Innerschalen Photoabsorption und Photoemission von Alkalihalogenid Clustern und Halbleiter Nanokristallen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Manfred Riedler
aus Graz

Hamburg 2000

Gutachter der Dissertation:	Priv. Doz. Dr. T. Möller
	Prof. Dr. W. Hansen
Gutachter der Disputation:	Priv. Doz. Dr. T. Möller
	Prof. Dr. D. Heitmann
Datum der Disputation:	20. Dezember 2000
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F. W. Büßer

Innershell photoabsorption and photoemission of alkali halide clusters and semiconductor nanocrystals

The geometric and electronic structure of deposited and free clusters were investigated with the use of synchrotron radiation. In the first part of this work absorption spectra (**X**-ray **A**bsorption **N**ear-**E**dge **S**tructure, XANES) of free and deposited NaCl-Cluster are presented. Spectra were recorded for different cluster size distributions. The use of a cluster pick-up source enabled us to produce both free and Ar-embedded NaCl clusters. The presence of a rare gas shell around the core prevented coalescence of the NaCl clusters during deposition.

XANES spectra at the Na K-edge show a gradual change with cluster size. Oscillations above the edge are due to multiple scattering of the outgoing electron wave. This spectral structure enables bond length determination for each cluster size. Variation of the bond length with cluster size is in reasonable agreement with model calculations assuming a Coulomb interaction and a Born Meyer repulsion between the ions. Furthermore, the spectra were compared with a theoretical spectra calculated using a one-electron full multiple scattering formalism.

Part two treats X-ray Photoelectron Spectra (XPS) of deposited InAs nanocrystals. Requirements of these experiments necessitated the design and construction of a new vacuum chamber with UHV capability within the scope of this work.

The InAs nanocrystals were produced by wet chemical methods. Their surface is chemically passivated by organic ligands. The XPS spectra of the As3d and In4d core levels of the size selected clusters exhibit several components. Their intensity ratios changes with excitation energy as well as with cluster size. The fitting procedure of the spectra with Voigt functions yielded a bulk and two surface components. The energy shift and the broadening of the first surface component signifies a structural relaxation of the surface atoms due to an initial oxidation. The second surface component is assigned to surface atoms, which are bonded to the organic ligands. A heavily oxidized InAs nanocrystal sample shows in addition an oxidation component.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die geometrische und elektronische Struktur von Clusterfilmen und freien Clustern in der Gasphase mit Hilfe von Synchrotronstrahlung untersucht. Den ersten Teil der Arbeit bilden die Ergebnisse der Photoabsorptionsspektroskopie (**X**-ray **A**bsorption **N**ear-**E**dge **S**tructure, XANES) an freien NaCl-Clustern und an Clusterfilmen unterschiedlicher Größenverteilungen. Die Verwendung einer Cluster Pick-Up Quelle ermöglichte die Herstellung von sowohl freien als auch in Argon eingebetteten Clustern. Dabei verhindert die Schutzhülle der Ar-Atome eine Agglomeration der NaCl-Cluster bei der Deposition.

Die XANES-Spektren an der Na K-Kante zeigen eine graduelle Entwicklung mit der Clustergröße. Oberhalb der Kante sind in den Absorptionsspektren aufgrund der Vielfachstreuung der auslaufenden Elektronenwelle Oszillationen zu sehen. Aus diesen Strukturen konnte die Bindungslänge im Cluster für die jeweilige Clustergröße bestimmt werden. Das Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit einem einfachen elektrostatischen Modell, welches nur die Coulomb Wechselwirkung und eine Born-Meyer Abstoßung zwischen den einzelnen Ionen berücksichtigt. Des weiteren zeigt ein Vergleich der experimentellen Spektren mit einem theoretischen Spektrum nach der Methode der Vielfachstreurechnung ebenfalls gute Übereinstimmung.

Der zweiten Teil der Arbeit stellt die Ergebnisse der Photoemissionsspektroskopie (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy, XPS) an deponierten InAs-Nanokristallen vor. Die Durchführung dieser Experimente erforderte eine neue Vakuumkammer in UHV-Technik, die im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und aufgebaut wurde.

