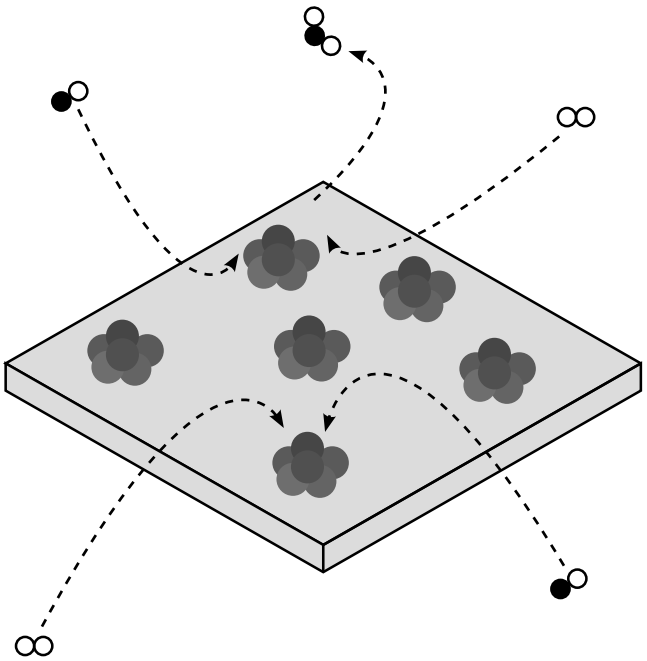
Photoelektronenspektroskopie an Metallclustern

Diplomarbeit



Moritz Bubek

Fachbereich Physik
Arbeitsgruppe Prof. Dr. G. Ganteför
Universität Konstanz

Juni 2006

Titelbild: SiO_2-Oberfläche mit deponierten Au_6-Clustern. Durch die katalytische Wirkung der Goldcluster wird angebotenes Kohlenmonoxid (○●) mit Sauerstoff (○○) zu Kohlendioxid (○ ● ○) umgewandelt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**

2 Stand der Forschung **5**

3 Grundlagen **11**

3.1 Cluster . . . 11
3.1.1 Herstellung . . . 12
3.1.2 Metallcluster . . . 12
3.2 Gold . . . 13
3.3 Katalyse . . . 14
3.3.1 Physisorption und Chemisorption . . . 15
3.3.2 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus . . . 16
3.3.3 Eley-Rideal-Mechanismus . . . 16
3.4 XPS . . . 17
3.4.1 Inelastische Streuung . . . 20
3.4.2 “Final / Initial State“ Effekte . . . 20
3.4.3 Feinstrukturaufspaltung . . . 20
3.4.4 Shake-up, Shake-off . . . 20
3.4.5 Auger-Peaks . . . 21
3.4.6 Satelliten-Peaks . . . 21
3.4.7 Plasmonen . . . 21
3.4.8 Chemical Shift . . . 22
3.4.9 XPS zur Untersuchung von Katalyse . . . 22

4 Experimenteller Aufbau **25**

4.1 Anlage . . . 25
4.1.1 Magnetronsputterquelle . . . 25
4.1.2 Differenzielle Pumpstufen . . . 26
4.1.3 Ionenoptik . . . 27
4.1.4 Massenseparation . . . 28
4.1.5 Kühlfallen . . . 28
4.1.6 Deposition mit Softlanding . . . 29
4.1.7 XPS-Kammer . . . 29
4.1.8 Ultrahochvakuum . . . 30
4.1.9 Transfer-Kammer . . . 31
4.2 Photoelektronenspektroskopie . . . 31

4.2.1 Halbkugelanalysator 32
4.2.2 Channeltron 33
4.3 Proben 34
4.3.1 Probenpräparation 34
4.4 Durchführung und Analyse 35

5 Ergebnisse und Diskussion 39
5.1 Massenspektrum von Au_n auf SiO_2 39
5.2 Winkelabhängigkeit der XPS 40
5.3 Au_n auf SiO_2 41
5.3.1 Blindprobe 50
5.4 Zeitliche Abnahme der Oxidation 51
5.5 Au_n auf HOPG 53
5.6 Mehrfacher Oxidations-Reduktions-Zyklus von Au_6-Clustern auf SiO_2 54

6 Fazit und Ausblick 57

Abbildungsverzeichnis 59

Literaturverzeichnis 61

1 Einleitung

In seinem Vortrag "There is plenty of room at the bottom" [Fey60] beschreibt der Physiknobelpreisträger Richard Feynman 1959 seine Vision einer Technologie, die es ermöglichen sollte, Materialien mit atomarer Präzision zu bearbeiten und jedes einzelne Atom kontrollieren zu können. Er begründete damit die Nanowissenschaften, die heute eines der interessantesten und vielversprechendsten Forschungsgebiete der Naturwissenschaften sind. Durch zunehmende Miniaturisierung der Strukturen, dem sogenannten "Top-Down"-Prinzip, sind viele der Ideen von Feynman verwirklicht worden, und die damit erschaffenen Nanoprodukte sind aus unserem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken.
Die Clusterphysik trifft mit dem "Bottom-Up"-Ansatz aus der anderen Richtung auf die Nanotechnologie. Strukturen auf Nanometerskala werden durch kontrolliertes Zusammensetzen einzelner Atome gebildet. Cluster sind kleinste Partikel mit einer definierten Anzahl Atomen[1] und wenigen Nanometern Durchmesser. Jedes zum Cluster hinzugefügte Atom ändert dessen Eigenschaften. Zum Teil ändern sich diese dramatisch gegenüber dem entsprechenden Festkörper, sodass beispielsweise Metalle zu Halbleitern werden.

Mit den in der Clusterphysik verwendeten Techniken können Cluster aus einer kleinen, beliebigen Anzahl von Atomen erzeugt werden. So können Partikel mit gewünschten, maßgeschneiderten Eigenschaften entstehen. Sind diese stabil gegen Zerfall oder gegen Kondensation zu größeren Partikeln, könnte aus ihnen ein makroskopischer Clusterfestkörper gebildet werden. Mit dem Fullerit, einem aus C_{60}-Clustern [Kro85] bestehenden Festkörper, ist es bereits gelungen, einen Nanobaustein makroskopisch zu nutzen.

Die Nanokatalyse basiert auf den zum Festkörper verschiedenen Eigenschaften der Nanopartikel und ist damit ein besonders interessantes Feld der Nanotechnolgie. Kleine Nanopartikel aus Elementen, die normalerweise gänzlich unreaktiv sind, reagieren auf Grund ihrer Größe zum Teil stark mit verschiedenen Stoffen. Beispielsweise zeigen kleine Goldpartikel, im Gegensatz zur Reaktionsträgheit eines Goldfestkörpers, solch ein Verhalten bei der Reaktion mit Sauerstoff [Har93]. Die Goldpartikel, aber auch Partikel anderer Elemente, können dadurch als Katalysatoren eingesetzt werden.
Besonders für die Industrie ist Forschung an solchen Katalysatoren von hohem Interesse, da Katalysatoren fast überall, wo Edukte zu einem Produkt reagiert werden sollen, angewandt werden. Viele Reaktionen sind großchemisch ohne Katalysator

[1] Größenordnung: 3-10000 Atome

überhaupt nicht möglich oder nur sehr langsam und dadurch unwirtschaftlich umzusetzen. Die Nanokatalysatoren zeichnen sich dadurch aus, dass im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren wesentlich weniger Material notwendig ist. Dadurch bieten sie das Potential herkömmliche Katalysatoren zu ersetzen.
Mit den Clustern wird es möglich, die einzelnen Schritte der Katalyse gezielt zu untersuchen. Der hohe Informationsgrad, der von der Kenntnis über die Zahl der Atome im Cluster herrührt, erlaubt es, Veränderungen im Verhalten auf ihren Ursprung zurückzuführen. So maßgeschneiderte Cluster können als Katalysatoren dienen, müssen aber für den Anwendungsfall auf einer Oberfläche deponiert werden, was ihre Eigenschaften zusätzlich verändert.

Ziel dieser Arbeit ist es, kleine, deponierte Goldcluster auf ihre Wirkung bei der Oxidation von Kohlenmonoxid zu untersuchen. Dazu werden mit einer Magnetronsputterquelle Au_n-Cluster, $2 \leq n \leq 10$, auf verschiedenen Substraten deponiert. Unter Zugabe von Sauerstoff werden sie auf Oxidation hin untersucht. Die Methode zur Untersuchung der Cluster ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, mit der Veränderungen der Elektronenzustände durch den Sauerstoff beobachtet werden können. Dabei können die Resultate mit den aus der Gasphase bekannten Eigenschaften verglichen werden.
Die gewonnenen Ergebnisse können zusammen mit Erkenntnissen anderer Experimente und Untersuchungen zum besseren Verständnis der Katalyse führen, deren Ablauf noch immer nicht genau verstanden und Teil der aktuellen Forschung ist.

2 Stand der Forschung

Zu Beginn soll auf Publikationen eingegangen werden, die das Thema der Katalyse mit Gold behandeln und vorangetrieben haben.
Vermutlich war das erste Metall, mit dem der Mensch in Berührung kam, Gold. Es kommt in der Natur fast ausschließlich in gediegener Form vor und ist deshalb durch den metallischen Glanz zu finden. Da Gold inert ist, also kaum reagiert, wurde die Bezeichnung Edelmetall eingeführt [Tru96].
Eine der wenigen Verbindungen von Gold ist Au_2O_3. Diese kann aber nicht einfach durch Verbrennung mit Sauerstoff erzeugt werden, sondern muss über eine wässrige Goldchloridlösung($AuCl_3$) aus Goldhydroxid erzeugt werden. Durch Trocknen wird das Wasser entzogen und es entsteht Au_2O_3. Alternativ kann Gold auch mit Ozon oder atomarem Sauerstoff in Verbindung gebracht werden. Oxidiertes Gold Au_2O_3 ist in dieser Form allerdings metastabil und zerfällt bei Erwärmung auf 160°C wieder.
Im Gegensatz dazu konnte die japanische Gruppe um Haruta 1993 [Har93] zeigen, dass Goldnanopartikel andere Reaktionseigenschaften haben können als das Bulk-Material und viel leichter zu oxidieren sind. Sie stellten fest, dass Goldnanopartikel, die kleiner als 4 nm sind, bei niedrigen Temperaturen (-10 - 65°C) auch mit molekularem Sauerstoff eine starke Oxidation zeigen. Gibt man Kohlenmonoxid und Sauerstoff auf diese Nanopartikel, kann man unter 4 nm Partikeldurchmesser, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, einen deutlichen Anstieg der Umwandlungsrate zu Kohlenmonoxid beobachten. Diese Eigenschaften weichen stark von denen des Festkörpers ab und sind unter anderem auf die vergrößerte Oberfläche zurückzuführen. Dadurch können solche Nanopartikel als Katalysator für chemische Reaktionen dienen. Die Aktivierungsbarriere für die CO-Oxidation wird z.B. von 220 kJ/mol [Sul65] auf etwa 35 kJ/mol abgesenkt [Har93].
Seit dieser Entdeckung ist die Zahl der Publikationen über katalytische Eigenschaften von Nanopartikeln stark angestiegen [Mey04, Cho03]. Sie finden sogar schon in kommerziellen Anwendungen wie Luftverbesserern Verwendung.
Nicht alle Nanopartikel oxidieren gleich stark. Es gibt in diesem Größenregime eine Abhängigkeit der Intensität der Oxidation vom Durchmesser der Partikel. Die Gruppe um Ziemann stellte fest, dass alle Nanopartikel mit Sauerstoff reagieren. Nur eine kleine Verteilung um eine Partikelgröße von 1.4 nm, entsprechend ungefähr 55 Goldatomen, scheint bei Oxidation mit atomarem Sauerstoff mindestens genauso unreaktiv zu sein wie das Bulkmaterial [Boy02]. Mit 55 Goldatomen ordnen sich die Atome in den Nanopartikeln gerade so an, dass eine geometrische Schale abgeschlossen wird. Dieser Zustand ist energetisch bevorzugt, wodurch die Partikel gegenüber Oxidation besonders stabil zu sein scheinen.
Im Gegensatz dazu stehen die Beobachtungen der Konstanzer Gruppe um Y.D. Kim

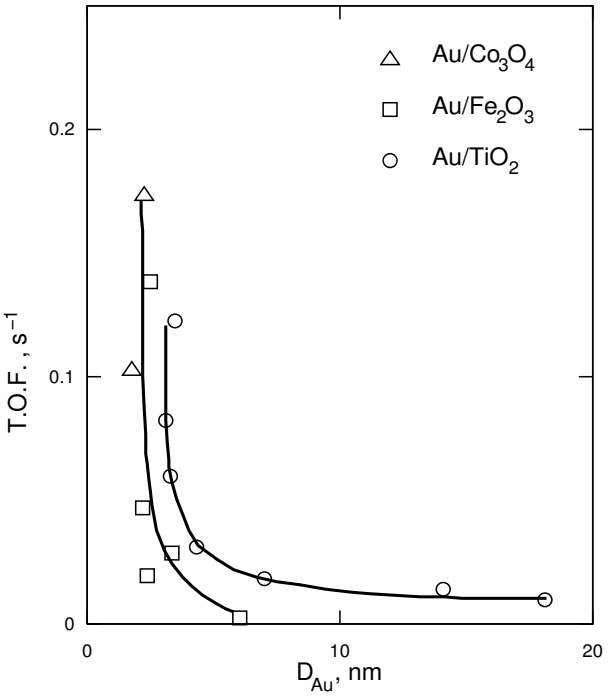


Abbildung 2.1: Sinkt der Durchmesser D_{Au} von Goldpartikeln unter 4 nm, steigt die Umwandlungsrate (T.O.F. = turnover frequency) von CO mit O_2 zu CO_2 stark an. Die Umwandlungsrate (T.O.F.) gibt dabei die Zahl der Moleküle, die pro Bindungsplatz an der Oberfläche des Katalysators und pro Zeiteinheit umgewandelt werden, an. Die Oberfläche, auf der die Goldpartikel liegen, spielt dabei eine geringere Rolle. Abbildung nach [Har93].

an Goldnanopartikeln, die auf SiO_2- oder HOPG-Oberflächen deponiert wurden. In der Reaktivität ist dabei eine Größenabhängigkeit zu beobachten. Werden die Goldnanopartikel mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, siehe 3.4) untersucht, können bei Oxidation zwei zusätzlich bei höherer Bindungsenergie erscheinende Peaks im Au4f-Spektrum beobachtet werden. Diese Peaks sind durch den "Chemical Shift" (siehe 3.4.8) der Gold $4f_{\frac{7}{2}}$ und $4f_{\frac{5}{2}}$-Linien aufgrund der Bindung mit Sauerstoff zu erklären. Mit steigender Intensität der Oxidationspeaks wird die Intensität der unverschobenen Linien entsprechend kleiner. Je nach Größe der Partikel tritt dieser "Chemical Shift" auf oder das Spektrum bleibt unverändert und die Partikel oxidieren nicht [Lim06c]. Abbildung 2.2 zeigt diesen Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Oxidationsverhalten. Man erkennt, dass in diesem Fall auch Partikel unter 0.7 nm (e,f,g) schwach oder gar nicht reagieren. Partikel mit etwa 1 nm (c,d) Durchmesser reagieren hingegen.

Um das Verhalten der kleinen Goldpartikel zu erklären, wurde die Partikelgröße weiter verringert und Experimente mit monodisperser Masse durchgeführt. Die ersten Erkenntnisse wurden mit freien Clustern, die nicht auf einer Oberfläche liegen, gewonnen.

Bei der Oxidation von kleinen massenseparierten Goldclustern (Au_n^-, $n < 20$) in der Gasphase tritt ein Muster auf, das von der Zahl der Goldatome abhängt. Bei einer geraden Anzahl konnte bei Zugabe von Sauerstoff immer eine Oxidation der Cluster festgestellt werden, wohingegen bei ungerader Anzahl die Cluster weitgehend inert gegen Oxidation sind [Sto03]. Man sieht, dass die geradzahligen Goldcluster im Massenspektrum Abbildung 2.3 um zwei Sauerstoffmassen verschoben sind. Nur Au_{16}

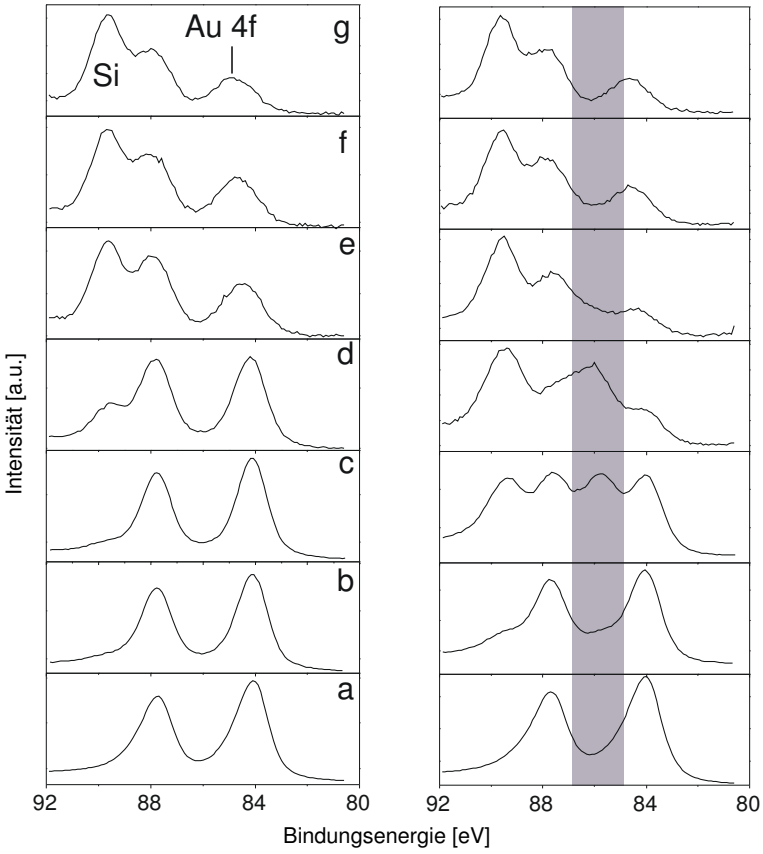


Abbildung 2.2: Goldnanopartikel auf SiO_2. Die Partikelgröße nimmt von (a) 4 nm, (b) 1 nm über (e) 0.7 nm ab. Dabei zeigen die deponierten Partikel (links) abhängig von ihrer Größe bei Zugabe von atomarem Sauerstoff (rechts) Veränderungen im Au4f-Spektrum. Der grauhinterlegte Balken markiert die Position des Goldoxid-Peaks. [Lim06c].

zeigt im Vergleich aller geradzahligen Clustern bei allen durchgeführten Messungen [Sto03, Sal00, Wal02] keine Verschiebung durch Reaktion mit Sauerstoff.
Auch andere Eigenschaften dieser kleinen Cluster wie die Elektronenaffinität oder Ionisationspotential zeigen ein Gerade-Ungerade-Muster [Sma92].
Die Reaktivität gegenüber angebotenen Gasen hängt nicht nur von der Größe der Cluster und der Art des Gases, sondern auch von dem Ladungszustand der Goldcluster ab. Experimente [Cox91] zeigen eine Reaktivität kleiner Clusterkationen ($n < 16$) mit Wasserstoff D_2 oder Methan CH_4. Neutrale Cluster mit 3 und 7 Atomen scheinen ebenfalls zu reagieren. Die negativen Goldcluster sind hingegen nicht reaktiv.
Bietet man stattdessen molekularen Sauerstoff O_2 an, so zeigen die positiven Cluster mit einer Ausnahme (Au_{10}^+) keine Reaktion. Die Anionen reagieren, wie schon an

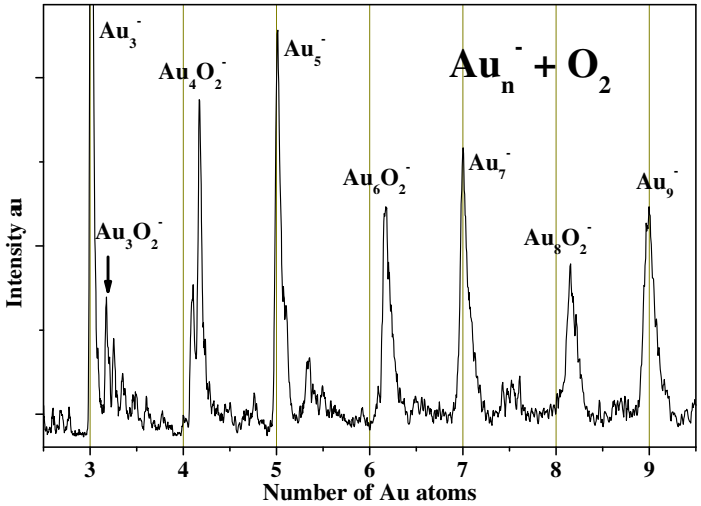


Abbildung 2.3: Im Massenspektrum sind die geradzahligen Au-Cluster um zwei Sauerstoffmassen gegen ihrer nichtoxidierten Position verschoben. Grafik entnommen aus [Sto03].

anderer Stelle beobachtet, mit einer gerade-ungerade Alternierung. Die Stärke der Reaktion der Clusteranionen ist hierbei deutlich größer als die Reaktion des Au_{10}^{+}. Bei neutralen Goldclustern kann unter diesen Bedingungen nie eine Reaktion mit Sauerstoff beobachtet werden [Cox91, Ber05].
Es konnte außerdem gezeigt werden, dass in einem Ensemble kleiner, geradzahliger Cluster mit bis zu 22 Goldatomen an jedem Cluster Sauerstoff angelagert ist. Hingegen konnte bei keinem dieser Cluster eine Adsorption von einem zweiten Sauerstoffmolekül beobachtet werden. Das Verhältnis zwischen Sauerstoffmolekülen und Goldclustern ist maximal 1 [Sal00]. Andere Gase, z.B. CO, werden von diesen Goldclustern hingegen unabhängig von Gerade-Ungerade-Mustern adsorbiert [Wal02]. Das bedeutet, dass der Sauerstoff als Elektronenakzeptor fungieren kann und Gold zu gepaarten Elektronen oder einer abgeschlossenen Schale tendiert. Ist an den Clustern schon ein CO- oder O_2-Molekül adsorbiert, so kann sich die Adsorptionsrate des jeweils anderen Reaktionspartners trotz schon besetzter Oberflächenplätze steigern. Man spricht hier von kooperativer Adsorption [Wal02].
Im Widerspruch zu der Aussage von [Boy02], dass nur Au_{55} inert ist, scheint aber auch Au_{20} eine sehr stabile Struktur zu besitzen. Mit Photoelektronenspektroskopie untersuchte massenselektierte Au_{20}-Cluster zeigen in der Gasphase ein sehr großes HOMO-LUMO-Gap von 1.77 eV [Li03]. Dieser Cluster hat mit 20 Elektronen einen elektronischen Schalenabschluss, der zusammen mit einem großen HOMO-LUMO-Gap Voraussetzung für chemische Stabilität eines Clusters ist. Alle Anzeichen sprechen dafür, dass Au_{20} inert ist. Für eine hochsymmetrische, tetrahedrale Struktur

von Au_{20} stimmt der berechnete Wert des HOMO-LUMO-Gaps mit etwa 1.8 eV sehr gut überein.
Durch die oben genannten Eigenschaften sind freie geladene Goldcluster ideale Studienobjekte zur Erforschung der Grundlagen der heterogenen Katalyse von CO zu CO_2. An in einer Ionenfalle gefangenen Au_n-Clustern wurden Experimente durchgeführt, denen O_2 und CO angeboten wurden. Mit einem Massenspektrometer konnte untersucht werden, welche Moleküle nach einer bestimmten Zeit an den Goldclustern gebunden sind [Ber05]. Bei Au_2 konnte festgestellt werden, dass der $Au_2(CO)O_2^-$-Komplex schon bei niedrigen Temperaturen sehr schnell überwiegt. Dieser führt zusammen mit CO zur Bildung von CO_2. Nach der Desorption der Produkte haben die Au_2-Cluster einen vollständigen Katalyse-Zyklus durchlaufen.
Es bleibt die Frage offen, wie die Edukte auf der Oberfläche adsorbiert werden. Im Gegensatz zu einem makroskopischen Metallkatalysator, bei dem beide Edukte adsorbiert werden (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, siehe 3.3), könnte an Clustern, wie bei Au_2, auch nur ein Edukt adsorbiert werden und das andere direkt mit diesem reagieren (Eley-Rideal-Mechanismus) [Ber05].

