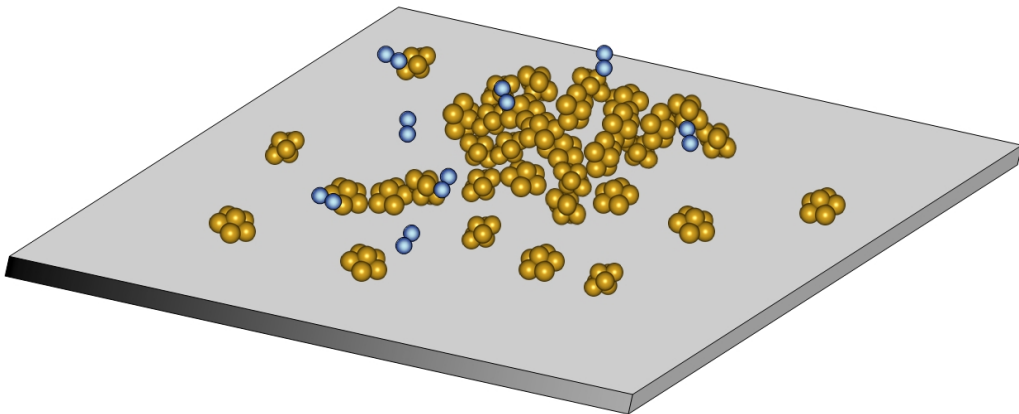


# Sauerstoffadsorption an freien und deponierten Clustern



**Titelbild: Si<sub>7</sub>-Clusters & O<sub>2</sub> auf HOPG**

# Sauerstoffadsorption an freien und deponierten Clustern

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

Universität Konstanz  
Fachbereich Physik

vorgelegt von  
Felix von Gynz-Rekowski

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Oktober 2005

Referent: Prof. Dr. Gerd Ganteför  
Referent: Prof. Dr. Günter Schatz

Gesetzt mit:  $\text{\LaTeX}$   
Erstellt am: 21. Oktober 2005

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
2.1	Katalyse und Chemisorption . . . . .	8
2.2	Adsorption von Sauerstoff . . . . .	11
2.3	Metall- & Halbleiter-Cluster . . . . .	14
2.3.1	Kupfer . . . . .	14
2.3.2	Palladium . . . . .	15
2.3.3	Silizium . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Photoelektronenspektroskopie an freien Clusteranionen</b>	<b>23</b>
3.1	Anionen-Photoelektronenspektroskopie . . . . .	23
3.1.1	Einteilchenbild . . . . .	24
3.1.2	Quantenmechanisches Zustandsbild . . . . .	26
3.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	29
3.2.1	Clusterquelle . . . . .	30
3.2.2	Massenspektrometer . . . . .	31
3.2.3	Photoelektronenspektrometer . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Cluster auf Oberflächen</b>	<b>33</b>
4.1	Deposition massenselektierter Cluster . . . . .	34
4.1.1	Aufbau . . . . .	34
4.1.2	Magnetronsputterquelle . . . . .	38
4.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie . . . . .	49
4.3	Auger-Elektronenspektroskopie . . . . .	54
4.4	Niederenergetische Elektronenbeugung . . . . .	56
4.5	Elektronenenergieverlustspektroskopie . . . . .	57
4.6	Substrate . . . . .	59
4.6.1	Haftungskoeffizienten . . . . .	60

<b>5</b>	<b>O<sub>2</sub>-Chemisorption an freien Clustern</b>	<b>61</b>
5.1	Einführung . . . . .	61
5.2	O <sub>2</sub> -Chemisorption an Kupfer-Clustern . . . . .	61
5.2.1	Massenspektren . . . . .	61
5.2.2	Photoelektronenspektren . . . . .	63
5.2.3	Diskussion . . . . .	63
5.3	O <sub>2</sub> -Chemisorption an Palladium-Clustern . . . . .	72
5.3.1	Massenspektren . . . . .	72
5.3.2	Photoelektronenspektren . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Deposition von Silizium-Clustern auf Oberflächen</b>	<b>79</b>
6.1	Silizium-Cluster auf Kohlenstoff . . . . .	79
6.1.1	Magische Silizium-Cluster . . . . .	80
6.1.2	Nichtmagische Silizium-Cluster . . . . .	87
6.2	Silizium-Cluster auf Silber . . . . .	91
6.2.1	Auger-Elektronenspektroskopie . . . . .	91
6.2.2	HREELS . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>8</b>	<b>Ausblick</b>	<b>103</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>106</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>107</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>109</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>

# 1 Einleitung

**“If I were asked for an area of science and engineering that will most likely produce the breakthroughs of tomorrow, I would point to nanoscale science engineering.”**

*Neal F. Lane, ehemaliger Präsident der „National Science Foundation“  
und „Chief Science Advisor“ unter Präsident W.J. Clinton, USA [1].*

*Nanotechnologie* als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts! Bereits heute, zu Beginn dieses Jahrhunderts bieten Nanoteilchen einige sehr interessante Möglichkeiten. Denn die Welt der Nanopartikel unterscheidet sich in ihren Eigenschaften essentiell von der uns bekannten, makroskopischen Umgebung. So zum Beispiel können Nanoteilchen aus Metallen durchaus halbleitend sein oder sogar Isolatoren [2, 3]. Und nicht nur die elektronischen, auch die chemischen Eigenschaften können stark von der Größe abhängen. Es ändert sich beispielsweise die Reaktivität von Eisen-Nanopartikeln gegenüber Wasserstoff und schwankt um mehrere Größenordnungen in Abhängigkeit von der Größe der Teilchen [4].

Cluster sind Nanopartikel, die aus drei bis einigen tausend Atomen bestehen. Damit liegt bereits ein interessanter Aspekt der Clusterphysik auf der Hand: Cluster sind nicht mehr Atome jedoch noch nicht makroskopische Festkörper. Sie stellen vielmehr den Übergang dar.

Von besonderem Interesse sind Cluster aus Metall- oder Halbleiteratomen [5]. Die Eigenschaften dieser Cluster können insbesondere für die Katalyse genutzt werden. Dabei zeigt sich ganz Erstaunliches: So ist Gold als Festkörper inert, jedoch sind einige Gold-Nanopartikel gute Katalysatoren. Aber, es kommt auf ihre individuelle Größe an, denn nicht alle Nanopartikel aus Gold sind gleich reaktiv. Auf die katalytische Aktivität von Gold-Nanopartikeln und anderen Elementen wird in Kapitel 2.1 näher eingegangen.

Obgleich man Nanokatalysatoren bereits in vielen industriellen Prozessen findet, zum Beispiel im Autokatalysator oder bei der Synthese organischer Moleküle, sind die dabei ablaufenden Prozesse nur bedingt bekannt. Die Clusterphysik zielt darauf, die zugrunde liegenden Prozesse zu untersuchen.

Experimente an freien Clustern in der Gasphase erlauben es, Cluster zunächst als isolierte Teilchen zu untersuchen, so dass die Einflüsse einer Cluster-Substrat oder Cluster-Cluster Wechselwirkung nicht berücksichtigt werden müssen. Ebenso kann an freien Clustern, die mit einem Adsorbat, wie etwa einem Sauerstoffmolekül, in Kontakt sind, die ungestörte Wechselwirkung von Cluster und Adsorbat betrachtet werden. Die Photoelektronenspektroskopie an Clusteranionen<sup>1</sup>, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, bietet eine Möglichkeit freie Cluster in der Gasphase zu spektroskopieren und so ihre elektronische Struktur zu untersuchen.

Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit einem Katalysator ist für die heterogene Katalyse entscheidend. Aktivierter Sauerstoff (Hyperoxid oder Peroxid) stellt einen wichtigen Zwischenschritt bei der Oxidation von Kohlenmonoxid oder Stickstoffmonoxid dar.

Einige kleine Gold- und Silber-Cluster absorbieren Sauerstoff tatsächlich als Hyperoxid [6]. Damit drängt sich die Frage auf, ob auch andere Cluster als mögliche Nanokatalysatoren in Frage kommen. Kupfer<sup>2</sup> ist das leichteste Element der ersten Nebengruppe. Mit der Untersuchung der Reaktivität gegenüber Sauerstoff soll hier insbesondere auf Unterschiede im Verhalten von Clustern dieser Gruppe des Periodensystems eingegangen werden (Kapitel 5.2). Palladium<sup>3</sup> ist als Festkörper ein vielseitiger Katalysator, jedoch sind Palladium-Cluster bisher kaum hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht worden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher erste Einblicke hinsichtlich der Chemisorption von Sauerstoff an Palladium-Clustern gewonnen werden (Kapitel 5.3).

Wie ändern sich die Eigenschaften eines Clusters, wenn dieser auf einem Substrat deponiert ist und durch die Wechselwirkungen des Clusters mit der Oberfläche und mit benachbarten Clustern beeinflusst wird?

Die meisten Cluster sind nur instabile Aggregate kondensierter Materie, die bei Wechselwirkung mit einem Substrat oder anderen Clustern ihre Integrität verlieren. Andere Cluster sind jedoch auch bei Wechselwirkung mit anderen Clustern oder auf Oberflächen stabil. Die Identifizierung solcher *magischer Cluster* ist weiterhin ein Gebiet intensiver Forschung.

Silizium ist für die Halbleiterindustrie von großem Interesse. Derzeit werden durch lithographische Methoden Strukturen von 65 nm in der kommerziellen Chip-Herstellung erreicht [7]. Folgt man einmal dem „Moore'schen Gesetz“<sup>4</sup>, so würde 2026 eine Strukturgröße von zwei Nanometern erreicht, was bei gleichem

---

<sup>1</sup> Photoelektronenspektroskopie an Clusteranionen (PES<sup>-</sup>): siehe Kapitel 3

<sup>2</sup> Kupfer-Cluster: siehe Kapitel 2.3.1

<sup>3</sup> Palladium-Cluster: siehe Kapitel 2.3.2

<sup>4</sup> Gordon Moore, Mitbegründer des Chip-Herstellers Intel, sagte 1958 voraus, dass sich die Dichte der Transistoren auf einem Computerchip alle 24 Monate verdoppeln würde.

---

Durchmesser einem Cluster von 125 Atomen entspricht. Bereits vier Jahre später wäre man bei einem Nanometer oder nur noch 15 Atomen. Die Eigenschaften kleinster Silizium- sowie Siliziumdioxid-Strukturen werden folglich in naher Zukunft von einigem Interesse sein.

Aus Experimenten an freien Silizium-Clustern ist bekannt, dass Cluster bestehend aus 4, 7 oder 10 Siliziumatomen aufgrund ihrer elektronischen Struktur besonders stabil sind<sup>5</sup>. Eignen sich diese Cluster als Bausteine eines neuen Clustermaterials?

Um die Eignung von Silizium als Clustermaterial zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit magische Silizium-Cluster auf verschiedenen Oberflächen deponiert, ihr Verhalten gegenüber dem Substrat und Sauerstoff untersucht und mit dem Verhalten von nichtmagischen Silizium-Clustern verglichen (Kapitel 6).

Dabei erlaubt es die Deposition von massenselektierten Clustern, Filme aus monodispersen Strukturen zu erzeugen. Die Cluster werden zunächst in einer Quelle erzeugt. Bevor sie auf das Substrat gelangen ist es möglich, dass sie durch Stöße mit dem Trägergas in eine (zumindest meta-) stabile Geometrie relaxieren. Durch andere Methoden, etwa durch Aufdampfen von Silizium oder Kohlenstoff, lassen sich Strukturen wie  $\text{Si}_7$  oder  $\text{C}_{60}$ <sup>6</sup> kaum herstellen.

Zur Erzeugung von Clustermaterial bedarf es effizienter Clusterquellen, die über einen gewissen Zeitraum genügend hohe Clusterströme erzeugen. Die PACIS<sup>7</sup> liefert für Experimente an freien Clustern ein ausreichendes Signal. Für die Deposition sind jedoch höhere Intensitäten als die damit erreichten wünschenswert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Magnetron-Sputter-Quelle<sup>8</sup> zur Erzeugung ausreichend intensiver Clusterströme aufgebaut. Diese erlaubt es, innerhalb von ein bis zwei Stunden auf einem geeignetem Substrat einige Monolagen monodispersen Clustermaterials zu erzeugen.

Zusammenfassend gliedert sich die hier vorliegende Arbeit in einen Teil zur Untersuchung von freien Clustern in der Gasphase mittels Laserspektroskopie ( $\text{Cu}_n^- + \text{O}_2$  und  $\text{Pd}_n^- + \text{O}_2$ ) und in einen zweiten Teil zur Untersuchung deponierter Cluster auf verschiedenen Substraten ( $\text{Si}_n + \text{O}_2$  auf Graphit, amorphem Kohlenstoff und Silber).

Es handelt sich dabei um zwei grundlegend verschiedene Experimente, die es erlauben, komplementativ freie und deponierte Nanopartikel zu untersuchen.

---

<sup>5</sup> Silizium-Cluster: siehe Kapitel 2.3.3

<sup>6</sup> Buckminster-Fulleren  $\text{C}_{60}$ : siehe Kapitel 2

<sup>7</sup> PACIS: Pulsed Arc Cluster Ion Source, siehe Kapitel 3.2.1

<sup>8</sup> Magnetron-Sputter-Quelle: siehe Kapitel 4.1.2



## 2 Stand der Forschung

Wegbereitend für die Erforschung von Clustern war die Entdeckung des „*Buckminster*“-Fullerens<sup>1</sup>  $C_{60}$  [8].  $C_{60}$  ist so stabil, dass in der Folgezeit makroskopische Mengen synthetisiert werden konnten und  $C_{60}$  selbst als Monomer eines neuen Festkörpers, dem Fullerit<sup>2</sup>, dient [9]. Es gelang, Einkristalle aus diesem Material zu züchten [10]. Mittlerweile ist  $C_{60}$  kommerziell erhältlich [11]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Fullerit unterscheiden sich von denen des amorphen Kohlenstoffs, des Graphits oder des Diamanten und stellen eine neue Form dar. Darüber hinaus können Fullerene durch kleine Modifikationen, zum Beispiel durch die Implementation eines Zentralatoms, verändert werden. Eine dieser interessanten Verbindungen sind die ionischen Alkalimetall-Fulleride<sup>3</sup>. So sind unter anderem  $K_3C_{60}$  und  $Rb_3C_{60}$  Hochtemperatursupraleiter [12, 13]. Eine ausführlichere Behandlung der Fullerene ist in der Monographie von Dresselhaus zu finden [14].

### Magische Cluster

Mit der Synthetisierung des Fullerit und dem bereits seit längerem bekannten Clustermaterial aus  $S_8$ -Ringen [15] kam die Frage auf, ob Festkörper auch aus anderen Clustermaterialien aufgebaut werden können. Damit ein Cluster als Baustein für ein Clustermaterial geeignet ist, muss er stabil und unreaktiv sein. Dazu muss der Cluster neben einer stabilen geometrischen auch eine stabile elektronische Struktur besitzen. Es kommen daher nur Cluster mit einer abgeschlossenen Schale, ähnlich den Edelgasatomen, in Frage. In der Molekülphysik nennt man das höchste besetzte elektronische Orbital HOMO<sup>4</sup> und analog das unterste nicht besetzte Orbital LUMO<sup>5</sup>. Die Energiedifferenz beider Orbitale, das HOMO-LUMO-Gap, entspricht der Bandlücke im Festkörper und ist im Allgemeinen ein Indiz für die Stabilität eines Clusters. Je größer die Energielücke ist, desto stabiler und weniger reaktiv ist der Cluster [16, 17].

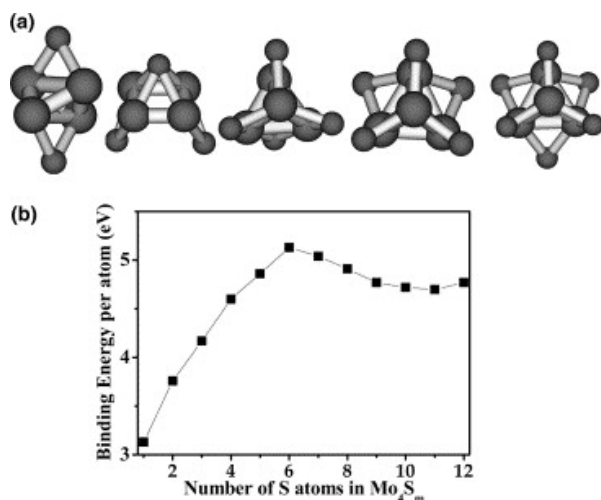
<sup>1</sup> Fullerene: aus Kohlenstoff bestehende Makromoleküle, die gleichfalls die dritte Element-Modifikation des Kohlenstoffs darstellen.

<sup>2</sup> Fullerit: Festkörper aus Fullerenen

<sup>3</sup> Alkalimetall-Fulleride: mit einem Alkalimetall reduziertes  $C_{60}$ , dabei entsteht beispielsweise  $MC_{60}$ ,  $M_2C_{60}$  oder  $M_3C_{60}$  ( $M = Na, K, Rb$  etc.).

<sup>4</sup> HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

<sup>5</sup> LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital



**Abbildung 2.1:** (a) Struktur von  $Mo_4S_m$  ( $m = 2-6$ ). (b) Gerechnete Bindungsenergien pro Atom von  $Mo_4S_m$  ( $m = 1-16$ ). Die Bindungsenergie wird für  $Mo_4S_6$  maximal, daher sollte  $Mo_4S_6$  magisch sein [24].

Bei Clustern, die stark delokalisierte Elektronen besitzen, wie in den  $s$ -Orbitalen der Alkalimetall-Cluster, bildet sich im kollektiven Potenzial aller Atomrümpfe eine elektronische Schalenstruktur [18]. Nach dem Jellium-Modell treten Schalenabschlüsse bei 2, 8, 20, 40, usw. Elektronen auf, und man erwartet für diese Cluster eine besonders hohe Stabilität. Dies konnte in den Massenspektren von Natrium-Clustern nachgewiesen werden [19].

$Al_{13}$  besitzt einen Schalenabschluss mit 40 Elektronen. Darüber hinaus stellt die Ikosaederstruktur mit einem zentralem Atom einen geometrischen Schalenabschluss dar, der aufgrund der hohen Symmetrie für zusätzliche Stabilität sorgt [20]. Als Clusterbaustein ist das Anion  $Al_{13}^-$  aufgrund der überschüssigen Ladungen jedoch ungeeignet. Das fehlende vierzigste Elektron beim neutralen Cluster, kann durch ein zusätzliches Wasserstoffatom eingebracht werden. Das HOMO-LUMO-Gap von  $Al_{13}H$  ist mit 1,4 eV groß [21]. Damit scheint  $Al_{13}H$  ein möglicher Clusterbaustein zu sein. Für  $Al_{13}K$  sagen Simulationen ebenfalls eine stabile Festkörperphase voraus [22].

Eine andere Möglichkeit einen elektronischen Abschluss des  $Al_{13}$  zu erreichen besteht darin, ein Aluminiumatom durch ein vierwertiges Element (C, Si) zu ersetzen. Das berechnete HOMO-LUMO-Gap dieser Cluster ist mit ca. 2 eV sehr hoch. Simulationen ergaben hier eine van-der-Waals-artige Wechselwirkung benachbarter Cluster und sowohl für  $Al_{12}C$  als auch  $Al_{12}Si$  sind kristalline Festkörper mit einer NaCl-Gitterstruktur möglich [23].

Eine andere Klasse von möglichen Clusterbausteinen stellen die Metcars<sup>6</sup> dar [25]. Innerhalb dieser Gruppe der Metall-Kohlenstoff-Cluster bilden die  $M_8C_{12}$  ( $M = Ti, V$  und  $Mo$ ) eine Untergruppe, die sich durch besondere Stabilität auszeichnet [26, 27, 28]. Darüber hinaus zeigen Cluster dieser Gruppe unerwartete

<sup>6</sup> Metcars: Metallo-Carbohedrenes

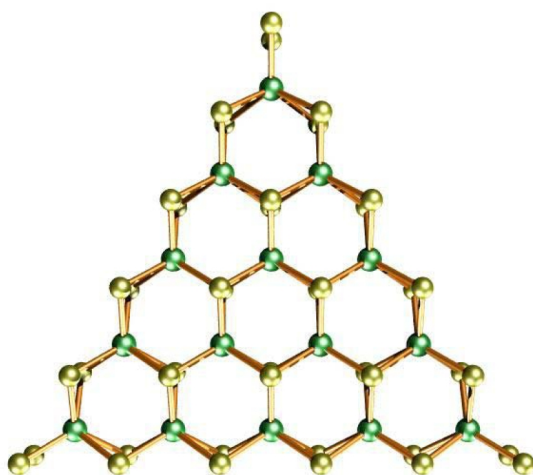
---

katalytische Fähigkeiten [29]. So wechselwirken sie gut mit kleinen Adsorbaten wie Kohlenmonoxid, Schwefel oder Schwefeldioxid [30].

Aktuelle Untersuchungen der Arbeitsgruppe Ganteför konzentrieren sich auf die magischen Molybdänsulfid- und Wolframsulfid-Cluster. Theoretische Überlegungen zu Struktur und Bindungsenergie von  $\text{Mo}_4\text{S}_m$  geben Grund zur Vermutung, dass  $\text{Mo}_4\text{S}_6$  ein elektronisch stabiler Cluster ist (Abbildung 2.1). Das HOMO-LUMO-Gap von  $\text{Mo}_4\text{S}_6$  wurde experimentell bestimmt und ist mit ca. 2 eV sehr groß [24]. In Zukunft sollen Filme aus  $\text{Mo}_4\text{S}_6$  deponiert werden, um zu untersuchen, ob  $\text{Mo}_4\text{S}_6$  auf der Oberfläche seine Struktur behält oder die Cluster zu größeren Inseln mit festkörperähnlichen Eigenschaften verschmelzen.

Seit der Entdeckung der Fullerene sind Versuche unternommen worden, anorganische Nanoplättchen und Fullerene zu synthetisieren. Dafür bieten sich Materialien an, die als Festkörper Schichtstrukturen bilden, wie zum Beispiel  $\text{WS}_2$ . Große Nanoröhrchen und Zwiebelstrukturen aus  $\text{WS}_2$  konnten bereits hergestellt werden [31, 32]. Für Cluster in der Größe der kleineren Fullerene wurde kürzlich gezeigt, dass ab  $\text{W}_{10}\text{S}_{30}$  die Cluster dreieckige Plättchen der Stöchiometrie  $\text{W}_n\text{S}_m$  mit  $n = k(k+1)/2$  und  $m = 2n + 2(k+1)$  bilden [33]. Dabei stellen  $\text{W}_{15}\text{S}_{42}$  und  $\text{W}_{21}\text{S}_{65}$  die stabilsten Kandidaten dar (Abbildung 2.2). Diese Plättchen haben metallischen Charakter und sind chemisch inert. Auch diese Cluster sollen in Zukunft auf Oberflächen deponiert und untersucht werden.

Auch reines Silizium wird als Kandidat für ein Clustermaterial gehandelt. So ist über die Silizium-Cluster bekannt, dass  $\text{Si}_n$ -Cluster aus  $n = 4, 7$  und  $10$  Siliziumatomen aufgrund ihrer elektronischen Struktur besonders stabil sind. Die Untersuchung deponierter  $\text{Si}_7$ -Cluster ist Teil dieser Arbeit und soll Aufschluss darüber geben, ob  $\text{Si}_7$  als Baustein für ein Clustermaterial geeignet ist. Näheres dazu in den Kapiteln 2.3.3 und 6.



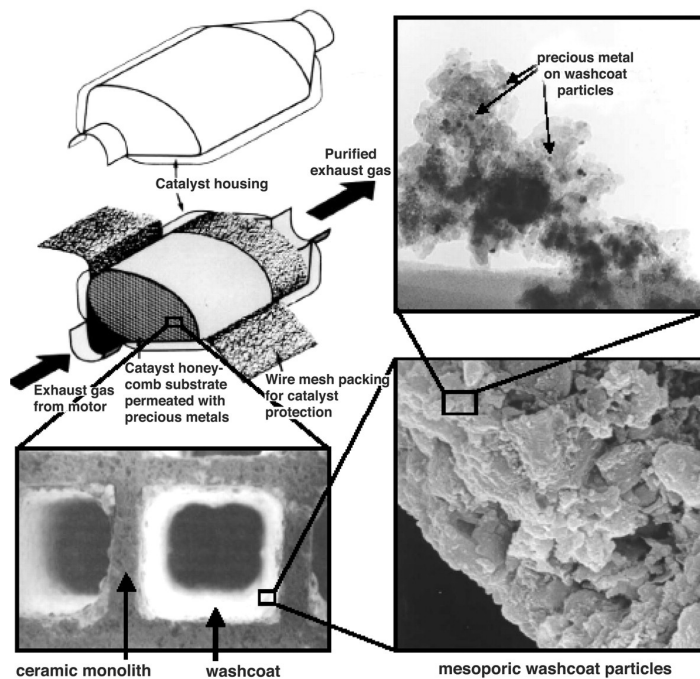
**Abbildung 2.2:** Struktur des neutralen  $\text{W}_{15}\text{S}_{42}$ -Plättchen [33].

## 2.1 Katalyse und Chemisorption

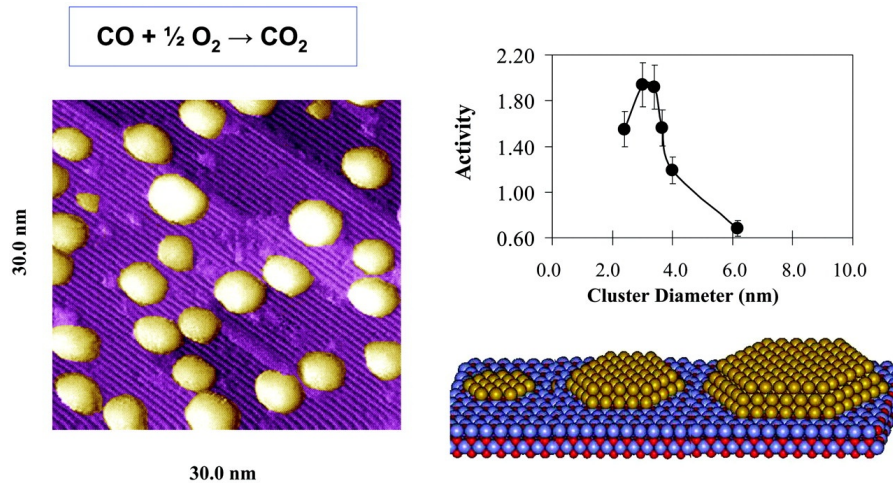
Die Katalyse stellt heute einen wichtigen chemischen Prozess dar der es erlaubt, gezielt Materialien in hoher Reinheit und kommerziell erfolgreich zu synthetisieren. Die meisten Katalysatoren bestehen aus großen Oberflächen, auf denen katalytisch aktive Partikel, nicht größer als einige Nanometer, verteilt sind.

Das wohl prominenteste Beispiel ist der Autokatalysator, der Drei-Wege-Kat, wie er seit 1970 verwendet wird (Abbildung 2.3) [34]. Auf porösem Aluminiumoxid (Alumina) sind Nanopartikel aus Platin, Rhodium, Cerium, Zirkonium und Lanthan abgeschieden. Dabei sorgt Platin für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid und Rhodium für die Reduktion von Stickoxiden. Cerium sowie Zirkonium dienen als Sauerstoffspeicher. Neben der Stabilisierung der Alumina-Oberfläche verhindert Lanthan auch deren „Vergiftung“ mit Schwefeloxid.

Die Rolle kleiner Partikel bei der Katalyse ist Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen [35]. Es ist anzunehmen, dass sich Cluster aufgrund des günstigen Verhältnisses von Oberflächenatomen zum Volumen als Katalysatoren empfehlen. Dies ist aber nicht der einzige Effekt. Die katalytische Aktivität von Nanopartikeln ist zum Teil direkt abhängig von der Größe der Teilchen, da sich Oberflächenbeschaffenheit und elektronische Eigenschaften ändern. Beispielsweise ändern sich mit der Größe der Teilchen die Absorptionswärme und Aktivierungsenergie der Dissoziation von Kohlenmonoxid an Nickel-Partikeln, wo-



**Abbildung 2.3:**  
*Nanopartikel in einem  
Automobilkatalysator  
[34].*



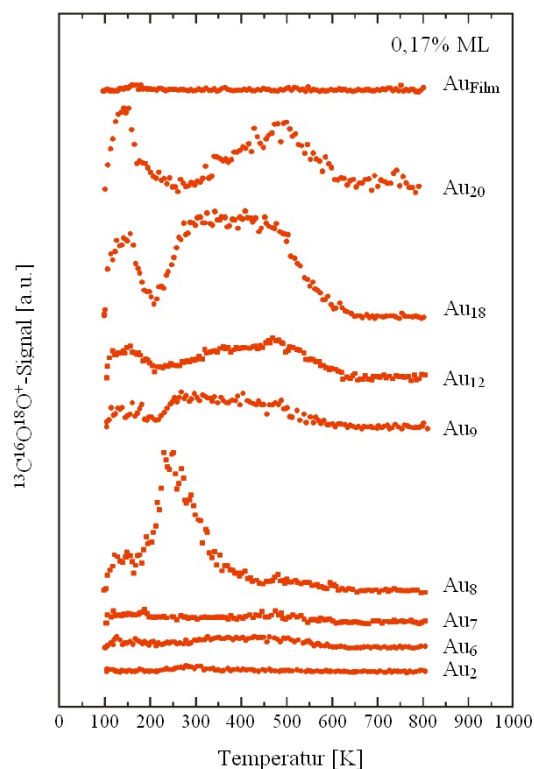
**Abbildung 2.4:** Die Aktivität von Gold-Nanopartikel auf  $\text{TiO}_2[110](1 \times 1)$  bei der Kohlenmonoxid Oxidation als Funktion der Partikelgröße [34, 36].

durch die Effizienz von Nickel-Katalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese von Kohlenwasserstoffen beeinflusst wird [34].

In einigen Fällen ist ein Element überhaupt nur als Nanopartikel katalytisch aktiv. Gold ist als Festkörper inert [37]. Im Gegensatz dazu besitzen Nanopartikel aus Gold auf verschiedenen Oxid-Oberflächen verstärkt katalytische Eigenschaften [38, 39]. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, sind kleine auf  $\text{TiO}_2[110](1 \times 1)$  deponierte Goldinseln bei Raumtemperatur aktiv für die Oxidation von Kohlenmonoxid, allerdings nur solche Partikel, deren Durchmesser 2–3 nm beträgt [36]. Die Aktivität der Goldpartikel wird Atomen zugeschrieben, die durch den Kontakt mit dem Substrat oxidiert sind.

Man könnte annehmen, dass die Reaktivität von Gold-Nanopartikeln auf Größen von 2–3 nm beschränkt ist. Im Regime sehr kleiner Cluster ( $n < 100$ )<sup>7</sup> ändern sich die Eigenschaften von Clustern jedoch mit jedem zusätzlichen Atom zum Teil dramatisch. So sind einige Gold-Cluster bereits bei Temperaturen von nur 100–300 K katalytisch aktiv [41, 42]. In Abbildung 2.5 ist die unterschiedliche katalytische Wirkung von  $\text{Au}_n$ -Clustern ( $n = 1-20$ ) auf einer defektreichen  $\text{MgO}[100]$ -Oberfläche dargestellt. Während  $\text{Au}_8$  bei Temperaturen von 200–300 K die höchste Wirkung hat, sind  $\text{Au}_{18}$  und  $\text{Au}_{20}$  bei niedrigeren und höheren Temperaturen katalytisch aktiv. Die katalytische Aktivität dieser Cluster ist um so erstaunlicher, da weder kleine Cluster bis  $\text{Au}_7$  noch ein auf defektreichem  $\text{MgO}[100]$  abgeschiedener Goldfilm aktiv sind. Es muss sich hierbei, ähnlich den Goldinseln auf  $\text{TiO}_2[110](1 \times 1)$ , um einen Effekt resultierend aus

<sup>7</sup> n: Anzahl der Atome eines Elements eines Clusters



**Abbildung 2.5:** *CO-Oxidation an  $Au_n$ -Clustern ( $n = 1-20$ ) auf einer defektreichen  $MgO[100]$ -Oberfläche [40].*

der Wechselwirkung der Cluster mit dem Substrat handeln. Auf defektarmem  $MgO[100]$  ist für  $Au_8$  keine besondere Aktivität festzustellen [41].

Ein ganz anderes Verhalten tritt bei freien Gold-Clustern in der Gasphase auf [43, 44]. Unter anderem zeigt die Analyse der Massenspektren in Verbindung mit Simulationen, dass bei der Coadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an  $Au_6^-$  die Oxidationsrate des Kohlenmonoxids einhundertfach höher ist als bei kommerziellen, auf Gold basierenden Katalysatoren. Eine Übersicht über die katalytischen Eigenschaften von Gold, Goldnanopartikeln sowie freien und deponierten Gold-Clustern haben Meyer et al. zusammengestellt [45].

Jeder katalytische Prozess erfordert die Chemisorption<sup>8</sup> einzelner Moleküle. Daher ist für ein grundlegendes Verständnis der Katalyse ein tieferes Verständnis der Chemisorption von einzelnen Molekülen notwendig. In der Vergangenheit wurde die Chemisorption von zweiatomigen Molekülen wie Sauerstoff ( $O_2$ ), Wasserstoff ( $H_2$ ), Stickstoff ( $N_2$ ) und Kohlenmonoxid ( $CO$ ) auf Metalleinkristalloberflächen untersucht [46].

<sup>8</sup> Man unterscheidet zwei Arten der Adsorption von Molekülen: *Physisorption*, das Adsorbatmolekül wird durch physikalische Kräfte an das Substrat (oder den Cluster) gebunden, die Orbitalstruktur bleibt dabei unverändert (zum Beispiel van-der-Waals-artige Bindungen), und *Chemisorption*, bei der durch eine chemische Bindung, unter Beteiligung der Elektronenhülle, ein Adsorbat an ein Substrat adsorbiert (kovalente oder ionische Bindungen).

Die katalytische Wirkung deponierter Nanopartikel ist abhängig von der jeweiligen Größe der Partikel, ihrer Geometrie und elektronischen Struktur sowie der Wechselwirkung mit dem Substrat. Die Untersuchung an freien Clustern in der Gasphase erlaubt jedoch die Untersuchung von ungestörten Clustern ohne äußere Einflüsse. Dabei zeigt sich, dass die Adsorptionsraten und Mechanismen der Cluster-Molekül-Reaktionen oftmals signifikant mit der Anzahl der clusterbildenden Atome variiert [47].

Beispielsweise ändern sich die Adsorptionsraten von  $H_2$ , Deuterium ( $D_2$ ) und  $N_2$  an freien Eisen-Clustern um mehrere Größenordnungen als Funktion der Clustergröße [4, 48]. Ein ganz ähnliches Verhalten wurde unter anderem bei der Adsorption von  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$  an Niob-Clustern beobachtet [49, 50, 51, 52], wobei einige Cluster mit  $n = 8, 10, 12$  und  $16$  Niobatomen unreaktiv gegenüber  $H_2$  sind [53]. Untersuchungen zur Chemisorption von  $N_2$  an Wolfram-Clustern erbrachten, dass im Gegensatz zum Einkristall  $N_2$  an kleinen Clustern molekular chemisorbiert und mit steigender Anzahl der Wolframatome, bei etwa  $n = 15$ , ein Übergang zur dissoziativen Chemisorption stattfindet [47, 54, 55, 56, 57, 58]. Ein analoger Übergang wird bei der Reaktion von  $H_2$  mit Titan-Clustern vermutet [59]. In vielen Fällen konnte ein Zusammenhang der Reaktivität der Metall-Cluster mit ihrer elektronischen Struktur (zum Beispiel dem Ionisationspotenzial) festgestellt werden.

Die Wechselwirkung von freien Clustern und in einem geringeren Maße auch von deponierten Clustern mit einem Adsorbat ist bereits für verschiedenste Systeme untersucht worden. Ziel dieser Arbeit war es, diese Untersuchungen auf die Adsorption von Sauerstoff an freien Kupfer- und Palladium-Clustern auszudehnen sowie den Einfluss des Substrats auf die Wechselwirkung deponierter Siliziumcluster mit Sauerstoff zu bestimmen.

## 2.2 Adsorption von Sauerstoff

Die Wechselwirkung von Metallen mit Sauerstoff ist eine wichtige Fragestellung in der Chemie und Physik. Die Aufnahme und Aktivierung von Sauerstoff sind grundlegende Schritte in verschiedenen heterogenen<sup>9</sup> katalytischen Reaktionen. Darüber hinaus wird ein besseres Verständnis der Oxidation von Metallen erreicht, indem man die Chemisorption des Sauerstoffs studiert. Dies wiederum kann Aufschluss über Korrosionsprozesse geben und Einblicke in das Verhalten elektronischer Bauteile aus Oxiden ermöglichen [60, 61, 62].

---

<sup>9</sup> Bei der *heterogenen* Katalyse liegen Katalysator und Reaktand in verschiedenen Phasen vor. So werden Gasreaktionen und Reaktionen in Lösungen durch feste Katalysatoren beschleunigt.

Die katalytische Aktivität kleiner Goldnanopartikel ist abhängig von ihrem elektronischen Zustand. Dieser wird zum Beispiel beeinflusst durch die Wechselwirkung deponierter Cluster mit den offenen Bindungen aus Fehlstellen der Festkörperoberfläche [41]. Weiterhin hat sich gezeigt, dass im Falle der freien Gold-Cluster nur negativ geladene Cluster mit Sauerstoff reagieren [63]. Die Adsorption von  $O_2$  an massenselektierten Gold-Clusternanionen zeigt darüber hinaus eine starke Massenabhängigkeit. Geradzahlige  $Au_n^-$  mit weniger als 21 Atomen sind reaktiv gegenüber Sauerstoff, hingegen zeigen Cluster mit einer ungeraden Anzahl von Goldatomen keine Reaktivität. Es gibt allerdings auch Ausnahmen von dieser Regel, so ist  $Au_{16}^-$  inert gegenüber  $O_2$  [44, 64, 65, 66].  $Au_n^-$ -Cluster mit  $n \geq 21$  Atomen sind gegenüber Sauerstoff unreaktiv [64, 65].

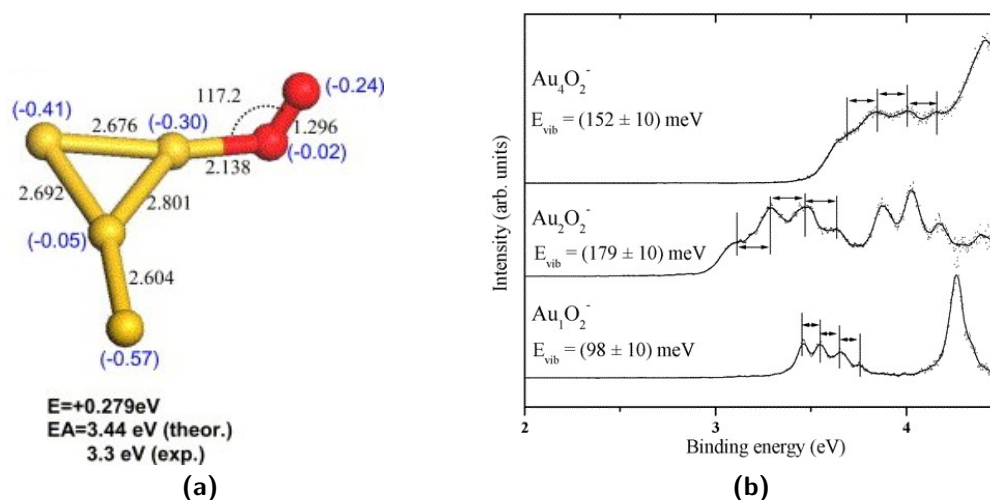
Ursache der unterschiedlichen Reaktivität gerader und ungerader  $Au_n^-$ -Clusteranionen ist die unterschiedliche Besetzung des HOMOs [45]. Goldatome besitzen ein ungepaartes  $6s$ -Elektron. Im neutralen Cluster besetzen je zwei  $6s$ -Elektronen ein Molekülorbital, und für geradzahlige  $Au_n$  ist das HOMO damit voll besetzt. Im Falle von Anionen bevölkert das zusätzliche Elektron gezwungenermaßen das nächst höhere Orbital, welches dadurch einfach besetzt ist. Damit sind geradzahlige  $Au_n^-$  in einem reaktionsfreudigeren Zustand als ungeradzahlige, bei denen das zusätzliche Elektron des Anions das ansonsten nur einfach besetzte HOMO abschließt. Darüber hinaus haben geradzahlige  $Au_n^-$  durch das zusätzliche Elektron eine geringere Elektronenaffinität ( $EA^{10}$ ) was einen Ladungstransfer vom Cluster zum Adsorbat vereinfacht und damit eine Reaktion begünstigt [43, 44, 66, 67].

Das antibindende  $2\pi^*$ -Orbital des Sauerstoffs ist mit einem ungepaarten Elektron besetzt, welches mit dem HOMO des Clusters wechselwirkt. Demzufolge wird eine Bindung favorisiert, wenn das HOMO des Clusters mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen besetzt ist, wie im Falle der geradzahligen  $Au_n^-$ . Das erlaubt die Schlussfolgerung, dass  $O_2$  als Einelektronenakzeptor auftritt und  $O_2$  molekular (als Hyperoxid) an  $Au_n^-$  chemisorbiert [43, 44]. Beobachtungen von Vibrationspektren der O–O Streckschwingung an  $Au_2O_2^-$ ,  $Au_4O_2^-$  und  $Au_6O_2^-$  bestätigen diese Vermutung (Abbildung 2.6) [64, 65, 69]. Der Ladungstransfer scheint der dominierende Mechanismus bei der Chemisorption von  $O_2$  an  $Au_n^-$  zu sein, da eine Abhängigkeit von der geometrischen Struktur und den damit verbundenen verschiedenen Adsorbatplätzen nicht festgestellt werden konnte [64, 65, 67, 69].

Aufgrund der hohen Masse des Goldatoms unterliegen die  $s$ -Orbitale einer relativistischen Kontraktion [70], welche für das  $6s$ -Orbital ungewöhnlich stark ausgeprägt ist [71]. Dies führt zu einer verstärkten Delokalisierung der  $d$ -Orbitale und einer stärkeren Spin-Bahn Kopplung. Die relativistischen Effekte sind mit

---

<sup>10</sup>Elektronenaffinität: siehe Kapitel 3



**Abbildung 2.6:** (a) Struktur von  $\text{Au}_4\text{O}_2^-$  [68].

(b) Photoelektronenspektren von  $\text{Au}_n\text{O}_2^-$  ( $n = 1, 2$  und  $4$ ); die Vibrationsfeinstruktur in den Spektren von  $\text{Au}_2\text{O}_2^-$  und  $\text{Au}_4\text{O}_2^-$  korrespondiert mit der Streckschwingung des Hyperoxids an einem neutralen Cluster in der Geometrie des Anions [65, 68].

verantwortlich für die ungewöhnlichen Eigenschaften von Gold. Für Silber sind die relativistischen Effekte nur noch sehr schwach ausgeprägt und können im Fall von Kupfer ganz vernachlässigt werden.

Die elektronische Struktur von Kupfer ( $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s$ ), Silber ( $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s$ ) und Gold ( $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s$ ) ist bis auf den Edelgasrumpf ähnlich. Dennoch ist beim Übergang von Kupfer zu Gold eine Änderung der Reaktivität gegenüber  $\text{O}_2$  zu beobachten. Ist für Gold noch eine starke Abhängigkeit der Reaktivität von der Clustergröße zu erkennen (gerade/ungerade-Regel), ist diese für Silber zwar noch deutlich, jedoch nicht mehr so ausgeprägt, wohingegen sie an Kupfer-Clustern nur noch andeutungsweise zu erkennen ist [66].

Die Unterschiede im Verhalten beschränken sich jedoch nicht nur auf die Wahrscheinlichkeit der Reaktion sondern auch auf die Qualität der Bindung. Die Chemisorption von Sauerstoff an den Dimeren der Münzmetalle<sup>11</sup> ist spektroskopisch untersucht worden. So chemisorbiert Sauerstoff molekular an  $\text{Au}_2^-$  [64, 65] während Kupfer, als leichtestes Element der Gruppe, Sauerstoff dissoziiert [72, 73]. Die Chemisorption von Sauerstoff am Silber-Dimer ist, im Gegensatz zu Gold oder Kupfer, abhängig von der Form des angebotenen Sauerstoffs. Ein Sauerstoffmolekül adsorbiert molekular, zwei Sauerstoffatome chemisorbieren hingegen dissoziativ [68, 74].

<sup>11</sup>Münzmetalle: Elemente der Gruppe Ib; Gold, Silber und Kupfer

Kleine Silber-Clusteranionen zeigen gegenüber Sauerstoff in weiten Teilen ein dem Gold analoges Verhalten. An kleinen geradzahligen Silber-Clusteranionen ( $n = 2-10$ ) chemisorbiert molekularer Sauerstoff molekular, während ungeradzahlige Clusteranionen unreaktiv gegenüber  $O_2$  sind [6, 75]. Für Kupfer sind jedoch bisher nur Untersuchungen der Chemisorption von Sauerstoff mittels PES<sup>-</sup> für  $Cu_n^-$  ( $n = 1, 2$ ) durchgeführt worden [72, 73]. Daher wurde in dieser Arbeit die Analyse der elektronischen Struktur von oxidierten Kupfer-Clusteranionen auf Cluster mit drei und mehr Atomen ausgedehnt.

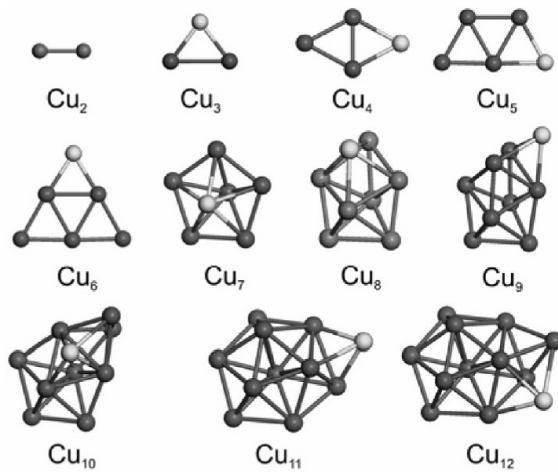
Palladium ist für die chemische Industrie als Katalysator vielfältig einsetzbar. Als direkter Nachbar von Silber besitzt es eine elektronische Struktur, die mit einer voll besetzten  $d$ -Schale abgeschlossen ( $[Kr] 4d^{10}$ ) ist. Das bedeutet, dass im Fall der Clusteranionen das zusätzliche Elektron steht ein zuvor nicht besetztes Molekülorbital mit niedriger EA bevölkert und ungepaart ist. Daher ist anzunehmen, dass alle Palladium-Clusteranionen reaktiv gegenüber Sauerstoff sind. Untersuchungen zu freien Pd-Clustern sind bisher nur in sehr geringem Maße durchgeführt worden. Andererseits ist das Wissen über die Art der Wechselwirkung von Palladium-Clustern mit Sauerstoff notwendig für ein besseres Verständnis der katalytischen Aktivität von Palladium-Clustern und -Nanopartikeln. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität und die Chemisorption von  $Pd_n^-$ -Clustern mit molekularem Sauerstoff mittels Flugzeitmassenspektroskopie und PES<sup>-</sup> untersucht.