Die nasschemisch hergestellten InAs-Nanokristalle sind mit organischen Liganden an der Oberfläche chemisch passiviert. Die XPS-Spektren des As3d- und In4d-Niveaus der größenselektierten Nanokristalle zeigen mehrere Komponenten, deren Intensitätsverhältnis sich sowohl mit der Anregungsenergie als auch mit der Clustergröße verändert. Aus der Anpassung dieser Spektren mit Voigt-Funktionen erhält man eine Volumenkomponente und zwei Oberflächenkomponenten. Die energetische Verschiebung und die Verbreiterung der beiden Oberflächenkomponenten deutet auf eine leichte Oxidation an der Oberfläche hin und zeigt die Bindung der Oberflächenatome an die Liganden. Eine stark oxidierte Probe besitzt eine zusätzliche Komponente, die der direkten Oxidation der Oberflächenatome zugeordnet wird.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **9**

2 Experimenteller Aufbau **13**

2.1 Experimentelle Anforderungen 13

2.2 Der Messplatz BW3 im HASYLAB 14

2.3 Das Clusterexperiment SMAC 16

2.3.1 Die Clusterquelle 18

2.3.2 Das Reflektron-Massenspektrometer 21

2.3.3 Absorptionsmessung mit dem Flugzeitspektrometer 22

2.3.4 Modifizierung des Aufbaus für Depositionsexperimente . . . 23

2.4 Das UHV-Experiment 24

2.4.1 Anforderungen an die neue Apparatur 25

2.4.2 Die UHV-Kammer 26

2.4.3 Das Vakuumsystem 28

2.4.4 Der hemisphärische Elektronenenergieanalysator 29

2.4.5 Die Röntgenquelle 31

2.4.6 Der Kryostat 31

2.4.7 Das Probentransfersystem 32

2.4.8 Geplanter Ausbau in Zukunft 33

3 Theoretische Grundlagen **35**

3.1 Theorie zur Innerschalen Photoabsorption 35

3.1.1 Der Absorptionsprozess 37

3.1.2 XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure 37

3.1.3 EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure 39

3.2 Theorie zum Elektronenemissionsprozess 40

3.3 Analyse der Innerschalen XPS-Spektren 45

4 Photoabsorption von NaCl-Clustern **51**
4.1 Motivation und Überblick 52
4.2 Clusterherstellung und Clusterdeposition 55
4.2.1 Die *Pick-up* Clusterquelle 56
4.2.2 Größenbestimmung der NaCl-Cluster 59
4.2.3 Clusterdeposition 65
4.3 Innerschalen Absorptionsspektren der NaCl-Cluster an der Na K-Kante 69
4.4 Bestimmung der Bindungslänge aus den Absorptionsspektren . . . 76
4.5 Vergleich der experimentellen Spektren mit Vielfachstreurechnungen 79
4.6 Elektrostatisches Modell 83
4.7 Vergleich der Messergebnisse mit dem elektrostatischen Modell . . 95

5 XPS-Messungen an InAs-Nanokristallen **101**
5.1 Motivation und Überblick 102
5.2 Herstellung der InAs-Nanokristalle 103
5.2.1 Synthese und Größenselektion der InAs-Nanokristalle 103
5.2.2 Die Probenpräparation für XPS-Messungen 106
5.2.3 UV-Vis Absorptionsspektren und TEM-Aufnahmen 107
5.3 XPS-Messungen an einem InAs(110)-Festkörper 110
5.3.1 Spezielle Eigenschaften des InAs-Festkörpers und der InAs(110)-Oberfläche 111
5.3.2 XPS-Spektren der As3d- und In4d-Niveaus einer InAs(110)-Oberfläche 115
5.4 XPS-Messungen an den InAs-Nanokristallen 125
5.4.1 XPS-Spektren des As3d- und In4d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe B (d = 43 ± 3 Å) 125
5.4.2 XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallproben A (d = 60 ± 9 Å) und D (d = 37 ± 5 Å) 134
5.4.3 Oxidation der InAs-Nanokristallprobe B (d = 43 ± 3 Å) . . 145
5.4.4 Zusammenfassende Bemerkungen 153

6 Zusammenfassung **155**

A Anhang: Bindungsenergien von Ar-Clustern **159**

B Anhang: Mathcad-Programm **161**

C Anhang: Konstruktionszeichnung der UHV-Kammer **173**

Abbildungsverzeichnis **179**

Tabellenverzeichnis **183**

Literaturverzeichnis **185**

Kapitel 1

Einleitung

Zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von kleinen Aggregaten aus Atomen oder Molekülen, sind die etablierten Modelle der Atom- und Molekülphysik auf der einen und der Festkörperphysik auf der anderen Seite nur beschränkt anwendbar. Jedoch zeigen diese Aggregate im Übergangsbereich Molekül/Festkörper oft interessante, neuartige physikalische und chemische Eigenschaften, die in den vergangenen zwei Jahrzehnten zu einem sehr breiten Interesse an der Physik dieser sogenannten Cluster führten. In der Grundlagenforschung ist man vor allem an einem besseren Verständnis des Übergangs von Molekül- zu Festkörpereigenschaften interessiert. Aber auch für die angewandte Forschung, wie z.B. im Bereich der Mikro- und Optoelektronik, sowie für Katalyseprozesse, können neue Eigenschaften von Clustern eine wichtige Rolle spielen.

