf, unterliegen aber bezüglich der absoluten Werte einer Abweichung.

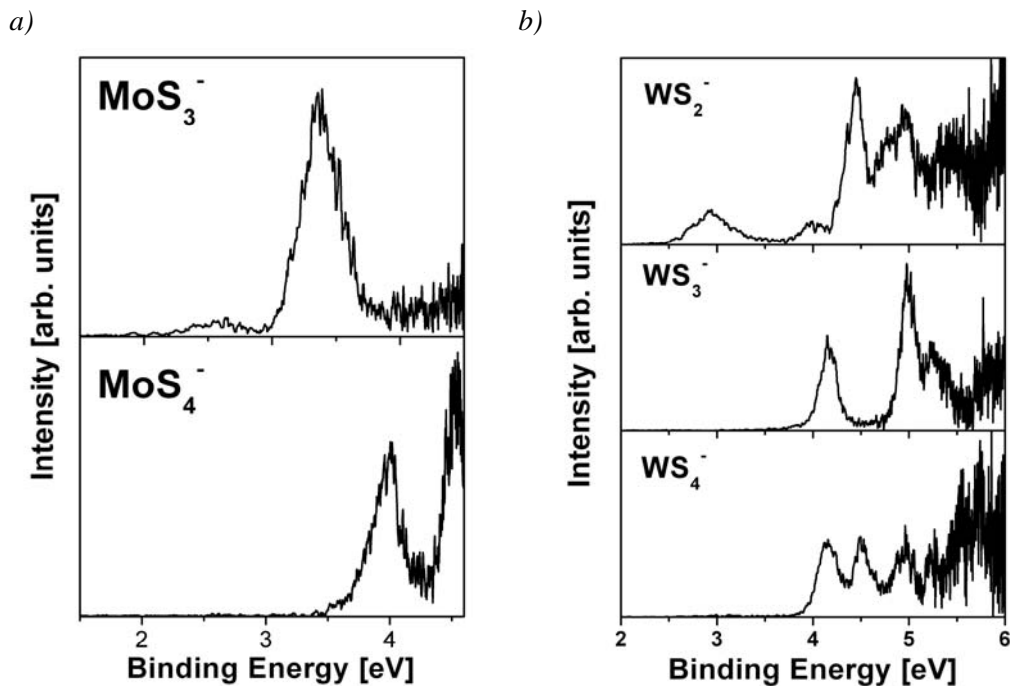
**Tabelle 4.1:** *Berechnete Bindungslängen, Vertical Detachment Energies (VDE) und adiabatische Elektronenaffinitäten (AEA) für  $\text{MoS}_m$  [2, 28].*

Cluster	Mo-S-Bindungslänge [Å]	VDE [eV]	AEA [eV]
$\text{MoS}$	2,07	1,28	0,40
$\text{MoS}_2$	-	1,64	0,67
$\text{MoS}_3$	2,18	3,89	3,46
$\text{MoS}_4$	2,12 / 2,48	3,77	1,87
$\text{MoS}_5$	2,12 / 2,37	3,66	3,01
$\text{MoS}_6$	2,37	3,15	2,9



**Abbildung 4.4:** Berechnete Bindungsenergien und HOMO-LUMO-Gaps der MoS<sub>m</sub>-Cluster (oberer und mittlerer Graph) in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Vergleich zu den experimentellen Daten (unterer Graph) [28].

Es liegen experimentelle Photoelektronenspektren für MoS<sub>m</sub> (m = 3, 4) und WS<sub>m</sub> (m = 2, 3, 4) vor; sie sind in Abbildung 4.5 gezeigt. MoS<sub>1</sub>, MoS<sub>2</sub> und WS<sub>1</sub> lieferten keine ausreichende Ionenintensität zur Aufnahme von PE-Spektren. Das kann, in Übereinstimmung mit der Theorie, auf niedrige Elektronenaffinitäten hindeuten, da eine solche die Bildung von Anionen hemmt [119]. Der Sprung der berechneten VDE zwischen MoS<sub>2</sub> und MoS<sub>3</sub> ist mit einer deutlichen Intensitätszunahme im entsprechenden WS<sub>m</sub>-Massenspektrum verknüpft. Die gemessene VDE von WS<sub>2</sub> liegt mit 2,8 eV deutlich über dem berechneten Wert von 1,64 eV. In guter Übereinstimmung mit der Theorie steigen die Bindungsenergien auf etwa 4 eV für WS<sub>3</sub> und WS<sub>4</sub> an.



**Abbildung 4.5:** a) Photoelektronenspektren von  $MoS_m^-$  ( $m = 3, 4$ ), aufgenommen mit 4,66 eV Photonenenergie. b)  $WS_m^-$ -Spektren ( $m = 2-4$ ), aufgenommen mit 6,4 eV Photonenenergie.

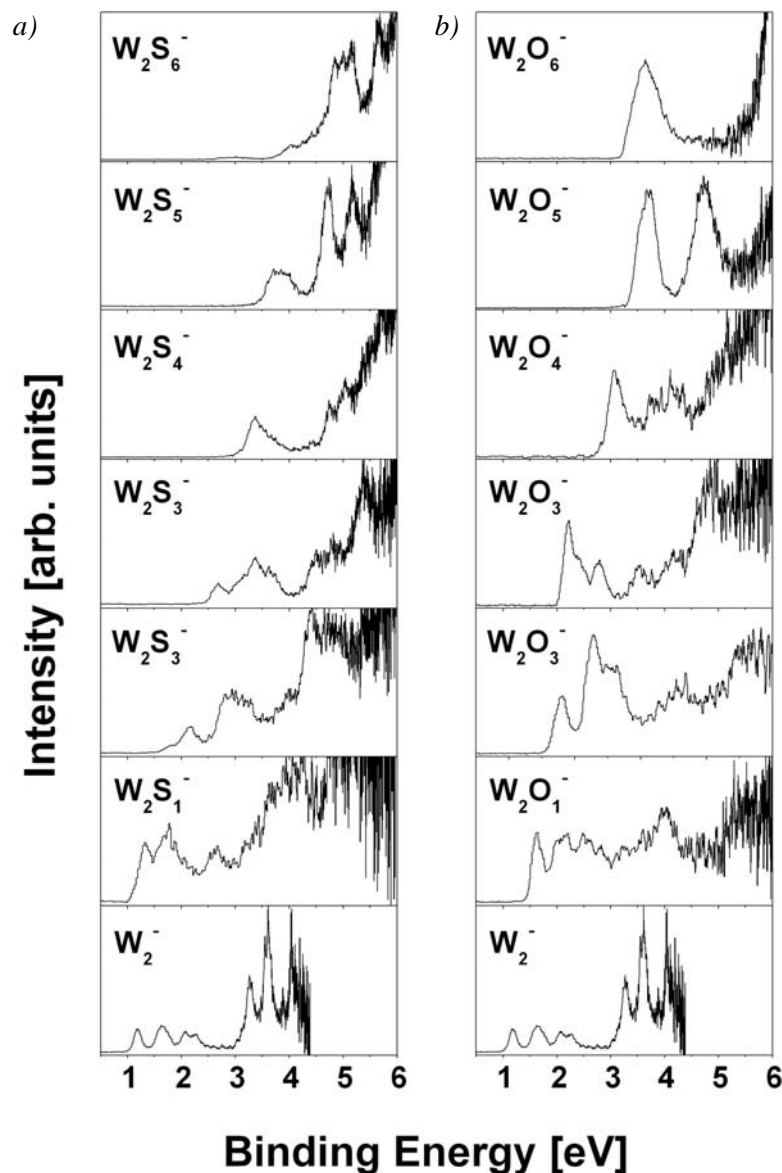
Die besondere Stellung des  $MS_5$ -Clusters hinsichtlich Bindungsenergie und elektronischer Lücke lässt sich dadurch erklären, dass Molybdän in dieser Konfiguration seine höchste Oxidationszahl von +6 erreicht: Es bildet Bindungen zu zwei Schwefelatomen und einer Trisulfidgruppe, die jeweils zwei Elektronen akzeptieren. Für  $m = 4, 6$  ist die Oxidationsstufe lediglich +4, wie im Festkörper. Bei geringerem Schwefelgehalt ist das Metallatom unterkoordiniert.

Das berechnete Stabilitätsmaximum für  $m = 5$  spiegelt sich nicht direkt in den Massenspektren in Abbildung 4.2 wider. Dort sind die intensivsten Linien  $MoS_3^-$  und  $WS_4^-$  zuzuordnen. Allerdings kann aus dieser Beobachtung nicht geschlossen werden, dass Theorie und Experiment nicht vereinbar wären, da die relativen Intensitäten stark von der gegebenen Schwefelkonzentration in der Quelle abhängen.

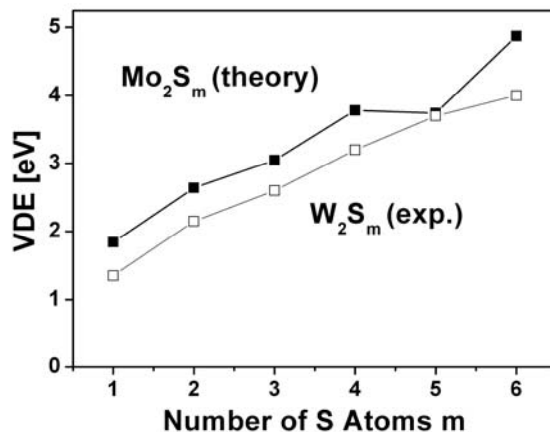
#### 4.1.2 $M_2S_m$

Die nächst größere Gruppe bilden die  $M_2S_m$ -Cluster. Eine Serie von Photoelektronenspektren von  $W_2S_m^-$  mit  $m = 0-6$  ist in Abbildung 4.6 a) dargestellt. Dabei fällt der Trend einer mit dem Schwefelgehalt stetig steigenden Elektronenaffinität auf, der, wie Abbildung 4.7 zeigt, sehr gut von den theoretischen Rechnungen für  $Mo_2S_m^-$  bestätigt wird. Dieser findet sich auch in den Photoelektronenspektren von  $W_2O_m^-$  aus der Doktorarbeit von D. Stolčić wieder [95], die eine große Ähnlichkeit der elektronischen

Strukturen der Wolframsulfid- und -oxid-Cluster demonstrieren (Abbildung 4.6 b). Die Spektren von  $W_2S_3^-$  und  $W_2O_3^-$  weisen eine leichte Differenz in den VDEs auf. Eine Erklärung dafür ist die Tendenz des Schwefels, Brückenbindungen zu bilden, im Gegensatz zum Sauerstoff, der Endplätze bevorzugt. So befinden sich im  $W_2S_3^-$  drei und im  $W_2O_3^-$  nur zwei Adsorbatatome auf Brückenplätzen [99]. Unterschiede treten auch in den Spektren der Cluster mit sechs Adsorbatatomen auf: Hier erreicht das Oxid die Festkörper-Stöchiometrie, während  $W_2S_6^-$  ein überstöchiometrisches System darstellt. In diesem Zusammenhang ist auffällig, dass sich die  $W_2S_4^-$ - und  $W_2O_6^-$ -Spektren sehr ähneln, die beide der jeweiligen Festkörper-Stöchiometrie entsprechen.



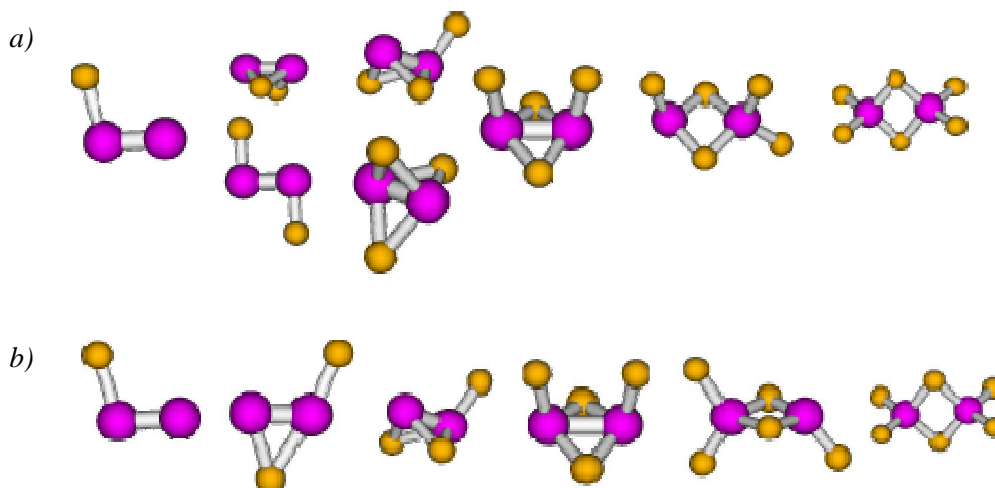
**Abbildung 4.6:** a) Photoelektronen-Spektren von  $W_2S_m^-$ -Clustern (mit 6,4 eV Photonenenergie aufgenommen). b) Spektren von  $W_2O_m^-$ -Clustern aus der Dissertation von D. Stolčić [95] (das Spektrum des reinen  $W_2^-$ -Clusters wurde mit 4,66 eV Photonenenergie aufgenommen).



**Abbildung 4.7:** Vergleich der berechneten Vertical Detachment Energies (VDE) für  $Mo_2S_m$  ( $m = 1-6$ ) mit den gemessenen VDEs der entsprechenden  $W_2S_m^-$ -Cluster [28].

Die Rechnungen zeigen in dieser Gruppe keine erkennbare Korrelation von HOMO-LUMO-Gap und Stabilität (Bindungsenergie pro Atom). Diese erreicht für  $Mo_2S_6$  ihr Maximum und indiziert, dass auch in diesem Fall eine Korrelation von Bindungsstärke und Oxidationsstufe vorliegt, da  $Mo_2S_6$  der Cluster mit der höchstmöglichen Oxidationszahl des Molybdäns von +6 ist.

Die optimierten Geometrien der neutralen  $Mo_2S_m$ -Cluster und der entsprechenden Anionen sind in Abbildung 4.8 gezeichnet. Für  $Mo_2S_2^-$  und  $Mo_2S_3^-$  liegen jeweils zwei Isomere vor, die sich in der Gesamtenergie lediglich um 0,11 beziehungsweise 0,06 eV unterscheiden. Dieser Energieunterschied ist zu gering für eine genaue Bestimmung der Grundzustandsgeometrie.



**Abbildung 4.8:** a) Optimierte Strukturen neutraler  $Mo_2S_m$ -Cluster ( $m = 1-6$ ). b) Entsprechende Anionengeometrien [2, 28].

Für die kleinen Cluster mit  $m = 1-3$  ist die Mo-Mo-Bindungslänge von 2,1 Å unabhängig von  $m$ , bei höherem Schwefelgehalt ( $m > 3$ ) wächst sie schnell bis auf 3,0 Å in  $\text{Mo}_2\text{S}_6$  (Tabelle 4.2).

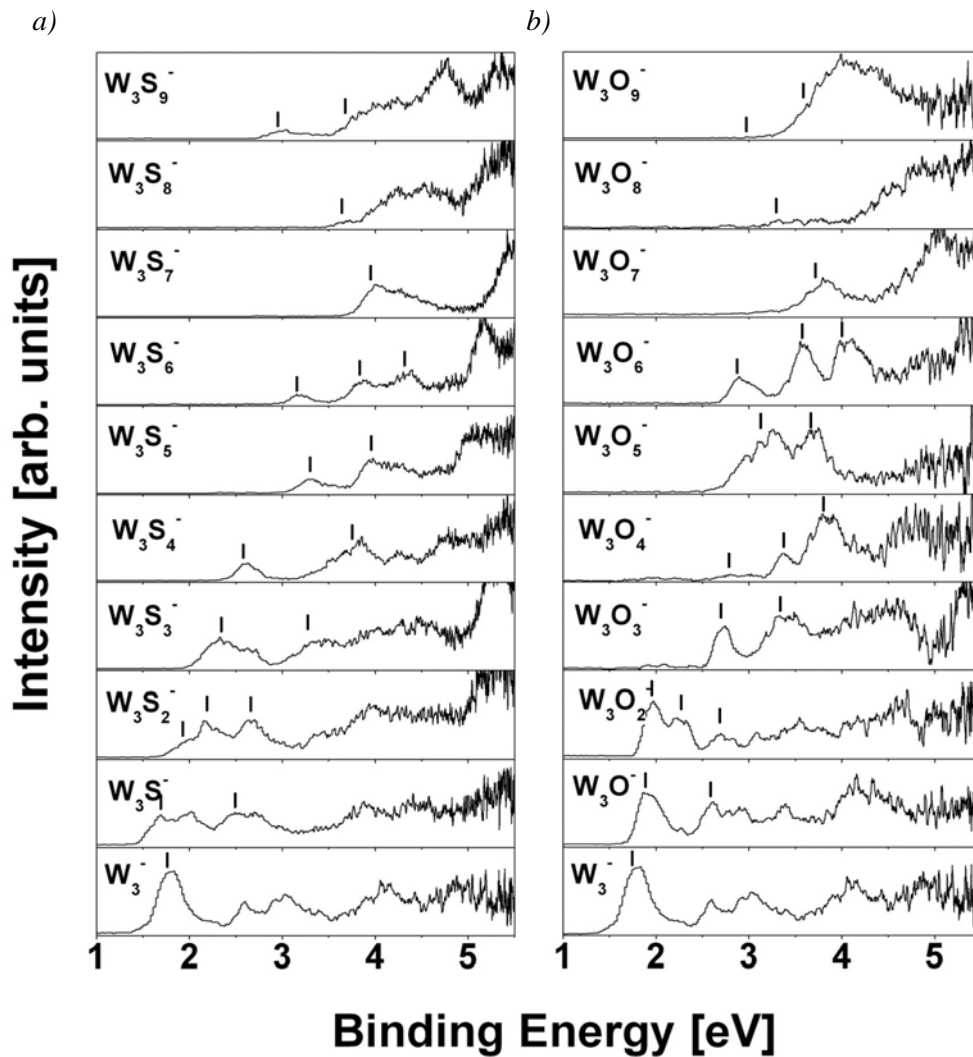
**Tabelle 4.2:** Berechnete Bindungslängen, Vertical Detachment Energies (VDE) und adiabatische Elektronenaffinitäten (AEA) für  $\text{Mo}_2\text{S}_m$  [2, 28].

Cluster	Mo-S-Bindungslänge [Å]	VDE [eV]	ADA [eV]
$\text{Mo}_2\text{S}$	2,1	1,84	0,94
$\text{Mo}_2\text{S}_2$	2,1	2,64	1,7
$\text{Mo}_2\text{S}_3$	2,1	3,05	2,8
$\text{Mo}_2\text{S}_4$	2,7	3,78	3,14
$\text{Mo}_2\text{S}_5$	2,8	3,74	3,51
$\text{Mo}_2\text{S}_6$	3,0	4,87	4,36

Analog zu den  $\text{MoS}_m$ -Clustern gibt es zwei Arten von Schwefelbindungen: Die Endposition am Metallatom, deren Bindungslänge unabhängig vom Schwefelgehalt ist, und den Brückenplatz zwischen zwei Metallatomen, dessen Länge mit steigender Schwefelzahl von 2,11 Å auf 2,35 Å wächst. Trisulfidgruppen konnten bis zu  $m = 6$  nicht gefunden werden.

#### 4.1.3 $\text{M}_3\text{S}_m$

Die Photoelektronen-Spektren der  $\text{W}_n\text{S}_m^-$ -Cluster mit drei Metallatomen sind in Abbildung 4.9 a) dargestellt; zum Vergleich sind in Abbildung 4.9 b) die entsprechenden Wolframoxid-Spektren von D. Stolčić gezeigt [95]. Mit Ausnahme von  $\text{W}_3\text{X}_4^-$  ( $X = \text{S}, \text{O}$ ) weisen die jeweiligen  $\text{W}_n\text{S}_m^-$ - und  $\text{W}_n\text{O}_m^-$ -Daten eine große Ähnlichkeit bezüglich der VDE und weiterer Maxima auf, die mit senkrechten Strichen markiert sind. Die VDE steigt für beide Materialien mit zunehmender Zahl von Adsorbatatomen von eins bis fünf stetig an. Im Fall von  $\text{W}_3\text{S}_4^-$  öffnet sich ein HOMO-LUMO-Gap von etwa 1 eV, das bei  $\text{W}_3\text{O}_4^-$  weniger ausgeprägt ist. Die Spektren für  $m = 5 - 9$  zeigen sowohl für das Sulfid als auch das Oxid ähnliche Charakteristika. Der  $\text{W}_3\text{S}_9^-$ -Cluster weist ein HOMO-LUMO-Gap von 0,8 eV auf. Leider lagen zum Zeitpunkt der Arbeit noch keine Strukturrechnungen zu  $\text{W}_3\text{S}_m$ -Clustern vor. Allerdings wird durch die Ähnlichkeit der Photoelektronen-Spektren erneut die Vergleichbarkeit der elektronischen Strukturen von Wolframsulfid- und Wolframoxidclustern bestätigt.