## 2.3 Metall- & Halbleiter-Cluster

Nachdem im bisherigen Teil dieses Kapitels die Katalyse an Nanopartikeln im Allgemeinen und die Chemisorption von Sauerstoff an den Edelmetall-Clustern aus Gold und Silber diskutiert wurde, soll in den folgenden Abschnitten speziell auf Arbeiten zu freien und deponierten Kupfer-, Palladium- und Silizium-Clustern eingegangen werden. Diese umfassen sowohl theoretische und experimentelle Untersuchungen zur geometrischen und elektronischen Struktur reiner Cluster als auch Arbeiten zur Reaktivität mit Sauerstoff.

### 2.3.1 Kupfer

Die Struktur freier Kupfer-Clusteranionen ist heute noch nicht abschließend geklärt. Zwar sind Photoelektronenspektren von  $Cu_n^-$  bereits seit längerem bekannt [2, 67, 76, 77, 78], dennoch findet man in der Literatur teilweise verschiedene Vorschläge möglicher Grundzustandsgeometrien (Abbildung 2.7) [79, 80, 81, 82, 83, 84, 85].



**Abbildung 2.7:** Strukturen von  $Cu_n^-$ -Clustern ( $n = 2-12$ ) [84].

### Die Reaktion von Kupfer-Clustern mit $O_2$

Auf makroskopischen Kupferoberflächen dissoziiert Sauerstoff und es bildet sich eine meist schwarze Oxidschicht [72, 86]. Untersuchungen am Kupfermonomer und Dimer ( $CuO_2^-$ ,  $Cu_2O_2^-$ ) haben gezeigt, dass Sauerstoff an diesen dissoziiert [73, 87, 88]. Darüber hinaus ist von Lee gezeigt worden, dass für  $n = 6-12$  lediglich ein  $O_2$  von einem  $Cu_n^-$ -Cluster absorbiert wird [66]. Werden die Kupferoxid-Cluster nicht wie bei Lee durch Adsorption von Sauerstoff an einen Cluster, sondern durch eine Laserverdampfung von Kupferoxid-Pellets hergestellt, so können auch Cluster mit einem höheren Sauerstoffanteil erzeugt werden. Auf diese Weise haben Gord et al. sowohl für Anionen als auch Kationen eine Vielzahl verschiedener Stöchiometrien beobachtet, bis hin zu  $Cu_{14}O_8^+$  und  $Cu_{21}O_{12}^-$  [89].

### 2.3.2 Palladium

Kein anderes Element ist in der Katalyse so vielfältig einsetzbar wie Palladium. Neben Metallen wie Platin und Rhodium gehört auch Palladium zu den heterogenen Katalysatoren. Palladium-Nanopartikel sind exzellente Katalysatoren zur Beschleunigung der Hydrierungen und Dehydrierungen, sowie zum Cracken von Kohlenwasserstoffen zum Beispiel in der petrochemischen Industrie [90]. In modernen Autokatalysatoren ersetzt Palladium allmählich das relativ teure Platin.

Ein weiterer interessanter Aspekt des Palladiums, auch wenn er für diese Arbeit nicht von Belang ist, ist die hohe Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff. Bei Raumtemperatur kann ein Palladium-Festkörper das 600fache seines Volumens an Wasserstoff binden [91, 92] und kolloidale Palladiumlösungen das 3000fache [93].

Es existieren ein Reihe von Arbeiten, die sich mit katalytischen Eigenschaften von deponierten Palladium-Nanopartiklen und -Clustern befassen, unter anderem [94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103].

Freie massenselektierte Palladium-Cluster sind bisher nur in begrenztem Umfang untersucht worden. Moseler et al. haben die Strukturen von  $\text{Pd}_n^-$  ( $n = 2-7$ ) berechnet [104]. Die aus diesen Strukturen folgenden vertikalen Detachmentenergien<sup>12</sup> entsprechen denen, die Ganteför [78] und Ervin [105, 106] mit Hilfe der  $\text{PES}^-$  ermittelt haben.

### Die Reaktion von Palladium-Clustern mit $\text{O}_2$

Untersuchungen zur Reaktivität freier  $\text{Pd}_n^-$  beschränkten sich bisher auf die Untersuchung von Ganteför zur Chemisorption von CO an  $\text{Pd}_n^-$  ( $n = 2,3$ ) mittels  $\text{PES}^-$  [107] und Messungen der Reaktivität gegenüber CO für ( $n = 1-9$ ) von Cox [108]. Letzterer steht mit dem Ergebnis, dass lediglich Cluster mit mehr als fünf Palladiumatomen CO aufnehmen, im Widerspruch zu den Untersuchungen von Ganteför. Möglicherweise ist dies auf die unterschiedlichen Präparationsmethoden zurückzuführen.

### 2.3.3 Silizium

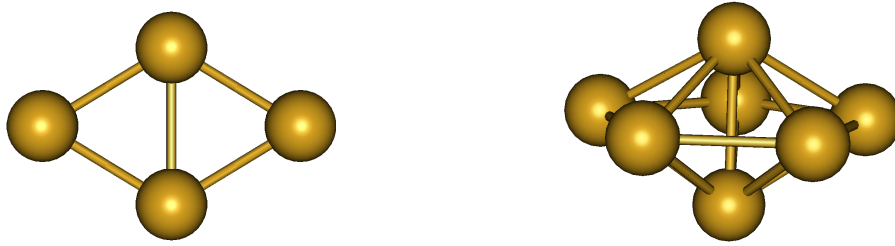
Die  $3s$ - und  $3p$ -Valenz-Orbitale des Siliziums bilden stets eine vollständige  $sp^3$ -Hybridisierung aus. Aufgrund der Tetraeder-Symmetrie der  $sp^3$ -Bindungen befinden sich auf der Oberfläche eines idealen Silizium-Festkörpers ungesättigte Bindungen. Da dieser Zustand energetisch sehr ungünstig ist, findet an realen Silizium-Festkörpern eine Rekonstruktion der Oberfläche statt [109].

Im Cluster sind fast alle Atome an der Oberfläche, so dass, falls die Atome eines Clusters sich in der Diamantstruktur des Festkörpers anordnen, eine Vielzahl solcher offenen Bindungen existieren. Diese zahlreichen Oberflächenzustände würden zu „metallischem“ Verhalten der Cluster führen. Die ungesättigten Bindungen führen jedoch, wie auch beim Festkörper, zur Umstrukturierung. Die Umordnung kann dazu beitragen, dass alle Orbitale entweder voll besetzt oder leer sind und sich eine Bandlücke (HOMO-LUMO-Gap) bildet. Solche Cluster werden auch „halbleitend“ genannt. Die Cluster  $\text{Si}_4$ ,  $\text{Si}_6$ ,  $\text{Si}_7$  und  $\text{Si}_{10}$  sind solche „Halbleiter“, die Cluster  $\text{Si}_3$ ,  $\text{Si}_5$ ,  $\text{Si}_8$  und  $\text{Si}_9$  nicht [110, 111, 112].

Die Strukturen von Clustern aus Halbleitermaterialien und vor allem Silizium sind in der Vergangenheit intensiv untersucht worden [112, 113, 114, 115, 116, 117, 118]. Für kleine Cluster ( $n \leq 7$ ) werden die so erhaltenen Strukturen durch

---

<sup>12</sup>VDE: Vertical Detachment Energy, siehe Kapitel 3



**Abbildung 2.8:** Berechnete Geometrien von  $Si_4$  und  $Si_7$  [127].

Messungen mittels PES<sup>-</sup> [110, 119, 120, 121, 122], Ramanspektroskopie [123] und Infrarotspektroskopie [124, 125] bestätigt. Die Strukturen von  $Si_4$  und  $Si_7$  sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Über die Struktur größerer Cluster wird noch diskutiert [126].

Aus den Messungen an freien Clustern ist bekannt, dass Silizium-Cluster mit 4, 7 und 10 Atomen ein HOMO-LUMO-Gap von 1 eV und mehr aufweisen [120]. Diese Cluster sollten daher magisch sein und können sich als Bausteine eines neuen Clustermaterials eignen.

Es konnte bereits gezeigt werden, dass deponierte  $Si_4$ -Cluster unter geeigneten Bedingungen nicht koagulieren [130]. Nun ist das HOMO-LUMO-Gap von  $Si_7$  mit 1,5 eV deutlich größer als jenes von  $Si_4$  und des Silizium-Festkörpers (Tabelle 2.1). Daher liegt die Vermutung nahe, dass deponierte  $Si_7$ -Cluster ebenfalls inert gegenüber einem geeigneten Substrat sind und untereinander nicht zur Koagulation neigen sollten.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Grass et al. [130] haben Honea et al. [117] festgestellt, dass in Edelgasmatrizen deponierte  $Si_4$ ,  $Si_6$  und  $Si_7$ -Cluster koagulieren. Diese Cluster wurden mit Oberflächen-Plasmon-Polariton verstärkter Raman Spektroskopie untersucht. Aufgrund der geringen Bedeckung mit Clu-

	mittlere Koordination	mittlerer Abstand [Å]	Bandlücke [eV]
$Si_4$	2,5	2,34	0,9
$Si_7$	4,3	2,48	1,5
$Si_{Bulk}$	4	2,35	1,1

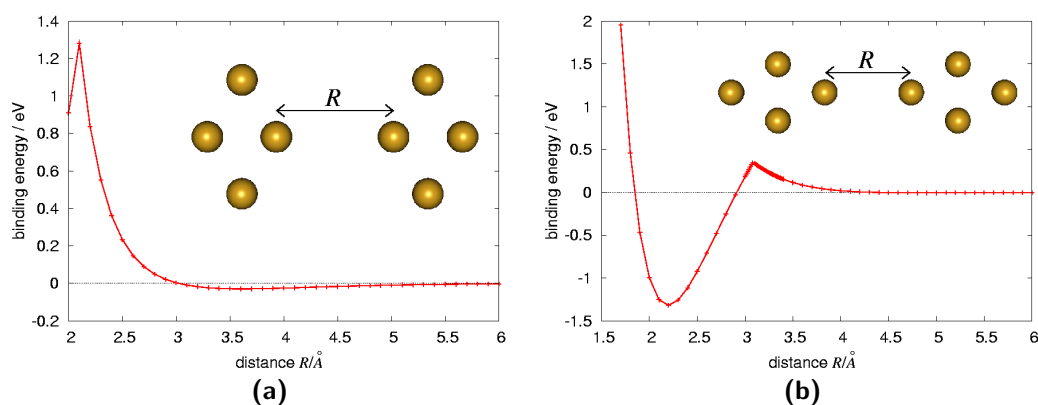
**Tabelle 2.1:** Koordinationszahlen und mittlere Atomabstände sowie die Bandlücke (respektive das HOMO-LUMO-Gap) von  $Si_4$  [128],  $Si_7$  [117] und  $Si_{Bulk}$  [129, 120].

stermaterial sind diese Experimente mit sehr hoher Laserleistung durchgeführt worden. Es ist daher wahrscheinlich, dass dies zu photoinduziertem Schmelzen führte. Ein Effekt, der beim Fullerit bereits seit längerem bekannt ist [14].

## Rechnungen zu magischen Silizium-Clustern

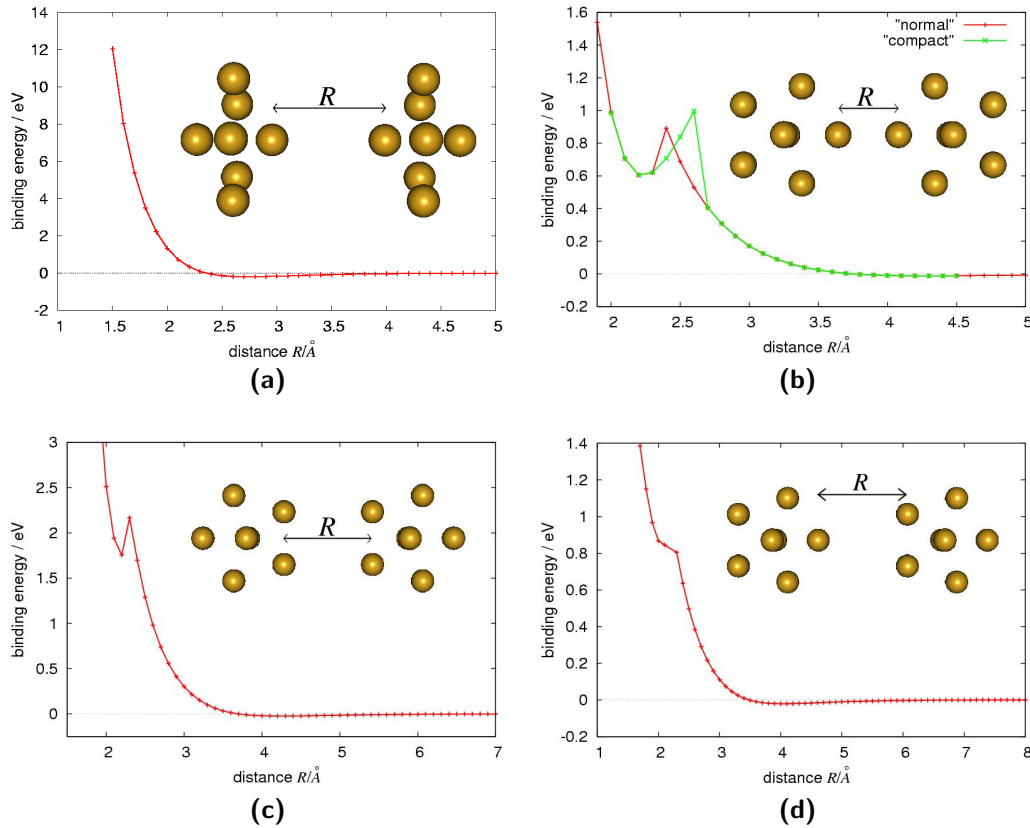
In Zusammenarbeit mit D. Fischer, W. Quester und P. Nielaba wurden Rechnungen zum Potenzialverlauf zweier sich nähernder Clustern durchgeführt.

Abbildung 2.9 zeigt das Ergebnis von Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen (DFT) zur Bindungsenergie von zwei  $\text{Si}_4$ -Clustern [130]. Bei der Annäherung beider Cluster von der stumpfen Seite (Abbildung 2.9(a)) erfahren die Cluster ein abstoßendes Potenzial. Etwas anders ist das Ergebnis bei Annäherung der kurzen Seiten (Abbildung 2.9(b)). Hier existiert bei  $2,2 \text{ \AA}$  ein Potenzialminimum. Daraus folgt, dass die Cluster bei einer Annäherung auf diesen Abstand koagulieren. Ein Potenzialmaximum von ca.  $0,4 \text{ eV}$  bei  $3 \text{ \AA}$ , welches bei Annäherung überwunden werden muss, verhindert jedoch ein Verschmelzen. Diese Barriere ist verglichen mit der Raumtemperaturenergie relativ hoch, so dass ein Verschmelzen bei Raumtemperatur unwahrscheinlich ist. Eine weitere, hier nicht dargestellte, Annäherungsgeometrie erbrachte einen Potenzialverlauf ähnlich dem in Abbildung 2.9(a). Aus Gründen der begrenzten Rechenkapazität wurde darauf verzichtet, sämtliche Annäherungsrichtungen zu untersuchen.



**Abbildung 2.9:** Potenzialverlauf zweier sich nähernder  $\text{Si}_4$ -Cluster für verschiedene Konfigurationen [131, 130].

(a) Diese Annäherung über die stumpfen Seiten zeigt rein repulsives Verhalten.  
 (b) Die Potenzialbarriere bei  $3 \text{ \AA}$  verhindert das Verschmelzen der Cluster im Minimum bei etwa  $2,2 \text{ \AA}$  bei Raumtemperatur. Mit  $0,4 \text{ eV}$  ist die Barriere größer, als die Raumtemperaturenergie.



**Abbildung 2.10:** Potenzialverlauf zweier sich nähernder  $\text{Si}_7$ -Cluster für verschiedene Konfigurationen [127].

(a) Dieser Reaktionskanal beschreibt weniger die Annäherung auf der Oberfläche als die während der Deposition. Es existiert ein kleines Minimum um  $2,7 \text{ \AA}$ , eine strukturelle Änderung wird jedoch nicht beobachtet.

(b) Starten die Cluster in ihrer Grundzustandsgeometrie, repräsentiert die rote Kurve den Potenzialverlauf. Im Zuge der Annäherung ändern sich die Bindungslängen des Clusters hin zu einer kompakteren Struktur. Wird die Simulation in dieser Geometrie gestartet, ergibt sich die grüne Kurve. Die Maxima sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass diese Rechnungen für  $0 \text{ K}$  durchgeführt wurden. Eine realer Verlauf würde einen metastabilen Zustand zeigen. Eine Barriere von  $1 \text{ eV}$  ist bei Raumtemperatur hoch genug, um einen Übergang in diesen Zustand zu verhindern.

(c) & (d) Diese Reaktionskanäle schließen das Verschmelzen der Cluster aus. Es existiert, ähnlich der Konfiguration (a), jeweils ein sehr schwach ausgeprägtes Minimum um  $4 \text{ \AA}$ . Eine strukturelle Änderung tritt auch in diesen Fällen nicht auf.

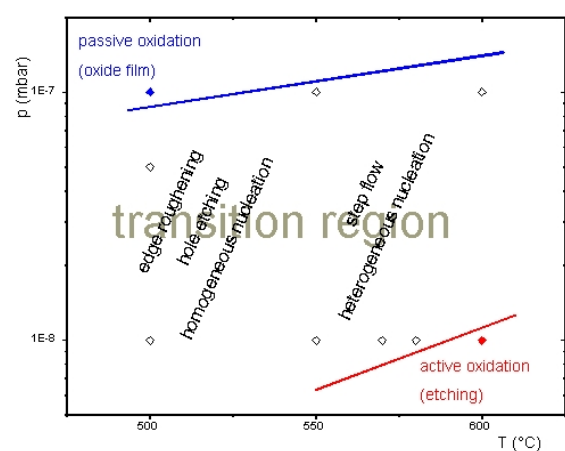
In Abbildung 2.10 sind die Ergebnisse von DFT-Rechnungen von zwei sich nähernden Si<sub>7</sub>-Clustern dargestellt. Wie aus dem Potenzialverlauf folgt, kann für diese Annäherungskanäle davon ausgegangen werden, dass zwei Si<sub>7</sub> nicht verschmelzen[127].

Diese Rechnungen wurden ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung mit dem Substrat durchgeführt. Zwar ist diese, wie im Fall von Graphit, nur van-der-Waals-artig und schwach, in wieweit sie dennoch berücksichtigt werden muss, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

## Die Reaktion von Silizium-Clustern mit O<sub>2</sub>

Auf Silizium-Oberflächen adsorbiert Sauerstoff zunächst molekular. Dieser molekulare Zustand besitzt eine lange Lebensdauer von 15 bis 50 Minuten in Abhängigkeit von der Bedeckung mit Sauerstoff [132, 133]. Die Dissoziation des Sauerstoffs ist über mehrere Reaktionskanäle möglich, abhängig von der Temperatur der Probe und der kristallinen Orientierung [134]. Auf Si[111](7×7) ist der weitere Verlauf der Oxidation in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem Sauerstoffpartialdruck in zwei Oxidationsregimen möglich: Die passive Oxidation, also das Wachstum von Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>), und die aktive Oxidation, bei der die Bildung von gasförmigem (SiO) zum Ätzabtrag des Siliziums führt [135, 136]. Dabei werden Terrassen freigelegt, auf deren Oberfläche die (7×7)-Struktur sich nahezu perfekt ausbildet [137]. Im Phasendiagramm (Abbildung 2.11) existiert ein breiter Übergangsbereich, in dem beide Mechanismen der Oxidation in Konkurrenz zueinander stehen.

Die Reaktivität von freien Silizium-Clustern mit O<sub>2</sub> ist bereits untersucht worden. Creasy et al. haben die Reaktion von Si<sub>n</sub><sup>+</sup> (n ≤ 6) mit Sauerstoff analysiert [138]. Sie kamen zu dem Schluss, dass Sauerstoff diese Clusterätzt. Pro adsorbiertem O verlassen je zwei Si als Si<sub>2</sub>O den Cluster, bis auf einen Rest von



**Abbildung 2.11:** Phasendiagramm im Übergangsbereich zwischen der aktiven und passiven Oxidation von Si[111](7×7). Die ausgefüllten Punkte stellen Messungen reiner aktiver bzw. passiver Oxidation dar, während bei den nichtausgefüllten Punkten beide Oxidationsmechanismen mit unterschiedlicher Ausprägung beobachtet wurden. [137].

$\text{Si}_2^+$  oder  $\text{Si}^+$ . Jarrold et al. haben das Sauerstoffätzen an größeren Kationen ( $n = 10\text{--}65$ ) untersucht [139]. Für Cluster mit weniger als 29 Atomen sind die Hauptreaktionsprodukte  $\text{Si}_n^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Si}_{n-2}^+ + 2\text{SiO}$ . Für Cluster mit mehr als 35 Atomen führt die Adsorption eines Sauerstoffmoleküls zu  $\text{Si}_n^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Si}_n\text{O}_2^+$ . Im Übergangsbereich ist darüber hinaus noch  $\text{Si}_{n-1}\text{O}^+$  zu beobachten. Sauerstoffätzreaktionen an Silizium-Clusterionen ( $n = 4\text{--}30$ ) haben ebenfalls Bergeron et al. untersucht und für Kationen ( $\text{Si}_n^+$ ) ein intensives Massensignal für  $n = 4, 6, 9, 13, 14, 23$  registriert [140]. Für Anionen ( $\text{Si}_n^-$ ) wurden  $n = 18, 21, 24, 25, 28$  als magisch klassifiziert, allerdings lieferte die Quelle für Anionen mit  $n < 10$  keine Intensität. Generell ist festzustellen, dass große Cluster weniger reaktiv sind als kleine oder ein Silizium-Festkörper ( $\text{Si}_{\text{Bulk}}$ ). Bei den meisten Messungen fällt auf, dass im Massenspektrum der mit Sauerstoff reagierten Silizium-Cluster die Linien der Oxide nur sehr schwach ausgeprägt sind.

Eine mögliche Erklärung ist, so B. X. Li et al., dass  $\text{Si}_n$  mit  $n \geq 4$  nicht direkt mit  $\text{O}_2$  reagieren können, da der Überlapp zwischen den Hybridorbitalen des Clusters und dem  $2\pi^*$  Orbital des  $\text{O}_2$  zu gering ist [141]. Die kleineren Cluster ( $n \leq 3$ ) chemisorbieren  $\text{O}_2$  dissoziativ. Gegenüber atomarem Sauerstoff sind jedoch alle  $\text{Si}_n$  ( $n \leq 7$ ) reaktiv. Die Annahme, dass  $\text{Si}_n$ -Cluster relativ inert sind gegenüber der Chemisorption von  $\text{O}_2$ , haben S. F. Li et al. mit GGA-Rechnungen<sup>13</sup> für  $\text{Si}_n$  ( $n = 3\text{--}16$ ) bestätigt [142]. So zeichnen sich  $\text{Si}_n$  für  $n = 4, 5, 6, 7, 10, 14$  und  $\text{Si}_n^+$  für  $n = 4, 5, 6, 7, 13, 15$  gegenüber  $\text{O}_2$  durch eine hohe Stabilität aus. Andererseits, so B. X. Li et al., kann  $\text{O}_2$  an  $\text{Si}_{4,7}$  physisorbieren, an  $\text{Si}_{5,10}$  molekular und an allen anderen untersuchten  $\text{Si}_n$  dissoziativ chemisorbieren.

Mit einem etwas anderen Ansatz haben Zhang et al. mit DFT-Rechnungen eine hohe Reaktivität von Clustern  $\text{Si}_n\text{O}_m$  (mit  $n, m \leq 8$  und  $\frac{n}{m} = 0, 6$ ) gegenüber Sauerstoff festgestellt [143]. Vor allem Cluster mit  $m < 2n$  sind sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff. Die Autoren gehen davon aus, dass bereits von Anfang an ein Cluster mindestens einfach oxidiert ist. Neben Simulationen der bereits genannten Gruppen ist die Struktur von neutralen und geladenen  $\text{Si}_n\text{O}_m$  ( $n \leq 6, m \leq 12$ ) von Nayak et al. berechnet worden [144].

Auf amorphem Kohlenstoff und Graphit deponierte  $\text{Si}_4$ -Cluster sind gegenüber Sauerstoff inert, im Gegensatz zum Silizium-Monomer, welches auf amorphem Kohlenstoff SiC bildet und auf Graphit oxidiert [145]. Größere  $\text{Si}_n$  ( $n = 10, 13, 40\text{--}50$ ) auf amorphem Kohlenstoff neigen nicht dazu, chemische Bindungen mit dem Substrat einzugehen, sind jedoch reaktiv gegenüber Sauerstoff [146].

Die Simulationen von Quester zu  $\text{Si}_7$  und die Arbeiten von Grass et al. zu deponierten  $\text{Si}_4$ -Clustern [130] geben Grund zu der Annahme, dass auch magische  $\text{Si}_7$ -Cluster auf einer Oberfläche als isolierte Teilchen bestehen bleiben. Gegenüber Sauerstoff sollten diese nach B. X. Li et al. inert sein [141]. Daher war

<sup>13</sup>GGA: first-principles spinpolarized Generalized Gradient Approximation

## *2 Stand der Forschung*

---

es Ziel dieser Arbeit zu untersuchen, in wie weit sich  $\text{Si}_7$ -Cluster als Bausteine eines Clustermaterials eignen.

## 3 Photoelektronenspektroskopie an freien Clusteranionen

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist nicht nur in der Clusterphysik eine verbreitete Methode zur Untersuchung der elektronischen Zustände eines Systems [147]. Sie basiert auf dem von Einstein 1905 entdeckten Photoeffekt [148]: Licht, das heißt ein Photon, mit einer bestimmten Energie trifft eine Probe und wechselwirkt mit einem Elektron des Systems. Sofern die Photonenenergie die Bindungsenergie des Elektrons übersteigt, kann das Elektron aus dem System herausgeschlagen werden. Die Differenz aus Photonen- ( $h\nu$ ) und Bindungsenergie ( $E_{\text{Bin}}$ ) wird als kinetische Energie ( $E_{\text{Kin}}$ ) auf das Elektron übertragen.

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - E_{\text{Bin}} \quad (3.1)$$

Typischerweise trifft nicht nur ein Photon auf ein Elektron sondern meist, zum Beispiel durch den Beschuss mit einem Laser, interagieren viele Photonen gleicher Energie mit dem Elektronenensemble der Atome einer Festkörperoberfläche oder eines Clusterpakets. So kann durch die Aufnahme eines Photoelektronenspektrums die Zustandsdichte an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Bindungsenergie bestimmt werden.

### 3.1 Anionen-Photoelektronenspektroskopie

Grundsätzlich ist die PES vom Ladungszustand der Probe unabhängig. Aus praktischen Erwägungen werden in der Clusterphysik üblicherweise Anionen untersucht. Drei Aspekte sind hierbei von Bedeutung: Zum einen erzeugen Clusterquellen eine Vielzahl von Aggregaten mit unterschiedlicher Masse und Ladung. Deshalb erfordert die Untersuchung einer einzelnen Spezies eine Massenseparation. Diese ist mit geladenen Clustern über elektrische und magnetische Felder verhältnismäßig einfach. Die Untersuchung von neutralen Teilchen ist mit einem ungleich größeren Aufwand verbunden [149]. Zum anderen ist die Elektron-Detachment-Energie (siehe dazu auch Abschnitt 3.1.1) bei Anionen geringer als die der ersten oder zweiten Ionisationsenergie. So können

für die Anionenphotoelektronenspektroskopie ( $PES^-$ ) Laser als intensive monoenergetische Lichtquellen verwendet werden. Der dritte für die Spektroskopie an Anionen sprechende Punkt ist, dass die Anregungsenergien eines Photoelektronenspektrums dem elektronischem Endzustand des untersuchten Teilchens entsprechen. Die an Anionen ermittelten Zustände entsprechen also den Anregungsenergien des neutralen Teilchens [16].

Die Grundlagen der  $PES^-$  lassen sich anschaulich am Einteilchenbild beschreiben, jedoch erfordert eine vollständige Interpretation der Spektren eine quantenmechanische Betrachtung. Beide Modelle werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

#### 3.1.1 Einteilchenbild

Der Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur des Clusters und dem Photoelektronenspektrum lässt sich im Einteilchenbild unter folgenden Annahmen besonders einfach erkennen:

- Jedes Maximum im Spektrum entspricht der Emission aus einem einzelnen besetzten Orbital.
- Jedes Orbital, für das gilt:  $h\nu > E_{\text{Bin}}$ , emittiert Elektronen.

Dies bedeutet physikalisch, dass nach Koopmans' Theorem  $E_{\text{Bin}}$  mit der Ein-Elektronenenergie des Orbitals gleichgesetzt werden kann, aus dem das Elektron entfernt wurde [151]. Es findet keine Wechselwirkung des auslaufenden Elektrons mit den am Cluster verbleibenden Ladungsträgern statt. Dieser Prozess des Photodetachments ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

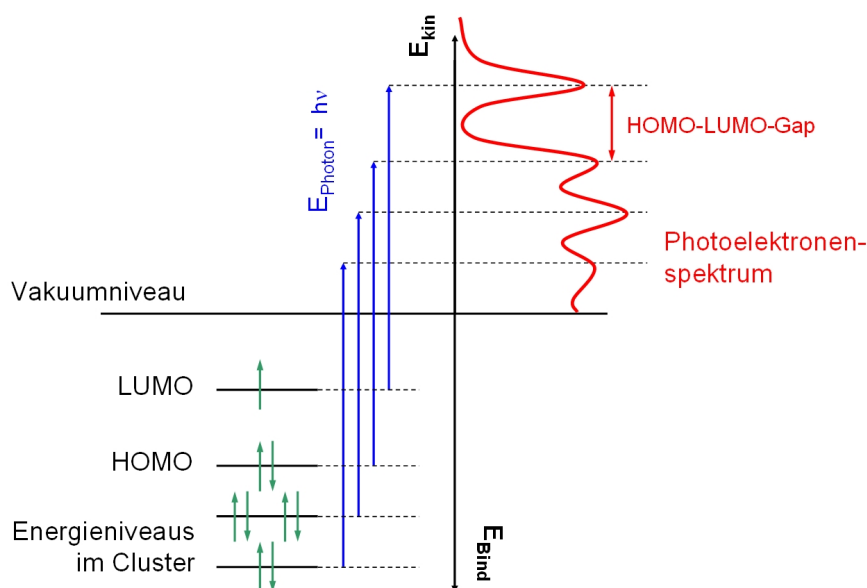
Eine Besonderheit der  $PES^-$  lässt sich bereits im Einteilchenbild erkennen. Bei neutralen Clustern mit einem elektronischen Schalenabschluss ist das HOMO voll besetzt. Das zusätzliche Elektron des Anions besetzt daher das LUMO. Dadurch wird das LUMO im Spektrum sichtbar. Im Spektrum kann in diesem Fall der Abstand zwischen den beiden Maxima mit höchster Energie mit der Differenz zwischen HOMO und LUMO, dem sogenannten HOMO-LUMO-Gap, identifiziert werden.

Neben dem HOMO-LUMO-Gap liefert die Elektronenaffinität (EA) einen weiteren Anhaltspunkt für die Stabilität eines Clusters. Als EA wird die Energie bezeichnet, die bei der Bindung eines Elektrons an einem neutralen Cluster frei wird. Je weniger Energie bei der Anlagerung eines Elektrons gewonnen wird, desto weniger wahrscheinlich wird dieser Prozess und desto stabiler ist dieser Cluster. Im Einteilchenbild entspricht die EA gerade der Bindungsenergie des

LUMOs. Beim Elektronendetachment, dem Entfernen eines Elektrons von einem Cluster, muss Energie aufgewendet werden. Im Einteilchenbild ist für Anionen die EA vom Betrag her gleich der Detachmentenergie.

Die bisherigen Überlegungen gelten jedoch nur unter der Annahme, dass die Geometrie des Anions gleich der des neutralen Clusters ist. Weichen die Geometrien voneinander ab, so gelten die obigen Aussagen nicht mehr exakt, da der Cluster während des Detachmentprozesses nicht in seine Gleichgewichtsgeometrie relaxieren kann (Born-Oppenheimer Näherung, siehe Kapitel 3.1.2). Die Anionenphotoelektronenspektroskopie liefert so das Abbild der elektronischen Zustände des neutralen Teilchens, allerdings in der Geometrie des Anions.

Einige der im Spektrum beobachteten Effekte lassen sich mit dem Einteilchenbild nicht erklären. So können zum Beispiel die am Cluster verbleibenden Elektronen zu einem unterschiedlichen Gesamtdrehimpuls koppeln, in Abhängigkeit vom Spin des emittierten Elektrons. Die Gesamtenergie kann so gehoben oder gesenkt werden. Die Energie des emittierten Elektrons unterscheidet sich um gerade diese Energiedifferenz. Im Photoelektronenspektrum führt dieser Effekt der Spin-Bahn-Kopplung zu einer Multiplettaufspaltung einzelner Linien [152]. Andererseits kann ein entarteter elektronischer Zustand eines nichtlinearen Clusters



**Abbildung 3.1:** Photoelektronenspektroskopie im Einteilchenbild: Aus jedem Molekülorbital können Elektronen ins Kontinuum angehoben werden, wenn  $h\nu \geq E_{Bin}$ . Je schwächer ein Elektron gebunden ist, desto höher ist seine kinetische Energie gemäß  $E_{Kin} = h\nu - E_{Bin}$ . Das HOMO-LUMO-Gap ist ein Maß für die Stabilität des Clusters [150].

durch die Photoionisation gestört werden und in einen energetisch niedrigeren nichtentarteten Zustand übergehen. Diese Störung ist gleichzusetzen mit der Anregung einer oder mehrerer degenerierter Schwingungsmodi des ungestörten Moleküls. Diese vibronischen Niveaus spalten bei Anregung auf und führen zu entsprechenden Progressionen im PES-Spektrum.

#### 3.1.2 Quantenmechanisches Zustandsbild

Im quantenmechanischen Bild der Photoelektronenspektroskopie wird anstelle der Einteilchenniveaus ein Übergang zwischen zwei quantenmechanischen Vielteilchenzuständen von Einteilchenorbitalen betrachtet. Der Gesamtdrehimpuls ergibt sich nach Russel-Saunders aus dem Gesamtspin  $S$  und dem Gesamtbahndrehimpuls  $L$ . Da der Übergang durch die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Dipol des Photons induziert wird, gelten die Dipolauswahlregeln. Nun kann ein freies Elektron beliebigen Bahndrehimpuls aufnehmen, so dass lediglich für den Spin  $\pm\frac{1}{2}$  gilt.

Der Detachmentprozess entspricht dem Übergang vom elektronischen Grundzustand des Anions in den Grundzustand oder in einen elektronisch angeregten Zustand des neutralen Clusters. Im Allgemeinen finden elektronische Prozesse auf deutlich kürzeren Zeitskalen als Bewegungen der Kerne statt. So sind, nach der Born-Oppenheimer Näherung [153], elektronische und vibronische Übergänge quasi entkoppelt. Daher sind nur vertikale Übergänge möglich, also solche, bei denen sich die Geometrie des Clusters nicht ändert. Angeregte Zustände des Anions werden nicht berücksichtigt, da angenommen wird, dass den Clustern zwischen Erzeugung in der Quelle und Absorption des Photons genügend Zeit bleibt, in den elektronischen Grundzustand zu relaxieren.

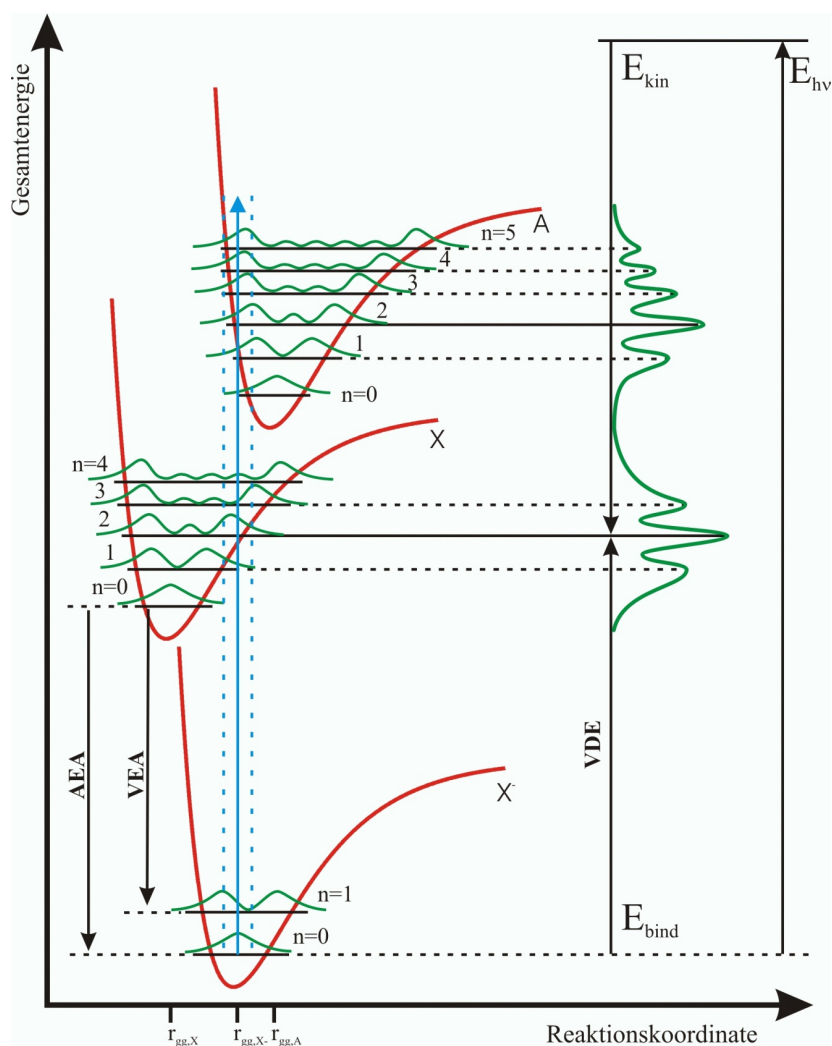
Anschaulich kann der Detachmentprozess betrachtet werden, indem die Gesamtenergie des Systems als Funktion einer generalisierten Koordinate dargestellt wird (Abbildung 3.2). Diese Koordinate entspricht beim Dimer üblicherweise der Bindungslänge. Der Potenzialverlauf gleicht einem quantenmechanischen Oszillator und definiert die Energien möglicher Schwingungsmodi und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Für Cluster mit drei und mehr Atomen werden diese Schwingungen komplex und die Potenzialflächen mehrdimensional. Die Beschreibung bleibt dennoch weitestgehend identisch.

Wird nun ein Elektron von einem neutralen Cluster im Grundzustand gebunden, so wird typischerweise ein angeregter Schwingungszustand des Anions erzeugt. Die dabei frei werdende Energie ist die vertikale Elektronenaffinität<sup>1</sup>. Umgekehrt ist die vertikale Detachmentenergie<sup>2</sup> die Energie, die einem Elektron zugeführt

---

<sup>1</sup> VEA: Vertical Electron Affinity

<sup>2</sup> VDE: Vertical Detachment Energy



**Abbildung 3.2:** Photoelektronenspektroskopie im quantenmechanischen Zustandsbild: Dargestellt sind die Energiekurven in Abhängigkeit einer verallgemeinerten Reaktionskoordinate. Der elektronische Grundzustand des Anions ( $X^-$ ) sowie Grund- und erster angeregter Zustand des neutralen Clusters ( $X$  und  $A$ ) sind jeweils mit einigen Vibrationsanregungen aufgeführt. Durch Photoabsorption können sowohl elektronische als auch vibronische Anregungen bevölkert werden. Darum zeigt das Photoelektronenspektrum mehrere Liniengruppen, die jeweils eine Feinstruktur nach dem Franck-Condon-Profil aufweisen. Weil nur Übergänge möglich sind, die mit dem Ausgangszustand überlappen, unterscheiden sich adiabatische und vertikale Elektronenaffinität ( $AEA$ ,  $VEA$ ) sowie die vertikale Detachment-Energie ( $VDE$ ).

werden muss, damit es aus dem Grundzustand des Anions ausgelöst werden kann, während der Cluster in einem angeregten Zustand verbleibt. Die adiabatische Elektronenaffinität<sup>3</sup> beschreibt die Energiedifferenz der Grundzustände von neutralem Cluster und Anion. Im Gegensatz zum Einteilchenbild sind Elektronenaffinität und Detachmentenergie bei quantenmechanischer Betrachtung nicht mehr identisch (Abbildung 3.2).

Bisher wurde nur die Ablösung des Elektrons mit der niedrigsten Bindungsenergie erörtert. Ist die Photonenenergie groß genug, können auch Übergänge in höher angeregte Zustände erfolgen. Nach Fermis Goldener Regel hängt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs vom Überlapp der Wellenfunktionen des Ausgangs- und des Endzustands ab [153]. Die Intensität einzelner Linien wird dabei von der Absorptions- bzw. Übergangswahrscheinlichkeit des entsprechenden Übergangs bestimmt. Dies gilt jedoch streng genommen nur bei 0 K.

Nach dem Frank-Condon-Prinzip kann ein Clusteranion beim Photodetachmentprozess in verschiedene Vibrationszustände des neutralen Clusters relaxieren [153]. Bei entsprechender Auflösung des Spektrometers können diese Vibrationsfeinstrukturen beobachtet werden (Frank-Condon-Profil). Das genaue Profil ist abhängig von der Temperatur des Anions. Für sehr heiße Cluster sind sie jedoch meist stark verbreitert und die einzelnen Peaks verschmelzen zu einem breiten Maximum. Im speziellen Fall der Adsorption eines Moleküls an einen Cluster, wie zum Beispiel Sauerstoff an Gold-Cluster, lassen sich Moden der molekularen Streckenschwingungen des Adsorbats identifizieren [69].

Aussagen zur Geometrie der Cluster sind oft nur durch den Vergleich der experimentellen Spektren mit theoretischen Simulationsrechnungen möglich. Üblicherweise wird angenommen, dass die Experimente im thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden und die Cluster in ihrem Grundzustand vorliegen. So konzentrieren sich Modelle auf die Suche nach dem Zustand mit der niedrigsten Gesamtenergie. Für die Berechnung der Clustergeometrie gibt es mittlerweile einige Algorithmen aus der Molekulardynamik [154] und Dichte-Funktional-Theorie [126]. Daneben gibt es auch genetische Algorithmen [126].

Es ist möglich, dass neben dem Grundzustand weitere Isomere nahezu gleicher Grundzustandsenergie existieren. In einem solchen Fall können mit Quanten-Monte-Carlo-Simulationen akkuratere jedoch auch rechenintensivere Ergebnisse erreicht werden [155]. Aus der Geometrie folgt die elektronische Zustandsdichte und die so gewonnenen simulierten Spektren werden direkt mit den gemessenen Spektren verglichen [156].

Eine Messung der Ionenmobilität erlaubt es, einzelne Isomere zu separieren. Die Kombination von Ionenmobilität und PES<sup>-</sup> bietet eine Möglichkeit, Cluster isomerspezifisch zu spektroskopieren [150, 157].

---

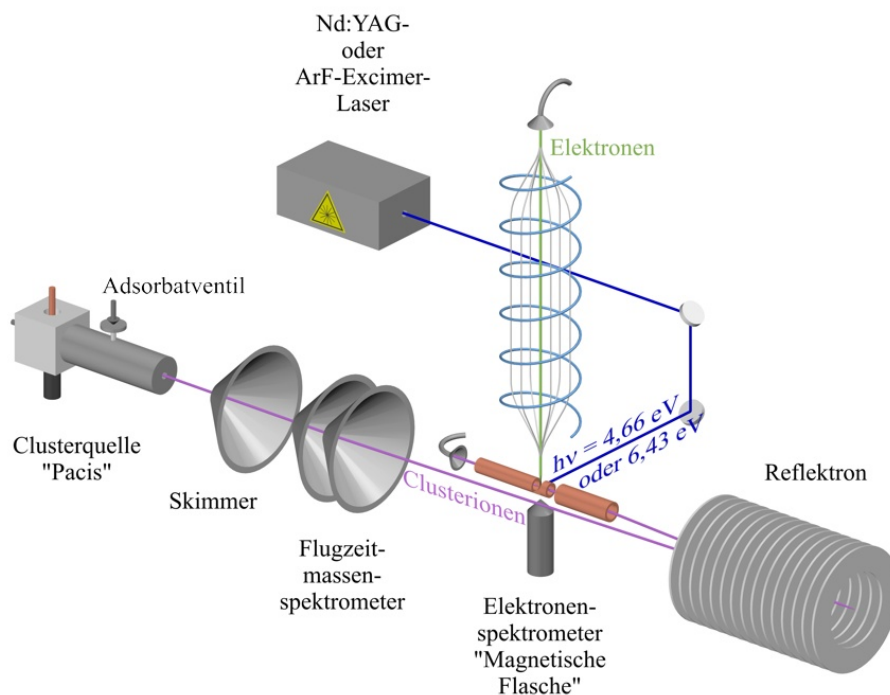
<sup>3</sup> AEA: Adiabatic Electron Affinity

## 3.2 Experimenteller Aufbau

Die hier verwendete Apparatur zur Untersuchung freier Cluster ist bereits mehrfach, unter anderem in [158, 159] sowie [160] beschrieben worden.

Das Prinzip gehört mittlerweile zu den Standardmethoden der Clusterphysik. Abbildung 3.3 gibt einen grundlegenden Überblick über die gesamte Konfiguration. Der Aufbau besteht aus den folgenden vier Komponenten:

- Clusterquelle
- Laser
- Massenspektrometer
- Elektronenspektrometer

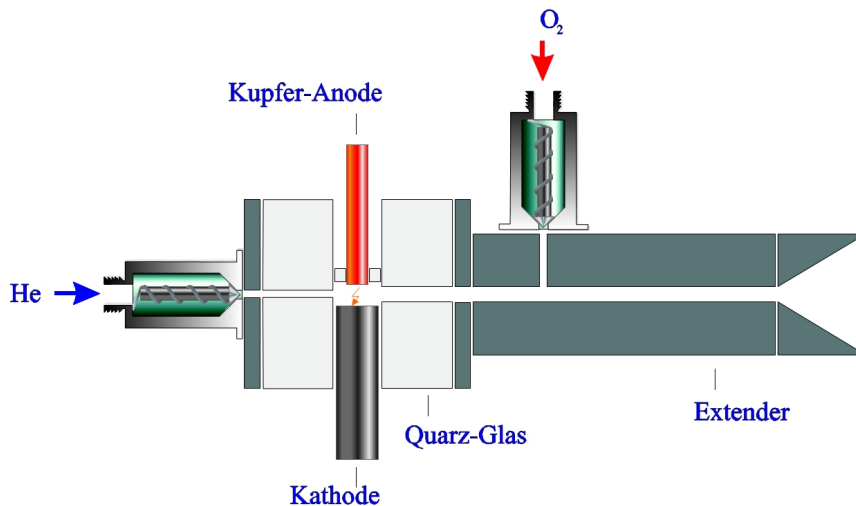


**Abbildung 3.3:** Übersicht der PES Apparatur: Die Cluster werden in einer „PACIS“-Quelle erzeugt, über Skimmer ins Vakuum extrahiert und mit einem Flugzeitmassenspektrometer mit Reflektoren separiert. Im Spektrometer werden die Cluster mit einem Nd:YAG-Laser angeregt. Die dabei erzeugten Photoelektronen werden mit einem Flugzeitspektrometer vom Typ „Magnetische Flasche“ energieaufgelöst detektiert [158].