Dabei sind die geometrische Struktur und die interatomaren Bindungsabstände von Clustern von zentraler Bedeutung, da diese Eigenschaften wiederum wichtige Größen, wie die elektronische Struktur, die chemische Reaktivität und die magnetischen Eigenschaften beeinflussen [1]. So hängt die Bindungslänge von der Art der Bindung zwischen den einzelnen Bausteinen ab. Eine größenunabhängige Bindungslänge ist für Van der Waals Systeme charakteristisch (z.B. Edelgascluster). Für Metalle erwartet man keinen einheitlichen Trend. So sind zum Beispiel Alkali-Cluster als Molekül kovalent gebunden und sollten beim Übergang zur metallischen Bindung mit zunehmender Clustergröße eine Zunahme der Bindungslänge zeigen. Für Erdalkali-Cluster erwartet man genau einen umgekehrten Verlauf der Bindungslänge. Aufgrund des Übergangs von einem Van der Waals- zu einem metallischen System sollte bei ihnen die Bindungslänge mit zunehmender Clustergröße abnehmen. Im ersten Beispiel ist eben die kovalente Bindung des Moleküls bzw. innerhalb kleiner Cluster stärker, während im zweiten Beispiel die Van der Waals-Bindung schwächer als die metallische Bindung im Festkörper ist. Obwohl

die Bindungslänge für viele Eigenschaften von Clustern von grundsätzlicher Bedeutung ist, findet man abgesehen von ersten Arbeiten an einigen wenigen Metall Clustern von *Montano et. al.* [2–4] und *Hansen et al.* [5] kaum experimentelle Untersuchungen zu diesem Thema. Dies ist einerseits auf die geringen Teilchendichten in freien Clusterstrahlen und andererseits auf das Problem der Präparation von Filmen kleiner Cluster in einem engen Größenbereich zurückzuführen.

Unter der Vielzahl von experimentellen Methoden zur Untersuchung von Clustern bietet sich die Absorptionsspektroskopie (**X**-Ray **A**bsorption **N**ear-**E**dge **S**tructure, XANES) als eine sehr direkte Methode zur Bestimmung der geometrischen und elektronischen Struktur in der Umgebung des absorbierenden Atoms an. In dieser Arbeit wurden freie und deponierte NaCl-Cluster unterschiedlicher Größenverteilungen untersucht. Die Herstellung der Cluster erfolgte mit einer Cluster Pick-Up Quelle [6]. Damit war es möglich sowohl freie als auch in Ar eingebettete NaCl-Cluster zu erzeugen. Letztere wurden zur Herstellung von Clusterfilmen verwendet. An diesen Clusterfilmen sowie an den freien Clustern wurden Absorptionsspektren an der Na K-Kante aufgenommen. Ein Vorteil von NaCl ist, dass sich der ionische Bindungsmechanismus mit einem einfachen elektrostatischen Modell gut beschreiben lässt. Ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Computerprogramm berechnet nach diesem Modell Bindungslängen und -energien in Abhängigkeit von der Clustergröße, die mit der Auswertung der experimentellen XANES-Spektren verglichen werden.

Die Weiterführung von Experimenten an deponierten Clustern erforderte eine neue Vakuumapparatur in UHV-Technik, die im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und aufgebaut wurde. Mit dieser neuen Vakuumkammer konnten erste Experimente an deponierten InAs-Nanokristallen durchgeführt werden. Die vom Gesichtspunkt der technologischen Anwendung interessanteren III-V Nanokristalle wurden mit nasschemischen Methoden von der Arbeitsgruppe *Weller* am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg hergestellt. Halbleiter Nanokristalle besitzen eine Vielzahl von interessanten Eigenschaften aufgrund des Größenquantisierungseffektes. Beispiele dafür sind die starke Größenabhängigkeit der Bandlücke und die Konzentration der Oszillatorstärke in einigen wenigen Übergängen. Vielversprechende Anwendungen sind Dioden, Laser und anderen optoelektronische Bauteile.

Der Struktur und der Zusammensetzung der Oberfläche dieser Nanokristalle kommen eine besondere Bedeutung bei der Ausbildung der spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu. Zum Beispiel zeigt sich, dass die Fluoreszenz eines InP-Nanokristalls deutlich stärker ist, wenn er eine ZnS-Hülle

besitzt. Während für Festkörperoberflächen die verschiedenen Typen von kristallographischen Flächen und Adsorbatsystemen ausführlich untersucht sind, weiß man über die Struktur der Nanokristalloberflächen wenig. Zusätzlich besitzen die nasschemisch hergestellten Nanokristalle zur chemischen und teilweisen elektronischen Passivierung an ihrer Oberfläche organische Liganden, deren Einfluss ebenfalls nicht auf einfache Weise vorhergesagt werden kann.