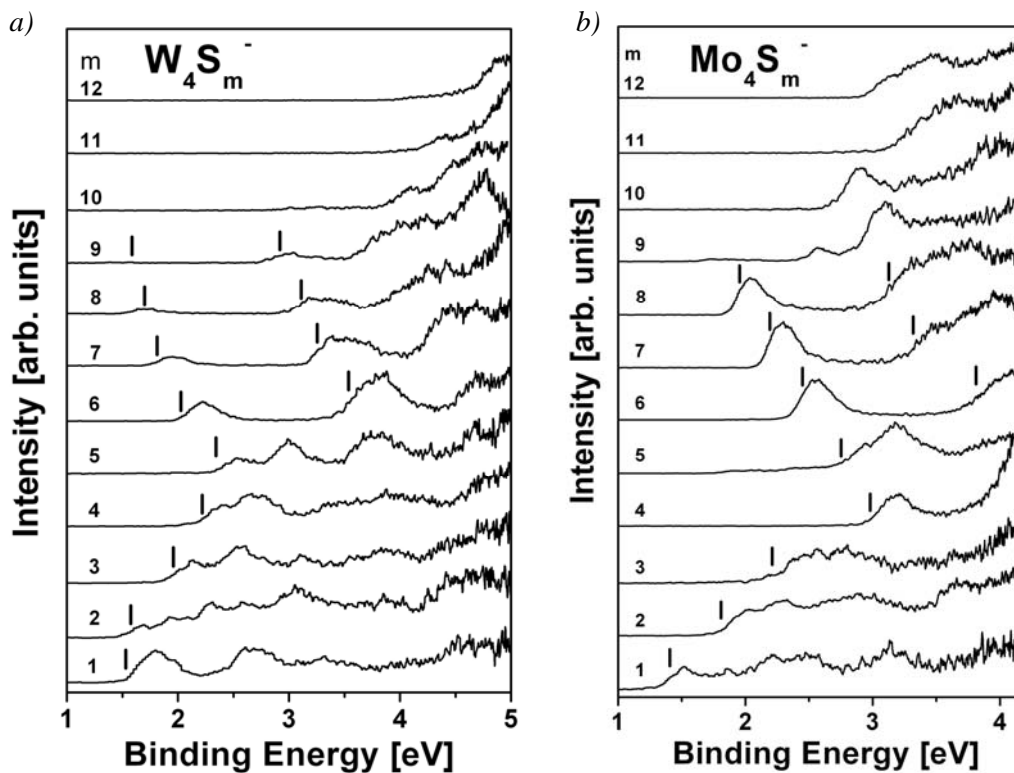
**Abbildung 4.9:** a) Photoelektronen-Spektren von  $W_3S_m^-$ -Clustern (mit 6,4 eV Photonenenergie aufgenommen). b) Spektren von  $W_3O_m^-$ -Clustern aus der Dissertation von D. Stolčić [95].

#### 4.1.4 $M_4S_m$

In der Klasse der kleinen  $M_nS_m$ -Cluster sind vor allem die  $M_4S_m$ -Cluster interessant, die in kompakter dreidimensionaler Struktur auftreten: Sie weisen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt besonders ausgeprägte magische Eigenschaften auf, die in Massen- und Photoelektronenspektren nachgewiesen werden konnten [27].

In den  $W_4S_m^-$ -Spektren, die in Abbildung 4.10 a) dargestellt sind, nimmt die Elektronenaffinität für  $m = 1-5$  mit steigendem  $m$  zu. Sie beträgt 1,5 eV für  $W_4S_1^-$  und 2,3 eV für  $W_4S_5^-$ . Ein elektronisches Gap ist nicht zu beobachten. Deutliche Unterschiede findet man im Spektrum von  $W_4S_6^-$ : Hier sinkt die Elektronenaffinität entgegen dem Trend wieder unter die des  $W_4S_5^-$  auf 1,9 eV. Gleichzeitig tritt ein

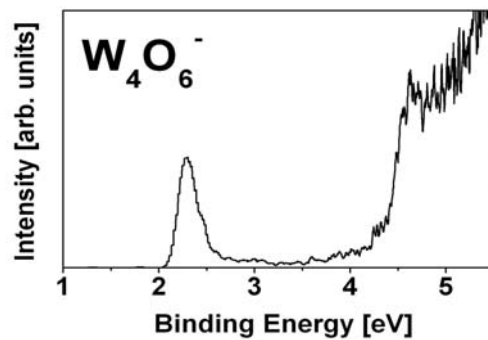
großes HOMO-LUMO-Gap von 1,7 eV auf, das auf eine geschlossene Elektronenschalenstruktur hinweist.



**Abbildung 4.10:** a) Photoelektronen-Spektren von  $W_4S_m^-$ -Clustern ( $m = 1-12$ ), aufgenommen mit 6,4 eV Photonenenergie. b)  $Mo_4S_m^-$ -Spektren ( $m = 1-12$ ), aufgenommen mit 4,66 eV Photonenenergie.

Eine große Ähnlichkeit dazu zeigen die Spektren für  $Mo_4S_m^-$  in Abbildung 4.10 b): Die Elektronenaffinität steigt zunächst wieder stetig mit wachsendem  $m$  von 1,4 eV für  $Mo_4S^-$  auf 3,0 eV für  $Mo_4S_4^-$ , während kein HOMO-LUMO-Gap zu erkennen ist. Für  $Mo_4S_6^-$  öffnet sich ein großes Gap von 1,7 eV, bei einer niedrigen Elektronenaffinität von 2,2 eV. Insgesamt zeigt sich bei den  $Mo_4S_m^-$ -Clustern ein Trend zu einer geringfügig höheren VDE als in den  $W_4S_m^-$ -Spektren.

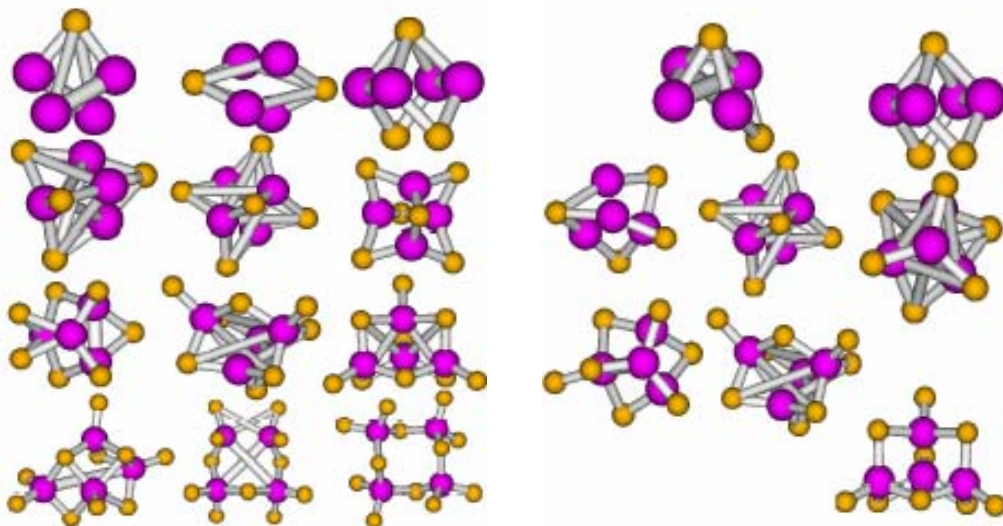
Eine auffallende Ähnlichkeit besteht zwischen den Photoelektronen-Spektren der Cluster  $W_4S_6^-$ ,  $Mo_4S_6^-$  sowie  $W_4O_6^-$ . Aus der Doktorarbeit von D. Stolčić [95] ist letzteres zum Vergleich in Abbildung 4.11 dargestellt und zeigt eine verwandte elektronische Struktur mit einem beträchtlichen HOMO-LUMO-Gap von 2,2 eV.



**Abbildung 4.11:** Photoelektronen-Spektrum des  $W_4O_6^-$ -Clusters (mit 6,4 eV Photonenenergie aufgenommen) aus der Doktorarbeit von D. Stolčić [95].

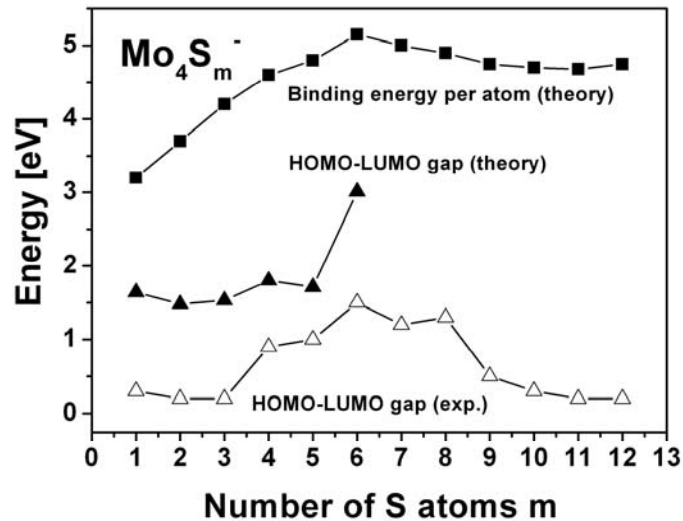
Die theoretische Konstruktion und Optimierung der  $Mo_4S_m^-$ -Geometrie mittels DFT ergibt eine Tetraederstruktur für  $Mo_4$ , die zunächst unter Zusatz von ein oder zwei S-Atomen als Grundgerüst bestehen bleibt (Abbildung 4.12). Bei  $Mo_4S_3^-$  tritt eine abrupte Strukturänderung zu einem Mo-Rechteck ein, während im  $Mo_4S_4^-$ -Cluster die Tetraederform wieder hergestellt ist. Mit steigender Schwefelzahl werden zunehmend Brückenplätze auf dem Metalltetraeder eingenommen, bis bei  $Mo_4S_6^-$  alle Kanten mit Schwefelbrücken besetzt sind und eine dreidimensional-kompakte und symmetrische Tetraederstruktur entsteht.

Die Struktur des  $Mo_4S_{12}^-$ -Clusters entspricht einem Fragment des  $MoO_3$ -Festkörpers. Hier wird deutlich, dass die Strukturunterschiede von  $MoS_2$ - und  $MoO_3$ -Festkörpern in den geringer koordinierten Clustersystemen überwunden werden können, wenn diese in die entsprechende Stöchiometrie gezwungen werden.



**Abbildung 4.12:** (a) Optimierte Geometrien neutraler  $Mo_4S_m^-$ -Cluster ( $m = 1-12$ ). (b) Strukturen der entsprechenden Anionen, falls ein Geometrieunterschied zum Neutralen vorliegt [2, 28].

$\text{Mo}_4\text{S}_6$  erreicht die maximale berechnete Bindungsenergie pro Atom von 5 eV in der Serie der  $\text{Mo}_4\text{S}_m$ -Cluster, es handelt sich somit um eine besonders stabile Struktur (Abbildung 4.13).



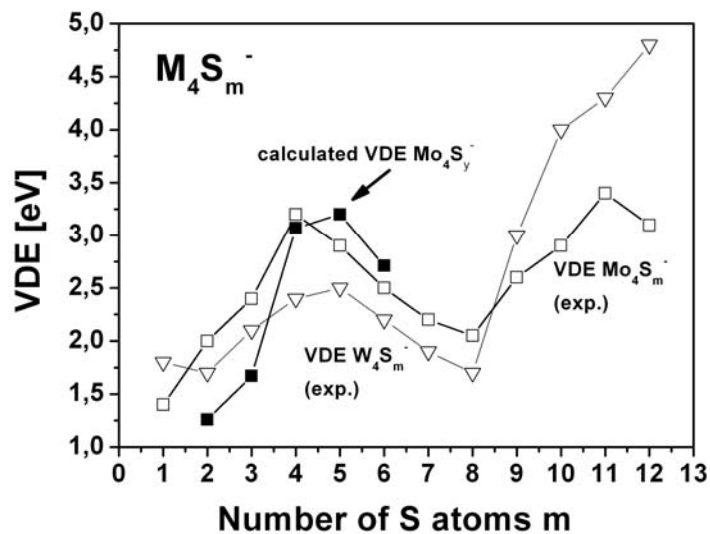
**Abbildung 4.13:** Berechnete Bindungsenergie pro Atom für  $\text{Mo}_4\text{S}_m$  sowie gemessene HOMO-LUMO-Gaps für  $\text{Mo}_4\text{S}_m^-$  ( $m = 1-12$ ) [28].

Im Vergleich zu den Ergebnissen der vorangegangenen Arbeiten an  $\text{W}_n\text{O}_m$ -Clustern von D. Stolčić et al. fällt auf, dass  $\text{W}_4\text{O}_6^-$  trotz gleicher Valenzelektronenstruktur und ähnlichen Photoelektronenspektrums über eine andere Geometrie mit geringerer Symmetrie als  $\text{Mo}_4\text{S}_6$  verfügt (Abbildung 14) [25]. Hier befinden sich drei Sauerstoffatome an einfach koordinierten Endplätzen. Somit wird abermals die Tendenz des Schwefels bestätigt, bevorzugt Brückenpositionen einzunehmen, während Sauerstoff Doppelbindungen zu den Metallatomen bildet.



**Abbildung 4.14:** Berechnete Struktur des  $\text{W}_4\text{O}_6$ -Clusters [25].

Die theoretisch berechneten Elektronenaffinitäten der  $\text{Mo}_4\text{S}_m$ -Cluster befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Messungen. Dies gilt auch für  $\text{W}_4\text{S}_m$ , wie in Abbildung 4.15 erkennbar ist, so dass die These der Vergleichbarkeit von  $\text{Mo}_n\text{S}_m$ - und  $\text{W}_n\text{S}_m$ -Clustern bestätigt wird. Die experimentell bestimmten HOMO-LUMO-Gaps liegen, wie schon im Fall von  $\text{MoS}_m^-$ , etwa 1 eV unter den berechneten Werten, folgen aber dem gleichen Trend (Abbildung 4.13). Dies ist eine Konsequenz daraus, dass die Gaps mit den Energiezuständen der DFT-Einteilchenorbitale berechnet wurden, wie im Fall von  $\text{MS}_m$  erläutert (vergleiche Abschnitt 4.1.1).



**Abbildung 4.15:** Berechnete Vertical Detachment Energies (VDE) für  $\text{Mo}_4\text{S}_m$  sowie gemessene VDEs für  $\text{Mo}_4\text{S}_m^-$  und  $\text{W}_4\text{S}_m^-$  ( $m = 1-12$ ) [28].

Die magischen Zahlen von Metallclustern können häufig durch einfache Elektronenzählregeln nachvollzogen werden. Im Fall des  $\text{M}_4\text{S}_6$ -Clusters liefert ein rein ionisches Bild eine einfache „Karikatur“: Betrachtet man die sechs S-Atome als Zwei-Elektronen-Akzeptor, verbleiben von den insgesamt 24 Valenzelektronen der vier M-Atome 12 im Metall-Kern des Clusters. Damit stehen für jede Kante des  $\text{M}_4$ -Tetraeders zwei Bindungselektronen zur Verfügung.

Detaillierte Rechnungen ergeben eine formale Ladung von +1 für M und  $-2/3$  für S. Das entspricht einem Übergang von vier der 24 Metall-Valenzelektronen zum Schwefel. Folglich ergibt sich eine Valenzelektronenzahl von 20 für den Metallkern, die einem Schalenabschluss im Jellium-Modell gleichkommt.

Bei der doppelten Masse des  $\text{W}_4\text{S}_6$ -Clusters erscheint eine scharfe, herausragende Linie im Massenspektrum (Abbildung 4.16): Der  $\text{W}_8\text{S}_{12}$ -Cluster wird durch zwei aufeinander liegende  $\text{W}_4\text{S}_6$ -Tetraeder gebildet, wie Abbildung 4.17 a) zeigt.

Er ist durch seine ausgeprägte Symmetrie geometrisch magisch, weist aber im Photoelektronen-Spektrum in Abbildung 4.17 b) kein HOMO-LUMO-Gap sondern metallischen Charakter auf.

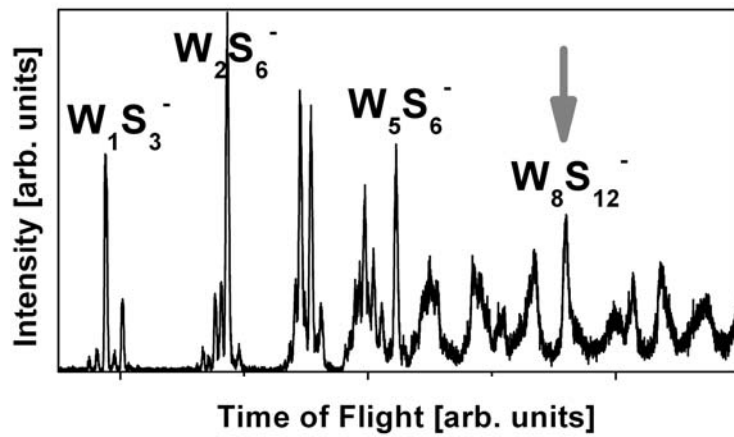


Abbildung 4.16: Massenspektrum mit  $W_8S_{12}^-$  als scharfe Linie.

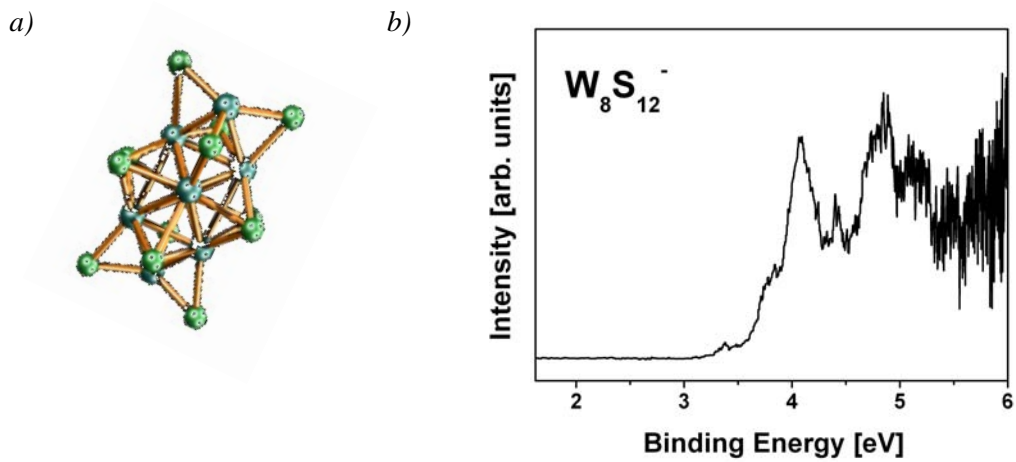
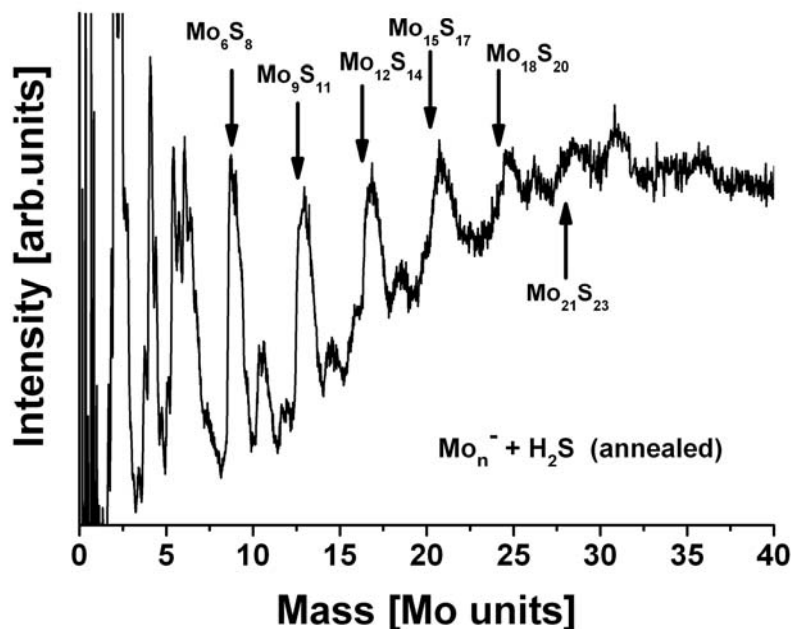


Abbildung 4.17: a) Berechnete Struktur des  $Mo_8S_{12}$ -Clusters [2]. b) Photoelektronen-Spektrum von  $W_8S_{12}^-$ .

Zusammenfassend tritt in der Gruppe der kleinen  $M_nS_m$ -Strukturen der  $M_4S_6$ -Cluster besonders hervor: Sein beträchtliches HOMO-LUMO-Gap indiziert einen elektronischen Schalenabschluss, der auf eine hohe geometrische und chemische Stabilität hindeutet. Dies wird durch die berechnete, hochsymmetrische Geometrie mit großer Bindungsenergie pro Atom unterstützt. Er ist somit ein viel versprechender Kandidat für die Deposition auf Oberflächen und zur Erzeugung von Clustermaterialien. Der  $M_4S_{12}$ -Cluster liegt in der Festkörpergeometrie des Oxids vor. So wird gezeigt, dass im Fall von Clustern gezielt der Strukturunterschied zwischen den Oxiden und Sulfiden überwunden werden kann, wenn künstlich die entsprechende Stöchiometrie eingestellt wird.

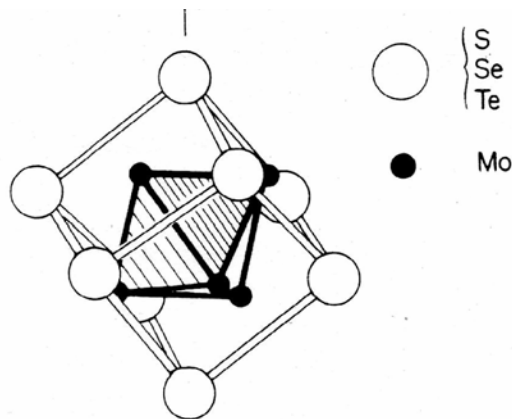
## 4.2 Chevrelcluster

Bei geringerem  $H_2S$ -Angebot in der Quelle konnten Cluster erzeugt werden, deren Schwefelgehalt deutlich unterhalb der 1:2-Stöchiometrie des  $MS_2$ -Festkörpers liegt: Im Massenspektrum in Abbildung 4.18 konnte eine Progression herausragender Peaks der Summenformel  $Mo_{3n}S_{3n+2}$  mit  $n = 2$  bis 7 identifiziert werden. Diese metallreiche Klasse basiert auf dem  $Mo_6S_8$ -Baustein der Chevrelphasen.



**Abbildung 4.18:** Massenspektrum mit einer Serie von Linien der Stöchiometrie  $Mo_{3n}S_{3n+2}$ .

Wie Abbildung 4.19 zeigt, wird  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  durch einen Oktaeder aus Metallatomen gebildet, die untereinander vierfach koordiniert sind. Die Schwefelatome befinden sich auf dreifach koordinierten Brückenplätzen, so dass eine symmetrische Struktur entsteht (vergleiche Abschnitt 2.2). In Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen folgen die Cluster einem Wachstumsmuster von eindimensionalen Ketten, das durch Anlagerung von  $\text{Mo}_3\text{S}_3$ -Einheiten entlang einer der drei Rotationsachsen des zentralen Oktaeders bestimmt wird. Dabei werden beide Endgruppen mit je einem weiteren Schwefelatom abgesättigt und könnten als „halber  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Oktaeder“ beschrieben werden.