Möchte man die Eigenschaften solcher Cluster in Anwendungen, zum Beispiel für Katalysatoren, nutzen, müssen sie notwendigerweise auf einem Substrat deponiert werden. Erst dadurch erhält man einen makroskopischen Körper, der entsprechend eingebaut werden kann.
Werden Cluster auf einer Oberfläche deponiert, werden sie von den Atomen des Substrats in ihrer Struktur beeinflusst. Durch Veränderung der elektronischen Struktur werden die Effekte der Gasphase, wie der Unterschied zwischen geradzahligen und ungeradzahligen Clustern, im Allgemeinen abgeschwächt oder verschwinden sogar komplett.
Die durch das Substrat bewirkte Änderung wirkt sich auf das Reaktionsverhalten der Au_n-Cluster aus. Die Art der Bindung von O_2 oder CO ist dabei der entscheidende Punkt. Um diese zu messen, wurden auf einer MgO-Oberfläche Au_8-Cluster deponiert [San99]. Dabei werden zwei verschiedene MgO-Oberflächen eingesetzt, eine mit Farbzentren und eine ohne. Diese Farbzentren sind Defekte in Ionenkristallen. Fehlende Anionen im Kristall werden zum Ladungsausgleich durch Elektronen ersetzt. Diese Positionen im Kristall geben leichter Elektronen an angedockte Moleküle weiter. Die andere Oberfläche ist frei von solchen Farbzentren, welche katalytisch aktive Knoten sind. Sie dienen als Andockplatz für die deponierten Cluster. Außerdem wird der Ladungszustand des Clusters von den F-Zentren verändert.
Gibt man nun Sauerstoff oder Kohlenmonoxid zu den Clustern hinzu, kann man im IR-Spektrum die Frequenz der Streckschwingung des adsorbierten Gases beobachten. Man stellt fest, dass auf der defekten Oberfläche die Streckschwingung des CO im Vergleich zur perfekten Oberfläche etwas niederenergetischer ist. Dies deutet nach theoretischen Rechnungen auf eine Änderung des Ladungszustands des Clusters hin. Dadurch wird auch die Bindungsenergie des adsorbierten CO-Moleküls abgeschwächt [Yoo05].
Der Elektronentransfer zwischen Oberfläche und Cluster an den Farbzentren, der

zur Verschiebung der Energie der Intracluster-Schwingungen führt, verhindert eine Inselbildung der Cluster. Weil die Cluster stärker an ihren Plätzen gebunden werden, können sie nicht zu größeren, unreaktiven Partikeln agglomerieren [Yoo05]. Die Theorie sagt weiter, dass Au_8 auf MgO der kleinste Goldcluster ist, der noch mit Sauerstoff reagiert.
Die Stabilität von Goldclustern auf Oberflächen wird mit dem Rastertunnelmikroskop sichtbar [Ton05]. Während deponierte Goldmonomere (Au^+) auf einer TiO_2-Oberfläche sehr mobil sind und zu großen Inseln wachsen, ist dies bei Clustern (Au_n^+, n=2-8) bei geringer Bedeckung nicht der Fall. Im Gegensatz zu anderen Elementen wird bei Goldclustern keine Sinterung zu größeren Partikeln beobachtet.
Das die Katalyse tatsächlich am Cluster stattfindet, konnte in den Experimenten der Gruppe um S.L. Anderson nachgewiesen werden. Deponierten, massenseparierten Goldclusterkationen auf einer TiO_2-Oberfläche, die mit Sauerstoff $^{18}O_2$ präpariert wurden, wird in kurzen Stößen CO ($C^{16}O$) angeboten. Je nach Zahl der Atome im Cluster entsteht dabei $C^{18}O^{16}O$, das in einem Quadrupolmassenspektrometer detektiert werden kann [Lee04, Lee05]. Auch hier ist wieder eine Größenabhängigkeit in der Reaktion festzustellen. Während bei Partikeln aus 1 bis 5 Goldatomen kaum Bildung von isotopisch markiertem CO_2 zu beobachten ist, steigt diese bei Au_6 leicht und bei Au_7 stark an.

Die Rolle des Materials der Oberfläche sowie deren Beschaffenheit ist immer noch nicht geklärt. Um diese genauer zu klären, sind weitere, massenseparierte Experimente mit unterschiedlichen Oberflächen notwendig und werden zur Zeit von den oben genannten Forschungsgruppen durchgeführt. In den Experimenten, die dieser Arbeit zugrunde liegen, werden aus diesem Grund SiO_2-Wafer als Substrat verwendet.

3 Grundlagen

Nach dem Überblick über den Stand der Forschung sollen im folgenden Kapitel die zugrundeliegenden Methoden und Techniken angesprochen werden. Dies ist neben dem Grundwissen der Clusterphysik vor allem eine Erläuterung der Photoelektronenspektroskopie und deren Effekte. Außerdem müssen natürlich die Grundlagen der Katalyse angesprochen werden.

3.1 Cluster

Kleine Partikel, die aus einer Ansammlung von wenigen Atomen bzw. Molekülen bestehen, nennt man Cluster. Die Zahl der Atome beginnt mit zwei und ist nach oben durch etwa 100000 begrenzt. Innerhalb dieses Bereiches treten Effekte auf, die den Clustern Eigenschaften verleihen, die zum Teil stark von denen des makroskopischen Festkörpers abweichen.
Durch die geringe Größe ist der Anteil der Atome, die an der Oberfläche sitzen, hoch. Bei kleinsten Clustern zwischen 2 und 12 Atomen liegen sogar alle Atome an der Oberfläche. Im Gegensatz dazu ist beim Festkörper der Anteil der Oberflächenatome verschwindend gering und die Oberflächeneffekte verschwinden. Mit größer werdender Zahl an Atomen wird das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenatomen immer kleiner und geht in den Festkörper über.
Die Clustergröße kann mit Hilfe des Kontinuumsmodells einfach abgeschätzt werden. Der Radius des Clusters $R \approx r_s \cdot n^{\frac{1}{3}}$ hängt dann nur vom Wiegner-Seitz-Radius r_s und der Zahl der Atome ab [Rec95].
Cluster stellen den Übergang vom Atom zum Festkörper dar. Die Energieniveaus der Elektronen sind zwar noch wie bei einem Atom diskret, liegen aber durch den Überlapp schon nahe zusammen und bilden im Grenzfall die Bänderstruktur des Festkörpers. Vergleichbar mit Valenz- und Leitungsband im Festkörper wird in der Molekül- oder Clusterphysik der höchste im Grundzustand besetzte Zustand HOMO[1] genannt. Der tiefste im Grundzustand unbesetzte Zustand wird entsprechend mit LUMO[2] bezeichnet. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO, das HOMO-LUMO-Gap, ist vergleichbar mit der Bandlücke im Festkörper. Cluster mit einem großen HOMO-LUMO-Gap haben Eigenschaften, die zum Teil analog zu denen von Halbleitern oder Isolatoren sind.
Durch Hinzufügen eines einzelnen Atoms können aber bei einem Cluster noch sämtliche Eigenschaften stark verändert werden. In Abbildung 3.1 ist das Verhalten einer

[1] Highest Occupied Molecular Orbital
[2] Lowest Unoccupied Molecular Orbital

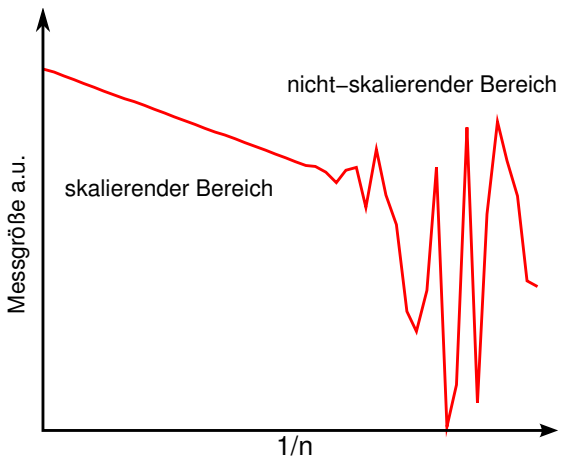


Abbildung 3.1: Bei abnehmender Zahl der Atome im Partikel skaliert der Wert einer Clustereigenschaft zunächst mit der Größe, um sich dann in einem nichtskalierenden Bereich mit jedem zusätzlich entfernten Atom stark zu ändern. Im Grenzfall wird der Wert des einzelnen Atoms erreicht.

Clustereigenschaft bei Abnahme der Anzahl der Atome dargestellt. Das Verständnis der Änderungen der Schmelztemperatur, Kristallstruktur, Leitfähigkeit und magnetischen oder katalytischen Eigenschaften bei kleiner werdender Partikelgröße ist die Grundfragestellung der Clusterphysik.
Je nachdem aus welchem Element die Cluster bestehen, sind die Atome untereinander unterschiedlich gebunden: Edelgase als van-der-Waals-Cluster, Halbleiter mit kovalenter Bindung oder Alkalihalogenide als Ionencluster. Metalle sind auch im Cluster durch metallische Bindung gebunden, weisen dann aber durchaus andere Eigenschaften auf.

3.1.1 Herstellung

Im Idealfall sollte eine Clusterquelle nur Cluster der gewünschten, frei wählbaren Größe erzeugen, um möglichst hohe Intensitäten bei geringem Materialverbrauch zu gewährleisten. In der Realität erzeugt eine Quelle immer eine Größenverteilung um eine Masse, die mehr oder weniger scharf ist. Dabei spielen Temperatur, Druck oder Zeit für den Kondensationsprozess eine Rolle und bestimmen letztendlich die Größenverteilung der Cluster.
Da die Clustermaterialien häufig durch Erwärmung oder Sputtern verdampft werden, um zu Clustern kondensieren zu können, spielt auch Kühlung eine wichtige Rolle. Befindet sich der Cluster nicht im energetischen Grundzustand, sondern sind auch höhere Zustände besetzt, so werden Deutungen der Messergebnisse, die auf der elektronischen Struktur basieren, komplizierter.

3.1.2 Metallcluster

Das Modell des freien Elektronengases beschreibt in der Festkörperphysik das Verhalten von Elektronen idealer Metalle. Dieses Modell gilt besonders für Alkalimetalle und Metalle der Nebengruppe 1B mit einem Valenzelektron. Die positive Ladung der Atomrümpfe ist über die ganze Ausdehnung des Körpers verschmiert. Die Valenzelektronen sind delokalisiert. Wegen der verschmierten Ladungen wird das Modell

auch Jellium-Modell[3] genannt. Für die Berechnung der Energiezustände spielt nur ein effektives Potential durch die positiven Ladungen eine Rolle. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen kann vernachlässigt werden.
Dieser Potentialtopf ist beim Festkörper noch sehr breit, sodass die Niveaus dicht beeinander liegen und somit eine Bandstruktur ausbilden. Die Breite des Potentialtopfs im Cluster ist hingegen auf die Dimension des Clusters beschränkt. Durch diese kleine Ausdehnung ist der Abstand zwischen den Niveaus deutlich größer und es können einzelne Niveaus beobachtet werden.
Aus Experimenten mit Clustern erhält man elektronische Schalenabschlüsse wie man sie aus der Kernphysik kennt. Das Schalenmodell der Atomkerne kann für die Beschreibung der elektronischen Struktur angewendet werden. Die Energieeigenwerte können bei Wahl des richtigen Potentials berechnet werden. Wählt man ein Woods-Saxon-Potential und füllt die entstehenden Niveaus nach dem Pauli-Prinzip mit Elektronen auf, so können die beobachtbaren Schalenabschlüsse wiedergegeben werden.
Cluster mit abgeschlossener Schale, also mit 2, 8, 18, 20, 34, 40 oder 58 Elektronen, sind besonders stabil. Im Massenspektrum beobachtet man deutlich höhere Intensität bei diesen Zahlen. Besonders für Na-Cluster stimmen diese magischen Zahlen der elektronischen Struktur sehr gut mit den experimentellen Daten überein [Kni84]. Durch Wahl besserer Potentiale, z.B. über selbstkonsistente Verfahren mit DFT, kann noch höhere Übereinstimmung erreicht werden.
Die Bindungsenergie im Cluster ist besonders hoch, wenn die Schale abgeschlossen ist. Dies ist bei einer magischen Zahl der Valenzelektronen bei einem neutralen Cluster gegeben. Liegen die Cluster als Anionen, vor muss die Zahl der Atome im Cluster entsprechend reduziert werden. Positive Clusterionen bestehen aus mehr Atomen[4]. Werden Cluster im Experiment ionisiert, so muss darauf geachet werden, dass diese Ionisation die zu messende Größe direkt beeinflusst.
Weicht die Form des Clusters von der Kugel ab, so kann das obige Modell nicht mehr angewendet werden. Dies gilt, sobald die Schalen nicht mehr komplett gefüllt sind und der Cluster ein Gesamtdrehimpuls hat. Das Clemenger-Nilsson-Modell [Cle85] erweitert das Jellium-Modell auf deformierte Cluster. Dadurch können weitere Feinstrukturen in den Massenspektren erklärt werden.

3.2 Gold

Gold ist mit Ordnungszahl 79 eines der schwersten stabilen Elemente. Es existiert mit 97 Neutronen nur ein stabiles Isotop, $^{79}_{97}$Au.
Die Elektronenkonfiguration $[Xe]\ 4f_{14}\ 5d_{10}\ 6s_1$ baut auf der Konfiguration von Xenon auf. Dabei sind die 4f und die 5d Schale komplett gefüllt. Die 6s Schale ist nur mit einem Elektron besetzt.
Im XPS-Spektrum sticht besonders das 4f-Niveau hervor, welches durch Spin-Bahn-Wechselwirkung in zwei Linien aufspaltet. Die $4f_{\frac{7}{2}}$-Linie hat eine Bindungsenergie von

[3] Jelly, Marmelade
[4] z.B. bei magischer Zahl 8: Na_8, Na_7^-, Na_9^+ oder Al_3^+

Abbildung 3.2: Das Sputtertarget der Magnetronsputterquelle ist eine Goldmünze mit 99.99% Reinheit (neu, links). Aus dem Target wird ringförmig Gold herausgesputtert (rechts).

84.0 eV und liegt 3.67 eV tiefer als die $4f_{\frac{5}{2}}$-Linie mit 87.7 eV [Mul92]. Die Intensitäten der beiden Linien stehen in einem Verhältnis von 8 zu 6.

Durch die hohe Masse des Atomkerns kommt es bei Gold zu relativistischen Effekten in der Struktur der Elektronenorbitale. Dadurch wird der Energieunterschied zwischen dem $6s_1$- und dem $5d_{10}$-Orbital verringert. Die daraus resultierende Hybridisierung dieser Orbitale führt dazu, dass Au-Cluster deutlich länger eine zweidimensionale, planare Struktur besitzen als Cluster anderer Elemente die früher dreidimensionale Struktur annehmen [Ber05] .

3.3 Katalyse

Katalysatoren werden von der Menschheit seit mehreren tausend Jahren genutzt, zunächst unbewusst und seit einiger Zeit auch bewusst. Die Zugabe von bestimmten Stoffen wurde im Altertum bereits genutzt, um Reaktionen hervorzurufen. Den tatsächlichen Vorgang der Katalyse versteht man allerdings erst seit etwa 150 Jahren.

Wird eine Reaktion durch einen Stoff in Geschwindigkeit oder Selektivität geändert, spricht man von Katalyse[5]. Dieser Stoff, der ohne verbraucht zu werden, an dieser chemischen Reaktion beteiligt ist, wird Katalysator genannt. Er beschleunigt oder verlangsamt eine Reaktion. Die notwendige Aktivierungsenergie wird durch einen Katalysator so angepasst, dass die Reaktion auch bei niedrigerer Tempereatur ablaufen kann. Dadurch werden manche Reaktionen, bei denen das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite der Ausgangsstoffe liegt, überhaupt erst möglich. Reaktionen, die thermodynamisch nicht möglich sind, können auch durch einen Katalysator nicht durchgeführt werden, da aus Energieerhaltungsgründen zwar die Aktivierungsenergie, nicht aber die Reaktionsenergie geändert werden kann.

Katalytische Vorgänge kann man in zwei Arten unterscheiden. Wenn ein Reaktionsgemisch, also die Reaktanden, und der Katalysator in verschiedenen Phasen vorliegen, spricht man von heterogener Katalyse. In der Regel ist dabei der Katalysator ein Festkörper und das Reaktionsgemisch liegt gasförmig oder flüssig vor. Liegen Reaktanden und Katalysator in derselben Phase vor, also z.B. nur Flüssigkeiten, nennt

[5] griechisch $\kappa\alpha\tau'\alpha\lambda\upsilon\sigma\iota\varsigma$, katalysis - die Auflösung, Abschaffung, Aufhebung

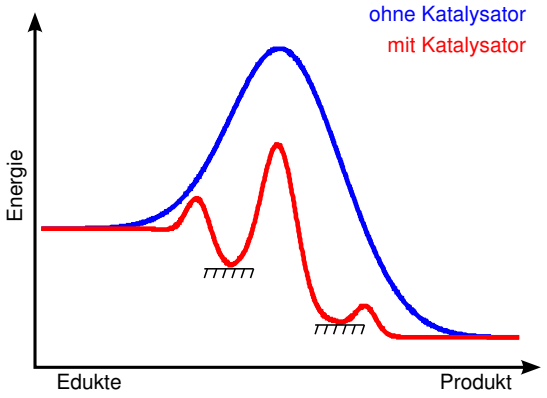


Abbildung 3.3: Für die Reaktion der Edukte zum Produkt muss ohne Katalysator mehr Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Die Reaktion mit Katalysator läuft über ein oder mehrere Zwischenprodukte. Die Reaktionsenthalpie ist bei beiden Kanälen gleich groß und im Fall einer exothermen Reaktion negativ.

man dies homogene Katalyse. In der Regel handelt es sich um Flüssigkeiten, in seltenen Fällen aber auch um Gasgemische.
Je nachdem, ob eine Reaktionsbeschleunigung oder eine Reaktionsverzögerung bewirkt wird, handelt es sich um einen positiven oder einen negativen Katalysator (Inhibitor). Dient ein Katalysator nur als Reaktionsstarter, d.h. ist er nach dem Anlaufen der Reaktion nicht mehr nötig, weil ein Reaktionsprodukt diese Aufgabe übernimmt, wird dies autokatalytischer Prozess genannt.
Die katalytische Reaktion kann in fünf Teilschritte aufgespalten werden. Diese sind im einzelnen Transport der Edukte zur Katalysatoroberfläche, Chemisorption der Edukte, Reaktion, Desorbtion der Produkte und schließlich Transport der Produkte von der Oberfläche. Chemisorption und Reaktion werden durch unterschiedliche Mechanismen beschrieben.

3.3.1 Physisorption und Chemisorption

Die Adsorption ist die Anlagerung von Molekülen oder Atomen an einer Oberfläche. Moleküle, die angelagert werden, können dabei dissoziieren. Das bedeutet, dass das Molekül in seine Atome zerlegt wird, die einzeln auf der Oberfläche adsorbiert werden. Ob molekular oder dissoziativ adsorbiert wird, hängt von verschiedenen Parametern ab. Dies sind neben dem Material und Struktur der Oberfläche die Temperatur und die bereits vorhandene Bedeckung.
Bei tiefen Temperaturen herrscht die Tendenz als Molekül zu adsorbieren vor. Je höher die Temperatur steigt, desto wahrscheinlicher wird eine dissoziative Adsorption. Im gleichen Maß steigt aber auch die Wahrscheinlichkeit für die Desorption, also das Abdampfen von der Oberfläche. Stufen, Ecken und Gitterdefekte erhöhen im allgemeinen die Reaktivität einer Oberfläche, sodass von erhöhter Dissoziation ausgegangen werden kann.
Je nachdem wie stark ein Adsorbat an die Oberfläche gebunden ist spricht man von Physisorption oder Chemisorption. Bei der Physisorption bindet das Atom oder Molekül über van-der-Waals-Kräfte an die Oberfläche. Dabei findet durch induzierte

Dipolmomente eine Wechselwirkung des Adsorbats mit mehreren Oberflächenatomen statt. Die Bindungsstärke oder auch Adsorptionswärme ist mit 10-20 kJ/mol oder 0.1-0.2 eV/Teilchen [Kei99] im Vergleich zu chemischen Bindungen innerhalb der Oberfläche oder innerhalb des Teilchens recht gering. Dadurch werden sowohl die Struktur der Adsorbate, als auch der Oberfläche wenig bis gar nicht verändert. Die elektronischen Eigenschaften werden durch die Physisorption ebenfalls kaum beeinflusst.
Bei der Chemisorption ist die Bindung mit der Oberfläche viel stärker. Sie liegt hier in einer Größenordnung von einigen 100 kJ/mol oder einigen eV/Teilchen [Kei99]. Die Bindung entspricht einer chemischen Bindung, die quantenmechanisch durch Überlapp der Wellenfunktionen hervorgerufen wird. Die Adsorptionswärme hängt hier neben den oben genannten Parametern auch von der Orientierung des Teilchens relativ zur Oberfläche ab. Die Chemisorption kann entweder molekular oder dissoziativ erfolgen, sodass zum Beispiel Kohlenmonoxid auf Übergangsmetallen als ganzes Molekül stark gebunden werden kann, Sauerstoffmoleküle jedoch in einzelne Atome aufgespalten werden und als solche chemisorbiert werden [Kei99].