Zur Untersuchung der Oberfläche von Nanokristallen und der Grenzfläche Cluster-Liganden bietet sich die Photoelektronen-Spektroskopie (**X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy, XPS) in Verbindung mit Synchrotronstrahlung an. Damit hat man die Möglichkeit die kinetische Energie der betrachteten Photoelektronen zu variieren und somit tiefen- oder oberflächensensitive Experimente durchzuführen, aus deren Vergleich man Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur der Nanokristalle machen kann. Aus der Analyse der XPS-Spektren unterschiedlicher Anregungsenergien und Größen der InAs-Nanokristalle konnten erste Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Oberfläche dieser Nanokristalle gezogen werden.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Nach einem Abschnitt über den experimentellen Aufbau und der Beschreibung der neuen UHV-Kammer werden im theoretischen Teil die Grundlagen der Photoabsorption und -emission erläutert. Den Schwerpunkt der Arbeit bilden die Vorstellung der experimentellen Ergebnisse und deren Interpretation. Diese sind in zwei Abschnitte unterteilt, wobei der erste die Ergebnisse der Absorptionsmessungen an den deponierten und freien NaCl-Clustern behandelt. Zusätzlich wird ein einfaches elektrostatisches Modell zur Bestimmung der Bindungslänge in NaCl-Clustern vorgestellt. Der zweiten Teil zeigt die Resultate der Photoemissionsspektroskopie an deponierten InAs-Nanokristallen. Am Ende der Arbeit werden die Ergebnisse nochmals kurz zusammengefasst.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

2.1 Experimentelle Anforderungen

Im Rahmen dieser Arbeit wird die elektronische und geometrische Struktur von Clustern in Abhängigkeit von deren Größe untersucht. Als experimentelle Methoden kommen die Innerschalen-Photoabsorption und die Elektronenemission zum Einsatz.

Beide Methoden erfordern eine gezielte Anregung von inneren Elektronenschalen. Um nun den Energiebereich verschiedenster Niveaus in den untersuchten NaCl- und InAs-Proben abdecken zu können, benötigt man Anregungsenergien von ca. 50–1500 eV (weiche Röntgenstrahlung). Bei der Photoemission möchte man zusätzlich die Anregungsenergie über einen möglichst weiten Bereich variieren können, um die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen und somit die Tiefensensitivität der Methode verändern zu können. Auch bei der Photoabsorption ist man an der Struktur des Wirkungsquerschnittes bis zu einige 100 eV oberhalb der eigentlichen Absorptionsschwelle interessiert, wodurch man Aussagen über den geometrischen Aufbau des untersuchten Clusters gewinnen kann. Neben dem erforderlichen Energiebereich ist auch die Intensität der Quelle von entscheidender Bedeutung. Vor allem für die Untersuchungen an freien Clustern in der Gasphase benötigt man aufgrund der geringen Targetdichte eine hohe Photonenintensität. Beide Voraussetzungen sowohl an den Energiebereich als auch an die Strahlungsintensität der Lichtquelle sind zur Zeit nur von Synchrotronstrahlungsquellen erfüllt.

Eine zweite wichtige Anforderung an das Experiment sind Vakuum-Bedingungen. Bisher wurden in unsere Gruppe Cluster in der Gasphase unter Hochvakuum Bedingungen untersucht. In dieser Arbeit sollen schwerpunktartig deponierte Cluster untersucht werden. Dazu müssen höhere Anforderungen an die Reinheit der Umgebung der deponierten Cluster gestellt werden, da Oxidation

und anderen Verunreinigungen zu wesentlichen Veränderungen der untersuchten Eigenschaften führen würde. Um nun die erfolgreich entwickelte Methode der Clustererzeugung auch auf die Herstellung von Clusterfilmen ausdehnen zu können war die Konzeption einer neuen **U**ltra-**H**och-**V**akuum (UHV)-Kammer notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde.

Des weiteren sind um Absorptions- und Emissionsmessungen durchführen zu können, entsprechende Detektoren zur Bestimmung der kinetischen Energie von Elektronen notwendig. Dafür steht ein in unserer Gruppe entwickeltes Elektronen-Flugzeit-Spektrometer bzw. ein für das neue UHV-Experiment kommerziell erworbener hemisphärischer Elektronen-Energie-Analysator zur Verfügung. Damit eng verbunden sind die gesamte Nachweiselektronik und die Rechnersteuerung, die die Durchführung des Experiments erst ermöglichen.