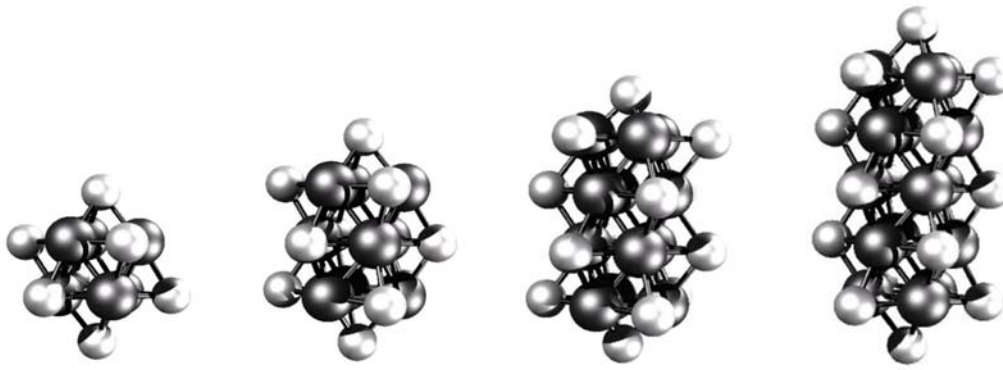


**Abbildung 4.19:**  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Oktaeder, der Grundbaustein der Chevrelphasen [31].

Rechnungen für die  $\text{Mo}_{3n}\text{S}_{3n+2}$ -Cluster mit  $n = 2-8$  wurden mit einer unendlich langen Kette verglichen, die aus regelmäßigen  $\text{Mo}_3$ -Dreiecken mit Schwefelbrücken konstruiert und optimiert wurde. Die Mo-Mo-Bindungslängen aus Tight-Binding-Rechnungen wachsen leicht von 2,68 Å im  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Cluster bis auf 2,73 Å in der unendlichen Kette. Die Energieminimierung ohne Tight-Binding-Näherung ergibt eine Jahn-Teller-Verzerrung<sup>11</sup> des neutralen  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Clusters, mit Bindungslängen zwischen 2,65 und 2,69 Å. Sie verringert sich bei negativer Ladung, da dann alle Orbitale besetzt sind, die eine Verzerrung verursachen. Dies zeigt am Modellsystem des einzelnen Clusters, wie die geometrischen Eigenschaften und die damit zusammenhängende elektronische Struktur durch den Ladungszustand bestimmt werden. In Festkörperuntersuchungen ist dieser durch die Art und Konzentration der Gegenionen einstellbar.

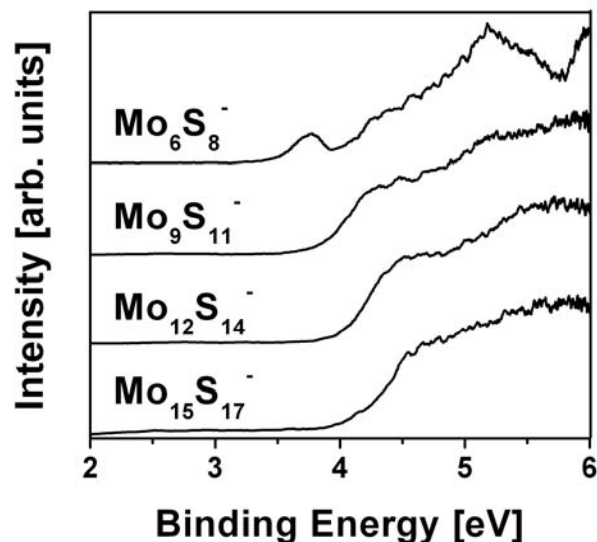
Die relativen Stabilitäten der Cluster zeigen in der Rechnung eine leichte Gerade-Ungerade-Alternierung für  $n = 1-8$  zu Gunsten der ungeraden Werte von  $n$ , die sich allerdings nicht im Massenspektrum widerspiegelt. Die berechneten Strukturen für  $n = 2-5$  sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

<sup>11</sup> Jahn-Teller-Verzerrung: Ligandenbedingte Deformation eines oktaedrischen Komplexes entlang einer Raumachse, in diesem Fall des Mo-Oktaeders durch die Schwefelatome. Die Verzerrung wird bevorzugt, da besetzte Molekülorbitale energetisch gesenkt und unbesetzte angehoben werden.



**Abbildung 4.20:** Berechnete Geometrien der  $Mo_{3n}S_{3n+2}^-$ -Cluster ( $n = 2-5$ ) [2].

Die Photoelektronen-Spektren zeigen metallisches Verhalten für  $n = 3-5$ , lediglich der kleinstmögliche Cluster der Serie,  $Mo_6S_8^-$ , weist ein kleines elektronisches Gap von 0,4 eV auf (Abbildung 4.21). Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 0,48 eV. Mit wachsender Clustergröße liefert die Theorie unbedeutend kleine Werte für Gaps, die nicht mehr experimentell nachzuweisen sind (vergleiche Tabelle 4.3). Dies wird durch die Photoelektronen-Spektren bestätigt. Für eine stärkere negative Ladung stabilisiert sich nicht nur die Geometrie durch den Rückgang der zuvor erwähnten Jahn-Teller-Verzerrung, sondern auch die elektronische Struktur, so dass laut Berechnungen größere Gaps bis 1,4 eV für mehrfach negativ geladene Cluster auftreten. Tight-Binding-Rechnungen ergeben VDEs um 4 eV, die gut mit den Messungen übereinstimmen.

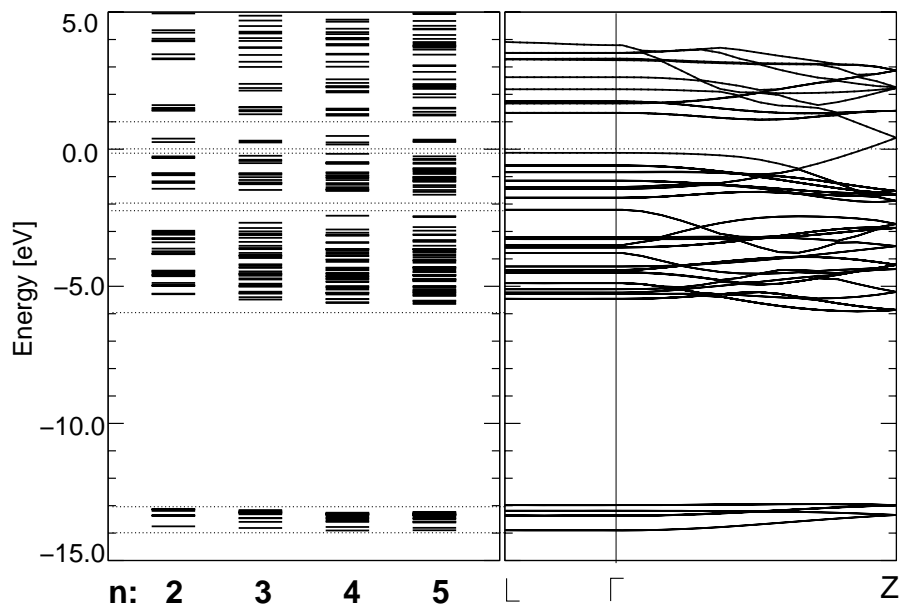


**Abbildung 4.21:** Photoelektronen-Spektren der Cluster  $Mo_{3n}S_{3n+2}^-$  ( $n = 2-5$ ).

**Tabelle 4.3:** Berechnete HOMO-LUMO-Gaps und VDEs der Chevrelcluster-Serie  $Mo_{3n}S_{3n+2}$  [2].

Cluster	HOMO-LUMO-Gap (neutral) [eV]	VDE (Tight Binding)
$Mo_6S_8$	0,48	4,0
$Mo_9S_{11}$	0,05	3,9
$Mo_{12}S_{14}$	0,04	4,1
$Mo_{15}S_{17}$	0,05	3,8

In Abbildung 4.22 ist die berechnete elektronische Struktur (Tight-Binding-Näherung) für  $Mo_6S_8$  bis  $Mo_{15}S_{17}$  zu sehen. Man erkennt eine hohe Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie für  $Mo_9S_{11}$  und größere Cluster, die sich in der metallischen Valenzbandkante der experimentellen Photoelektronenspektren widerspiegelt. Die Zustände im Energiebereich von -13 bis -14 eV haben ihren Ursprung in S(2s)-Orbitalen, zwischen -2,5 und -6 eV finden sich die Mo(4d)-S(2p)-Orbitale (Mo-S-Bindung) und im Bereich von der Fermienergie (hier null) bis zu -2 eV sind die übrigen Mo(4d)-Niveaus angesiedelt (Mo-Mo-Bindung). HOMO und LUMO befinden sich somit im Mo-Kern der Cluster.



**Abbildung 4.22:** Berechnete elektronische Zustände der Cluster  $Mo_{3n}S_{3n+2}$  ( $n = 2-5$ ) (links) und die Bandstruktur einer unendlich langen  $Mo_{3n}S_{3n}$ -Kette (rechts), normiert auf die Fermienergie [2].

Auf der rechten Seite der Abbildung ist die berechnete Bandstruktur der unendlichen Kette in  $k_z$ -Richtung über die Brillouinonen-Symmetriepunkte<sup>12</sup> L,  $\Gamma$  und Z gezeichnet. Sie weist eine Pseudo-Bandlücke in der Nähe der Fermienergie auf. Zwei metallische Bänder, welche zwischen  $\Gamma$  und Z die Lücke kreuzen, ermöglichen elektrischen Ladungstransport. Eine Betrachtung der Mo- und S-Subbänder ergibt, dass sich die partiell besetzten Bänder hauptsächlich im Mo-Kern der Kette befinden. Die von den S-Atomen herrührenden Bänder sind aufgrund von Ladungstransfer energetisch nach unten verschoben, was die Bildung nichtleitender Sulfidionen indiziert. Diesen Ergebnissen folgend kann die Kette als „Nanokabel“ mit leitfähigem Kern und isolierender Hülle beschrieben werden.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit erstmals Chevrelcluster-Einheiten in der Gasphase und ohne Liganden erzeugt.  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  bis  $\text{Mo}_{18}\text{S}_{20}$  bilden eine Serie herausragender Maxima im Massenspektrum und indizieren somit eine hohe Stabilität. Sie folgen einem Wachstumsmuster zu eindimensionalen Ketten und ihr Photoelektronen-Spektrum weist metallischen Charakter auf.

### 4.3 Fullerene oder Nanoplättchen?

In Bezug auf die Ausgangsfrage nach möglichen Fullerenen aus  $\text{MoS}_2$ -Schichten kann zunächst gesagt werden, dass unter den experimentell zugänglichen Bedingungen keine Hinweise auf das Wachstum von Fullerenstrukturen gefunden werden konnten. Abbildung 4.23 zeigt Massenspektren, die bei unterschiedlichen Quelleneinstellungen aufgenommen wurden. Es wäre zu erwarten, dass Fullerene als herausragende magische Linien auftreten, stattdessen sind diffuse Maxima auf einem strukturlosen Untergrund zu beobachten. Auch Molekuldynamik-Simulationen deuten darauf hin, dass nicht mit stabilen, stöchiometrischen  $\text{MoS}_2$ -Fullerenen im Größenbereich unter tausend Atomen zu rechnen ist (Abbildung 4.24).

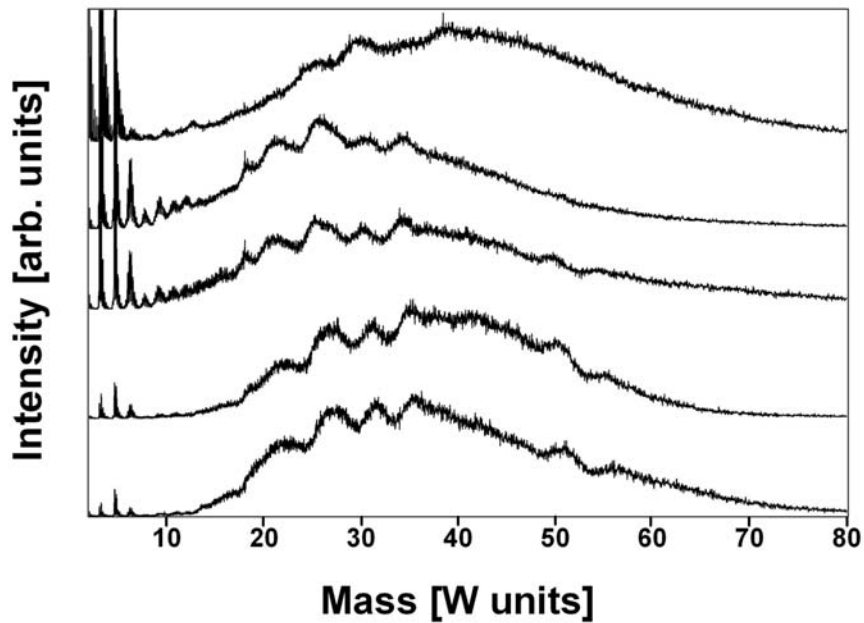
An Stelle dessen gibt es starke Anzeichen für die Bevorzugung eines zweidimensionalen Wachstums zu Plättchenstrukturen, die von G. Seifert et al. postuliert wurden (vergleiche Abschnitt 2.3). Eine Ursache dafür ist der große Energieaufwand zum Biegen der dreilagigen S-M-S-Schicht [60] im Vergleich zu einer Graphitschicht, die nur aus einer atomaren Monolage besteht. Ein weiterer Grund ist die Absättigung der reaktiven Metallatome an den Schichtkanten mit zusätzlichem Schwefel, der somit die zweidimensionale Struktur stabilisiert. Daher konzentriert sich die folgende Diskussion auf die Ergebnisse der Plättchenstrukturen.

<sup>12</sup> Brillouinonen-Symmetriepunkte (vgl. C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (7th Ed.), Wiley, New York (1996) S. 217):

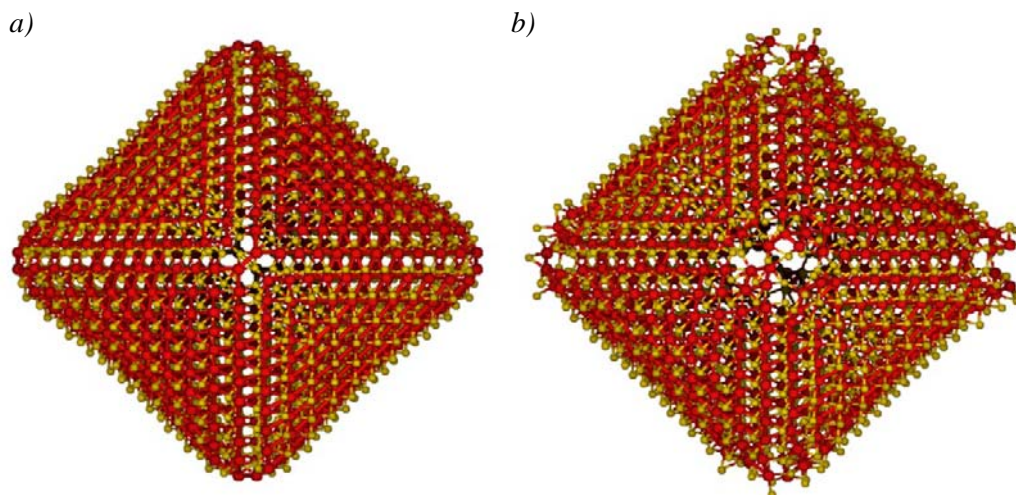
L:  $k_x = \pm \pi/a$ ,  $k_y = \pm \pi/a$ ,  $k_z = \pm \pi/a$

$\Gamma$ :  $k_x = 0$ ,  $k_y = 0$ ,  $k_z = 0$

Z:  $k_x = 0$ ,  $k_y = 0$ ,  $k_z = \pm 2\pi/a$

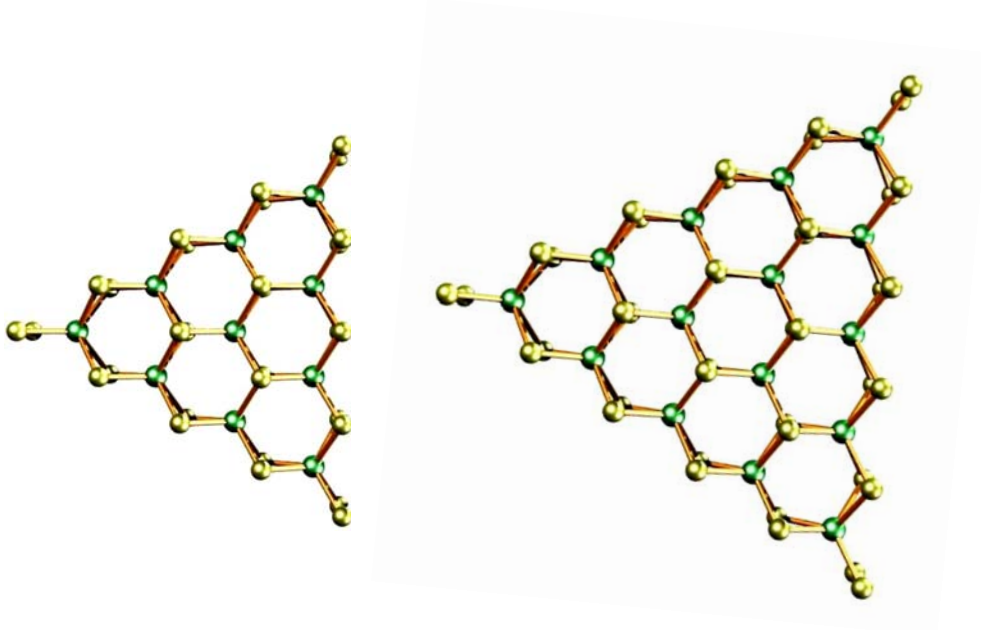


**Abbildung 4.23:** Massenspektren großer  $W_nS_m$ -Cluster unter verschiedenen Wachstumsbedingungen. Neben diffusen Maxima auf einem breiten Untergrund-Massenverteilung treten keine Anzeichen magischer Fullerenlinien auf.



**Abbildung 4.24:** a) Optimierte Struktur des  $Mo_{576}S_{1140}$ -Fullerens (Tight-Binding). b) Ergebnis einer Molekulardynamik-Simulation bei 300 K: Die Struktur beginnt an den Ecken auseinanderzubrechen [2].

Die postulierten Nanoplättchen sind in der Fläche aus einer MoS<sub>2</sub>-Schicht aufgebaut und an den Rändern durch zusätzliche Schwefelatome abgesättigt (Abbildung 4.25).



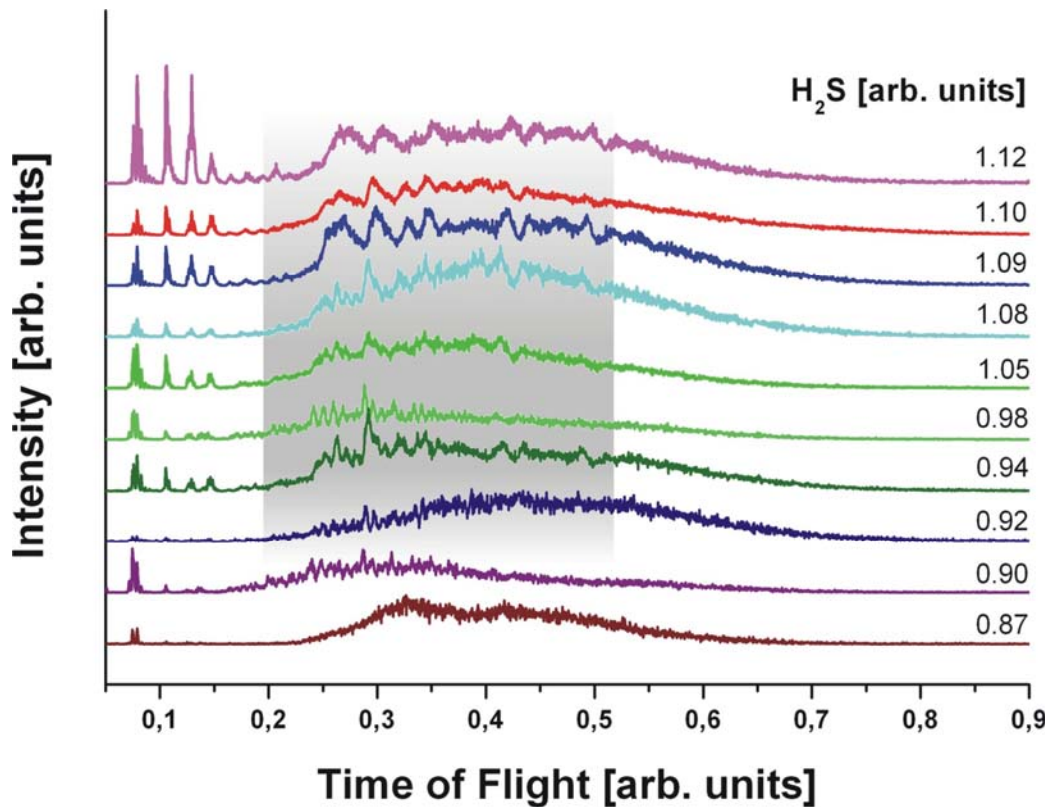
**Abbildung 4.25:** Berechnete Strukturen der W<sub>10</sub>S<sub>30</sub>- und W<sub>15</sub>S<sub>42</sub>-Plättchen [2].

Die Summenformeln der Plättchenstrukturen folgen aus einer Dreiecksseite mit k Mo-Atomen und sind in Tabelle 4.4 angegeben.