Das Experiment wird gepulst betrieben. Die Wiederholfrequenz beträgt 20 Hz. So kann innerhalb weniger Minuten ein aussagekräftiges Photoelektronenspektrum akkumuliert werden.

### 3.2.1 Clusterquelle

Clusteranionen werden in einer PACIS<sup>4</sup> erzeugt, wie sie in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt ist [161, 162]. Sie besteht aus einem Bornitrid- oder Quarzglaswürfel in dem sich ein Kathodenstab aus dem zu verdampfenden Material befindet. Als Gegenstück dient eine wassergekühlte Kupferanode. Durch einen gepulsten Lichtbogen wird das Clustermaterial verdampft und von einem synchronisierten Heliumgaspuls mitgerissen. Durch die Expansion ins Vakuum und Stöße mit der wassergekühlten Extenderwand und untereinander kühlt sich das Gasgemisch ab. Die Cluster können durch Kondensation aggregieren. Ein Teil der Cluster ist geladen. Das Gasgemisch verlässt den Extender in einem Überschalldüsenstrahl.



**Abbildung 3.4:** PACIS-Quelle: In einem Hochstromlichtbogen wird das Kathodenmaterial verdampft und von einem Heliumgaspuls mitgerissen. Bei der Expansion im Extender kühlt das Gasgemisch ab und es bilden sich Cluster. Über ein am Extender montiertes Ventil können Adsorbatgase eingelassen werden [158].

---

<sup>4</sup> PACIS: Pulsed Arc Cluster Ion Source

### 3.2.2 Massenspektrometer

Die Massenseparation erfolgt mittels eines Flugzeitmassenspektrometers. Die Clusterpakete verlassen die Quelle und passieren einen Beschleunigungsbereich, der aus zwei konischen Elektroden besteht. Zum Zeitpunkt  $t_0$  wird das Paket durch ein angelegtes elektrisches Feld mit Spannungen im Bereich von 500 V bis 1200 V beschleunigt. Somit erhalten alle geladenen Cluster die gleiche kinetische Energie und durchqueren die Flugstrecke aufgrund ihrer verschiedenen Massen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Am Ende des Flugrohres befindet sich ein Reflektron. Die Cluster kehren dort um und durchqueren die Flugstrecke ein zweites Mal, wodurch die Massentrennung verbessert wird. Darüber hinaus können so unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten von Clustern gleicher Masse kompensiert werden und man erreicht somit eine zusätzliche zeitliche Fokussierung [20].

Zur Aufnahme von Massenspektren werden die Cluster am Ende der Flugstrecke mit einem Channeltron detektiert. Die Massenauflösung liegt bei  $\frac{m}{\Delta m} = 400$  [159]. Die Auflösung ist, verglichen mit der bei anderen Flugzeitmassenspektrometern erreichten Massentrennung von  $\frac{m}{\Delta m} = 100\,000$ , gering.

Zurückzuführen ist die geringere Auflösung auf die räumliche Verteilung der Ionen im Beschleunigungsbereich des Spektrometers. Diese führt zu einer gewissen Verteilung der kinetischen Energie der Cluster eines Pakets, welche nicht mehr vollständig mit dem Reflektron kompensiert werden kann. Durch den größeren Beschleunigungsbereich lassen sich jedoch hohe Clusterintensitäten realisieren. Die hohe Ionendichte eines Clusterpakets und die darin auftretenden Coulombkräfte führen zu einer zusätzlichen Verbreiterung des Clusterpakets. Die dennoch erreichte Massenauflösung ist für die Experimente zu dieser Arbeit ausreichend.

Für die Aufnahme von Photoelektronenspektren werden die Cluster in der Interaktionszone von Laser und Clusterstrahl mit einem elektrischen Gegenpuls auf nahezu null kinetische Energie abgebremst. So kann die Dopplerverbreiterung des Signals reduziert und eine räumliche Fokussierung erreicht werden.

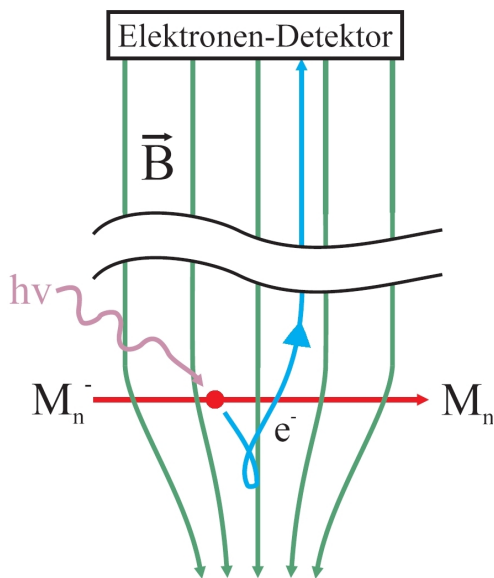
### 3.2.3 Photoelektronenspektrometer

Als Lichtquelle wird in diesen Experimenten ein Nd:YAG-Laser mit einer Photonenenergie von 4,66 eV verwendet.

Die Photoelektronen werden mit einem Flugzeitspektrometer von Typ „magnetische Flasche“ eingefangen und detektiert. Dieser Typ ist für die Cluster-PES<sup>-</sup> besonders gut geeignet. Zum einen können mit einem Flugzeitspektrometer sämtliche Elektronen eines Spektrums detektiert werden und zum anderen

werden alle Elektronen, unabhängig von der Richtung der Emission, durch Magnetfelder gesammelt und in Richtung des Detektors gelenkt (Abbildung 3.5). Auf diese Weise gehen zwar Informationen über die Winkelverteilung der Elektronenemission verloren, jedoch können damit wesentlich höhere Intensitäten erreicht werden. Die Kalibrierung des Spektrometers erfolgt anhand von Clustern mit bekannten Energiespektren. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Spektrometer entspricht weitgehend jenem, welches Handschuh et al. in [163] beschrieben haben.

Die Flugstrecke der Elektronen beträgt ca. 1,5 m. Die Energieauflösung ist abhängig von der absoluten kinetischen Energie der Elektronen und ist in der Größenordnung von  $\frac{E}{\Delta E} \approx 100$ . Die maximale Auflösung des Photoelektronenspektrometers wird von Burkart mit 6 meV angegeben [159]. Typischerweise liegt die Auflösung in einem Bereich von 10–20 meV.

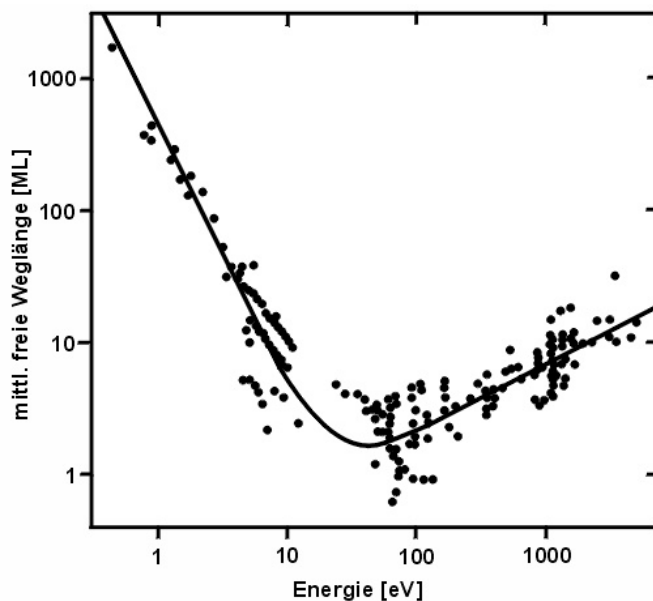


**Abbildung 3.5:** Prinzip der magnetischen Flasche: Im Bereich des starken Magnetfeldes absorbiert das Clusteranion  $M_n^-$  ein Photon der Energie  $h\nu$  und verliert seine Ladung. Alle Elektronen werden unabhängig von der anfänglichen Flugrichtung vom B-Feld in Richtung des Detektors gelenkt [150, 164].

## 4 Cluster auf Oberflächen

Die meisten Methoden zur Untersuchung von Clustern auf Oberflächen basieren auf der Analyse von Elektronen, die von der Probe emittiert wurden, wie zum Beispiel die Röntgenphotoelektronenspektroskopie<sup>1</sup> und die Augerelektronenspektroskopie<sup>2</sup>, beziehungsweise Elektronen, die an der Probe gestreut wurden, unter anderem hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie<sup>3</sup> und niederenergetische Elektronenbeugung<sup>4</sup>. Diese Elektronen besitzen kinetische Energien von einigen Elektronenvolt bis 1500 eV.

Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern ist in geringem Maße abhängig vom Material, jedoch vor allem von der kinetischen Energie der Elektronen [165]. Aus Abbildung 4.1 folgen für Elektronen mit 10 eV bis 1,5 keV kinetischer Energie eine Informationstiefe von weniger als zehn Monolagen, was in einer hohen Oberflächensensitivität der verwendeten Methoden resultiert.



**Abbildung 4.1:** *Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer Energie [165, 166].*

<sup>1</sup> XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy

<sup>2</sup> AES: Auger Electron Spectroscopy

<sup>3</sup> HREELS: High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

<sup>4</sup> LEED: Low Energy Electron Diffraction

Die Bedeckung des Substrats mit Clustermaterial liegt in der Größenordnung von 0,1 bis 10 Monolagen<sup>5</sup>. Daher sind die eingangs erwähnten Analysemethoden aufgrund ihrer Oberflächenempfindlichkeit besonders gut für die Untersuchung deponierter Cluster geeignet.

Die Cluster sollen in ihrer Form über die gesamte Dauer des Experiments erhalten bleiben und nicht mit eventuell auf der Probe kondensierten Molekülen des Restgases reagieren. Unter der Voraussetzung, dass innerhalb einer Stunde eine Kontamination der Probe von 0,1 % einer Monolage gerade noch akzeptabel ist, folgt bei einem Haftungskoeffizienten von 1 ein Druck von nicht mehr als  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar. Bei Raumtemperatur ist der Haftungskoeffizient jedoch deutlich kleiner als 1, so dass ein Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar als ausreichend angesehen werden kann [165]. Vakuum dieser Güte wird als Ultrahochvakuum<sup>6</sup> bezeichnet.

### 4.1 Deposition massenselektierter Cluster

Der grundlegende Aufbau eines Experiments zur Clusterdeposition, wie er in der Konstanzer Arbeitsgruppe verwendet wird, wurde bereits mehrfach im Detail beschrieben [167, 168, 169, 170, 171] und soll daher an dieser Stelle nur kurz erläutert werden. Auf die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Modifikationen des dort beschriebenen Aufbaus wird näher eingegangen.

Es existieren zwei vom Prinzip her ähnliche Clusterdepositionsanlagen. Während beim bereits beschriebenen Aufbau XPS zur Analyse eingesetzt wird, werden bei der „Schwestermaschine“ AES, LEED und HREELS zur Untersuchung verwendet. Details zur zweiten Apparatur sind in den Arbeiten von López [172] und Dietsche [173] beschrieben.

#### 4.1.1 Aufbau

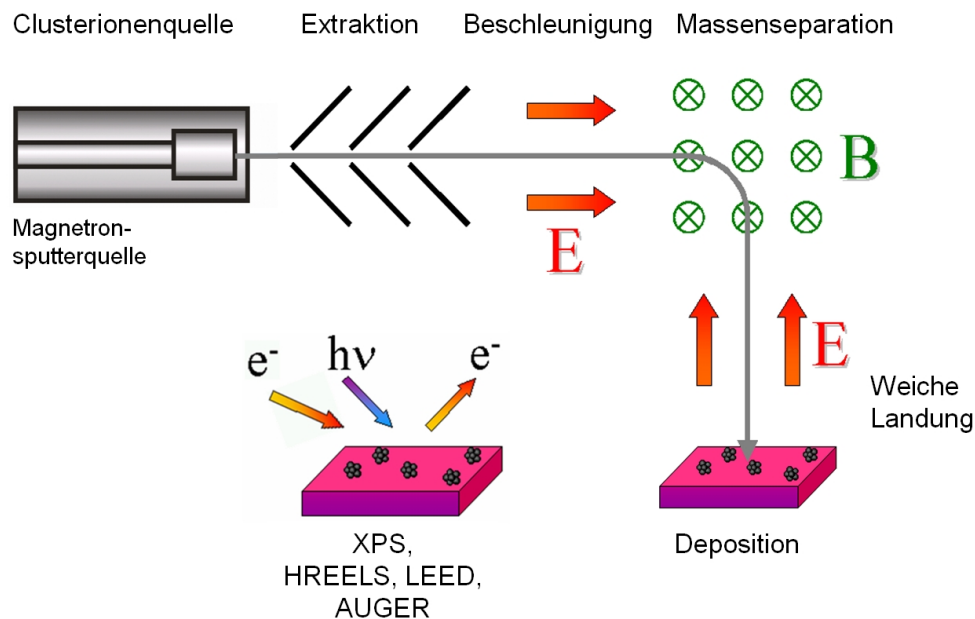
Eine Skizze der Maschine zur Deposition von Clustern ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Cluster werden in einer im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebauten Magnetronsputterquelle<sup>7</sup> in der Gasphase erzeugt und über differentielle Pumpstufen aus dem Trägergas extrahiert. Nach drei Stufen ist der Druck bereits auf unter  $10^{-5}$  mbar gefallen. In diesem Bereich werden die geladenen Cluster durch das Anlegen einer Spannung beschleunigt. Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu deponierten Silizium-Clustern wurden bei einer Beschleunigungs- und Führungsspannung von 1,75 kV beziehungsweise 1,5 kV

---

<sup>5</sup> Bedeckung: Angaben in atomaren Monolagen

<sup>6</sup> UHV: Ultrahochvakuum,  $10^{-7}$ – $10^{-12}$  mbar

<sup>7</sup> Magnetronsputterquelle: siehe Kapitel 4.1.2



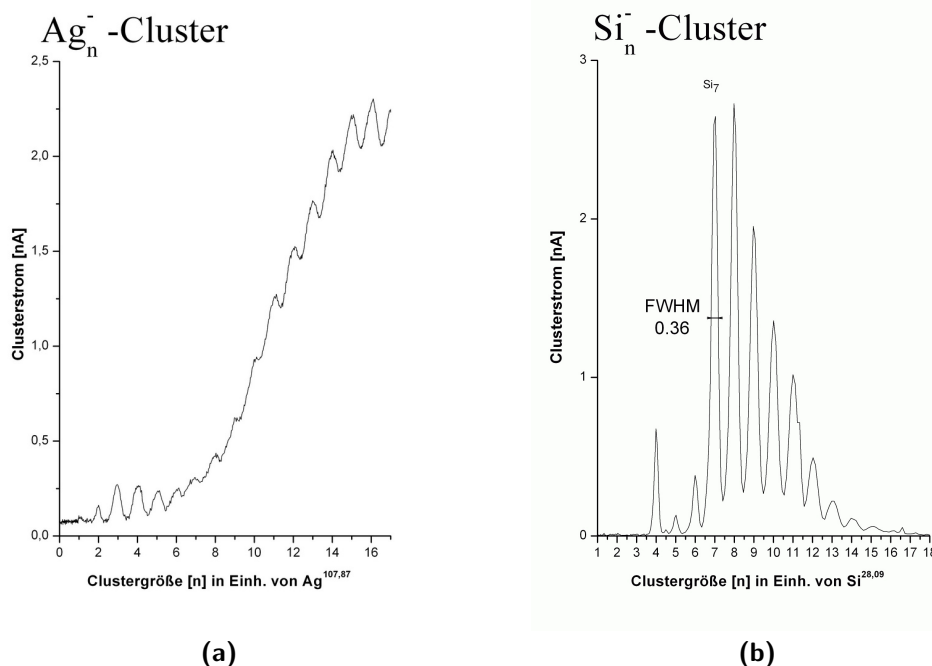
**Abbildung 4.2:** Schematischer Aufbau der Versuchsanlage zur Clusterdeposition. Die Cluster werden in der Quelle erzeugt, über die differentiellen Pumpstufen vom Trägergas getrennt, beschleunigt und mittels Sektormagnet massensepariert sowie nach Durchlaufen eines Gegenfeldes auf der Probe „weich“ gelandet.

durchgeführt. Mit einer Ionenoptik aus elektrostatischen Einzellinsen wird eine Fokussierung des Clusterstrahls erreicht.

Zur Massenselektion durchlaufen die Clusterionen einen Sektormagneten mit einem maximalen Feld von 1 T. Die Ablenkung wurde, zur Erhöhung der maximal ablenkbaren Masse und höherer Transmission, von  $45^\circ$  auf  $30^\circ$  reduziert. Um dennoch eine ausreichende Massenauflösung zu erreichen, wurde die Wegstrecke zwischen Magnet und Probe um circa 1 m verlängert und zur besseren Strahlführung eine weitere Einzellinse hinter dem Sektormagneten installiert. Durch den Einsatz der neuen Magnetronsputterquelle erhöhte sich die Gaslast, im Vergleich zur ursprünglich verwendeten PACIS-Quelle. Zusätzliche, an dem verlängerten Führungsrohr angebrachte Turbomolekularpumpen und Kühlfallen gewährleisteten trotz der erhöhten Gaslast UHV-Bedingungen in der Depositionskammer auch während der Deposition.

Mit dieser Konfiguration wird eine Ablenkung von Clustern mit einer Masse von bis zu 2000 u erreicht. Wie in Abbildung 4.3 zu erkennen, beträgt die Halbwertsbreite<sup>8</sup> der Linie der  $\text{Si}_7$ -Cluster umgerechnet 0,36 Siliziumatome. Daraus errechnet sich die eine Massenauflösung von  $\frac{m}{\Delta m} = 22$ .

<sup>8</sup> FWHM: Full Width at Half Maximum



**Abbildung 4.3:** Massenauflösung der Clusterdeposition. (a) Massenspektrum von Silber-Anionen ( $n = 2-16$ ). Bei einem Führungspotenzial von 1,5 kV können bei maximaler Feldstärke des Magneten Cluster mit einer Masse von bis zu 2000 u selektiert werden. (b) Massenspektrum von Silizium-Anionen ( $n = 2-15$ ) bei 1,75 kV Führungsspannung. Die Massenauflösung kann mit Hilfe der Halbwertsbreite der Linie der  $Si_7$ -Cluster bestimmt werden. Sie beträgt  $\frac{m}{\Delta m} = 22$ .

Um sicher zu stellen, dass die Cluster beim Auftreffen auf die Probe nicht fragmentieren, deformieren oder in das Substrat implantiert werden, müssen sie zuvor auf eine sehr geringe kinetische Energie abgebremst werden. Dies wird durch eine zweistufige Landeoptik erreicht (Abbildung 4.4). Der Clusterstrahl, welcher auf dem Potenzial  $HV^9$  geführt wird, wird zunächst um die Hälfte auf  $HV_{1/2}$  abgebremst und mittels einer Einzellinse auf die Probe fokussiert. Der Abstand zwischen Austrittsblende und Probe ist auf ungefähr 10 mm eingestellt. Auf diesen 10 mm werden die Cluster auf die gewünschte Depositionsenergie abgebremst. Das Probenpotenzial ist in einem Bereich von  $\pm 100$  V variierbar. Auf der Blende ist ein Gitter mit 7,9 Linien pro mm und einer Transmission von 78 % angebracht, um einen möglichst homogenen Feldverlauf zu gewährleisten [168].

<sup>9</sup> HV: High Voltage, entspricht der Beschleunigungsspannung

Durch den Einsatz der Magnetronsputterquelle und den damit erzielten höheren Clusterströmen konnte das Potenzial der Probe auf 2 bis 2,5 V pro Cluster gesenkt werden, was einer Depositionsenergie ( $E_{\text{dep}}$ ) von 0,3 eV pro Atom entspricht.

Nicht alle Cluster verlassen die Quelle mit gleicher kinetischer Energie. Ist die Energieverbreiterung im Clusterstrahl zu groß, so trifft einerseits der schnellere Teil der Cluster mit deutlich zu hoher Energie auf das Substrat, andererseits gelangen Cluster, deren Energie geringer ist als das an der Probe angelegte Potenzial nicht bis auf die Oberfläche. Zur Messung der Energieverbreiterung wird das Potenzial des Substrats variiert und der Clusterionenstrom gemessen (Abbildung 4.5(a)).

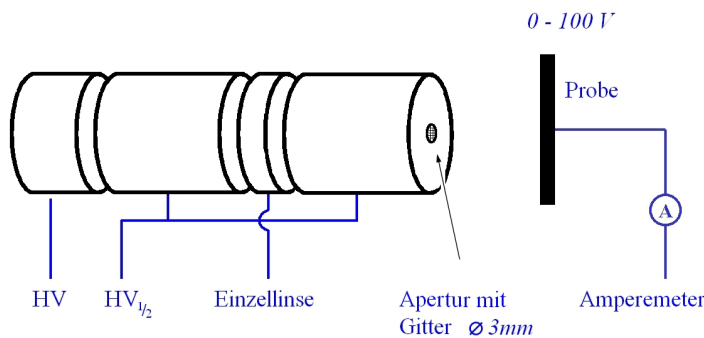
Idealerweise besitzen alle Cluster die gleiche kinetische Energie und eine Variation der Probenspannung resultiert in einer Stufenfunktion. Aufgrund der Energieverbreiterung ( $\Delta E$ ) erhält man eine Funktion (Clusterstrom  $I(E)$ ), die durch eine Boltzmann-Kurve genähert werden kann.

$$I(E) = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{E-E_0}{\Delta E}}} + A_2 \quad (4.1)$$

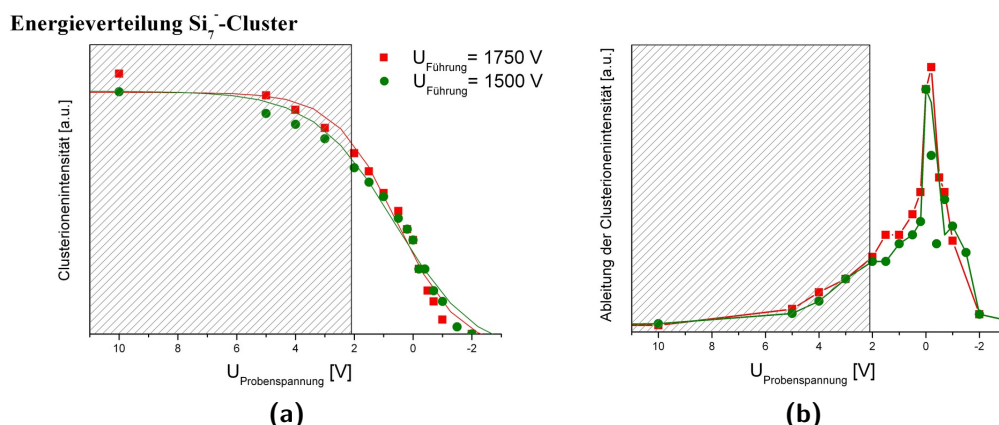
Dabei ist  $\Delta E$  ein Maß für die Breite dieser Stufe und liegt in etwa bei 0,15 eV. Üblicherweise wird  $\Delta E$  mit Hilfe der Halbwertsbreite der Ableitung der Energieverbreiterung bestimmt [171]. In diesem Fall konnte jedoch keine vernünftige Näherung gefunden werden (Abbildung 4.5(b)).

Daher erfolgt lediglich eine grobe Abschätzung. Bei einer angelegten Zugspannung von 2,1 V erreichen 90% aller Cluster die Probe mit Energien kleiner als 3 eV. Dies entspricht einer maximalen  $E_{\text{dep}}$  von 0,4 eV pro Atom. Rund 95% aller Cluster erreichen die Probe mit Energien kleiner als 4 eV, was einer maximalen  $E_{\text{dep}}$  von etwa 0,6 eV pro Atom entspricht. Berücksichtigt man

LANDEOPTIK



**Abbildung 4.4:** Landeoptik zur Clusterdeposition.



**Abbildung 4.5:** *Energieverbreiterung von  $Si_7^-$ -Clusteranionen. Schraffierter Bereich: Bei einer Probenspannung von 2,1 V erreichen Cluster, deren kinetische Energie zu gering ist, nicht mehr das Substrat. (a) Clusterstrom als Funktion der Probenspannung, (b) Ableitung des Clusterstroms als Funktion der Probenspannung.*

die Energieverbreiterung der Boltzmann-Verteilung  $\Delta E \approx 0,15 \text{ eV}$ , so ist die Verbreiterung der kinetischen Energie, der auf die Probe treffenden Cluster, als verhältnismäßig gering anzusehen gegenüber einer Bindungsenergie von 3,5–4 eV pro Atom eines  $Si_{7-9}$ -Clusters [155].

### 4.1.2 Magnetronsputterquelle

Magnetronsputterquellen werden bereits seit längerem in der Beschichtungs- und Dünnschichtindustrie sowie in der Forschung eingesetzt [174]. Das Sputtern eines Materials in einer Edelgasumgebung kann ebenfalls zur Aggregation von neutralen und geladenen Clustern verwendet werden [175].

Für die Clusterdeposition zeichnet sich dieser Typ gegenüber anderen Clusterquellen vor allem durch die folgenden Eigenschaften aus [173, 175, 176]:

- hohe Clusterionenintensitäten
- kontinuierlicher Betrieb
- Variierbarkeit der Clustergröße (von 2 Atomen bis über  $10^5$ )
- hohe Flexibilität an verwendbaren Materialien sowie Legierungen
- schmale Verteilung der kinetischen und thermischen Energie der Cluster

Aufgrund dieser Überlegungen wurde eine Magnetronquelle auf ihre Eignung für die Deposition massenselektierter Cluster überprüft. Im kontinuierlichen Betrieb erwies sie sich gegenüber der PACIS als die geeignetere Clusterquelle. Daher wurden im folgenden die bestehenden Depositionsanlagen mit entsprechenden Quellen ausgerüstet.

Die Wahl fiel auf ein zylindrisches Magnetron mit magnetischem Plasmaeinschluss und alternierend orientiertem Permanentmagneten (Abbildung 4.9). Verglichen mit Quellen mit planaren Feldern hat dieser Typ zwar den Nachteil, dass das Targetmaterial nur ungleichmäßig, de facto nur im Bereich des Plasmarings gesputtert wird. Dem steht jedoch die verhältnismäßig einfache Bauweise gegenüber [177]. Das verwendete Magnetron basiert auf dem von Haberland und v. Issendorff entwickelten Design [178].

Für eine detaillierte Beschreibung der Magnetronsputterquellen, die über den Rahmen dieser Arbeit hinaus geht, sei an dieser Stelle auf Spezialliteratur der Oberflächen- und Dünnschichtphysik verwiesen [174, 177, 179].

### Aufbau der Magnetronsputterquelle

Der Aufbau der Magnetronsputterquelle ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Das Magnetron besteht im wesentlichen aus dem Sputterkopf an dessen Vorderseite sich das Target befindet und einem Zylinder, welcher eine ringförmige Kappe vor dem Target bildet. Dieser Zylinder ist über ein Justiergewinde geerdet und dient als Anode. Der Sputterkopf ist auf einem Keramikisolierflansch montiert.

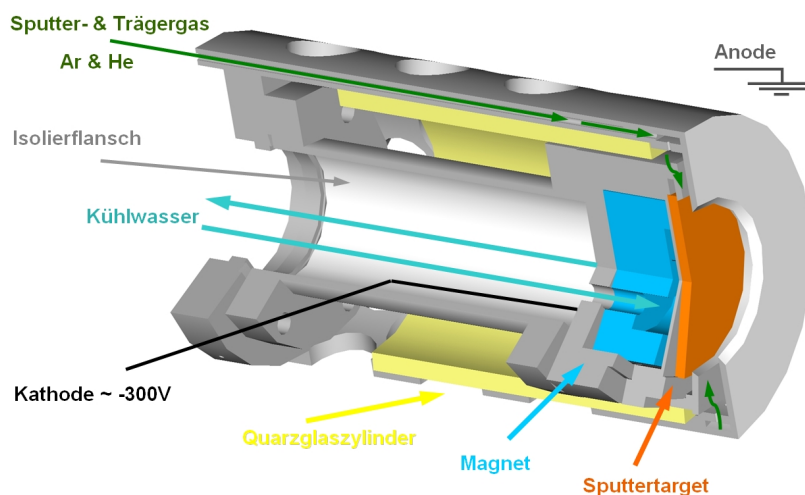


Abbildung 4.6: Aufbau der Magnetronsputterquelle

Er wird auf negatives Potenzial gelegt und wirkt somit als Kathode. Beide Elektroden sind durch einen Quarzglaszylinder voneinander isoliert.

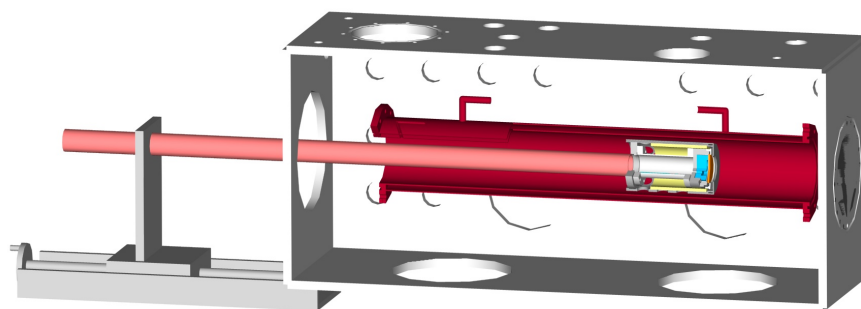
Das Target liegt in einer Arretierung und ist mit einem Haltering auf dem Sputterkopf festgeschraubt. Hinter dem Target befindet sich ein wassergekühlter ringförmiger Permanentmagnet.

Im Inneren des Anodenzylinders verläuft eine Gasleitung. An der Innenseite dieses Zylinders, ungefähr auf Höhe des Targets, befinden sich Öffnungen, durch die das Sputtergas, ein Ar-He-Gemisch, eingelassen wird.

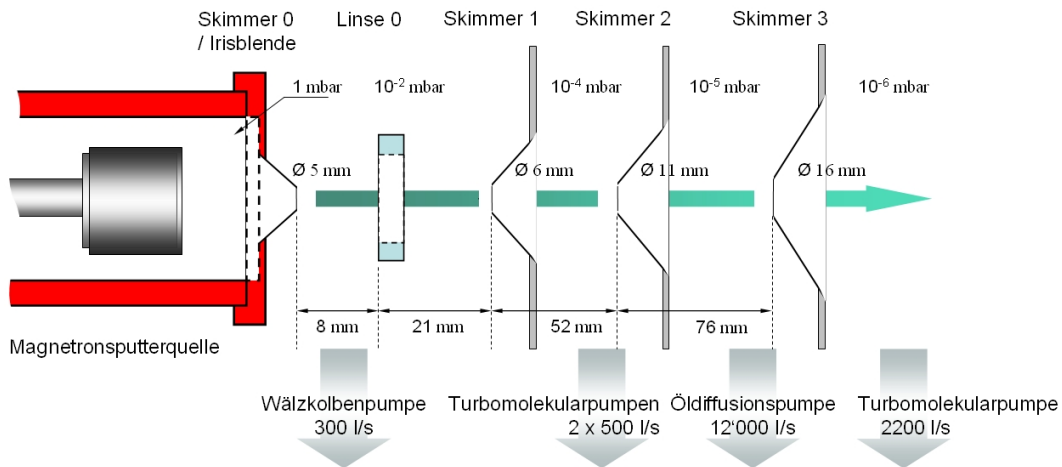
Der Abstand zwischen dem Target und der Anode kann über das Justiergewinde auf  $5\ \mu\text{m}$  genau im Bereich zwischen 2–4 mm eingestellt werden. Der gesamte Aufbau ist auf einer beweglichen Stange montiert und befindet sich in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten, zylindrischen Aggregationskammer. Der maximale Abstand zwischen Magnetron und dem Ende der Aggregationskammer beträgt 50 cm (Abbildung 4.7).

Die Kühlung der Aggregationskammer mit flüssigem Stickstoff dient der Minimierung eventueller Restgase in der Quellenkammer, vor allem Wasser. Weiterhin wurde damit die Verteilung der kinetischen Energie der Cluster minimiert. So konnten sauberere Massenspektren und eine im Allgemeinen stabilere Plasmaentladung erreicht werden als mit einer einfachen Wasserkühlung.

Am Ende der Aggregationskammer wird das Gemisch aus Clustermaterial und Trägergas durch einen Kegel mit einem Durchmesser von 5 mm fokussiert (Skimmer 0, Abbildung 4.8) und ins Vakuum extrahiert. Der Gasfluss ist ein wichtiger Quellenparameter und kann unter anderem mit dem Durchmesser der Öffnung am Ende des Aggregationsrohrs beeinflusst werden. Daher wurde an dieser Stelle eine von außen einstellbare Irisblende mit einem variablen Durchmesser von



**Abbildung 4.7:** *Quellenkammer. Der Sputterkopf befindet sich in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Aggregationskammer (rot) und ist auf einer beweglichen Stange montiert.*



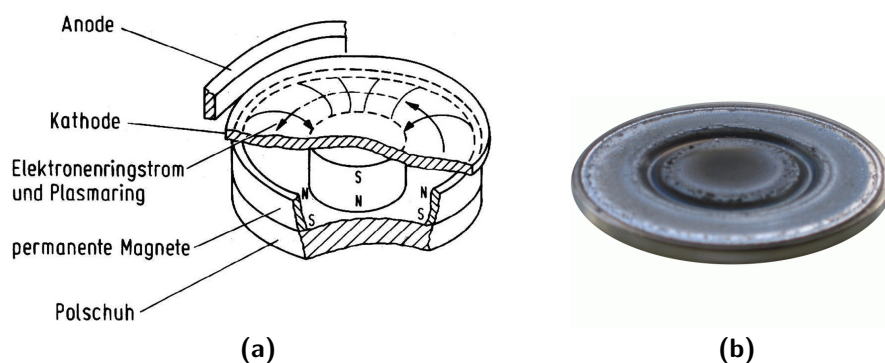
**Abbildung 4.8:** Magnetronquelle und die Anordnung von Irisblende, Skimmer und Linse zur Extraktion der Cluster aus der Quelle in das Vakuum.

1–12 mm installiert. Beide Konfigurationen, Skimmer und Irisblende werden verwendet.

Bevor die Cluster die nachfolgenden differentiellen Pumpstufen durchlaufen, werden die geladenen Partikel durch eine elektrostatische Linse fokussiert. Diese befindet sich auf halber Strecke zwischen Austrittsblende und dem ersten Skimmer (Skimmer 1). Eine Skizze der Anordnung der Skimmer ist in [Abbildung 4.8](#) dargestellt. Zur weiteren Strahlformung können alle Skimmer unabhängig voneinander auf positives oder negatives Potenzial gelegt werden (siehe auch Abschnitt *Clusterbildung*).

Die Druckverhältnisse in der Quelle sind ausschlaggebend für die Intensitätsmaximierung der favorisierten Clustergröße. Für kleine Silizium-Cluster haben sich Partialdrücke von ungefähr  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$  für Argon und  $1 \text{ mbar}$  für Helium als günstig erwiesen. Der optimale Abstand von Magnetron und Irisblende beträgt für kleine Silizium-Cluster etwa  $13,5 \text{ cm}$ . Es existieren weitere Maxima bei  $34 \text{ cm}$  und nahe (einige cm) der Irisblende, jedoch bei jeweils geringfügig unterschiedlichen Helium- und Argonpartialdrücken.

Zur Spannungsversorgung für die Plasmaentladung wurde ein Strom begrenzendes  $1200 \text{ W}$  Gleichspannungsnetzteil mit maximal  $2 \text{ A}$  verwendet. Für Silizium betrug die Sputterleistung  $30\text{--}350 \text{ W}$ . Der größte Clusterstrom wurde bei relativ hoher Leistung erzielt, jedoch auf Kosten der Lebensdauer des Targets. Diese Einstellungen sind materialabhängig. Für Silber sind beispielsweise Leistungen von  $10\text{--}15 \text{ W}$  ausreichend.



**Abbildung 4.9:** Prinzip der Magnetronsputterquelle. (a) Das Magnetfeld des Ringmagneten führt in dem Bereich, in dem  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$  gilt, zum Einfang freier Elektronen. Die lokale Erhöhung der Elektronendichte ist verantwortlich für die Entstehung des Plasmarings [177]. (b) Silizium-Sputter-Target. Der Erosionsgraben entsteht durch das verstärkte Ionenbombardement unterhalb des Plasmarings.

### Prinzip der Magnetronsputterquelle

Bei der Festkörperzerstäubung (Sputtern) wird der Abtrag einer Targetoberfläche durch direkte Impulsübertragung mittels Ionenbombardement erreicht. Diesen Materialabtrag der Kathode entdeckte Grove bei Experimenten mit Kaltkathodenentladungen [180].

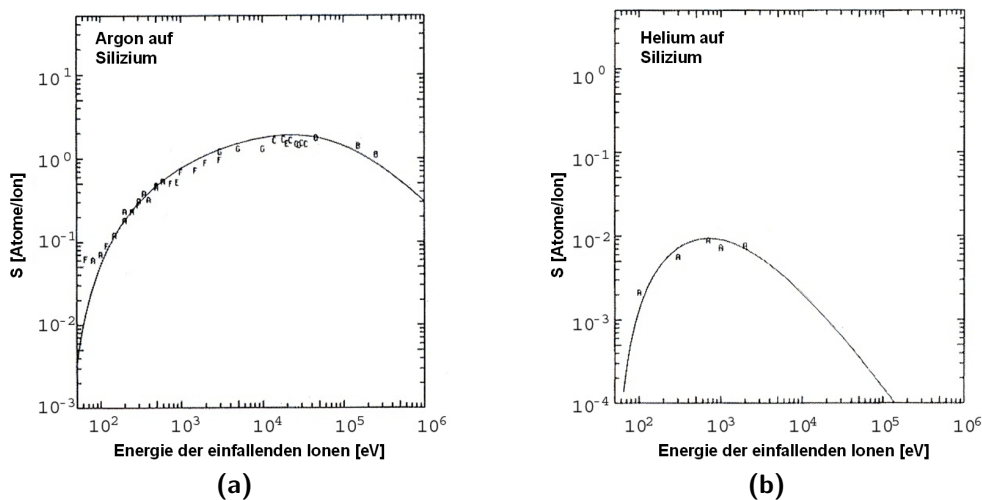
Als Prozessgase werden typischerweise Edelgase eingesetzt. Hier wurde ein Gemisch aus Argon und Helium verwendet. Helium dient dabei lediglich als Trägergas und trägt nicht entscheidend zum Sputterprozess bei. Die Ionisationswahrscheinlichkeit von Helium zu  $\text{He}^+$  ist aufgrund des geringeren Ionisationsquerschnitts und des höheren Ionisationspotenzials von 24,5 eV im Vergleich zu Argon mit 15,7 eV gering [181]. Darüber hinaus ist der maximale Impulsübertrag beim Sputtern von Argon aufgrund der größeren Masse ungefähr drei mal so hoch wie bei Helium mit gleicher kinetischer Energie. Abbildung 4.10 zeigt die Sputterausbeute für Argon und Helium als Funktion der kinetischen Energie.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Prozesse, die zur Erzeugung von Clustern mit einer Magnetronsputterquelle beitragen, näher betrachtet. Dazu gehören die *Plasmaentladung*, der *Sputterprozess* und die *Clusterbildung*.

## Plasmaentladung

Die Sputtergasionen werden in einem Plasma<sup>10</sup> erzeugt. Entsprechend den Druckverhältnissen von 1 mbar wird es auch als Niederdruckplasma bezeichnet. Niederdruckplasmen sind kalte Plasmen, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden:  $T_{\text{Elektron}} > T_{\text{Ion}} \gg T_{\text{Gas}}$ . Während die Temperatur des Neutralgases wenig über der Umgebungstemperatur liegt, können Elektronen und Ionen Temperaturen erreichen, die mittleren Energien im Bereich von 1–10 eV entsprechen. Man spricht dennoch von Kaltkathodenentladungen, da die Elektronenemission nicht thermisch unterstützt wird.

In diesem Plasma stellt die Elektronenstoßionisation den dominierenden Ionisationsprozess dar. Freie Elektronen werden im elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode beschleunigt und kollidieren mit den Gasatomen. Ist die kinetische Energie hoch genug, kann es bei Kollisionen von „schnellen“ Elektronen mit einem Atom oder Molekül zur Ionisation kommen. Da bei jeder Ionisation ein weiteres freies Elektron entsteht, bildet sich eine Elektronenlawine. Daneben existieren in einer Gasentladung noch eine Vielzahl von anderen stabilen und metastabilen Anregungszuständen. Für Argon sind diese in [192] zusammengefasst.



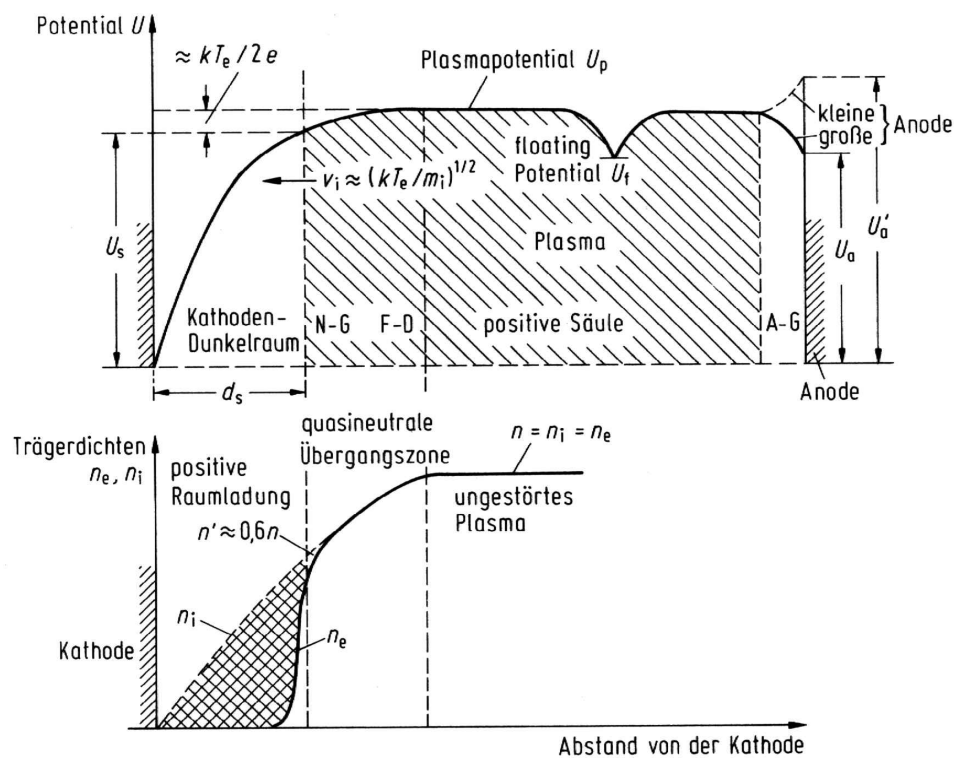
**Abbildung 4.10:** Sputterkoeffizienten von Silizium nach [182]: (a) Sputterkoeffizient von Argon auf Silizium in Abhängigkeit von  $E_{\text{Ion}}$  (A [183], B [184], C [185], D [186], E [187], F [188] und G [189]), (b) Sputterkoeffizient von Helium auf Silizium in Abhängigkeit von  $E_{\text{Ion}}$  (A [190, 191]).

<sup>10</sup>Plasma: Quasineutrales Gas, mit einem signifikanten Anteil freien Ladungsträgern (Ionen und Elektronen).

Treffen Argonionen ( $\text{Ar}^+$ ) auf das Target (Kathode), so lösen diese mit einer Ausbeute von etwa 0,1 Sekundärelektronen aus [177]. Wenn die an der Kathode startenden Elektronen gerade soviel  $\text{Ar}^+$  erzeugen, dass diese an der Kathode gleich viele Elektronen wie zuvor auslösen, so brennt die Entladung nahezu „selbstständig“ (Townson- oder Glimmentladungen).

Die für Sputterprozesse genutzten Entladungen arbeiten im Bereich der anomalen Glimmentladung, einer stationären, selbständigen Entladung zwischen den Elektroden. In der Glimmentladung bildet sich eine Plasmasäule aus, welche gegenüber der Kathode auf positivem Potenzial liegt und in der nur eine geringe makroskopische Feldstärke herrscht [177]. Die für die Ionisation erforderliche Energie erhalten die Sekundärelektronen im Kathodendunkelraum. In Abbildung 4.11 ist der Potenzialverlauf einer Glimmentladung dargestellt.

Zur Steigerung der Sputterintensität ist ein Permanentringmagnet hinter dem Target angebracht (Abbildung 4.9(a)). Die gleichzeitige Anwesenheit von magnetischen und elektrischen Feldern bewirkt, dass die aus der Kathode emittier-



**Abbildung 4.11:** Potenzialverlauf einer Glimmentladung sowie der Trägerdichte beim Übergang vom ungestörten Plasma in eine Zone positiver Raumladung [177].

ten Sekundärelektronen aufgrund der Lorentz-Kraft auf Zykloidenbahnen um die Magnetfeldlinien kreisen. Durch diese zusätzliche Wegstrecke kommt es zu vermehrten Stoßprozessen und damit zu einer erhöhten Ionisationsrate. Im Feldbereich, in dem  $\mathbf{B}$  parallel zur Targetoberfläche liegt, ist die Elektronendichte am höchsten. Der Sputterabtrag auf dem Target ist hier maximal. Es bildet sich ein Erosionsgraben aus, der der Form des Magnetfeldes folgt (Abbildung 4.9(b)). So wie die Elektronen, erfahren auch die Argonionen im Magnetfeld Kräfte. Aufgrund ihrer Masse ist die resultierende Ablenkung vernachlässigbar und sie erreichen das Target nahezu ungehindert.

### Sputterprozess

Die Oberflächenatome des Sputtertargets werden emittiert, wenn der Impuls des auftreffenden Teilchens auf entsprechende Oberflächenatome übertragen wird. Dabei wird angenommen, dass der Sputterprozess durch eine Kollisionkaskade in der Targetoberfläche ausgelöst wird (Abbildung 4.12) [174].