Ein entscheidender Punkt für die hier vorgestellten Ergebnisse ist die Herstellung der Clusterproben. Die Clusterfilme wurden einerseits selbst mit einer Pick-Up-Clusterquelle hergestellt und andererseits wurden uns nasschemisch präparierte Clusterfilme von der *AG Weller*[1] zur Verfügung gestellt.

2.2 Der Messplatz BW3 im HASYLAB

Für die hier vorgestellten Experimente benötigt man eine intensive, durchstimmbare Lichtquelle mit hoher spektraler Auflösung im Bereich weicher Röntgenstrahlung. Diese speziellen Anforderungen sind nur mit Synchrotronstrahlungsquellen zu erfüllen.

Alle Experimente dieser Arbeit wurden an der Undulatorbeamline BW3 am HASYLAB [7] durchgeführt (siehe Abbildung 2.1). Durch die Verwendung von Undulatoren bzw. Wigglern anstelle von Ablenkmagneten wird die Intensität der Synchrotronstrahlung gesteigert. Ein Undulator oder Wiggler stellt vereinfacht eine bloße Aneinanderreihung mehrerer Ablenkmagneten dar. Dadurch werden die im Speicherring (DORIS III) umlaufenden Positronen auf eine Wellenbewegung gezwungen. Überlagert sich nun die in den einzelnen Wellen emittierte Strahlung *nicht* kohärent (Wiggler), so erhält man einen Intensitätsgewinn, der etwa der Anzahl der Perioden der Magnetstruktur entspricht. Gelingt es nun den Abstand (das *Gap*) zwischen den Magnetstrukturen derart einzustellen, dass es zu einer kohärenten Überlagerung der emittierten Strahlung kommt, so erhält man den sogenannten Undulatorpeak: Die Hauptintensität wird auf den gewählten Spektral-

[1] Prof. Dr. Horst Weller, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, Bundesstrasse 45, 20146 Hamburg, Deutschland

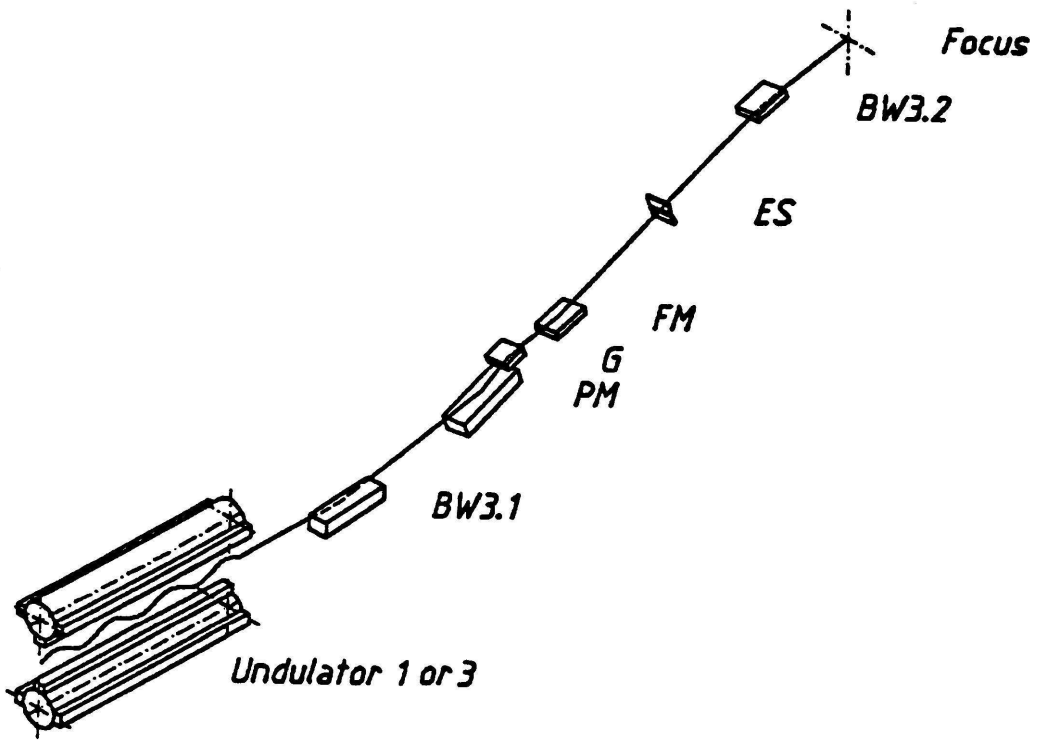


Abbildung 2.1: *Schematische Darstellung der Undulatorbeamline BW3. (Abbildung aus "Experimental Stations at HASYLAB" [8])*

bereich konzentriert. Außerdem kommt es zu einer wesentlichen Verbesserung der Richtungscharakteristik der Strahlung. Zusätzlich zur ersten Harmonischen werden auch noch weitere Maxima bei ganzzahligen Vielfachen der ersten Harmonischen emittiert. Diese höheren Harmonischen haben jedoch meist eine deutlich geringere Intensität als die erste.