**Tabelle 4.4:** Summenformeln der MS<sub>2</sub>-Nanoplättchen und deren berechnete Bindungsenergien pro Atom [2].

Plättchen	k	Bindungsenergie [eV]
W <sub>3</sub> S <sub>12</sub>	1	
W <sub>6</sub> S <sub>20</sub>	2	
W <sub>10</sub> S <sub>30</sub>	3	
W <sub>15</sub> S <sub>42</sub>	4	4,3
W <sub>21</sub> S <sub>56</sub>	5	4,4
W <sub>28</sub> S <sub>72</sub>	6	4,2
W <sub>36</sub> S <sub>90</sub>	7	4,2
W <sub>45</sub> S <sub>110</sub>	8	4,2

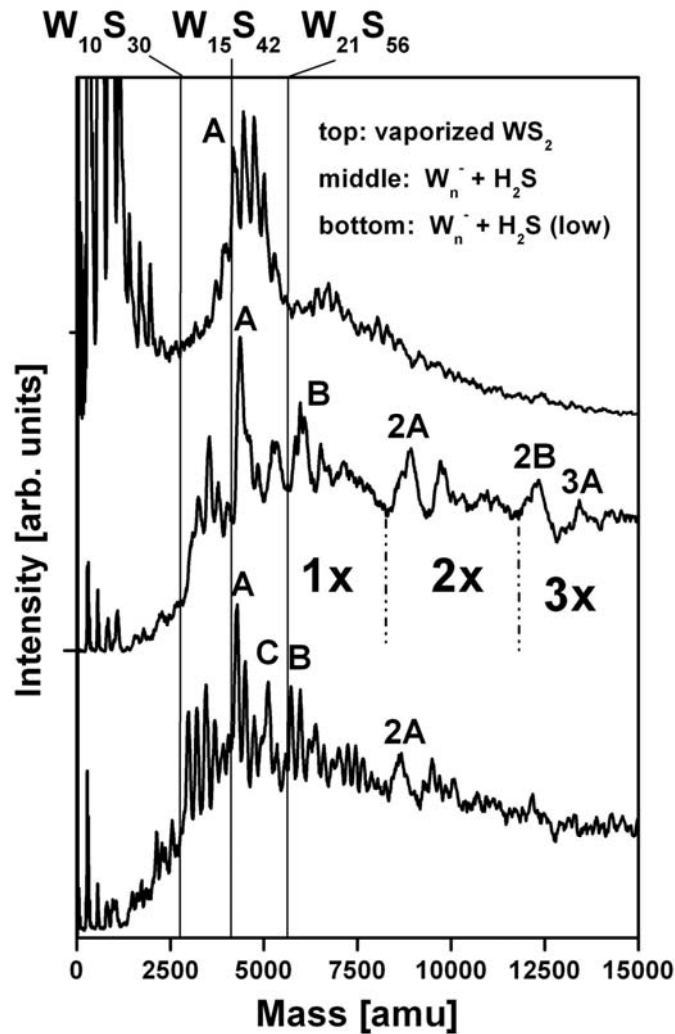
Zunächst wurden Massenspektren bei verschiedenen Wachstumsbedingungen in der Quelle aufgenommen. Dabei wurden alle in Tabelle 3.1 (Abschnitt 3.3.1) angegebenen Parameter variiert und die Länge des Aggregationsrohres auf 40 cm optimiert. Besonders sensibel reagiert das System auf die Änderung der Schwefelkonzentration. Eine Serie von Massenspektren in Abbildung 4.26 zeigt diese Abhängigkeit:



**Abbildung 4.26:** Flugzeit-Massenspektren von  $W_nS_m^-$ -Clustern im Größenbereich der Nanoplättchen oder kleiner Fullerene in Abhängigkeit vom  $H_2S$ -Angebot.

Im oberen Spektrum, das mit der höchsten Schwefelkonzentration aufgenommen wurde, sieht man mehrere breite Maxima. Diese bilden bei verringertem  $H_2S$ -Angebot schärfere Linien, welche zu geringeren Massen verschoben sind (grau hinterlegter Bereich). Bei weiter reduzierter Schwefelzufuhr verschwinden die herausragenden Linien zugunsten eines breiten, strukturlosen Untergrunds. Die Maxima in der grau hinterlegten Fläche fallen in den Größenbereich der Plättchen (bis etwa 40 Wolfram-Masseneinheiten). Die Verbreiterung der Linien bei höherer Schwefelkonzentration erklärt sich durch Anlagerung zusätzlichen Schwefels, während die Strukturen bei zu geringem  $H_2S$ -Angebot gar nicht gebildet werden. Die herausragenden Linien, die in einen engen Parameterbereich fallen, wurden im Folgenden gezielt untersucht [120]:

Die Massenspektren in Abbildung 4.27 zeigen Clusteranionen, die auf zwei unterschiedliche Weisen erzeugt wurden: Durch direktes Verdampfen gepressten  $WS_2$ -Pulvers (oberer Graph) und Verdampfen einer Wolfram-Elektrode unter Angebot von  $H_2S$  (untere Graphen). Die senkrechten Linien entsprechen den theoretischen Positionen der Massen der Plättchen  $W_{10}S_{30}$ ,  $W_{15}S_{42}$  und  $W_{21}S_{56}$ .



**Abbildung 4.27:** Massenspektren von  $W_nS_m^-$ -Clustern, die durch Verdampfen von  $WS_2$ -Pulver (oberer Graph) und durch Verdampfen einer W-Elektrode im Lichtbogen unter Zugabe von  $H_2S$  generiert worden sind (mittlerer und unterer Graph). Die senkrechten Linien indizieren die Massen der reinen Plättchen mit den oben angegebenen Anzahlen von Wolfram- und Schwefelatomen. Die Peaks A und B entsprechen den Plättchen  $W_{15}S_{42}^-$  und  $W_{21}S_{56}^-$ , die, bedingt durch die Adsorption zusätzlichen Schwefels, zum Teil zu schwereren Massen verschoben sind. Die Bezeichnungen 2A, 2B und 3A markieren Peaks der doppelten beziehungsweise dreifachen Masse von A und B, die mehrlagige Sandwichstrukturen der entsprechenden Plättchen indizieren [120].

Im oberen Graph ist ein dominantes Maximum zu sehen, das aus vier einzelnen Linien besteht (A). Ihr Abstand entspricht der Masse von  $WS_3$ . Die erste Linie kann dem  $W_{15}S_{42}$ -Plättchen mit zwei überschüssigen S-Atomen zugeordnet werden. Die unteren Graphen sind bei verschiedenen Schwefelkonzentrationen aufgenommen worden. Man erkennt ebenfalls ein herausragendes Maximum (A), dessen Position sich mit der Schwefelkonzentration verändert: Bei sehr geringem Schwefelgehalt nähert es sich der Position A im oberen  $WS_2$ -Pulver-Massenspektrum an. In diesem Fall entspricht der Abstand der einzelnen Linien der Masse von  $WS_2$ , was auf verschiedene Wachstumsmodi in beiden Methoden zurückzuführen ist.

Die Zahl der Schwefelatome an den Plättchen kann erhöht werden, ohne dass ein entscheidender Verlust an Stabilität eintritt; dieses Verhalten wurde auch im Fall kleinerer  $M_nS_m$ -Cluster gefunden, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben ist. Es kann vermutlich zur Bildung von polysulfidartigen  $S_3$ -Brücken an den Clustern kommen, so dass eine große Zahl Schwefelatome adsorbiert und sich die Linien folglich mit zunehmender Schwefelkonzentration von den Massen der reinen Plättchen entfernen [28].

Das nächst größere Plättchen ist  $W_{21}S_{56}$ , dessen Masse mit dem Maximum B in den Massenspektren übereinstimmt, die mittels Verdampfung von Mo unter geringer  $H_2S$ -Zugabe generiert wurden. Die Position des herausragenden Peaks ist bei höherer Schwefelkonzentration (mittlerer Graph) ebenfalls leicht zu schwereren Massen verschoben.

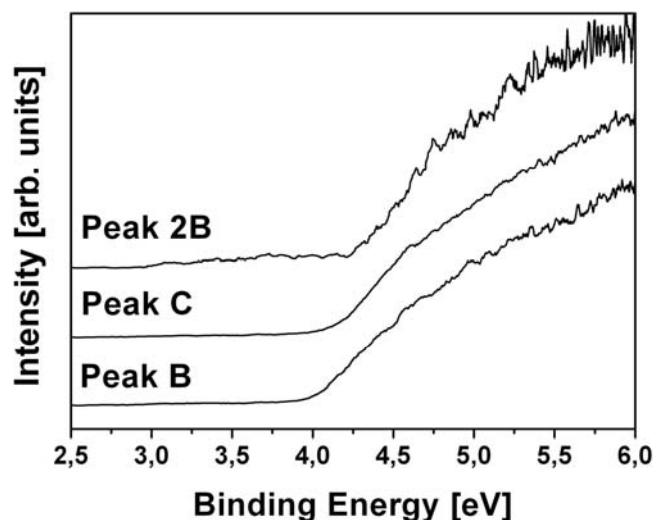
Wie in Abbildung 4.27 zu sehen ist, treten die beiden kleinsten vorhergesagten Plättchen  $W_3S_{12}$  und  $W_6S_{20}$  nicht im Massenspektrum auf; sie konnten auch bei variierten Wachstumsbedingungen nicht beobachtet werden. Ein qualitativer Unterschied zu den größeren Plättchen besteht darin, dass ihre Mo-Flächen ausschließlich aus Randatomen bestehen. Das legt die Vermutung nahe, dass für die Stabilität der Plättchen das Vorhandensein eines Gerüsts aus der stöchiometrischen  $MoS_2$ -Schichtstruktur in der Fläche entscheidend ist, in dem die Metallatome festkörperartig koordiniert sind. Ferner ergibt sich durch das Verhältnis vom Rand zur Fläche eine höhere mittlere Koordinationszahl pro Atom für die größeren Plättchen, welche ebenfalls die Stabilität erhöht.

Gleichzeitig kann man erkennen, dass sich die Progression der Plättchen im experimentell zugänglichen Bereich der Wachstumsparameter nicht unendlich fortsetzt. Während  $W_{15}S_{42}$  als häufigstes Plättchen auftritt, sind die Strukturen im Bereich größer als  $W_{21}S_{56}$  nicht mehr mit der Plättchenprogression erklärbar. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Ränder aufgrund des Schwefelangebots während des Clusterwachstums vorzeitig abgesättigt werden. Somit tritt eine stabile Konfiguration ein, bevor sich eine weitere Reihe Metallatome anlagern und größere Plättchenstrukturen bilden können.

Vor allem im mittleren Massenspektrum treten bei der jeweils doppelten Masse von  $W_{15}S_{42}$  und  $W_{21}S_{56}$  (Peaks A und B) zwei weitere Features auf (Peaks 2A und 2B). Hierbei ist anzunehmen, dass es sich um eine Sandwich-Doppellage des jeweiligen Plättchens handelt, analog zur Schichtstruktur des Festkörpers. Auch die verdreifachte Masse des  $W_{15}S_{42}$ -Plättchens lässt sich beobachten. Die mit  $1x$ ,  $2x$  und  $3x$

gekennzeichneten Bereiche markieren die Sequenzen der ein-, zwei- und dreilagigen Plättchen im Massenspektrum.

Da eine eindeutige Zuordnung der geometrischen Struktur allein anhand von Massenspektren nicht möglich ist, wurden zusätzlich Photoelektronenspektren der massenseparierten Cluster aufgenommen (Peaks B, 2B und C), die in Abbildung 4.28 dargestellt sind.



**Abbildung 4.28:** Photoelektronenspektren der Plättchenpeaks B, 2B und C.

Sie zeigen weder diskrete Linien noch eine ausgeprägte Größenabhängigkeit, sondern einen monotonen Anstieg bis zur größtmöglichen Bindungsenergie, die mit der Apparatur gemessen werden kann (6,4 eV). Der Grund dafür liegt darin, dass die Zustandsdichte in der Nähe des HOMOs durch ein metallisches d-Band dominiert wird, das theoretisch für die Plättchen mit  $k > 5$  vorausgesagt wurde. Ein ähnliches Spektrum mit einem breiten, strukturlosen Maximum wurde zuvor an  $\text{Ni}_n^-$ -Clustern gemessen, die ab  $n > 7$  ebenfalls durch ein delokalisiertes 3d-Orbital gekennzeichnet sind und in diesem Bereich keine starke Größenabhängigkeit mehr aufweisen [121]. Im Fall der  $\text{W}_n\text{S}_m$ -Plättchen lässt sich aufgrund der höheren Bindungsenergien nur die niederenergetische Flanke des Maximums beobachten. Sowohl im Experiment als auch in den Rechnungen ergibt sich aufgrund der delokalisierten Orbitale ein quasimetallisches Verhalten der Plättchen, im Gegensatz zum Festkörper, der als Halbleiter eine wesentlich größere indirekte Bandlücke von 1,3 eV aufweist. Eine unendliche  $\text{WS}_2$ -Sandwichlage hat im Vergleich eine nach der Tight-Binding-Methode berechnete indirekte Bandlücke von 2,5 eV [122]. Die Metallzustände der Plättchen sind durch die S-Atome am Rand verursacht: Da Schwefel ein Elektronenakzeptor ist, herrscht am Rand eine höhere Elektronendichte als in der Fläche mit höherem Schwefelgehalt. Allerdings sind die Metallzustände nach den

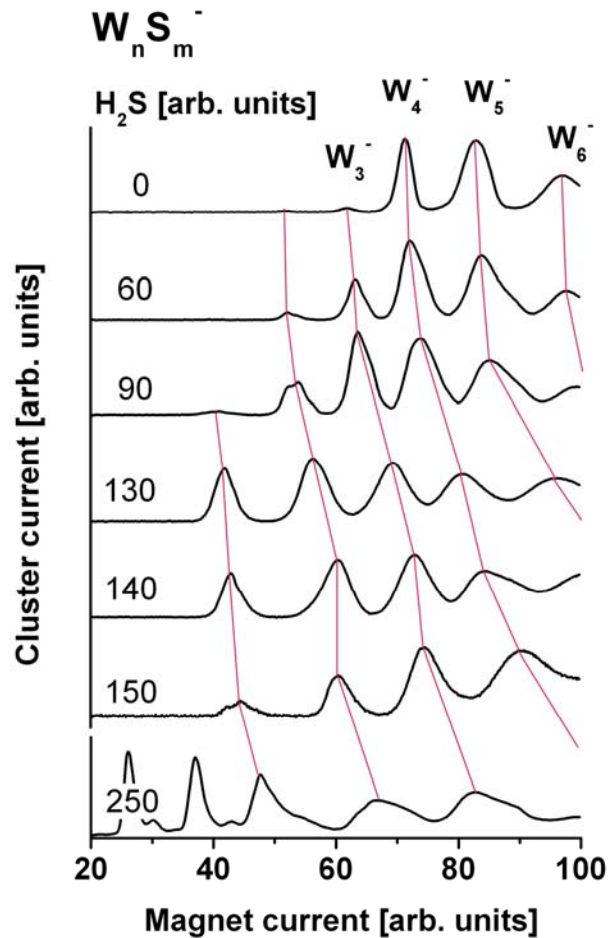
Rechnungen dort nicht lokalisiert, wie Bollinger et al. für Plättchen auf der Oberfläche argumentieren [55], sondern als metallische d-Bänder über die Fläche delokalisiert.

Zusammenfassend ist gezeigt worden, dass  $MS_2$ -Cluster im Größenbereich bis etwa hundert Atome eine zweidimensionale Plättchenform einer Fullerenstruktur vorziehen. Sie treten im Größenbereich von  $W_{10}S_{30}$  bis  $W_{21}S_{56}$  dominant im Massenspektrum auf. Die Plättchen bestehen aus einer Flächenstruktur mit halbleitenden Eigenschaften und durch den Rand bestimmte metallische Zustände, die über das Plättchen delokalisiert sind. Ihre hohe berechnete Stabilität indiziert ihre Eignung zur Deposition auf Oberflächen.

## 4.4 Deponierte $M_nS_m$ -Cluster

### 4.4.1 Massenspektren

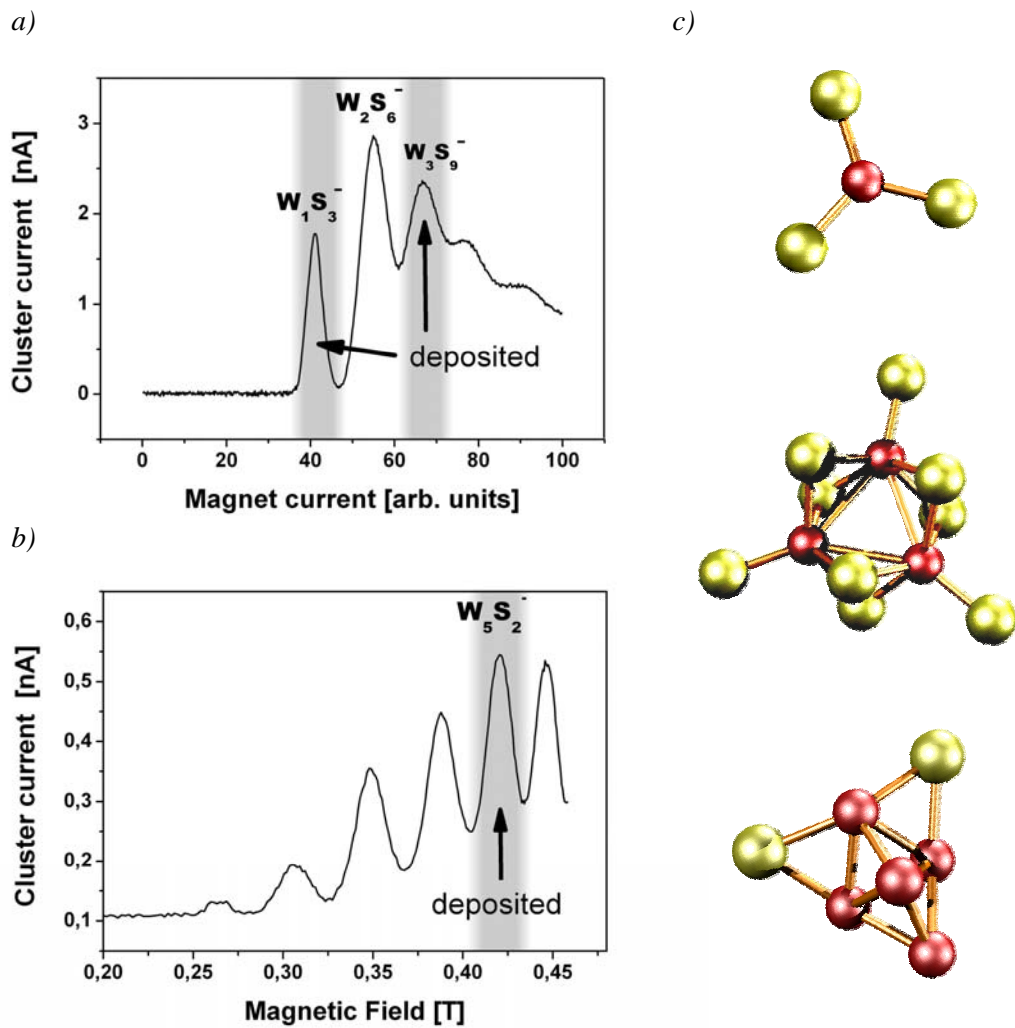
Für die Deposition auf Oberflächen wurden  $W_nS_m$ -Cluster mittels einer Magnetron-Sputterquelle erzeugt (vergleiche Abschnitt 3.2.1). Abbildung 4.29 zeigt eine Serie von Massenspektren, die bei unterschiedlicher  $H_2S$ -Konzentration in der Quelle aufgenommen wurden. Da zur Deposition in erster Linie große Clusterströme erforderlich sind, wird eine geringere Massenauflösung als in den Gasphasenexperimenten gewählt ( $m/\Delta m \approx 20$ ). Aus diesem Grunde sind die Linien wesentlich breiter als in den zuvor gezeigten Flugzeit-Massenspektren (siehe Abschnitt 4.1), so dass einzelne Schwefelmassen nicht aufgelöst werden. Dennoch ist eine eindeutige Zuordnung des Wolframgehalts und eine gute Abschätzung des Schwefelgehalts der Cluster durch den Vergleich mit reinen Wolframclustern möglich, die im oberen Spektrum in Abbildung 4.29 zu sehen sind. Generell ist zu erkennen, dass die Maxima mit größerem  $H_2S$ -Angebot stetig zu größeren Massen wandern, da mehr Schwefel angelagert wird. Das reine Wolframspektrum beginnt mit  $W_4^-$ , da  $W_{1-3}$ , wie zuvor in der Gasphase beobachtet, bei geringem  $H_2S$ -Angebot nicht als Anionen auftreten. Sie erscheinen bei steigender Schwefelkonzentration sukzessiv als  $W_3S_m^-$ ,  $W_2S_m^-$  und  $WS_m^-$  in den Spektren, da Schwefel als Elektronenakzeptor die Bildung von Anionen begünstigt.



**Abbildung 4.29:** Massenspektren mittels Magnetronsputterquelle generierter  $W_n S_m^-$  Cluster mit variiertem  $H_2S$ -Angebot.

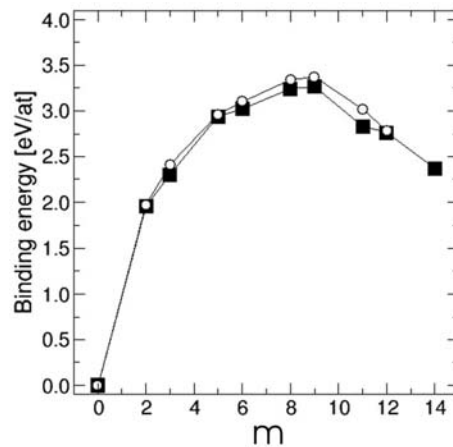
Die Peaks der reinen Wolframcluster werden bei maximaler  $H_2S$ -Konzentration um bis zu zwei Wolframmasseinheiten verschoben, was etwa der Aufnahme von 12 Schwefelatomen entspricht. Wie man durch die Verschiebung der Spektren erkennt, kann das Metall-Schwefel-Verhältnis über den  $H_2S$ -Partialdruck eingestellt werden.

Bislang wurden  $W_1 S_3^-$  und  $W_3 S_9^-$ , also Cluster der 1:3-Stöchiometrie, sowie das unterstöchiometrische System  $W_5 S_2^-$  auf einer  $Ag(111)$ -Oberfläche deponiert. Die für die Deposition des jeweiligen Clusters optimierten Massenspektren sind in Abbildung 4.30 dargestellt.