Die Art der Kollision zwischen auftreffendem Teilchen und dem Target ist bestimmt durch die Energie des einfallenden Ions und der elektronischen Abschirmung der Targetatome durch ihre Elektronenwolke (Coulombkollision) [193]. Im Detail wird der Sputterprozess für drei verschiedene Energiebereiche der einfallenden Ionen in [193] betrachtet:

1. Grenzbereich ( $< 100$  eV)
2. Niederenergetischer Bereich ( $\sim 0,1$  keV)
3. Hochenergetischer Bereich (10 – 60 keV)

In Abbildung 4.12 ist eine Kollisionkaskade dargestellt. Das Primärion streut zunächst an einem Targetatom und löst damit die Kaskade aus. Diese setzt sich durch weitere Kollisionen der angeregten Atome mit anderen Targetatomen fort. Bei entsprechendem Impulsübertrag können Targetatome die Oberfläche verlassen.

Der maximale Energietransfer  $T_m$  bei der ersten Kollision ist bei elastischer Streuung gegeben durch:

$$T_m = \frac{4 M_{\text{Ion}} M_{\text{Atom}}}{(M_{\text{Ion}} + M_{\text{Atom}})^2} E_{\text{Ion}}, \quad (4.2)$$

wobei  $M_{\text{Ion}}$  und  $E_{\text{Ion}}$  die Masse und Energie des einfallenden Ions und  $M_{\text{Atom}}$  die Masse des Targetatoms darstellt. Die Sputterausbeute  $S$

$$S = \frac{\text{herausgeschlagene Atome}}{\text{auftreffendes Ion}} \quad (4.3)$$

ist das Verhältnis von aus der Festkörperoberfläche herausgelösten Atomen pro auftreffendem Ion. In erster Näherung ist  $S$  für verschiedene Elemente proportional zu  $T_m$ .

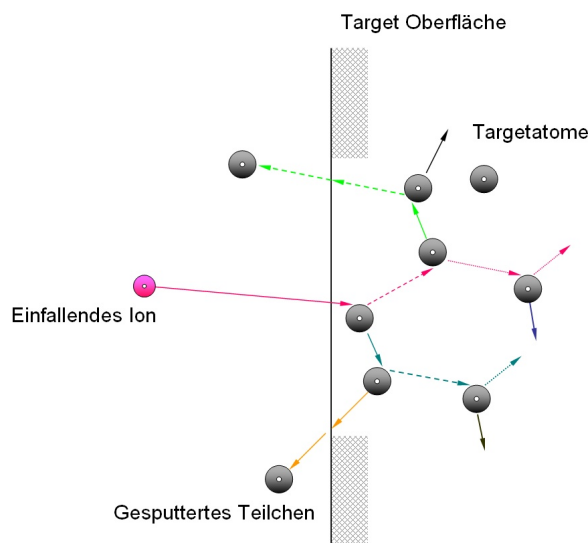
$$S = k \frac{1}{4 \lambda(E_{\text{Ion}}) \cos \theta} T_m \quad (4.4)$$

Hier ist  $k$  eine Konstante, die verschiedene Materialeigenschaften akkumuliert,  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge für elastische Streuung nahe der Oberfläche und  $\theta$  der Einfallswinkel des auftreffenden Ions.

Tatsächlich wird  $S$  bei einer Sputterenergie  $E_{\text{Ion}}$  von einigen 100 eV maximal, wenn der Quotient aus  $M_{\text{Ion}}$  zu  $M_{\text{Atom}}$  ungefähr 1 ist. Für das Sputtern von Silizium mit Argon ist diese Bedingung mit  $M_{\text{Ion}}/M_{\text{Atom}} = 1,4$  gut erfüllt.

Der Zerstäubungs- oder Sputterkoeffizient  $S$  ist vor allem abhängig von der Masse, der Energie und dem Einfallswinkel des auftreffenden Ions, sowie der Masse der Oberflächenatome. Darüber hinaus besteht eine Abhängigkeit von der Rauigkeit der Oberfläche, der kristallinen Struktur und der Oberflächenbindungsenergie des Targetmaterials. Aufgrund der komplexen Abhängigkeiten ist eine umfassende mathematische Beschreibung des Sputterprozesses bis heute nicht gelungen [194].

Für viele Elemente wurden jedoch die Sputterkoeffizienten über einen weiten Energiebereich experimentell bestimmt [182]. In Abbildung 4.10 sind die Sputterkoeffizienten für die Zerstäubung von Silizium mit Argon- oder Heliumionen dargestellt.



**Abbildung 4.12:** *Einfallendes Argonion und Kollisionkaskade des Sputterprozesses.*

Die Eindringtiefe der Sputterionen in das Target beträgt bei  $E_{\text{Ion}} \leq 1$  keV rund 5–10 nm [195, 196]. Atome, die durch die Kollisionkaskade freigesetzt werden und die Oberfläche verlassen, stammen aus einer Tiefe von nur 1 nm [197].

Im Gegensatz zu thermischen Verdampfungsquellen, arbeiten Magnetronsputterquellen nicht im thermodynamischem Gleichgewicht und eignen sich auch zur Erzeugung von Clustern schwer verdampfbarer Materialien, wie zum Beispiel Kohlenstoff, Silizium oder hochschmelzenden Übergangsmetallen. Die beim Sputtern erzeugte Wärme wird über eine Wasserkühlung abgeführt [20].

Die kinetische Energie der abgestäubten Atome liegt im Bereich von 10 eV [177]. Diese Siliziumatome respektive Silizium-Cluster bewegen sich im Kühlrohr über eine Strecke von 13,5 cm in einer Heliumatmosphäre von ca. 1 mbar bei 77 K (Abbildung 4.7). Ihre mittlere freie Weglänge liegt in der Größenordnung von 100  $\mu\text{m}$ . Die Ausbreitung erfolgt daher eher diffus und bereits vor dem Erreichen der Irisblende ist die Anfangsenergie thermalisiert.

Die Winkelverteilung der zerstäubten Atome aus polykristallinen Oberflächen entspricht näherungsweise einer Kosinus-Verteilung [198]. Dies wird jedoch wie die kinetische Energie durch Diffusion egalisiert.

### Clusterbildung

Die durch den Sputterprozess freigesetzten Atome und Ionen strömen zusammen mit dem Trägergas gegen die Irisblende. Während dieser Zeit können sie miteinander stoßen und zu Clustern koagulieren. Längere Aggregationszeiten resultieren in größeren Clustern. Durch Stöße mit dem umgebenden Gas thermalisieren sie und relaxieren so in ihren Grundzustand.

Nach der Expansion in das Vakuum ist die Teilchendichte gering und damit die mittlere freie Weglänge groß genug, so dass eine weitere Wechselwirkung der Cluster untereinander ausgeschlossen werden kann. Eine weitere Thermalisierung oder Kondensation findet nicht mehr statt.

Der Ionisationsgrad der gesputterten Atome ist gering und stark materialabhängig. Dennoch ist ein erheblicher Teil der Cluster ionisiert. Typische Werte liegen zwischen 20 % und 80 % [178]. Das kann auf die hohe Anzahl freier Ladungsträger in der Aggregationskammer zurückgeführt werden, die verschiedene Ladungstransfersprozesse verursacht [199].

Clustergröße und Intensität sind massgeblich durch Prozesse in der Aggregationskammer beeinflusst. Dennoch wurde eine geringe Abhängigkeit der Clustergröße von den elektrischen Feldern der Irisblende, Linse 0 sowie den Skimmern 1 und 2 festgestellt (Abbildung 4.8). Diese wurde nicht weiter analysiert, da die genauen Werte stark von den Bedingungen in der Quelle abhängen.

Die kinetische Energie der Cluster wird hingegen massiv von den angelegten Potenzialen bestimmt. Zusammenfassend lässt sich das Verhalten wie folgt beschreiben:

- Hohe Spannungen (Irisblende: 30 V, Linse 0: bis 500 V sowie Skimmer 1 & 2: 300 V) resultierten in einem  $\Delta E_{\text{Kin}}$  von 15 eV und mehr.
- Niedrige Spannungen (Irisblende & Linse:  $\leq 2$  V, Skimmer: 0 V) führten zu einer schmalen Energieverbreiterung wie in Abbildung 4.5(b) dargestellt.

Mit der Magnetronsputterquelle konnten im kontinuierlichen Betrieb massenselektierte Clusterströme von bis zu 25 nA für Si<sub>7</sub> erreicht werden. Das entspricht gegenüber der PACIS-Quelle einer Steigerung um etwa den Faktor 10.

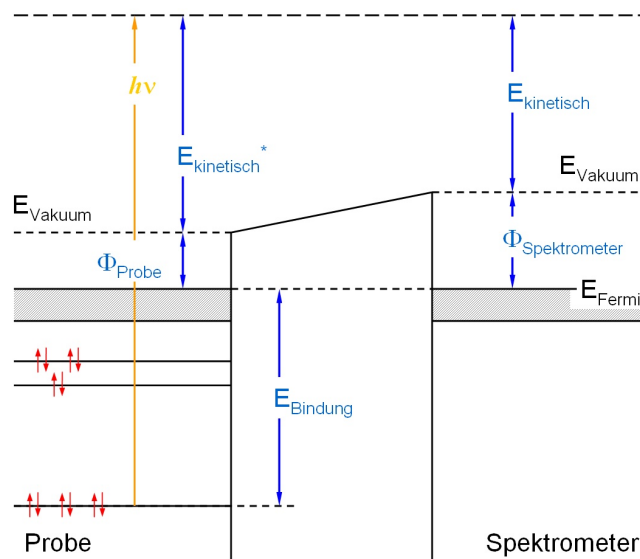
## 4.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) basiert auf den schon in Kapitel 3 beschriebenen Gesetzen. Die kinetische Energie ( $E_{\text{Kin}}^*$ ) des Photoelektrons ergibt sich aus der Differenz von Photonen- ( $h\nu$ ) und Bindungsenergie ( $E_{\text{Bin}}$ ).

Im Festkörper muss zur Auslösung eines Elektrons zusätzlich noch die Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{Probe}}$  überwunden werden, die das Elektron an den Festkörper bindet. Diese spielt aber, wie in Abbildung 4.13 verdeutlicht, keine Rolle. Vielmehr wird vom Spektrometer nicht die tatsächliche, sondern die scheinbare kinetische Energie ( $E_{\text{Kin}}$ ) gemessen. Die Bindungsenergie der detektierten Elektronen ergibt sich zu

$$E_{\text{Bin}} = h\nu - E_{\text{Kin}} - \Phi_{\text{Spec}}, \quad (4.5)$$

wobei  $\Phi_{\text{Spec}}$  die Spektrometerraustrittsarbeit ist. Die Fermienergie für Spektrometer und Probe ist gleich, da beide elektrisch leitend verbunden sind. Die Kalibrierung von  $\Phi_{\text{Spec}}$  erfolgt typischerweise an einer bekannten Linie. Für das verwendete Spektrometer wurde  $\Phi_{\text{Spec}}$  mit einer Goldprobe zu 3,5 eV bestimmt.



**Abbildung 4.13:** Schematische Darstellung der Photoelektronenspektroskopie: Ein Photon der Energie  $h\nu$  löst ein Elektron heraus. Durch Messung der kinetischen Energie  $E_{\text{Kin}}$  der Elektronen erhält man ein Abbild der elektronischen Struktur. Die tatsächliche kinetische Energie  $E_{\text{Kin}}^*$  ist bei einem Festkörper abhängig von der Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{Probe}}$  der Probe. Jedoch ist die gemessene Energie  $E_{\text{Kin}}$  nur von der Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{Spec}}$  des Spektrometers abhängig.

Im Falle von Röntgenstrahlung besitzen die Photonen genügend Energie, um Elektronen aus den Rumpforbitalen der Atome herauszulösen. Die Energien der Rumpforbitale sind weitgehend unabhängig von der molekularen Umgebung und elementspezifisch. Sie können daher zur Identifizierung einzelner Elemente in einer Verbindung dienen. Verschiedene Orbitale weisen dabei eine unterschiedliche Wechselwirkungswahrscheinlichkeit auf. Die Empfindlichkeiten der Hauptlinien der Elemente, also diejenigen Linien mit höchster Intensität im Spektrum sind bekannt (siehe Tabelle 4.1). Das erlaubt neben der qualitativen auch eine quantitative Analyse einer Probe durch die Bestimmung der relativen Häufigkeiten ihrer Elemente.

Die Photonen werden in eine Röntgenquelle durch Elektronenbeschuss einer Aluminiumanode erzeugt. Die Energie der Hauptemission (Al  $K\alpha_{1,2}$ ) beträgt 1486,6 eV. Für die XPS steht ein Elektronenspektrometer mit Halbkugelanalysator zur Verfügung. Vor der Eintrittsöffnung des Analysators befindet sich ein Linsensystem mit Blende, welches eine genaue Definition der Analysefläche und des Akzeptanzwinkels der emittierten Elektronen ermöglicht. Das Linsensystem dient darüber hinaus dazu, die Elektronen auf eine gewünschte Passenergie  $E_{\text{Pass}}$  abzubremesen, mit der sie sich durch den Analysator bewegen (CAE<sup>11</sup>). Die Auflösung  $\Delta E$  des Halbkugelanalysator ist gegeben mit:

$$\Delta E = E_{\text{pass}} \left( \frac{r}{R} + \alpha^2 \right). \quad (4.6)$$

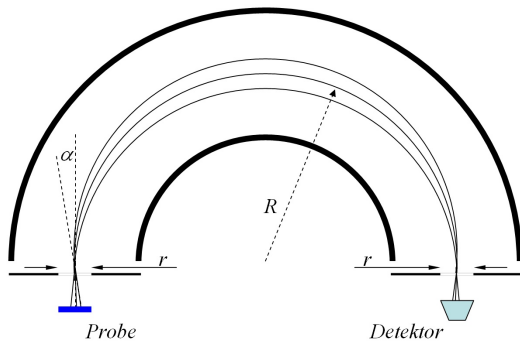
Hierbei ist, wie in Abbildung 4.14 gezeigt,  $R = 125$  mm der Radius des Halbkugelanalysators,  $r$  der Mittelwert der Radii von Eintritts- und Austrittsblende und  $\alpha$  der Halbwinkel der Elektronenakzeptanz.

Alle Experimente dieser Arbeit wurden bei einer Passenergie von  $E_{\text{Pass}} = 30$  eV,  $\alpha = 1^\circ$  sowie einem Mittelwert der Radii von  $r = 3$  mm durchgeführt. Die damit erzielte Energieauflösung beträgt  $\Delta E \sim 700$  meV.

Element	Hauptlinie	Empfindlichkeitsfaktor
<i>Kohlenstoff</i> (C)	1s	0,296
<i>Silizium</i> (Si)	2p	0,283
<i>Sauerstoff</i> (O)	1s	0,711

**Tabelle 4.1:** Empfindlichkeitsfaktoren der in dieser Arbeit mit XPS untersuchten Elemente [200].

<sup>11</sup>CAE: Constant Access Energy - Betriebsmodus des Halbkugelanalysators bei dem die Passenergie der Elektronen vom Linsensystem über den ganzen Messbereich konstant gehalten wird.



**Abbildung 4.14:** Schematische Darstellung des Halbkugelanalytors zur Detektion der Photoelektronen bei XPS.

Neben den Photoelektronen, die die Probe ungestört verlassen, existieren im Photoelektronensignal auch solche, die durch inelastische Stöße in der Probe Energie verloren haben und keinem Niveau mehr zugeordnet werden können. Dieser Untergrund ( $UG$ ) kann als Funktion der kinetischen Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) aus der Zahl der Photoelektronen ( $I$ ), welche Verlust erleiden können, multipliziert mit einer Streufunktion ( $S$ ) errechnet werden. Zusätzlich gilt es, den bereits vorhandenen Untergrund anderer Linien ( $I_0$ ) zu beachten:

$$UG(E_{\text{kin}}) = S \int_{E' > E} [I(E') - I_0] dE' \quad (4.7)$$

Zur korrekten Analyse der Spektren muss dieser Untergrund vom Photoelektronensignal subtrahiert werden. Es gibt verschiedene Methoden diesen Untergrund zu berechnen: Linear [201] sowie nach Shirley [202] oder nach Tougaard [203, 204]. In dieser Arbeit wurde der Untergrund sowohl linear als auch nach Shirley berechnet.

Neben den Hauptpeaks, die die Schalenstruktur der betreffenden Atome widerspiegeln und dem inelastischen Untergrund existieren noch weitere charakteristische Merkmale, von denen die wichtigsten in Abbildung 4.15 dargestellt sind.

**Augerlinien:** Das durch den Photoprozess entstandene Loch kann durch ein Elektron aus einer energetisch höheren Lage besetzt werden. Durch Abgabe dieser Übergangsenergie kann ein drittes Elektron, das sogenannte Auger-Elektron, aus dem Atomverband herausgelöst werden (siehe auch Abschnitt 4.3).

**Shake Up & Shake Off:** Wird bei der Emission eines Photoelektrons gleichzeitig ein weiteres gebundenes Elektron angeregt, so fehlt dem primären Photoelektron die entsprechende Energie. Beim *Shake Up* verbleibt das angeregte Elektron im Atom, während bei *Shake Off*-Prozessen (nicht in Abbildung 4.15 dargestellt) dieses ebenfalls emittiert wird [205].

**Plasmonenanregung:** Plasmonen sind kollektive Elektronenschwingungen, die durch die Störung des Elektronenkollektivs bei der Emission eines Photoelektrons angeregt werden, so dass diesem Elektron definierte Energie verloren geht (siehe auch Abschnitt 4.5).

**Satellitenlinien:** Die verwendete Röntgenquelle verfügt nicht über einen Monochromator, so dass neben der Hauptlinie (für Aluminium Al  $K\alpha_{1,2}$ ) Emissionen der Nebenlinien (Al  $K\alpha_3$  & Al  $K\alpha_4$ ) mit geringfügig höherer Energie die Probe erreichen. Diese sogenannten Satelliten sind mit ihrer Intensität von einigen Prozent relativ zur Al  $K\alpha_{1,2}$  ebenfalls im Spektrum sichtbar.

Neben den genannten Effekten verursachen chemische und geometrische Effekte der Probe eine Verschiebung der Rumpfniveaus:

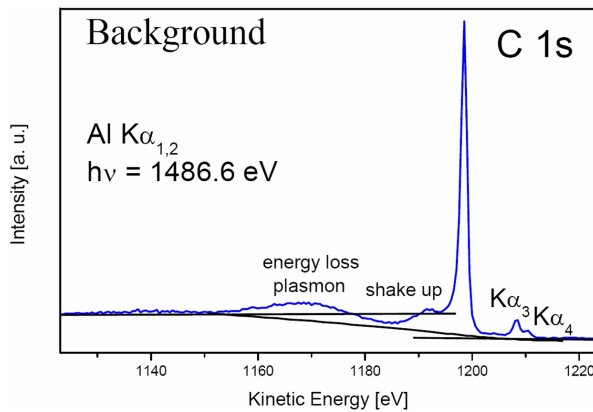
**Chemical Shift:** Bei Verbindungen von Elementen unterschiedlicher Elektronegativität (z.B. Silizium 1,7 mit mit Sauerstoff 3,5), sind die Bindungselektronen stärker zum elektronegativeren Bindungspartner verschoben. Dies führt bei Silizium zu einer Erhöhung der effektiven Kernladung, so dass die Rumpfelektronen in einem stärkeren Coulombfeld entsprechend enger gebunden sind. Der Einfluss dieses Effekts ist elementspezifisch und erlaubt Aussagen über die chemische Umgebung der Probe. Der Chemical Shift kann bis zu 5 eV betragen.

**Koordinationszahlenshift:** Nicht nur die chemische, sondern auch die geometrische Umgebung eines Atoms beeinflusst die kinetische Energie der Photoelektronen, wenn auch weniger stark, mit Verschiebungen von bis zu 1 eV. Am Atom verbleibt nach der Photoemission ein positives Loch. Je höher die Koordinationszahl<sup>12</sup>, desto effektiver kann das Coulombpotenzial des Lochs durch die Elektronen benachbarter Atome abgeschirmt werden. Diese Abschirmung verringert die Anziehung zwischen Loch und Elektron und verringert damit scheinbar auch die Bindungsenergie [206].

Die natürliche Linienbreite eines elektronischen Niveaus, aus dem die Photoemission erfolgt, ist gegeben durch die Lebensdauer des Rumpfniveaulochs. Damit entspricht die spektrale Breite der Form einer Lorentzkurve. Andererseits ist die Photonenverbreiterung des Rumpfniveaus ein kollektiver statistischer Prozess und wird durch eine Gaußkurve beschrieben. Die Linienform des Photoelektronenspektrums entspricht damit einer Voigtkurve, also der Faltung einer Gauß- mit einer Lorentzkurve [169].

---

<sup>12</sup>Koordinationszahl: Anzahl der nächsten Nachbarn eines Atoms.



**Abbildung 4.15:** *Typisches Photoelektronenspektrum des C 1s Niveaus einer Graphitprobe. Eingezeichnet ist die Untergrundfunktion nach Shirley [171].*

Die chemische und geometrische Verschiebung eines Signals kann in der Größenordnung der Signalhalbwertsbreiten liegen. Zum Beispiel, wenn gleichzeitig reine und oxidierte Spezies vorliegen. Dies führt zu einer additiven Überlagerung der einzelnen Signale. Um die einzelnen Beiträge zu separieren, werden die untergrundkorrigierten Summensignale durch eine Überlagerung mehrerer Voigtkurven genähert.

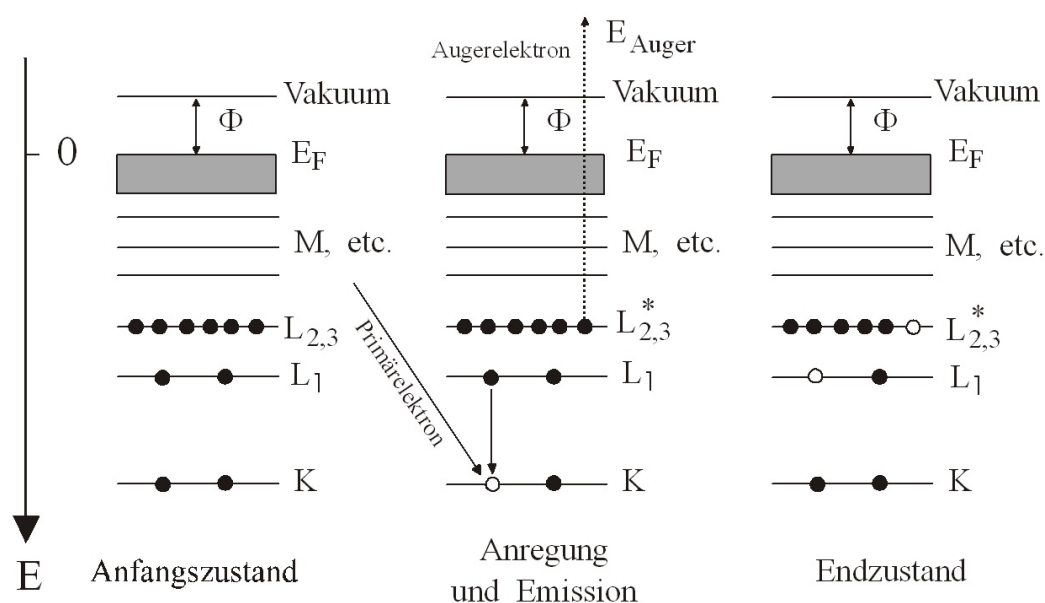
Alle für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Phänomene der XPS wurden im vorangegangenen Abschnitt erläutert. Für eine vollständige Behandlung der XPS sei der Leser daher an die Bücher von Briggs und Seah, Hüfner sowie Ertel und Küppers verwiesen [165, 205, 207].

### 4.3 Auger-Elektronenspektroskopie

Die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) ist eine Technik zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen. Dabei wird ein kernnahes Elektron durch harte Strahlung oder schnelle Elektronen aus dem Atom herausgeschlagen. Das entstandene Loch kann durch ein Elektron einer höher liegenden Schale bevölkert werden. Die dabei frei werdende Energie bewirkt die Ablösung eines weiteren, in einer äußeren Schale sitzenden *Auger* Elektrons.

Augerspektren sind elementspezifisch und die Energien der Maxima im Gegensatz zur XPS unabhängig von der Anregungsenergie. Die Wahrscheinlichkeit von Augerübergängen nimmt mit zunehmender Ordnungszahl ab, so dass die meisten Augerelektronen von leichten Elementen emittiert werden. Mit zunehmender Ordnungszahl (etwa 30, nach [208]) wird dagegen hauptsächlich Röntgenstrahlung emittiert.

Charakterisiert werden Augerelektronen nach den an ihrer Entstehung beteiligten Orbitalen und zwar in chronologischer Reihenfolge. Der in Abbildung 4.16



**Abbildung 4.16:** Schematische Darstellung eines Augerprozesses: (Links) Der Grundzustand. (Mitte) Das einfallende Elektron mit der Energie  $E_P$  erzeugt durch Ionisation ein Loch in der K-Schale, das durch ein Elektron der L<sub>1</sub>-Schale bevölkert wird. Die freiwerdende Energie ( $E_K - E_{L_1}$ ) wird von einem anderen Elektron aus L<sub>2,3</sub> aufgenommen, welches das Atom verläßt. (Rechts) Der doppelt ionisierte Endzustand (nach [165]).

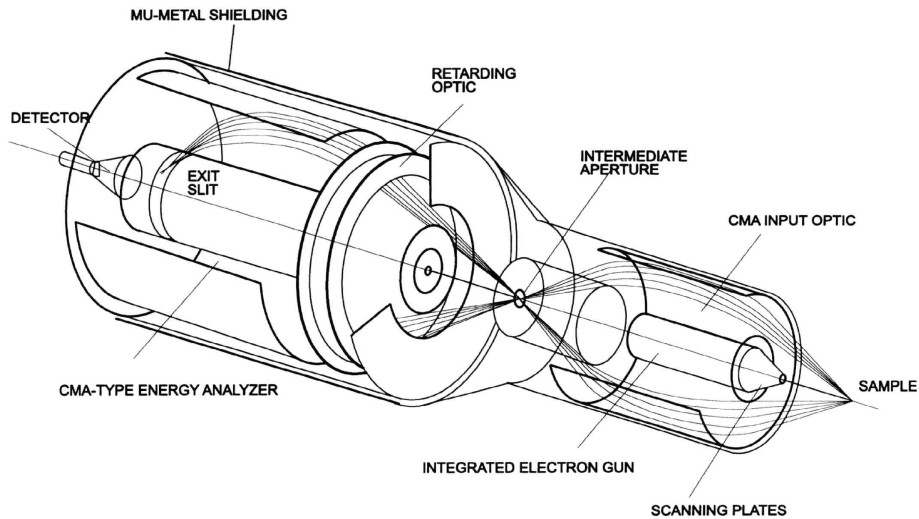
dargestellte Augerübergang wird daher mit  $KL_1L_{2,3}$  bezeichnet. Die Energie des im Beispiel emittierten Augerelektrons ergibt sich aus:

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^*. \quad (4.8)$$

Hierbei sind  $E_i$  die Bindungsenergien der jeweiligen Orbitale. Die Energie  $E_{L_{2,3}}^*$  ist mit Sternchen versehen, da es sich um die Bindungsenergie des  $L_{2,3}$ -Orbitals in Gegenwart eines Lochs in der  $L_1$ -Schale handelt. Neben dem in Abbildung 4.16 dargestellten  $KL_1L_{2,3}$  Prozess sind weitere Übergänge möglich, wie zum Beispiel  $KL_1L_1$ ,  $KL_{2,3}L_{2,3}$ ,  $L_1L_{2,3}L_{2,3}$ . Es sind auch Auger-Prozesse möglich, bei denen ein ( $KL_{2,3}V$ ) oder zwei Elektronen ( $KVV$ ) dem Valenzband entstammen.

Augerelektronenübergänge unter ausschließlicher Beteiligung von Rumpfniveaus sind durch relativ scharfe Linien gekennzeichnet. Die Position dieser Linien ist elementspezifisch und ihre Werte sind tabelliert [209]. AES eignet sich daher zur chemischen Analyse einer Probe. Augerlinien unter Beteiligung des Valenzbandes weisen dagegen eine starke Abhängigkeit der Linienform von Adsorbaten und Beschaffenheit der Oberfläche auf [210].

Das AES-System ist ein Doppel-CMA-Analysator<sup>13</sup> mit einer integrierten Elektronenkanone und wird in Abbildung 4.17 gezeigt. Die Auflösung wird angegeben mit  $\Delta E = 100$  meV [208].



**Abbildung 4.17:** Schematischer Aufbau eines AES-Systems. Der gezeigte Aufbau entspricht dem verwendeten DESA 100 und besteht aus zwei CMA-Analysatoren [208].

<sup>13</sup>CMA: Cylindrical Mirror Analyzer

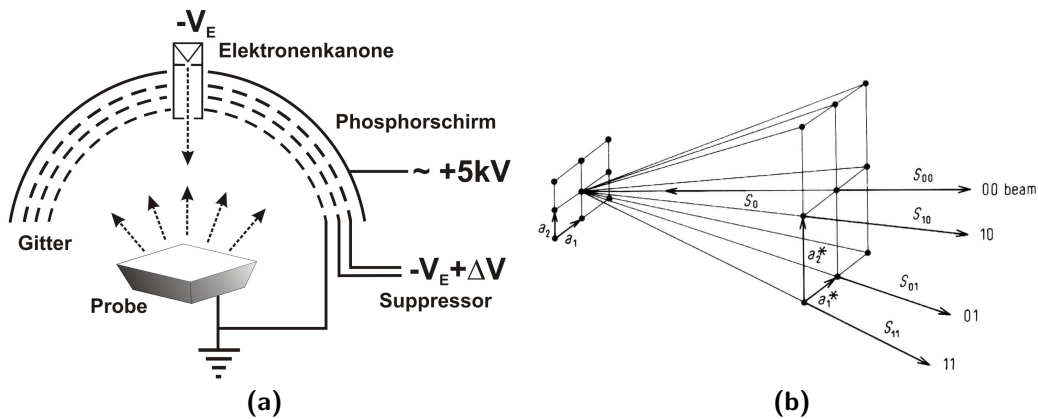
## 4.4 Niederenergetische Elektronenbeugung

Die niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) ist eine Methode zur Untersuchung von periodischen Anordnung von Atomen auf Oberflächen und in dünnen Filmen.

Bei LEED werden Elektronen verwendet, deren deBroglie-Wellenlänge im Bereich von etwa  $0,05$  bis  $0,3 \text{ \AA}$  liegt. Das entspricht der Größenordnung nach den Abständen der Atome im Festkörper. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der elastisch gestreuten Elektronen ist LEED mit  $5\text{-}10 \text{ \AA}$  äußerst oberflächensensibel. Sind die Laue-Gleichungen erfüllt, also bei positiver Interferenz, kommt es zur Ausbildung von regelmäßigen Beugungsmustern, die auf einem Beobachtungsschirm sichtbar gemacht werden.

In dieser Arbeit dienen LEED-Messungen vor allem einer qualitativen Kontrolle des Zustandes der Probenoberfläche von  $\text{Ag}[100]$  vor der Deposition. Bei frisch eingeschleusten Proben zeigen sich zunächst keine Beugungsreflexe und ein relativ starkes Untergrundsignal. Im Laufe des Reinigungsprozesses wird der Untergrund deutlich reduziert und es treten regelmäßige Beugungsreflexe auf, die immer mehr an Schärfe gewinnen [173].

Die Intensität und Form der Beugungsmaxima spielt in der kinematischen und der dynamischen LEED-Theorie eine entscheidende Rolle (näheres dazu in [205]).



**Abbildung 4.18:** Niederenergetische Elektronenbeugung: (a) schematische Darstellung des Aufbaus [211], (b) das Zustandekommen des Beugungsmusters. Der Primärstrahl  $S_0$  trifft senkrecht auf die Oberfläche mit der Einheitszelle  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ . Die zurückgestreuten Elektronen bilden auf dem Schirm das reziproke Gitter  $\mathbf{a}_1^*$ ,  $\mathbf{a}_2^*$  ab [205].

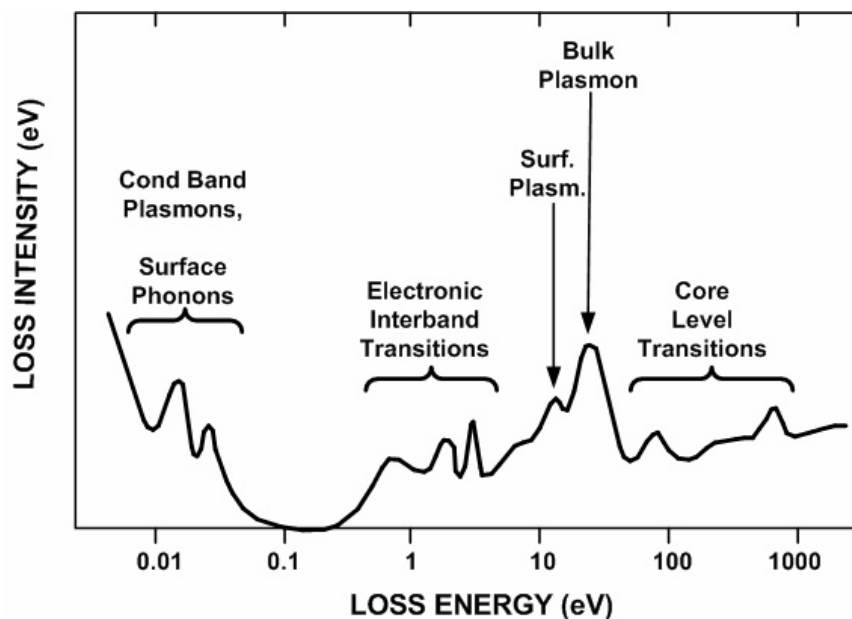
## 4.5 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) beruht auf der inelastischen Streuung von Elektronen an Oberflächen. Hochaufgelöste (*HR*)EELS bezeichnet Messungen hoher energetischer Auflösung ( $\Delta E \leq 0,5 \text{ meV}$ ) und niedriger Primärenergie ( $E_0 < 20 \text{ eV}$ ). HREELS wird vorwiegend zur Schwingungsspektroskopie verwendet, um Adsorbate auf Oberflächen zu untersuchen.

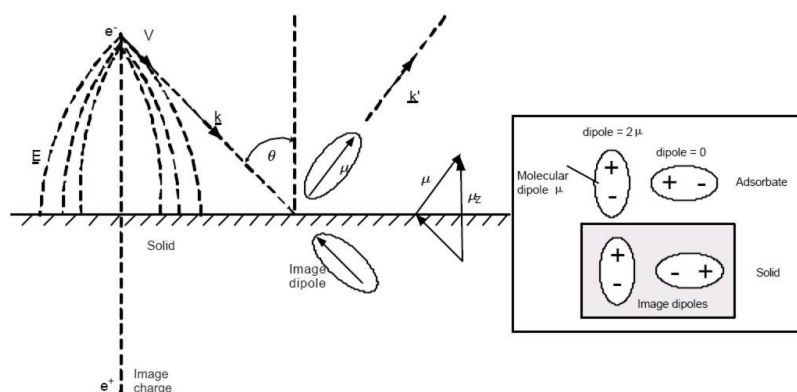
Ein großer Teil der einfallenden Elektronen wird, wie auch im Fall von LEED, ohne Energieverlust gestreut und somit ist ihr Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel. Einige jedoch streuen inelastisch. Der Energieverlust eines inelastisch gestreuten Elektrons kann aus zwei unterschiedlichen Wechselwirkungsprozessen resultieren: der langreichweitigen Dipolstreuung („dipole scattering“) und der kurzreichweitigen Stoßstreuung („impact scattering“) [212].

Die wichtigsten Anregungsmechanismen, die zu einem Energieverlust der gestreuten Elektronen führen können, sind in Abbildung 4.19 gezeigt.

Durch das einfallende Elektron und seine Bildladung entsteht ein Dipol. Im Falle der Dipolstreuung wechselwirkt dieser Dipol mit den dipolaren Bindungen der Oberfläche und regt so Molekül- oder Adsorbat-Substrat-Schwingung an. Das resultierende Feld ist dabei senkrecht zur Oberfläche gerichtet und von



**Abbildung 4.19:** Übersicht über die wichtigsten Anregungsmechanismen, die zu einem Elektronenenergieverlust führen können [213]



**Abbildung 4.20:** Die Dipolstreuung: Schematische Darstellung des Dipolstreu-  
mechanismus (Wellenvektor des einfallenden bzw. gestreuten Elektrons  $k$  bzw  
 $k'$ , Streuwinkel  $\theta$ , Feld  $E$ , molekulares Dipolmoment  $\mu$  und senkrecht zur Ober-  
fläche  $\mu_z$ ). Die senkrechte Komponente des Dipols wird durch entsprechende  
Bilddipole verstärkt, während bei horizontaler Ausrichtung der Ladungen das  
Signal unterdrückt wird [213].

großer Reichweite. Auf diese Weise können nur Schwingungen angeregt werden, deren Dipolmomente eine Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzen, siehe Abbildung 4.20. Die dipolgestreuten Elektronen weichen nur geringfügig von der Richtung der gebeugten Elektronen ab.

Die Stoßstreuung kann aufgrund ihrer breiten Winkelverteilung von der Dipolstreuung unterschieden werden. Das Elektron trifft auf ein Substrat- oder Adsorbatatom und wird z.B. in einem unbesetzten Orbital eingefangen, bevor es durch Repulsion wieder abgegeben wird.

## 4.6 Substrate

Die Wahl geeigneter Substrate ist bei der Clusterdeposition entscheidend. Einerseits möchte man möglichst ungestörte Cluster untersuchen, was eine schwache Wechselwirkung zwischen Clustern und Substrat voraussetzt, andererseits gibt es Fragestellungen für die es vorteilhaft ist, wenn die Cluster zum Beispiel durch Fehlstellen auf der Oberfläche unbeweglich sind. Darüber hinaus können Wechselwirkung von Oberfläche und Cluster zu neuen Eigenschaften des Systems führen.

Vor allem sollte das Substrat im für das Experiment relevanten Messbereich nicht zum Signale beitragen sowie elektrisch leitfähig sein, um Aufladungseffekte zu vermeiden.

### Graphit

HOPG<sup>14</sup> ist Graphit, das aufgrund seines Herstellungsprozesses sehr defektarm ist. Die Grundzustandskonfiguration von atomarem Kohlenstoff ist  $1s^2 2s^2 2p^2$ . In der Graphit-Struktur bildet Kohlenstoff  $sp^2$ -gebundene Ebenen aus. In diesen Ebenen sind die Kohlenstoffatome hexagonal angeordnet. Das  $p_z$ -Orbital verursacht eine schwache Bindung zwischen den Graphitschichten und es ist verantwortlich für die Bindung von Clustern auf dem Substrat. HOPG ist weitgehend inert und seine elektrische Leitfähigkeit verhindert eine elektrostatische Aufladung aufgrund der Photoemission.

Die Präparation sauberer Proben ist verhältnismäßig einfach [171]. Für XPS und AES bildet HOPG ein nahezu ideales Substrat. Abgesehen von der  $1s$ -Linie ist keine weitere Struktur sichtbar. Hingegen eignet sich HOPG aufgrund des breiten elastischen Peaks nicht zur Untersuchung von Clusterschwingungsmoden mit dem HREELS.

### Amorpher Kohlenstoff

Zur Erzeugung von amorphen Kohlenstoffoberflächen wird eine zuvor präparierte HOPG-Probe mit Argon gesputtert, typischerweise für etwa fünf Minuten bei 1 keV. Die Probe erhält eine Struktur, die einer zerbrochenen Eisfläche ähnlich ist. Über Dauer und Sputterenergie kann die Anzahl der Defekte der Oberfläche eingestellt werden.

Die so präparierte Oberfläche ist wegen der vielen freien Bindungen stark wechselwirkend. Dadurch erhöht sich der Haftungskoeffizient sowohl der Cluster als

---

<sup>14</sup>HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite

auch der Moleküle des Restgases. Dies führt zu einer Zunahme der Intensität der Sauerstoff-Linie im XPS Spektrum.

### Silber

Die Bindung zwischen der Silberoberfläche und den deponierten Clustern wird durch den metallischen Charakter der Wechselwirkung bestimmt. Diese spielt beim Ladungstransfer zwischen Clustern und Oberfläche eine wichtige Rolle.

Silber zeigt im XPS-Spektrum aufgrund der höheren Ordnungszahl mehr Strukturen [200]. Unglücklicherweise führt dies zu einer Überlagerung der Si  $2p$  und der Ag  $4s$  Linie im XPS Spektrum. Die Linien der Auger-Elektronen sind davon nicht betroffen. Das LEED-Beugungsmuster von Silber-Einkristallen ist wohl bekannt und dient als Maß für die Güte der Kristall- und Oberflächenstruktur. Der Peak elastisch gestreuter Elektronen an Ag(100) ist wesentlich schmaler als der des HOPG. Daher ist Silber für HREELS Messungen besser geeignet als HOPG.

Als Silberprobe dient ein polierter Einkristall in [100]-Orientierung, der durch mehrere Sputter- und Heizzyklen präpariert wird [173]. Die Reinheit der Probe ist mit einer Sauerstoff- und Kohlenstoffbedeckung von etwa 1–2 % einer Monolage nach der Behandlung nicht so gut, wie bei HOPG [167].

Ähnlich wie HOPG, ist Silber inert gegenüber Sauerstoff, so dass bei Untersuchungen zur Reaktivität deponierter Cluster eine Oxidation des Substrats ausgeschlossen werden kann.

#### 4.6.1 Haftungskoeffizienten

Die einerseits gewollte schwache Wechselwirkung von HOPG mit den deponierten Clustern bringt aber auch Nachteile. Wie von Grass gezeigt wurde, ist die Wechselwirkung so schwach, dass bei der Deposition von Silizium-Clustern nur ein Bruchteil auf der Oberfläche haften bleibt [167].

Etwa ein Zehntel aller mit  $E_{\text{dep}} = 5 \text{ eV}$  auf HOPG auftreffenden  $\text{Si}_4$  haften [167]. Für  $\text{Si}_7$ -Cluster, die mit einer Energie von  $E_{\text{dep}} = 2,1 \text{ eV}$  die Probe erreichen, wurde der Haftungskoeffizient zu 15–20 % bestimmt. Im Falle von Silizium-Clustern auf Silber liegt dieser bei nahezu eins [167].

Der Haftungskoeffizient ist stark abhängig von der Güte und Rauigkeit der Oberfläche, Temperatur und Depositionsenergie. Die ermittelten Werte unterliegen daher großen Schwankungen.

# 5 O<sub>2</sub>-Chemisorption an freien Clustern

## 5.1 Einführung

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Chemisorption von Sauerstoff an freien Metall-Clusteranionen vorgestellt. Zunächst erfolgt eine Darstellung der Oxidation von Kupfer-Clustern (Kapitel 5.2) und im Anschluss die der Oxidation von Palladium-Clustern (Kapitel 5.3). Dabei wird am Beispiel von Kupfer auf Unterschiede der Chemisorption von molekularem und dissoziiertem Sauerstoff eingegangen.

### Methode der Erzeugung von molekularem und dissoziiertem Sauerstoff

Die Cluster werden in der PACIS erzeugt und strömen mit dem Heliumgas durch den Extender (Abbildung 3.4). Über das Adsorbatventil wird nun molekularer Sauerstoff eingelassen, der mit den Clustern reagiert. Alternativ kann das Adsorbatventil vorzeitig geöffnet werden und Sauerstoff gelangt in die Quellenkammer, wo ein Teil im Lichtbogen dissoziiert wird. Somit steht atomarer Sauerstoff zur Reaktion mit den Metall-Clustern zur Verfügung.

## 5.2 O<sub>2</sub>-Chemisorption an Kupfer-Clustern

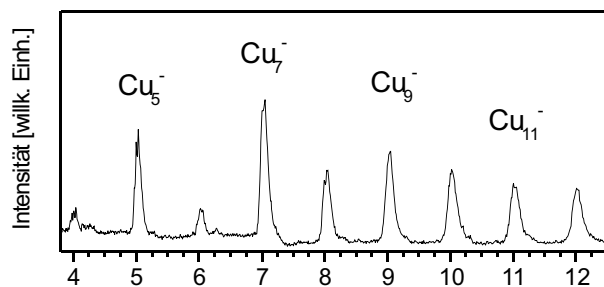
### 5.2.1 Massenspektren

Abbildung 5.1 zeigt einen Ausschnitt der Flugzeit-Massenspektren unreaktierter Kupfer-Clusteranionen und solcher, die molekularem beziehungsweise dissoziiertem Sauerstoff ausgesetzt wurden. Die von den anderen Münzmetallen, Gold [43, 65, 66] und Silber [69, 74], bekannte gerade/ungerade Alternierung der Reaktivität der Cluster gegenüber molekularem Sauerstoff ist für Cu<sub>n</sub><sup>-</sup> nur noch schwach ausgeprägt. So treten neben den Oxiden der Clusteranionen mit einer ungeraden Anzahl von Kupferatomen auch geradzahlige Cluster als Oxide im Spektrum auf.

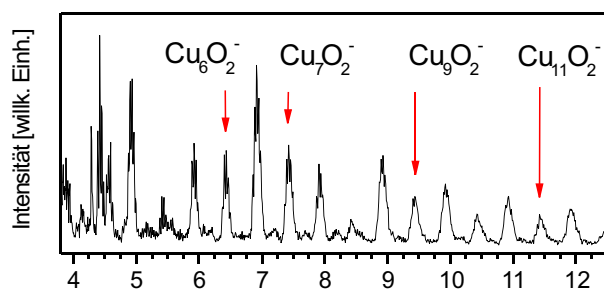
Im Spektrum der mit dissoziiertem Sauerstoff reagierten Cluster, sind praktisch alle Stöchiometrien  $Cu_nO_m^-$  mit  $n = 1-12$  und  $m = 1-3$  vertreten. Es sind vermutlich auch höhere Oxidationzahlen mit  $m > 3$  möglich, jedoch sind Cluster mit  $Cu_nO_m^-$  aufgrund ihrer Masse nicht von jenen mit  $Cu_{n+1}O_{m-4}^-$  zu unterscheiden. Werden aber nur geringe Mengen Sauerstoff in die Quelle eingelassen, so ist der Anteil von  $Cu_{n-1}O_6^-$  in einem gewünschten Clusterpaket  $Cu_nO_2^-$  nicht signifikant und sollte daher im Photoelektronenspektrum keine Rolle spielen. Die Intensitäten einzelner Linien im Spektrum von  $Cu_n^- + O$  sind über die Menge des zuvor in die Quelle eingelassenen Sauerstoffs einstellbar. Eine Ausnahme stellt  $Cu_5^-$  dar. Während durch die Reaktion mit molekularem Sauerstoff  $Cu_5^-$  zu  $Cu_5O_2^-$  oxidiert, gelang es nicht,  $Cu_5O_2^-$  durch die Adsorption mit dissoziiertem

### Kupfer-Clusteranionen Massenspektrum

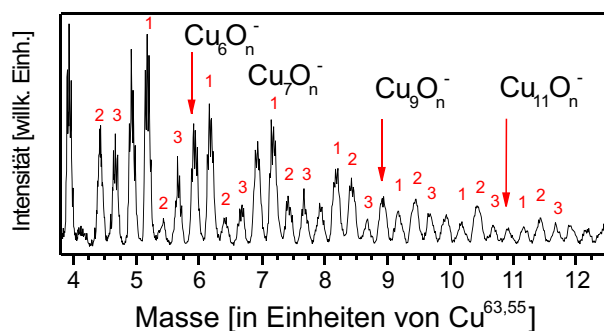
#### Cu-Clusteranionen



#### Cu-Clusteranionen + molekularer Sauerstoff



#### Cu-Clusteranionen + dissoziierter Sauerstoff



**Abbildung 5.1:** Massenspektren von  $Cu_n$  und  $Cu_nO_m^-$  nach der Chemisorption von atomarem und dissoziiertem Sauerstoff.