Der Energiebereich der Beamline BW3 erstreckt sich durch den Einsatz zweier verschiedener Undulatoren (Anzahl der Perioden N = 21 bzw. 44) von 15–1800 eV bei einem Fluss von bis zu 3 $\times 10^{12}$ Photonen/s pro 0.1% Bandpass [8]. Das erste optische Element der Beamline ist ein wassergekühlter Spiegel (BW3.1, siehe Abbildung 2.1). Dieser besitzt drei verschiedene Oberflächenbeschichtungen (SiC, Au, SiO_2) um über den weiten Energiebereich der Photonen optimale Reflektivität zu gewährleisten. Die Undulatorstrahlung wird durch einen modifizierten SX-700 Plangittermonochromator der Firma Zeiss [9] monochromatisiert. Dieser besteht aus einem Planspiegel (PM), einem Plangitter (G) und einem sphärischen Fokussierspiegel (FM), welcher das Licht auf den Austrittsspalt (ES) fokussiert. Die Wellenlänge wird durch gleichzeitiges Bewegen des Gitters und des Spiegels selek-

tiert. Aufgrund der hohen Wärmelast des Undulators sind alle optischen Elemente bis zum Fokussierspiegel wassergekühlt um diese vor thermischer Verformung zu schützen, was zu einer Verringerung der optischen Auflösung führen würde. Nach dem Austrittsspalt fokussiert schließlich ein Ellipsoidspiegel (BW3.2) das Licht auf einen Fleck von etwa 100 μm $\times$ 200 μm. Die Steuerung der Beamline und die Datenaufnahme erfolgt durch einen μ-Vax Computer bzw. seit kurzem durch einen Linux-PC.

2.3 Das Clusterexperiment SMAC

In diesem Kapitel soll das Clusterexperiment SMAC (**S**pectroscopy on **M**ass **A**nalysed **C**lusters), an dem alle Absorptionsmessungen an den freien und deponierten NaCl-Clustern sowie die primäre Größenbestimmung der freien NaCl-Cluster durchgeführt wurde, beschrieben werden. Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus von der Experimentierkammer SMAC ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus einer Hochva-

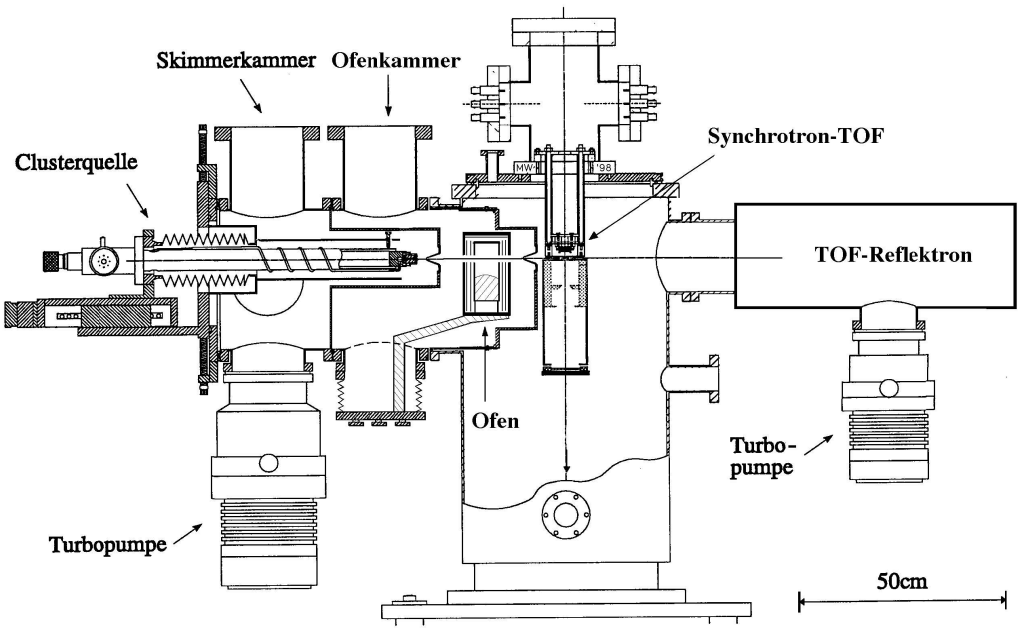


Abbildung 2.2: *Schematische Darstellung des Clusterexperimentes SMAC zur Untersuchung von freien Clustern. Der Clusterstrahl verläuft in der Zeichnung von links (Clusterquelle) nach rechts. In der Hauptkammer wird er vom Synchrotronlicht gekreuzt, das in dieser Darstellung senkrecht aus der Zeichenebene heraus zeigen würde. (Abbildung aus [10])*