3.3.2 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Langmuir und Hinshelwood stellten 1921 ein Reaktionsschema auf, nachdem die heterogene Katalyse ablaufen soll. Dabei werden zuerst beide Edukte an verschiedenen Zentren der Katalysatoroberfläche adsorbiert.

$$A_g \rightarrow A_{ads}$$
$$B_g \rightarrow B_{ads}$$

Es erfolgt eine Reaktion an der Oberfläche zwischen zwei benachbarten chemisorbierten Edukten.

$$A_{ads} + B_{ads} \rightarrow C_{ads}$$

Das adsorbierte Produkt dessorbiert anschließend wieder von der Oberfläche und der Katalysator kann erneut Moleküle adsorbieren.

$$C_{ads} \rightarrow C_g$$

3.3.3 Eley-Rideal-Mechanismus

Eley und Rideal zeigten eine alternative, einfachere Möglichkeit, den Ablauf der Anlagerungsreaktion zu erklären [Ele48, Rid39]. In ihrem Fall wird nur eines der beiden Edukte an die Oberfläche des Katalysators adsorbiert.

$$A_g \rightarrow A_{ads}$$

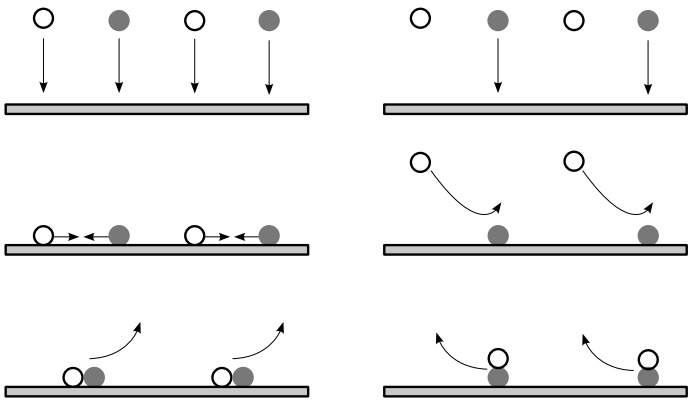


Abbildung 3.4: Unterschiedliche Mechanismen der Katalyse: Langmuir-Hinshelwood (links), Eley-Rideal (rechts). Die beiden Edukte werden verschieden adsorbiert.

Das Edukt B reagiert direkt aus dem Reaktionsgemisch (Gas, Flüssigkeit) mit dem adsorbierten Edukt A, ohne vorher vom Katalysator adsorbiert zu werden.

$$B_g + A_{ads} \rightarrow C_{ads}$$

Nach durchgeführter Reaktion desorbiert das Produkt C wieder von der Oberfläche und macht den Katalysator für den nächsten Zyklus frei.

$$C_{ads} \rightarrow C_g$$

3.4 XPS

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine Methode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, der Bindungsart und des Bindungscharakters sowie der elektronischen Struktur eines Materials, die in der Oberflächenphysik häufig eingesetzt wird. Je nach Energie der anregenden Strahlung unterscheidet man zwischen XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) oder UPS (Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy). Die Anregungsenergien liegen bei XPS etwa zwischen 100 und 1500 eV, bei UPS hingegen nur bei 5 bis 40 eV.
Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, dem Photoeffekt, der vor über hundert Jahren entdeckt und 1905 von A. Einstein theoretisch erklärt wurde [Ein05]. Elektromagnetische Strahlung mit einer Energie $h\nu$ größer als der Austrittsarbeit Φ, also der Differenz aus Vakuumenergie E_{vac} und Fermienergie E_f, kann Elektronen aus besetzten Zuständen in ungebundene Zustände anheben (Abb. 3.5). In der Nähe der Oberfläche werden diese dann als Photoelektronen emittiert. Die in der Spektroskopie gemessene kinetische Energie hängt mit der Bindungsenergie E_B über die Energie des eingestrahlten Photons $h\nu$ und der Austrittsarbeit Φ wie folgt zusammen:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi$$

Für die Darstellung in Spektren ist es gebräuchlich, die Zählrate über der Bindungsenergie bezüglich des Fermilevels aufzutragen. Die kinetische Energie hat weniger Aussagekraft, da sie von der Anregungsenergie abhängt.

1965 wurde aus der Photoelektronenspektroskopie von K. Siegbahn et al [Sie67, Sie81] die Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS entwickelt. Die ebenfalls für XPS gebräuchliche Abkürzung ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) veranschaulicht noch deutlicher den Vorteil der Messmethode. Mit der hohen Anregungsenergie der Röntgenphotonen können nun auch Innerschalenelektronen in ungebundene Zustände angehoben und emittiert werden. Damit ist auch der gut messbare "Chemical Shift" dieser Elektronen zugänglich, der bei verschiedenen Bindungen verschieden groß ist. Zusätzlich können die einzelnen Elemente unterschieden werden. Zur Information über das zu untersuchende System tragen Energie des Peaks, sowie Intensität, Fläche unter der Kurve und Form bei.

Die Elektronen einzelner Atome befinden sich auf diskreten Zuständen, welche für verschiedene Elemente charakteristisch sind. Sind diese Atome jedoch in einem Festkörper oder Cluster eingebaut, überlappen die Wellenfunktionen der Elektronen und es kommt durch Aufspaltung der Energiezustände zur Bänderbildung und zu einer chemischen Bindung. Allerdings haben nur die schwächer gebundenen Valenzelektronen einen signifikanten Anteil am Überlapp und bilden somit das Valenzband.

Die Wellenfunktionen stärker gebundener Rumpfelektronen haben keinen Überlapp und tragen daher auch nicht zur Bindung bei. Ihre Bindungsenergie wird zwar durch den Einfluss der Bindung geringfügig verschoben, ihre Energieniveaus sind aber weiterhin diskret. Die Bindungsenergie der Rumpfelektronen ist daher weiterhin verschiedenen Elementen zuzuordnen und kann zur Identifizierung eingesetzt werden. Dieser Fingerabdruck des Elements ist die Grundlage der chemischen Analyse mittels XPS.

Im Festkörper sind über der Energieachse E_{FK} das Valenzband, welches bis zur Fermienergie E_f gefüllt ist und die diskreten Rumpfniveaus E_c aufgetragen. Für Cluster gilt ein ähnliches Bild. Allerdings sind hier die Valenzelektronenniveaus noch nicht vollständig zu Bändern aufgespalten. Befindet sich jedoch der Cluster auf einem Substrat, gilt das Festkörpermodell.

Das einfallende Röntgenphoton $h\nu$ regt ein Elektron an und es ergibt sich ein Spektrum der kinetischen Energie der Elektronen. Zusätzlich zur Bindungsenergie muss aber auch noch die Austrittsarbeit des Probenhalters Φ geleistet werden. Da die Probe und der Probenhalter elektrisch leitend verbunden sind, ist das Ferminiveau gleich. Um die Austrittsarbeit zu berechnen, muss eine Metallprobe gemessen werden, deren Bindungsenergie auf Null gesetzt wird.

Die diskreten Energieniveaus sind im Spektrum durch einzelne Linien zu erkennen. Diese sind durch die natürliche Linienbreite ΔE_n aufgrund der Lebensdauer des Zustands und durch die Linienbreite der Strahlungsquelle ΔE_q verbreitert. Auch die Energieauflösung des Spektrometers ΔE_s muss berücksichtigt werden. Ohne Berücksichtigung von Verbreiterung durch thermische und statistische Effekte kommt man

zu einer Linienbreite von

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_q^2 + \Delta E_s^2}$$

Die Form der Photopeaks im Spektrum hängt zum einen von der Lebensdauer des Niveaus ab und ist damit durch eine Lorentzkurve gegeben, zum anderen spielen aber auch statistische Prozesse eine Rolle, die von einer Gaußverteilung beschrieben werden. Der Photopeak hat die Form der Überlagerung aus beiden und wird durch die Voigt-Verteilung reproduziert. Die Peakform ist im allgemeinen asymetrisch, da zum Beispiel Energie an verschiedene Prozesse, z.B. Phononen verloren gehen kann[Sea79].

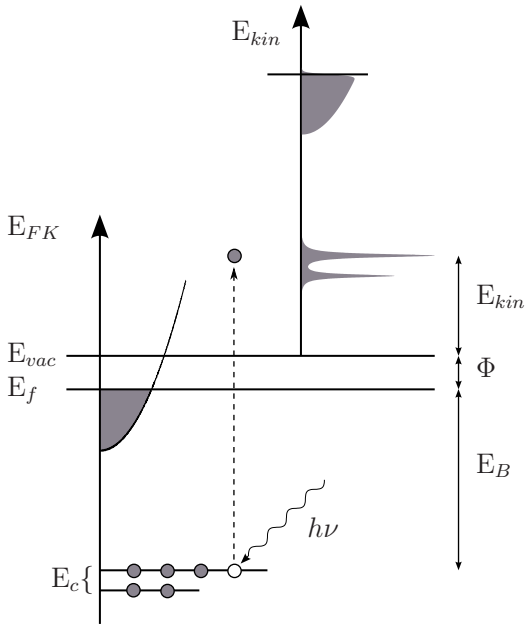


Abbildung 3.5: Energietermschema der Röntgenphotoemission. Auf der Energieachse des Festkörpers (Cluster auf Substrat) E_{FK} ist das Valenzband bis zur Fermienergie E_f gefüllt und die diskreten Rumpfniveaus E_c sind besetzt. Das einfallende Röntgenphoton $h\nu$ regt ein Elektron an und es ergibt sich ein Spektrum der kinetischen Energie der Elektronen (rechte Achse). Zusätzlich zur Bindungsenergie muss aber auch noch die Austrittsarbeit Φ geleistet werden.

Die Informationstiefe ist eine wesentliche Eigenschaft der XPS Messung. Sie wird über die mittlere freie Weglänge der angeregten Elektronen begrenzt. Die Eindringtiefe hängt im Wesentlichen von der kinetischen Energie der Elektronen und nur geringfügig vom Material ab. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ($\approx 10\mu m$) spielt hingegen eine untergeordnete Rolle. Die geringste Eindringtiefe hat man bei einer kinetischen Energie in einem Bereich von 50-70 eV mit ungefähr 5 Å [Sea79, Bri90]. Zu den bei XPS üblichen Energien bis 2000 eV steigt die mittlere freie Weglänge mit der Wurzel der Energie auf etwa 10-20 Å an.

Zusätzlich zu dem einfachen Mechanismus des Photoeffekts können verschiedene andere Effekte die Struktur des Spektrums verändern. Diese Effekte können sowohl von der Probe, als auch von der Röntgenquelle stammen.

3.4.1 Inelastische Streuung

Im Photoelektronensignal existieren neben den ungestörten Photoelektronen auch Elektronen, die beim Verlassen der Probe durch inelastische Stöße mit den Atomen Energie verlieren. Dadurch können sie keinem Energieniveau der Probe mehr zugeordnet werden und bilden einen kontinuierlichen Untergrund. Da sie schon viel Energie abgegeben haben, erscheinen sie im Spektrum als steiler Anstieg bis hin zum Wert der Anregungsenergie des Röntgenphotons. Dieser "inelastische Peak" kann im Übersichtsspektrum beobachtet werden, welches zur Überprüfung der Probenreinheit durchgeführt wird.
Der Untergrund durch diese inelastische Streuung kann berechnet aus Zahl und Streufunktion der Photoelektronen berechnet werden. Zur Analyse muss der Untergrund vom Spektrum abgezogen werden.

3.4.2 "Final / Initial State" Effekte

Trifft ein Photon auf ein Atom mit N Elektronen, wird innerhalb kurzer Zeit (ca. 10^{-14}s) ein Photoelektron emittiert. Das Atom befindet sich dann im "Final-State" mit einem Loch in den Rumpfelektronenzuständen. Da die Atome oder Elektronen nun das Loch in den Rumpfniveaus sehen, können sie zu niedrigeren Energien relaxieren. Die Energie der Emissionslinie im Spektrum der Photoelektronen entspricht nicht der Bindungsenergie des Orbitals des neutralen Atoms. Um die Bindungsenergie korrekt zu berechnen, müssen Informationen über Anfangs- und Endzustand E^i und E^f mitberücksichtigt werden.

$$E_B = E^f_{N-1} - E^i_N - \Phi$$

3.4.3 Feinstrukturaufspaltung

Durch die Spin-Bahn-Kopplung ungepaarter Elektronen spalten die Emissionlinien von p-,d- oder f-Orbitalen auf. Diese Feinstrukturaufspaltung kann als "Final State"-Effekt auftreten, wenn bei Emission aus einem gefüllten Orbital ein ungepaartes Elektron zurückbleibt. Die Größe der Aufspaltung wird mit zunehmender Hauptquantenzahl n größer, nimmt aber mit zunehmender Drehimpulsquantenzahl l ab. Die Größenordnung ist einige eV, bei Au4f ist die Aufspaltung zwischen dem Spinzustand $\frac{5}{2}$ und $\frac{7}{2}$ etwa 3.7 eV. Das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden aufgespaltenen Linien kann aus den jeweiligen Gesamtdrehimpulsen $j = l + s$ berechnet werden. Es beträgt allgemein $\frac{2j_1+1}{2j_2+1}$ und ist im obigem Beispiel $\frac{8}{6}$.

3.4.4 Shake-up, Shake-off

Neben den Linien des eigentlichen Photoeffekts im Spektrum gibt es durch verschiedene Vorgänge zusätzliche weitere Linien. Ein durch ein Photon emittiertes Elektron kann einen Teil seiner Energie an ein anderes Elektron abgeben, welches dadurch

in einen höheren, unbesetzten, gebundenen Zustand (shake-up) oder in einen ungebundenen Zustand (shake-off) übergehen kann. Dem emittierten Elektron fehlt diese Energie und es entsteht im Spektrum der Bindungsenergie ein Satellitenpeak, der um diesen Betrag zu höheren Energien verschoben ist. Zum Teil kann über diese "shake-up"-Peaks, wie zum Beispiel bei der "shake-up"-Linie $\pi \rightarrow \pi^*$ bei C1s, auf den Bindungscharakter des Atoms geschlossen werden [Mul92].

3.4.5 Auger-Peaks

Wird durch den Photoprozess ein Rumpfelektron angeregt und emittiert, so kann der unbesetzte Zustand von einem Elektron aus einer höheren Schale besetzt werde. Geschieht dieser Übergang strahlungslos, muss die Energie an ein drittes Elektron einer höheren Schale abgegeben werden, welches emittiert wird. Da dieses Auger-Elektron unabhängig von der Anregungsenergie $h\nu$ ist, erscheint es im Gegensatz zu den Photoelektronen im Bindungsenergiespektrum je nach Anregungsenergie an verschiedenen Positionen. Um Auger-Peaks zu identifizieren muss also mit verschiedenen Quellen dieselbe Probe vermessen werden. Die Bezeichnung der Auger-Elektronen wird gegeben durch die Schale, aus der das Photoelektron emittiert wird, der Schale, aus der das zweite Photon relaxiert und der Schale, aus der das Auger-Elektron emittiert wird, also beispielsweise KLL.

3.4.6 Satelliten-Peaks

Zur Anregung des Photoeffekts werden Photonen verwendet, die aus Übergängen der Metalle in der Röntgenquelle stammen. Am häufigsten werden die K_α-Linien von Magnesium oder Aluminium dafür verwendet. Dabei hat Mg K_α mit 1253.6 eV etwas weniger Energie als die 1486.6 eV der Al K_α-Strahlung.
Zusätzlich zu diesen Hauptlinien, die wegen der Feinstrukturaufspaltung besser als Al $K_{\alpha_{1,2}}$ bzw Mg $K_{\alpha_{1,2}}$ bezeichnet werden, treten auch Photonen mit geringeren Energien des K_{α_3} oder K_{α_4}-Übergangs auf [Hak96]. Diese Linien nennt man Satellitenlinien. Sowohl die um 9.8 eV Al K_{α_3}- als auch die um 11.8 eV verschobene Al K_{α_4}-Linie ist im Spektrum mit 6.4 bzw 3.2 % relativer Höhe durchaus noch zu beachten. Weitere Verschiebungen und Intensitäten kann man [Mul92] entnehmen.

3.4.7 Plasmonen

Durch Verlust von kinetischer Energie der emittierten Elektronen an den Festkörper oder den Cluster kann es zu einer Plasmonenanregung kommen. Plasmonen sind kollektive Schwingungen des Elektronengases mit einer charakteristischen Energie. Dies führt im Spektrum zu Peaks, deren Bindungsenergie höher ist als der dazugehörige Photopeak.

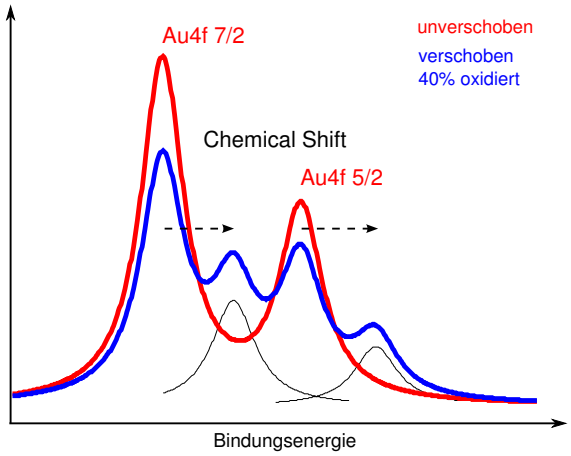


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des "Chemical Shift" der Au4f-Linie. Das rote Spektrum verschiebt sich bei der Oxidation in Pfeilrichtung zum blauen Spektrum. Die beiden schwarzen Peaks verdeutlichen die Oxidation von 40% der Atome. Die Fläche unter den Spektren bleibt vom "Chemical Shift" unbeeinflusst.

3.4.8 Chemical Shift

Bei chemischen Bindungen mit anderen Atomen werden Elektronen zum Bindungspartner mit größerer Elektronegativität verschoben. Dadurch wird das elektrische Potential des Atoms verändert und die Bindungsenergie der Elektronen verändert sich. Man spricht dabei vom "Chemical Shift", der Bindungsenergie des Elektrons. Je nach Bindungspartner können verschiedene "Chemical Shifts" auftreten, sodass zum Beispiel in einem Molekül durchaus mehrere C1s-Linien auftreten können. Die elementspezifische Energiedifferenz zwischen nichtverschobenem und verschobenem Zustand liegt in der Größenordnung von bis zu 5 eV. Für ausgesuchte Goldverbindungen sind diese Verschiebungen in Abbildung 3.7 dargestellt. Abbildung 3.6 zeigt schematisch, wie sich der "Chemical Shift" auf das Bindungsenergiespektrum auswirkt.
Kann die Linie eines "Chemical Shifts" nicht direkt gemessen werden, weil sie zum Beispiel von einer anderen Linie überlagert ist, kann auch die Verschiebung einer sekundären Satellitenlinie gemessen werden. Diese Verschiebung hat bis auf eine Abweichung von ± 0.2 eV die gleiche Größenordnung wie die Hauptlinie und kann somit ebenfalls als Indikator für eine Bindung dienen[Mul92].

3.4.9 XPS zur Untersuchung von Katalyse

Für die Untersuchung katalytischer Eigenschaften von Materialien kann XPS verwendet werden. Zum einen können Reaktanden identifiziert werden. Wichtiger ist jedoch, dass die verschiedenen Oxidationsstufen des Materials durch den "Chemical Shift" erkannt werden können. Gibt man zum Material Sauerstoff hinzu und wird dieser chemisorbiert, kann man eine Verschiebung der Linie im Spektrum erwarten. Je nach Grad der Chemisorption wird die Intensität des zusätzlichen Peaks im Verhältnis zum unverschobenen ansteigen oder abfallen.
Bei der Untersuchung makroskopischer Proben kann quantitativ bestimmt werden, welcher Anteil der Probe reagiert hat. Bei den kleinen Nanopartikeln oder Clustern

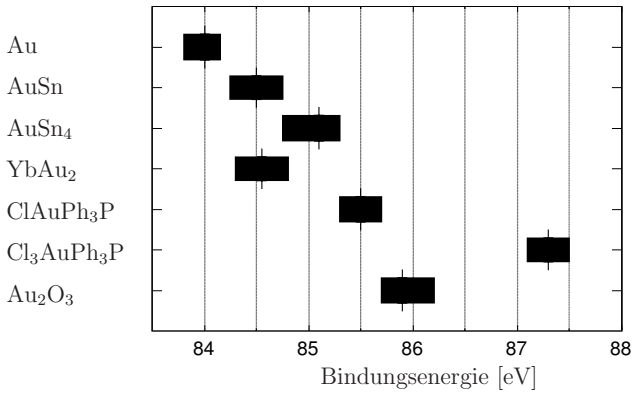


Abbildung 3.7: Die Werte des "Chemical Shift" verschiedener Goldverbindungen sind mit ihrem Fehlerbereich aufgetragen (aus [Mul92]). Bei Au_2O_3 schiebt der $4f_{\frac{7}{2}}$-Peak auf 85.9 eV [Sea79].

reicht die Empfindlichkeit nicht mehr aus. Die Aussage wird qualitativer, da der Anteil des Substrats im Signal zunimmt und das Signal-Noise-Verhältnis zunimmt.

4 Experimenteller Aufbau

Mit dem Wissen aus den vorherigen Kapiteln können nun die für die Untersuchung eingesetzten Anlagen erklärt werden. Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau und Nutzung der Anlage. Zusätzlich wird auf die Präparation der Proben eingegangen.

4.1 Anlage

4.1.1 Magnetronsputterquelle

Die Cluster werden in unserer Anlage durch eine Magnetronsputterquelle erzeugt. Zusammen mit Felix v. Gynz-Rekowski [GR05] wurde diese basierend auf den Entwürfen von H. Haberland und B. v. Issendorff [Hab94] konstruiert und mit kleinen Verbesserungen versehen.
Wesentlicher Bestandteil der Quelle ist der Magnetronkopf, in dem ein ringförmiger Magnet so angebracht ist, dass er die ionisierten Argonatome möglichst gleichmäßig und über die ganze Fläche verteilt auf das Sputtertarget lenkt. Das Sputtertarget wird von einem aufschraubbaren Ring gehalten und kann somit leicht ausgewechselt werden. Der ganze Magnetronkopf ist durch einem Keramikflansch gegenüber der Erde isoliert und liegt auf negativem Potential. Abbildung 4.1 zeigt schematisch die Funktion des Magnetrons.

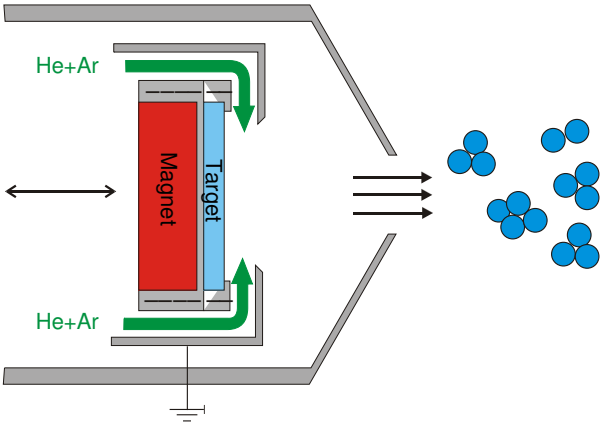


Abbildung 4.1: Der Magnetronkopf bestehend aus Magnet und Target, wird auf Potential gegenüber der Anode gelegt. Diese ganze Einheit ist innerhalb des Aggregationsrohres verschiebbar.

Der ganze Magnetronkopf sitzt in einem Metallzylinder, der mittels Quarzglas vom Kopf isoliert ist. Dieser wird auf Erdpotenzial gelegt. Auf der Frontseite ist er geschlossen, hat aber ein kreisförmiges, targetgroßes Loch mit scharfer Kante. Die Di-

stanz der Kante zum Target kann durch Drehung des Zylinders auf $\sim 50\mu m$ genau eingestellt werden. Aus kleinen Düsen im Zylinder kann Gas zwischen Kante und Target hindurchströmen. Mit der angelegten Spannung wird die elektrische Feldstärke an der Kante erhöht und die Gasatome können ionisiert werden. Treffen Ionen auf das Target, werden zusätzlich Elektronen freigesetzt, die für die weitere Ionistaion sorgen, sodass die Spannung reduziert werden kann.