Sauerstoff in signifikanten Mengen zu erzeugen.

Allgemein ist die Reaktivität von Kupfer-Clusteranionen deutlich höher als die bei den Clusteranionen von Gold und Silber beobachtete.

### 5.2.2 Photoelektronenspektren

Die Photoelektronenspektren von Cu<sub>n</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (n = 1–10) der mit molekularem Sauerstoff reagierten Kupfer-Cluster sind in Abbildung 5.2 dargestellt. In den Spektren von Cu<sub>n</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (n = 4, 6 und 7) sind Vibrationsfeinstrukturen zu sehen, deren einzelne Maxima durch senkrechte Linien markiert sind. Die Frequenz liegt bei Energien von  $E_{\text{Vib}} \simeq 100$  meV für Cu<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> und  $E_{\text{Vib}} \simeq 150$  meV im Falle von Cu<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> und Cu<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Wird anstelle von molekularem dissoziierter Sauerstoff angeboten, so sind in den PES-Spektren der kleinen Cluster mit  $n \leq 4$  keine Änderungen festzustellen. Ebenso zeigt das Spektrum von Cu<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> keine Änderungen wenn atomarer anstatt molekularer Sauerstoff adsorbiert wird.

Demgegenüber sind Cu<sub>n</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Cluster mit n = 6, 8–10 sensitiv auf die Art des angebotenen Sauerstoff (Abbildung 5.3). Sind im Falle der molekularen Adsorption ausgeprägte Strukturen zu erkennen, so sind in den Spektren mit dissoziiertem Sauerstoff diese Strukturen nur noch andeutungsweise auszumachen. Besonders gut ist dies beim Cu<sub>8</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> zu erkennen. Ein Photoelektronensignal mit hoher Intensität tritt erst bei höheren Bindungsenergien auf.

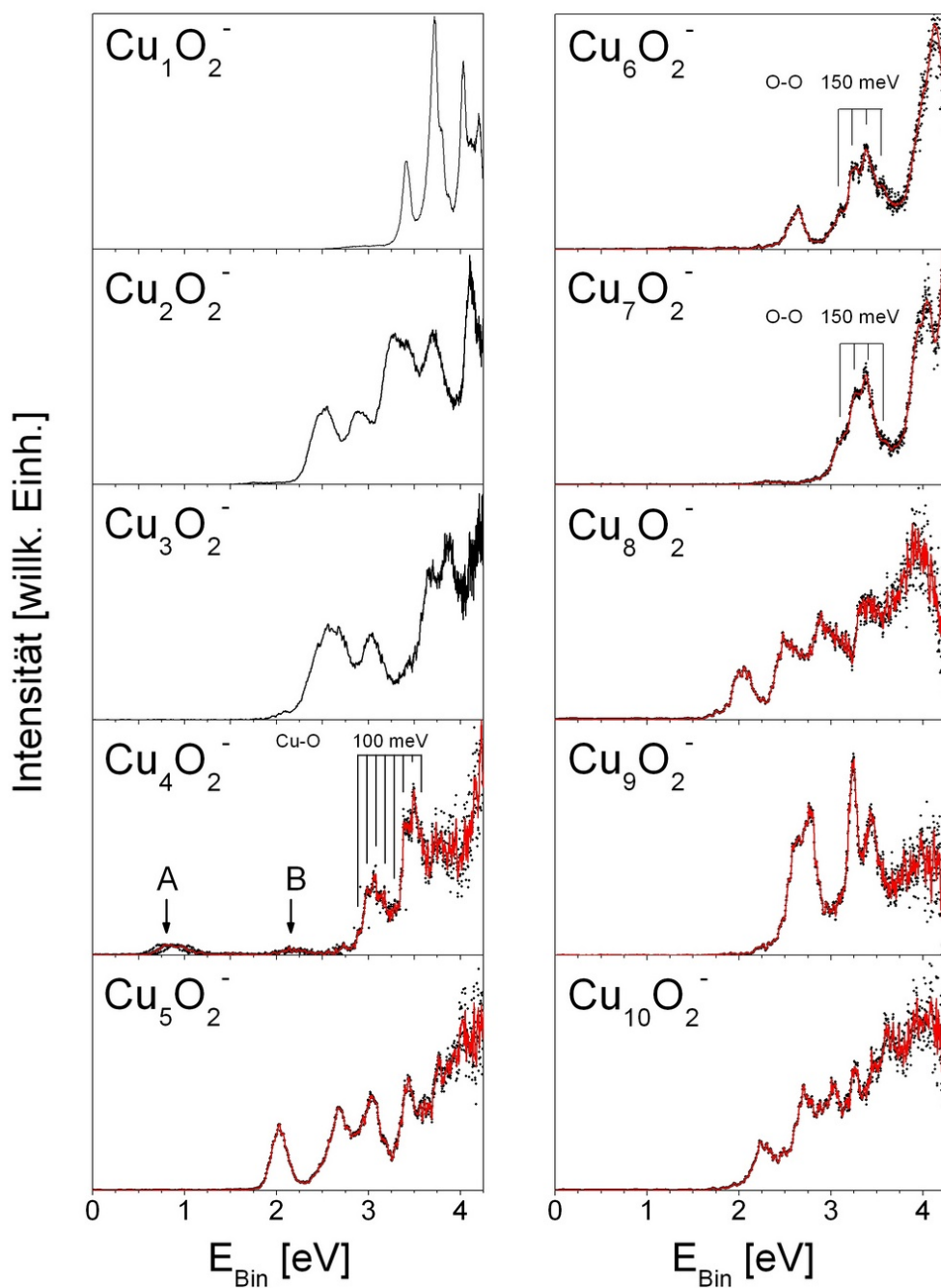
Um das Verhalten der Kupfer-Cluster besser mit dem von Silber und Gold vergleichen zu können, sind in Abbildung 5.4 die Änderungen der adiabatischen Elektronenaffinität (im folgenden EA<sup>1</sup>) resultierend aus der Adsorption von O<sub>2</sub> an Cu<sub>n</sub><sup>-</sup>, Ag<sub>n</sub><sup>-</sup> und Au<sub>n</sub><sup>-</sup> dargestellt.

### 5.2.3 Diskussion

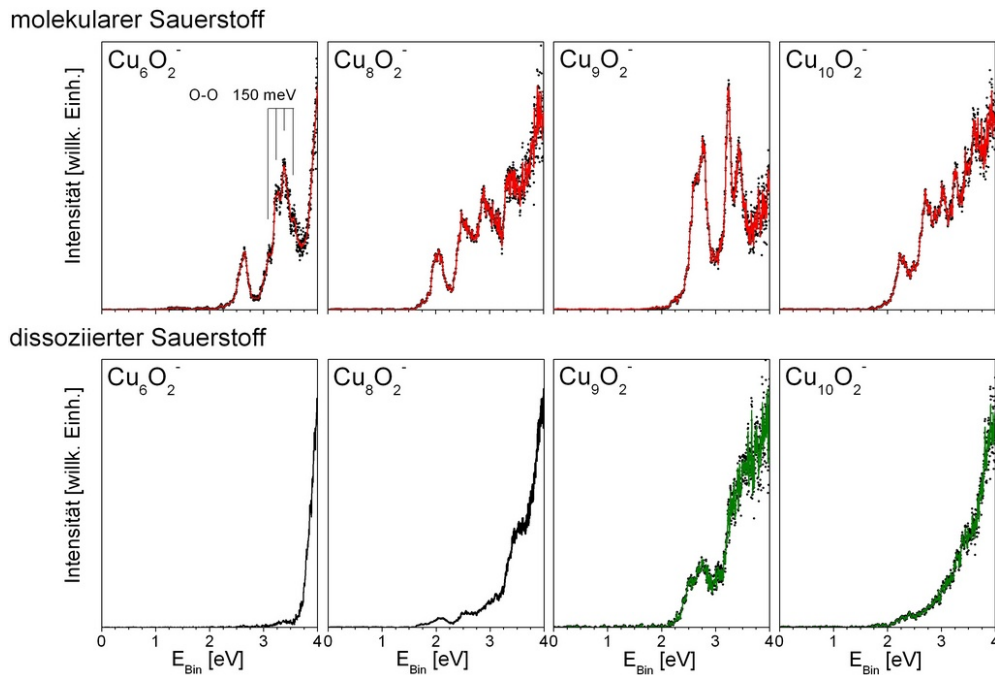
Grundsätzlich kann bei einfacher Betrachtung angenommen werden, dass die Reaktivität eines Clusters davon abhängt, wie leicht der Transfer von Ladungsträgern vom Metall-Cluster zum Sauerstoff möglich ist. So würde man zunächst annehmen, dass mit zunehmender Clustergröße ein Ladungstransfer einfacher wird, da das Ionisationspotenzial mit der Clustergröße abnimmt. Diese Annahme trifft zu, wenn die Bindung, wie zum Beispiel bei Wolfram und Titan, im wesentlichen durch *d*-Orbitale erzeugt wird. Diese sind prinzipiell hoch lokalisiert und zeigen kaum eine Veränderung bei einer Ladungsänderung des Clusters [158].

<sup>1</sup> (A)EA: siehe Kapitel 3.1.2

## $Cu_n^-$ + molekularer Sauerstoff



**Abbildung 5.2:** Photoelektronenspektren von  $Cu_n O_2^-$  ( $n = 1-10$ ) mit molekularem Sauerstoff.



**Abbildung 5.3:** Vergleich der Photoelektronenspektren von  $\text{Cu}_n\text{O}_2^-$  ( $n = 8-10$ ) nach den Reaktionen von  $\text{Cu}_n^-$  mit molekularem und dissoziiertem Sauerstoff.

Bei den Clustern der Münzmetalle ist dies anders. So ist bei Gold und Silber der Ladungstransfer überhaupt nur für kleine, negativ geladene Cluster groß genug, um Sauerstoff zu binden. Für diese Bindungen sind hauptsächlich Zustände nahe der Fermi-Energie verantwortlich, die aus delokalisierten Orbitalen bestehen. So ist in diesem Fall nicht das Ionisationspotenzial, sondern die Elektronenaffinität (EA) die reaktionsbestimmende Größe. Die EA ist für kleine Cluster stark abhängig von der Größe und Ladung des Clusters und nimmt tendenziell mit der Clustergröße zu. Das Verhalten der EA ist somit entgegengesetzt dem des Ionisationspotenzials. Die Korrelation zwischen EA und Reaktivität von Gold- und Silber-Clusteranionen ist mittlerweile mehrfach bestätigt worden [6, 43, 65, 214, 215].

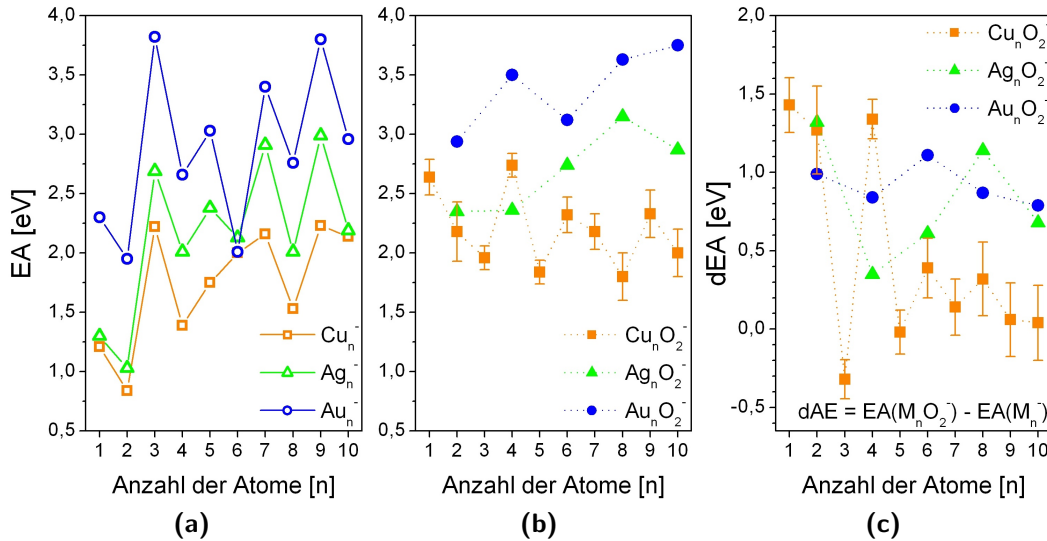
Die EA der Clusteranionen von Kupfer, Silber und Gold sind in Abbildung 5.4(a) dargestellt. Die hohe Reaktivität von Kupfer gegenüber Sauerstoff ist offensichtlich auf die deutlich geringere EA sowohl der geraden als auch ungeraden Clusteranionen zurückzuführen.

Es ist bekannt, dass molekularer Sauerstoff auf Kupferoberflächen dissoziiert [72, 86]. Ebenso dissoziiert Sauerstoff am Monomer und Dimer ( $\text{Cu}_1\text{O}_2^-$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_2^-$ ) [73, 87, 88]. Die EA von  $\text{Cu}_1^-$  und  $\text{Cu}_2^-$  nimmt in Folge der Oxidation um circa 1,5 eV zu (Abbildung 5.4(c)). Diese verhältnismäßig große Änderung ist mit

dem Ladungstransfer vom Metall zum Sauerstoff zu erklären. Bei der Bindung von dissoziiertem Sauerstoff findet ein deutlich höherer Ladungstransfer statt als im Falle der molekularen Chemisorption, bei welcher  $O_2$  als Hyperoxid lediglich als Einelektronenakzeptor auftritt. Die am Cluster verbleibenden Ladungsträger sind um so stärker gebunden, was zur beobachteten höheren EA führt.

Die EA von  $Cu_4O_2^-$  nimmt durch die Chemisorption von Sauerstoff in einem ähnlichen Maße zu wie beim Monomer und Dimer (Abbildung 5.4). Das lässt die Vermutung zu, dass Sauerstoff an  $Cu_4^-$  dissoziiert. Darüber hinaus liegen die Energien der Schwingungsprogression von  $E_{Vib} \simeq 100$  meV in einem Bereich, der typisch ist für das Frank-Condon-Profil eines auf einer Metalloberfläche gebundenen Sauerstoffatoms [216, 217]. An  $Cu_2O_2^-$  konnte Wang et al. [73] ebenfalls ein Vibrationspektrum ähnlicher Energie beobachten. Die zu erkennende Progression wird demzufolge einer  $Cu_4$ -O-Schwingung zugeordnet.

Die Spektren von  $Cu_1O_2^-$ ,  $Cu_2O_2^-$  und  $Cu_4O_2^-$  zeigen keine Abhängigkeit von der Art des angebotenen Sauerstoffs. Zusammen mit der Verschiebung der EA um 1,5 eV ist dies ein weiteres Indiz dafür, dass diese Cluster  $O_2$  dissoziieren.



**Abbildung 5.4:** Änderung der adiabatischen Elektronenaffinität (EA) durch die Adsorption von  $O_2$  an  $Cu_n^-$  ( $n = 1-10$ ) im Vergleich zu  $Ag_nO_2^-$  und  $Au_nO_2^-$ .

(a) EA der reinen Clusteranionen  $M_n^-$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ;  $n = 1-10$ ). (b) EA von  $Cu_nO_2^-$  ( $n = 1-10$ ) und  $M_mO_2^-$  ( $M = Ag, Au$ ;  $m = 2, 4, 6, 8, 10$ ).

(c) Differenz ( $dEA$ ) von  $EA(M_nO_2^-) - EA(M_n^-)$ . (Die Werte für  $Cu_n^-$ ,  $Ag_n^-$  und  $Au_n^-$  sind [67] entnommen. Die Daten von  $Ag_nO_2^-$  und  $Au_nO_2^-$  basieren auf Messungen aus der Arbeitsgruppe und sind größtenteils publiziert in [64, 65]).

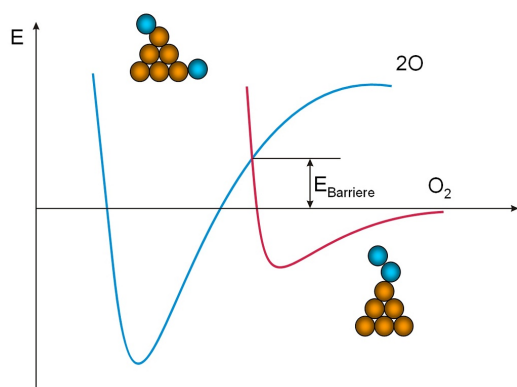
Die EA von Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> ist kleiner als die von Cu<sub>3</sub><sup>-</sup> (Abbildung 5.4(c)). Eine derartige Änderung ist nicht mehr mit dem einfachen Model des Ladungstransfers im Cluster zu erklären. Ursache der schwachen Verminderung der EA ist vielmehr eine Restrukturierung des Clusters als Folge der Sauerstoffadsorption. An Au<sub>4</sub><sup>-</sup> wurde eine Rekonstruktion als Folge der Absorption zweier Sauerstoffatome beobachtet [68]. Die EA dieser dissoziierten Spezies (O=Au<sub>4</sub>=O<sup>-</sup>) ist vergleichbar mit jener, bei der ein O<sub>2</sub> molekular am Cluster chemisorbiert (Cu<sub>4</sub>-O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Da sich aber im Gegensatz zu Au<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> die Struktur des PES-Spektrums von Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> nicht ändern, wenn anstatt molekularem atomarer Sauerstoff angeboten wird, ist davon auszugehen, dass Sauerstoff an Cu<sub>3</sub><sup>-</sup> wie auch an den anderen Kupfer-Clustern mit  $n \leq 4$  dissoziiert, unabhängig davon in welcher Form Sauerstoff angeboten wird.

Somit unterscheiden sich kleine Kupfer-Cluster in ihrer Reaktivität gegenüber Silber- und Gold-Clusteranionen (siehe Kapitel 2.2). Das unterschiedliche Verhalten gegenüber Adsorbaten hatte sich bereits in den Überlegungen zur Elektronenaffinität angedeutet. Bei allen drei Monomeren ist der Ladungstransfer im Cluster (MO<sub>2</sub><sup>-</sup>, M = Cu, Ag, Au) groß genug, so dass das Sauerstoffmolekül dissoziiert wird. An den Dimeren jedoch chemisorbiert Sauerstoff in unterschiedlicher Weise<sup>2</sup>. Die Trimere von Silber und Gold (Ag<sub>3</sub><sup>-</sup> und Au<sub>3</sub><sup>-</sup>) sind gegenüber O<sub>2</sub> unreaktiv, wohingegen Cu<sub>3</sub><sup>-</sup> Sauerstoff dissoziiert [43, 44, 66]. Zwar stellt auch für Au<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ag<sub>n</sub><sup>-</sup> (n gerade), sowie für Cu<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 2, 4) die dissoziative Chemisorption von O<sub>2</sub> den thermodynamischen Grundzustand dar, aber diese Reaktion ist bei Raumtemperatur für Silber und Gold kinetisch behindert, so dass O<sub>2</sub> molekular chemisorbiert [43, 44, 66, 68].

Im Spektrum von Cu<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> sind neben der Schwingungsprogression noch weitere, sehr schwach ausgeprägte Strukturen (A und B) zu erkennen. Diese Maxima korrespondieren bezüglich ihrer Energie und den relativen Intensitäten mit denen des Kupferanions (Cu<sub>1</sub><sup>-</sup>) [2]. Das würde bedeuten, dass einige Cu<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> durch die beim Laserbeschuss zugeführte Energie fragmentieren und das Fragment (Cu<sub>1</sub><sup>-</sup>) seinerseits Ursprung einiger Photoelektronen ist.

Bei Clustern mit niedriger Bindungsenergie ist die Photofragmentation wahrscheinlicher als für jene mit hoher Bindungsenergie. Für Kupfer und im speziellen Cu<sub>4</sub> sowie die Oxide des Kupfer-Monomers und Dimers ist die Photofragmentation bereits untersucht worden [218, 219, 220]. So ist bekannt, dass für positiv geladene Kupfer-Cluster der wahrscheinlichste Fragmentationskanal jener ist, bei dem ein neutrales Atom vom Cluster abdampft. Die Dissoziationsenergie für die Photofragmentation von Cu<sub>4</sub><sup>+</sup> → Cu<sub>3</sub><sup>+</sup> + Cu ist mit 1,8 eV die geringste aller Cu<sub>n</sub><sup>+</sup> für  $n \leq 8$  [218, 219].

<sup>2</sup> siehe Kapitel 2.2: Sauerstoff chemisorbiert an Au<sub>2</sub><sup>-</sup> molekular, an Ag<sub>2</sub><sup>-</sup> ist die Dissoziation thermodynamisch behindert und Cu<sub>2</sub><sup>-</sup> dissoziiert O<sub>2</sub>.



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung der Energiebarriere bei der Dissoziation von  $O_2$  an  $Cu_6O^-$ . Werden anstelle eines Sauerstoffmoleküls zwei Sauerstoffatome chemisorbiert, existiert, zumindest bei Raumtemperatur, keinerlei Behinderung der Reaktion.

Bei anderen Clustern ist dieser Prozess bei den im Experiment verwendeten Laserenergien auch möglich, jedoch wegen ihrer Größe und höheren Bindungsenergie unwahrscheinlicher, so dass die Photofragmentation wenn überhaupt nur vereinzelt stattfindet und die Produkte nicht signifikant zum PES-Spektrum beitragen.

Eine Besonderheit innerhalb der Serie stellt  $Cu_5O_2^-$  dar. Es ist das einzige System, für das bei der Adsorption von atomarem Sauerstoff kein ausreichend intensives Massensignal erzeugt werden konnte.  $Cu_5O^-$  konnte hingegen synthetisiert werden. Wird statt dessen ein Sauerstoffmolekül vom einem  $Cu_5^-$ -Cluster absorbiert, so ist keine Änderung der EA zu verzeichnen (Abbildung 5.4(c)). Dies könnte sowohl für eine sehr schwache Wechselwirkung des Clusters mit dem Adsorbat sprechen, als auch für eine Rekonstruktion als Folge der Adsorption, so wie auch beim  $Cu_3O_2^-$ . Die These der schwachen Wechselwirkung wird durch den Vergleich mit den Pentameren von Gold und Silber unterstützt. Diese sind entsprechend der gerade/ungerade Reihe unreaktiv gegenüber  $O_2$ .

Es ist also denkbar, dass  $O_2$  an  $Cu_5^-$  molekular chemisorbiert. Wird hingegen atomarer Sauerstoff angeboten, so bildet sich vermutlich ein stabiler  $Cu_5O^-$ -Cluster, der eine weitere Oxidation verhindert.

Eine abschließende Antwort auf die Frage nach der Art der Chemisorption von  $O_2$  an  $Cu_3^-$  und  $Cu_5^-$ , ist anhand der hier vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig möglich. Klärung kann der Vergleich mit theoretischen Modellen bringen.

Die Intensität des  $Cu_6O_2^-$  Peaks im Massenspektrum nimmt relativ zu jener der reinen  $Cu_6^-$  zu, sobald atomarer anstatt molekularer Sauerstoff angeboten wird. Dies impliziert, dass die Reaktion  $Cu_6^- + O_2 \rightarrow Cu_6O_2^-$  zusätzliche Energie benötigt, um die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung im Sauerstoffmolekül zu brechen (Abbildung 5.5). Wird hingegen atomarer Sauerstoff verwendet, so liegt die Aktivierungsenergie für die Reaktion mit  $Cu_6^-$  unterhalb der Raumtemperatur. Um ein Sauerstoffmolekül am Cluster zu dissoziieren ist typischerweise die Überwindung einer hohen Aktivierungsbarriere erforderlich, die von  $Cu_6^-$

im Gegensatz zu den kleinen Kupfer-Clustern, nicht allein durch den Ladungstransfer aufgebracht werden kann [6]. Damit folgt aus den Massenspektren (Abbildung 5.1), dass bei Raumtemperatur  $O_2$  molekular an  $Cu_6^-$  chemisorbiert, währenddessen zwei Sauerstoffatome dissoziativ gebunden werden.

Weitere Resultate, die diese These unterstützen, liefert die PES<sup>-</sup>. In Abhängigkeit von der Präparationsmethode werden zwei verschiedene PES-Spektren beobachtet. Die Vibrationsprogression im Spektrum von  $Cu_6O_2^-$  der molekularen Adsorption (Abbildung 5.3) entspricht mit  $E_{Vib} \sim 150$  meV einer Streckschwingung von Hyperoxiden an Metalloberflächen. Ähnliche Frank-Condon-Profile des Hyperoxids sind an kleinen Gold-Clustern beobachtet worden [64, 65]. Die Zunahme der EA um 0,4 eV in Folge der Absorption eines Sauerstoffmoleküls spricht ebenfalls für eine molekulare Chemisorption. Wird statt dessen atomarer Sauerstoff verwendet, so nimmt die EA von  $Cu_6O_2^-$  gegenüber  $Cu_6^-$  um 1,5 eV zu und lässt auf dissoziative Chemisorption schließen.

Aufgrund dieser einfachen Überlegungen zur Reaktivität, zur Vibrationsfeinstruktur und der EA lassen sich die PES-Spektren von  $Cu_6O_2^-$  wie folgt zuordnen: Die Reaktion von  $O_2$  mit  $Cu_6^-$  führt zu molekularer Adsorption, wird atomarer Sauerstoff angeboten, so erfolgt die Chemisorption dissoziativ.

Im Gegensatz zu  $Cu_6O_2^-$  ist das Massensignal von  $Cu_7O_2^-$  im Vergleich mit  $Cu_7^-$  konstant, unabhängig von der Methode der Sauerstoffpräparation. Das deutet darauf hin, dass die Chemisorption von  $O_2$  nicht durch eine kinetische Barriere behindert wird und somit der Grundzustand bereits durch die Reaktion mit  $O_2$  erreicht wird. Ebenso unabhängig von der Art des Sauerstoffs ist das PES-Spektrum. Es zeigt stets die in Abbildung 5.2 dargestellte Form mit einer Vibrationsprogression der O-O Streckschwingung mit  $E_{Vib} \simeq 150$  meV. Es ist also davon auszugehen, dass Sauerstoff auch dann molekular an  $Cu_7^-$  chemisorbiert, wenn atomarer Sauerstoff angeboten wird. Die molekulare Chemisorption ist scheinbar thermodynamisch günstiger. Ein Grund dafür könnte sein, dass das HOMO von  $Cu_7^-$  voll besetzt ist und somit einen elektronischen Schalenabschluss darstellt. Der Ladungstransfer vom Metall zum Sauerstoff sollte daher nur eingeschränkt stattfinden. Deutlich wird der geringere Ladungstransfer auch dadurch, dass die EA von  $Cu_7O_2^-$  gegenüber  $Cu_7^-$  nur um 0,15 eV verschoben ist. Falls Sauerstoff an  $Cu_7^-$  dissoziiert, sollte der Ladungstransfer und damit die EA deutlich höher ausfallen.

In den Massenspektren der mit molekularem Sauerstoff reagierten Kupfer-Clusteranionen erscheinen die Dioxide der Cluster mit acht, neun und zehn Atomen mit geringerer Intensität als die reinen Cluster. Reagieren sie mit atomarem Sauerstoff nimmt die Intensität der Linien der reinen Clusteranionen ab und neben  $Cu_nO_{1,3}^-$  ( $n = 8, 9$  und  $10$ ) treten die Linien der Dioxidanionen hervor. Offensichtlich existiert, wie auch bei  $Cu_6O_2^-$ , eine Aktivierungsbarriere, die die Dissoziation des Sauerstoffs bei Raumtemperatur verhindert.

Eine gleichlautende Schlussfolgerung lassen die PES-Spektren zu. Je nach Form des Sauerstoffs unterscheiden sich die jeweiligen Strukturen, und die EA der dissoziierten Spezies sind ungefähr 1 eV höher als die EA der mit molekularem Sauerstoff reagierten Cluster.

In den Spektren der Cluster, denen atomarer Sauerstoff angeboten wurde, treten mit stark verminderter Intensität Strukturen ähnlich denen der molekularen Adsorption auf. Das ist damit zu erklären, dass in diesem experimentellen Aufbau nicht verhindert werden kann, dass einige O<sub>2</sub> Moleküle in der Entladung nicht dissoziiert werden und so zur Aggregation neben atomarem Sauerstoff auch O<sub>2</sub> existiert.

Bei genauerer Betrachtung der Änderung der EA bei molekularer Chemisorption von Sauerstoff an Cu<sub>n</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (n = 6–10) fällt auf, dass die Zunahme sehr gering ist. Nach dem Modell des einfachen Ladungstransfers von Elektronen aus den delokalisierten *s/p*-Zuständen des Metall-Clusters zum Sauerstoff wäre eine Erhöhung um 0,5–1 eV zu erwarten.

Kupfer unterscheidet sich von Silber und Gold dahingehend, dass *d*-Zustände nahe der Fermi-Energie (im Bereich von  $E_{\text{Bin}} \approx 2 \text{ eV}$ ) existieren und diese zur Bindung mit anderen Atomen oder Adsorbaten beitragen. Dieser Beitrag zur Wechselwirkung ist mit ein Grund für die im Vergleich mit Silber und Gold hohe Reaktivität von Kupfer-Clustern und Kupfer-Oberflächen. Solche lokalisierten Zustände sind, wie eingangs erwähnt, von der Ladung des Clusters relativ unabhängig.

Aufgrund dieses Zusammenspiels von *sp*- und *d*-Zuständen bei der Bindung von Sauerstoff an den Cluster ist eine Interpretation der absoluten Änderung der EA mit Hilfe des Ladungstransfers nur bedingt möglich. Die relative Änderung der EA, vergleicht man die Spektren der mit molekularem und dissoziiertem Sauerstoff reagierten Cluster, sind in Übereinstimmung mit den Erwartungen (Abbildung 5.3).

### Zusammenfassung

Wie von Lee bereits für Kupfer-Clusteranionen mit n = 6–12 Atomen dargestellt [66], reagieren Cu<sub>n</sub><sup>-</sup>-Cluster mit n = 4–12 Atomen mit maximal einem O<sub>2</sub>-Molekül unabhängig davon, ob der Sauerstoff dissoziativ oder molekular gebunden wird.

Die Chemisorption von Sauerstoff an Münzmetall-Clusteranionen wird von der elektronischen Struktur dieser Cluster bestimmt, wohingegen ihre Geometrie eine untergeordnete Rolle spielt [43, 65, 215]. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind mit Geometrieeffekten nicht zu erklären, da mit zunehmender Clustergröße die Anzahl möglicher Reaktionsplätze zunimmt und so ihre Reaktivität ebenfalls

ansteigen sollte. Andererseits ist die EA kleiner Cu<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1, 2 und 4) geringer als die der größeren Cluster (n = 5–10). Eine geringe EA erleichtert den Ladungstransfer vom Metall zum Sauerstoff und führt so zu einer höheren Reaktivität [67].

Bei kleinen Kupfer-Clustern (Cu<sub>n</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (n = 1–4)) ist der Ladungstransfer groß genug, um Sauerstoff zu dissoziieren, so dass eine eventuell vorhandene Aktivierungsbarriere bei Raumtemperatur keine Rolle spielt.

Für Cu<sub>n</sub><sup>-</sup>-Cluster mit sechs, acht und mehr Atomen besteht bei molekularer Chemisorption eine Aktivierungsbarriere, die die Dissoziation des O<sub>2</sub> verhindert. Zwar stellt die dissoziative Chemisorption den thermodynamischen Grundzustand dar, jedoch ist die zur Dissoziation von adsorbiertem O<sub>2</sub> aufzubringende Aktivierungsenergie zu hoch, um bei Raumtemperatur überwunden werden zu können. Wird atomarer Sauerstoff verwendet, ist zusätzliche Energie zur Brechung der O-O-Bindung nicht notwendig.

Obwohl ein Festkörper aus Kupfer typischerweise bei Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert [72, 86], sollten die größeren Kupfer-Cluster (n = 6–10) nicht oxidieren, da bei der Oxidation die dissoziative Chemisorption einen elementaren Zwischenschritt darstellt [62].

Eine Besonderheit ist Cu<sub>7</sub><sup>-</sup>, welcher als magischer Cluster außerordentlich inert ist. Der Ladungstransfer zum Sauerstoff ist so gering, dass Sauerstoff in Cu<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> ausschließlich als Hyperoxid existiert. Einige andere Metall-Cluster zeigen ebenfalls ähnliche Eigenschaften [57, 58, 68, 221].

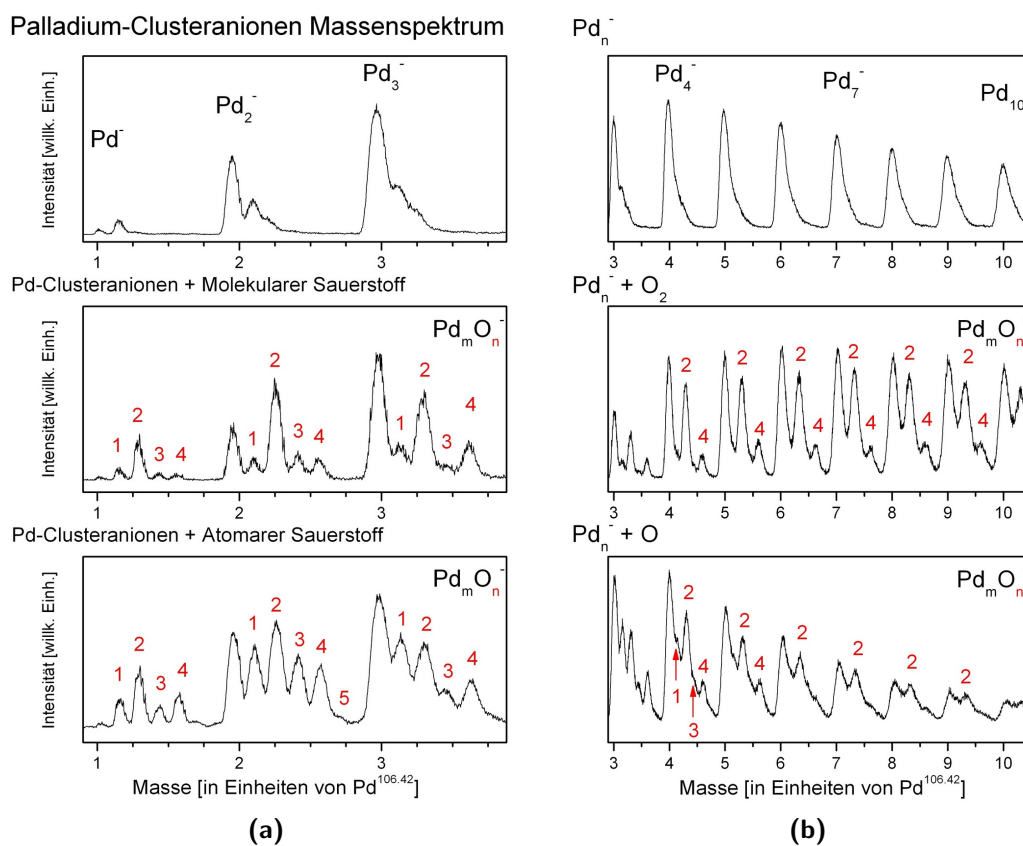
Verglichen mit den Clusteranionen von Gold und Silber, ist die Reaktivität der Kupfer-Clusteranionen größer. Dies zeigt sich im Besonderen daran, dass im Gegensatz zu den nichtreaktiven ungeradzahligen Au<sub>n</sub><sup>-</sup>- und Ag<sub>n</sub><sup>-</sup>-Clustern alle Cu<sub>n</sub><sup>-</sup>-Cluster (n = 1–12) mit Sauerstoff reagieren.

Bisherige Studien haben gezeigt, dass Hyperoxide eine wichtige Rolle bei katalytischen Reaktionen übernehmen [43, 65, 222]. Da molekularer Sauerstoff insbesondere an Cu<sub>7</sub><sup>-</sup> aber auch an anderen Kupfer-Clustern existiert, ist anzunehmen, dass einige Kupfer-Cluster ebenfalls katalytisch aktiv sind und beispielsweise zur CO-Oxidation eingesetzt werden können.

## 5.3 $O_2$ -Chemisorption an Palladium-Clustern

### 5.3.1 Massenspektren

Abbildung 5.6 zeigt einen Ausschnitt von Flugzeit-Massenspektren unreagerter und reagerter Palladium-Clusteranionen, die bei der Erzeugung molekularem Sauerstoff ausgesetzt wurden. Es fällt auf, dass alle  $Pd_n^-$ -Cluster zur Reaktion neigen. Wird molekularer Sauerstoff angeboten, so ist für alle  $n$  ein deutliches  $Pd_nO_2^-$  Massensignal zu erkennen und mit geringerer Intensität ebenfalls  $Pd_nO_4^-$ . Wird dissoziierter Sauerstoff angeboten, so treten neben diesen Linien auch die von  $Pd_nO_m^-$  mit ( $m = 0-5$ ) auf. Das Signal der  $Pd_nO_2^-$  Spezies ist dennoch neben dem der reinen  $Pd_n^-$ -Cluster das mit der höchsten Intensität. Hier muss jedoch



**Abbildung 5.6:** Massenspektren von  $Pd_n^-$  und  $Pd_n^-$ -Oxid-Clusteranionen ( $n = 1-10$ ). Für  $Pd_n^- + O_2$  ist die Präferenz zur Bildung von  $Pd_nO_{2m}^-$  zu erkennen. Bei der Reaktion von  $Pd_n^-$  mit  $O^-$  sind für (b) Cluster mit  $n \geq 4$  ebenfalls die  $Pd_nO_{2m}^-$  favorisiert. (a) Kleine Cluster existieren in allen Stöchiometrien,  $Pd_nO_m^-$  mit ( $n = 1-3$ ,  $m = 0-5$ ).

Nuklid	<sup>102</sup> Pd	<sup>104</sup> Pd	<sup>105</sup> Pd	<sup>106</sup> Pd	<sup>108</sup> Pd	<sup>110</sup> Pd
Häufigkeit	1 %	11 %	22 %	27 %	27 %	12 %

**Tabelle 5.1:** Isotopenverteilung der stabilen Palladiumkerne [223].

angemerkt werden, dass nicht aller Sauerstoff in der Quelle dissoziiert wird, und daher neben Sauerstoffatomen auch Sauerstoffmoleküle als mögliche Adsorbate zur Verfügung stehen.

Die Reaktivität von Pd<sub>n</sub><sup>-</sup>-Clustern mit Sauerstoff ist sehr ausgeprägt und nicht abhängig von der Clustergröße. Die Oxide im Spektrum reiner Cluster sind auf den Sauerstoff des Restgases und Verunreinigungen im Trägergas zurückzuführen.

Palladium existiert in einer Reihe von stabilen Isotopen, die sich zum Teil nur um eine atomare Masse unterscheiden. Das Isotopenverhältnis der stabilen Palladiumkerne ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Die große Anzahl von Isotopen führt zu einer breiten Verteilung der Masse eines Clusters. Daher erscheinen die Maxima im Pd-Massenspektrum verbreitert. Im Vergleich sind die Maxima in den Massenspektren der Kupfer-Clusteranionen deutlich schmaler, da von Kupfer lediglich zwei stabile Isotope, <sup>63</sup>Cu und <sup>65</sup>Cu im Verhältnis 7:3 existieren [223].

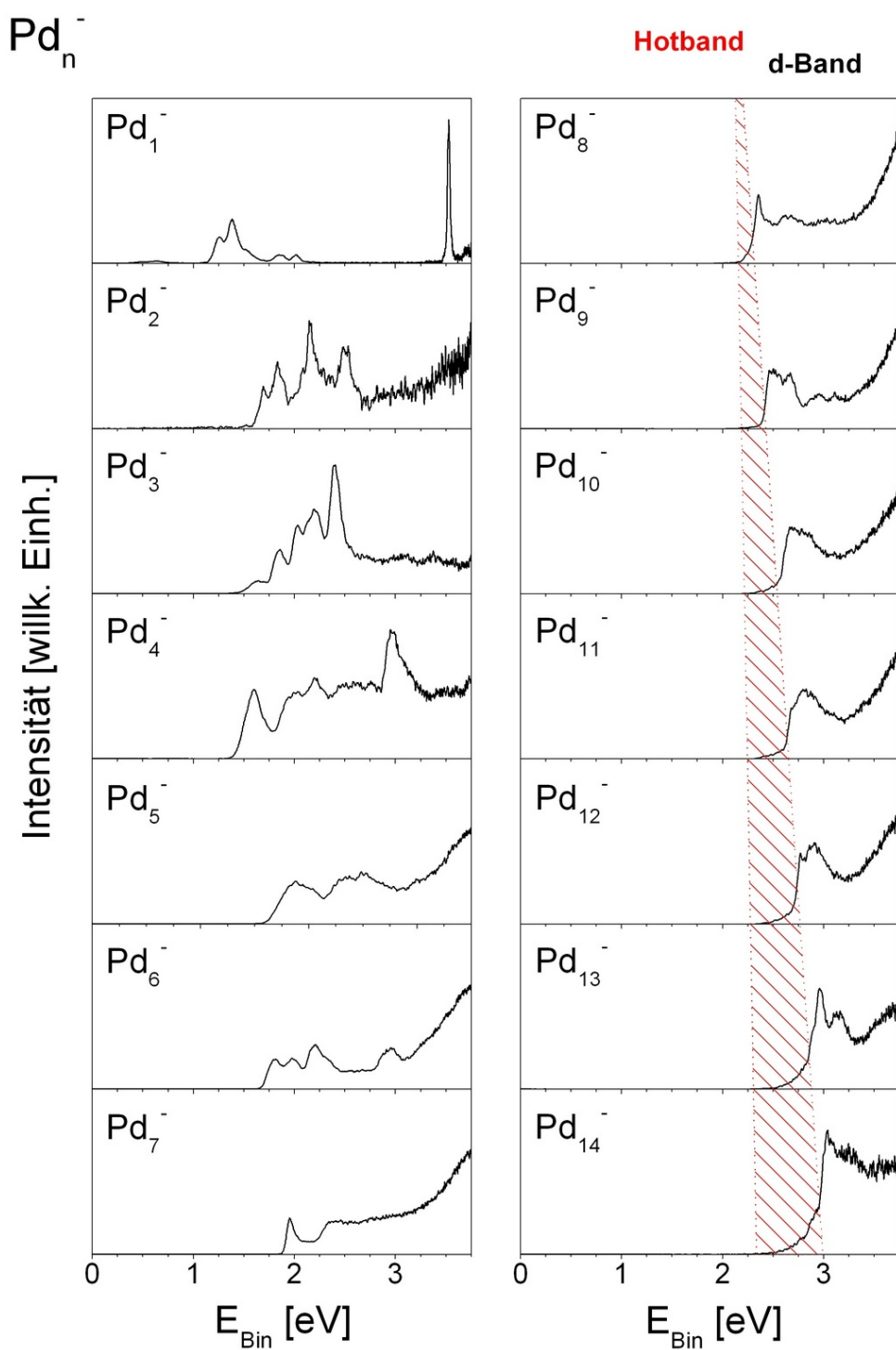
### 5.3.2 Photoelektronenspektren

Die Photoelektronenspektren der reinen Pd<sub>n</sub><sup>-</sup> sind in Abbildung 5.7 dargestellt und dienen als Vergleichsmessungen. Die in bereits veröffentlichten Messungen beobachteten Spektren für Pd<sub>n</sub><sup>-</sup> mit (n = 2–8) konnten reproduziert werden [78, 105, 106]. In den Spektren der kleineren Cluster sind klare Strukturen auszumachen, was auf voneinander energetisch separierte Molekülorbitale schließen lässt. Mit zunehmender Größe verschwimmen diese Strukturen zu einem kontinuierlichen Spektrum und die elektronische Struktur der Cluster nähert sich den Bändern eines Festkörpers an. Die Elektronenaffinität (EA) und die vertikale Detachmentenergie (VDE)<sup>3</sup> nehmen für alle n ≥ 4 stetig zu (Abbildung 5.9).

Ähnlich wie die 3d-Orbitale des Nickels delokalisieren die 4d-Orbitale des Palladiums mit zunehmender Clustergröße zugunsten eines bei ungefähr Pd<sub>7</sub><sup>-</sup> auftretenden 4d-Bandes [78]. Die VDE nähert sich mit der Anzahl der Atome des Clusters (n) der Austrittsarbeit des Palladium-Festkörpers, nach dem Modell kleiner metallischer Kugeln proportional zu (n<sup>-1/3</sup>) [20].