**Abbildung 4.30:** a) Optimierte Massenspektren für die deponierten Cluster  $W_1S_3^-$ ,  $W_3S_9^-$ , (deponierte Massenbereiche grau hinterlegt) b) Massenspektrum mit deponiertem Cluster  $W_5S_2^-$ , c) Berechnete Strukturen der Cluster  $Mo_1S_3$  und  $Mo_3S_9$  sowie ein Strukturvorschlag für  $Mo_5S_2$  (Tight-Binding-Näherung) [2].

Die berechnete Bindungsenergie pro Atom für  $Mo_3S_m$ -Cluster (Abbildung 4.31) zeigt, dass der  $W_3S_9$ -Cluster der stabilste der  $W_3S_m$ -Gruppe ist.

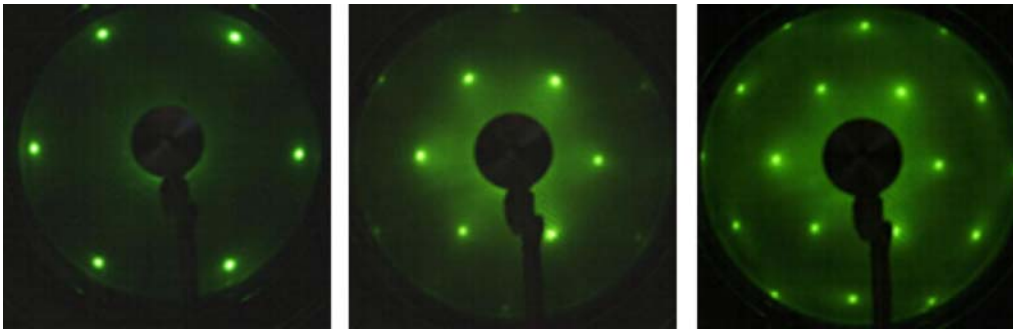


**Abbildung 4.31:** Berechnete Bindungsenergie pro Atom für  $Mo_3S_m$ -Cluster [2].

Auf Basis des auf dem Substrat gemessenen Clusterstroms und der Depositionszeit kann die Bedeckung abgeschätzt werden: Bei einem Strom in der Größenordnung eines Nanoampères auf der Probe und einer Depositionszeit von einer Stunde werden wenige atomäquivalente Monolagen Cluster deponiert. Es muss berücksichtigt werden, dass der bislang unbekannte Haftkoeffizient voraussichtlich kleiner als eins ist. Ferner ist die Fläche, auf die der Ionenstrahl fokussiert ist, nicht genau bekannt. Durch das Intensitätsprofil des Strahls ergibt sich eine inhomogene Bedeckung. Darüber hinaus wurde der Strahl bei der Deposition über die Substratoberfläche gescannt, um die Detektionswahrscheinlichkeit durch das HREELS zu erhöhen. Somit kann die Bedeckung nur abgeschätzt werden; sie liegt im Größenbereich zwischen 0,1 und 2 Monolagen. Dies wird durch XPS-Messungen bestätigt (siehe Abschnitt 4.4.4). Die im Folgenden vorgestellten Daten liefern erstmals Ergebnisse zu  $M_nS_m$ -Clustern auf einer Oberfläche.

#### 4.4.2 Niederenergetische Elektronenbeugung

Die Cluster wurden auf einer Ag(111)-Oberfläche deponiert, die zuvor mittels LEED charakterisiert wurde. Das LEED-Muster in Abbildung 4.32 zeigt die dreizählige Symmetrie der Silberoberfläche bei unterschiedlichen Elektronenenergien. Während der Sputter-Annealing-Zyklen erhöhte sich die Schärfe des Musters deutlich und zeigt in den abgebildeten Aufnahmen eine reine Einkristalloberfläche an.



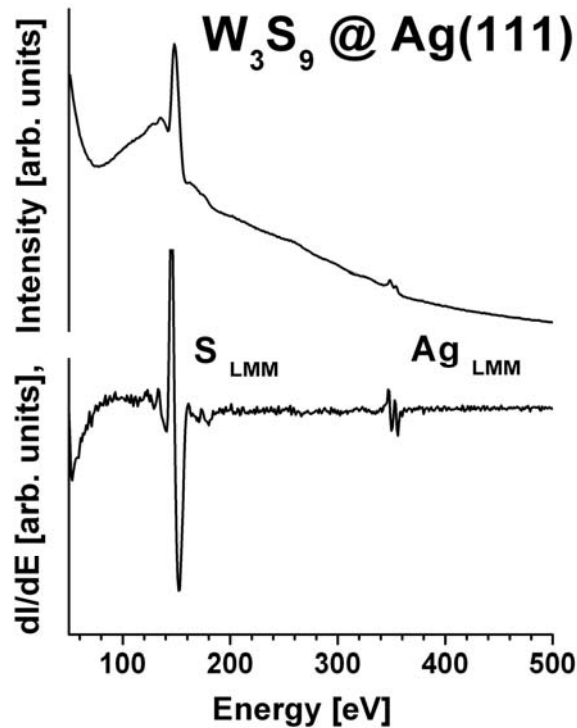
**Abbildung 4.32:** LEED-Aufnahme einer Ag(111)-Oberfläche als Substrat zur Clusterdeposition mit Elektronenenergien von 46, 119 und 142 eV (von links nach rechts).

Mittels dieser Methode lässt sich eine Fernordnung deponierter Cluster feststellen, wenn sie sich über eine ausreichend große Fläche erstreckt. Dies könnte bei der Deposition magischer Cluster, zum Beispiel  $\text{Si}_4$ , auf einer Van-der-Waals-Oberfläche wie HOPG der Fall sein. Dort ist es möglich, dass sich die Cluster nach der Landung durch ihre Beweglichkeit auf der Oberfläche zu einer regelmäßigen Struktur anordnen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Ag(111)-Oberfläche als Substrat verwendet, da HREELS-Messungen durchgeführt werden sollten<sup>13</sup>. Die hier zu erwartende, stärkere Substratwechselwirkung hemmt die Diffusion der Cluster. Verbunden mit der inhomogenen Bedeckung ist die Bildung einer Fernordnung daher nicht zu erwarten. Als Konsequenz daraus sind die LEED-Messungen in dieser Arbeit entscheidend zur Charakterisierung des Substrats, während für die deponierten Cluster die im Folgenden beschriebenen spektroskopischen Ergebnisse aufschlussreicher sind.

#### 4.4.3 Augerelektronen-Spektroskopie

Die auf Ag(111) deponierten  $\text{W}_3\text{S}_9$ -Cluster wurden zunächst mit Augerelektronen-Spektroskopie in situ untersucht (Abbildung 4.33). Man erkennt eine starke Schwefel- und eine Silberlinie. Ferner wurde eine hohe Reinheit der Probe festgestellt, da keine nennenswerte Verunreinigung durch Kohlenstoff oder Sauerstoff zu beobachten ist. Aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts liefert Wolfram keine erkennbare Linie in diesem Spektrum. Die Schwefellinie gibt Aufschluss darüber, dass der Depositionsvorgang erfolgreich war, da ein Element aus dem Cluster auf der Oberfläche nachgewiesen wurde. So kann ausgeschlossen werden, dass der Strom auf der Probe beispielsweise durch Sekundärelektronen aus der Depositionsapparatur erzeugt wurde.

<sup>13</sup> Für HREELS-Messungen von Molekülschwingungen ist HOPG als Substrat ungeeignet. Aufgrund des breiten Maximums elastisch gestreuter Elektronen erzeugt es ein zu starkes Hintergrundsignal für den Nachweis niederenergetischer Schwingungsmoden im Energiebereich von 10 bis 100 meV.



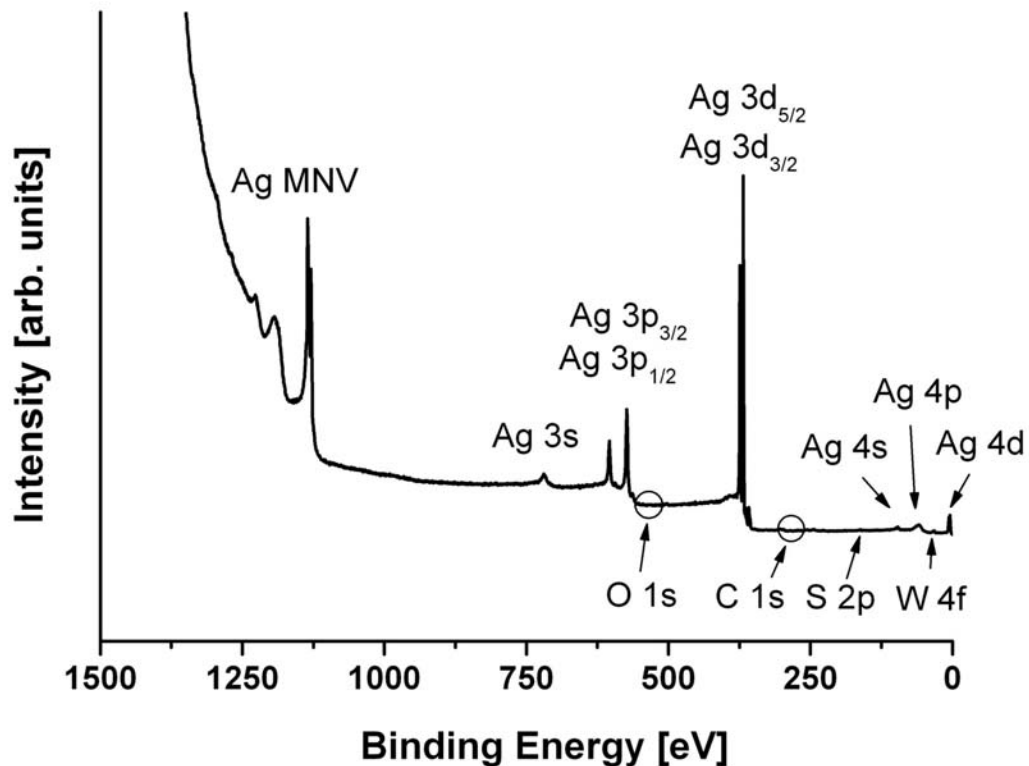
**Abbildung 4.33:** Augerelektronen-Spektrum von  $W_3S_9$  auf einer Ag(111)-Oberfläche (In-Situ-Messung).

Zur Bestimmung des Zustands der Cluster auf der Oberfläche ist zunächst die W-S-Stöchiometrie von Interesse. Ferner liefern die Innerschalenniveaus dieser Elemente Erkenntnisse über die Bindungszustände im Cluster, welche wiederum Rückschlüsse darüber zulassen, ob die Cluster intakt auf der Oberfläche vorliegen. Um dies festzustellen, ist ein stärkeres Wolframsignal erforderlich, so dass die im folgenden Abschnitt diskutierten XPS-Messungen ex situ durchgeführt wurden.

#### 4.4.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Ein XPS-Übersichtsscan von  $W_3S_9$  auf Ag(111) (Abbildung 4.34) wird von den aus der Literatur bekannten Linien eines typischen Silberspektrums dominiert [123]. Sauerstoff- und Kohlenstofflinien sind hier nicht zu erkennen, so dass die Reinheit der Probe erneut bestätigt wird. Ferner erkennt man kleine Wolfram- und Schwefellinien, die im Übersichtsspektrum aufgrund der Bedeckung und der Größe der untersuchten Fläche geringen spektroskopischen Kontrast zum Substratsignal aufweisen. Allerdings

ergeben detaillierte Messungen im Bereich der charakteristischen Wolfram- und Schwefelmaxima quantitativ erfassbare Linien. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 4.35 dargestellt.

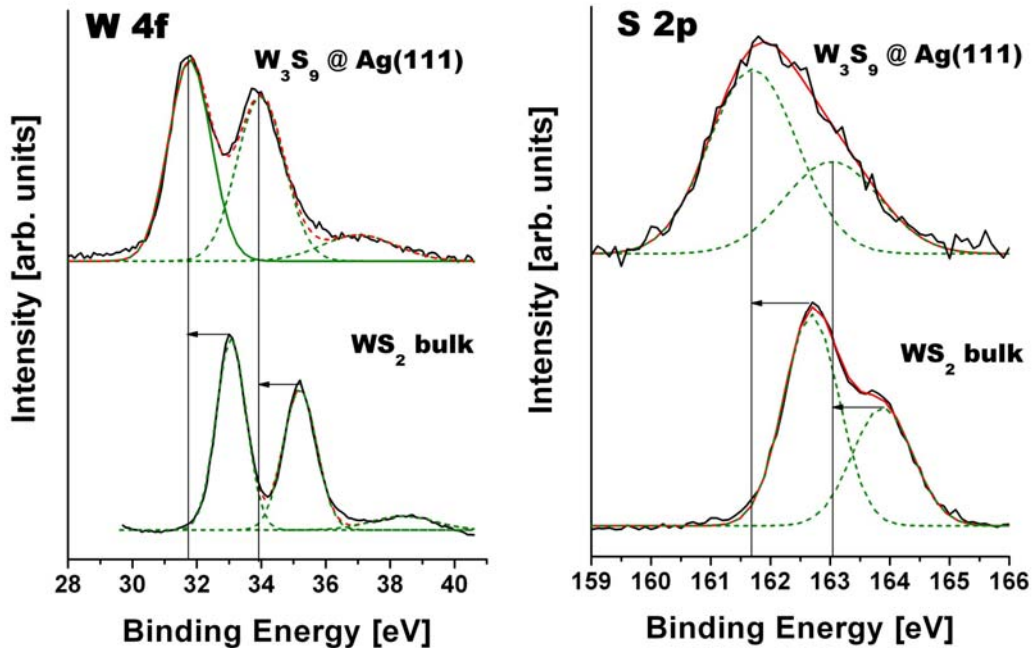


**Abbildung 4.34:** XPS-Übersichtsscan von  $W_3S_9$  auf  $Ag(111)$  (Ex-Situ-Messung nach UHV-Transfer).

Die Maxima bestehen aus mehreren Linien, die der Spinaufspaltung der Orbitale entsprechen. Nach der Subtraktion einer geraden Basislinie wurden sie mit Gauss-Funktionen<sup>14</sup> gefittet. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Photoionisations-Querschnitte [124, 125] sind die Flächen der Linien ein Maß für die relative Menge der jeweiligen Elemente auf der Oberfläche. Für W und S ergibt sich hieraus ein Verhältnis von  $1:(2,95 \pm 0,1)$ , das sehr gut mit der 1:3-Stöchiometrie übereinstimmt, die vor der Deposition massenspektrometrisch festgestellt wurde. Unter der Annahme, dass etwa 10% des Silbersignals von Oberflächenatomen stammt, ergibt die quantitative Analyse eine Bedeckung von 25% einer atomäquivalenten Monolage, die in Einklang mit der Abschätzung auf Basis des gemessenen Clusterstroms ist.

<sup>14</sup> Aufwändigere Basislinien-Subtraktionen und Fitprozeduren sind prinzipiell möglich. Sie bilden die tatsächliche Form der XPS-Linien genauer ab. Zur Analyse der vorliegenden Daten hat sich die Verwendung einer Gerade als Basislinie sowie die Annahme einer Gauss'schen Linienform als ebenso instruktiv erwiesen.

Die Flächen der C 1s- und der O 1s-Peaks im XPS-Spektrum von  $W_3S_9$  auf Ag (111) ergeben Kohlenstoffverunreinigungen, die etwa 4% der Schwefelbedeckung entsprechen. Die Sauerstoffverunreinigungen sind ebenfalls geringer als die Schwefelbedeckung. Damit kann die Probe auch nach dem Transfer zwischen zwei Ultrahochvakuum-Systemen als sehr rein betrachtet werden.



**Abbildung 4.35:** XPS: Wolfram 4f- und Schwefel 2p-Linien von  $W_3S_9$  auf Ag(111) und einer  $WS_2$ -Festkörperprobe.

In den Spektren wird eine chemische Verschiebung der W 4f-Peaks von +0,4 eV und der S 2p-Peaks von -2,3 eV zum reinen Element erkennbar, während die Ag 3d-Peaks nicht verschoben sind. Wie Tabelle 4.5 zu entnehmen ist, stimmen Vergleichsmessungen am  $WS_2$ -Festkörper sehr gut mit den Literaturwerten überein. Im Bezug auf die Festkörperlinien ist sowohl die W 4f- als auch die S 2p-Bindungsenergie im Cluster geringer: Die Verschiebung beträgt -1,3 eV für das W 4f-Niveau und -1,0 eV für S 2p.

**Tabelle 4.5:** XPS-Linienpositionen, chemische Verschiebung sowie Literaturwerte für die reinen Elemente und den WS<sub>2</sub>-Festkörper [123].

Orbital	Bindungsenergie (gemessen) u. chem. Verschiebung [eV]	Linienpos. u. chem. Versch. im WS <sub>2</sub> -Festk.		Bindungsenergie reines Element (Lit.-Wert) [eV]
		(gemessen) [eV]	(Lit.-Wert) [eV]	
W 4f <sub>7/2</sub>	31,8 (+0,4)	33,1 (+1,7)	33,2 (+1,8)	31,4
W 4f <sub>5/2</sub>	34,0 (+0,4)	35,2 (+1,6)		33,6
S 2p <sub>3/2</sub>	161,7 (-2,3)	162,7 (-1,3)	163,0 (-1,0)	164,0
S 2p <sub>1/2</sub>	163,0 (-2)	163,9 (-1,1)		165
Ag 3d <sub>5/2</sub>	368,3 (0,0)	368,2 (-0,1)		368,3
Ag 3d <sub>3/2</sub>	374,3 (0)			374

Dieses Verhalten kann unter Berücksichtigung von Initial- und Final State Effects verstanden werden, die mehrere Ursachen haben können: Verschiebungen der Energieniveaus durch Initial State Effects basieren auf einer intrinsischen Änderung der elektronischen Struktur, zum Beispiel durch chemische Bindungen. Dies erklärt den *Chemical Shift* der Bindungsenergien im WS<sub>2</sub>-Festkörper verglichen mit den reinen Elementen W und S. Weitere Mechanismen beruhen auf *Quantum Size Effects*. Diese bewirken bei typischen Metallclustern durch die reduzierte Größe (ohne Beachtung nichtskalierbarer Effekte) den Trend einer Stabilisierung der Rumpfniveaus (positive Verschiebung) und eine Destabilisierung des Valenzbandes (negative Verschiebung) [12]. Dieser Mechanismus spielt im Fall der vorliegenden Daten eine untergeordnete Rolle, da hier eine negative Verschiebung des Rumpfniveaus festgestellt wurde.

Final State Effects erzeugen einen Unterschied in der Bindungsenergie des Systems vor und nach der Photoionisation. Dabei führt die Lochabschirmung zu einer Relaxation der Orbitale, also einer Energieabsenkung. Hierzu gibt es zwei Mechanismen, die *intraatomare Relaxation* des am Photoeffekt beteiligten Atoms sowie die *extraatomare Relaxation* durch Ladungstransfer aus benachbarten Atomen des Clusters oder aus der Oberfläche. In Metallclustern stehen weniger benachbarte Atome zur Verfügung als im Festkörper, so dass die extraatomare Relaxation weniger stark ausgeprägt ist. Folglich sind die Bindungsenergien typischerweise höher als im Metallfestkörper [126].

Im Fall der deponierten W<sub>3</sub>S<sub>9</sub>-Cluster hingegen wurde für W und S eine um etwa 1 eV geringere Bindungsenergie beobachtet als im WS<sub>2</sub>-Festkörper. Das ist durch eine geringere Lochabschirmung im Wolframdisulfid-Halbleiter im Vergleich zum Metall begründbar. Beim deponierten W<sub>3</sub>S<sub>9</sub>-Clusters hingegen kann durch Ladungstransfer vom Metallsubstrat eine stärkere Abschirmung als im halbleitenden Festkörper eintreten. Dieser Oberflächeneffekt kann ebenfalls in einem dünnen WS<sub>2</sub>-Film zu beobachten sein, weswegen häufig die Energiedifferenz zwischen den W- und S-Niveaus an Stelle der absoluten Energiewerte angegeben wird:

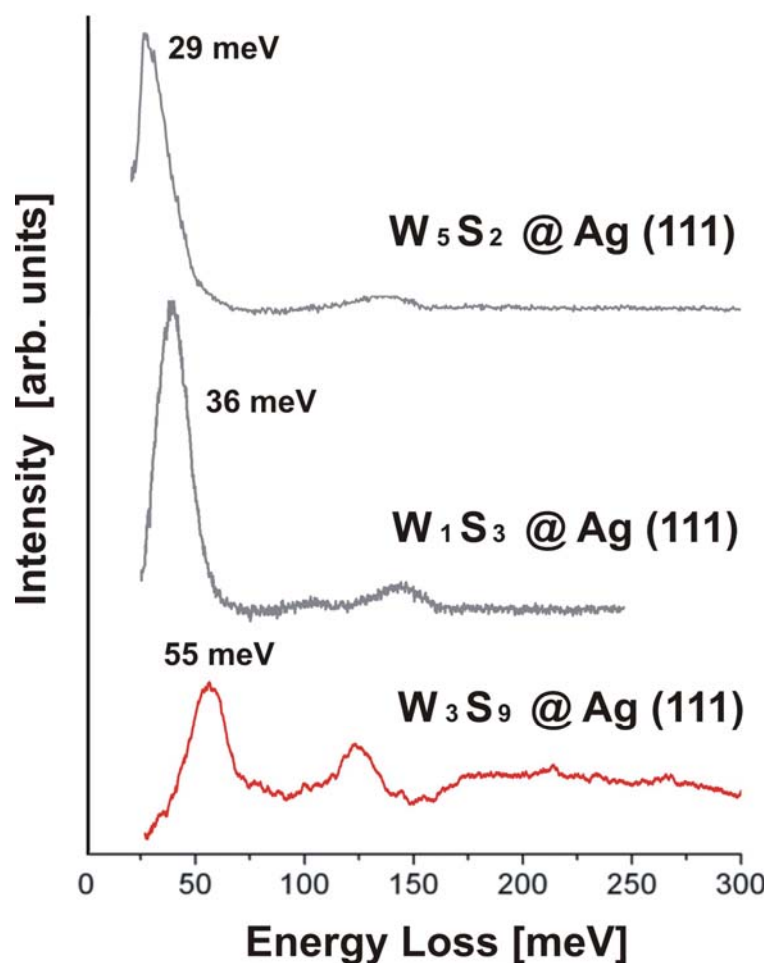
In Messungen an mittels Laserdeposition erzeugten WS<sub>2</sub>-Filmen [127] wurde zuvor eine Energiedifferenz zwischen W 4f<sub>7/2</sub> und S 2p<sub>3/2</sub> von -129,6 eV berichtet. Das entspricht exakt der vorliegenden Messung am WS<sub>2</sub>-Kristall. Im Fall der Cluster wird die Differenz um 0,3 eV größer. Das liegt darin begründet, dass die Schwefellinie des Clusters sich gegenüber dem Festkörper um -1 eV verschiebt, während sich die Wolframlinie um -1,3 eV verschiebt. Somit liegt die Wolframlinie näher an der Energie des reinen Elements. Im Gegensatz dazu liegt die Schwefellinie des Clusters weiter von der Energie des reinen Schwefels entfernt als im WS<sub>2</sub>-Festkörper. Nimmt man in erster Näherung an, dass Schwefel als elektronegatives Element dazu tendiert, seine Oxidationszahl beizubehalten, und seine Verschiebung größtenteils Final State Effects zuzuordnen ist, deutet dieser asymmetrische Shift ebenfalls auf eine Schwächung der W-S-Bindung durch Ladungstransfer vom Substrat auf den Cluster hin.