In unserem Fall strömt ein Gemisch aus Helium und Argon mit einem Partialdruckverhältnis von etwa 10:1 in die Kammer. Aus dem He-Ar-Gemisch wird das Argon wegen seines größeren Ionisationsquerschnitts und der geringeren Ionisationsenergie vorwiegend ionisiert und trägt hauptsächlich zum Sputterprozess bei. Die Ar-Ionen werden nun von der angelegten Spannung auf das Target beschleunigt und schlagen dort in einer vom Magneten vorgegeben, ringförmigen Struktur Atome aus dem Target. Um die beim Sputterprozess entstehende Wärme abzuführen, muss der ganze Magnetronkopf mit Wasser gekühlt werden.

Das ganze Magnetron steckt in einem doppelwandigen Stahlrohr, welches an der Frontseite bis auf ein 6 mm Loch verschlossen ist. Das Doppelwandrohr wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die vom Target bis zum Loch freifliegenden Atome können mit den Heliumatomen stoßen und auch zu größeren Clustern agglomerieren. Durch die Kühlung wird zum einen Restgas, z.B. Wasser, ausgefroren, zum anderen werden die Cluster gekühlt und dadurch die Verteilung der kinetischen Energie kleiner.

Nach Verlassen der Aggregationskammer wird die Teilchendichte zu gering, sodass keine weitere Kondensation zu größeren Clustern mehr möglich ist. Durch den regelbaren Abstand des Magnetrons zur Front der Aggregationskammer und durch den Druck des He-Ar-Gemisches (ca. 1.5 mbar) kann somit die Größenverteilung der erzeugten Cluster beeinflusst werden.

4.1.2 Differenzielle Pumpstufen

Ein großes Problem bei unserem Experiment ist, dass in ein UHV-System während der Deposition ständig Gas zur Erzeugung der Cluster eingelassen wird. Um das Vakuum aufrecht zu erhalten, sind sehr große Pumpleistungen nötig. Während im Standbybetrieb die Turbopumpen ausreichen, werden zum Erzeugen der Cluster weitere Roots- und Difussionspumpen hinzugeschaltet.

Um die Druckdifferenz zwischen der Quelle, in der während der Deposition ein Druck von etwa 1.5 mbar herrscht, und der Probenkammer mit circa $1 - 2 \cdot 10^{-9}$ mbar zu gewährleisten, ist die Strecke in mehrere separat gepumpte Kammern unterteilt. Zwischen den Kammern sitzen Skimmer. Dies sind Metallkegel mit einem kleinen Loch an der Spitze, die das mitströmende Gas vom Clusterstrahl abschälen, um es abpumpen zu können.

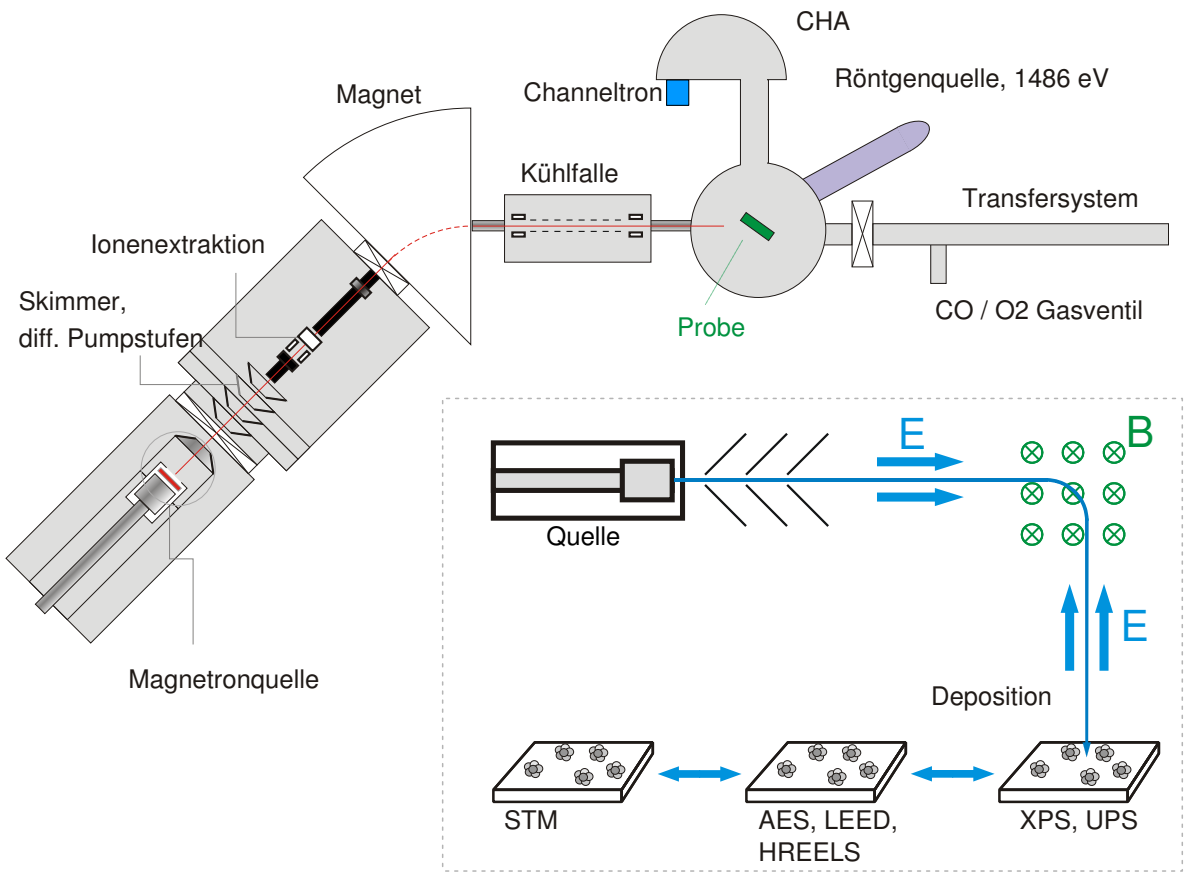


Abbildung 4.2: Der obere Teil zeigt den experimentelle Aufbau mit den verschiedenen Vakuumkammern und daran angebrachten Instrumenten. Nicht abgebildet sind sämtliche Pumpen, die an der Anlage angebracht sind. Im Kasten unten ist die Funktionalität schematisch dargestellt.

4.1.3 Ionenoptik

Der Ionenstrahl der Cluster läuft zum Teil durch Führungsrohre, die auf Potential liegen. Dieses Potential hat den gleichen Wert wie Beschleunigungsspannung, wodurch der Cluster kein Potential sieht und keine Kräfte auf ihn wirken. Zum Abpumpen des mit dem Ionenstrahl mitgeführten Gas (Helium und Argon) sind die Rohre mit Löchern versehen. Um den Ionenstrahl an den Übergängen, z.B. den Absperrventilen zu bündeln oder zu fokussieren, werden elektromagnetische Linsen verwendet. Diese bestehen aus einem Metallring, an den eine Spannung angelegt werden kann. Außerdem gibt es zum Ablenken des Strahls in Horizontal- und Vertikalrichtung je zwei Paare von parallelen Steerer-Platten. Je eine solche X-Y-Ablenkeinheit ist vor und nach dem Massenseparationsmagneten angebracht.
Auch die für die differentiellen Pumpstufen benötigten Skimmer sind mit Teflon

gegen die Erde isoliert und können variabel auf Potential gelegt werden.

Zusätzlich gibt es an den Ventilen verschiebbare Führungsrohre, die bei geöffnetem Ventil die Lücke überbrücken.

Vor jeder Deposition muss der Clusterstrahl durch die Anlage gefädelt werden. Dazu kann zusätzlich zur Probe an zwei Punkten in der Anlage der Ionenstrom gemessen werden (L3 und HV2). Dazu wird die entsprechende Linse abgeschaltet und der auftreffende Strom kann mit dem Picoamperemeter gemessen werden. Mit Hilfe der Linsen, Skimmern und Ablenkplatten kann nun an den jeweiligen Messpunkten nach einem Maximum im Clusterstrom gesucht werden. Dazu arbeitet man sich immer von vorne nach hinten durch.

4.1.4 Massenseparation

Der Clusterstrahl wird mit Hilfe eines Elektromagneten nach Clustermasse separiert. Durch die Vakuumkammer sind 30° Ablenkung vorgegeben, um die der Sektormagnet die Cluster ablenken muss. Alle anderen Cluster, deren Masse nicht mit den Bedingungen übereinstimmen, werden aus dem Strahl genommen.

Am Steuergerät kann entweder intern ein Strom durch den Magneten manuell eingestellt werden oder aber über eine externe Steuerung über einen Computer der Strom nach Wunsch eingestellt werden. Durch den Magneten fließen im Maximum 130 A, was zu einem Magnetfeld von etwa 0.5 T führt.

Um ein Massenspektrum aufzunehmen, wird der Strom des Magneten von 0 auf 70% des Maximalstroms durchgefahren. Zur Deposition wird dann manuell auf das gewünschte Maximum im Massenspektrum optimiert und eingestellt.

Die Auflösung des Spektrometers hängt neben der Energie der Cluster hauptsächlich von geometrischen Größen ab. Das hier verwendete System hat eine Auflösung $\frac{m}{\Delta m}$ von etwa 20. Sie kann auf Kosten der Intensität durch den Einbau kleinere Blenden gesteigert werden.

Mit dem Magnetfeld können maximal Ionen mit einer Masse von 2000 amu und einer kinetischen Energie von 1500 eV so abgelenkt werden, dass sie der Geometrie des Aufbaus folgen.

4.1.5 Kühlfallen

Um den Clusterstrahl weiter zu säubern, sind im System einige Kühlfallen eingebaut, durch die der Ionenstrahl mit dem Restgas hindurchfliegt. Das neutrale Gas, das nicht von der Ionenoptik geleitet wird, sondern nur mitgerissen wird, schlägt sich an der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Wand nieder. Dadurch wird der Clusterstrahl weiter ausgedünnt und es kommt zu weniger Stößen. Dies schlägt sich in einer besseren Massenauflösung im Spektrum nieder.

4.1.6 Deposition mit Softlanding

Alle Cluster werden nach Verlassen der Quelle mit einem elektrischen Feld beschleunigt und damit auf dieselbe kinetische Energie gebracht. Die Energie ist von den Anfangsbedingungen, also den Anfangsgeschwindigkeiten verbreitert. Diese Verbreiterung liegt in der Größenordnung der thermischen Energie des Transportgases (meV). Die meisten Depositionen wurden mit 1500 V Beschleunigungsspannung durchgeführt. Um zu höheren Massen zu gelangen, wurde zudem mit niedrigeren Spannungen experimentiert, wegen der schlechteren Massenauflösung aber fast nie in der Deposition eingesetzt.
Nach der Massenseparation werden die Cluster wieder komplett abgebremst. Dies geschieht wiederum durch ein elektrisches Feld, welches durch die umgekehrt angelegte Beschleunigungsspannung erzeugt wird.
Durch Anlegen eines kleinen Potentials zwischen dem Führungsrohr und dem Probenhalter werden die Cluster gerichtet auf die Probe gezogen. Die Spannung wurde entsprechend des zu deponierenden Clusters gewählt und beträgt in den Experimenten 0.2 V pro Atom. Diese geringe kinetische Energie führt erfahrungsgemäß nicht zur Zerstörung der Cluster, sodass man davon ausgeht, dass die Cluster als solche auf dem Substrat vorliegen.

4.1.7 XPS-Kammer

In der UHV-Kammer (Abb. 4.3) findet das eigentliche Experiment statt. Sie wird über eine Turbopumpe auf einen Druck bei $2 - 4 \cdot 10^{-10}$ mbar gehalten. Zusätzlich sorgen eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe für gutes Vakuum. Um diese tiefen Drücke zu erreichen, muss die Kammer einige Tage ausgeheizt werden. In der UHV-Kammer stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, die Probe zu beeinflussen.

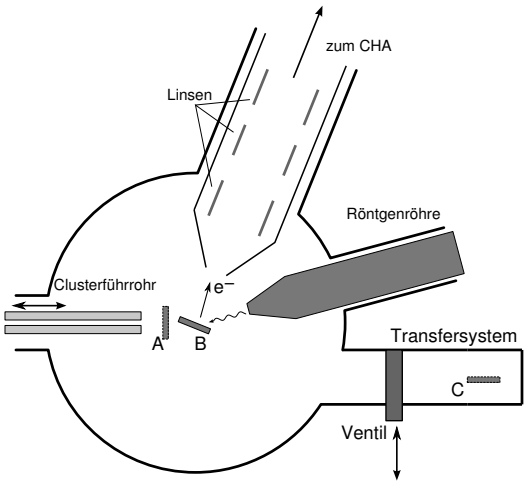


Abbildung 4.3: In der UHV Kammer kann die Probe in verschiedene Positionen gefahren werden. Zur Deposition (A) steht die Probe senkrecht vor dem verschiebbaren Clusterführrohr. Soll ein Spektrum aufgenommen werden (B), steht die Oberfläche der Probe in Richtung des Linsensystems vor dem CHA. Im Transfersystem können verschiedene Gase auf die Probe (C) gegeben werden.

Mit Hilfe eines Manipulators kann die eingeschleuste Probe in verschiedene Positionen in der UHV-Kammer gebracht werden. Der Manipulator lässt Bewegungen in X-, Y- und Z-Richtung und außerdem eine Drehung um die Z-Achse zu. Die Drehung um die Z-Achse wird nur von den Gas- und Stromzuleitungen zur Probe eingeschränkt.

Für die Deposition wird der Probenhalter senkrecht vor dem Ende des Führungsrohrs mit der Austrittsöffnung gefahren. Das Führungsrohr kann zusätzlich noch in Richtung des Probenhalters gefahren werden, um so den Abstand zwischen Austrittsöffnung und Probe zu verringern.

Um auf der Probe Defekte zu erzeugen (siehe 4.3.1, HOPG), kann eine Sputtergun benutzt werden. Diese wird mit Argon als Sputtergas betrieben. In unserem Fall wurde ein Druck von $4.0 \cdot 10^{-6}$ mbar und 0.5 kV Spannung eingesetzt, was zu einem Sputterstrom von etwa 40 μA führt. Die Probe wird hierfür direkt vor die Sputtergun gefahren.

Außerdem ist an die Kammer eine Röntgen- und eine Ultraviolettkanone angeschlossen, die für Photoelektronenspektroskopie eingesetzt werden. Zur Analyse der Photoelektronen ist an die UHV-Kammer ein Halbkugelspektrometer angebaut. Siehe dazu 4.2.1.

4.1.8 Ultrahochvakuum

Der große Aufwand, der für das Ultrahochvakuum betrieben wird, ist in in der Oberflächenphysik begründet.

Mit einem Stickingkoeffizient von $S = 1$, d.h alle Teilchen, die auf eine Oberfläche auftreffen bleiben auch an dieser haften, bilden sich auf der Oberfläche sehr schnell Schichten aus. Selbst bei einem Druck von $p = 1.3 \cdot 10^{-9}$ mbar ist nach nur 1000 Sekunden eine komplette Monolage (1 Monolage = 1 L = 10^{-6} torr $\cdot$ 1s) aus Restgas auf der Oberfläche angelagert. Bei höheren Drücken geschieht dies entsprechend schneller, sodass unter Nichtvakuumbedingungen sehr schnell sehr viele Verunreinigungen auf der Probe ablagern und diese unbrauchbar machen.

Allerdings sind die Stickingkoeffizienten normalerweise deutlich geringer als 1. Nur bei Alkali und Erdalkaliatomen beträgt der Wert beinahe 1. Trotzdem ist es von Vorteil, im UHV zu arbeiten, da zum Teil auch längere Zeit mit einer Probe gearbeitet wird.

Für die Photoelektronenspektroskopie wird ebenfalls gutes Vakuum benötigt. Bei zu hohem Druck stoßen die Elektronen an den Gasatomen, was dazu führt, dass die Elektronen nicht mehr zum Detektor gelangen. Zusätzlich kann es aber auch zu einer Energieverbreiterung führen, die die Qualität der Messergebnisse beeinflusst.

Auch der Clusterstrahl benötigt Vakuum, um nicht unnötig durch Gasatome verunreinigt zu werden. Außerdem werden die Cluster durch Stöße mit dem Gas angeregt und befinden sich nicht mehr im energetischen Grundzustand (siehe 3.1).

4.1.9 Transfer-Kammer

Das Transfersystem dient zum einen als Reaktionskammer für zugegebene Gase, zum anderen als Transfersystem zu anderen Experimenten. Es wird ebenfalls über eine Turbopumpe gepumpt.

Für die Versuche, bei denen Gase zugegeben werden, sind zwei Nadelventile angebracht. Über diese können feinst dosiert Kohlenmonoxid oder Sauerstoff angeboten werden. Um zum Beispiel den molekularen Sauerstoff in atomaren zu zersetzen, ist ein Platinfilament angebracht, welches auf etwa 650-750 ° C aufgeheizt werden kann (siehe auch 4.4). In der optimalen Position ist die Probe etwa 1 cm von dem Pt-Filament entfernt.

Um im System Goldnanopartikel herstellen zu können, ist außerdem ein Goldfilament angebracht, von dem Gold verdampft werden kann.

Die frisch präparierten Proben werden über das Transfersystem eingeschleust. Dazu wird das Ventil zur Turbopumpe geschlossen und die Transferkammer mit Stickstoff über ein Ventil geflutet. Durch einen abgeschraubten Fensterflansch kann nun ein alter Probenhalter vom Manipulatorarm genommen werden und ein neuer hingesteckt werden. Nach Verschließen des Fensters wird über einen Bypass mit einer Vorpumpe das Transfersystem wieder auf Vordruck abgepumpt, bevor das Ventil zu Turbopumpe langsam geöffnet werden kann.

Um eine Probe in ein anderes Labor unter UHV-Bedingungen transferieren zu können, kann der hintere Bereich, der von einer Ionengetterpumpe gepumpt wird, über eine Ventil verschlossen werden. Nach belüften eines Zwischenstücks kann die Transferstange mit dem Probenhalter komplett abgeschraubt werden. Dieses Transfersystem kann dann an die HREELS-Anlage oder ein STM gebracht werden, wo die Probe weiter untersucht werden kann.

4.2 Photoelektronenspektroskopie

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung für die XPS-Messungen ist am UHV-System eine Röntgenröhre des Typs Microtech 8025 mit wählbarer Anode aus Aluminium oder Magnesium angebracht. Für sämtliche Experimente wurde die Al $K_{\alpha_{1,2}}$-Linie mit 1486.6 eV genutzt. Der prinzipielle Aufbau der Röntgenquelle ist in Abbildung 4.4 dargestellt und erklärt. Die Röntgenstrahlung ensteht durch Anregung hochenergetischer Elektronen, die auf eine Metallanode beschleunigt werden. Dort regen sie die Elektronen der Metallatome an. Fallen diese von der L- in die K-Schale zurück, so geben sie die charakteristische k_α-Strahlung ab. Zusätzlich wird noch ein Untergrund durch Bremsstrahlung emittiert. Die Strahlung ist zwar nicht monochromatisch, die Al K_α-Linie mit 1486.6 eV dominiert das Spektrum aber deutlich. Mit 0.85 eV ist die Breite dieses Übergangs im Vergleich zu anderen Röntgenanodenmaterialien recht schmal.

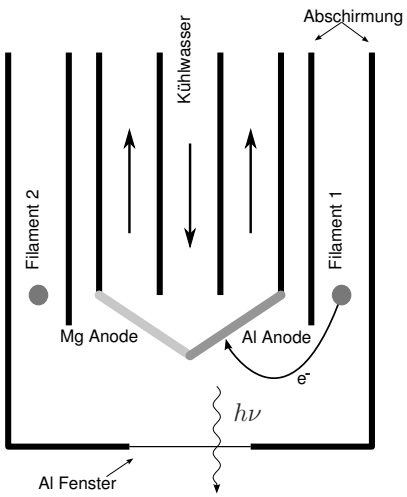


Abbildung 4.4: An der Anode der Röntgenröhre liegt eine Spannung von 15 kV an. Elektronen werden je nach Wahl der Heizfilamente auf die Al- oder die Mg-Anode beschleunigt. Dort regen sie die Atome an, welche dann spontan charakteristische Röntgenstrahlung emittieren. Diese trifft nach Passieren eines dünnen Aluminiumfensters, welches gestreute Elektronen am Eindringen in den Probenraum hindern soll, auf die Probe [Yat73].

4.2.1 Halbkugelanalysator

Der Analysator für die kinetische Energie der Photoelektronen ist ein "Concentric Hemispherical Analyser" (CHA) der Firma Omicron vom Typ EA125 U5. Er besteht aus zwei verschieden großen konzentrischen Halbkugeln mit den Radien R_1 und R_2. Diese werden auf unterschiedliche negative elektrische Potentiale V_1 und V_2 gelegt. Dabei ist das negative Potential der äußeren Halbkugelschale (R_2) größer als das der inneren. Mit dem Radius R_0 gibt es zwischen diesen beiden Schalen eine Potentialfläche, auf dem der Mittelwert der beide Potentiale herrscht. Dieses Potential ist

$$V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0}$$

Elektronen, die mit einer Energie E_{pass} tangential auf diese Fläche gelangen, werden kreisförmig auf dieser durch den Analysator geleitet. Diese Passenergie ist $E_{pass} = eV_0$. Um den bis auf eine Winkelabweichung $\delta\alpha$ tangentialen Einschuss zu gewährleisten, sind auf beiden Seiten Schlitzblenden der Breite $d_{1,2}$ angebracht, die nur die passenden Elektronen passieren lassen. Elektronen mit höherer oder geringerer Energie haben größere Radien und prallen an den Rand oder auf die Schlitzblende. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 4.5 dargestellt.
Vor dem CHA werden alle Elektronen mit einem Linsensystem um einen bestimmten Betrag abgebremst. Detektiert werden nur die Elektronen, deren kinetische Energie abzüglich dieses Betrags der Passenergie E_{pass} entspricht. Um ein Spektrum aller Energien aufzunehmen, wird der Betrag der Energie, um die die Elektronen abgebremst werden, durchgefahren. Dieser Modus des Analysators, bei dem die Passenergie konstant gehalten wird, nennt sich CAE-Modus[1]. Er hat im Gegensatz zum CRR-Modus[2] den Vorteil, dass die Auflösung für alle kinetischen Energien gleich

[1] CAE = Constant Analyser Energy
[2] CRR = Constant Retardation Ratio

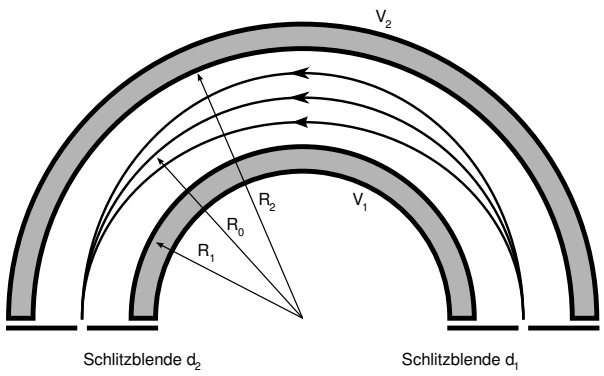


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Trajektorien der Elektronen mit der Energie E_{pass} innerhalb der zulässigen Winkelabweichung. [Omi97]

groß ist. Diese beträgt für zwei gleich große Schlitzblenden d

$$\Delta E = E_{pass} \cdot \left(\frac{d}{R_0} + (\delta\alpha)^2 \right)$$

Prinzipiell ist der Radius eine gute Größe, um die Auflösung zu verbessern. Allerdings wird die Intensität mit zunehmendem Radius immer kleiner. Genauso führt eine kleinere Passenergie zu einer besseren Auflösung, aber auch zu weniger Intensität.
Im Experiment wird ein Mittelwert zwischen Auflösung und Intensität gewählt, um die Messdauer nicht allzu groß werden zu lassen. Der Radius R_0 ist mit 125 mm durch die Abmessungen festgelegt. Alle Messungen wurden bei einer Passenergie von 20 eV, niedriger Winkelabweichung 1° (low) und einer Schlitzblendenöffnung von 6 mm durchgeführt. Die Auflösung des Spektrometers ΔE ist damit für einen Energiebereich von 100 bis 1500 eV ungefähr 950 meV.