kuumkammer mit der Clusterquelle und den zur Verfügung stehenden Detektoren. Der Clusterstrahl durchläuft zwei differentielle Druckstufen, um die Gaslast in der Hauptkammer so gering wie möglich zu halten. Die beiden Druckstufen, Skimmer- und Ofenkammer, sind durch einen konischen Skimmer voneinander getrennt. Zwischen Ofen- und Hauptkammer befindet sich je nach Anforderung eine passende Blende. Eine breite Schlitzblende z.B. erhöht die Gaslast in der Hauptkammer, vergrößert aber gleichzeitig den Wechselwirkungsbereich zwischen Clusterstrahl und Synchrotronlicht. Das Synchrotronlicht käme in der Abbildung 2.2 senkrecht aus der Zeichenebene heraus und kreuzt den Clusterstrahl im Ionisationspunkt des Photoionisations Flugzeit-Massenspektrometers (Elektronen- und Ionen-TOF - **T**ime-**O**f-**F**light Spectrometer) zur Untersuchung freier Cluster. Nach der Hauptkammer, gegenüber der Clusterquelle, befindet sich ein zweites Flugzeitmassenspektrometer, welches per Elektronenstoss ionisiert (TOF-Reflektron [11]). Die Clusterquelle und die Detektoren werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

An der Hauptkammer befindet sich eine *Balzers-Pfeifer*-Turbopumpe mit 1500 l/s maximaler Pumpleistung. Damit ist es möglich, je nach Gaslast, einen Druck im Bereich von 10^{-7}–10^{-6} mbar in der Hauptkammer aufrecht zu erhalten. Aufgrund der hohen Gaslast in der Skimmer- bzw. der Ofenkammer werden diese von je zwei *Widerange*-Turbopumpen des gleichen Herstellers mit jeweils 180 l/s Pumpleistung abgepumpt. Damit wird in diesen beiden Kammern ein Druck von ca. 10^{-2} bzw. 10^{-3} mbar erreicht. Das TOF-Reflektron wird zusätzlich von einer *Balzers-Pfeiffer*-Turbopumpe mit 230 l/s gepumpt, um einen Druck von höchstens 1×10^{-6} mbar während des Betriebs zu gewährleisten.

Die Drucküberwachung erfolgt in den beiden differentiellen Druckstufen bzw. der Hauptkammer des Experimentes mit zwei *Leybold* Thermovac, zwei *Leybold* Penningvac bzw. einem *Balzers* Kaltkathoden-Druckmessgerät.

Mit dieser Apparatur wurden erste Absorptionsmessungen an freien NaCl-Clustern, sowie deren Größenbestimmung durchgeführt. Um diese Experimente auf deponierte NaCl-Cluster ausdehnen zu können, mussten einige Veränderungen vorgenommen werden. Zum einen benötigten wir einen kühlbaren Probenhalter auf den wir die Cluster deponieren konnten und zum anderen wurde eine neue Positionierung des Elektronen-TOF's notwendig. Diese Modifizierungen werden in Abschnitt 2.3.4 beschrieben.

2.3.1 Die Clusterquelle

Zur Herstellung der NaCl-Cluster wird eine *Pick-Up* Clusterquelle verwendet. Dabei werden die NaCl-Cluster durch die Kondensation von NaCl-Molekülen in einem Edelgascluster erzeugt. Eine genaue Beschreibung des physikalischen Prozesses der Clustererzeugung mit einer *Pick-up* Quelle findet man in Abschnitt 4.2.1. Der Aufbau der Clusterquelle besteht im Wesentlichen aus zwei Komponenten: der Überschallexpansionsquelle zur Erzeugung eines primären Edelgascluster-Strahls und einer Streuzelle, in der das eigentliche Clustermaterial verdampft und der gewünschte Cluster gebildet wird.