Des Weiteren ist eine Verbreiterung der Energieniveaus der Cluster im Vergleich zum Festkörper zu beobachten. Sie indiziert, dass sich Wolfram und Schwefel im Gegensatz zum WS<sub>2</sub>-Kristall in unterschiedlichen Bindungszuständen befinden. Dies ist durch Wechselwirkung der unten liegenden Schwefelatome mit dem Substrat sowie möglicherweise übereinander liegende Cluster in Bereichen hoher Bedeckung erklärbar. Für den Fall der Ausbildung einer Schwefelbrücke zum Substrat liegt der Schluss nahe, dass der Cluster auf der Oberfläche immobil ist und nicht durch Diffusion mit anderen Clustern agglomerieren kann. Zur weiteren Interpretation der Daten wären detaillierte begleitende Rechnungen unter Berücksichtigung der Oberfläche hilfreich.

Zusammenfassend konnte zunächst die Reinheit der Probe nach dem Transfer in eine andere UHV-Kammer festgestellt werden. Die 1:3-Stöchiometrie der deponierten Cluster wurde bestätigt. Die Verschiebung der Innerschalenniveaus zeigt einen Ladungstransfer vom Substrat auf den Cluster. Ihre leichte Asymmetrie deutet auf eine Schwächung der W-S-Bindung hin. Allerdings zeigt die Energiedifferenz zwischen W- und S-Linie an, dass Wolfram und Schwefel nach wie vor gebunden sind und somit vermutlich als Cluster auf der Oberfläche vorliegen.

#### 4.4.5 Hochaufgelöste Elektronenenergieverlust-Spektroskopie

Die HREELS-Daten der Cluster W<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, W<sub>1</sub>S<sub>3</sub>, und W<sub>3</sub>S<sub>9</sub> auf Ag(111) sind in Form von Differenzspektren in Abbildung 4.36 dargestellt: Aufgrund des geringen Kontrasts der Vibrationsanregungen auf der intensiven Flanke des Signals der elastisch gestreuten Elektronen wurde ein Fit der elastischen Maximums von den Originalspektren subtrahiert. Es sind deutliche Schwingungsmoden bei Energien von 29, 36 und 55 meV zu erkennen, die im Energiebereich von W-S-Schwingungen liegen. Für den MoS<sub>2</sub>-Festkörper wird aus Neutronenstreuexperimenten eine Schwingungsmode von 39 meV berichtet [128]. Infrarotspektren eines polykristallinen WS<sub>2</sub>-Festkörpers weisen Moden bei 44, 53 und 61,7 meV auf [129]. Ferner sind bei W<sub>1</sub>S<sub>3</sub> und W<sub>5</sub>S<sub>2</sub> schwächere Anregungen um 100 und 140 meV sichtbar. Der deponierte W<sub>3</sub>S<sub>9</sub>-Cluster zeigt hingegen eine zweite Linie bei 122 meV Energieverlust. Diese Maxima liegen oberhalb des Energiebereichs der möglichen W-S-Schwingungen.



**Abbildung 4.36:** HREELS-Differenzspektren der Cluster  $W_1S_3$ ,  $W_3S_9$  und  $W_5S_2$  auf  $Ag(111)$  (In-Situ-Messung).

Zunächst fällt eine Ähnlichkeit der  $W_1S_3$ - und  $W_5S_2$ -Spektren auf, während das  $W_3S_9$ -Spektrum sich von den anderen durch eine höhere Energie der Hauptanregung unterscheidet. Sie ist einer terminalen W-S-Streckschwingung zuzuordnen. Ihr Energieunterschied ist damit erklärbar, dass der  $W_3S_9$ -Clusters aufgrund seiner besonderen Stabilität einer geringeren Substratwechselwirkung unterliegt. Im Gegensatz dazu ist im Fall der weniger stabilen  $W_1S_3$ - und  $W_2S_5$ -Cluster zu vermuten, dass ihre Schwefelatome Brückenbindungen zur Oberfläche bilden, die als niederenergetischere Schwingungsmoden im Spektrum auftreten.

Die berechneten Schwingungsmoden freier  $Mo_1S_3$ - und  $Mo_3S_9$ -Cluster sind in den Tabellen 4.6 und 4.7 aufgelistet. Hier ist zu erwähnen, dass aufgrund der gezeigten ähnlichen elektronischen Struktur Mo-S- und W-S-Bindungen vorerst als gleich stark betrachtet werden. Im Fall der symmetrischen Streckschwingung von

Schwefelatomen um ein Metallatom ist die Schwingungsenergie unabhängig von der zentralen Masse, so dass sich hier die gleichen Werte ergeben sollten. Detailliertere Rechnungen für die  $W_nS_m$ -Systeme sind geplant.

**Tabelle 4.6:** Berechnete Schwingungsmoden des freien  $MoS_3$ -Clusters. Die ersten drei sind Deformationen, die letzten drei Mo-S-Streckschwingungen [2].

Wellenzahl [1/cm]	Energie [meV]	Intensität [kM/mol]	
116,0	14,4	1,2	} Deformations- schwingungen
122,1	15,1	0,1	
123,3	15,3	0,1	
445,9	55,3	18,9	} Terminale Streck- schwingungen = S
<b>447,5</b>	<b>55,5</b>	<b>27,2</b>	
465,9	57,8	6,8	

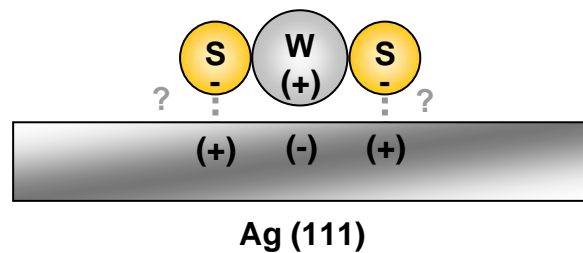
**Tabelle 4.7:** Berechnete Hauptschwingungsmoden des freien  $Mo_3S_9$ -Clusters [2].

Wellenzahl [1/cm]	Energie [meV]	Intensität [kM/mol]	
161,8	20,1	2,1	} Deformations- schwingungen
180,2	22,3	2,0	
250,4	31,0	2,7	
380,5	47,2	5,9	} Brückenschwingungen – S –
391,8	48,6	16,1	
526,1	65,2	92,8	} Terminale Streck- schwingungen = S
<b>534,0</b>	<b>66,2</b>	<b>117,0</b>	
539,3	66,9	32,5	

Die berechneten Anregungsenergien der freien  $Mo_3S_9$ -Cluster ergeben eine Streckschwingung von 66 meV. Sie bestätigen, dass die gemessene Hauptanregung des  $W_3S_9$ -Clusters einer durch Ladungstransfer energetisch gesenkten, terminalen W-S-Schwingung zugeordnet werden kann, während die Schwefelatome auf Brückenplätzen niedrigere Energien aufweisen.

Zur genaueren Interpretation der Messdaten ist die im Folgenden geschilderte, komplexere Betrachtung erforderlich. Ein entscheidender Aspekt, der berücksichtigt werden muss, ist die Dipolauswahl der HREELS-Methode in spekulärer Geometrie, welche lediglich Anregungen der senkrechten Komponente von Dipolschwingungen auf der Oberfläche zulässt. Unter der Annahme, dass der  $W_1S_3$ -Cluster flach auf der

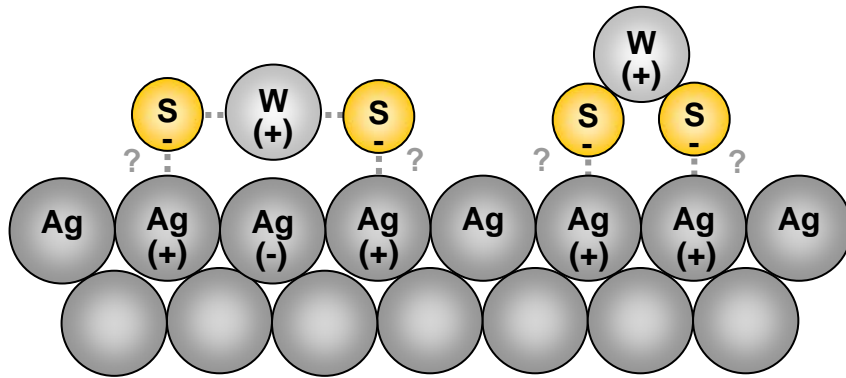
Oberfläche liegt, kann kein senkrecht Dipolmoment zur Anregung einer Streckerschwingung im Cluster auftreten. In diesem Fall ist nur das durch die Cluster-Substrat-Wechselwirkung induzierte Dipolmoment zwischen S und Ag (beziehungsweise W und Ag) messbar (siehe Abbildung 4.37). Es ist zu vermuten, dass erhöhte Ladungsdichten im Bereich der elektronegativen Schwefelatome eintreten, die ihrer bevorzugten formalen Ladung von -2 entsprechen. Dieser Effekt wird durch Ladungstransfer vom Substrat begünstigt, wobei gleichzeitig die W-S-Bindung geschwächt wird. Somit wird die formale Oxidationszahl von +6 des W-Atoms im freien Cluster reduziert (die positive Ladung wird also zwischen Ag und W aufgeteilt und ist in Abbildung 4.37 daher in Klammern gesetzt).



**Abbildung 4.37:** Schema der möglichen senkrechten Dipolbildung eines flach auf einer Silberoberfläche liegenden  $W_1S_3$ -Clusters.

Im HREEL-Spektrum sind in diesem Szenarium nur S-Ag-Schwingungen mit einer Beimischung der niederenergetischen S-W-Deformationsschwingung des Clusters vertreten. Ihr Verhältnis und die damit verbundene Schwingungsenergie hängen stark von der Substratwechselwirkung ab. Eine weniger wahrscheinlich erscheinende Situation ist die vertikale Adsorption des Clusters auf der Oberfläche. Hier ist zwar ein senkrecht Cluster-Dipolmoment vertreten, allerdings impliziert dieser Vorgang eine erhebliche Substratwechselwirkung.

Die mögliche Deformation des Clusters durch die Bildung von Schwefelbrücken zum Substrat resultiert ebenfalls in senkrechten Dipolkomponenten. Der Abstand der Schwefelatome im Cluster beträgt  $4 \text{ \AA}$ , während die benachbarten Ag-Atome der Oberfläche  $2,9 \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Somit kann der Cluster für verschiedene Adsorptionsgeometrien entweder gestreckt oder abgewinkelt vorliegen, wie schematisch in Abbildung 4.38 dargestellt ist. Im Fall des deformierten Clusters treten zwei Dipolkomponenten senkrecht zur Oberfläche auf, sowohl zwischen W und S als auch zwischen S und Ag. Die jeweilige Stärke hängt vom Adsorptionsplatz und der damit verbundenen Bindungsstärke ab. Daher sollen detaillierte Rechnungen der Adsorptionsgeometrie und der energetisch optimierten Strukturen folgen, die eine genauere Deutung der Schwingungsspektren ermöglichen.



**Abbildung 4.38:** Vereinfachte Darstellung der möglichen Deformation des  $W_1S_3$ -Clusters (Schwefelabstand ohne Deformation =  $4 \text{ \AA}$ ) durch die Gitterkonstante der Ag (111)-Oberfläche von  $2,9 \text{ \AA}$ .

Im Fall des  $W_3S_9$ -Clusters liegt für die Schwefelatome in Kontakt mit dem Substrat eine ebenso komplexe Situation vor. Es ist anzunehmen, dass der Cluster mit dem W-Dreieck plan auf der Oberfläche liegt und die Schwefelatome an der Unterseite Brücken zu Ag-Atomen bilden, während die S-Atome auf der Oberseite eine freistehende Krone formen. Die resultierenden senkrechten Dipolmomente und Schwingungsenergien sind auch hier durch die Substratwechselwirkung beeinflusst und erklären die verringerte Anregungsenergie der terminalen Streckschwingung im Vergleich zur den Rechnungen am freien  $Mo_3S_9$ -Cluster. Detaillierte Rechnungen unter Berücksichtigung der Oberfläche lagen zum Zeitpunkt der Arbeit leider noch nicht vor.

Zusammenfassend liefern die HREELS-Messungen, trotz der vielschichtigen Interpretation, aussagekräftige Daten hinsichtlich der Adsorptionsgeometrie der Cluster und deren Wechselwirkung mit dem Substrat. Die vorliegenden Spektren zeigen im Fall des stabilen  $W_3S_9$ -Clusters eine höhere Anregungsenergie der Hauptschwingungsmoden, welche darauf zurückzuführen ist, dass Schwefel auch beim deponierten Cluster in terminalen Positionen auftritt. Dies lässt auf einen geringeren Einfluss des Substrats schließen als im Fall von  $W_1S_3$  und  $W_3S_9$ , deren niederenergetischere Schwingungsmoden auf die Bildung von Schwefelbrücken zum Substrat hindeuten.



## 5 Zusammenfassung

Ausgehend von der übergeordneten Vision, zukünftig neue Nanomaterialien aus Clustern herzustellen, wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob sich Fullerene aus anderen Materialien als Kohlenstoff herstellen lassen. Dazu erscheinen die Schichtmaterialien Molybdän- und Wolframsulfid besonders geeignet. Verschiedene  $W_nS_m$ - und  $Mo_nS_m$ -Cluster wurden erzeugt und bezüglich ihrer geometrischen und elektronischen Struktur charakterisiert. Dabei standen folgende Fragestellungen im Vordergrund:

- Welche grundlegenden Wachstumsmuster weisen kleine  $M_nS_m$ -Cluster auf und gibt es magische Zahlen?
- Ist es möglich, aus  $MS_2$ -Schichten bestehende Fullerene im Größenbereich bis zu einigen hundert Atomen zu erzeugen oder bilden sich bevorzugt zweidimensionale Plättchenstrukturen?
- Welche  $M_nS_m$ -Cluster sind zur Deposition auf Oberflächen geeignet und wie verhalten sich die Cluster in Kontakt mit dem Substrat?

Zunächst wurden verschiedene Arten von  $M_nS_m$ -Clustern ( $M = Mo, W$ ) mit einer PACIS in der Gasphase erzeugt und mittels Massen- und Photoelektronen-Spektroskopie charakterisiert. Anschließend wurden bestimmte Cluster massensepariert auf einer Ag(111)-Oberfläche deponiert und erste Ergebnisse mit verschiedenen Oberflächen-Analysemethoden erzielt. Die Arbeiten wurden in enger Kooperation mit G. Seifert et al. (TU Dresden) erstellt. Dort wurden entsprechende Dichtefunktional-Rechnungen zum Vergleich ausgeführt. Die untersuchten  $M_nS_m$ -Systeme lassen sich in unterschiedliche Klassen aufteilen, anhand derer die folgende Ergebnisübersicht gegliedert ist:

1. Kleine  $M_nS_m$ -Cluster: Um die bislang unbekanntes Wachstumsmuster zu studieren, wurden kleine  $M_nS_m$ -Cluster mit einem bis zu vier Metallatomen untersucht. Sie können, im Gegensatz zu  $W_nO_m$ -Clustern, weit überstöchiometrische Mengen Schwefel durch Bildung von Trisulfidgruppen aufnehmen. In Abhängigkeit vom Schwefelgehalt werden große Unterschiede in der elektronischen Struktur deutlich.

Auffällig ist der  $M_4S_6^-$ -Cluster: Er weist, analog zu  $W_4O_6$ , eine besonders große Bandlücke von etwa 2 eV auf. Seine Geometrie ist hochsymmetrisch: Die Metallatome sind regelmäßig tetraederisch angeordnet und alle Schwefelatome befinden sich auf Brückenplätzen. Die doppelt magischen Eigenschaften indizieren eine hohe Stabilität, was  $M_4S_6$  als potenziellen Baustein für Nanomaterialien besonders interessant macht. Dieser Cluster tritt auch in verdoppelter Form ( $M_8S_{12}^-$ ) als starke Linie im Massenspektrum auf; lässt hier allerdings kein elektronisches Gap erkennen. Die Struktur des  $Mo_4S_{12}$ -Clusters entspricht einem Fragment des  $MoO_3$ -Festkörpers. Somit konnte gezeigt werden, dass der Strukturunterschied des Sulfids und Oxids im Festkörper durch die künstliche Einstellung der Stöchiometrie im Cluster überwunden werden kann.

2. Chevrelcluster: Schwefelärmere  $Mo_{3n}S_{3n+2}$ -Cluster bilden Nanoketten auf Basis eines  $Mo_6S_8$ -Oktaeders, dem Grundbaustein der Chevrelphasen. Diese sind erstmals in der Gasphase und ohne Liganden synthetisiert worden. Unter Anlagerung von  $Mo_3S_3$ -Einheiten bilden sich eindimensionale Ketten aus bis zu sieben Gliedern, die im Massenspektrum identifiziert werden konnten. Die Stabilität dieser Strukturen wurde durch theoretische Untersuchungen bestätigt. Photoelektronen-Spektren zeigen bei der kleinsten Einheit, dem  $Mo_6S_8^-$ , ein kleines HOMO-LUMO-Gap von 0,4 eV. In Übereinstimmung mit der Theorie zeigen die größeren Cluster dieser Serie metallischen Charakter. Rechnungen für eine unendliche Kette ergeben eine Pseudo-Bandlücke. Sie resultiert in metallischer Leitfähigkeit des Mo-Kerns, während die umgebenden Schwefelatome keine Zustände in der Nähe der Fermienergie aufweisen. So kann diese Kette als isoliertes „Nanokabel“ bezeichnet werden.

3. Fullerene oder Nanoplättchen? Weder Molekulardynamik-Simulationen noch experimentelle Beobachtungen liefern Hinweise auf die Existenz kleiner Fullerene aus  $MS_2$ -Schichten. Das ist mit dem hohen Energieaufwand zum Biegen von  $MS_2$ -Schichten und der Absättigung ihrer reaktiven Metallränder durch Schwefel erklärbar. Es konnte stattdessen gezeigt werden, dass Cluster nahe der Festkörper-Stöchiometrie im Größenbereich von zehn bis dreißig Metallatomen einen zweidimensionalen Wachstumsmodus bevorzugen. Eine Folge der theoretisch vorhergesagten Plättchenstrukturen  $W_{10}S_{30}$ ,  $W_{15}S_{42}$  und  $W_{21}S_{56}$  konnte in Massenspektren identifiziert werden. Dabei können die Maxima durch Adsorption zusätzlichen Schwefels zu schwereren Massen verschoben sein. Das Fehlen der kleinsten postulierten Plättchen aus eins, drei und sechs W-Atomen deutet darauf hin, dass diese ausschließlich aus Randatomen bestehenden Strukturen nicht stabil sind und eine festkörperähnlich koordinierte Flächenstruktur erforderlich ist. Das Ende der Plättchenserie im Massenspektrum legt den Schluss nahe, dass die Ränder der Dreiecke vorzeitig abgesättigt werden, bevor sich weitere Metallatome anlagern können. Es sind Linien bei den doppelten und dreifachen Massen der Plättchen zu erkennen, welche die Bildung von Van-der-Waals-gebundenen, sandwichartigen Strukturen indizieren. Die Photoelektronenspektren der Plättchen zeigen metallischen Charakter. Dieser wird Rechnungen zufolge durch ein über die Fläche delokalisiertes d-Band dominiert, das seinen Ursprung in den S-Randatomen hat, während eine unendlich ausgedehnte Fläche halbleitend ist. Angesichts ihrer hohen Stabilität sind die Plättchen ebenfalls viel versprechende Kandidaten zur Deposition auf Oberflächen.

4. Deponierte  $W_nS_m$ -Cluster:  $W_1S_3^-$ ,  $W_3S_9^-$  sowie  $W_5S_2^-$  konnten erstmals auf einer Ag(111)-Oberfläche deponiert werden. XPS-Daten des  $W_3S_9^-$ -Clusters auf Ag(111) bestätigen eine 1:3-Stöchiometrie, wobei nur geringe C- und O-Verunreinigungen festgestellt wurden. Es ist eine Verschiebung der S  $2p_{3/2}$ - und W  $4f_{7/2}$ -Linien von -1,0 eV beziehungsweise -1,3 eV im Cluster relativ zum  $WS_2$ -Festkörper erkennbar. Hiermit wird eine Relaxation durch Final State Effects überlagert mit einer leichten Schwächung der W-S-Bindung als Folge von Ladungstransfer vom Substrat indiziert. HREELS-Spektren aller drei deponierten Clusterproben weisen Anregungen im Energiebereich von W-S-Schwingungen auf. Angesichts der von der Adsorptionsgeometrie abhängenden Dipolbildung des Clusters auf der Oberfläche sind vergleichende Rechnungen erforderlich, um die Daten abschließend zu interpretieren. Allerdings zeigt der besonders stabile  $W_3S_9$ -Cluster, im Gegensatz zu den anderen beiden Strukturen, eine energetisch höher liegende Hauptmode, die einer terminalen W-S-Streckschwingung zuzuordnen ist. Dies deutet auf eine weniger starke Substratwechselwirkung hin, während die niederenergetischen Moden der  $W_1S_3$ - und  $W_5S_2$ - Cluster die Vermutung nahe legen, dass Schwefelbrücken zur Oberfläche gebildet werden. Magische und nichtmagische Cluster zeigen demnach ein unterschiedliches Verhalten im Kontakt mit der Oberfläche.