4.2.2 Channeltron

Nach dem Ausgangsschlitz des CHA werden die Photoelektronen von Channeltrons detektiert. Davon sind fünf Stück radial hinter der Schlitzblende angeordnet, um so auch noch Elektronen zu detektieren, die unter einem kleinen Winkel zur Tangente den Analysator durchlaufen. Das führt zu einer höheren Scangeschwindigkeit, da die Channeltrons entsprechend der leicht verschiedenen Energien verrechnet werden.
Ein Channeltron ist ein kleines, schneckenförmiges Glasröhrchen, welches auf der Innenseite mit einem Halbleiter beschichtet ist. An diese hochohmigen Schicht wird zwischen Ausgang und Ende eine Spannung angelegt. Die Spannung fällt dann linear über die ganze Strecke ab, sodass das Channeltron wie ein Sekundärelektronenvervielfacher funktioniert. Das auftreffende Elektron schlägt weitere Elektronen aus der Oberfläche, die durch die Spannung weiter ins Innere beschleunigt werden und ein Lawineneffekt einsetzt. Durch die Schneckenform wird verhindert, dass die Elektronen aus dem Channeltron herausfliegen und verloren gehen.
Die Anzahl der so entstandenen Elektronen hängt von der angelegten Spannung und von der Anfangsenergie der ankommenden Elektronen ab [Bor71]. Da die Energie

nach dem CHA konstant sein sollte, spielt nur noch die Spannung eine Rolle und über eine Strommessung kann ein einfallendes Elektron detektiert werden.

4.3 Proben

4.3.1 Probenpräparation

Die Cluster werden im Experiment auf verschiedene Proben deponiert. Die prinzipiell in der Oberflächenphysik gewünschte planare Oberfläche stellt sich in diesem Experiment als problematisch heraus. Auf einer Oberfläche ohne Defekte, Stufen oder Plateaus sind die deponierten Cluster sehr mobil und diffundieren über die Oberfläche. Dadurch besteht eine größere Wahrscheinlichkeit, dass sie zu größeren Inseln agglomerieren und nicht in der deponierten Größe bestehen bleiben.
Im Experiment sollen jedoch einzelne Cluster einer bestimmten Größe betrachtet werden. Zum einen könnte man ein Substrat mit einer starken Cluster-Substrat-Wechselwirkung nehmen und dadurch die Cluster so stark auf der Oberfläche binden, dass sie nicht mehr diffundieren. Durch die starke Bindung würden jedoch die elektronischen Eigenschaften der Cluster verändert werden und die zu untersuchenden Clustereffekte verschwinden. Besser für den Versuch ist daher eine schwach bindende Oberfläche.
Durch gezieltes Zerstören der Oberfläche kann die Mobilität der Cluster eingeschränkt werden, sodass sie an den Defektstellen gepinnt sind. Ideal ist ein Substrat, welches die Cluster nur mittels van-der-Waals-Kräfte bindet und trotzdem durch die Defekte ein Pinning ermöglicht.

Ätzen der SiO_2-Proben

Die SiO_2-Proben sind ca. 1x1 cm große Si Wafer, die von der natürlichen SiO_2-Schicht überzogen sind. Sie werden aus einem polykristallinen Si-Wafer (Reinheit 99.9999%) durch Anritzen und Brechen hergestellt. Um die gewünschten Defekte der Oberfläche zu erzielen, werden sie mit einer Lösung aus Essigsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und destilliertem Wasser (23:3:3:1) 3 Minuten lang geätzt. Anschließend werden sie in destilliertem Wasser neutralisiert, mit Ethanol gesäubert und mit Hilfe des Warmluftföns getrocknet.

HOPG-Proben

Um die HOPG-Proben[3] nach der Deposition wieder in den reinen Urzustand zu versetzen, wird die Scotch-Tape-Methode angewendet. Dazu werden mit einem Stück Klebestreifen die oberen Lagen Graphit abgezogen. Auch kleinere, leichte Kratzer können so durch häufiges Abziehen aus dem HOPG entfernt werden.

[3]HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite

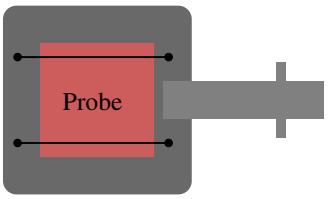


Abbildung 4.6: Befestigung der Probe auf dem Probenhalter mit einem 0.1 mm Molybdän-Draht

Nach Einbringen in die UHV-Kammer wird die Probe auf ca. 500 $°C$ geheizt, um das HOPG wieder zu entspannen. Dies geschieht meist über Nacht durch den im Manipulatorarm eingebauten Heizdraht[4].
Durch Sputtern mit Argon in der UHV-Kammer werden in die HOPG-Oberfläche Defekte eingebracht, auf denen die Cluster hängen bleiben. Je nach Dauer des Sputtervorgangs sind mehr oder weniger Defekte auf der Probe. Die besten Ergebnisse erzielt man mit einer Dauer von 20 bis 30 Sekunden bei $4 \cdot 10^{-6}$ mbar Argon und einer Spannung von 0.5 kV. Sputtern mit höherer Energie führt zur Bildung von amorphem Kohlenstoff. Zusätzlich wird die Oberfläche durch das Sputtern auch von Kohlenwasserstoffen befreit.

Probenhalter

Um die Probe in die UHV-Kammer einzubringen, muss sie auf einem Probenhalter aus Edelstahl oder Tantal montiert werden. Dieser besteht aus einer 18x18 mm großen Platte, an die ein 4 mm Rundstahl mit Querstab angebracht ist. Dieser kann mit dem Bayonetteverschluß des UHV-Manipulators festgehalten werden.
Um den Probenhalter zu reinigen, wird er zuerst mit Sandpapier von aufgedampften Schichten befreit und anschließend im Ultraschallbad mit Ethanol gespült.
Die Probe wird mit einem 0.1 mm Molybdän-Draht befestigt. Dazu werden, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, zwei über den Rand der Probe gespannte Drähte auf dem Probenhalter festgeschweißt.

4.4 Durchführung und Analyse

Um die Ergebnisse besser Vergleichen zu können, wurde von allen zu untersuchenden Clustern die selbe Menge deponiert. Nach einigen Versuchen wurde eine Anzahl von $200 \cdot 10^{10}$ Clustern gewählt. Die Abweichung beträgt etwa 5% (siehe z.B. 5.3.1). Dadurch erhält man gegeben durch die Spotgröße der Deposition eine Bedeckung, die unter 10% einer Monolage beträgt. Die Cluster liegen ohne direkten Kontakt einzeln auf der Oberfläche. Die konstante Clusterzahl führt aber auch zu unterschiedlichen Intensitäten im Photoelektronensignal, da dann je nach Cluster verschieden viele Goldatome auf dem Substrat vorliegen.

[4] Wolfram

Auch die Gaszugabe ist konstant. Zur Oxidation der Cluster wird das Transfersystem mit molekularem Sauerstoff bei einem Druck von $8.0 \cdot 10^{-5}$ mbar geflutet. Um der Probe atomaren Sauerstoff anzubieten, wird auf das Pt-Filament (siehe 4.1.9) ein Strom von 4.0 A gegeben. Die Sauerstoffmoleküle dissozieren dann an dem 600 °C heissen Filament. Der Partialdruck des atomaren Sauerstoffs dürfte deutlich geringer sein. Mit dem neuen Quadrupolmassenspektrometer an der Transferkammer sollte dieser genauer zu bestimmen sein (Erste Beobachtung: $\sim 1\%$). Die Dauer der Sauerstoffzugabe war bei allen Versuchen 30 Minuten. Die Bedeckung liegt somit wohl unter dem Wert von etwa 110000 Langmuir, der mit dem Druck des molekularen Sauerstoffs berechnet wurde.
Das Kohlenmonoxid zur Reduktion wird im Transfersystem für 100 Sekunden mit einen Druck von $3.0 \cdot 10^{-5}$ mbar auf die Probe gegeben, was zur einer Bedeckung von ungefähr 2250 L führt.

Für alle Experimente wird der Bereich der Bindungsenergie zwischen 80 und 92 eV mit den beiden Goldlinien und dem Siliziumuntergrund mit einer Schrittweite von 0.1 eV gemessen. Außerdem wird auch die Si2p-Linie bei 99.3 eV und die Sauerstofflinie beobachtet. Zusätzlich wurde meist zu Beginn des Tages auch ein Überblickspektrum (0 bis 1400 eV) gemessen um eventuelle Verunreinigungen ausschließen zu können. Die Sauerstoffspektren der O1s-Linie werden nur qualitativ betrachtet. Man kann eine Zu- oder Abnahme von Sauerstoff beobachten. Über die Intensitäten und die reagierte Menge Sauerstoff lässt sich aber wenig aussagen.

Die Au4f-Linie der Goldcluster wird von dem Hintergrundsignal der Probe überlagert, sodass zwei Silizium-Peaks genau in dem Bereich, der für das Goldspektrum gemessen wird, liegen. Die α_3-Linie bei 89.5 eV und die α_4-Linie bei 87.5 eV sind beide Satelliten der Si2p-Linie (99.3 eV) (siehe 3.4.6). Für zukünftige Messungen ist es daher sinnvoll, über die Nutzung der Mg-Röntgenlinie als anregende Strahlung nachzudenken, bei der die Satelliten des Si2p nicht genau auf den Au4f-Linien liegen.
Um diesen Hintergrund zu entfernen, wird ein Differenzspektrum zwischen der Messung und einer Messung des blanken Silizium-Wafers gebildet. Um nicht vor jeder Deposition diesen Untergrund neu messen zu müssen, wurde einmalig ein Referenzspektrum aufgenommen.
Die Intensität des Spektrometers hängt von mehreren Parametern[5] ab, die nicht alle genau genug eingestellt oder kontrolliert werden können. Daher kann sie zwischen verschiedenen Messungen schwanken und kann nicht als konstant angenommen werden. Die Austrittsarbeit des Spektrometers ist in Grenzen konstant, ändert sich aber in Abhängigkeit von der Fixierung der Probe auf dem Probenhalter[6].
Um alle Messungen vergleichen zu können, wird daher zunächst die Bindungsenergie des Satelliten-Peak des Si2p auf 89.5 eV verschoben. Durch die Verschiebung auf der Energieachse kann der Fehler der Austrittsarbeit korregiert werden. Zusätzlich kann

[5] Position der Probe, Druck, Elektronik, ...
[6] Federklemmen

noch der benachbarte Si2p-Peak bei 99.3 eV als Energieeichung dienen. Dazu wäre es allerdings notwendig, über den ganzen Bereich inklusive der Si2p- und Au4f-Linien[7] zu messen. Dadurch verdoppelt sich aber auch die für ein Spektrum benötigte Zeit, sodass ein erheblicher Zeitaufwand nötigt wäre. Die hier vorgenommene Eichung über den Si2p-Satelliten setzt vorraus, dass dieser sich bei Zugabe und Reaktion mit Sauerstoff nicht verschiebt. Die Blindprobenmessungen (siehe 5.3.1) zeigen unter anderem, dass dies gegeben ist.
Nachdem die Bindungsenergie einheitlich festgelegt ist, wird die Basislinie, die energetisch tiefer als die Au4f$_{\frac{7}{2}}$-Linie liegt, bei allen Messungen auf gleiche Intensität gezogen. Der Untergrund ändert sich bei der Deposition von Gold oder bei Zugabe von Gasen nur jeweils bei höheren Bindungsenergien.
Um einen zweiten Punkt für eine Normierung zu finden, wird für jeden Cluster der Si2p-Satellitenpeak bei 89.5 eV im Siliziumuntergrundspektrum auf die Intensität des selben Peaks im Depositionsspektrum normiert. Allerdings ist nach der Deposition von Gold diese Siliziumlinie etwas höher, da noch etwas Intensität der Flanken des Au4f$_{\frac{5}{2}}$ hinzukommen. Dies führt zu einem kleinen Fehler in den Differenzspektren, der aber mangels anderer Normierungen hingenommen werden muß.
Für die Spektren nach der Zugabe von atomarem Sauerstoff oder Kohlenmonoxid wird dieser Vorgang nicht wiederholt, sondern der auf die Deposition normierte Untergrund abgezogen. Dadurch werden Änderungen, die durch einen "Chemical Shift" an der Position des Si2p-Satelliten (89.5 eV) entstehen berücksichtigt.

Zur Analyse der Differenzspektren werden die Au4f-Linien und ihre durch den Chemical Shift" entstandenen Partnerlinien angefittet. Die Linienform wird dabei soweit möglich als Voigtverteilung angenommen, da diese Linien in Photoelektronenspektren am besten beschreibt.
Die Energiedifferenz zwischen der Au4f$_{\frac{7}{2}}$- und Au4f$_{\frac{5}{2}}$-Linie durch die Spin-Bahn-Aufspaltung wird durch die Oxidation nur geringfügig beeinflusst ($< \pm 1$ meV), da der Mechanismus des "Chemical Shifts" nicht vom Spin abhängt [Gan06]. Ebenso ändert sich auch das Verhältnis zwischen der Intensität von Au4f$_{\frac{7}{2}}$ und Au4f$_{\frac{5}{2}}$ durch die Energieverschiebung nicht. Zusätzlich ist die Halbwertsbreite der Linien im Photelektronenspektrum nur von Größen abhängig, die nicht von der Oxidation oder der Deposition von Gold abhängen, sodass diese ebenfalls konstant ist.
Zum Anpassen der Kurven bleiben also nur vier der ursprünglich sieben Parameter. Dies sind die Bindungsenergie der unverschobenen sowie der verschobenen Au4f$_{\frac{7}{2}}$-Linie und deren jeweilige Intensität. Die Spin-Bahn-Aufspaltung[8], das Verhältnis der Intensitäten[9] sowie die Halbwertsbreite[10] werden aus einem Goldspektrum eines Goldfestkörpers ermittelt und werden konstant gehalten.

[7] 80 bis 106 eV
[8] 3.67 eV
[9] $I_{7/2}$ zu $I_{5/2} = 8/6$
[10] 1.18 eV

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen werden nun entsprechend der Kentnisse aus den vorangehenden Kapiteln dargestellt und erläutert. Neben einem typischen Massenspektrum einer Deposition, sind die Photoelektronenspektren der Cluster von Au_2 bis Au_{10} auf SiO_2 geplottet. Außerdem wird auf den zeitlichen Verlauf der Oxidation eingegangen. Am Ende des Kapitels wird ein Vergleich mit Clustern auf einem HOPG-Substrat gezogen.

5.1 Massenspektrum von Au_n auf SiO_2

Nachdem der Ionenstrahl durch die Anlage gefädelt ist, kann an den drei Messpunkten im System ein Massenspektrum aufgenommen werden. An Linse 3, also ca. 40 cm nach dem Magneten, ist die Auflösung dabei deutlich schlechter und dient daher nur als Anhaltspunkt für die weiter Optimierung. Mit zunehmendem Abstand vom Magnet wird die Auflösung besser. Die in knapp 2 m Entfernung auf der Probe aufgenommenen Massenspektren dienen schließlich zur Auswahl des zu deponierenden Clusters. Die zur Deposition gewünschte Stromstärke für den Magneten kann dann entsprechend abgelesen und eingestellt werden. Abbildung 5.1 zeigt ein typisches Massenspektrum am Probenort.
Im Massenspektrum werden Abstände zwischen den Peaks mit steigendem Magnetfeld geringer. Die Position folgt in Abhängigkeit des Magnetfelds bei den kleineren Clustern schön dem Wurzelgesetz $B \sim \sqrt{m}$, welches aus Gleichsetzen von Zentripetal- und Lorentzkraft folgt. Allerdings kommt der Magnet bei etwas höheren Strömen in die Sättigung, sodass die Abnahme des Abstands schwächer wird.
Wegen des nichtlinearen Verlaufs ist es schwierig, eine direkte Umrechnung zwischen Strom und Masse an zugeben. Um festzustellen, welche Masse bei welchem Strom liegt, wird das Goldmassenspektrum mit einem Silber- oder Siliziummassenspektrum verglichen, bei dem bestimmte Peaks (z.B. Si_8) durch ihre Intensität deutlich erkennbar sind.
Das Auflösungsvermögen dieses Massenspektrometers ist $\frac{m}{\Delta m} \approx 20$. Die kleinen Goldcluster (1-4) sind im Massenspektrum scharf getrennt, auch bei den folgenden Peaks ist kaum Überlapp zu erkennen. Bei Au_9 und Au_{10} erzeugt der recht Breite Au_{10}-Peak einen gewissen Untergrund. Trotzdem überlappen auch hier die Halbwertsbreiten der Peaks nicht.
Die unterschiedliche Intensität der verschiedenen Cluster kommt zum einen von der Optimierung auf eine bestimmte Masse, zum anderen sind aber gerade die hier besonders schwachen Au_5 und Au_6 grundsätzlich weniger in der in der Quelle enstehenden Massenverteilung vorhanden.

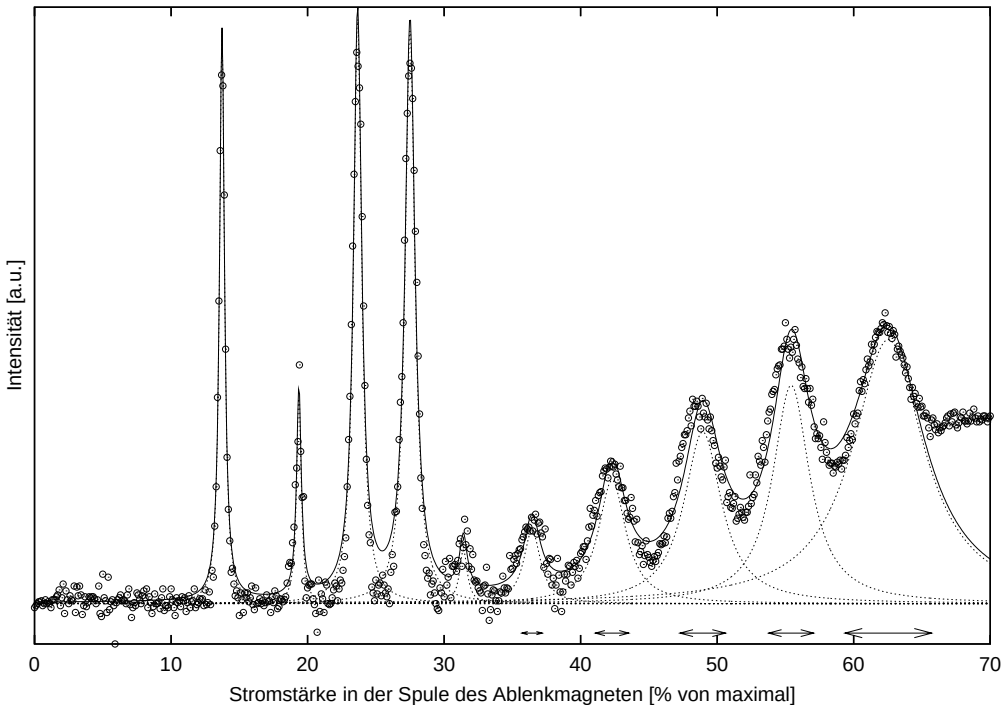


Abbildung 5.1: Auf der Probe aufgenommens Massenspektrum von Au_n auf SiO_2 über dem Strom durch den Magneten. Bei den Massen 6-10 ist zur Verdeutlichung das FWHM unten aufgetragen. Nur bei Au_9 und Au_{10} sind die Massen schon nahe zusammen, aber trotzdem noch getrennt.

5.2 Winkelabhängigkeit der XPS

Da die Intensität von der exakten Position auf der Probe und damit von der Bedeckung abhängt, ist ein genaues Positionieren wichtig. Da am Versuchsaufbau mehrere Personen arbeiten, kann es dazu kommen, dass leicht unterschiedliche Einstellungen vorgenommen werden. Die X-, Y- und Z-Position werden mittels mm-Schraube recht genau eingestellt.

XPS hat eine vom Auftreffwinkel der Röntgenphotonen abhängige Eindringtiefe. Dadurch können sich je nach eingestelltem Winkel die Intensitätsverhältnisse zwischen Substrat- und Clustersignal ändern. Das könnte die zum Teil bei gleicher Position auftretenden Intensitätsunterschiede erklären.

Um dies zu überprüfen und als mögliche Fehlerquelle auszuschließen, wurden für verschiedene Winkel um 82.0° in 1°-Schritten je ein Spektrum aufgenommen. Der Bereich der Bindungsenergie umfasst dabei zum einen den Si2p-Peak bei 99 eV und zum anderen die Au4f-Linien bei 84 und 88 eV. Dadurch kann das Verhältnis zwischen Si2p und $Au4f_{\frac{7}{2}}$ ermittelt werden.

Die Messungen ergeben, dass in einem Bereich von 80 bis 84° keine nennenswerten

Veränderungen messbar sind. Alle gemessenen Spektren liegen aufeinander und das Verhältnis zwischen Silizium und Gold ist konstant.
Da der Winkel mindestens auf 0.2 Grad genau eingestellt werden kann, spielt die Abweichung, die durch verschiedene Einstellungsvarianten verschiedener Benutzer hervorgerufen wird, keine Rolle und scheidet somit als mögliche Fehlerquelle aus.

5.3 Au_n auf SiO_2

Die Untersuchung von Gold auf Siliziumoxid beschränkt sich auf die Cluster zwischen 2 und 10 Atomen. Größere Goldcluster, also höhere Massen, können mit dem in der Anlage verbauten Magneten nur mit einer schlechteren Auflösung separiert werden. Die Deposition einzelner Goldatome wurde durchgeführt, aber nicht weiter verfolgt.