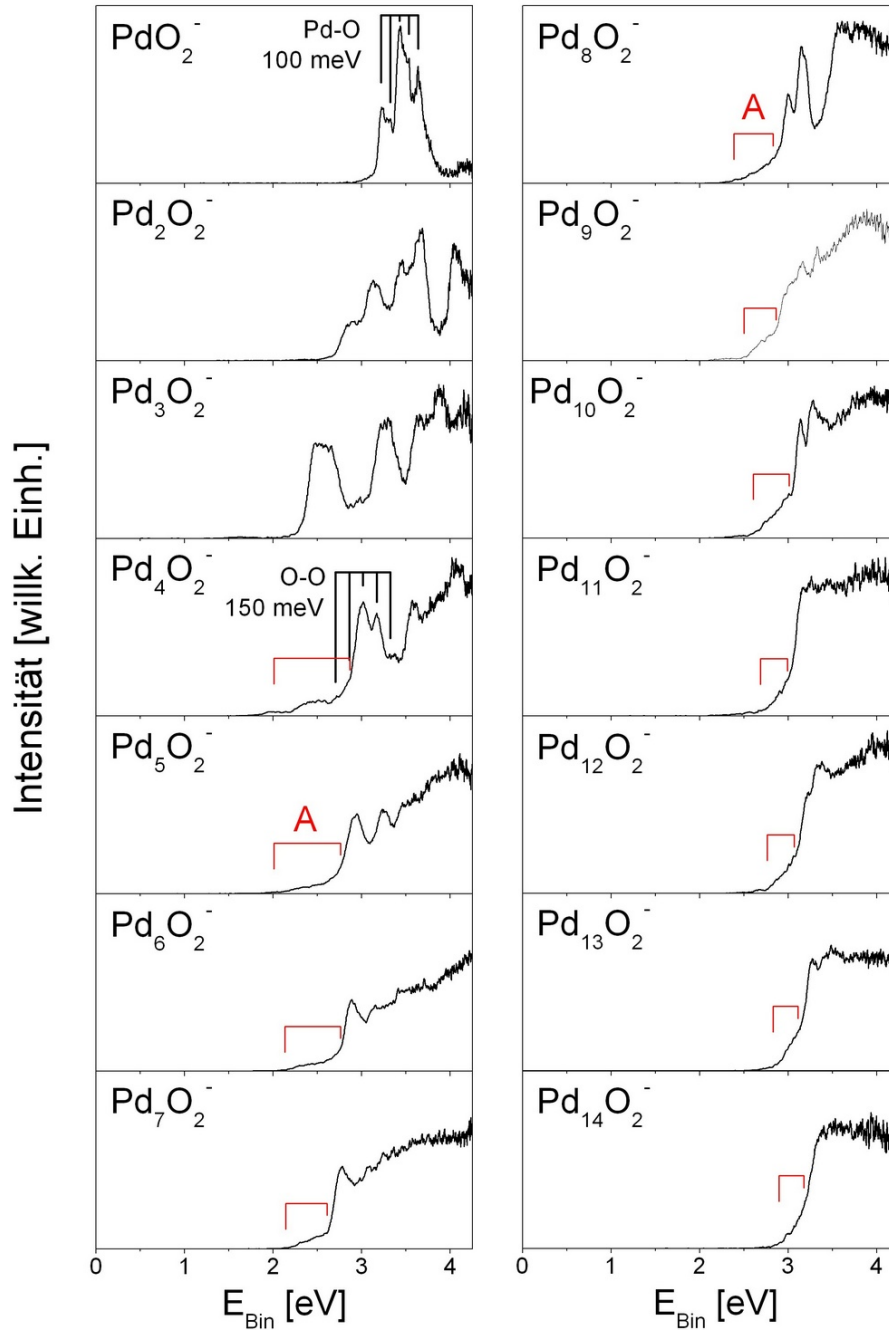
Derartige Übergänge wurden auch bei anderen Übergangsmetallen, beispielsweise Titan oder Cobalt gefunden [224, 225]. Für Titan haben Hu et al. eine scharfe

<sup>3</sup> VDE: siehe Kapitel 3.1.2

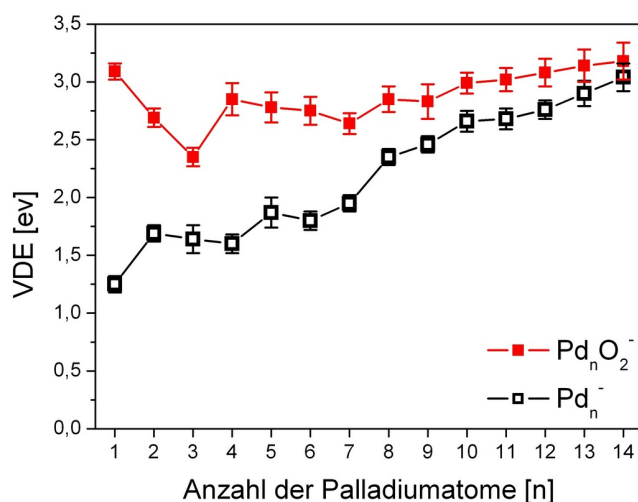


**Abbildung 5.7:** Photoelektronenspektren von  $Pd_n^-$  ( $n = 1-14$ )

Pd<sub>n</sub><sup>-</sup> + atomarer Sauerstoff



**Abbildung 5.8:** Photoelektronenspektren von Pd<sub>n</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (n = 1–14) mit atomarem Sauerstoff.



**Abbildung 5.9:** Änderung der vertikalen Detachmentenergie (VDE) durch die Adsorption von zwei Sauerstoffatomen an  $Pd_n^-$  ( $n = 1-14$ ).

Struktur im Spektrum von  $Ti_{55}^-$  identifiziert und dies auf die hochsymmetrische Ikosaederstruktur zurückgeführt [224]. Die deutliche Struktur im Spektrum des  $Pd_{13}^-$  ist daher möglicherweise ebenfalls durch die Ikosaederstruktur dieses Clusters zu erklären.

Noch vor dem ersten Maximum des  $d$ -Bandes ist in den Spektren der Cluster mit acht oder mehr Atomen eine schwache Flanke zu erkennen, die mit zunehmender Clustergröße an Intensität gewinnt. Dieses sogenannte „Hotband“ könnte auf Emissionen mehrerer angeregter Isomere eines Clusters zurückzuführen sein (Abbildung 5.7).

Verantwortlich für die Entstehung dieser thermisch angeregten Cluster (daher der Name Hotband) sind Prozesse in der PACIS-Quelle. Je mehr Atome ein Cluster akkumuliert, desto stärker wird der Einfluss des Hotbands. Im Allgemeinen wird die Helium-Zuleitung der PACIS-Quelle (Abbildung 3.4) mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um Verunreinigungen des Heliums zu kondensieren. Lediglich bei den Experimenten an den reinen Palladium-Clustern wurde auf diese zusätzliche Kühlung verzichtet, weshalb der Einfluss des Hotbands in diesen Spektren deutlicher ist als bei denen von Kupfer- und Palladiumoxid.

Abbildung 5.8 zeigt die Photoelektronenspektren der mit Sauerstoff reagierten Palladium-Clusteranionen. Dargestellt sind die Spektren der mit atomarem Sauerstoff reagierten Cluster. Ein signifikanter Unterschied zu denen molekularer Adsorption konnte, zumindest für Cluster mit 1–6 Palladiumatomen, nicht festgestellt werden. Es bedarf jedoch weiterer Experimente zur molekularer Adsorption von  $O_2$  an  $Pd_n^-$  um diese Frage eindeutig zu beantworten.

Die im Spektrum von  $Pd_1 O_2^-$  auftretende Vibrationsfeinstruktur mit Energien von  $E_{Vib} \simeq 100$  meV spricht, wie schon beim Kupfer-Monomer, für dissoziativ chemisorbierten Sauerstoff. Ebenso deutet die um 1,8 eV höhere EA auf Dis-

soziation hin. Demgegenüber besitzt  $Pd_4O_2^-$  mit 1,9 eV eine im Vergleich mit dem reinen Anion um 0,5 eV höhere EA. Das Spektrum weist darüber hinaus Strukturen einer Schwingungsprogression mit 150 meV auf, die in Analogie zum  $Cu_6O_2^-$  oder  $Cu_7O_2^-$  einer Sauerstoffstretschwingung zugeordnet werden kann. Beides spricht für molekulare Adsorption von Sauerstoff an  $Pd_4^-$ .

Die Spektren von  $Pd_2O_2^-$  und  $Pd_3O_2^-$  lassen bezüglich der Chemisorption von Sauerstoff keine Aussage zu. Eine Schwingungsprogression, die einen Anhaltspunkt liefern könnte, ist nicht auszumachen. Weiterhin liegt  $\Delta EA$  mit 1,1 eV für  $Pd_1O_2^-$  und 0,7 eV für  $Pd_2O_2^-$  zwischen den Werten, die man im allgemeinen für dissoziative oder molekulare Chemisorption erwartet. Die VDE von  $Pd_nO_2^-$  ( $n = 5-14$ ) nähert sich mit zunehmender Clustergröße der VDE der reinen  $Pd_n^-$ -Clusteranionen an.

Bei kleinen Clustern wird die elektronische Struktur weitestgehend durch Molekülorbitale bestimmt. Diese sind mit wenigen Elektronen besetzt und somit ist der Einfluss des Sauerstoffs auf die elektronische Struktur des Clusters groß. Daher wird die VDE sowie die EA der oxidierten Spezies bestimmt durch die  $2\pi^*$ -Zustände. Diese Zustände sind hochlokalisiert und ändern sich kaum mit zunehmender Clustergröße. Steigt die Anzahl der Atome im Cluster, so steigt proportional auch die Ladungsträgerdichte im  $d$ -Band, zu dem jedes Palladiumatom seine zehn  $4d$ -Elektronen besteuert. Ein Transfer von einem oder wenigen Elektronen aus dem  $d$ -Band des Palladium-Clusters zum Sauerstoff bedeutet daher bei  $10 \cdot n$  Leitungsbandelektronen lediglich eine geringfügige relative Änderung bei entsprechend großen Clustern. Der Einfluss des Sauerstoffs nimmt ab und die elektronische Struktur von  $Pd_n$  in  $Pd_nO_2^-$  nähert sich der der reinen Cluster. Darüber hinaus ist der Beitrag der Orbitale und Zustände des Clusters im PES-Spektrum proportional zur Besetzung. Somit dominiert ab einer bestimmten Clustergröße das Leitungsband das PES-Spektrum.

Die in Abbildung 5.8 am  $Pd_nO_2^-$  ( $n = 4-12$ ) zu erkennende Flanke (A) ist dem  $2\pi^*$ -Orbital des Sauerstoff zuzuschreiben. Diese Flanke wird kleiner, je größer der Cluster ist. Eine gewisse Überlagerung von Hotband und Sauerstoffflanke ist bei den größeren Clustern nicht auszuschließen. Die generelle Tendenz, dass diese Flanke mit der Clustergröße an Intensität verliert, ist davon jedoch nicht beeinträchtigt.

Über die Art der Adsorption an größeren Clustern ist anhand der vorliegenden Ergebnisse keine Aussage möglich. An Palladium-Oberflächen dissoziiert Sauerstoff, dabei sind die absoluten Werte für die Austrittsarbeit ( $\Phi_{\text{Austritt}}$ ) des reinen und oxidierten Palladiums abhängig von der kristallinen Struktur und Orientierung der Oberfläche. Relativ nimmt die Austrittsarbeit proportional zur Bedeckung mit Sauerstoff zu. Dabei ist  $\Delta\Phi_{\text{Austritt}}$  nahezu Null für sehr geringe Bedeckungen und steigt bei einer Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage Sauerstoff auf bis zu  $\Delta\Phi_{\text{Austritt}} = 1,5 \text{ eV}$  an [226].

### Zusammenfassung

Die elektronische Struktur der kleinen Palladium-Clusteranionen ( $n = 1-6$ ) wird weitestgehend durch Molekülorbitale bestimmt, die zu ausgeprägten Strukturen im PES-Spektrum führen. Ab einer Clustergröße von ungefähr sieben Atomen beginnen die  $4d$ -Orbitale des Palladiums zu delokalisieren, zugunsten eines sich bildenden  $4d$ -Bandes an der Fermi-Kante. Die VDE der Cluster nähert sich mit zunehmender Clustergröße ( $n$ ) der Austrittsarbeit des Palladium-Festkörpers.

Palladium-Clusteranionen sind aufgrund ihrer elektronischen Struktur sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff. Im Massenspektrum treten die Oxide in fast allen Stöchiometrien auf. Die PES-Spektren der  $\text{Pd}_n\text{O}_2^-$ -Cluster mit  $n \leq 4$  werden durch die  $2\pi^*$ -Zustände des Oxids bestimmt. Mit steigender Clustergröße nimmt die Ladungsträgerdichte im  $d$ -Band zu und der Einfluss des Sauerstoffs auf die elektronische Struktur wird geringer. Damit ähnelt das Verhalten der größeren  $\text{Pd}_n$ -Cluster gegenüber Sauerstoff dem eines Palladiumfestkörpers, bei dem der Einfluss einzelner Sauerstoffatome und -moleküle auf die Austrittsarbeit vernachlässigt werden kann.

Die in den PES-Spektren zu erkennenden Vibrationsfeinstrukturen sprechen bei  $\text{PdO}_2^-$  für dissoziative und bei  $\text{Pd}_4\text{O}_2^-$  für molekulare Adsorption eines  $\text{O}_2$ -Moleküls. Über die Art der Chemisorption von Sauerstoff an den Clustern mit  $n = 2,3,5-14$  Atomen lassen die hier vorliegenden Daten keine Aussage zu.

Palladium-Clusteranionen bilden schon bei sehr kleinen Clustern bandähnliche Strukturen heraus, die die elektronische Struktur maßgeblich beeinflussen. Bei Palladium-Clustern bevölkert das zusätzliche Elektron des Anions steht ein zuvor nichtbesetztes Orbital. In Gegensatz dazu ist die elektronische Struktur eines Cluster der Münzmetalle dominiert durch Molekülorbitale und durch ein HOMO, dass in Abhängigkeit von der Anzahl der Atome und Ladung eines Clusters voll beziehungsweise unvollständig besetzt ist. Dies führt dazu, dass Palladium-Clusteranionen sehr reaktiv sind, hingegen die Reaktivität kleiner Münzmetall-Cluster ( $n = 1-20$ ) mit der Anzahl der clusterbildenden Atome schwankt.

# 6 Deposition von Silizium-Clustern auf Oberflächen

Durch den Kontakt mit der Oberfläche können sich chemische Eigenschaften von Clustern ändern [41, 227]. Es ist daher von Interesse, die Reaktivität von magischen und nichtmagischen Clustern auf verschiedenen Substraten zu untersuchen und mit den Resultaten freier Cluster zu vergleichen. Weiterhin wird der Frage nachgegangen, ob deponierte magische Cluster ihre Stabilität bewahren und sich als mögliche Bausteine makroskopischer Clustermaterialien eignen.

Naheliegender ist sicherlich die Untersuchung von Kupfer- und Palladium-Clustern. Andererseits konnte bereits gezeigt werden, dass magische  $\text{Si}_4$ -Cluster möglicherweise als Baustein eines Clustermaterials in Frage kommen [130]. Weiterhin geben die Rechnungen von Quester (siehe Kapitel 2.3.3) Grund zu der Annahme, dass deponierte magische  $\text{Si}_7$ -Cluster ebenfalls ihre Integrität bewahren und inert sind gegenüber Sauerstoff.

Zu den Clustern aus Kupfer und Palladium existieren derzeit keine vergleichbaren Vorhersagen. Daher erschien es angebracht, die begonnenen Arbeiten zu deponierten magischen Silizium-Clustern fortzuführen und die Untersuchung von deponierten Clustern aus Kupfer und Palladium zu einem späteren Zeitpunkt nachzuholen.

Die im Folgenden angegebenen Bedeckungen sind atomäquivalent zum deponierten Clustermaterial, das heißt: 1 ML  $\text{Si}_7$  entspricht einer Monolage Siliziumatome. Aufgrund der Unsicherheit des Haftungskoeffizienten wird dieser zunächst idealisiert mit 100 % angenommen.

## 6.1 Silizium-Cluster auf Kohlenstoff

Kohlenstoff als Substrat<sup>1</sup> bietet für die Clusterdeposition einige Vorteile. Im XPS-Spektrum existiert neben der 1s-Linie keine weitere Struktur. Die Herstellung sauberer HOPG Oberflächen ist relativ einfach und durch kurzes Sputtern lassen sich defektreiche Schichten präparieren.

---

<sup>1</sup> Substrate: siehe Kapitel 4.6

Zur Untersuchung deponierter Cluster auf Kohlenstoff wurde die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) verwendet. In den folgenden Abschnitten werden Ergebnisse vorgestellt, die darauf hinweisen, dass  $\text{Si}_7$  als magischer Cluster auf Kohlenstoff stabil und unreaktiv gegenüber Sauerstoff ist, hingegen nichtmagische Silizium-Cluster wie  $\text{Si}_8$  oder  $\text{Si}_9$  sehr wohl reagieren.

### 6.1.1 Magische Silizium-Cluster

Zunächst soll die Fragestellung wieder aufgegriffen werden, ob sich  $\text{Si}_7$  als Baustein eines Clustermaterials eignet. Dazu wurde  $\text{Si}_7$  auf HOPG und amorphem Kohlenstoff deponiert und die dabei beobachtete Verschiebung der Silizium  $2p$ -Linie beim Cluster mit der des Siliziumfestkörpers ( $\text{Si}_{\text{Bulk}}$ ), sowie denen von  $\text{Si}_1$  und  $\text{Si}_4$  verglichen [167].

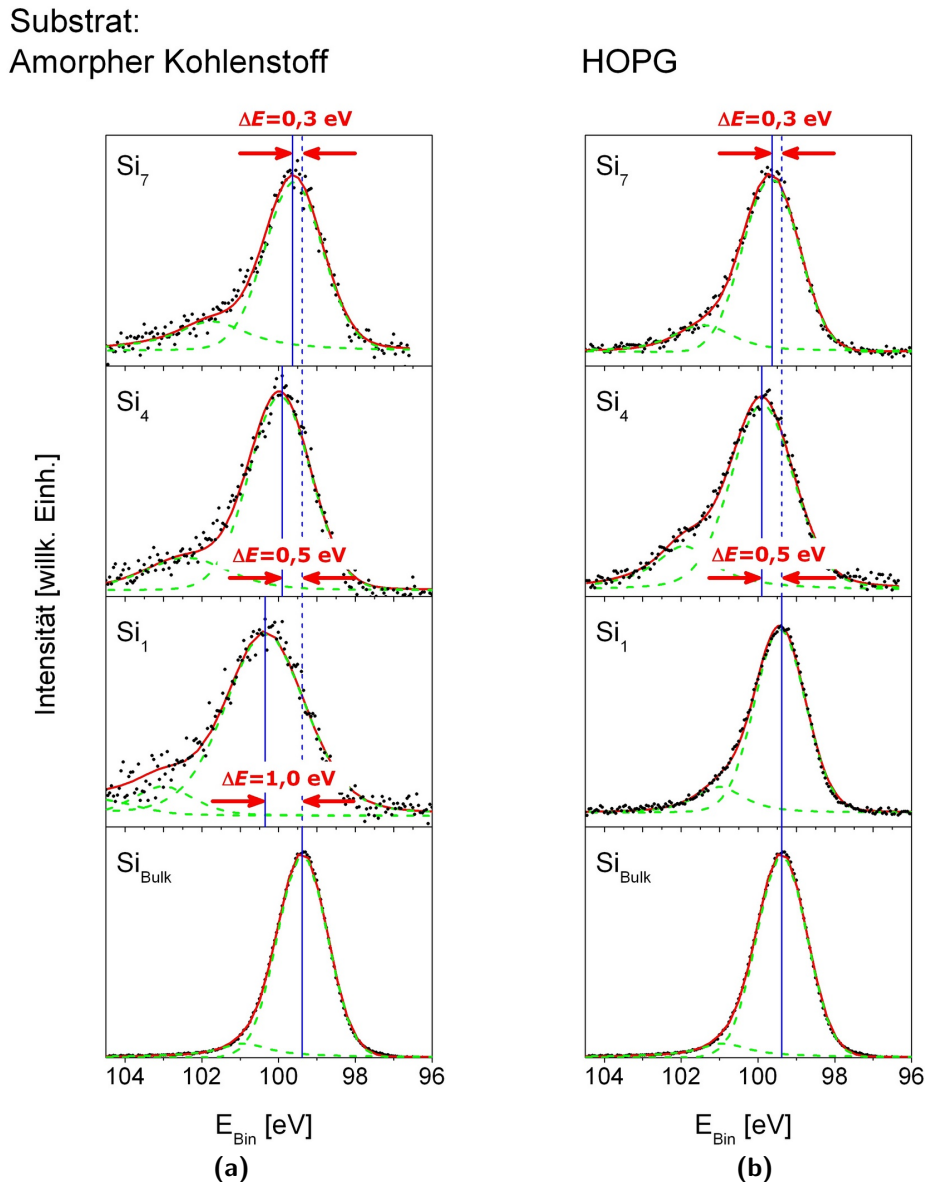
Abbildung 6.1(b) zeigt die Spektren der auf HOPG deponierten Silizium-Cluster und Atome. Die Bindungsenergie des Silizium  $2p$ -Orbitals beträgt beim Festkörper  $\text{Si}_{\text{Bulk}}$  99,4 eV. Bei gleicher Energie liegt auch die Linie der deponierten Si-Atome. Die leichte Schulter bei höheren Energien in den Spektren von  $\text{Si}_4$  auf HOPG und  $\text{Si}_{1, 4 \text{ \& } 7}$  auf amorphem Kohlenstoff entspricht einem geringfügigen Anteil an Siliziumoxid [200]. Gegenüber dem Festkörper ist die Bindungsenergie von  $\text{Si}_4$  um 0,5 eV verschoben. Die Si  $2p$ -Linie von  $\text{Si}_7$  liegt bei 99,7 eV, was einem  $\Delta E_{\text{Bin}}$  von 0,3 eV entspricht. Der Anteil von Oxiden ist kleiner als bei  $\text{Si}_4$ .

In den Arbeiten von Grass wurden die  $\text{Si}_4$ -Cluster mit einer PACIS erzeugt und mit einer Energie von  $E_{\text{Dep}} = 5 \text{ eV}$  pro Cluster deponiert [167]. Das von Grass aufgenommene XPS-Spektrum von  $\text{Si}_4$ -Clustern auf HOPG, konnte mit Clustern aus einer Magnetronsputterquelle und einer  $E_{\text{Dep}}$  von 2 eV pro Cluster reproduziert werden.

Die Spektren, der auf amorphem Kohlenstoff deponierten Cluster, sind in Abbildung 6.1(a) dargestellt. Die Energien der  $2p$ -Orbitale der auf amorphem Kohlenstoff und HOPG deponierten Cluster, sind gleich. Die Form der Kurven und der Maxima ähneln sich bis auf einen leicht erhöhten Oxidanteil. Anders stellt sich die Situation für  $\text{Si}_1$  dar. Hier zeigt das Spektrum eine deutliche Verschiebung von 1 eV gegenüber dem Festkörper.

### Diskussion

Siliziumatome sind auf HOPG bei Raumtemperatur beweglich [228, 229] und koagulieren zu Inseln mit Festkörpereigenschaften [130]. Auf amorphem Kohlenstoff ist nahezu keine Si-Si-Bindung zu beobachten. Die Siliziumatome gehen an den offenen Bindungen der Oberflächendefekte mit dem Substrat eine Bindung ein, deren Chemical Shift dem von SiC entspricht [200].



**Abbildung 6.1:** XPS von  $\text{Si}_1$ ,  $\text{Si}_4$  [167] und  $\text{Si}_7$  deponiert auf (a) amorphem Kohlenstoff und (b) HOPG, im Vergleich zum Siliziumfestkörper.

$\text{Si}_4$ -Cluster sind auf HOPG aufgrund ihrer Größe weniger mobil und sollten daher nur kleine Inseln bilden. Dies würde den Shift von 0,5 eV jedoch nur bei extrem kleinen Inseln erklären. Besser zu begründen ist dieses Phänomen, wenn angenommen wird, dass die Cluster nicht verschmelzen, sondern lediglich lose van-der-Waals-Bindungen eingehen [130]. Die Verschiebung der Bindungsenergie

kann auf die niedrigere Koordination der Siliziumatome im  $\text{Si}_4$ -Cluster im Vergleich zum Festkörper zurückgeführt werden (Tabelle 2.1). Dieser Koordinationszahlenshift wurde auch bei anderen Clustern beobachtet [206, 229, 230, 231].

Auf amorphem Kohlenstoff besteht die Möglichkeit, dass die offenen Bindungen des Kohlenstoffs die Cluster zerstören. Wäre das der Fall, so sollte das resultierende Spektrum dem des SiC entsprechen. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Vielmehr gleicht es in Form und Lage des Maximums dem von  $\text{Si}_4$  auf HOPG. Die Cluster bleiben also trotz der reaktiven Unterlage intakt, was den Schluss zulässt, dass diese Cluster chemisch sehr inert sind und als isolierte Einheiten zu betrachten sind [130].

Für  $\text{Si}_7$  stellt sich die Situation ähnlich der von  $\text{Si}_4$  dar. Die Spektren der auf amorphem Kohlenstoff und auf HOPG deponierten Cluster zeigen starke Ähnlichkeiten. Das Maximum liegt zwischen dem von  $\text{Si}_{\text{Bulk}}$  und  $\text{Si}_4$ . Folgt man der obigen Argumentation zur Stabilität von  $\text{Si}_4$ , so ist  $\text{Si}_7$  ebenfalls auf Kohlenstoff intakt und inert gegenüber der Bildung von SiC.

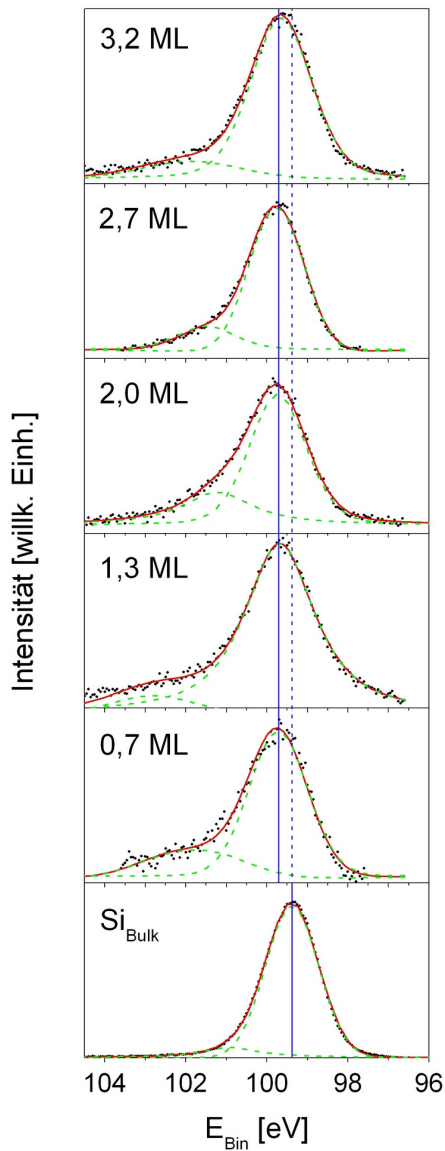
Mit Hilfe des Modells des Koordinationszahlenshifts kann die Änderung der Bindungsenergie des  $2p$ -Orbitals von  $\text{Si}_7$  nicht erklärt werden. In der Geometrie der pentagonalen Dipyramide ist die mittlere Koordination höher als die des Festkörpers (Abbildung 2.8). Betrachtet man neben der Koordination den mittleren Abstand der Atome eines Clusters, so ist dieser in  $\text{Si}_4$  mit dem von  $\text{Si}_{\text{Bulk}}$  nahezu identisch. Der mittlere Abstand der Atome eines  $\text{Si}_7$ -Clusters ist jedoch signifikant größer als im Festkörper (Tabelle 2.1). Die Abschirmung des beim Photoprozess entstandenen Lochs im  $2p$ -Orbital ist daher in ähnlicher Weise beeinträchtigt, wie im Fall einer geringeren Koordination. Aus intuitiven Überlegungen erscheint es plausibel, dass mit zunehmender Clustergröße die Abschirmung eines Loches in einem Rumpfniveau zunimmt und damit die gemessene Energie des Photoelektrons sich der des Festkörpers annähert.

Das HOMO-LUMO-Gap von  $\text{Si}_4$  beträgt 0,9 eV und daher zählt  $\text{Si}_4$  zu den magischen Kandidaten.  $\text{Si}_7$  besitzt mit 1,5 eV eine Bandlücke, die sogar größer ist, als die des Silizium Festkörpers mit 1,1 eV [120] und vergleichbar mit der des supermagischen  $\text{C}_{60}$  [232]. Zu erwarten ist daher, dass  $\text{Si}_7$  noch stabiler als  $\text{Si}_4$  ist.

Die im Spektrum von  $\text{Si}_4$  erkennbare Oxidflanke ist bei gleicher Bedeckung für  $\text{Si}_7$  deutlich kleiner. Dies deutet auf die vermutete höhere Stabilität von  $\text{Si}_7$  hin.

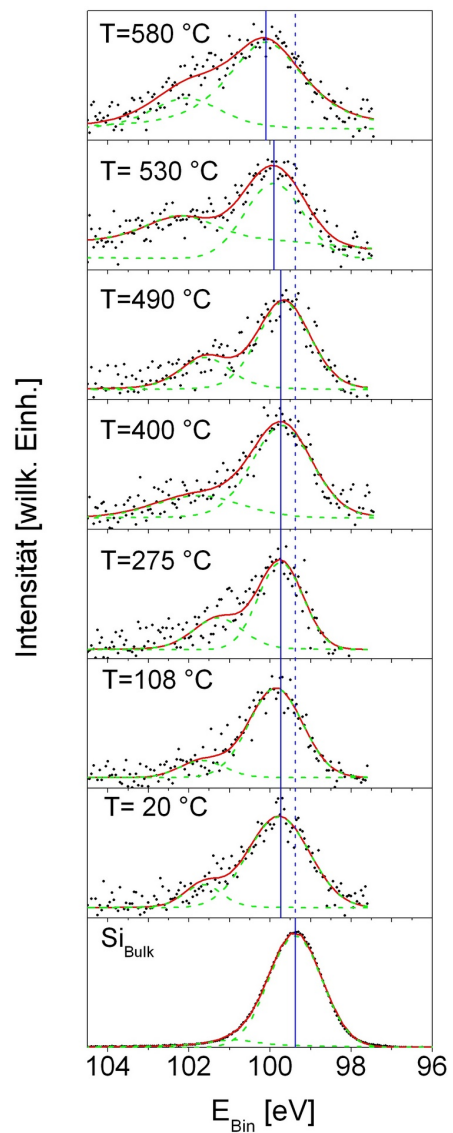
### **Bedeckungsabhängige Effekte von $\text{Si}_7$**

Von  $\text{Sb}_4$  ist bekannt, dass es in dünnen Schichten kristalline Strukturen bildet, diese Ordnung jedoch bei höheren Bedeckungen verschwindet [233]. Um zu überprüfen, ob es für Silizium ähnliche bedeckungsabhängige Effekte gibt,

Si<sub>7</sub> auf HOPG

**Abbildung 6.2:** XPS von Si<sub>7</sub> auf HOPG bei ansteigender Bedeckung.  $E_{dep} = 0,3 \text{ eV/Atom}$ .

**Abbildung 6.3:** XPS von Si<sub>7</sub> auf HOPG als Funktion der Temperatur.

Si<sub>7</sub> auf HOPG

beziehungsweise ob bei entsprechend hoher Bedeckung die Si<sub>7</sub>-Cluster zu Inseln mit Festkörpereigenschaften verschmelzen, wurde Si<sub>7</sub> auf HOPG deponiert wobei die Bedeckung der Oberfläche mit Clustermaterial zwischen 0,7 ML und 3,2 ML variiert (Abbildung 6.2).

Eine bedeckungsabhängige Verschiebung der  $2p$ -Linie ist nicht auszumachen, selbst bei höchster Bedeckung mit Clustermaterial, ist keine Änderung zu verzeichnen. Es ist davon auszugehen, dass bei Raumtemperatur und einer nominalen Bedeckung von 3,2 ML Clustermaterial auf HOPG, der mittlere Abstand zweier Cluster klein genug ist, so dass sie, falls eine dementsprechende Konfiguration energetisch günstiger ist, zu größeren Agglomeraten koagulieren sollten. Entsprechend den hier vorliegenden Messungen und in Übereinstimmung mit den theoretischen Rechnungen (Abbildung 2.10), ist jedoch davon auszugehen, dass die Cluster isoliert bleiben.

### **Einfluss der Temperatur auf $\text{Si}_7$**

Bei Raumtemperatur sind deponierte Silizium-Cluster gegenüber dem Substrat und den Molekülen des Restgases weitestgehend inert. Cluster stellen jedoch lediglich einen metastabilen Zustand dar und sie sollten daher, wenn einem Cluster-Ensemble genügend Energie zugeführt wird, in den thermodynamischen Grundzustand relaxieren. Für  $\text{Si}_7$  auf HOPG in Verbindung mit den Sauerstoffmolekülen des Restgases stellt  $\text{SiO}_2$  diesen Grundzustand dar.

Daher wurden auf HOPG deponierte  $\text{Si}_7$ -Cluster untersucht, nachdem die Probe für jeweils 20 Minuten auf eine bestimmte Temperatur geheizt wurde. So sollte festgestellt werden, inwieweit die zugeführte Energie ausreicht, um die Bindungen im Cluster zu Gunsten einer Reaktion untereinander, mit dem Substrat oder eventuellen Adsorbaten zu brechen.

In Abbildung 6.3 ist eine XPS-Serie von auf HOPG deponierten  $\text{Si}_7$ -Clustern bei steigenden Temperaturen dargestellt. Das schlechte „Signal/Rausch“-Verhältnis ist auf die geringe Bedeckung (0,7 ML) mit Clustermaterial zurückzuführen. Darüber hinaus wurde die Messzeit reduziert, um möglichst wenig Kontaminationen über die gesamte Versuchsreihe zu akkumulieren.

Für Temperaturen unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  sind die Spektren vergleichbar. Erst ab Temperaturen über  $500^\circ\text{C}$  verschiebt sich das Spektrum und die Flanke der Siliziumoxide gewinnt an Intensität. Die Verschiebung des Hauptmaximums kann sowohl auf einen steigenden Anteil der Siliziumoxide zurückzuführen sein, als auch auf eine Überlagerung von  $\text{SiO}_n$  und  $\text{SiC}$ . Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, dass das HOPG-Gitter bei diesen Temperaturen aufbricht. Lediglich die, aufgrund der höheren Temperatur, erhöhte Mobilität der Cluster ermöglicht eine Konzentration an den Fehlstellen des Gitters und damit eventuelle kovalente Bindungen von Cluster und Substrat.

Bei einer gegebenen Temperatur von  $500^\circ\text{C}$ , kann die Summe der Schwingungsenergien eines  $\text{Si}_7$ -Clusters ( $(3n - 6) k_B T$ ) und eines  $\text{O}_2$ -Moleküls ( $(3n - 5) k_B T$ ) zu 0,55 eV bestimmt werden. Diese erscheint sehr gering, im Vergleich zur De-

positionsenergie von  $E_{\text{Dep}}=2,1$  eV. Arrhenius konnte zeigen, dass für viele Reaktionen, die Reaktionsgeschwindigkeit  $R(T)$  als Funktion der Temperatur einem Exponentialgesetz folgt [234]:

$$R(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{Akt}}}{k_B T}\right). \quad (6.1)$$

Dabei ist  $A$  ein von den beteiligten Molekülen abhängiger „präexponentieller“ oder Frequenzfaktor und  $E_{\text{Akt}}$  eine für die Reaktion charakteristische Aktivierungsenergie. Nach Arrhenius ist  $E_{\text{Akt}}$  gerade die Energie, die dem System mindestens zugeführt werden muss, um die Reaktion auszulösen.

Für lange Zeiten ( $\geq 20$  min) kann davon ausgegangen werden, dass die meisten Silizium-Cluster oxidiert sind wenn  $E \geq E_{\text{Akt}}$ . Bei sehr kurzen Ereignissen, wie dem Auftreffen eines Clusters auf die Oberfläche, muss  $E \gg E_{\text{Akt}}$  gelten, damit ein signifikanter Anteil der Cluster zerstört wird. Weiterhin wird ein Großteil der kinetischen Energie des Clusters beim Aufschlag von der Oberfläche absorbiert. Auch die Wahrscheinlichkeit, dass die Integrität eines Clusters beim Aufprall gestört wird, ist sehr gering. Diese Annahme wird unterstützt durch einen Vergleich mit Messungen von Grass [167], bei denen gezeigt wurde, dass  $\text{Si}_4$ -Cluster, die mit  $E_{\text{Dep}}$  von 1,25 eV pro Atom deponiert werden, stabil sind. Erst ab einer  $E_{\text{Dep}}$  von 2,5 eV pro Atom wird eine Verschiebung der Bindungsenergie des  $sp$ -Orbitals beobachtet.

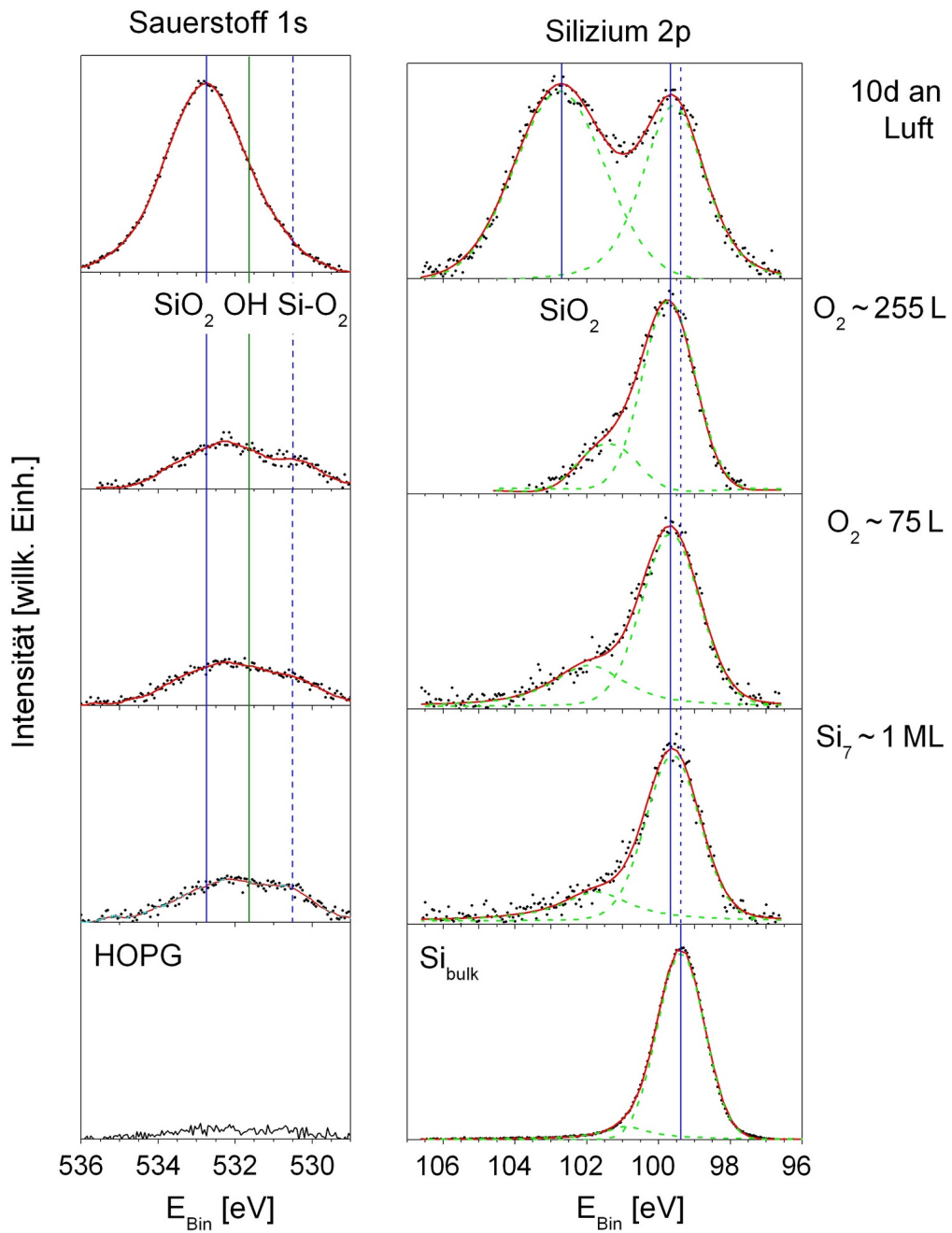
Die Aktivierungsbarriere von 0,55 eV ist relativ hoch, jedoch geringer als die Aktivierungsenergie (etwa 1,4 eV) für die thermische Oxidation von Silizium-Oberflächen [235], und auch geringer als die Aktivierungsenergie von 1,6 eV, die aufgebracht werden muss, um eine Silizium-Einkristalloberfläche durch Sauerstoff zu ätzen [137].

### Sauerstoffadsorption an deponierten $\text{Si}_7$

Zur Untersuchung der Adsorption von Sauerstoff an deponierten  $\text{Si}_7$ -Clustern wurde die Probe nach der Deposition in verschiedenen Intervallen Sauerstoff ausgesetzt und XPS-Spektren bei unterschiedlichen Expositionsstufen aufgenommen. Parallel dazu wurde ebenfalls die Sauerstoff 1s-Linie untersucht. Die Sauerstoff-Spektren sind normiert aufgetragen, so dass eine Zunahme der Intensität im Spektrum einer relativen Erhöhung der Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoffatomen entspricht (Abbildung 6.4).

Nach der Clusterdeposition sind auf der Probe geringe Mengen Sauerstoff zu erkennen. Das Signal der Sauerstoff 1s-Linie erstreckt sich dabei über einen Bereich, der sowohl schwach gebundene Sauerstoffmoleküle, Siliziumdioxid (und

$\text{Si}_7 + \text{O}_2$  auf HOPG



**Abbildung 6.4:** XPS von  $\text{Si}_7$  und Sauerstoff auf HOPG bei steigender Sauerstoffexposition.

Silicone) als auch Hydroxylgruppen (OH) umfasst [200, 236]. Diese Kontaminationen der Probe sind vermutlich auf Moleküle des Restgases zurückzuführen, die absolute Intensität ist jedoch gering. Nach Exposition von moderaten O<sub>2</sub>-Mengen ist weder eine signifikante Änderung im Si<sub>7</sub>-Spektrum, noch eine Zunahme von Sauerstoff auf der Oberfläche zu beobachten. Erst nachdem die Probe 10 Tage bei Raumtemperatur an Luft aufbewahrt wurde ist eine deutliche Zunahme von Sauerstoff auf der Oberfläche festzustellen. Das Maximum im Sauerstoff-Spektrum bei einer Energie von 532,8 eV entspricht O in SiO<sub>2</sub> [200]. Neben dem Signal der Si<sub>7</sub>-Cluster ist im Spektrum des Siliziums nach zehn Tagen ein zweites Maximum zu erkennen. Mit einer Energie von 102,8 eV liegt dieses im Bereich von Si in SiO<sub>2</sub> [200, 236].

Nicht bei allen oxidierten Silizium-Clustern sind die einzelnen Atome voll oxidiert, sondern werden zum Teil als Suboxide in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen (Si<sup>+1</sup> – Si<sup>+4</sup>). Die Bindungsenergien der 2*p*-Orbitale des Silizium unterscheiden sich mit jeder formalen Oxidationsstufe um ca. 0,9 eV [237]. Ebenso beeinflussen sie das Sauerstoff 1*s*-Orbital unterschiedlich. Nach zehn Tagen an Luft sollte zusätzlich Wasser von den Silizium-Clustern aufgenommen und dissoziiert in Form von zusätzlichen Hydroxylgruppen auf der Probe sein. Die verschiedenen Bindungen des Silizium mit Sauerstoff führen zur Verbreiterung und Verschiebung der Maxima sowohl der Sauerstoff 1*s*- als auch der Silizium 2*p*-Linie.

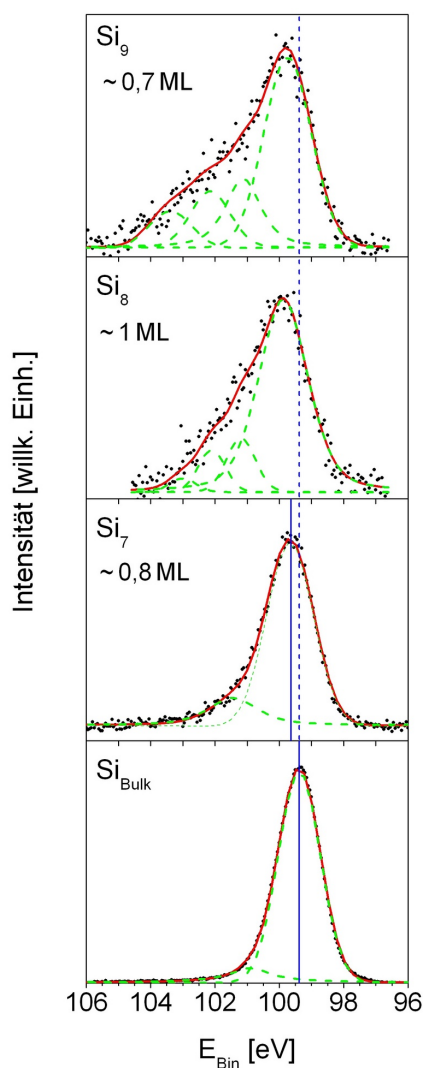
Gegenüber molekularem Sauerstoff ist Si<sub>7</sub>, wie auch Si<sub>4</sub> unreaktiv [145]. Damit bestätigt sich der von B. Li [141] und S. F. Li [142] postulierte Trend, dass neutrale magische Silizium-Cluster gegenüber O<sub>2</sub> inert sind. Erst unter Luft zeigt Si<sub>7</sub> eine chemische Reaktion, jedoch bleibt auch hier ein Teil der Cluster intakt und ihr Signal ist im XPS-Spektrum immer noch sichtbar. Dies spricht für ihre außerordentliche Stabilität.

### 6.1.2 Nichtmagische Silizium-Cluster

Um festzustellen, ob das bei Si<sub>7</sub> beobachtete Verhalten einen Clustereffekt darstellt, der auf das große HOMO-LUMO-Gap und die damit verbundene besondere Stabilität der magischen Cluster zurückzuführen ist, wurde die Reaktivität der nichtmagischen Nachbarn des Si<sub>7</sub> bestehend aus acht beziehungsweise neun Siliziumatomen untersucht. Si<sub>8</sub> und Si<sub>9</sub> besitzen mit 0,4 eV, und 0,3 eV verhältnismäßig kleines HOMO-LUMO-Gap. Ihre Stabilität sollte daher gering sein. Als Substrat für die Experimente zur Stabilität und Reaktivität von Si<sub>8</sub> und Si<sub>9</sub> diente HOPG. Die Depositionsenergie betrug  $E_{\text{Dep}} \leq 0,3 \text{ eV/Atom}$ .