## 6 Ausblick

Zur Fortführung des Projekts sind zunächst weitere Messungen an deponierten  $M_nS_m$ -Clustern vorgesehen. Konkret sind XPS-Daten der bislang deponierten Strukturen auf einer weniger stark wechselwirkenden Oberfläche wie HOPG von Interesse: Die Verschiebung der Innerschalenniveaus in Abhängigkeit von der verwendeten Oberfläche erlaubt Rückschlüsse auf die Rolle der Substratwechselwirkung. Außerdem wären Vergleiche mit weiteren magischen und nichtmagischen Clustern aufschlussreich. Auf diese Weise könnten Zusammenhänge zwischen der elektronischen Struktur freier Cluster und ihrem Verhalten in Kontakt mit Oberflächen studiert werden. Fragen bezüglich der Änderung der Bindungsstärken innerhalb des Clusters, des Ladungstransfers vom Substrat auf den Cluster oder der Bildung von Brückenbindungen zwischen Cluster und Oberfläche könnten in diesem Zusammenhang beantwortet werden.

Darüber hinaus ist es wünschenswert, die HREELS-Messungen fortzusetzen und ebenfalls Vergleiche mit weiteren magischen und nichtmagischen Clustern anzustellen. Ferner ist der Versuch winkelabhängiger HREELS-Messungen empfehlenswert, da diese im Gegensatz zur spekularen Geometrie auch Anregungen von Dipolmomenten parallel zur Oberfläche erlauben. Zur aussagekräftigen Interpretation der HREELS-Daten sind theoretische Simulationen der präferierten Adsorptionsgeometrie erforderlich. Weiterhin wären Dichtefunktional-Rechnungen unter Berücksichtigung des Substrats hilfreich, um die Innerschalenniveaus und Bindungsstärken zu bestimmen sowie die gemessenen Schwingungsmoden zuzuordnen. Diese Arbeiten sind in Fortführung der Kooperation mit G. Seifert et al. vorgesehen.

Daran anknüpfend sind Experimente geplant, um die in der Gasphase identifizierten Plättchen auf Oberflächen zu deponieren und zu charakterisieren. Hierzu sollen zunächst die Wachstumsbedingungen der Cluster in der Magnetronsputterquelle zur Produktion größerer Strukturen optimiert werden. Bedingt durch den verwendeten Sektormagneten konnten bislang nur Clustermassen bis zu etwa zehn Wolfram-einheiten nachgewiesen werden. An dieser Stelle wird die Installation einer

zusätzlichen Stromversorgung sowie die Herabsetzung des Ablenkungswinkels vorbereitet. Ferner würden verstellbare Blenden zur Optimierung des Verhältnisses von Intensität zu Massenauflösung eine sinnvolle Verbesserung der Apparatur darstellen. Mittelfristig wird ein neuer Magnet mit einer an den Ionenstrahl angepassten Spulengeometrie gebaut, der bei gleicher Leistung stärkere Felder erzeugen kann. Zusätzlich soll die Energieverteilung des Clusterstrahls durch den Einbau einer Oktupol-Ionenführung zur Extraktion der Clusterionen aus der Quelle reduziert werden.

Künftig ist die Aufnahme von STM-Bildern deponierter Cluster geplant, um Bedeckung und Größenverteilung direkt sichtbar machen zu können sowie Informationen über die Beweglichkeit der Cluster auf der Oberfläche zu erhalten. Außerdem eröffnet diese Technik die Möglichkeit, die Bildung einer lokalen regelmäßigen Überstruktur aus Clustern auf dem Substrat nachzuweisen. Zurzeit müsste die Probe, um Aufnahmen zu machen, in eine andere UHV-Apparatur transferiert werden. Ein In-Situ-STM ist beantragt.

Weiter in die Zukunft blickend wird für die Anwendung von Clustermaterialien die Frage der Skalierbarkeit interessant. Die Experimente am Ionenstrahl und im Ultrahochvakuum stellen sehr kontrollierte Bedingungen für die Grundlagenforschung zur Verfügung. Allerdings ist diese Technik mit sehr geringen Clusterausbeuten verknüpft und nur sehr eingeschränkt skalierbar. Ein zukünftiges Feld angewandter Forschung könnte beispielsweise nasschemische Syntheseprozesse entwickeln, um Cluster für Nanomaterialien in großen Mengen herzustellen. Für konkrete Anwendungen muss außerdem das so genannte *Pressure Gap* überwunden werden. Das heißt, die Stabilität der Cluster und ihr Verhalten außerhalb des Ultrahochvakuums, also unter Normaldruck und in verschiedenen chemischen Umgebungen, bleibt zu erforschen.

# A Publikationen

Liste der bereits veröffentlichten Teilergebnisse dieser Arbeit und weiterer Resultate:

## Artikel

1. F. von Gynz-Rekowski, N. Bertram, G. Ganteför, and Y. D. Kim:  
*Molecular chemisorption of oxygen on Cu<sub>6</sub> cluster anions*,  
J. Phys. Chem. B **108**, 18916 (2004).
2. N. Bertram, Y. D. Kim, G. Ganteför, Q. Sun, P. Jena, J. Tamuliene and G. Seifert:  
*Experimental and theoretical studies on inorganic magic clusters: M<sub>4</sub>X<sub>6</sub>*  
(M=Mo,W; X=O,S), Chem. Phys. Lett. **396**, 341 (2004).
3. Y. D. Kim, N. Bertram, F. v. Gynz-Rekowski, G. Ganteför:  
*Chemisorption of oxygen on Cu cluster anions (Cu<sub>n</sub><sup>-</sup>, n=6-11)*,  
Eur. J. Phys. D (2005), online verfügbar.
4. S. Gemming, J. Tamuliene, G. Seifert, N. Bertram, Y. D. Kim, and G. Ganteför:  
*Electronic and geometric structures of Mo<sub>x</sub>S<sub>y</sub> and W<sub>x</sub>S<sub>y</sub> (x=1,2,4; y=1-12) clusters*,  
Appl. Phys. A (2005), online verfügbar.
5. N. Bertram, J. Cordes, Y. D. Kim, G. Ganteför, S. Gemming and G. Seifert:  
*Clusters of layered materials: magic nanoplatelets of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>*,  
Chem. Phys. Lett. (2005), zur Publikation akzeptiert.
6. I. Lopez-Salido, D. C. Lim, R. Dietsche, N. Bertram, and Y. D. Kim: *Electronic and geometric properties of Au nanoparticles on HOPG studied using XPS and STM*, J. Phys. Chem (2005), zur Publikation akzeptiert.

## Vorträge

1. *Nanoplättchen, Nanodrähte und anorganische Fullerene: Cluster aus MoS<sub>2</sub> u. WS<sub>2</sub>*  
N. Bertram, J. Cordes, Y. D. Kim und G. Ganteför;  
S. Gemming, J. Tamuliene und G. Seifert,  
Clustertreffen 2005, Bad Herrenalb, 11.-16. Sept. 2005.
2. *Auf der Suche nach anorganischen Fullerenen: Magische MoS- und WS-Cluster*  
N. Bertram, Y. D. Kim, G. Ganteför; Jelena Tamuliene  
und Gotthard Seifert; Q. Sun und Puru Jena  
DPG-Frühjahrstagung, Berlin, 4.-9. März 2005.

## Poster

1. *Deposition of size-selected magic Si- and MoS/WS-Clusters*  
N. Bertram, R. Dietsche, F. von Gynz-Rekowski, D. C. Lim,  
T. Fischer, J. Cordes, W. Westhäuser, Y. D. Kim, and G. Ganteför  
SFB 513 - Trends in Nanoscience, Kloster Irsee, 8.-12. Okt. 2005.
2. *WS und MoS: PES-Untersuchungen von magischen Clustern und Nanoplättchen*  
N. Bertram, J. Cordes, Y. D. Kim und G. Ganteför  
Clustertreffen 2005, Bad Herrenalb, 11.-16. Sept. 2005.
3. *WS and MoS: Magic Clusters and Nanoplatelets studied by PES*  
N. Bertram, J. Cordes, Young Dok Kim und G. Ganteför  
S3C 2005 – Symposium on Size-Selected Clusters, Brand (Österreich),  
28. Feb. - 3. März 2005.
4. *Deposition of Magic Silicon Clusters*  
R. Dietsche, F. von Gynz-Rekowski, D. C. Lim, N. Bertram,  
T. Fischer, I. Lopez-Salido, Y. D. Kim, and G. Ganteför  
S3C 2005 – Symposium on Size-Selected Clusters, Brand (Österreich),  
28. Feb. - 3. März 2005.
5. *PES and DFT studies on inorganic magic clusters:  $M_4X_6$  ( $M=W, Mo$ ;  $X=O, S$ )*  
Y. D. Kim, N. Bertram, G. Ganteför, Q. Sun, P. Jena, J. Tamuliene, G. Seifert  
ISSPIC 12 – 12<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic  
Clusters, Nanjing (China), 6.-10. Sept. 2004.
6. *Deposition of Magic Silicon Clusters*  
F. v. Gynz-Rekowski, D. C. Lim, N. Bertram, T. Fischer,  
R. Dietsche, I. Lopez, Y. D. Kim and G. Ganteför  
ISSPIC 12 – 12<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic  
Clusters, Nanjing (China), 6.-10. Sept. 2004.
7. *Deposition massenselektierter Metallclusterionen unter Verwendung einer  
Magnetronsputterquelle*  
Nils Bertram, Tim Fischer, Rainer Dietsche, Felix v. Gynz-Rekowski,  
Young Dok Kim und Gerd Ganteför  
DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 8.-12. März 2004.
8. *Anomalous behaviour of small metal clusters on HOPG: Studies on plasmon  
resonances of Ag clusters using HREELS*  
I. Lopez, N. Bertram, D. Stolcic, Y. D. Kim, and G. Ganteför  
312. Wilhelm und Else Heraeus-Seminar über freie und deponierte Cluster  
(Clustertreffen 2003), Brand, 5.-10. Okt. 2003.

9. *Anomalous behaviour of small metal clusters on HOPG: Studies on plasmon resonances of Ag clusters using HREELS*

I. Lopez, N. Bertram, D. Stolcic, Y. D. Kim, and G. Ganteför

SFB 513-Workshop & Krupp Symposium, Konstanz, 6.-9. Juli 2003.

10. *A metal-semiconductor transition: oxidation of tungsten clusters.*

Davor Stolcic, Nils Bertram, Gerd Ganteför.

ISSPIC 11 – 11<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Strasbourg, 9.-13. Sept. 2002.

### **Zu publizierende Ergebnisse:**

1. N. Bertram, J. Cordes, Y. D. Kim, G. Ganteför, S. Gemming and G. Seifert:  
*Gas phase synthesis of  $Mo_{3n}S_{3n+2}$  Chevrel clusters: electronic and geometric structure.*

## B Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>a) Geometrie des C<sub>60</sub>-Fullerens. b) Struktur des C<sub>60</sub>-Festkörpers Fullerit, der eine fcc-Anordnung aufweist [5, 6].</i>	5
1.2	<i>Struktur des Al<sub>13</sub>H-Clusters [13].</i>	7
2.1	<i>Mackaysche Ikosaeder [17].</i>	10
2.2	<i>a) Massenspektren von Na-Clustern mit 4-75 Atomen. b) Berechnete Änderung der elektronischen Energiedifferenz zum benachbarten Cluster [19].</i>	11
2.3	<i>Photoelektronen-Spektren und berechnete Struktur der magischen Au<sub>6</sub><sup>-</sup> [22] und Au<sub>20</sub>-Cluster [21].</i>	12
2.4	<i>Ladungsverteilung des HOMOs des Al<sub>13</sub>I<sup>-</sup>-Clusters [23].</i>	13
2.5	<i>Oktaedrische Struktur des Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Clusterbausteins der Chevrelphasen [31].</i>	15
2.6	<i>Struktur der Festkörper-Chevrelphasen, hier Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Cu<sub>n</sub> [38].</i>	16
2.7	<i>Mo<sub>36</sub>S<sub>38</sub>-Clusterkette [43].</i>	17
2.8	<i>TEM-Aufnahme ausgerichteter Nanodrähte aus (Mo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>n</sub> in einer Polymermatrix [45].</i>	17
2.9	<i>a) STM-Aufnahme (4035 Å x 4035 Å) regelmäßig angeordneter MoS<sub>2</sub>-Nanoplättchen auf Au(111), b) Höher aufgelöste STM-Aufnahme (744 Å x 721 Å) der dreieckigen Mo<sub>2</sub>S-Cluster [49].</i>	20
2.10	<i>a) MoS-Nanoplättchen mit S-Fehlstellen am Rand nach Zugabe von atomarem Wasserstoff bei 600 K. b) STM-Aufnahme (41 Å x 42 Å) von MoS<sub>2</sub>-Nanoplättchen auf Au(111) [49].</i>	21
2.11	<i>Modell für verschiedene Kantenarten [49].</i>	21
2.12	<i>Kohlenstoff-Massenspektrum von E. A. Rohlfing et al [56].</i>	24
2.13	<i>Struktur des MS<sub>2</sub>-Festkörpers ( a) in Schichtebene und (b) senkrecht zur Schichtebene gesehen (gelb = Schwefel, grau = Mo, W) [61].</i>	25
2.14	<i>TEM-Aufnahmen polyedrischer und zylindrischer WS<sub>2</sub>-Schichtstrukturen (Maßbalken 10 nm) [62].</i>	25
2.15	<i>Modellstruktur und TEM-Aufnahmen von MoS<sub>2</sub>-Oktaedern mit einer Kantenlänge von 4 beziehungsweise 5 nm [63].</i>	26

2.16	<i>TEM-Aufnahmen und konstruierte Struktur polyedrischer MoS<sub>2</sub>-Schichtsysteme aus Oxidation und anschließender Schwefelsubstitution von Mo-Filmen [64].</i>	27
2.17	<i>Massenspektren von (CdSe)<sub>n</sub>-Clustern mit ausgeprägten Peaks bei (CdSe)<sub>34</sub> und (CdSe)<sub>35</sub>, sowie die Struktur von (CdSe)<sub>34</sub> [66].</i>	28
2.18	<i>a) STM-Aufnahme isolierter Si<sub>39</sub>-Cluster auf einer Ag(111)-Oberfläche. b) Aufnahme eines einzelnen Clusters. c) Aufnahme der Position des Clusters mit niedrigerer Probenspannung [81].</i>	31
2.19	<i>a) Fouriergefilterte STM-Aufnahme zweier Si<sub>39</sub>-Cluster. b) Aufnahme derselben Stelle: Nachdem ein Cluster mit der STM-Spitze verschoben wurde, ist das intakte Substrat zu erkennen [81].</i>	32
2.20	<i>STM-Aufnahme eines selbstorganisierten Kristallgitters aus Antimon-Tetrameren auf MoS<sub>2</sub> [89].</i>	33
2.21	<i>STM-Aufnahme eines zweidimensionalen Gitters selbstorganisierter Ga-Cluster auf einer Si(111)-7x7-Oberfläche [90].</i>	34
3.1	<i>Aufbau zur Photoelektronen-Spektroskopie an massenselektierten Clustern in der Gasphase [94].</i>	36
3.2	<i>PACIS Clusterquelle (Pulsed Arc Cluster Ion Source) [94].</i>	37
3.3	<i>Energieschema der Photoelektronen-Spektroskopie im Einteilchenbild.</i>	39
3.4	<i>Quantenmechanisches Zustandsbild der Photoelektronen-Spektroskopie.</i>	40
3.5	<i>Schema des Kopfes der Magnetronsputterquelle [86].</i>	42
3.6	<i>Schematischer Aufbau zur Erzeugung, Deposition und Untersuchung massenselektierter Cluster.</i>	43
3.7	<i>Massenspektrum von Si<sub>n</sub><sup>-</sup>-Clustern, die mit der Magnetron-Sputterquelle erzeugt wurden.</i>	44
3.8	<i>Lichtmikroskopaufnahme eines mit bloßem Auge sichtbaren Flecks von Si<sub>7</sub>-Clustern auf einer Graphitoberfläche.</i>	45
3.9	<i>a) Prinzip der Entstehung eines Beugungsmusters [110]. b) Schematischer Aufbau eines LEED-Systems.</i>	46
3.10	<i>Darstellung des Augerprozesses anhand der Emission eines KL<sub>1</sub>L<sub>3</sub>-Augerelektrons.</i>	47

3.11	<i>Energieniveaus eines Augerelektronen-Experiments an einer Festkörperprobe mit einer Augeremission aus dem Valenzband [110].</i>	48
3.12	<i>Schema des Augerspektrometers vom Typ DESA 100 (Firma Staib Instrumente GmbH) [111].</i>	49
3.13	<i>Energieniveauschema der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie [110].</i>	50
3.14	<i>Schematischer Aufbau zur Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) mit Halbkugelanalysator.</i>	51
3.15	<i>XR3E2-Röntgenquelle der Firma VG Microtech [112].</i>	52
3.16	<i>Überblick über die möglichen Anregungen, die mittels Elektronenenergieverlust-Spektroskopie gemessen werden können [114].</i>	53
3.17	<i>Schema der Dipolstreuung [114].</i>	54
3.18	<i>Schema des Elektronenenergieverlust-Spektrometers Delta 0.5 der Firma VSI (Ibach-Typ)[116].</i>	55
4.1	<i>a) Veränderung der Massenspektren von <math>W_nS_m^-</math>-Clustern mit der <math>H_2S</math>-Konzentration in der PACIS-Clusterquelle. b) Massenspektren von <math>W_nO_m^-</math>-Clustern aus der Doktorarbeit von D. Stolčić [95].</i>	62
4.2	<i>a) Massenspektren kleiner <math>Mo_nS_m^-</math>-Cluster und (b) kleiner <math>W_nS_m^-</math>-Cluster, die in der PACIS-Clusterquelle durch Verdampfen von Mo beziehungsweise W unter Zugabe von <math>H_2S</math>-Adsorbatgas erzeugt wurden.</i>	64
4.3	<i>a) Mittels Dichtefunktional-Rechnungen optimierte Geometrien neutraler <math>MoS_m</math>-Cluster (<math>m = 1-6</math>). b) Entsprechende Anionen-geometrien [2, 28 ].</i>	64
4.4	<i>Berechnete Bindungsenergien und HOMO-LUMO-Gaps der <math>MoS_m</math>-Cluster in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Vergleich zu den experimentellen Daten [28].</i>	66
4.5	<i>a) Photoelektronenspektren von <math>MoS_m^-</math> (<math>m = 3, 4</math>), aufgenommen mit 4,66 eV Photonenenergie. b) <math>WS_m^-</math>-Spektren (<math>m = 2-4</math>), aufgenommen mit 6,4 eV Photonenenergie.</i>	67
4.6	<i>a) Photoelektronen-Spektren von <math>W_2S_m^-</math>-Clustern (mit 6,4 eV Photonenenergie aufgenommen). b) Spektren von <math>W_2O_m^-</math>-Clustern aus der Doktorarbeit von D. Stolčić [95].</i>	68

4.7	<i>Vergleich der berechneten Vertical Detachment Energies (VDE) für <math>Mo_2S_m</math> (<math>m = 1-6</math>) mit den gemessenen VDEs der entsprechenden <math>W_2S_m^-</math>-Cluster [28].</i>	69
4.8	<i>a) Optimierte Strukturen neutraler <math>Mo_2S_m</math>-Cluster (<math>m = 1-6</math>). b) Entsprechende Anionengeometrien [2, 28].</i>	69
4.9	<i>a) Photoelektronen-Spektren von <math>W_3S_m^-</math>-Clustern (mit 6,4 eV Photonenenergie aufgenommen). b) Spektren von <math>W_3O_m^-</math>-Clustern aus der Dissertation von D. Stolčić [95].</i>	71
4.10	<i>a) Photoelektronen-Spektren von <math>W_4S_m^-</math>-Clustern (<math>m = 1-12</math>), aufgenommen mit 6,4 eV Photonenenergie. b) <math>Mo_4S_m^-</math>-Spektren (<math>m = 1-12</math>), aufgenommen mit 4,66 eV Photonenenergie.</i>	72
4.11	<i>Photoelektronen-Spektrum des <math>W_4O_6^-</math>-Clusters (mit 6,4 eV Photonenenergie aufgenommen) aus der Dissertation von D. Stolčić [95].</i>	73
4.12	<i>(a) Optimierte Geometrien neutraler <math>Mo_4S_m</math>-Cluster (<math>m = 1-12</math>). (b) Strukturen der entsprechenden Anionen, falls ein Geometrieunterschied zum Neutralen vorliegt [2, 28].</i>	73
4.13	<i>Berechnete Bindungsenergie pro Atom für <math>Mo_4S_m</math> sowie gemessene HOMO-LUMO-Gaps für <math>Mo_4S_m^-</math> (<math>m = 1-12</math>) [28].</i>	74
4.14	<i>Berechnete Struktur des <math>W_4O_6</math>-Clusters [25].</i>	74
4.15	<i>Berechnete Vertical Detachment Energies (VDE) für <math>Mo_4S_m</math> sowie gemessene VDEs für <math>Mo_4S_m^-</math> und <math>W_4S_m^-</math> (<math>m = 1-12</math>) [28].</i>	75
4.16	<i>Massenspektrum mit <math>W_8S_{12}^-</math> als scharfe Linie.</i>	76
4.17	<i>a) Berechnete Struktur des <math>Mo_8S_{12}</math>-Clusters [2]. b) Photoelektronen-Spektrum von <math>W_8S_{12}^-</math>.</i>	76
4.18	<i>Massenspektrum mit einer Serie Peaks der Stöchiometrie <math>Mo_{3n}S_{3n+2}</math>.</i>	77
4.19	<i><math>Mo_6S_8</math>-Oktaeder, der Grundbaustein der Chevrelphasen [31].</i>	78
4.20	<i>Berechnete Geometrien der <math>Mo_{3n}S_{3n+2}</math>-Cluster (<math>n = 2-5</math>) [2].</i>	79
4.21	<i>Photoelektronen-Spektren der Cluster <math>Mo_{3n}S_{3n+2}^-</math> (<math>n = 2-5</math>).</i>	79
4.22	<i>Berechnete elektronische Zustände der Cluster <math>Mo_{3n}S_{3n+2}</math> (<math>n = 2-5</math>) und die Bandstruktur einer unendlich langen <math>Mo_{3n}S_{3n}</math>-Kette [2].</i>	80
4.23	<i>Massenspektren großer <math>W_nS_m</math>-Cluster unter verschiedenen Wachstumsbedingungen.</i>	82