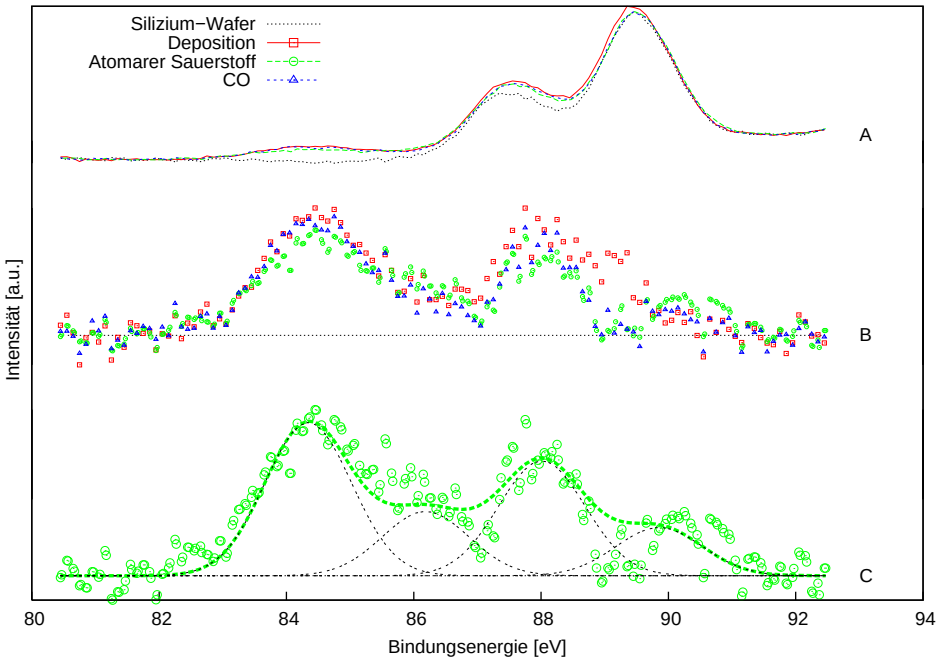


Abbildung 5.2: Au4f-Spektrum von Au_2-Clustern: Originaldaten (A), Differenzspektrum ohne Si-Untergrund (B, C). Es ist zu erkennen, dass die Cluster mit Sauerstoff reagiert haben. Die Reaktivität, das Verhältnis zwischen oxidierten und nichtoxidierten Linien, ist ungefähr 0.4.

Aus den Ergebnissen von Gasphasenexperimenten erwartet man nur bei den geradzahligen Clustern eine Reaktion mit Sauerstoff. Die Wechselwirkung mit dem Substrat beeinflusst aber die Struktur der Elektronen, sodass diese veränderte Eigenschaften an den Clustern hervorrufen.
Die Auswertung erfolgt nach dem in 4.4 beschriebenen Verfahren. Die dargestellten Spektren 5.2 bis 5.10 zeigen in Teil A jeweils die Orginalmessdaten. Teil B zeigt

jeweils drei vom Siliziumuntergrund befreite Differenzspektren. Das Spektrum direkt nach der Deposition ist dabei immer in rot (□) geplottet. Die nach der Zugabe von atomarem Sauerstoff aufgenommene Kurve ist grün (○) und nach anschließender Reduktion mit CO blau (△) dargestellt. Im dritten Teil C der Grafik ist das Differenzspektrum der mit Sauerstoff behandelten Cluster nochmal herausgegriffen und mit den gefitteten Au4f-Linien geplottet.
Au_2-Cluster zeigen bei Zugabe von atomarem Sauerstoff eine Oxidation. Der Zahlenwert der Reaktivität ist aber wegen der zu geringen Intensität und des starken Rauschens im Photoelektronensignal schwer festzustellen. Das in Abbildung 5.2 geplottete XPS-Signal der Cluster nach der Deposition und nach der Reduktion mit CO unterscheidet sich von dem der mit Sauerstoff behandelten Cluster nur in einer leichten Schulter bei 86.4 eV. Für ein eindeutiges Ergebnis müsste deutlich länger als 150 Durchläufe gemessen werden. Das scheitert aber unter anderem an dem in Abschnitt 5.4 beschriebenen Problem, dass die Oxidation zeitlich abnimmt und somit ein Mittelwert gemessen wird.
Die Bindungsenergie der Au_2-Cluster ist um 0.3 eV zu höherer Energie gegenüber den Festkörperwerten verschoben und der Au4f$\frac{7}{2}$-Peak liegt bei 84.3, Au4f$\frac{5}{2}$ bei 88.0 eV.

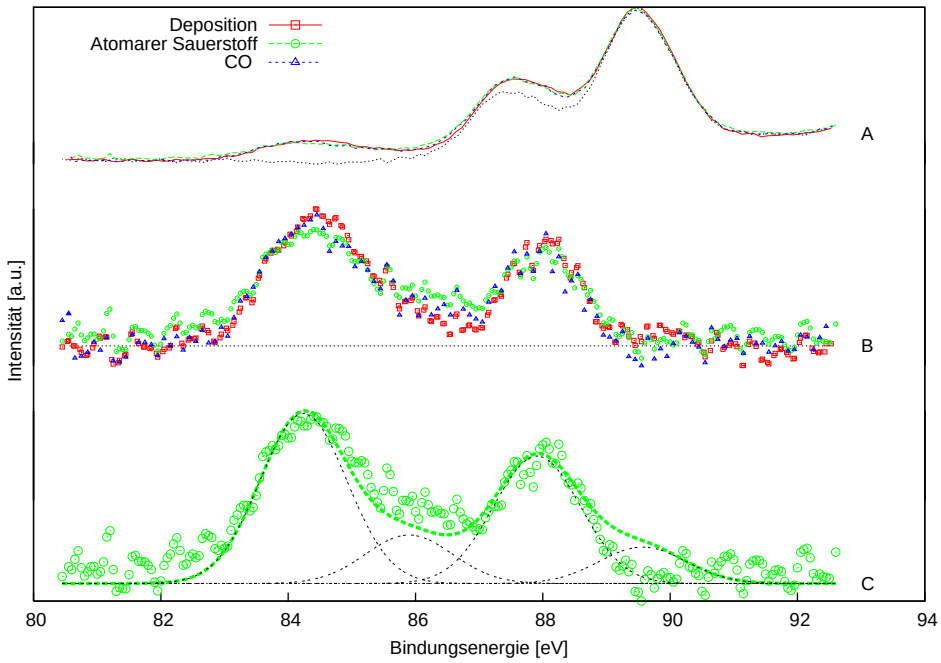


Abbildung 5.3: Au4f-Spektrum von Au_3-Clustern: Originaldaten (A), skaliertes Differenzspektrum ohne Si-Untergrund (B,C). Eine leichte Reaktion der Cluster mit Sauerstoff ist zu erkennen, die zu einer Reaktivität von 0.28 führt.

Die beiden in Abbildung 5.3 auftretenden Maxima der Au_3-Cluster sind sehr deutlich dem unoxidierten Gold zuzuordnen. Zwischen diesen beiden Peaks bei 85.9 eV be-

findet sich eine kleine Schulter, die als Anzeichen für eine Oxidation gedeutet wird. Auch bei den Gasphasenmessungen von Stolcic et al [Sto03] bildet Au_1 und Au_3 die Ausnahmen von den ungeradzahligen Clustern und zeigen Oxidation. Im ganzen sind die vom Siliziumuntergrund bereinigten Kurven jedoch fast identisch, sodass die Oxidation, wenn auch nur sehr schwach, in Erscheinung tritt. Wie beim Au_2 ist auch hier die Bindungsenergie der deponierten Cluster um etwa 0.2 eV nach oben verschoben.

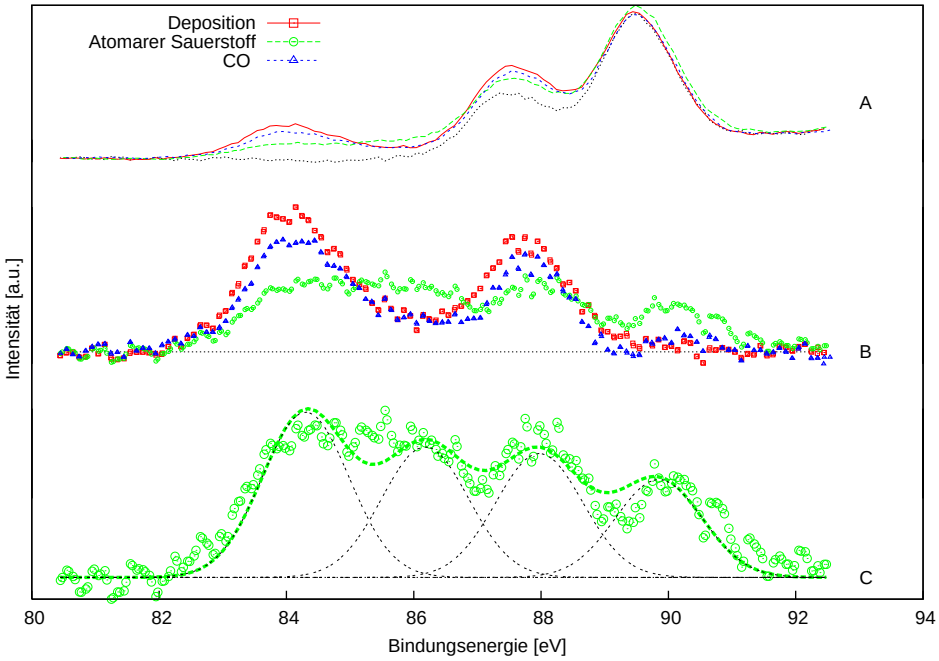


Abbildung 5.4: Au4f-Spektrum von Au_4-Clustern: Originaldaten (A), skaliertes Differenzspektrum ohne Si-Untergrund (B,C). Die Cluster reagieren stark mit Sauerstoff, sodass die durch den "Chemical Shift" hervorgerufene Linie die selbe Größenordnung hat wie die unverschobene.

Bei den Au_4-Clustern kann man die Oxidation in der Reihe der Cluster zum ersten Mal deutlich erkennen. Nach der Deposition und nach der Reduktion mit CO sind deutlich nur die beiden Au4f-Linien Au4f$_{\frac{7}{2}}$ bei 84.3 und Au4f$_{\frac{5}{2}}$ bei 88.0 eV erkennbar. Die Kurven verlaufen über weite Strecken identisch. Die Bindungsenergien sind wiederum höher als im Festkörper und mit 0.3 eV in der gleichen Größenordnung wie bei den kleineren Clustern.
Unter Zugabe des atomaren Sauerstoffs reagieren die Cluster und die beiden Peaks werden kleiner. Gleichzeitig entstehen bei höheren Bindungsenergien zwei kleinere, neue Maxima, welche der Goldoxidbildung zugeordnet werden können. Das erste Maxima liegt bei etwa 86.2 eV und das zweite erhöht bei 89.8 eV die Flanke des Si2p-Satelliten. Die Intensität der beiden Maxima ist ungefähr 50% der ursprünglichen

Intensität des nichtoxdierten Golds.
Die XPS-Messung der Au_4-Cluster sind in Abbildung 5.4 dargestellt.
Keinerlei Anzeichen für eine Oxidation treten auf, wenn man Au_5 untersucht. Zwischen den Messungen der beiden Goldlinien nach Deposition, Oxidation und Reduktion kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die im unteren Drittel der Abbildung 5.5 dargestellte Überlagerung zweier Voigt-Funktionen fittet die Messung hinreichend gut. Die mittleren Energien der beiden Peaks liegen mit 83.8 und 87.4 eV im Bereich der Werte, die beim Bulk gemessen werden können.

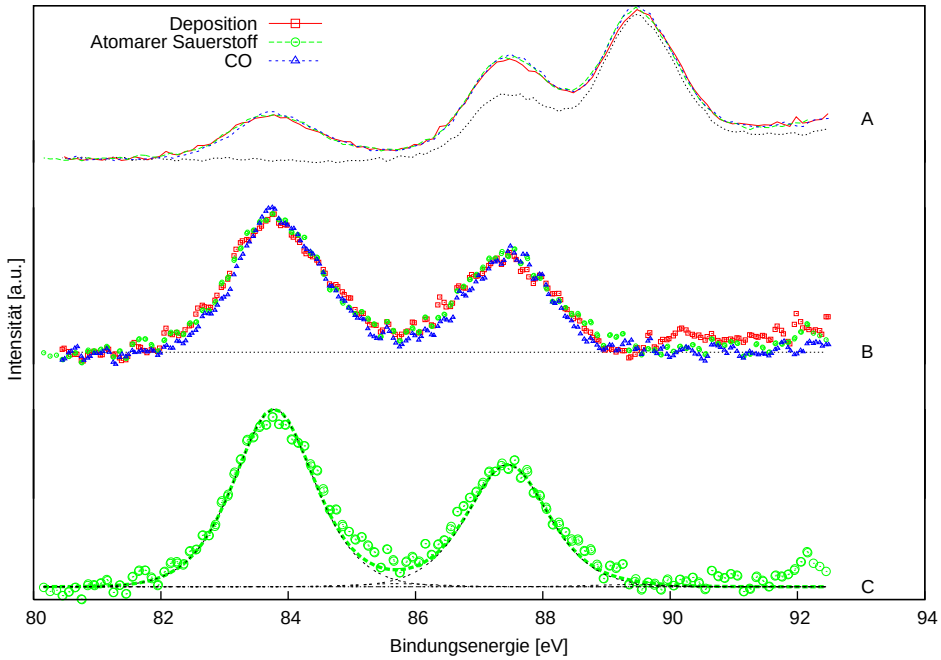


Abbildung 5.5: Au4f-Spektrum von Au_5-Clustern: Originaldaten (A),skaliertes Differenzspektrum ohne Si-Untergrund (B,C). Bei diesen Clustern ist keine Reaktion zu erkennen.

Direkt nach der Deposition von Au_6 zeigen die unverschoben Linien bei 84.1 und 87.8 eV keine Anzeichen für eine Oxidation. Nach der Zugabe von atomarem Sauerstoff kann bei Au_6 hingegen eine stark ausgeprägte Oxidation beobachet werden. Die Intensität der durch den Chemical Shift verschobenen $4f_{\frac{7}{2}}$-Linie ist in der gleichen Größenordnung wie die unverschobene. Nach Zugabe von Kohlenmonoxid verschwindet die Goldoxidlinie wieder, es bleibt jedoch eine kleine Schulter stehen und die Bindungsenergie scheint leicht verschoben.
Das Au4f-Spektrum der Au_7-Cluster in Abbildung 5.7 zeigt ein für alle drei Messungen identisches Bild. Die Bindungsenergie nach der Deposition der Cluster ist mit 84.0 und 87.7 eV identisch mit den Werten des Festkörpers.
Nach Zugabe von atomarem Sauerstoff kann kaum eine Veränderung zwischen den

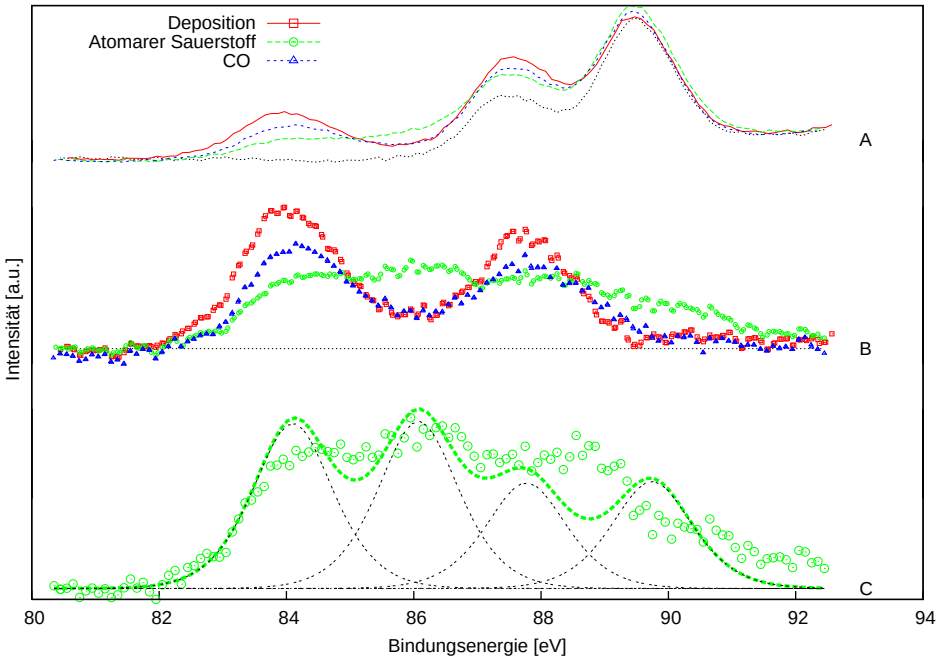


Abbildung 5.6: Au4f-Spektrum von Au_6-Clustern: Originaldaten (A), skaliertes Differenzspektrum ohne Si-Untergrund (B,C). Wie alle geradzahligen Cluster reagiert Au_6 mit Sauerstoff.

Messkurven festgestellt werden. Ein Fit der Energieverteilung zeigt aber, dass zusätzlich zu diesen beiden Linien zwei weitere Linien mit geringer Intensität bei 86.2 und 89.8 eV notwendig sind, um dass Spektrum vollständig zu erklären. Die Bindungsenergie der unverschobenen Linien stimmt aber auch nach der Oxidation mit denen nach der Deposition überein.

Mit der Zugabe von Kohlenmonoxid verschwinden die beiden durch den "Chemical Shift" hervorgerufenen Peaks verschwinden wieder. Ansonsten ändert sich im letzten Schritt bis auf statistisches Rauschen nichts an den Bindungsenergien.

Au_8 zeigt von allen untersuchten Clustern die stärkste Oxidation. Nach der Deposition können deutlich nur zwei Maxima im Spektrum ausgemacht werden. Diese liegen bei 84.0 und 87.7 eV und lassen sich ohne Zweifel nichtoxidiertem Gold zuordnen. Die Bindungsenergie ist gegenüber dem Festkörper wie schon bei den drei vorherigen Clustern nicht verschoben.

Durch die Reaktion mit dem angebotenen atomaren Sauerstoff kommt es zu einer Verschiebung der Bindungsenergie und es entsteht durch den "Chemical Shift" ein neue, sehr intensive Linie bei 86.2 eV. Die Intensität ist mindestens doppelt so groß wie bei den unverschobenen. Auch die $4f\frac{5}{2}$-Linie tritt in deutlich höherer Intensität verschoben bei 89.6 eV auf.

Nach der Reduktion mit Kohlenmonoxid verschwinden die beiden intensiven Oxid-

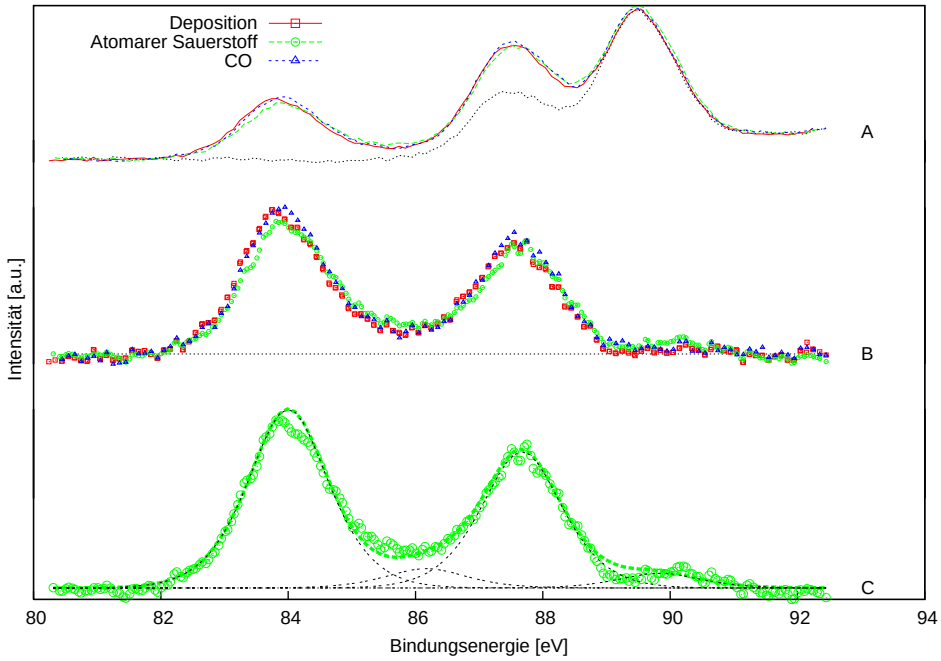


Abbildung 5.7: Au4f-Spektrum von Au_7-Clustern: Originaldaten (A), skaliertes Differenzspektrum ohne Si-Untergrund (B,C). In diesem Spektrum ist nur eine geringe Oxidation der Cluster erkennbar und der Wert der Reaktivität ist mit 0.1 gering.

peaks zum Teil wieder. Allerdings geht die Intensität nicht wieder auf den Wert des Signals nach der Deposition zurück. In Abbildung 5.8 erkennt man, dass die Bindungsenergie wie schon nach der Deposition unverschoben ist.

Wie schon bei den Clustern mit fünf und sieben Goldatomen ist auch bei Au_9 in der Gasphase keine Reaktion mit Sauerstoff bekannt. Nach der Deposition sind die üblichen zwei Peaks deutlich zu erkennen und zuzuordnen. Sie liegen bei 84.0 und 87.7 eV und sind damit im Bereich unverschobener Peaks.

Nach der Sauerstoffbehandlung erkennt man aber, dass die Au_9-Cluster reagiert haben. Um die in Abbildung 5.9.C dargestellte Kurve zu erklären, sind zusätzlich zu den beiden nicht oxidierten Linien bei 84.0 und 87.7 eV weitere Linien notwendig. Diese liegen bei 86.0 und 89.7 eV, was einem “Chemical Shift“ von etwa 1.6 eV entspricht und besitzen ungefähr 50% der Intensität der unverschobenen Linien. Die Au_9-Cluster scheinen mit Sauerstoff reagieren zu können.

Die Zugabe von Kohlenmonoxid bringt die Cluster wieder in die Ausgangslage zurück. Die Kurven nach der Deposition deckt sich ganz gut mit der zuletzt nach der Reduktion aufgenommenen. Es bleiben allerdings auch hier kleine Schultern an den höherenergetischen Flanken der beiden Linien zurück.

In Abbildung 5.10 zeigen die Au_{10}-Cluster im Photoelektronenspektrum das typische Verhalten für geradzahlige Cluster. Bei den reinen Clustern stimmen die Werte der

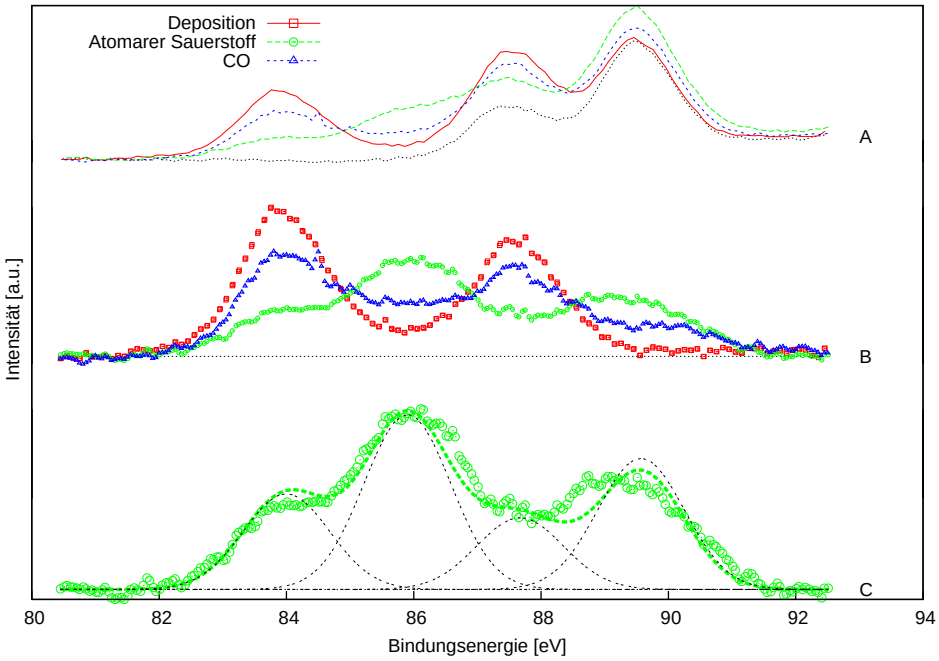


Abbildung 5.8: Au4f-Spektrum von Au_8-Clustern: Originaldaten (A), skaliertes Differenzspektrum ohne Si-Untergrund (B,C). Au_8 zeigt mit 1.83 die stärkste Reaktivität der kleinen Cluster. Auch nach der Reduktion mit CO ist noch eine Oxidation zu erkennen.