In Abbildung 6.5 sind die XPS-Spektren von Si<sub>7</sub>, Si<sub>8</sub> und Si<sub>9</sub> gegenübergestellt. Bereits unmittelbar nach der Deposition ist bei Si<sub>8</sub> und Si<sub>9</sub> ein stärkeres Signal

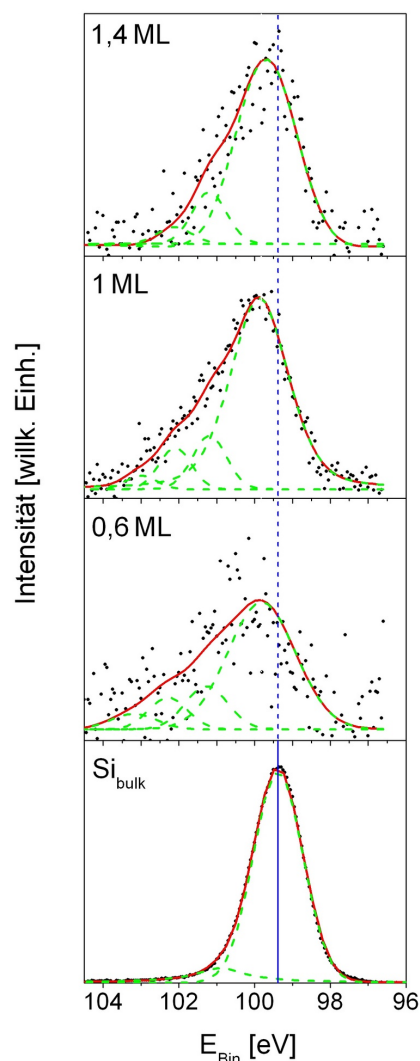
Substrat: HOPG



**Abbildung 6.5:** XPS von  $Si_7$ ,  $Si_8$  und  $Si_9$  auf HOPG,  $E_{dep}=0,3\text{ eV/Atom}$ .

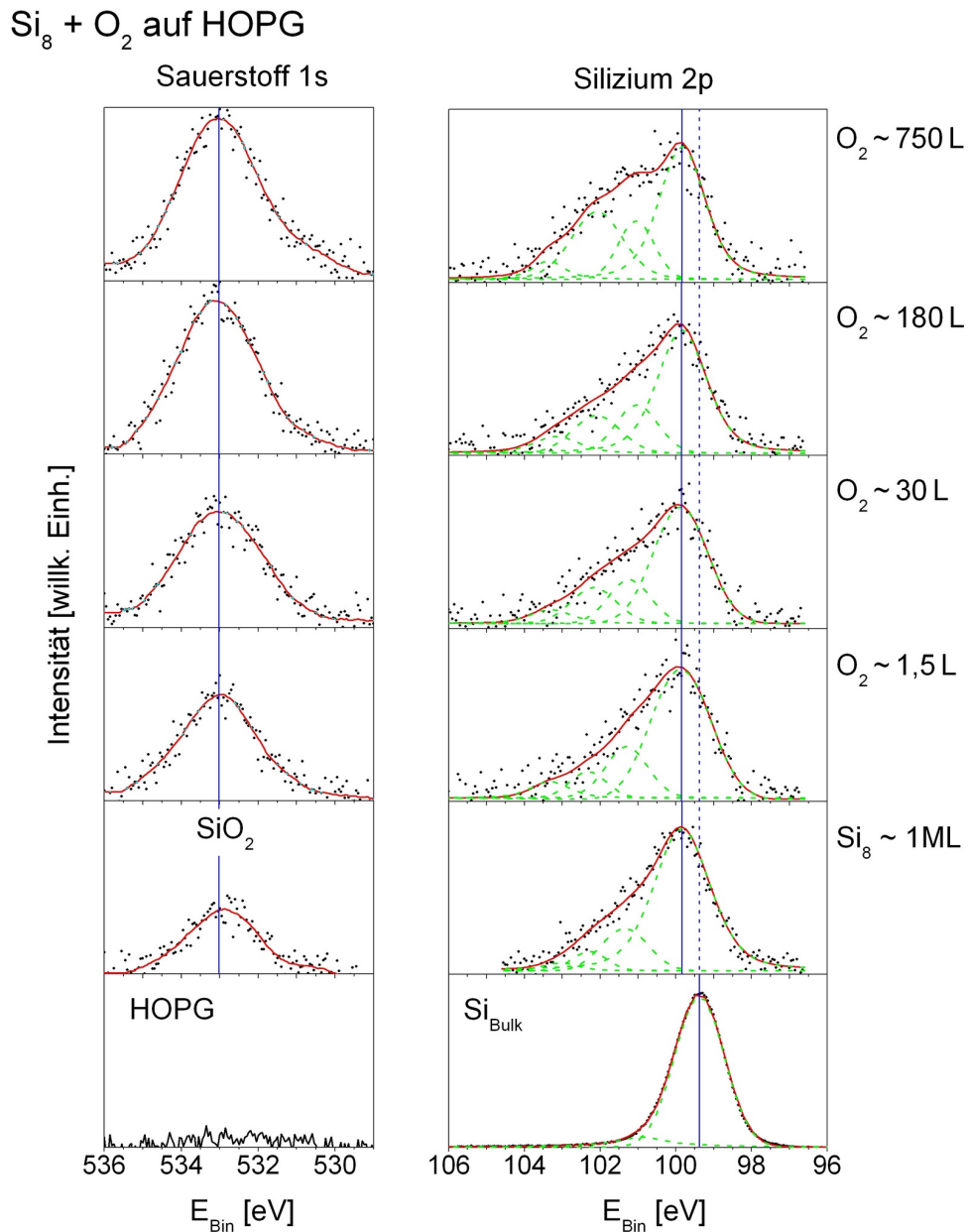
**Abbildung 6.6:** XPS von  $Si_8$  auf HOPG bei steigender Bedeckung,  $E_{dep} = 0,3\text{ eV/Atom}$ .

Si<sub>8</sub> auf HOPG



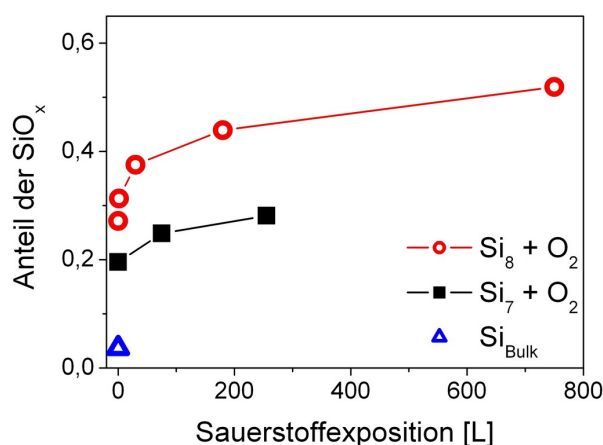
der Oxide zu beobachten.

Der Vergleich unterschiedlicher Bedeckungen von Si<sub>8</sub> auf HOPG zeigt, dass mit steigender Bedeckung die oxidierte Flanke im Verhältnis zu den nichtoxidierten Atomen abnimmt (Abbildung 6.6). Es ist anzunehmen, dass Si<sub>8</sub>-Cluster in ähnlicher Weise auf HOPG mobil sind wie Si<sub>7</sub>-Cluster. So haben Si<sub>8</sub>-Cluster die Möglichkeit, sich zu Inseln zu gruppieren. Dabei skaliert die Inselgröße mit



**Abbildung 6.7:** XPS von  $\text{Si}_8$  und Sauerstoff auf HOPG bei steigender Sauerstoffexposition. Eine Zunahme von Siliziumoxiden bei längerer Sauerstoffkontamination ist deutlich zu erkennen.

der Bedeckung des Substrats. Der Einfluss der Oxidation durch Sauerstoff des Restgases in der UHV Kammer ist, bei geringer Bedeckung (und damit kleineren Inseln), auf das größere Verhältnis von Oberflächenatomen zum gesamten Clustermaterial zurückzuführen.



**Abbildung 6.8:** Anteil der oxidierten Si-Atome von auf HOPG deponierten Si<sub>7</sub>- und Si<sub>8</sub>-Clustern bei steigender Sauerstoffexposition. Die Werte stellen eine Abschätzung dar.

Der Shift des Hauptmaximums von Si<sub>8</sub> liegt mit 0,4 eV zwischen dem von Si<sub>4</sub> und Si<sub>7</sub>. Da jedoch das Signal der nichtoxidierten Spezies von dem der oxidierten überlagert ist, kann die Oxidation die eigentliche Ursache der Verschiebung sein. Die Gegenüberstellung der Shifts der Bindungsenergien der Silizium 2*p*-Orbitale von Si<sub>8</sub> und Si<sub>9</sub> in Abbildung 6.5 zeigt, dass die Form der Spektren und die Lage der Maxima vergleichbar sind. Es ist nicht auszuschließen, dass Si<sub>8</sub> und Si<sub>9</sub> auf HOPG in den Inseln verschmelzen, so wie die deponierten Siliziumatome (Abbildung 6.1).

Einschränkend ist jedoch zu erwähnen, dass bei den deponierten Siliziumatomen die Oxidflanke weniger stark ausgeprägt ist, als dies bei Si<sub>8</sub> und Si<sub>9</sub> der Fall ist. Dass die Oxidation bei den deponierten, nichtmagischen Clustern zum Zeitpunkt der Messung weiter fortgeschritten ist als bei den Atomen, kann auf zwei Punkte zurückgeführt werden. Zum einen konnten mit der PACIS sehr hohe Depositionsraten für Siliziumatome erzielt werden und somit genügend Material in sehr kurzer Zeit akkumuliert werden zum anderen sind Cluster aufgrund ihrer Größe, nicht in dem Maße wie die Atome auf HOPG beweglich, so dass die mittlere Inselgröße kleiner sein dürfte als bei den Atomen. Beide Effekte, eine längere Depositions- und damit Kontaminationszeit und kleinere Inseln (größeres Oberflächenatome/Volumen-Verhältnis), führen zu einer höheren Oxidation der Cluster zum Zeitpunkt der Messung.

Die Reaktion von Si<sub>8</sub> mit zusätzlich angebotenen Sauerstoff wurde ebenfalls untersucht. Abbildung 6.7 zeigt die Spektren der Silizium 2*p*- und der Sauerstoff 1*s*-Orbitale nach verschiedenen Sauerstoffexpositionen. Je mehr Sauerstoff angeboten wird, desto größer wird der Anteil oxidierten Silizium-Cluster (bzw. Siliziumatome) und das Signal des Sauerstoffs gewinnt ebenfalls an Intensität.

In Abbildung 6.8 ist der Anteil der oxidierten Si-Atome von auf HOPG deponierten Si<sub>7</sub>- und Si<sub>8</sub>-Clustern bei steigender Sauerstoffexposition gegenübergestellt. Während der Anteil der Oxide bei Si<sub>7</sub> nach der Deposition nur noch geringfügig

steigt, ist bei  $\text{Si}_8$  eine deutliche Zunahme bis hin zu einem Oxidanteil von über 50 % nach 750 L  $\text{O}_2$ -Exposition zu beobachten.

Verglichen mit  $\text{Si}_7$ , sind  $\text{Si}_8$  und  $\text{Si}_9$  wesentlich instabiler und reagieren bereits mit dem Sauerstoff des Restgases.

## 6.2 Silizium-Cluster auf Silber

Untersuchungen zur Stabilität und Reaktivität von magischen und nichtmagischen Clustern wurden ebenfalls auf metallischen Oberflächen durchgeführt. Es sollte dabei der Einfluss des Ladungstransfers und die im Vergleich zu HOPG stärkere Wechselwirkung von Cluster und Substrat untersucht werden. Als Substrat bietet sich aus den in Kapitel 4.6 genannten Gründen Silber an.

Zu diesem Zweck wurde eine Silber-Einkristalloberfläche ( $\text{Ag}[100]$ ) in mehreren Sputter- und Heizzyklen präpariert. Die Güte der Oberfläche wurde mit Hilfe des LEED Beugungsbildes überprüft.

### 6.2.1 Auger-Elektronenspektroskopie

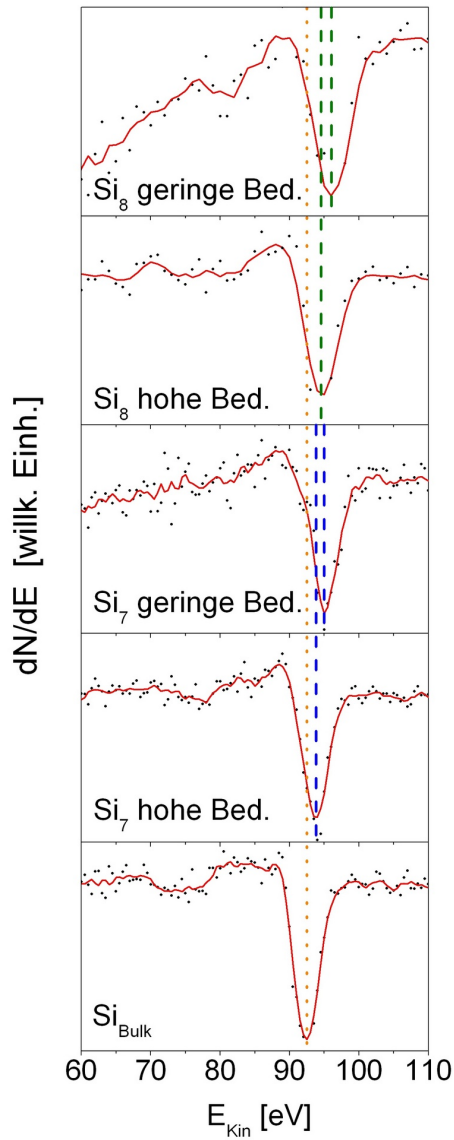
Auger-Elektronenspektroskopie (AES) wird hauptsächlich zur Prozessüberwachung eingesetzt. Mit der Möglichkeit der Elementanalyse bietet sich ein einfaches Werkzeug, Proben auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen, und eventuelle Verunreinigungen zu erkennen.

Abbildung 6.10 zeigt die AES-Spektren von  $\text{Si}_7$  und  $\text{Si}_8$ -Clustern, die auf einer  $\text{Ag}[100]$ -Oberfläche deponiert wurden. Die Bedeckung der Oberfläche mit Clustermaterial beträgt im Fall von  $\text{Si}_7$  4,6 ML und von  $\text{Si}_8$  2,4 ML. Im Anschluss an die Messung der reinen Cluster wurden die Proben jeweils 80 L  $\text{O}_2$  ausgesetzt und erneut untersucht.

Die  $L_{2,3}VV$  Linien der Cluster sind gegenüber der des Referenzspektrums eines Silizium-Wafers verschoben. Die Verschiebung beträgt 1,5 eV hin zu höherer kinetischer Energie der emittierten Elektronen. Ein ähnliches Verhalten wurde von Mélinon et. al bei dünnen Silizium-Filmen auf Silber überzogenen Silizium-Wafern beobachtet [238]. Die Filme wurden durch Deposition von nicht massenselektierten, neutralen Silizium-Clustern erzeugt. Die Verschiebung betrug 1 eV hin zu höherer kinetischer Energie.

Um mögliche Bedeckungseffekte zu analysieren, wurden die Messungen der deponierten Silizium-Cluster wiederholt und zum Vergleich AES-Spektren in der Mitte und am Rand des „Clusterflecks“ durchgeführt. Es wird angenommen, dass die Verteilung der Cluster auf der Oberfläche grob durch eine Gaussverteilung beschrieben wird. Wie in Abbildung 6.9 gezeigt, ist das Signal der

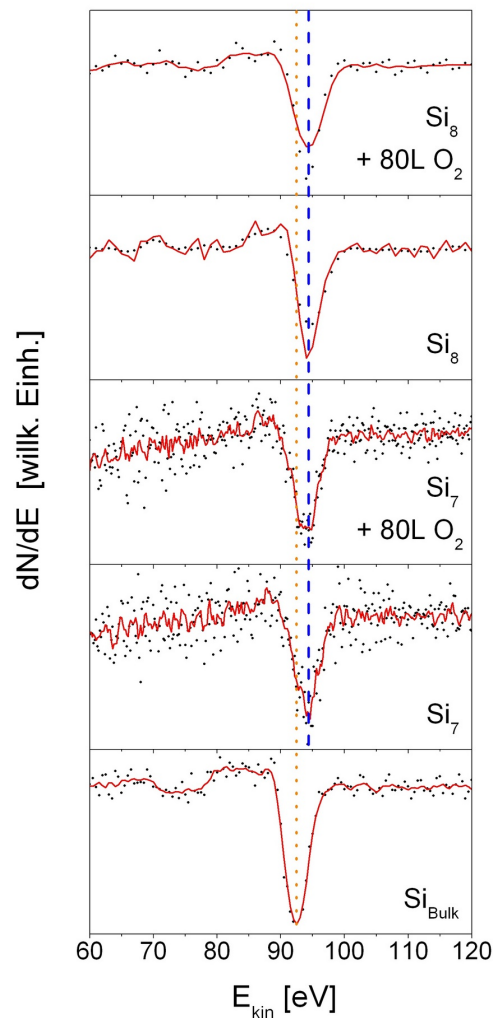
Substrat: Ag[100]



**Abbildung 6.9:** AES von  $Si_7$  und  $Si_8$  auf Ag[100], gemessen im Mittelpunkt des Clusterflecks „hohe Bed.“ und am Rand „geringe Bed.“. Die nominelle Bedeckung beträgt rund 3 ML,  $E_{Dep} = 0,3eV/Atom$ .

**Abbildung 6.10:** AES von  $Si_7$  und  $Si_8$  auf Ag[100] vor und nach der Exposition von 80 L  $O_2$ . Die nominelle Bedeckung von  $Si_7$  beträgt 4,6 ML und von  $Si_8$  2,4 ML,  $E_{Dep} = 0,3eV/Atom$ . Das größere Rauschen in den Spektren von  $Si_7$  ist auf eine höhere Anzahl von Messpunkten bei gleichbleibender Gesamtmesszeit zurückzuführen.

Substrat: Ag[100]



Randmessung gegenüber der Messung in der Mitte des Clusterflecks um  $\sim 1,5$  eV zu höheren  $E_{\text{Kin}}$  verschoben. Dies ist unabhängig von der Clustergröße. Die Unterschiede in der absoluten Position der Maxima sind möglicherweise einem Clustereffekt zuzuschreiben. Es kann jedoch ebenfalls darauf zurückzuführen sein, dass der Clusterfleck nicht optimal getroffen wurde und so geringfügig unterschiedliche Bedeckungen untersucht wurden. Bei den in Abbildung 6.10 gezeigten Messungen sind die absoluten Peakpositionen von Si<sub>7</sub> und Si<sub>8</sub> identisch.

Eine quantitative Aussage zur relativen Bedeckung am Rand und in der Mitte des Clusterflecks ist nicht möglich. Ebenso ist schwierig, eine genaue Aussage zu den Linienpositionen und -formen zu treffen, da viele Effekte mit einfließen, über deren Gewichtung zum Teil in der Literatur noch diskutiert wird. So sind Auger-Übergänge kovalenter Moleküle mit Beteiligung des Valenzbandes abhängig von der Selbstfaltung des Valenzbandes. Diese Faltung wiederum ist abhängig vom Überlapp der benachbarten Atomorbitale. Hierbei dominieren die *pp*-Endzustände, da der Beitrag von *sp* oder *ss* gering ist [239].

Die am Atom entstandenen Löcher werden nach diesem Ansatz weitestgehend abgeschirmt [240]. Andererseits weisen unter anderem Ramaker [241] und Zajac [242] darauf hin, dass Ladungs- und Endzustandseffekte ebenfalls zur Form der Auger-Linien beitragen. Der Einfluss der Leitungsbandelektronen des Substrats ist hierbei noch nicht berücksichtigt. Die Abschirmung von Rumpfelektronenlöchern von Nanopartikeln, durch eine metallische Unterlage ist beispielsweise an Gold-Nanopartikeln auf Metglas<sup>2</sup> [243]. Auf nichtmetallischen Oberflächen wie zum Beispiel Aluminiumoxid-Filmen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder TiO<sub>2</sub>[110] ist die Wechselwirkung zwischen Silber-Clustern und dem Substrat schwach. Vor allem die Energien der Auger-Elektronen kleiner Cluster werden stark durch das Potenzial der Rumpfelektronenlöcher beeinflusst [244, 245].

Eine Änderung der Linienposition oder -form aufgrund verschiedener Clustergrößen oder Sauerstoffbedeckungen ist vermutlich wegen der breiten Energieverteilung der *L*<sub>2,3</sub>*VV* Auger-Elektronen nicht möglich. AES eignet sich daher in diesem Fall lediglich zur Überwachung und zur Elementanalyse der Probe.

Mit XPS werden in dieser Arbeit die Energien der Rumpfelektronen von auf HOPG deponierten Clustern untersucht. Zwar ist HOPG leitend, jedoch nicht metallisch. Die Fähigkeit, die durch den Photoprozess entstandenen Rumpfelektronenlöcher abzuschirmen ist daher so gering, dass der Effekt hier nicht nachweisbar ist. So ist keine Änderungen der Bindungsenergie des Si *2p*-Orbitals in Abhängigkeit der Bedeckung der Probe mit Clustermaterial festzustellen (Abbildung 6.2).

---

<sup>2</sup> Metglas: metallisches Glas

## 6.2.2 HREELS

Mit Hilfe der HREELS sollen die charakteristischen Schwingungsmoden von deponierten Silizium-Clustern untersucht werden. Durch die Existenz solcher Linien lässt sich einerseits der Nachweis von Clustern auf dem Substrat führen, und andererseits können so zusätzliche Informationen über ihre Geometrie gewonnen werden. Alle Messungen wurden bei einer Primärenergie von 5 eV im Spiegelreflex durchgeführt. Der Einfallswinkel betrug dabei ca.  $70^\circ$ . Die Intensität der Spektren ist auf den elastischen Peak normiert. Auf diesen beziehen sich die angegebenen Ausschnittsvergrößerungen in Abbildung 6.11.

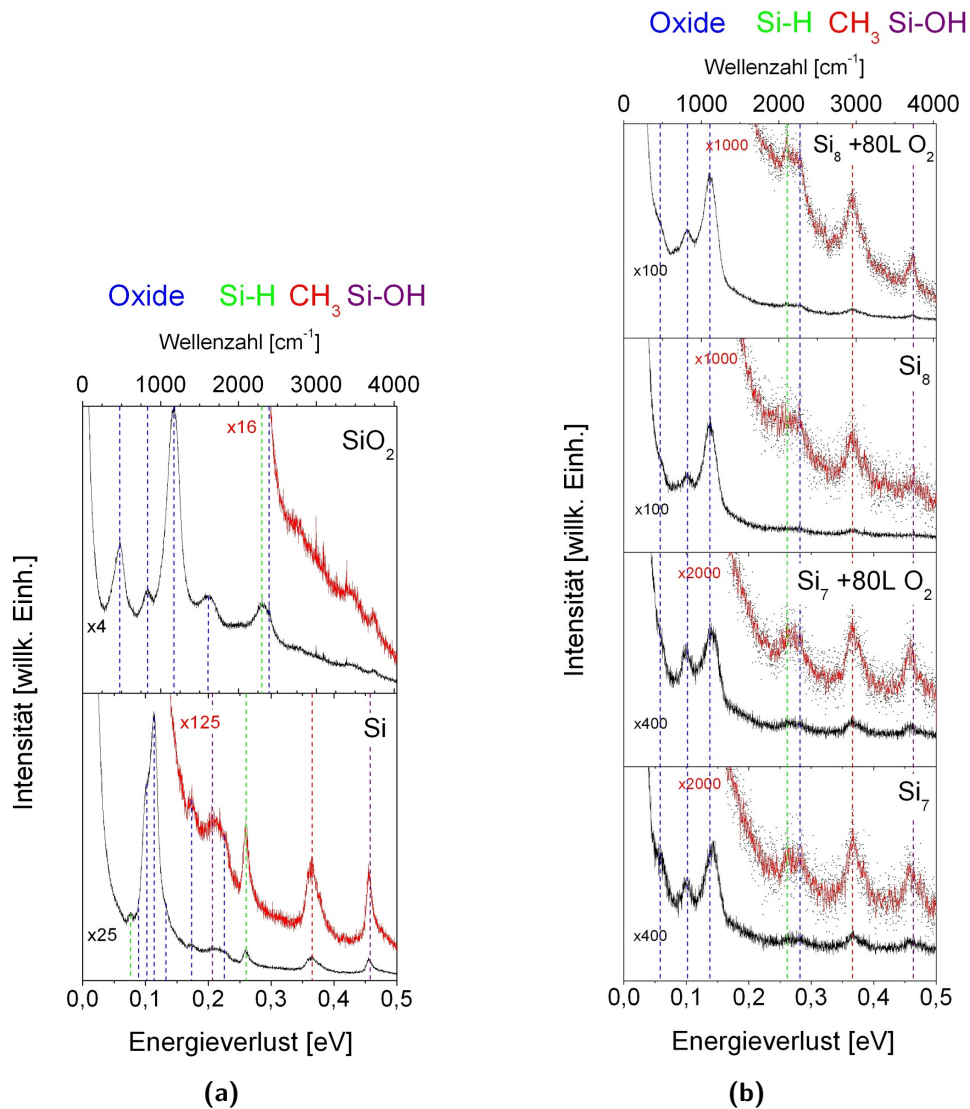
Abbildung 6.11(b) zeigt die HREELS Spektren von  $\text{Si}_7$  und  $\text{Si}_8$ -Clustern, die auf einer Silbereinkristalloberfläche ( $\text{Ag}[100]$ ) deponiert wurden. Die Bedeckung der Oberfläche mit Clustermaterial beträgt in beiden Fällen ungefähr 3 ML. Im Anschluss an die Messung der reinen Cluster wurde die Probe jeweils 80 L  $\text{O}_2$  ausgesetzt und erneut ein HREELS-Spektrum aufgenommen.

Zum Vergleich wurden Messungen an einem an Luft gelagerten Siliziumwafer durchgeführt. Dieser wurde zuvor mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen für 20 Minuten bei 500 V und 4  $\mu\text{A}$  gesputtert, sowie für weitere 30 Minuten bei  $550^\circ\text{C}$  ausgeheilt. Die Oxidschicht eines Siliziumwafers ist typischerweise 0,3–20 nm stark und verhältnismäßig stabil [246]. Durch das kurze Sputtern und Heizen sollten die meisten Adsorbate von der Oberfläche entfernt worden sein, mit Ausnahme einiger Monolagen  $\text{SiO}_2$  (Abbildung 6.11(a) oben). In sieben weiteren Sputter- und Heizzyklen wurde die  $\text{SiO}_2$  Schicht entfernt und das Spektrum der so präparierten Silizium-Oberfläche aufgenommen (Abbildung 6.11(a) unten).

Elektronen-energieverlust	$\text{Si}_n + \text{O}_2$ (n=7,8)	$\text{SiO}_2$
Maximum I	$57 \pm 15 \text{ meV}$ ( $460 \text{ cm}^{-1}$ )	$59 \pm 10 \text{ meV}$ ( $475 \text{ cm}^{-1}$ )
Maximum II	$100 \pm 10 \text{ meV}$ ( $816 \text{ cm}^{-1}$ )	$103 \pm 10 \text{ meV}$ ( $833 \text{ cm}^{-1}$ )
Maximum III	$138 \pm 14 \text{ meV}$ ( $1110 \text{ cm}^{-1}$ )	$145 \pm 11 \text{ meV}$ ( $1170 \text{ cm}^{-1}$ )

**Tabelle 6.1:** HREELS-Anregungen von Siliziumdioxid einer kurz aufgeheizten  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche im Vergleich zu denen der Cluster. Die Verschiebung der Linien der Cluster zu niedrigeren Anregungen kann sowohl als ein Clustereffekt gedeutet werden, als auch als ein Abschirmungseffekt der Rumpfelektronenlöcher durch das Substrat (Abbildung 6.11).

Substrat: Ag[100]



**Abbildung 6.11:** HREELS-Spektren von: (a) Silizium-Wafer (unteres Spektrum) und SiO<sub>2</sub> (oberes Spektrum), (b) Si<sub>7</sub>- und Si<sub>8</sub>-Clustern auf einer Ag[100] Oberfläche und nachdem die Probe 80 L O<sub>2</sub> ausgesetzt war. Die Intensitäten sind auf den elastischen Peak normiert. Die Spektren der Cluster ähneln für Energien < 180 meV denen einer SiO<sub>2</sub> Oberfläche. Diese Linien, die Anregungen von Oxiden zugeordnet werden können sind blau hervorgehoben. Anregungen oberhalb 200 meV sind auf Kontaminationen der Oberfläche durch Restgasmoleküle zurückzuführen: Si-H (grün), CH<sub>3</sub> (rot) und Si-OH (violett) [247].

Molekül	Elektronenenergieverlust in Elektronvolt [meV]	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]
Si-H	260 ± 20	2100 ± 160
CH <sub>3</sub>	367 ± 25	2950 ± 200
Si-OH	463 ± 20	3730 ± 160

**Tabelle 6.2:** HREELS Anregungen von den auf der Probe gefundenen Kontaminationen des Restgases, in Übereinstimmung mit [247].

Die Spektren der Cluster zeigen im Bereich unterhalb von 200 meV Ähnlichkeiten mit den Messungen an einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Die ersten drei Maxima weisen eine kleine Verschiebung hin zu niedrigeren Anregungen auf (siehe Tabelle 6.1), das Verhältnis der Intensität stimmt weitgehend überein.

Eine Verschiebung der Siliziumdioxid-Maxima, wie sie hier an den Clustern gegenüber SiO<sub>2</sub> auftritt, ist in in ähnlicher Form bei sehr dünnen SiO<sub>2</sub>-Schichten auf Si<sub>Bulk</sub> unter anderem von Yoshinobu et al. [248] und Ibach et al. [249] beobachtet worden. Es könnte sich daher lediglich um einen Effekt handeln, der der geringen Bedeckung der Cluster mit Sauerstoff zuzuschreiben ist.

Bemerkenswert ist darüber hinaus, dass die Spektren von Ibach zur Oxidation von Si[111] bei Raumtemperatur (Fig.8 in [249]) in ihrer Form denen des gereinigten Siliziumwafers gleichen (Abbildung 6.11(a) unten). Diesem Wafer hat in der Experimentierkammer über einen Zeitraum von zwölf Stunden Sauerstoff und andere Restgase absorbiert. Erst nachdem die Proben von Ibach auf 700 K geheizt wurden, zeigten die Spektren die in Abbildung 6.11(a)(oben) dargestellten ersten drei Maxima.

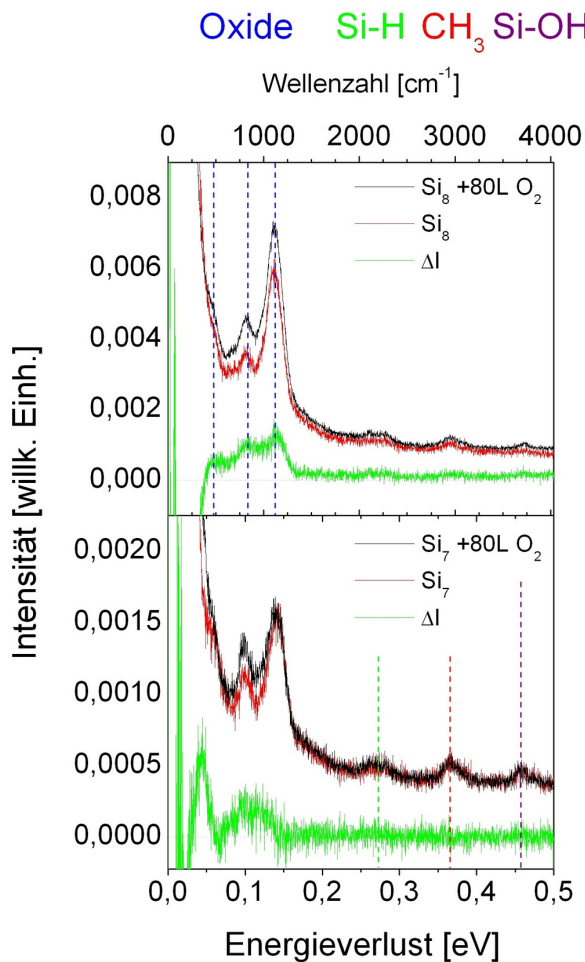
An einer Siliziumoberfläche adsorbiert ein Sauerstoffmolekül zunächst nicht im energetisch günstigsten Zustand. Gaskell und Johnson haben diesbezüglich ein Modell vorgestellt, welches das Frequenzspektrum des bei Raumtemperatur oxidierten Wafers aufgrund verkürzter Bindungslängen und -winkel der Si-O-Si-Bindung erklärt [250]. Die Bindungslänge im Si-Kristall ist ungefähr 25 % kürzer als die in Silica. Dies führt zu einer gestauchten SiO<sub>2</sub>-Phase, deren Relaxation Energie erfordert. Durch thermische Anregung kann das System in den Grundzustand relaxieren. Für Cluster bei Raumtemperatur scheint eine solche Barriere nicht zu existieren.

Anregungen oberhalb 200 meV sind auf Kontaminationen der Oberfläche durch Restgase im UHV zurückzuführen, wie sie beispielsweise von Xie et al. [247] beobachtet wurden. Dabei lassen sich die drei Maxima, wie in Tabelle 6.2 zusammengefasst, zuordnen.

Die Spektren von Si<sub>7</sub> und Si<sub>8</sub> sind in verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. Da alle Spektren normiert sind, folgt bei gleicher Bedeckung, dass ein größerer An-

teil der deponierten  $\text{Si}_8$ -Cluster oxidiert ist und somit zu einem stärkerem Signal im HREELS Spektrum beiträgt. Die Möglichkeit, dass der Clusterfleck sich nicht im Zentrum der Messung befand und die unterschiedlichen Intensitäten auf verschiedene lokale Bedeckungen zurückzuführen sind, ist nicht auszuschließen, jedoch unwahrscheinlich, da die hier vorgestellten Ergebnisse in mehreren Messungen mit ähnlichen Intensität reproduziert wurden.

Unabhängig von der absoluten Intensität, nimmt die Intensität der Oxide im HREELS-Spektrum der  $\text{Si}_8$ -Cluster zu, wenn Sauerstoff angeboten wird. Im Gegensatz dazu ist bei  $\text{Si}_7$  nur eine sehr geringe Änderung festzustellen (Abbildung 6.12). Damit bestätigen sich die Ergebnisse aus den XPS Messungen zur Reaktivität von magischen und nichtmagischen Silizium-Clustern. Magische  $\text{Si}_7$ -Cluster sind auch auf einem metallischen Substrat inert, hingegen reagieren  $\text{Si}_8$ -Cluster mit dem zusätzlich angebotenen Sauerstoff.



**Abbildung 6.12:** HREELS von  $\text{Si}_7$  und  $\text{Si}_8$  auf  $\text{Ag}[100]$ , Zunahme des Sauerstoffsignals nach der Exposition der Proben an 80 L  $\text{O}_2$  ( $\Delta I = I(\text{Si}_n + 80\text{L O}_2) - I(\text{Si}_n)$ ).

HREELS ist äußerst sensitiv auf Bindungen mit großem Dipolmoment. Da die Si-O-Bindung einen stark polaren Charakter hat, ist ihr Signal im Spektrum dominant. Es ist daher durchaus möglich, dass nur ein geringer Anteil der Siliziumatome tatsächlich mit Sauerstoff reagiert. Aussagen über das Verhältnis von oxidierten zu reinen Clustern lassen sich daher nur schwer treffen. Die Molekülschwingungen der Cluster sind prinzipiell durch Messungen außerhalb der Totalreflexion anzuregen. Aufgrund der zu geringen Signalintensität war dies jedoch nicht möglich. Es besteht die Aussicht, dass bei höheren Bedeckungen ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis erreicht werden kann.

Die durch die HREELS gewonnenen Ergebnisse lassen keine eindeutige Aussage über das Verhalten deponierter Silizium-Cluster zu. In Ihrer Tendenz bestätigen sie aber die Aussagen der XPS-Messungen, dass  $\text{Si}_7$  weniger reaktiv ist als  $\text{Si}_8$ . Damit ist indirekt auch die Existenz von  $\text{Si}_7$ -Clustern auf Ag[100] nachgewiesen.

## 7 Zusammenfassung

Untersuchungen zur Reaktivität von Clustern gegenüber Sauerstoff können Aufschluss über deren chemische Eigenschaften geben. Von besonderem Interesse sind dabei die Aufnahme und Aktivierung eines Sauerstoff-Moleküls, da aktivierter Sauerstoff einen wichtigen Zwischenschritt bei einer Vielzahl von katalytischen Prozessen darstellt. Die Analyse der Fähigkeit eines Clusters Sauerstoff zu dissoziieren, ermöglicht Einblicke in die Korrosionsprozesse an Clustern.

Dabei bietet die Anionen-Photoelektronenspektroskopie die Möglichkeit, Cluster zunächst als isolierte Teilchen zu untersuchen. Ebenso kann mit der PES<sup>-</sup> die ungestörte Wechselwirkung von Clustern mit einem Adsorbat betrachtet werden.

Wie bei allen Münzmetall-Clustern wird auch bei freien Kupfer-Clusteranionen die Reaktivität durch die Besetzung der delokalisierten *s/p*-Zustände nahe der Fermi-Kante bestimmt. Kupfer unterscheidet sich jedoch von Silber und Gold dahingehend, dass *d*-Zustände nahe der Fermi-Energie existieren und diese zur Bindung mit anderen Atomen oder Adsorbaten beitragen. Das führt dazu, dass die bei Silber- und Gold-Clusteranionen zu beobachtende starke Abhängigkeit der Reaktivität gegenüber O<sub>2</sub> von der Clustergröße nur noch sehr schwach ausgeprägt ist.

An kleinen Kupfer-Clusteranionen (Cu<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1–4)) dissoziiert Sauerstoff. Zwar stellt auch bei den größeren Clustern (n ≥ 5) die dissoziative Chemisorption den thermodynamischen Grundzustand dar, jedoch ist die Aktivierungsbarriere für diese Reaktion zu hoch, als dass sie bei Raumtemperatur überwunden werden könnte. Wird anstelle von O<sub>2</sub> atomarer Sauerstoff angeboten, entfällt diese Barriere. Cu<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> stellt eine Ausnahme innerhalb der Reihe dar. Unabhängig von der Art des angebotenen Sauerstoffs adsorbiert Sauerstoff stets aktiviert als Hyperoxid.

Der Einfluss eines Sauerstoffmoleküls auf die elektronische Struktur von Palladium-Clusteranionen ist bei sehr kleinen Clustern (n = 1–5) erheblich. Mit steigender Clustergröße delokalisieren die 4*d*-Orbitale des Palladiums zugunsten eines Leitungsbandes. Ein Ladungstransfer von Elektronen aus diesem Band zum Sauerstoff ist verhältnismäßig leicht. Bei entsprechend großen Palladium-Clustern ist die durch den Sauerstoff verursachte Besetzungsänderung der mit 10 · n Elektronen bevölkerten *d*-Bandes relativ klein. Die elektronische Struktur

von  $\text{Pd}_n$  in  $\text{Pd}_n\text{O}_2^-$  nähert sich mit großem  $n$  der der reinen Cluster, beziehungsweise für sehr große  $n$  der des Palladium-Festkörpers.

Die Eigenschaften eines Clusters können sich durch die Wechselwirkungen mit einem Substrat und mit benachbarten Clustern zum Teil deutlich ändern.

Durch die Deposition massenselektierter Cluster bietet sich die Möglichkeit, Schichten aus nanostrukturierten Materialien zu erzeugen, die auf herkömmliche Weise (nasschemisch oder durch Aufdampfen) nicht synthetisiert werden können. In dieser Arbeit wurden die Weiterentwicklungen des Experiments der letzten Jahre beschrieben. Vor allem durch den Einsatz der neu aufgebauten Magnetron-sputterquellen konnten die Intensität und Stabilität des Clusterstroms deutlich erhöht werden. Zusätzlich zu den bereits installierten Messapparaturen wurden im Rahmen der Diplomarbeit von R. Dietsche in Zusammenarbeit mit N. Berttram und T. Fischer die in der Oberflächenphysik etablierten Messmethoden AES und LEED aufgebaut. Diese und HREELS wurden innerhalb der Arbeitsgruppe von Professor Ganteför erstmals für die Untersuchung von deponierten Clustern eingesetzt [173].

Mit der so gesteigerten Zuverlässigkeit bei der Clusterdeposition war es möglich, magische und nichtmagische Silizium-Cluster mit sieben, acht und neun Atomen auf unterschiedlichen Substraten zu deponieren. Die durch die verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate konnten mit denen des Siliziumfestkörpers, deponierter Siliziumatome sowie deponierter  $\text{Si}_4$ -Cluster verglichen werden.

Im XPS zeigten magische  $\text{Si}_7$ -Cluster sowohl auf HOPG als auch auf amorphem Kohlenstoff das gleiche Verhalten. Der Corelevelshift des Silizium  $2p$ -Orbitals beim  $\text{Si}_7$ -Cluster beträgt etwa 0,3 eV gegenüber dem Silizium-Festkörper. Ein ähnliches Verhalten zeigen die ebenfalls magischen  $\text{Si}_4$ -Cluster, bei denen der Corelevelshift mit 0,5 eV etwas größer ausfällt. Im Gegensatz dazu zeigen deponierte Siliziumatome auf HOPG keine Änderung im Vergleich mit dem Festkörper. Werden Siliziumatome auf amorphem Kohlenstoff deponiert, so nimmt die Bindungsenergie eines Elektrons des Silizium  $2p$ -Orbitals um 1 eV zu. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist, dass die magischen Silizium-Cluster ( $\text{Si}_4$  und  $\text{Si}_7$ ) auf beiden Substraten ihre Identität behalten, während die Atome auf dem HOPG zu größeren Inseln mit Festkörpereigenschaften zusammenwachsen, Atome auf amorphem Kohlenstoff jedoch mit den offenen Bindungen des Substrats reagieren.

Diese Annahmen bezüglich der Cluster werden durch theoretische Rechnungen von W. Quester und D. Fischer aus der Gruppe von Prof. Dr. P. Nielaba unterstützt, die für alle betrachteten Geometrien zweier sich nähernder Cluster ein stets repulsives Potenzial vorhersagen mit einer Einschränkung im Fall von  $\text{Si}_4$ . Jedoch ist hierbei eine Koagulation der Cluster durch eine entsprechend hohe Potenzialbarriere behindert.

---

Gegenüber Sauerstoff sind  $\text{Si}_7$ -Cluster unreaktiv, sowohl auf HOPG als auch auf Silber. Auf beiden Substraten ist keine Zunahme der Intensitäten oxidierten Siliziums zu erkennen. Erst nachdem eine Probe für einige Tage an Luft aufbewahrt wurde, folgt ein deutlicher Anstieg des Signals von  $\text{SiO}_2$ . Es bleibt jedoch auch hier ein Teil der Cluster intakt.

$\text{Si}_7$  ist daher neben  $\text{Si}_4$  ein weiterer Kandidat, der als Baustein für ein Clustermaterial geeignet zu sein scheint.

Nichtmagische Cluster ( $\text{Si}_8$  und  $\text{Si}_9$ ) reagieren schon mit den Molekülen des Restgases so heftig, dass ein eventueller Corelevelshift durch Oxide verschiedener Oxidationsstufen überlagert wird. So bleibt unklar, ob die Cluster isoliert bleiben oder zu kleineren Inseln verschmelzen. Wird einer  $\text{Si}_8$ -Probe Sauerstoff angeboten, ist eine deutliche Zunahme der Silizium-Oxide auf der Probe auszumachen, sowohl auf HOPG als auch auf Silber.



## 8 Ausblick

In naher Zukunft ist es sicherlich sinnvoll, die Arbeiten zur Adsorption von Sauerstoff an Metall- und Halbleiter-Clustern fortzuführen und auf andere Elemente, wie zum Beispiel das katalytisch aktive Nickel oder Platin, auszudehnen. Dies gilt sowohl für die Adsorption einzelner Atome und Moleküle, als auch für die Untersuchung der höher oxidierten Spezies bis hin zur Sättigung.

Darüber hinaus sollte die Adsorption der durch die Katalyse zu oxidierenden Gasmoleküle an Kupfer- und Palladium-Clustern untersucht werden. Kohlenmonoxid stellt dabei das wohl wichtigste Gas dar. Die konsequente Fortführung dieser Experimente könnte in der Untersuchung der Coadsorption von CO und O<sub>2</sub> münden, um so die wechselseitige Beeinflussung beider Adsorbate im Hinblick auf mögliche katalytische Prozesse zu untersuchen.

Die Beobachtung der Umwandlungsprozesse bei der Oxidation von CO an Clustern mit Hilfe der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie verspricht Informationen über die zugrundeliegenden elektronischen Vorgänge.

Innerhalb der untersuchten Kupfer-Clusteranionen nimmt Cu<sub>7</sub><sup>-</sup> eine Sonderstellung ein, da Sauerstoff an diesem Cluster nur molekular chemisorbiert. Ausgehend von den begonnenen Messungen ist es daher naheliegend, Cu<sub>7</sub>-Cluster auf Oberflächen zu deponieren, um die Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Kohlenmonoxid unter dem Einfluss eines geeigneten Substrats zu untersuchen.

Deponierte Silizium-Cluster haben sich als ein äußerst interessantes Forschungsobjekt erwiesen. Die mit den Arbeiten zu Si<sub>4</sub> und Si<sub>7</sub> gezeigte Stabilität magischer Cluster, im Gegensatz zur hohen Reaktivität der nichtmagischen Cluster Si<sub>8</sub> und Si<sub>9</sub> regen an, diese Untersuchungen auch auf weitere Cluster auszudehnen. Im Besonderen bietet sich dabei Si<sub>6</sub> als nichtmagischer Nachbar von Si<sub>7</sub> und Si<sub>10</sub> als nächst größerer Cluster mit großem HOMO-LUMO-Gap an. Andere magische Kandidaten sind Si<sub>33</sub> und Si<sub>45</sub>. Jedoch stellen Cluster dieser Größe erhöhte Anforderungen an die Massenseparation, die nur mit einem massiven apparativen Umbau zu erfüllen sind.

Des Weiteren empfiehlt es sich, die Untersuchungen von deponierten Clustern auf zusätzlichen Oberflächen durchzuführen. So sind zum Beispiel aufgrund der technischen Bedeutung Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), aber auch Titan- (TiO<sub>2</sub>) oder Magnesiumoxid (MgO) zu nennen.

Über ein UHV-Transfersystem besteht die Möglichkeit, Proben mit einem Rastertunnelmikroskop (STM<sup>1</sup>) zu untersuchen. Erste Analysen bestätigen die aus der XPS gewonnenen Schlussfolgerung, dass Si<sub>7</sub>-Cluster auf HOPG isoliert bleiben. Daneben deutet sich an, dass sich die Cluster bei mittleren Bedeckungen in einer periodischen Struktur anordnen. Der Gitterabstand liegt dabei im Bereich des von Quester berechneten minimalen Abstands zweier Cluster [127]. Diese Experimente gilt es fortzuführen.

Weiterhin bietet sich mit Hilfe des STM's die Möglichkeit, in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und von der Probentemperatur den eventuellen Übergang von passiver zu aktiver Oxidation und damit das Sauerstoffätzen von Silizium-Clustern zu untersuchen.

Während mit STM die geometrische Struktur deponierter Cluster bestimmt werden kann, erlaubt es die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) die elektronische Struktur eines Clusterfestkörpers zu vermessen. Um jedoch verlässliche Daten zu erhalten, sind einige apparative Erweiterungen notwendig. So ist es erforderlich, die bestehende UHV-Kammer durch eine  $\mu$ -Metallkammer zu ersetzen. Zwar ist dies kostspielig, jedoch kann auf diese Weise der Einfluss störender elektromagnetischer Felder auf die, im Vergleich zur XPS langsamen Photoelektronen, um mindestens eine Größenordnung verringert werden.

Die thermische Verbreiterung der Strukturen eines UPS-Spektrums kann durch eine entsprechende Kühlung der Probe mit flüssigem Helium vermindert werden. Darüber hinaus bietet ein solcher Kryostat die Möglichkeit, Cluster in einer Edelgasmatrix zu landen. Dies erhöht zum einen den Haftungskoeffizienten und zum anderen können auf diese Weise Cluster in der Matrix als isolierte Teilchen spektroskopiert werden.

Als weitere Ergänzung zur bestehenden Apparatur ist in Zusammenarbeit mit J. Grebing (AG Scheer) ein Aufbau zur Messung der elektronischen Transporteigenschaften installiert worden. Damit sollen die Leitwerte einzelner Cluster bestimmt werden.

Die mit der Magnetronsputterquelle erzielten Clusterintensitäten sind für geringe Bedeckungen ausreichend. Um Bedeckungen der Oberfläche mit mehreren 10 Monolagen Clustermaterial zu erreichen muss die Leistung weiter erhöht werden. Dazu bietet sich der Einbau einer Oktupol-Clusterstrahlführung anstelle der „Linse 0“ an (Abbildung 4.8). Ziel ist es, eine höhere Clusterausbeute bei gleichzeitig schmalerer Verteilung der kinetischen Energie zu erreichen.