4.24	<i>a) Optimierte Struktur des <math>Mo_{576}S_{1140}</math>-Fullerens (Tight Binding). b) Ergebnis einer Molekulardynamik-Simulation bei 300 K [2].</i>	82
4.25	<i>Berechnete Strukturen der <math>W_{10}S_{30}</math>- und <math>W_{15}S_{42}</math>-Plättchen [2].</i>	83
4.26	<i>Flugzeit-Massenspektren von <math>W_nS_m^-</math>-Clustern im Größenbereich der Nanoplättchen oder kleiner Fullerene in Abhängigkeit vom <math>H_2S</math>-Angebot.</i>	84
4.27	<i>Massenspektren von <math>W_nS_m^-</math>-Clustern, die durch Verdampfen von <math>WS_2</math>-Pulver und durch Verdampfen einer W-Elektrode im Lichtbogen unter Zugabe von <math>H_2S</math> generiert worden sind.</i>	85
4.28	<i>Photoelektronenspektren der Plättchenpeaks B, 2B und C.</i>	87
4.29	<i>Massenspektren mittels Magnetronsputterquelle generierter <math>W_nS_m</math> Cluster mit variiertem <math>H_2S</math>-Angebot.</i>	89
4.30	<i>a) Optimierte Massenspektren für die deponierten Cluster <math>W_1S_3^-</math>, <math>W_3S_9^-</math>, b) Massenspektrum mit deponiertem Cluster <math>W_5S_2^-</math>, c) Berechnete Strukturen der Cluster <math>Mo_1S_3</math> und <math>Mo_3S_9</math> sowie ein Strukturvorschlag für <math>Mo_5S_2</math> (Tight-Binding-Näherung) [2].</i>	90
4.31	<i>Berechnete Bindungsenergie pro Atom für <math>Mo_3S_m</math>-Cluster [2].</i>	91
4.32	<i>LEED-Aufnahme einer Ag(111)-Oberfläche als Substrat zur Clusterdeposition mit Elektronenenergien von 46, 119 und 142 eV.</i>	92
4.33	<i>Augerelektronen-Spektrum von <math>W_3S_9^-</math> auf einer Ag(111)-Oberfläche (In-Situ-Messung).</i>	93
4.34	<i>XPS-Übersichtsscan von <math>W_3S_9^-</math> auf Ag(111) (Ex-Situ-Messung nach UHV-Transfer).</i>	94
4.35	<i>XPS: Wolfram 4f- und Schwefel 2p-Linien von <math>W_3S_9^-</math> auf Ag(111) und einer <math>WS_2</math>-Festkörperprobe.</i>	95
4.36	<i>HREELS-Differenzspektren der Cluster <math>W_1S_3</math>, <math>W_3S_9</math> und <math>W_5S_2</math> auf Ag (111) (In-Situ-Messung).</i>	98
4.37	<i>Schema der möglichen senkrechten Dipolbildung eines flach auf einer Silberoberfläche liegenden <math>W_1S_3</math>-Clusters.</i>	100
4.38	<i>Vereinfachte Darstellung der möglichen Deformation des <math>W_1S_3</math>-Clusters (Schwefelabstand ohne Deformation = 4 Å) durch die Gitterkonstante der Ag (111)-Oberfläche von 2,9 Å.</i>	101

## C Tabellenverzeichnis

3.1	<i>Quellenparameter, die das Clusterwachstum bestimmen.</i>	38
4.1	<i>Berechnete Bindungslängen, Vertical Detachment Energies (VDE) und adiabatische Elektronenaffinitäten (AEA) für <math>\text{MoS}_m</math> [2, 28].</i>	65
4.2	<i>Berechnete Bindungslängen, Vertical Detachment Energies (VDE) und adiabatische Elektronenaffinitäten (AEA) für <math>\text{Mo}_2\text{S}_m</math> [2, 28].</i>	70
4.3	<i>Berechnete HOMO-LUMO-Gaps und VDEs der Chevrelcluster-Serie <math>\text{Mo}_{3n}\text{S}_{3n+2}</math> [2].</i>	80
4.4	<i>Summenformeln der <math>\text{MS}_2</math>-Nanoplättchen und deren berechnete Bindungsenergien [2].</i>	83
4.5	<i>XPS-Linienpositionen, chemische Verschiebung sowie Literaturwerte für die reinen Elemente und den <math>\text{WS}_2</math>-Festkörper [123].</i>	96
4.6	<i>Berechnete Schwingungsmoden des freien <math>\text{MoS}_3</math>-Clusters. Die ersten drei sind Deformationen, die letzten drei Mo-S-Streckschwingungen [2].</i>	99
4.7	<i>Berechnete Hauptschwingungsmoden des freien <math>\text{Mo}_3\text{S}_9</math>-Clusters [2].</i>	99

## D Literaturverzeichnis

- [1] N. Bertram, Y. D. Kim, G. Ganteför, Q. Sun, P. Jena, J. Tamuliene und G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 341 (2004).
- [2] G. Seifert, *persönliche Mitteilung*.
- [3] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley: *Nature* **318**, 162 (1985).
- [5] N. Wilson, School of Chemistry, Cardiff University,  
<http://theory.chem.cf.ac.uk/wilson/c60/> (aufgerufen am 2. 12. 2005)
- [6] B. Pevzner, Massachusetts Institute of Technology,  
<http://www.godunov.com/Bucky/fullerene.html> (aufgerufen am 2. 12. 2005)
- [7] S. H. Yang, C. L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky und R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **139**, 233 (1987).
- [8] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett und U. Landman, *J. Phys. Chem. A* 103 9573-9578 (1999).
- [9] H. Wu, S. R. Desai und L. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 212 (1996).
- [10] M. Moseler, H. Häkkinen und U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 176103 (2002).
- [11] W. T. Wallace und R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7499 (2002).
- [12] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [13] S. Burkart, N. Blessing, B. Klipp, J. Müller, G. Ganteför und G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **301**, 546 (1999).
- [14] H. Haberland (Hrsg.) *Clusters of Atoms and Molecules*, Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [15] P. A. Young, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1**, 936 (1968).
- [16] A. L. Mackay, *Acta Cryst.* **15**, 916 (1962).
- [17] E. Recknagel, *Clusterphysik (3. Auflage)*, Vorlesungsskript, (1998).

- [18] K.-H. Meiwes-Broer (Hrsg.) *Metal Clusters at Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [19] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou und M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- [20] K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky und R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **96**, 3319 (1992).
- [21] Jun Li, Xi Li, Hua-Jin Zhai und Lai-Sheng Wang, *Science* **299**, 5608, 864 (2003).
- [22] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, Xi Li, Hua-Jin Zhai und Lai-Sheng Wang, *J. Phys. Chem. A* **107**, 6168 (2003).
- [23] D. E. Bergeron, A. W. Castleman, Jr., T. Morisato und S. N. Khanna, *Science*, 304, 84 (2004).
- [24] S. Burkart, N. Blessing, B. Klipp, J. Müller, G. Ganteför und G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **301**, (5-6), 546 (1999)
- [25] Q. Sun, B. K. Rao, P. Jena, D. Stolcic, G. Ganteför und Y. Kawazoe, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 29 (2004).
- [26] J. M. Lightstone, H. Mann, M. Wu, P. M. Johnson und M. G. White, *J. Phys. Chem.* **107**, 10359 (2003).
- [27] N. Bertram, Y. D. Kim, G. Ganteför, Q. Sun, P. Jena, J. Tamuliene und G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 341 (2004).
- [28] S. Gemming, J. Tamuliene, G. Seifert, N. Bertram, Y.D. Kim und G. Ganteför, *Appl. Phys. A* (2005), online verfügbar.
- [29] J. M. Lightstone, M. J. Patterson und M. G. White, *Chemical Physics Letters* **413**, 429 (2005).
- [30] R. Chevrel, M. Sergent und J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **3**, 515 (1971).
- [31] E. Kaldis (Hrsg.) *Current Topics in Materials Science*, Band 3, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1979).
- [32] R. Chevrel und M. Sergent, *Topics in Current Physics*, Ø. Fischer, M. B. Maple (Eds.), Springer Verlag, Heidelberg, Germany (1982), Vol. 32, Chapt. 2.
- [33] O. Peña und M. Sergent, *Prog. Solid State Chem.* **19**, 165 (1989).
- [34] P. J. Mulhern und R. R. Haering, *Can. J. Phys.* **62**, 527 (1984).

- [35] K. F. McCarty, J. W. Anderegg, G. L. Schrader, *J. Catal.* **93**, 375 (1985).
- [36] Ø. Fischer und M. B. Maple (Hrsg.) *Superconductivity in Ternary Compounds*, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [37] Ø. Fischer, A. Treyvaud, R. Chevrel und M. Sergent, *Solid State Commun.* **17**, 721 (1975).
- [38] G. J. Snyder, Thermoelectrics, Jet Propulsion Lab, California Institute of Technology, <http://www.its.caltech.edu/~jsnyder/thermoelectrics/> (aufgerufen am 5. 10. 2005).
- [39] S. J. Hilsenbeck, V. G. Young Jr. und R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **33**, 1822 (1994).
- [40] T. Saito, N. Yamamoto, T. Yamagata und H. Imoto, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1646 (1988).
- [41] T. Saito, N. Yamamoto, T. Nagase, T. Tsuboi, K. Kobayashi, T. Yamagata, H. Imoto und K. Unoura, *Inorg. Chem.* **29**, 764 (1990).
- [42] Y. V. Mironov, A. V. Virovets, N. G. Naumov, V. N. Ikorskii, V. E. Fedorov, *Chem.-Eur. J.* **6**, 1361 (2000).
- [43] S. Picard, M. Potel und P. Gougeon, *Angew. Chem.* **111**, 2148 (1999).
- [44] P. Davidson, J. C. Gabriel, A. M. Levelut und P. Batail, *Europhys. Lett.* **21**, 317 (1993).
- [45] J. H. Golden, F. J. Di Dalvo, J. M. J. Fréchet, J. Silcox, M. Thomas und J. Elman, *Science* **273**, 728 (1996).
- [46] K. Yvon und A. Paoli, *Solid State Commun.* **24**, 41 (1977).
- [47] G. Schulze Icking-Konert, H. Handschuh, G. Ganteför und W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1047 (1996).
- [48] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigel, und P. Ziemann, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 27 (2001).
- [49] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsoe und F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 951 (2000).
- [50] G. Wulff, *Zeitschrift für Kristallographie* **34**, 449 (1901).

- [51] H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [52] M. Salmeron, G. A. Somorjai, A. Wold, R. Chianelli und K. S. Liang., *Chem. Phys. Lett.* **90**, 105 (1982).
- [53] J. G. Kushmerick und P. S. Weiss, *J. Phys. Chem.* **102**, 10094 (1998).
- [54] M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg und F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 196803 (2001).
- [55] M. V. Bollinger, K. W. Jacobsen und J. K. Nørskov, *Physical Review B*, **67**, 085410 (2003).
- [56] E. A. Rohlfing, D. M. Cox und A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **81**, 3322 (1984).
- [57] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano und B. v. Issendorf, *Nature* **407**, 60 (2000).
- [58] H. Kietzmann, R. Rochow, G. Ganteför, W. Eberhardt, K. Vietze, G. Seifert und P. W. Fowler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5378 (1998).
- [59] H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P. S. Bechthold und W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1095 (1995).
- [60] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel und Thomas Frauenheim, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1, 146 (2000).
- [61] H. Kleinke, Department of Chemistry, University of Waterloo,  
<http://sciborg.uwaterloo.ca/~kleinke/mos2.jpg>,  
<http://sciborg.uwaterloo.ca/~kleinke/mos2layer.jpg>  
 (aufgerufen am 15. 10. 2005).
- [62] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut und G. Hodes, *Nature* **360**, 444 (1992).
- [63] P. A. Parilla, A. C. Dillon, K. M. Jones, G. Riker, D. L. Schulz, D. S. Ginley und M. J. Heben, *Nature* **397**, 114 (1999).
- [64] L. Margulis, G. Salitra und R. Tenne, *Nature* **365**, 114 (1993).
- [65] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz und R. Tenne, *Science* **267**, 222 (1995).
- [66] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. A. Barnakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V. R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. V. Belosludov, V. Sundararajan und Y. Kawazoe *Nature Materials* **3**, 99 (2004).

- [67] B. D. Leswik und A. W. Castleman, Jr. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **3**, 251 (2002).
- [68] S. N. Khanna, B. K. Rao und P. Jena, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 016803 (2002).
- [69] U. Heiz und W.-D. Schneider, *J. Phys. D: Appl Phys.* **33**, 85 (2000).
- [70] S. Lee, C. Fan, T. Wu und S. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5682 (2004).
- [71] H. P. Chen, U. Landman, *J. Phys. Chem.* **98**, 3527 (1994)
- [72] K. Bromann, C. Felix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet und K. Kern, *Science* **274**, 956 (1996).
- [73] K.-H. Meiwes-Broer (Hrsg.) *Metal Clusters and Dots*, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [74] W. Harbich, Y. Belyaev, R. Kleiber und J. Buttet, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1147 (1996).
- [75] S. Fedrigo, W. Harbich und J. Buttet, *J. Chem. Phys.* **99**, 5712 (1993).
- [76] H. Jodicke, R. Schaub, A. Bhowmick, R. Monot, J. Buttet und W. Harbich, *Rev. Sci. Inst.* **71**, 2818 (2000).
- [77] J. T. Lau, W. Wurth, H.-U. Ehrke und A. Achleitner, *Low Temp. Phys.* **29**, 223 (2003).
- [78] A. Nakajima, Department. of Chemistry, Keio University, <http://www.nanostruct-mater.jst.go.jp/theme-e/subject/05-nakajima.html> (aufgerufen am 18. 08. 2005).
- [79] R. E. Palmer, S. Pratontep und H. G. Boyen, *Nature Materials* **2**, 443 (2003).
- [80] U. Heiz, F. Vanolli, A. Sanchez und W. D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9668 (1998).
- [81] S. Messerli, S. Schintke, K. Morgenstern, A. Sanchez, U. Heiz und W. D. Schneider, *Surf. Sci.* **465**, 331 (2000).
- [82] L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H. Metiu, M. T. Bowers und S. K. Buratto, *J. Chem. Phys.* **8**, 122 (2005).
- [83] H.-V. Roy, P. Fayet, F. Patthey, W.-D. Schneider, B. Delley und C. Massobrio, *Phys. Rev. B* **49**, 5611 (1994).

- [84] M. H. Schaffner, F. Patthey und W.-D. Schneider, *Eur. Phys. J. D*, **9**, 1-4, 609 (1999).
- [85] M. Grass, D. Fischer, M. Mathes, P. Nielaba und G. Ganteför, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3810 (2002).
- [86] F. v. Gynz-Rekowski, *Sauerstoffadsorption an freien und deponierten Clustern*, Dissertation, Universität Konstanz (2005).
- [87] Y. D. Kim, *persönliche Mitteilung*.
- [88] J. Bansmann, S. H. Baker, C. Binns, J. A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G. M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K. N. Trohidou, J. Tuailleon und Y. Xie, *Surf. Sci. Reports* **56**, 189 (2005).
- [89] T. M. Bernhardt, B. Stegemann, B. Kaiser und K. Rademann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 199 (2003).
- [90] M. Y. Lai und Y. L. Wang, *Phys. Rev. B*, **64**, 241404 (2001).
- [91] R. E. Palmer, S. Pratontep und H. G. Boyen, *Nature Materials* **2**, 443 (2003).
- [92] S. Burkart, *Wasserstoff-Chemisorption an Metallclustern*, Dissertation, Universität Konstanz (2000).
- [93] J. Müller, *Silizium- und Kohlenstoffcluster: Struktur und Dynamik*, Dissertation, Universität Konstanz (2001).
- [94] R. Fromherz, *Geometrische und elektronische Eigenschaften von Siliziumhydrid- und Kohlenstoff-Clustern - Ionenmobilität und Photoelektronenspektroskopie*, Dissertation, Universität Konstanz (2002).
- [95] D. Stolčić, *Sauerstoff- und Stickstoff-Chemisorption an Metallclustern*, Dissertation, Universität Konstanz (2003).
- [96] C.-Y. Cha, G. Ganteför, W. Eberhardt, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 5661 (1992).
- [97] Y. D. Kim, D. Stolcic, M. Fischer und G. Ganteför, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 359 (2003).
- [98] D. Stolcic, Y. D. Kim und G. Ganteför, *J. Chem. Phys.* **120**, 5, (2004).
- [99] Q. Sun, B. K. Rao, P. Jena, D. Stolcic, Y. D. Kim, G. Ganteför und A. W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.* **121**, 9417 (2004).

- [100] H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P. S. Bechthold und W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1095 (1995).
- [101] H. Kietzmann, R. Rochow, G. Ganteför, W. Eberhardt, K. Vietze, G. Seifert and P. W. Fowler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5378 (1998).
- [102] A. Einstein. *Ann. d. Phys.* **17**, 132 (1905).
- [103] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie (3. Auflage)*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1998).
- [104] L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6*, de Gruyter, Berlin (1998).
- [105] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press, New York (1979).
- [106] H. Haberland, *persönliche Mitteilung*.
- [107] R. A. Haefler, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil 1*. Springer-Verlag, Berlin, (1987).
- [108] Zeichnung: T. Fischer.
- [109] Björn Klipp, *Deposition massenselektierter Aluminiumcluster*, Dissertation, Universität Konstanz (2000).
- [110] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry (2nd edition)*, VCH, Weinheim (1985).
- [111] Zeichnung: Staib Instrumente GmbH.
- [112] Zeichnung. Firma VG Microtech.
- [113] D. Briggs und M. P. Seah, *Practical Surface Analysis (2nd edition)*, Wiley, Chichester (1996).
- [114] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials (3. Auflage)*, Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [115] H. Ibach, *Electron Energy Loss Spectrometers*, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [116] Zeichnung: Firma VSI.
- [117] K. Capelle, *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*, <http://arXiv.org/archive/cond-mat> (aufgerufen am 15. 10. 2005).
- [118] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory (2. Auflage)*, Wiley-VCH, Weinheim (2001).

- [119] L. Kronik, R. Fromherz, E. Ko, G. Ganteför Und J. R. Chelikowsky, *Nature Materials*, **1**, 1 (2002).
- [120] N. Bertram, J. Cordes, Y. D. Kim, G. Ganteför, S. Gemming and G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* (2005), zur Publikation akzeptiert.
- [121] G. Ganteför und W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4975 (1996).
- [122] K. K. Kam and B. Parkinson, *J. Phys. Chem.* **86**, 463 (1982).
- [123] J. Chastain und R. C. King, Jr. (Hrsg.) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc. Eden Prairie (1995).
- [124] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129 (1976).
- [125] J. H. Scofield, *Lawrence Livermore Laboratory Report*, UCRL-51326, (1973).
- [126] H. Hövel, B. Grimm, M. Pollmann und B Reihl, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4608 (1998).
- [127] J. S. Zabinski, M. S. Donley, S. V. Prasad und N. T. McDevitt, *Journal of Materials Science* **29**, 4834 (1994).
- [128] P. N. Jones, E. Knözinger, W. Langel, R. B. Moyes und J. Tomkinson, *Surf. Sci.* **207**, 159 (1988).
- [129] X. Zhang und R. McCarley, *Inorg. Chem.* **34**, 2678 (1995).



# Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Gerd Ganteför für die Möglichkeit danken, in seiner Gruppe ein sehr interessantes Forschungsprojekt durchführen zu dürfen. Insbesondere für seinen Einsatz bezüglich meiner Betreuung, Ausbildung und Förderung während der Doktorarbeit, bei der er mir stets mit fachlichem *und* persönlichem Rat zur Seite stand, bin ich sehr dankbar. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Leiderer sehr für die Erstellung des zweiten Gutachtens.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Young Dok Kim für die fachliche Unterstützung bei der Durchführung der Projekte, die fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen und sein Engagement für die gemeinsamen Veröffentlichungen. Ebenfalls sehr zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. Gotthard Seifert, Frau Dr. Jelena Tamuliene und Frau Dr. Sibylle Gemming von der TU Dresden für die theoretischen Rechnungen sowie die engagierte und freundliche Kooperation.

An den Messungen der Gasphasendaten war Jörn Cordes beteiligt, dem ich sehr für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit im Labor, bei der Organisation des H-Workshops 2005 und der Korrektur dieser Dissertation danke. Genauso gilt mein Dank Tim Fischer, Wilko Westhäuser, Rainer Dietsche und Dong Chan Lim für die produktive und angenehme gemeinsame Arbeit am Projekt der Clusterdeposition und die Durchsicht dieser Arbeit. Bei Dr. Peter Gerhardt bedanke ich mich für die gemeinsame Organisation des Clustertreffens 2003.

Des Weiteren bin ich allen jetzigen und früheren Mitgliedern der Arbeitsgruppe sehr dankbar für die stete Hilfsbereitschaft und das freundschaftliche Verhältnis innerhalb und außerhalb der Universität – die gemeinsame Konstanzer Zeit wird mir in Erinnerung bleiben.

Besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, die mich bei all meinen Vorhaben stets gefördert und unterstützt haben und deren Rat ich sehr schätze.