Bindungsenergie der 4f-Zustände exakt mit den Werten für einen Goldfestkörper überein. Sie betragen 84.0 und 87.7 eV.

Die beiden Au4f-Peaks nach Deposition werden durch die Zugabe von Sauerstoff von ihrem "Chemical Shift" überlagert. Dieser "Chemical Shift" hat die gleiche Größenordnung wie schon bei den anderen geradzahligen Clustern beschrieben, sodass die beiden Linien bei 85.6 und 89.3 eV liegen. Die Intensität des oxidierten Zustands ist im Vergleich zu den unverschobenen Linien annäherend gleich groß.

Die Reduktion mit CO führt im Spektrum wieder zu zwei Peaks. Allerdings sind auch hier kleine Schultern bei 85.6 und 89.3 eV zu erkennen, die darauf hindeuten, dass eine geringe Oxidation zurückbleibt.

Zur Bestimmung der Reaktivität der verschiedenen Cluster, wie sie in Abbildung 5.11 aufgetragen ist, wird zum einen die Fläche A_{cs} unter dem durch den "Chemical Shift" entstandenen Peak ($4f_{\frac{7}{2}} \rightarrow$) berechnet. Zum anderen wird die Fläche A_{un} der unverschobenen Linie ($4f_{\frac{7}{2}}$), die durch die Oxidation an Intensität verloren hat, benötigt. Bildet man das Verhältnis $\frac{A_{cs}}{A_{un}}$ erhält man die Reaktivität. Die selbe Relation gilt entsprechend für die $4f_{\frac{5}{2}}$-Linie und ihre Verschobene. Ein Verhältnis von 1 bedeutet dabei, das der Oxidpeak die selbe Intensität wie der ursprüngliche hat.

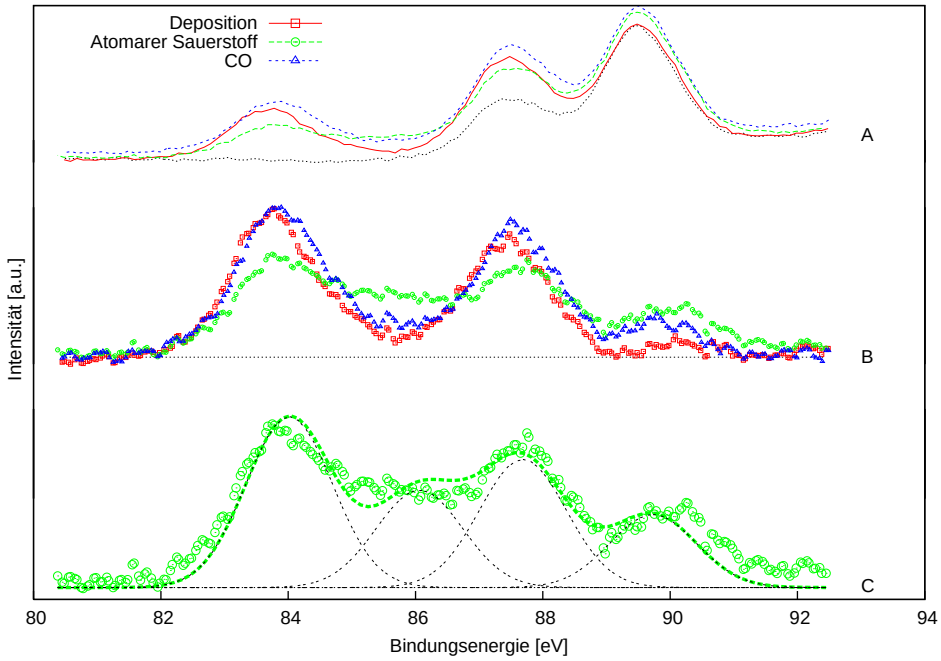


Abbildung 5.9: Au4f-Spektrum von Au_9-Clustern: Originaldaten (A), skaliertes Differenzspektrum ohne Si-Untergrund (B,C). Im Gegensatz zu der Gasphase zeigt der deponierte Au_9-Cluster eine Reaktion mit Sauerstoff. Diese ist mit einer Reaktivität von 0.6 etwa so groß wie bei den geradzahligen Clustern.

Betrachtet man die gesamte Messreihe aller Cluster, stellt man fest, dass alle geradzahligen Cluster mit atomarem Sauerstoff reagiert haben. Die Spektren aller Cluster sind in Abbildung 5.12 zusammengefasst, sodass die Stärke der Oxidation im Vergleich betrachtet werden kann. Die oben berechnete Intensität der Oxidation ist je nach Zahl der Atome verschieden hoch. Au_8 zeigt eine hohe Reaktivität von ungefähr 2.3. Bei Au_4, Au_6 und Au_{10} ist das Verhältnis der Flächen in etwa 1. Nur bei Au_2 ist der Wert nicht so groß.

Bei den ungeradzahligen Clustern ist die Tendenz nicht so eindeutig. Während Au_5 keine und Au_7 geringe Anzeichen für eine Oxidation zeigen, ist Au_9 mit einer Reaktivität von 0.57 ähnlich Reaktiv wie einige der geradzahligen Cluster. Die Reaktion von Au_3 mit Sauerstoff ist mit der von Au_2 zu vergleichen.

Betrachtet man die Schalenabschlüsse der Elektronen, wie sie im Kapitel 3.1.2 erklärt werden, so kann man die Reaktionsträgheit von Au_7^- in der Gasphase erklären. Die mit 8 Elektronen abgeschlossene Schale wird gegenüber einen System mit einem zusätzlichen Elektron energetisch bevorzugt. Ein Cluster mit 8 Elektronen wird als magischer Cluster bezeichnet.

Ebenso können die Gasphaseneigenschaften des Au_8^- erklärt werden. Das neunte Elektron öffnet als einzelnes Valenzelektron eine neue Schale. Die anderen acht Elek-

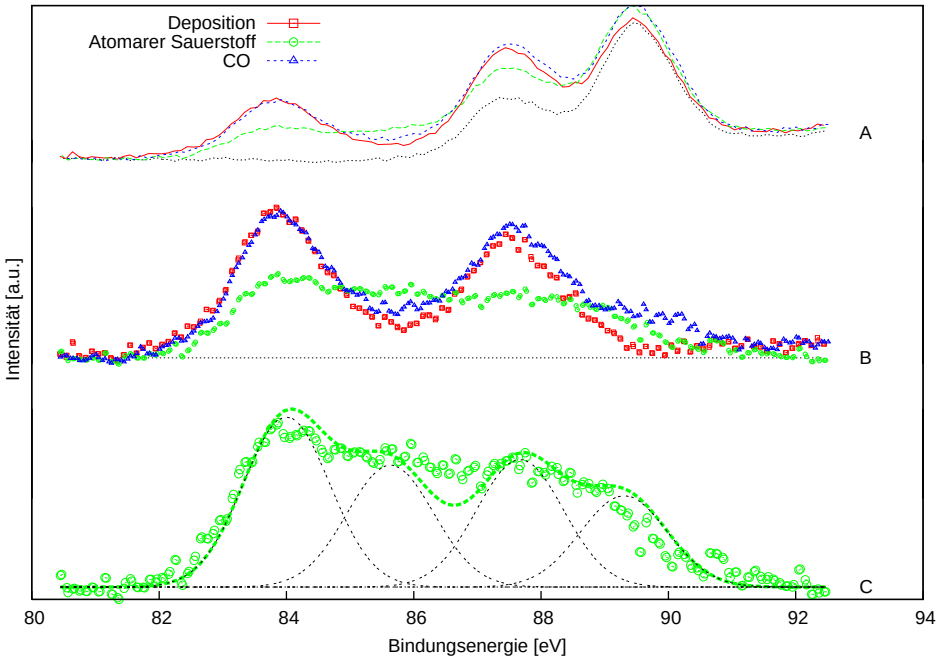


Abbildung 5.10: Au4f-Spektrum von Au_{10}-Clustern: Originaldaten (A), skaliertes Differenzspektrum ohne Si-Untergrund (B,C). Die Au_{10}-Cluster zeigen eine starke Reaktion mit Sauerstoff. Mit 0.7 ist die Reaktivität mit der anderer geradzahliger Cluster zu vergleichen.

tronen füllen gerade eine Schale auf und schließen diese ab. Dieses einzelne Elektron führt zu einer höheren Reaktivität, wie man sie auch bei den vergleichbaren Alkalimetallen mit einem Valenzelektron findet.

Bei der Deposition auf der Oberfläche gibt der ionisierte Cluster seine Ladung ab. Allerdings kann es durch Bindung mit der Oberfläche zu einem Ladungstransfer kommen. Dabei werden positive oder negative Ladungen wieder in Richtung der Cluster verschoben. Dadurch kann der Cluster wieder ähnlich zu der Konfiguration der Gasphase vorliegen. Der Au_8-Cluster auf MgO_2 [Yoo05] ist ein Beispiel dafür, dass ein deponierter Cluster die gleichen Eigenschaften hat wie sein freies Pendant.

Auf SiO_2 scheint bei allen deponierten Clustern ein Transfer negativer Ladungen stattzufinden. Die Zahl der Elektronen pro Cluster gleicht sich dem Wert, der bei Clustern in der Gasphase vorliegt, an. Dadurch sind die resultierenden Eigenschaften wie die Reaktivität ähnlich. Das in der Gasphase beobachtete Gerade-Ungerade-Muster kann auch bei den deponierten Clustern aus 2 bis 10 Atomen beobachtet werden.

Trotzdem reagieren nicht alle deponierten Cluster auf einer Oberfläche. Im Schaubild der Reaktivität (Abb. 5.11) sieht man, dass zweidrittel der Au_8-Cluster und sogar nur jeweils die Hälfte der Au_4, Au_6 und Au_{10} oxidiert sind. Die anderen scheinen weiterhin

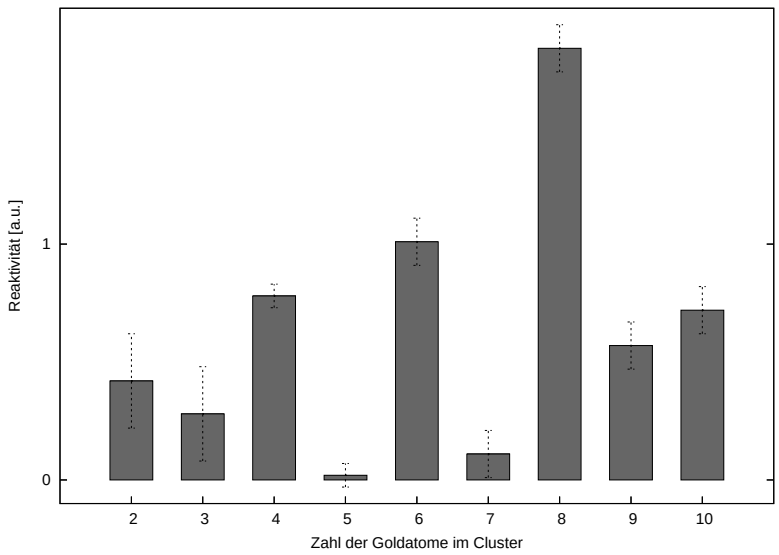


Abbildung 5.11: Die Reaktivität der Cluster ist das Verhältnis der Flächen des verschobenen Peaks zum dem unverschobenen. Für die ausgewerteten Cluster Au_2-Au_{10} kann man ein gerade-ungerade Muster erkennen. Bei Au_2 und Au_3 ist die Aussage qualitativ, da es schwierig ist, Peaks eindeutig zu fitten

unreagiert auf der Oberfläche zu liegen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass nur auf bestimmten Plätzen[1] ein Ladungstransfer staffinden kann. Sitzt der Cluster nicht auf einem solchen, bleibt er von der Reaktion mit Sauerstoff ausgeschlossen.

5.3.1 Blindprobe

Mit einem Blindversuch kann überprüft werden, ob die Verschiebung der Bindungsenergie in den Goldspektren nicht einfach durch das Substrat hervorgerufen wird. Dazu wird ein Silizium-Wafer mit der SiO_2-Schicht wie üblich präpariert (Ätzen, Säubern, Heizen, siehe 4.3.1) und in die XPS-Kammer eingeschleust. Alle Vorgänge, die bei der Deposition von Clustern durchgeführt werden, werden auch bei der Blindprobe durchgeführt.
Zur Deposition werden alle Gasparameter und alle Spannungen an den Linsen auf übliche Werte eingestellt. Nur der Magnet wird nicht auf eine bestimmte Clustergröße, sondern auf 0% eingestellt und lenkt somit überhaupt keine Cluster ab. Dadurch entstehen zwar Cluster, die von dem üblichen Gasstrom mitgerissen werden, diese gelangen aber nicht auf die Probe.
Diese Depositionsbedingungen werden für 30 Minuten aufrecht erhalten, um so eine Deposition zu simulieren.
Im Folgenden werden die Proben analog zur Clusterdeposition behandelt. Direkt nach der simulierten Deposition werden XPS-Spektren über die üblichen Bereiche aufgenommen. Trotz nicht vorhandenem Gold wird ein Goldspektrum aufgenommen, um den Satellitenpeak des Si2p zu untersuchen, der als Untergrund unter den anderen Goldspektren liegt. Anschließend wird 30 Minuten atomarer Sauerstoff bei einem

[1] engl. “Active Sites“

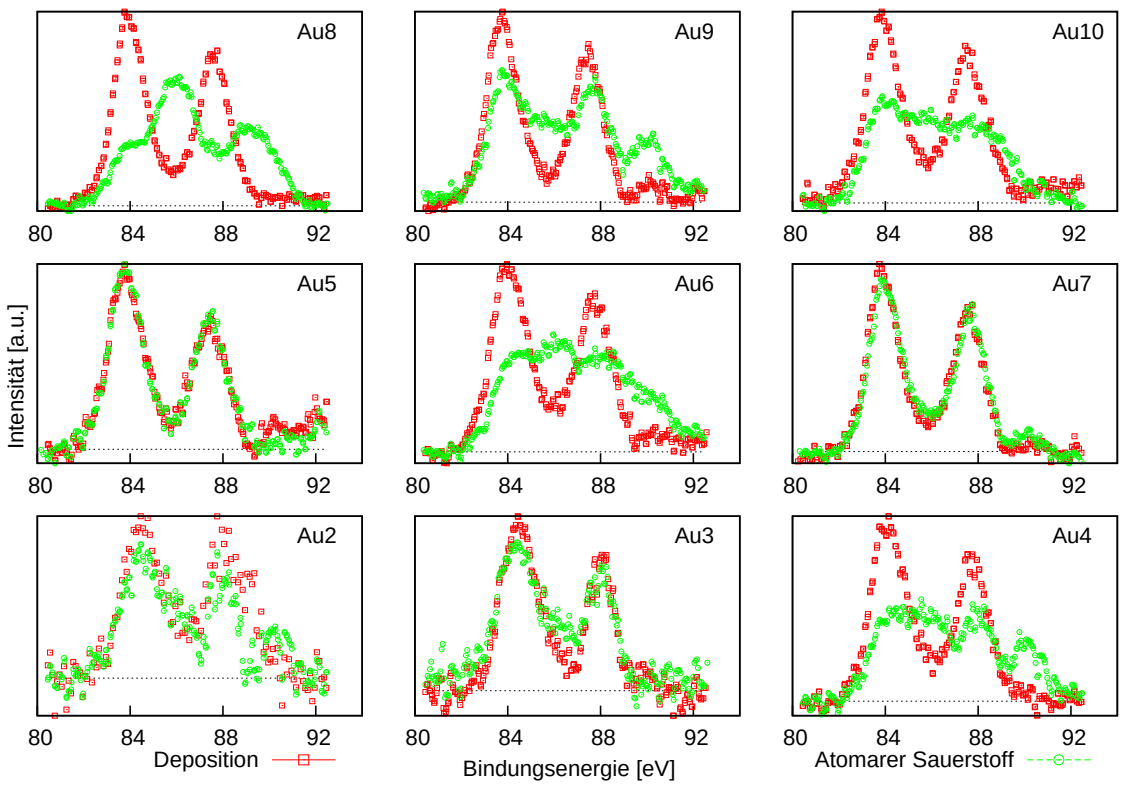


Abbildung 5.12: Im Überblick der Bindungsenergiespektren der Au_n-Cluster erkennt man, dass alle geradzahligen Cluster mit Sauerstoff reagiert haben. Bei den ungeradzahligen reagieren Au_5 überhaupt nicht und Au_7 wenig, wohingegen Au_3 und Au_9 eine deutliche Oxidation zeigen.

Druck von $8.0{\cdot}10^{-5}$ mbar angeboten und wiederum mit XPS untersucht. Abschließend wird durch Zugabe von CO die Probe wieder reduziert und durchgemessen.
Als erstes Ergebnis tritt trotz Geradeausstellung des Ablenkmagneten eine Zählrate von $6{\cdot}10^{10}$ Clustern in 30 Minuten auf. Diese Blindrate ist als Fehler bei der ermittelten Anzahl deponierter Cluster zu berücksichtigen.
Verschiebungen der Bindungsenergien des Si2p-Satelliten-Peaks sind hingegen nicht zu beobachten. Daraus folgt, dass die Verschiebung der Au4f-Linien nicht durch eine Verschiebung des Siliziumuntergrunds hervorgerufen wird.

5.4 Zeitliche Abnahme der Oxidation

Um zu überprüfen, wie sich die oxidierten Cluster zeitlich verhalten, wurden mehrere Messungen im Abstand von 90 Minuten durchgeführt. Dazu wurden $200 \cdot 10^{10}$ Au_8-Cluster auf SiO_2 deponiert und mit atomarem Sauerstoff oxidiert.

Bei der ersten Messung sind die Cluster noch stark oxidiert, der Au4f$_{\frac{7}{2}}$-Peak ist fast komplett verschwunden. Nach jeder Messung, die jeweils 90 Minuten dauert, sieht man im Spektrum (Abb. 5.13) eine deutliche Abnahme in der Oxidation. Nach etwa 7 Stunden ist das Spektrum nur noch geringfügig von Spektren frisch deponierter oder mit CO reduzierter Cluster zu unterscheiden.
Bei dieser Messung sieht man schön, wie der Au4f$_{\frac{7}{2}}$-Peak mit steigender Oxidation immer mehr verschwindet und stattdessen ein um 2 eV zu höherer Bindungsenergie verschobener Peak entsteht.

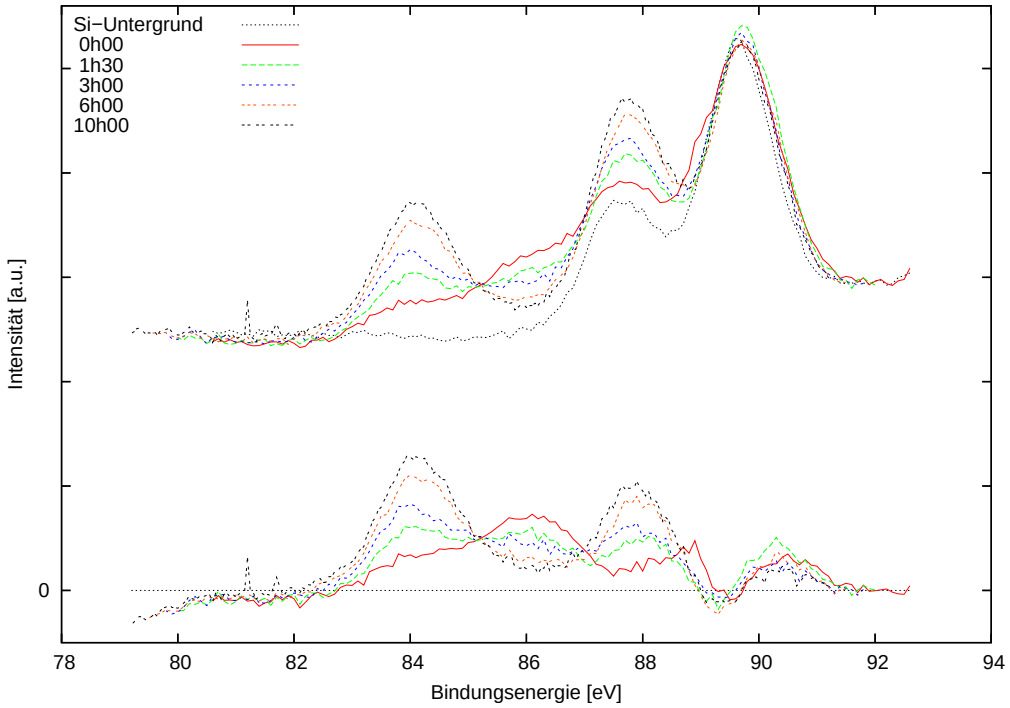


Abbildung 5.13: Im Au4f-Spektrum, oben mit Si-Untergrund, unten ohne Untergrund, verschwindet der zu Beginn deutlich sichtbare Goldoxid-Peak bei 86 eV mit fortschreitender Zeit nach der Oxidation. Der Au4f$_{\frac{7}{2}}$-Peak bei 84.0 eV des nichtoxidierten Goldes nimmt entsprechend zu.

Um mögliche Einflüsse durch die Röntgenstrahlung auszuschließen, wären zwei XPS-Messungen in größerem zeitlichen Abstand (7 Stunden) an dem oxidierten System notwendig. Führt auch diese Messung zur deutlichen Abnahme, kann man davon ausgehen, dass die Sauerstoffatome schwach gebunden sind. Nimmt die Intensität jedoch nicht im selben Maß ab, so muss bei der quantitativen Analyse immer auch der Einfluss durch die Röntgenphotonen einberechnet werden.
In der Konsequenz bedeutet das, dass auch während einer einfachen Messung oxidierter Cluster sich das Spektrum währendessen verändert. Bei einer einzelnen Messung der oxidierten Goldcluster wird immer eine Mittelung zwischen dem Grad der Oxi-

dation am Beginn und Ende der Messung ermittelt. Deshalb müssen mindestens bei der Intensität der Oxidation die Daten mit großer Vorsicht interpretiert werden. Auch beim Transfer oxidierter Cluster zur Untersuchung in anderen Experimenten wie z.B. dem HREELS vergeht viel Zeit, sodass die Oxidation möglicherweise schon verschwunden ist, bevor sie untersucht werden kann.

5.5 Au_n auf HOPG

Neben SiO_2 als Substrat kann auch HOPG eingesetzt werden. Es hat ebenfalls eine sehr schwache Bindung mit den Clustern, sodass deren Struktur kaum verändert wird. Durch die fehlende Überlagerung mit der Si2p-Satellitenlinie ist die Darstellung und Auswertung der Au4f-Linien deutlich einfacher.