Mit einem so weiterentwickelten Aufbau wäre es möglich, nanostrukturierte Oberflächen und Materialien umfassend zu charakterisieren und ihrer Stabilität sowie ihr Verhalten gegenüber Sauerstoff und anderen Adsorbaten zu untersuchen.

---

<sup>1</sup> STM: Scanning Tunnelling Microscope

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur und Bindungsenergien von $\text{Mo}_4\text{S}_m$ ( $m = 2-6$ ) . . . . .	6
2.2	Struktur von $\text{W}_{15}\text{S}_{42}$ . . . . .	7
2.3	Automobilkatalysator . . . . .	8
2.4	Die Aktivität von Gold-Nanopartikeln auf $\text{TiO}_2[110](1 \times 1)$ bei der CO-Oxidation . . . . .	9
2.5	CO-Oxidation an $\text{Au}_n$ -Clustern ( $n = 1-20$ ) auf einer defektreichen $\text{MgO}[100]$ -Oberfläche . . . . .	10
2.6	Struktur und Photoelektronenspektrum von $\text{Au}_4\text{O}_2^-$ . . . . .	13
2.7	Strukturen von $\text{Cu}_n^-$ -Clustern ( $n = 2-12$ ) . . . . .	15
2.8	Geometrien von $\text{Si}_4$ und $\text{Si}_7$ . . . . .	17
2.9	Potenzialverlauf zweier sich nähernder $\text{Si}_4$ -Cluster . . . . .	18
2.10	Potenzialverlauf zweier sich nähernder $\text{Si}_7$ -Cluster . . . . .	19
2.11	Phasendiagramm im Übergangsbereich zwischen der aktiven und passiven Oxidation von $\text{Si}[111](7 \times 7)$ . . . . .	20
3.1	Photoelektronenspektroskopie im Einteilchenbild . . . . .	25
3.2	PES im quantenmechanischen Zustandsbild . . . . .	27
3.3	Aufbau der Apparatur zur PES an freien Clustern . . . . .	29
3.4	PACIS-Quelle . . . . .	30
3.5	Prinzip der magnetischen Flasche . . . . .	32
4.1	Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern . . . . .	33
4.2	Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur zur Clusterdeposition . . . . .	35
4.3	Massenauflösung der Clusterdeposition . . . . .	36
4.4	Landeoptik zur Clusterdeposition . . . . .	37
4.5	Energieverbreiterung von $\text{Si}_7^-$ -Clusteranionen . . . . .	38
4.6	Aufbau der Magnetronsputterquelle . . . . .	39
4.7	Quellenkammer . . . . .	40
4.8	Extraktion der Cluster ins Vakuum . . . . .	41
4.9	Prinzip der Magnetronsputterquelle . . . . .	42
4.10	Sputterkoeffizienten von Silizium . . . . .	43
4.11	Potenzialverlauf einer Glimmentladung . . . . .	44

---

4.12	Kollisionkaskade beim Sputterprozess . . . . .	46
4.13	Schematische Darstellung der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	49
4.14	Schematische Darstellung des Elektronenanalysators zur XPS . . . . .	51
4.15	Typisches Photoelektronenspektrum des Kohlenstoff 1s Niveaus . . . . .	53
4.16	Schematische Darstellung eines Augerprozesses . . . . .	54
4.17	Schematische Darstellung eines AES-Systems . . . . .	55
4.18	Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) . . . . .	56
4.19	Anregungsmechanismen bei EELS . . . . .	57
4.20	HREELS: Dipolstreuung . . . . .	58
5.1	Massenspektren von $\text{Cu}_n^-$ - und $\text{Cu}_n\text{O}_2^-$ -Clustern . . . . .	62
5.2	Photoelektronenspektren von $\text{Cu}_n\text{O}_2^-$ ( $n = 1-10$ ) . . . . .	64
5.3	Photoelektronenspektren von $\text{Cu}_n^- + \text{O}_2$ und $\text{Cu}_n^- + 2\text{O}$ ( $n = 6-10$ ) . . . . .	65
5.4	Änderung der EA durch die Adsorption von $\text{O}_2$ an $\text{M}_n^-$ ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; n = 1-10$ ) . . . . .	66
5.5	Energiebarriere bei der Dissoziation von $\text{O}_2$ an $\text{Cu}_6\text{O}^-$ . . . . .	68
5.6	Massenspektren von $\text{Pd}_n^-$ und $\text{Pd}_n^-$ -Oxid-Clusteranionen ( $n = 1-10$ ) . . . . .	72
5.7	Photoelektronenspektren von $\text{Pd}_n^-$ ( $n = 1-14$ ) . . . . .	74
5.8	Photoelektronenspektren von $\text{Pd}_n\text{O}_2^-$ ( $n = 1-14$ ) . . . . .	75
5.9	Änderung der VDE nach der Adsorption von $\text{O}_2$ an $\text{Pd}_n^-$ ( $n=1-14$ ) . . . . .	76
6.1	XPS von $\text{Si}_1, \text{Si}_4$ und $\text{Si}_7$ auf amorphem Kohlenstoff und HOPG . . . . .	81
6.2	XPS von $\text{Si}_7$ auf HOPG bei steigender Bedeckung. . . . .	83
6.3	XPS von $\text{Si}_7$ auf HOPG als Funktion der Temperatur. Bedeckung 0,7 ML . . . . .	83
6.4	XPS von $\text{Si}_7 + \text{O}_2$ auf HOPG bei steigender Sauerstoffexposition . . . . .	86
6.5	XPS von $\text{Si}_n$ ( $n = 7, 8, 9$ ) auf HOPG. . . . .	88
6.6	XPS von $\text{Si}_8$ auf HOPG bei steigender Bedeckung. . . . .	88
6.7	XPS von $\text{Si}_8 + \text{O}_2$ auf HOPG bei steigender Sauerstoffexposition . . . . .	89
6.8	Anteil der oxidierten Si-Atome von auf HOPG deponierten $\text{Si}_7$ - und $\text{Si}_8$ -Clustern bei steigender Sauerstoffexposition . . . . .	90
6.9	AES von $\text{Si}_7$ und $\text{Si}_8$ auf $\text{Ag}[100]$ , Effekt der Bedeckung. . . . .	92
6.10	AES von $\text{Si}_7$ und $\text{Si}_8 + \text{O}_2$ auf $\text{Ag}[100]$ . . . . .	92
6.11	HREELS von $\text{Si}_7$ und $\text{Si}_8$ auf $\text{Ag}[100]$ . . . . .	95
6.12	HREELS von $\text{Si}_7$ und $\text{Si}_8$ auf $\text{Ag}[100]$ , Zunahme von Siliziumoxid . . . . .	97

# Tabellenverzeichnis

2.1	Koordinationszahlen, mittlere Atomabstände und Bandlücke von $\text{Si}_4$ , $\text{Si}_7$ und $\text{Si}_{\text{Bulk}}$ . . . . .	17
4.1	Empfindlichkeitsfaktoren der in dieser Arbeit mit XPS untersuchten Elemente . . . . .	50
5.1	Isotopenverteilung von Palladium . . . . .	73
6.1	HREELS-Anregungen von Siliziumdioxid . . . . .	94
6.2	HREELS-Anregungen der Kontaminationen auf Silizium . . . . .	96



# Publikationen

Liste der bereits veröffentlichten Teilergebnisse dieser Arbeit und weitere Resultate:

## Artikel

- *Characterization of Ag nanoparticles on Si wafer prepared using Tollens reagent and acid-etching*  
D. C. Lim, I. López-Salido, F. von Gynz-Rekowski and Y. D. Kim  
eingereicht bei *Surface Science* (2005)
- *Interaction of Cu cluster anions ( $Cu_n^-$ ,  $n = 8-11$ ) with oxygen*  
F. von Gynz-Rekowski, N. Bertram, G. Ganteför, and Y. D. Kim  
*Eur. Phys. J. D* **36**, 187 (2005)
- *Relaxation dynamics of magic cluster*  
Y. D. Kim, M. Niemietz, P. Gerhardt, F. von Gynz-Rekowski und  
G. Ganteför  
*Phys. Rev. B* **70**, 035421 (2004)
- *Molecular chemisorption of oxygen on  $Cu_6$  cluster anions*  
F. von Gynz-Rekowski, N. Bertram, G. Ganteför und Y. D. Kim  
*J. Phys. Chem. B* **108**, 18916 (2004)

## Vorträge

- *Deposition magischer Silizium Cluster*  
F. von Gynz-Rekowski, D. C. Lim, T. Fischer, N. Bertram, R. Dietsche,  
I. López, Y. D. Kim und G. Ganteför  
DPG Frühjahrstagung, Molekülphysik, Berlin, 3. bis 9. März 2005
- *Oxidationsverhalten von metallischen Nanopartikeln aus Kupfer und Palladium*  
F. von Gynz-Rekowski, Y. D. Kim und G. Ganteför  
DPG Frühjahrstagung, Molekülphysik, München, 22. bis 26. März 2004

- *Metall-Halbleiter-Übergang in Wolframoxid-Nanoclustern als Funktion des Sauerstoffanteils.*  
G. Ganteför, D. Stolčić, Y. Kawazoe, Q. Sun, B.K. Rao und P. Jena  
DPG Frühjahrstagung, Molekülphysik, Hannover, 24. bis 28. März 2003
- *Ein neues Clustermaterial aus magischen  $Si_4$ -Clustern?*  
F. von Gynz-Rekowski, M. Grass, M. Mathes, D. Fischer, G. Ganteför und P. Nielaba  
DPG Frühjahrstagung, Oberflächenphysik, Dresden, 24. bis 28. März 2003

### Poster (eine Auswahl)

- *Deposition of Magic Silicon Cluster*  
R. Dietsche, F. von Gynz-Rekowski, D. C. Lim, N. Bertram, T. Fischer, Y.D. Kim und G. Ganteför  
 $S^{13}C$ , Symposium on Size Selected Clusters, Brand, Österreich, 28. Februar bis 3. März 2005
- *Deposition of Magic Silicon Cluster*  
F. v.Gynz-Rekowski, D. C. Lim, N. Bertram, T. Fischer, R. Dietsche, I. López, Y.D. Kim und G. Ganteför  
ISSPIC 12, 12<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Nanjing, China, 6. bis 10. September 2004
- *Relaxation dynamics of magic clusters*  
Y. D. Kim, M. Niemietz, P. Gerhardt, F. von Gynz-Rekowski und G. Ganteför  
ISSPIC 12, Nanjing, China, 6. bis 10. September 2004
- *Chemisorption of oxygen on mass-selected coinage metal clusters*  
Y. D. Kim, F. von Gynz-Rekowski und G. Ganteför  
ISSPIC 12, Nanjing, China, 6. bis 10. September 2004
- *Sauerstoff-Chemisorption an Wolframclustern*  
D. Stolčić, F. von Gynz-Rekowski und G. Ganteför  
312. Wilhelm und Else Heraeus Seminar über Freie und deponierte Cluster, Brand, Österreich, 5. bis 10. Oktober 2003
- *$Si_4$ -Cluster on Carbon*  
M. Grass, M. Mathes, B. Klipp, F. von Gynz-Rekowski und G. Ganteför  
3<sup>rd</sup> SFB 513 Workshop & Krupp-Symposium, Konstanz, 6. bis 9. Juli 2003
- *A new form of bulk silicon consisting of „magic“ clusters?*  
M. Grass, D. Fischer, M. Mathes, F. von Gynz-Rekowski, G. Ganteför und P. Nielaba  
ISSPIC 11, Strasbourg, Frankreich, 9. bis 13. September 2002

# Literaturverzeichnis

- [1] R. Metzke. Nanoscience and Technology - An Upcoming Job Market? *Science's Next Wave*,  
<http://nextwave.sciencemag.org/cgi/content/full/2000/03/09/8> (01.05.2005). **1**
- [2] C.-Y. Cha, G. Ganteför und W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, **99**, 6308 (1993). **1, 14, 67**
- [3] R. Busani, M. Folkers und O. Cheshnovsky. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 3836 (1998). **1**
- [4] R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor und A. Kaldor. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1494 (1985). **1, 11**
- [5] W. Eberhardt. *Surf. Sci.*, **500**, 242 (2002). **1**
- [6] Y. D. Kim. *Int. J. Mass Spectrom.*, **238**, 17 (2004). **2, 14, 65, 69**
- [7] Intel Corporation. 65-Nanometer Process Technology Extends Benefits of Moore's Law.  
<http://www.intel.com/technology/silicon/si08042.htm> (02.02.2005). **2**
- [8] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley. *Nature*, **318**, 162 (1985). **5**
- [9] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman. *Nature*, **347**, 354 (1990). **5**
- [10] M. Haluska, H. Kuzmany, M. Vybornov, P. Rogl und P. Fejdi. *Appl. Phys. A*, **56**, 161 (1993). **5**
- [11] Stream Chemicals Inc. *Catalog No. 20*. Newburyport (2004). **5**
- [12] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich und K. Holczer. *Nature*, **351**, 632 (1991). **5**
- [13] F. Sunqi, Z. Xing, W. En, F. Jishi, M. Jinchang, G. Zhennan, Q. Jiuxin, Z. Xihuang, J. Zhaoxia und Y. Bo. *Solid State Com.*, **80**, 639 (1991). **5**
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und P.C. Eklund (Edt.). *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego, 3. Auflage (1996). **5, 18**
- [15] G. Donohue. *The Structure of Elements*. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1974). **5**
- [16] G. Ganteför. Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich: Physik der Nanostrukturen (1998). C2.1-C2.22. **5, 24**
- [17] H. Kietzmann, R. Rochow, G. Ganteför, W. Eberhardt, K. Vietze und P. W. Seifert, G. und Fowler. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5378 (1998). **5**
- [18] W. A. deHeer, W. D. Knight, M. Y. Chou und M. L. Cohen. *Solid State Phys.*, **40**, 93 (1987). **6**

- [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). 6
- [20] E. Recknagel. *Clusterphysik*. Dekanat der Fakultät für Physik, Universität Konstanz, 3. Auflage (1998). 6, 31, 47, 73
- [21] S. Burkart, N. Blessing, B. Klipp, J. Müller, G. Ganteför und G. Seifert. *Chem. Phys. Lett.*, **301**, 546 (1999). 6
- [22] F. Liu, T. Mostoller, M. Kaplan, S. N. Khanna und P. Jena. *Chem. Phys. Lett.*, **248**, 213 (1996). 6
- [23] H. J. Quan und X. G. Gong. *CHINESE PHYSICS*, **9**, 656 (2000). 6
- [24] N. Bertram, Y.D. Kim, G. Ganteför, Q. Sun, P. Jena, J. Tamuliene und G. Seifert. *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 341 (2004). 6, 7
- [25] *Science*, **255**, 1411 (1992). 6
- [26] M. M. Rohmer, M. Bénard und J.-M. Poblet. *Chem. Rev.*, **100**, 495 (2000). 6
- [27] *Phys. Rev. B*, **68**, 241401 (2003). 6
- [28] Leskiw B. D. und A. W. Castleman jr. *C. R. Physique*, **3**, 251 (2002). 6
- [29] E. Furimsky. *Appl. Catal. A*, **240**, 1 (2003). 7
- [30] P. Liu, J. A. Rodriguez und J. T. Muckerman. *J. Chem. Phys.*, **121**, 10321 (2004). 7
- [31] M. Hershfinkel, L. A. Gheber, V. Volterra, J. L. Hutchison, L. Margulis und R. Tenne. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1914 (1994). 7
- [32] Y. Feldman, G.L. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J. L. Hutchison und R. Tenne. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5362 (1996). 7
- [33] N. Bertram, J. Cordes, Y.-D. Kim, G. Ganteför, S. Gemming und S. Seifert. *to be published*. 7
- [34] A. T. Bell. *Science*, **299**, 1688 (2003). 8, 9
- [35] G. González-Moraga. *Cluster Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1993). 8
- [36] X. Valden, M. Lai und D. W. Goodman. *Science*, **281**, 1647 (1998). 9
- [37] B. Hammer und J. K. Nørskov. *Nature*, **376**, 238 (1995). 9
- [38] M. Haruta. *Catalysis Today*, **36**, 153 (1997). 9
- [39] J.-D. Grunwaldt und A. Baiker. *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 1002 (1999). 9
- [40] U. Heiz. How different are mechanisms of chemical reactions on atoms and clusters compared to their bulk analogues?  
<http://www.uni-ulm.de/aok/uhg/PowerPoint/Nanocatalysis.ppt> (08.05.2005). 10
- [41] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett und U. Landman. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9573 (1999). 9, 10, 12, 79
- [42] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet und W.-D. Schneider. *Eur. Phys. J. D*, **9**, 35 (1999). 9
- [43] W. T. Wallace und R. L. Whetten. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7499 (2002). 10, 12, 61, 65, 67, 70, 71

- [44] B. E. Salisbury, W. T. Wallace und R. L. Whetten. *Chem. Phys.*, **262**, 131 (2000). [10](#), [12](#), [67](#)
- [45] R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov und H.-J. Freund. *Gold Bulletin*, **37**, 72 (2004). [10](#), [12](#)
- [46] K. Christmann. Topics in physical chemistry, Vol. 1: *Introduction to surface physical chemistry*. Steinkopff, Darmstadt (1991). [10](#)
- [47] M. B. Knickelbein. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **50**, 79 (1999). [11](#)
- [48] J. Conceicao, R. T. Laaksonen, L.-S. Wang, T. Guo, P. Nordlander und R. E. Smalley. *Phys. Rev. B*, **51**, 4668 (1995). [11](#)
- [49] A. Bérces, P. A. Hackett, L. Lian, S. A. Mitchell und D. M. Rayner. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5476 (1998). [11](#)
- [50] H. Kietzmann, J. Morenzin, P. S. Bechthold, G. Ganteför und W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2275 (1988). [11](#)
- [51] M. D. Morse, M. E. Geusic, J. R. Heath und R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **83**, 2293 (1985). [11](#)
- [52] R. L. Whetten, D. M. Zakin, M. R. Cox, D. J. Trevor und A. Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **85**, 1697 (1986). [11](#)
- [53] J. L. Elkind, F. D. Weiss, J. M. Alford, R. T. Laaksonen und R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **88**, 5215 (1988). [11](#)
- [54] S. A. Mitchell, D. M. Rayner, T. Bartlett und P. A. Hackett. *J. Chem. Phys.*, **104**, 4012 (1996). [11](#)
- [55] L. Holmgren, M. Andersson und A. Rosén. *J. Chem. Phys.*, **109**, 3232 (1998). [11](#)
- [56] Q. Sun, B. K. Rao, P. Jena, D. Stolčić, G. Ganteför und Y. Kawazoe. *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 29 (2004). [11](#)
- [57] Y. D. Kim, D. Stolčić, M. Fischer und G. Ganteför. *J. Chem. Phys.*, **119**, 10307 (2003). [11](#), [71](#)
- [58] Y. D. Kim, D. Stolčić, M. Fischer und G. Ganteför. *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 359 (2003). [11](#), [71](#)
- [59] S. Burkart, N. Blessing und G. Ganteför. *Phys. Rev. B*, **60**, 15639 (1999). [11](#)
- [60] V. E. Henrich und P. A. Cox. *The surface science of metal oxides*. Univ. Press, Cambridge (1996). [11](#)
- [61] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, J. Wang, C. Fan, K. Jacobi, H. Over und G. Ertl. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3752 (2001). [11](#)
- [62] H. Over und A. P. Seitsonen. *Science*, **297**, 2003 (2002). [11](#), [71](#)
- [63] D.M. Cox, R. Brickman, K. Creegan und A. Kaldor. *Z. Phys. D*, **19**, 353 (1991). [12](#)
- [64] Y. D. Kim, M. Fischer und G. Ganteför. *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 170 (2003). [12](#), [13](#), [66](#), [69](#)
- [65] D. Stolčić, M. Fischer, G. Ganteför, Y. D. Kim, Q. Sun und P. Jena. *J. Am. Chem. Soc. (Communication)*, **125**, 2848 (2003). [12](#), [13](#), [61](#), [65](#), [66](#), [69](#), [70](#), [71](#)
- [66] T. H. Lee und K. M. Ervin. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10023 (1994). [12](#), [13](#), [15](#), [61](#), [67](#), [70](#)

- [67] K. J. Taylor, C.L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky und R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **96**, 3319 (1992). [12](#), [14](#), [66](#), [71](#)
- [68] Y. D. Kim, G. Ganteför, Q. Sun und P. Jena. *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 69 (2004). [13](#), [67](#), [71](#)
- [69] Q. Sun, P. Jena, Y.D. Kim, M. Fischer und G. Ganteför. *J. Chem. Phys.*, **120**, 6510 (2004). [12](#), [28](#), [61](#)
- [70] P. Schwerdtfeger. *Heteroatom Chemistry*, **13**, 578 (2002). [12](#)
- [71] P. Pyykkö. *Angew. Chem.*, **114**, 3723 (2002). [12](#)
- [72] C. T. Campbell, K. A. Daube und J. M. White. *Surf. Sci.*, **182**, 458 (1987). [13](#), [14](#), [15](#), [65](#), [71](#)
- [73] L. Wang, H. Wu, S.-R. Desai und L. Lou. *Phys. Rev. B*, **53**, 8028 (1996). [13](#), [14](#), [15](#), [65](#), [66](#)
- [74] Y. D. Kim und G. Ganteför. *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 80 (2004). [13](#), [61](#)
- [75] A. L. de Oliveira, A. Wolf und F. Schüth. *Catal. Lett.*, **73**, 157 (2001). [14](#)
- [76] D. G. Leopold, J. Ho und W. C. Lineberger. *J. Chem. Phys.*, **86**, 1715 (1987). [14](#)
- [77] C. Massobrio, A. Pasquarello und R. Car. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2104 (1995). [14](#)
- [78] G. Ganteför und W. Eberhardt. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4975 (1996). [14](#), [16](#), [73](#)
- [79] C. Massobrio, A. Pasquarello und A. D. Corso. *J. Chem. Phys.*, **109**, 6626 (1998). [14](#)
- [80] K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici und A. M. Köster. *J. Chem. Phys.*, **116**, 4497 (2002). [14](#)
- [81] Jaque. P. und A. Toro-Labbé. *J. Chem. Phys.*, **117**, 3208 (2002). [14](#)
- [82] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón und L. C. Balbás. *Phys. Rev. B*, **70**, 165403 (2004). [14](#)
- [83] M. Kabir, A. Mookerjee und A. K. Bhattacharya. *Phys. Rev. A*, **69**, 43203 (2004). [14](#)
- [84] G. H. Guvelioglu, P. Ma, X. He, R. C. Forrey und H. Cheng. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 26103 (2005). [14](#), [15](#)
- [85] S. Li, M. M. G. Alemany und J. R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, **71**, 165433 (2005). [14](#)
- [86] T. Sueyoshi, T. Sasaki und Y. Iwasawa. *Surf. Sci.*, **365**, 310 (1996). [15](#), [65](#), [71](#)
- [87] H. Wu, S-R. Desai und L.-S. Wang. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4363 (1995). [15](#), [65](#)
- [88] L.-S. Wang, H. Wu, S-R. Desai und L. Lou. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2103 (1997). [15](#), [65](#)
- [89] J. R. Gord, R. J. Bemish und B. S. Freiser. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **102**, 115 (1990). [15](#)
- [90] I. I. Moiseev und M. N. Vargaftik. *New. J. Chem.*, **1217**, 11 (1998). [15](#)
- [91] Y. Fukai und H. Sugimoto. *Adv. Phys.*, **34**, 263 (1985). [15](#)
- [92] K. Christmann. *Surf. Sci. Rep.*, **9**, 1 (1988). [15](#)
- [93] Wissenschaft Online GmbH. Palladium.  
<http://www.wissenschaft-online.de/artikel/615316> (25.05.2005). [15](#)

- [94] R. Yamauchi, I. Gunji, a: Endou, X. Yin, M. Kubo, A. Chatterjee und A. Miyamoto. *Appl. Surf. Sci.*, **130**, 572 (1998). 16
- [95] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet und W.-D. Schneider. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3214 (1999). 16
- [96] M. J. J. Jak, C. Konstapel, A. van Kreuningen, J. Verhoeven und J. W. M. Frenken. *Surf. Sci.*, **457**, 295 (2000). 16
- [97] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.-D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni und N. Rösch. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3453 (2000). 16
- [98] S. Abbet, U. Heiz, H. Häkkinen und U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5950 (2001). 16
- [99] M. J. J. Jak, C. Konstapel, A. van Kreuningen, J. Verhoeven und J. W. M. Frenken. *Surf. Sci.*, **474**, 28 (2001). 16
- [100] M. Moseler, H. Häkkinen und U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 176103 (2002). 16
- [101] W. Vervisch, C. Mottet und J. Goniakowski. *Eur. Phys. J. D*, **24**, 311 (2003). 16
- [102] A. Roudgar und A. Groß. *J. Electroanal. Chem.*, **548**, 121 (2003). 16
- [103] A. Roudgar und A. Groß. *Surf. Sci.*, **559**, L180 (2004). 16
- [104] M. Moseler, H. Häkkinen, R. N. Barnett und U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2545 (2001). 16
- [105] K. M. Ervin, J. Ho und W. C. Lineberger. *J. Chem. Phys.*, **89**, 4514 (1988). 16, 73
- [106] J. Ho, K. M. Ervin, M. L. Polak, M. K. Gilles und W. C. Lineberger. *J. Chem. Phys.*, **95**, 4845 (1991). 16, 73
- [107] G. Ganteför, G. Schulze, Icking-Konert, H. Handschuh und W. Eberhardt. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **159**, 81 (1996). 16
- [108] D. M. Cox, D. J. Reichman, D. J. Trevor und A. Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **88**, 111 (1988). 16
- [109] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1993). 16
- [110] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft, Y. Liu und R. E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **138**, 119 (1987). 16, 17
- [111] C. Xu, T. R. Taylor, G. R. Burton und D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **108**, 1395 (1998). 16
- [112] K. Raghavachari und C. M. Rohlfing. *J. Chem. Phys.*, **94**, 3670 (1991). 16
- [113] K. Raghavachari und C. M. Rohlfing. *J. Chem. Phys.*, **89**, 2219 (1988). 16
- [114] C. M. Rohlfing und K. Raghavachari. *Chem. Phys. Lett.*, **167**, 559 (1990). 16
- [115] C. Xu, T. R. Taylor, G. R. Burton und D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **93**, 6108 (1990). 16
- [116] S. Wei, R. N. Barnett und U. Landman. *Phys. Rev. B*, **55**, 7935 (1997). 16
- [117] E. C. Honea, A. Ogura, D. R. Peale, C. Felix, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold und W. L. Brown. *J. Chem. Phys.*, **110**, 12161 (1999). 16, 17

- [118] Z.-Y. Lu und K.-M. Wang, C.-Z. and Ho. *Phys. Rev. B*, **61**, 2329 (2000). 16
- [119] C. C. Arnold und D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **99**, 3353 (1993). 17
- [120] M. Maus, G. Ganteför und W. Eberhardt. *Appl. Phys. A*, **70**, 535 (2000). 17, 82
- [121] J. Müller, B. Liu, A. A. Shvartsburg, S. Ogut, J. R. Chelikowsky, K. W. M. Siu, K.-M. Ho und G. Ganteför. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1666 (2000). 17
- [122] M. A. Hoffmann, G. Wrigge, B. von Issendorff, J. Müller, G. Ganteför und H. Haberland. *Eur. Phys. J. D*, **16**, 9 (2001). 17
- [123] E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold und W. L. Brown. *Nature*, **366**, 42 (1993). 17
- [124] S. Li, R. J. Van Zee, W. Weltner jr. und K. Raghavachari. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 275 (1995). 17
- [125] K. Jackson, M. R. Pederson, D. Porezag, Z. Hajnal und Th. Frauenheim. *Phys. Rev. B*, **55**, 2549 (1997). 17
- [126] K.-M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye und M. F. Jarrold. *Nature*, **392**, 582 (1998). 17, 28
- [127] W. J. Quester. Simulationrechnungen. Unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Konstanz, LS Prof. Nielaba, 2005. 17, 19, 20, 104
- [128] K. Raghavachari und V. Loloinsky. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2853 (1985). 17
- [129] C. R. Hubbard, H. E. Swanson und F. A. Mauer. *J. Appl. Crystallogr.*, **8**, 45 (1975). 17
- [130] M. Grass, D. Fischer, M. Mathes, G. Ganteför und P. Nielaba. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3810 (2002). 17, 18, 21, 79, 80, 81, 82
- [131] D. Fischer. *Theoretical investigation of nanoscale solid state and cluster structures on surfaces*. Dissertation, Universität Konstanz (2002). 18
- [132] G. Dujardin, G. Comtet, L. Hellner, M. Hirayama, T. Rose, L. Philippe und M. J. Besnard-Ramage. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1727 (1994). 20
- [133] P. Bratu, K. L. Kompa und U. Höfer. *Phys. Rev. B*, **49**, 14070 (1994). 20
- [134] T. Hoshino und Y. Nishioka. *Phys. Rev. B*, **61**, 4705 (2000). 20
- [135] Y. Ono, M. Tabe und H. Kageshima. *Phys. Rev. B*, **48**, 14291 (1993). 20
- [136] A. Feltz, U. Memmert und R. J. Behm. *Surf. Sci.*, **314**, 34 (1994). 20
- [137] S. Hildebrandt, A. Kraus, R. Kulla und H. Neddermeyer. *Appl. Surf. Sci.*, **141**, 294 (1999). 20, 85
- [138] W. R. Creasy, A. O'Keefe und J. R. McDonald. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2848 (1987). 20
- [139] M. F. Jarrold, U. Ray und K. M. Creegan. *J. Chem. Phys.*, **93**, 224 (1990). 21
- [140] D. E. Bergeron und A. W. Castleman Jr. *J. Chem. Phys.*, **117**, 3219 (2002). 21
- [141] B. Li, P. L. Cao, Z. Ye, R. Q. Zhang und S. T. Lee. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 1723 (2002), **14**, 1723 (2002). 21, 87
- [142] S. F. Li und X. G. Gong. *J. Chem. Phys.*, **122**, 174311 (2005). 21, 87

- [143] R. Q. Zhang, T. S. Chu, H. F. Cheung, N. Wang und S. T. Lee. *Phys. Rev. B*, **64**, 113304 (2001). 21
- [144] S. K. Nayak, B. K. Rao, S. N. Khanna und P. Jena. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1245 (1998). 21
- [145] M. Mathes, M. Grass, Y.D. Kim und G. Ganteför. *Surf. Sci.*, **552**, L58 (2004). 21, 87
- [146] J. E. Bower und M. F. Jarrold. *J. Chem. Phys.*, **97**, 8312 (1992). 21
- [147] K. Kimura (Edt.). *J. Elec. Spec. & Rel. Phenom. – Special Issue*, **112**(1-3) (2000). 23
- [148] A. Einstein. *AdP*, **17**, 132 (1905). 23
- [149] St. Schütte und U. Buck. *Int. J. Mass Spectrom.*, **120**, 183 (2002). 23
- [150] R. Fromherz. *Deometrische und elektronische Eigenschaften von Silizium-hybrid- und Kohlenstoff-Clustern: Ionenmobilität und Photoelektronenspektroskopie*. Dissertation, Universität Konstanz (2002). 25, 28, 32
- [151] T. Koopmans. *Physica*, **1**, 104 (1934). 24
- [152] J. H. D. Eland. *Photoelectron Spectroscopy*. Butterworth & Co., London (1974). 25
- [153] H. Haken und C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3 Auflage (1997). 26, 28
- [154] N. Binggeli, J. L. Martins und J. R. Chelikowsky. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2956 (1992). 28
- [155] J. C. Grossman und L. Mitas. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1323 (1995). 28, 38
- [156] J. Jellinek (Edt.). Springer Series in Cluster Physics: *Theory of atomic and molecular clusters (with a glimpse at experiments)*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1999). 28
- [157] M. F. Jarrold und V. A. Constant. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2994 (1991). 28
- [158] D. Stolčić. *Sauerstoff- und Stickstoff-Chemisorption an Metallclustern*. Dissertation, Universität Konstanz (2003). 29, 30, 63
- [159] S. Burkart. *Wasserstoff-Chemisorption an Metallclustern*. Dissertation, Universität Konstanz (2000). 29, 31, 32
- [160] J. Müller. *Silizium- und Kohlenstoffcluster: Struktur und Dynamik*. Dissertation, Universität Konstanz (2001). 29
- [161] G. Ganteför, H. R. Siekmann, H. O. Lutz und K. H. Meiwes-Broer. *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 293 (1990). 30
- [162] C.-Y. Cha, G. Ganteför und W. Eberhardt. *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 5661 (1992). 30
- [163] H. Handschuh, G. Ganteför und W. Eberhardt. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 3838 (1995). 32
- [164] R. B. Metz, A. Weaver, S. E. Bradforth, T. N. Kitsopoulos und D. M. Neumark. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1377 (1990). 32
- [165] D. Briggs und M. P. Seah (Edt.). *Practical Surface Analysis Volume I*. John Wiley & Sons, Chichester, 2. Auflage (1990). 33, 34, 53, 54
- [166] M. P. Seah und W. A. Dench. *Surf. Interf. Anal.*, **1**, 2 (1979). 33
- [167] M. Grass. *Deposition von Si<sub>4</sub> auf Oberflächen*. Dissertation, Universität Konstanz (2002). 34, 60, 80, 81, 85

- [168] M. Grass. *Aufbau einer Ionenoptik zur Clusterdeposition*. Diplomarbeit, Universität Konstanz (1998). **34, 36**
- [169] U. Lutz. *Elektronische Strukturen deponierter Cluster*. Diplomarbeit, Universität Konstanz (2000). **34, 52**
- [170] M. Mathes. *Elektronische Struktur von Clustern auf Oberflächen*. Diplomarbeit (2002). **34**
- [171] B. Klipp. *Deposition massenselektierter Aluminiumcluster*. Dissertation, Universität Konstanz (2000). **34, 37, 53, 59**
- [172] I. López. *Studies on Plasmon Resonance of Ag Clusters on HOPG using HREELS*. Diplomarbeit (2003). **34**
- [173] R. Dietsche. *Elektronenspektroskopie an Nanostrukturen auf Oberflächen*. Diplomarbeit (2004). **34, 38, 56, 60, 100**
- [174] K. Wasa und S. Hayakawa. *Handbook of Sputter Deposition Technology*. Noyes Publications, New Jersey (1992). **38, 39, 45**
- [175] P. Milani und S. Iannotta. *Cluster beam synthesis of nanostructured materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1999). **38**
- [176] Kurt J. Lesker Company. What is Sputtering? <http://www.lesker.com/> (22.02.2005). **38**
- [177] R. A. Haefler. *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil 1*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1987). **39, 42, 44, 47**
- [178] H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, Th. Reiners und Y. Thurner. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 2925 (1994). **39, 47**
- [179] R. Behrisch (Edt.). *Top. Appl. Phys. Vol. 47: Sputtering by particle bombardment*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1981). siehe auch Vol. 52 & 64. **39**
- [180] W. R. Grove. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **142**, 87 (1852). **42**
- [181] A. A. Radcig und B. M. Smirnov. *Reference data on atoms, molecules and ions*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1985). Springer series in chemical physics, Vol. 31. **42**
- [182] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita und H. Shimizu, R. and Tawara. *At. Data Nucl. Data Tables*, **31**, 1 (1984). **43, 46**
- [183] N. Laegreid und G. K. Wehner. *J. Appl. Phys.*, **32**, 365 (1961). **43**
- [184] E. P. EerNisse. *J. Appl. Phys.*, **42**, 480 (1971). **43**
- [185] H. Sommerfeldt, E. S. Mashkova und V. A. Molchanov. *Phys. Lett. A*, **38**, 237 (1972). **43**
- [186] H. H. Andersen und H. L. Bay. *J. Appl. Phys.*, **46**, 1919 (1975). **43**
- [187] J. M. Poate, W. L. Brown, R. Homer, W. M. Augustyniak, J. W. Mayer, K. N. Tu und W. F. van der Weg. *Nucl. Instr. Methods*, **132**, 345 (1976). **43**
- [188] J. W. Coburn, H. F. Winters und T. J. Chuang. *J. Appl. Phys.*, **48**, 3532 (1977). **43**
- [189] S.T. Kang, Shimizu R. und T. Okutani. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 1717 (1979). **43**

- [190] J. Roth, J. Bohdansky und W. Ottenberger. *IPP Report*, **9/26** (1979). Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching. **43**
- [191] J. Roth, J. Bohdansky und A. P. Martinelli. *Radiat. Eff.*, **48**, 213 (1980). **43**
- [192] A. Bogaerts und R. Gijbels. *Spectrochimica Acta Part B*, **55**, 263 (2000). **43**
- [193] R. G. Wilson und G. R. Brewer. *Ion Beams*. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1973). **45**
- [194] H. Lutz. *Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung von Siliciumcarbonitriden*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2001). **46**
- [195] D. E. Harrison jr., N. S. Levy, J. P. Johnson III und H. M. Efron. *J. Appl. Phys.*, **39**, 3742 (1968). **47**
- [196] T. Ishitani und R. Shimizu. *Phys. Lett. A*, **46**, 487 (1974). **47**
- [197] J. P. Biersack und L. G. Haggmark. *Nucl. Instr. Methods*, **174**, 257 (1980). **47**
- [198] W. D. Westwood. *Prog. Surf. Sci.*, **7**, 71 (1976). **47**
- [199] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall und Y. Thurner. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 3266 (1992). **47**
- [200] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. Chastain (Edt.) und R.C. King jr. (Edt.). *Handbook of X-Ray Photoelektron Spektroskopie*. Physical Electronics, Eden Prairie, Minn. (1995). **50, 60, 80, 87**
- [201] Omicron NanoTechnology GmbH. *EIS V2.2 Software*. Manual (2003). **51**
- [202] D. A. Shirley. *Phys. Rev. B*, **5**, 4709 (1972). **51**
- [203] S. Tougaard und C. Jansson. *Surf. Interf. Anal.*, **20**, 1013 (1993). **51**
- [204] S. Tougaard und C. Jansson. *Surf. Interf. Anal.*, **11**, 453 (1988). **51**
- [205] G. Ertl und J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH, Weinheim, 2. Auflage (1985). **51, 53, 56**
- [206] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood und D. Sondericker. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 780 (1990). **52, 82**
- [207] S. Hüfner. *Photoelectron spectroscopy, principles and applications*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage (2003). **53**
- [208] Staib Instrumente GmbH. *Electron Spectrometer Model DESA 100*. Manual (2003). **54, 55**
- [209] K. D. Childs, B. A. Carlson, L. A. Vanier, J. F. Moulder, D. F. Paul, W. F. Stickle, D. G. Watson und C. L. Hedberg (Edt.). *Handbook of Auger electron spectroscopy*. Physical Electronics, Eden Prairie, Minn. (1995). **55**
- [210] H. H. Madden. *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 667 (1981). **55**
- [211] Wikipedia: Die freien Enzyklopädie! LEED.  
<http://de.wikipedia.org/wiki/LEED> (22.02.2005). **56**
- [212] H. Ibach und D. L. Mills. *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press, New York (1982). **57**

- [213] H. Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage (1995). 57, 58
- [214] L. D. Socaciu, J. Hagen, J. LeRoux, D. Popolan, T. M. Bernhardt, L. Wöste, S. V. M. Kabir, A. Mookerjee und A. K. Bhattacharya. *J. Chem. Phys.*, **120**, 2078 (2004). 65
- [215] J. Hagen, L. D. Socaciu, J. LeRoux, D. Popolan, T. M. Bernhardt, L. Wöste, R. Mitric, H. Noack und V. Bonačić-Koutecký. *J. Am. Chem. Soc. (Communication)*, **126**, 3442 (2004). 65, 70
- [216] H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach. *Surf. Sci.*, **123**, 1 (1982). 66
- [217] N. D. Shinn und Th. E. Madey. *Surf. Sci.*, **176**, 635 (1986). 66
- [218] M. F. Jarrold und K. M. K. Creegan. *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 116 (1990). 67
- [219] M. F. Jarrold und K. M. K. Creegan. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **102**, 161 (1990). 67
- [220] L.-S. Wang und C. Y. Ng (Edt.). *Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 10: Photoionization and Photodetachment Part II, S. 854-957 Photodetachment Photoelectron Spectroscopy of Transition Metal Oxide Species*. World Scientific Publishing Co., Singapore (2000). 67
- [221] Y. D. Kim und G. Ganteför. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 644 (2003). 71
- [222] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Hakkinen und U. Landman. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10437 (2003). 71
- [223] Karlsruher Nuklidkarte (1999). 6. Auflage. 73
- [224] H. Wu, S-R. Desai und L.-S. Wang. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 212 (1996). 73, 76
- [225] J. Morenzin, H. Kietzmann, P. S. Bechthold, G. Ganteför und W. Eberhardt. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 2149 (2000). 73
- [226] M. Todorova. *Oxidation of Palladium Surfaces*. Dissertation, Technische Universität Berlin (2004). 77
- [227] W. T. Wallace und R. L. Whetten. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10964 (2000). 79
- [228] B. Klipp, M. Grass, J. Müller, D. Stolčić, U. Lutz, G. Ganteför, T. Schlenker, J. Boneberg und P. Leiderer. *Appl. Phys. A*, **73**, 537 (2001). 80
- [229] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura und J. Murakami. *Chem. Phys. Lett.*, **311**, 415 (1999). 80, 82
- [230] S. J. Carroll, S. G. Hall, R. E. Palmer und R. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 3715 (1998). 82
- [231] G. K. Wertheim und S. B. DiCenzo. *Phys. Rev. B*, **37**, 844 (1988). 82
- [232] R. W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman und G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3924 (1992). 82
- [233] M. Bernhardt, B. Stegemann, B. Kaiser und K. Rademann. *Angew. Chem.*, **115**, 209 (2003). 82
- [234] S. Arrhenius. *Z. Phys. Chem.*, **4**, 226 (1889). 85
- [235] B. A. Deal und A. S. Grove. *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1995). 85

- [236] C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Cedric Allison, J. Powell und J.R. Rumble Jr. (Edt.). NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 3.4 (Web Version)  
<http://srdata.nist.gov/xps/> (31.03.2005). 87
- [237] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. TalebIbrahimi, J. A. Yarmoff und G. Hollinger. *Phys. Rev. B*, **38**, 6084 (1988). 87
- [238] P. et al. Mélinon. *J. Chem. Phys.*, **107**, 10278 (1997). 91
- [239] D. R. Jennison. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 807 (1987). 93
- [240] L. Calliari, F. Marchetti, M. Sancrotti, O. Bisi, A. Iandelli, G. L. Olcese und A. Palenzona. *Phys. Rev. B*, **41**, 7569 (1990). 93
- [241] D. E. Ramaker, F. L. Hutson, N. H. Turner und Mei W. N. *Phys. Rev. B*, **33**, 2574 (1986). 93
- [242] G. Zajac, J. Zak und S. D. Bader. *Phys. Rev. B*, **27**, 6649 (1983). 93
- [243] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo und S. E. Youngquist. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2310 (1983). 93
- [244] K. Luo, T. P. St. Clair, X. Lai und D. W. Goodman. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3050 (2000). 93
- [245] K. Luo, C.-W. Yi, K. A. Davis, K. K. Gath und D. W. Goodman. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4064 (2005). 93
- [246] J. R. Shallenberger, D. A. Cole, S. W. Novak, R. I. Moore, M. J. Edgell, S. P. Smith, C. J. Hitzman, J. K. Kirchhoff, E. Principe, S. Biswas, R. J. Bleiler, W. Nieveen und K. Jones. Oxide Thickness Determination by XPS, AES, SIMS, RBS and TEM. IIT Conference; Kyoto, Japan, 1998  
<http://www.eaglabs.com/offline/xpsit2.pdf> (02.05.2005). 94
- [247] F. Xie, P. von Blanckenhagen, J. Wu, J.-W. Liu, Q. Z. Zhang, Y-C. Chen und E. G. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **181**, 139 (2001). 95, 96
- [248] J. Yoshinobu, S.-I. Tanaka und M. Nishijima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1171 (1993). 96
- [249] H. Ibach, H.D. Bruchmann und H. Wagner. *Appl. Phys. A*, **29**, 113 (1982). 96
- [250] P. H. Gaskell und D. W. Johnson. *J. Non-Crystalline Solids*, **20**, 171 (1976). 96



# Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Gerd Ganteför**, der mich in den vergangenen dreieinhalb Jahren mit interessanten und abwechslungsreichen Aufgaben betraute. Im Besonderen lernte ich dabei zu schätzen, dass mir bei der Leitung des Projekts weitestgehend freie Hand gelassen wurde, ich jedoch jederzeit auf Unterstützung zählen konnte.

Herrn **Prof. Dr. Günter Schatz** danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und die Bereitschaft für diese Arbeit das Referat zu übernehmen.

Bei **Dr. Young Dok Kim** möchte ich mich für die vielen Diskussionen und die oft sehr hilfreichen Ratschläge bedanken.

**Rainer Dietsche**, **Moritz Bubek** und **Dong Chan Lim** danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor. Darüber hinaus möchte ich mich bei **Rainer Dietsche** sowie **Tim Fischer** und **Nils Bertram** für die AES und HREELS Messungen und die vertiefenden Messungen der Kupfer-Cluster-Massenspektren bedanken. **Wolfram Quester** danke ich für die Diskussionen und Simulationen zu den deponierten Silizium-Clustern. Weiterhin möchte ich mich bei **Moritz Bubek**, **Stefan Tibus** und **Wolfram Quester** für ihre Hilfe bei allen Fragen zu Linux und Latex bedanken. Durch ihren Einsatz haben sie alle wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die **wissenschaftlichen Werkstätten** der Universität haben alles in ihrer Macht stehende getan, um meine Ideen in funktionierende Geräte umzusetzen. Vielen Dank für den sehr guten Service.

**Jochen Grebing**, **Marco Niemietz**, **Wolfram Quester**, **Rainer Dietsche**, **Jan Krüger** und **Karsten Wekel** danke ich für die Jagd nach dem Fehlerteufel in diesem Manuskript. Ihr habt mich vor der Blindheit gegenüber meinen eigenen Worten gerettet.

Ein besonderer Dank gilt **Daniel Schmidt** für seine Verdienste um die Kaffeemaschine und den ständigen Nachschub an frischen Kaffeebohnen.

Bei allen bereits erwähnten und auch bei allen nicht genannten Kollegen möchte ich mich für das gute Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe bedanken, die durch große Hilfsbereitschaft gekennzeichnet war und ist. Sie alle haben einen großen Anteil daran, dass mir die Zeit als Doktorand in guter Erinnerung bleiben wird.

Bedanken möchte ich mich bei **meinen Eltern**, die mir alle Möglichkeiten geboten haben und meinen Wunsch Physik zu studieren klaglos akzeptierten und mich dabei immer unterstützt haben.

Schließlich gilt **meiner Frau Franziska** mein herzlichster Dank für ihre Hilfe, Unterstützung und Beistand wenn mir der Himmel mal wieder auf den Kopf zu fallen drohte. Weiterhin für ihr Verständnis und ihre Geduld, wenn es (wie immer) später wurde und dafür, dass sie mich regelmäßig daran erinnert hat, dass es neben der Physik noch andere interessante Dinge gibt, die nicht vergessen werden sollten.