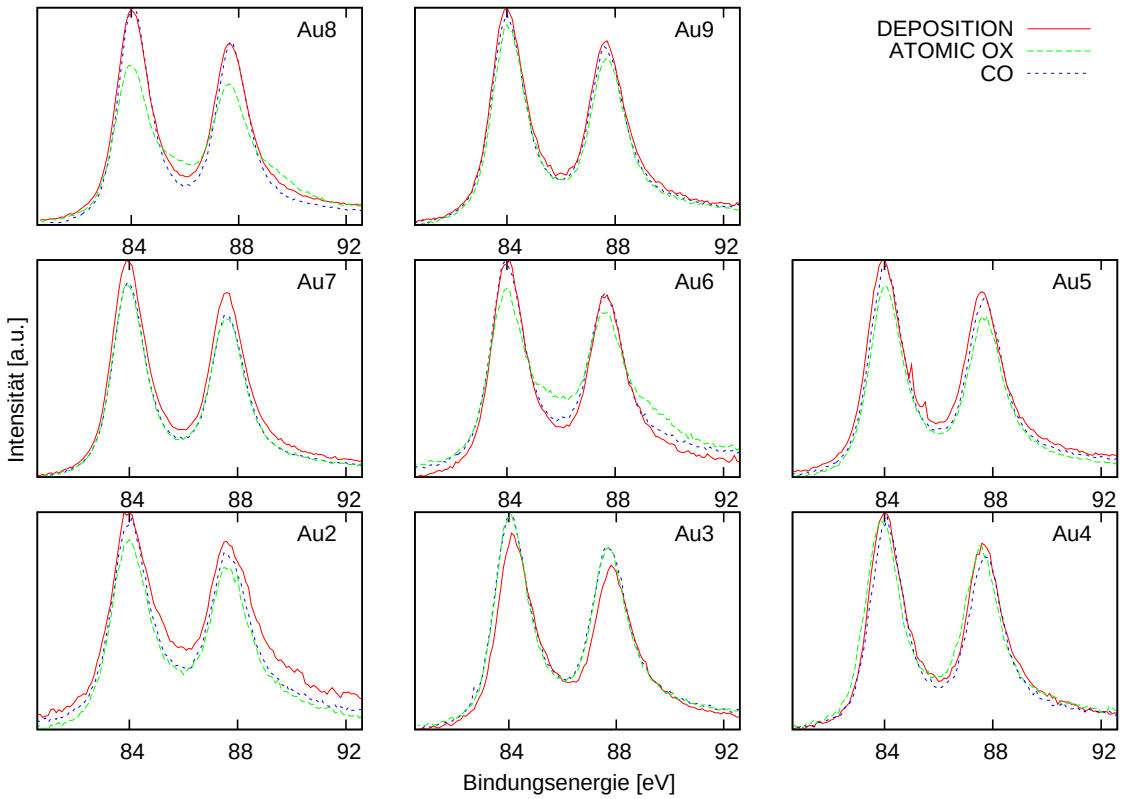


Abbildung 5.14: Au4f-Spektren von Au_n-Clustern auf HOPG. Deutlich sind auch hier Reaktionen der Cluster 6 und 8 mit Sauerstoff zu erkennen.

Betrachtet man Goldnanopartikel, so stellt man fest, dass Partikel bestimmer Größe mit Sauerstoff reagieren können [Lim06b]. Dies dient ebenfalls zur Motivation, Cluster auf HOPG zu deponieren und durchzumessen. Die Durchführung entspricht in etwa der Vorgehensweise, die bei den Clustern auf der SiO_2-Oberfläche angewandt wurde.

Diese Daten sind aber vorläufige Ergebnisse. Sie sollen hier nur als Vergleich zu den auf SiO_2 deponierten Clustern dienen. Da allerdings verschiedene Bedeckungen gewählt wurden, ist ein direkter Vergleich schwer.
Auch bei den auf HOPG deponierten Clustern erkennt man, dass Au_6 und Au_8 reagieren. Bei allen anderen ist kaum Aktivität festzustellen. In Abbildung 5.14 sind alle Photoelektronenspektren von Au_2 bis Au_9 auf HOPG dargestellt.

5.6 Mehrfacher Oxidations-Reduktions-Zyklus von Au_6-Clustern auf SiO_2

Möchte man ein neues Clustermaterial tatsächlich nutzen, ist es mit einer Oxidation und Reduktion nicht getan. Um tatsächlich als Katalysator fungieren zu können, darf der Cluster nicht in seiner Form und seinen Eigenschaften nach der Oxidation und der anschließenden Reduktion verändert worden sein. Siehe dazu die Definition des Katalysators in Abschnitt 3.3. Die Cluster müssen nach Zugabe von Sauerstoff und Reduktion mit Kohlenmonoxid wieder in der ursprünglich deponierten Form vorliegen.

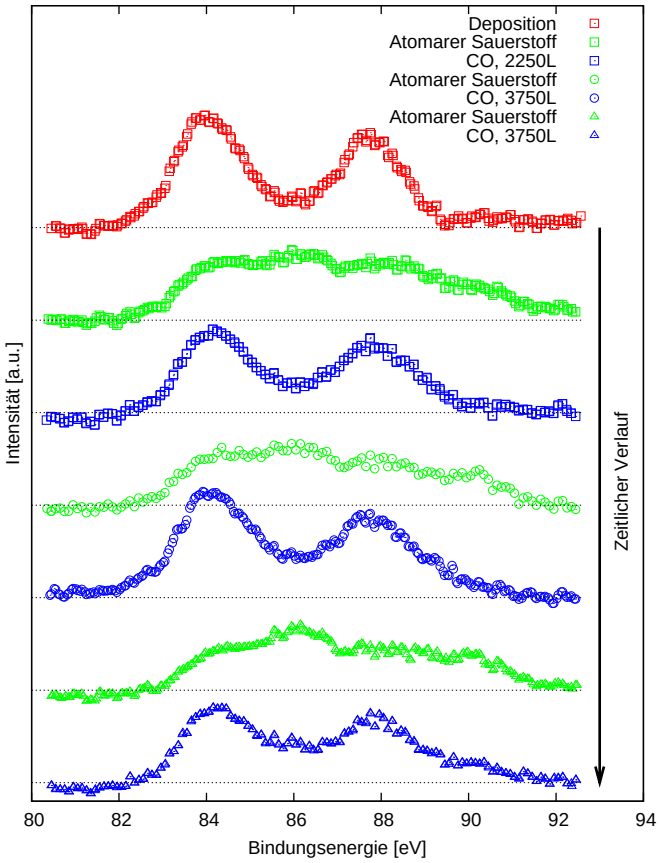


Abbildung 5.15: Dreifacher Oxidations-Reduktions-Zyklus von Au_6-Clustern auf SiO_2. Durch Zugabe von atomarem Sauerstoff verschwinden die Peaks bei 84.0 und 87.7 eV und es entstehen durch "Chemcial Shift" neue. Nach jeder Reduktion mit CO sieht das Spektrum der Cluster wieder dem urspünglichen nach der Deposition ähnlich. Für eine Anwendung der Cluster als Katalysator ist diese Wiederholbarkeit eine wichtige Voraussetzung.

Um diese Bedingung zu überprüfen, wurden den auf SiO_2 deponierten Clustern wiederholt Sauerstoff und CO angeboten und anschließend jeweils ein Spektrum der Au4f-Linien aufgenommen. Bei den geradzahligen Clustern, die mit Sauerstoff reagieren, kann nach Abzug des Silizium-untergrunds jeweils ein "Chemical Shift" der Au4f-Peaks erkannt werden.
In Abbildung 5.15 sind drei solcher Oxidations-Reduktions-Zyklen an Au_6-Clustern dargestellt. Die Messung nach der Deposition dient als Vergleich für die Messungen nach den Reduktionsschritten. Zur Oxidation wurde immer die gleiche Menge atomaren Sauerstoffs (110000 L) angeboten. Die Reduktion wurde im ersten Durchlauf mit 2250 L, in den beiden folgenden mit jeweils 3750 L Kohlenmonoxid durchgeführt. Tendenziell kann der Au_6-Cluster durch Reduktion mit CO nach seiner Oxidation wieder in den ursprünglichen Zustand gebracht werden. Der "Chemical Shift" ist danach entsprechend schwächer ausgeprägt. Allerdings kann der Cluster wohl nicht vollständig reduziert werden. Nach jedem Zyklus bleiben größere Anteile des oxidierten Zustands zurück. Würde man einige Zeit warten, so könnte man eine deutlichere Reduktion erwarten, wie sie auch in 5.4 beschrieben ist.
Auch die anderen geradzahligen Cluster zeigen ein ähnliches Verhalten.

6 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurden kleine Goldcluster Au_n mit bis zu 10 Atomen untersucht. Die Cluster werden mit einer Magnetronquelle erzeugt und massensepariert auf einer Oberfläche aus SiO_2 deponiert. Zum Schutz der Struktur der Cluster wird ein Softlandingverfahren eingesetzt. Anschließend wurde die Bindungsenergie der deponierten Cluster mit Photoelektronenspektroskopie untersucht.
Durch Zugabe von Sauerstoff nach der Deposition wurde versucht, die Cluster zu oxidieren. Dazu wurde atomarer Sauerstoff, der über ein Platinheizfilament erzeugt wird, angeboten. Nach der Oxidation wurde wiederum ein Spektrum der Au4f-Linien aufgenommen. Der Unterschied in den Spektren zeigt, ob ein Cluster mit Sauerstoff reagiert hat. Ist keine Veränderung zwischen Deposition und Oxidation zu erkennen, ist der Cluster gegenüber Sauerstoff inert.
Reagiert der Cluster hingegen, ändert sich durch den Einfluss der Bindung zu den Sauerstoffatomen die Bindungsenergie der Goldatome. Dadurch erscheinen im Spektrum zwei neue Peaks, die um den "Chemical Shift" verschoben sind.

Im Laufe der Arbeit wurden alle Cluster zwischen zwei und zehn Atomen auf diese Weise gemessen. Es wurde festgestellt, dass alle Cluster mit einer geraden Anzahl Atome reagieren. Bei den Ungeradzahligen sieht es anders aus. Au_5 scheint nicht zu reagieren und Au_7 weist nur eine sehr geringe Oxidation auf. Die Cluster mit drei und neun Atomen hingegen zeigen eine deutliche Reaktion mit Sauerstoff, aus der sich eine Reaktivität in der Größenordnung der geradzahligen Cluster errechnen lässt.
Zu den oxidierten Clustern wurde anschließend CO gegeben. Dadurch sollten sie wieder reduziert werden und im Spektrum die Verteilung des Ausgangszustandes annehmen. Dies wurde bei allen untersuchten Clustern in verschieden starken Ausprägungen beobachtet.

Die Messungen zeigen, dass die elektronische Struktur der Cluster durch das Substrat beeinflusst wird. Trotzdem ist das Gerade-Ungerade-Muster, welches aus der Gasphase bekannt ist [Sto03], immer noch auszumachen. Diese Ergebnisse sind in [Lim06a] publiziert.
Die Stabilität der Cluster wurde in Ansätzen untersucht. Au_6-Cluster zeigen in mehreren Zyklen, dass sie mit Sauerstoff reagieren und trotzdem nach der Reduktion wieder in die Ausgangslage zurückkehren. Für eine Anwendung in einem Clustermaterial muss die Stabilität solcher Cluster aber noch weiter untersucht werden.

Um weitere Erkenntnisse über ein Gerade-Ungerade-Verhalten zu gewinnen, müssten noch weitere, größere Cluster deponiert werden. Dies scheitert zur Zeit an der Mas-

senauflösung des Magneten. Interessant wäre zum Beispiel eine monodisperse Deposition von Au_{55}-Clustern, die wegen des geometrischen Schalenabschlusses inert sind [Boy02]. Genauso würde auch die Deposition von Au_{20}, welches nach Li et. al.[Li03] stabil sein soll, einen Erkenntnisgewinn bringen.
Weiter sollten die Goldcluster auf anderen Substraten deponiert werden, um den Einfluss des Substrats besser verstehen zu können. Mit der Deposition von positiv geladenen Kationen muss überprüft werden, wie sich der Ladungszustand auf die Eigenschaften auswirkt.
Um die Gase, die an der Reaktion beteiligt sind, zu untersuchen, kann versucht werden, das an der Anlage montierte Quadrupolmassenspektrometer einzusetzen. Eine erhöhte CO_2-Produktion an bestimmten Clustern würde die Aussage der XPS-Daten, dass nur bestimmte Cluster reagieren, untermauern.

Bis auf einige Spezialfälle, z.B. C_{60}, ist man heute noch nicht in der Lage, maßgeschneiderte Festkörper auf Basis von massenselektierten Clustern herzustellen. Die Vision jedes einzelne Atom kontrollieren zu können ist noch nicht vollständig umgesetzt. Wird jedoch weiter Energie in die Erforschung solcher Systeme gesteckt, ist es durchaus möglich, dass mit Nanotechnologie erzeugte, maßgeschneiderte, makroskopische Festkörper aus Clustern in Zukunft in der Katalyse eingesetzt werden können.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Reaktivität von Goldnanopartikeln 6
2.2 Größenabhängigkeit der Oxidation bei Au-Nanopartikeln 7
2.3 Gerade-Ungerade-Muster in der Gasphase 8

3.1 Abhängigkeit der Eigenschaften von der Clustergröße 12
3.2 Sputtertarget aus Goldmünzen 14
3.3 Energietermschema der Katalyse 15
3.4 Langmuir-Hinshelwood- und Eley-Rideal-Mechanismus 17
3.5 Energietermschema von XPS 19
3.6 Schema des “Chemical Shift“ 22
3.7 “Chemical Shift“ von Goldverbindungen 23

4.1 Magnetronquelle 25
4.2 Experimenteller Aufbau und Funktionschema 27
4.3 Funktion der XPS-Kammer 29
4.4 Röntgenröhre mit zwei Anoden 32
4.5 Concentric Hemispherical Analyser 33
4.6 Probenhalter 35

5.1 Massenspektrum 40
5.2 XPS von Au_2 41
5.3 XPS von Au_3 42
5.4 XPS von Au_4 43
5.5 XPS von Au_5 44
5.6 XPS von Au_6 45
5.7 XPS von Au_7 46
5.8 XPS von Au_8 47
5.9 XPS von Au_9 48
5.10 XPS von Au_{10} 49
5.11 Reaktivität der Cluster Au_2 bis Au_{10} 50
5.12 Spektren der Cluster Au_2 bis Au_{10} im Überblick 51
5.13 Zeitliche Abnahme der Oxidation 52
5.14 XPS von Au_n auf HOPG 53
5.15 Oxidations-Reduktions-Zyklus 54

Literaturverzeichnis

[Ber05] T. Bernhardt. Gas-phase kinetics and catalytic reactions of small silver and gold clusters. *International Journal of Mass Spectrometry*, 243:1–29, 2005.

[Bor71] F. Bordoni. Channel electron multiplier efficieny for 10-1000eV. *Nuclear Instruments and Methods*, 97:405–408, 1971.

[Boy02] H. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. Ganrier, und P. Oelhafen. Oxidation-resistant gold-55 clusters. *Science*, 297:1533–1536, 2002.

[Bri90] D. Briggs und M. P. Seah. *Practical Surface Analysis Volume I*. John Wiley & Sons, 1990.

[Cho03] A. Cho. Connecting the dots to custom catalysts. *Science*, 299:1684–1685, 2003.

[Cle85] K. Clemenger. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters. *Phys. Rev. B*, 32:1359–1362, 1985.

[Cox91] D. Cox, R. Brickman, K. Creegan, und A. Kaldor. Gold clusters: reactions and deuterium uptake. *Z. Phys. D*, 19:353–355, 1991.

[Ein05] A. Einstein. Uber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 7:132–148, 1905.

[Ele48] D. Eley. Catalytic Activation of Hydrogen. *Advances in catalysis*, 1, 1948.

[Fey60] R. Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. *Engrg. and Sci., California Institute of Technology*, Seite 22, 1960.

[Gan06] G. Ganteför. private Kommunikation, 2006.

[GR05] F. v. Gynz-Rekowski. *Sauerstoffadsorption an freien und deponierten Clustern*. Doktorarbeit, Universität Konstanz, Konstanz, Deutschland, 2005.

[Hab94] H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Quiang, T. Rainers, und Y. Thurner. Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12:2925–2930, 1994.

[Hak96] H. Haken und C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. Springer, 1996.

[Har93] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. Genet, und B. Delmon. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO_2, α-Fe_2O_3 and Co_3O_4. *Journal of Catalysis*, 144:175–192, 1993.

[Kei99] F. Keil. *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff Katalyse*. Springer, 1999.

[Kni84] W. Knight, K. Clemenger, W. de Heer, W. Saunders, M. Chou, und M. Cohen. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 52:2141–2143, 1984.

[Kro85] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, und R. E. Smalley. C_{60}: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.

[Lee04] S. Lee, C. Fan, T. Wu, und S. Anderson. CO Oxidation on Au_n/TiO_2 Catalysts Produced by Size-Selected Cluster Deposition. *JACS*, 126:5682–5683, 2004.

[Lee05] S. Lee, C. Fan, T. Wu, und S. Anderson. Cluster size effects on CO oxidation activity, adsorbate affinity and temporal behavior of model Au_n/TiO_2 catalysts. *J. Chem. Phys.*, 123:124710, 2005.

[Li03] J. Li, H.-J. Zhai, und L.-S. Wang. Au_{20}: A tetrahedral cluster. *Science*, 299:864–867, 2003.

[Lim06a] D. Lim, R. Dietsche, M. Bubek, G. Ganteför, und Y. Kim. Oxidation and reduction of mass-selected Au clusters (Au_n, n=2-10) deposited on SiO_2/Si: every atom counts. *aktzeptiert zur Publikation in Chem. Phys. Chem.*, 2006.

[Lim06b] D. C. Lim, I. Lopez-Salido, R. Dietsche, M. Bubek, und Y. Kim. Oxidation of Au nanoparticles on HOPG using atomic oxygen. *Surface Science*, 600:507–513, 2006.

[Lim06c] D. C. Lim, I. Lopez-Salido, R. Dietsche, M. Bubek, und Y. D. Kim. Size-selectivity in the oxidation behaviors of Au nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 118:p2473–2475, 2006.

[Mey04] R. Meyer, C. Lemire, S. Shaikhutdinov, und H. Freund. Surface chemistry of catalysis by gold. *Gold Bulletin*, 37:72–124, 2004.

[Mul92] J. Mulder, W. F. Stickle, P. Sobol, und K. D. Bomben. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics Inc, 1992.

[Omi97] Omicron. *EA 125 Energy Analyser, Technical Reference Manual*, 1997.

[Rec95] E. Recknagel. Clusterphysik. 1995.

[Rid39] E. Rideal. Note on a Simple Molecule Mechanism for Heterogeneous Catalytic Reaction. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 35, 1939.

[Sal00] B. E. Salisbury, W. T. Wallace, und R. L. Whetten. Low-temperature activation of molecular oxygen by gold clusters: a stoichiometric process correlated to electron affinity. *J. Chem. Phys.*, 262:131–141, 2000.

[San99] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. Barnett, und U. Landman. When gold is not noble: nanoscale gold catalysts. *J. Phys. Chem. A*, 103:9573–9578, 1999.

[Sea79] M. P. Seah und W. A. Dench. *Surf. Interf. Anal.*, 1:33, 1979.

[Sie67] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlson, I. Lindgren, und B. Lindberg. ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. *Almquist and Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala*, 1967.

[Sie81] K. Siegbahn. Electron spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter. Nobel Lectures. World Scientific Publishing Co., Singapore, December 1981.

[Sma92] R. Smalley, K. Taylor, C. Pettiette-Hall, und O. Cheshnovsky. Ultraviolett photoelectron spectra of coinage metal clusters. *J. Chem. Phys.*, 96:3319, 1992.

[Sto03] D. Stolcic, M. Fischer, Y. Kim, Q. Sun, P. Jena, und G. Ganteför. Direct observation of key reaction intermediates on gold clusters. *JACS*, 125:2848–2849, 2003.

[Sul65] Sulzmann, Myers, und Bartle. CO Oxidation. *J. Chem. Phys.*, 42:3969–3979, 1965.

[Ton05] X. Tong, L. Benz, P. Kemper, H. Metiu, M. T. Bowers, und S. K. Buratto. Intact Size-Selected Au_n Clusters on a TiO_2(110)-(1 x 1) Surface at Room Temperature. *JACS*, 127:13516–13518, 2005.

[Tru96] L. F. Trueb. *Die chemischen Elemente*. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1996.

[Wal02] W. T. Wallace und R. L. Whetten. Coadsorption of CO and O_2 on selected gold clusters evidence for efficient room-temperature CO_2 generation. *JACS*, 124:7499–7505, 2002.

[Yat73] K. Yates, A. Barrie, und F. J. Street. A double-anode X-ray source for photoelectron spectroscopy. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 6:130–132, 1973.

[Yoo05] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, und U. Heiz. Charging effects on bonding and catalyzed oxidation og CO and Au_8 Clusters on MgO. *Science*, 307:403–407, 2005.

Danke ...

Da ich laut der Erklärung zur Diplomarbeit "...keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe.", sollen alle, die mich während meines Studiums oder der Diplomarbeit unterstützt haben, nicht vergessen werden.

Der Dank gilt Prof. Dr. Gerd Ganteför für die Möglichkeit einer interessanten Diplomarbeit und deren Betreuung. Außerdem für die Gelegenheit auf Konferenzen das gesammte Spektrum der aktuellen Forschung der Clustercommunity zu überblicken.
Prof. Dr. G. Schatz danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.
Rainer Dietsche, Pascal Frank und meinen Eltern danke ich für das Auffinden meiner Rechtschreibfehler. Rainer insbesondere für die sachlichen Diskussionen, die viele aufgekommene Probleme geklärt haben.
Bedanken möchte ich mich bei Rainer Dietsche, Young Dok Kim und Dong Chan Lim für die Zusammenarbeit im Labor, sowie bei Felix v. Gynz-Rekowski für meinen Einstieg in die Clusterphysik mit dem Bau der Magnetronquelle.

Der gesammten Arbeitsgruppe Ganteför danke ich für das hervorragende, freundschaftliche Arbeitsklima. Durch die mittäglichen Diskussionen, die auch über den Tellerrand der Physik hinausblicken liesen, war immer etwas Abwechslung vorhanden, die die Motivation für die Physik aufrechterhalten hat. Es war echt ein schönes Jahr mit euch, danke Wilko, Rainer, Tim, Marco, Jörn, Nils, Felix, Nacho, Markus, Dong Chan, Matthias, Thorsten und Tobias.
Der befreundeten Gruppe Leiderer danke ich für die super Atmosphäre auf Stockwerk P9.

Besonderen Dank schulde ich der Opensource Gemeinde, die mit all den genialen Programmen das Arbeiten unendlich erleichtert. Besonders hervorheben möchte ich hier Gnuplot, Latex und Linux, ohne die ich es nicht geschafft hätte.

Allen meinen Kommilitonen danke ich für die 6 Jahre Studium, in denen ich mich im Kreis der Physiker immer wohl gefühlt habe.

Bei Laura möchte ich mich für die letzten Monate bedanken, in denen sie mich stets aufgemuntert und gut versorgt hat.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern Hede und Helmut Bubek, sowie meinen Geschwistern, die mich während meines Studiums stets unterstützt haben.