Erzeugung des primären Clusterstrahls

Die adiabatische Gasexpansion stellt für leicht verdampfbare Materialien eine experimentell relativ einfach zu handhabende und theoretisch gut verstandene Methode zur Herstellung von Clusterstrahlen dar [1,12]. Abbildung 2.3 zeigt den Aufbau der Überschallexpansionsquelle zur Herstellung eines primären Edelgascluster-Strahls. Die Quelle besteht aus einem UHV DN-100CF-Flansch in den die Durchführun-

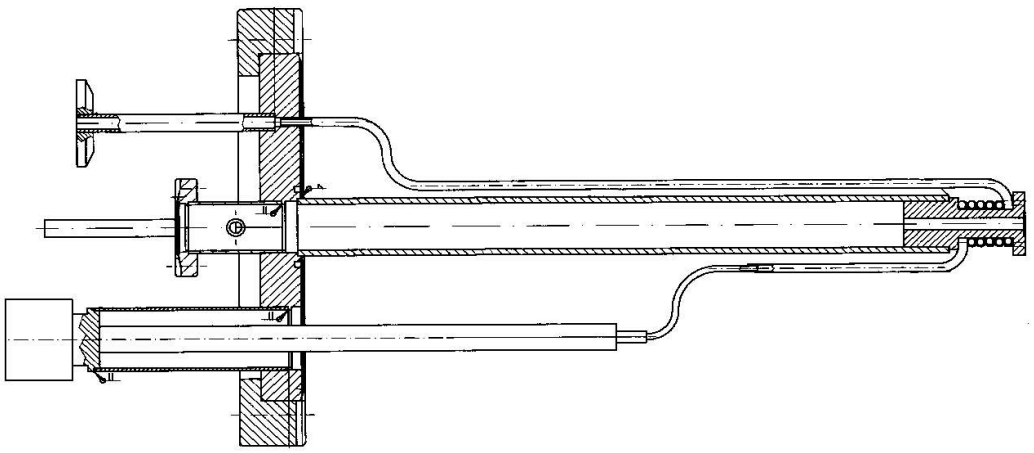


Abbildung 2.3: *Schematische Darstellung der Überschallexpansionsquelle, die zur Herstellung des primären Edelgasclusterstrahls verwendet wurde. Auf der linken Seite sind oben und unten die Abgas- bzw. Zuleitung des flüssigen Stickstoff zur Kühlung des Gases und der Düse zu sehen. In der Mitte befindet sich der Gaseinlassstutzen des gewünschten Clustermaterials. Am rechten Ende befindet sich ein Kupferansatz auf den die Düse montiert wird. (Abbildung aus [13])*

gen für die Kühlung mit flüssigem Stickstoff und für die eigentliche Gaszufuhr zur Clustererzeugung eingeschweißt sind. Auf der Vakuumseite befindet sich ein

400 mm langes Edelstahlrohr, das in einen 40 mm langen Kupferrohr mit nur 4 mm Innendurchmesser endet. Auf diesen Kupferblock können verschieden Düsen montiert werden. Alle Experimente dieser Arbeit wurden mit einer konischen Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von $d_{düse} = 300$ μm und einem halben Öffnungswinkel von 8° durchgeführt. Der Kupferblock und die Düse kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit einem 50 Ω-Widerstand geheizt werden. Die Düsentemperatur T_0 wird mit einer *LakeShore* Si-Temperaturdiode [14] gemessen und mit einem *LakeShore*-Cryocontroller 300 [15] geregelt. Damit steht uns ein Temperaturbereich von ca. $T_0 = 75$–300 K zur Verfügung. Das Gas strömt nun über ein Gaseinlasssystem mit einem definierten Druck p_0 in das Edelstahlrohr, nimmt im Kupferrohr die Temperatur T_0 der Umgebung an und expandiert durch die Düse ins Vakuum.

Die gesamte Expansionsquelle ist auf einem XYZ-Manipulator montiert. Die Justierung erfolgt mit einem 1 mW-Justierlaser, welcher auf einen DN-16CF Fensterflansch in Strahlachse montiert ist.

Die Streuzelle

Die zweite Komponente der Clusterquelle stellt ein Bornitridofen [10] dar. In diesem wird das gewünschte Clustermaterial thermisch verdampft und von den primären Edelgasclustern aufgesammelt. Durch die spezielle Vorgabe experimenteller Parameter (Ofentemperatur, Größe der primären Cluster) wird dabei über den in der Streuzelle stattfindenden Clusteraggregationsprozess der gewünschte Cluster hergestellt (Zur genauen physikalischen Beschreibung des Clusteraggregationsprozesses siehe Abschnitt 4.2.1).

Der Aufbau des Bornitridofens ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Ein- und Austrittsöffnungen für den Clusterstrahl haben einen Durchmesser von 8 mm. Die Heizung erfolgt resistiv mit einem Strom von max. 5 A. Das eigentliche Heizelement ist ein Bornitridzylinder der Firma *Advanced Ceramics Corp.* [16] in den Graphit-Leiterbahnen eingearbeitet sind. Das Clustermaterial befindet sich ebenfalls in einem Tiegel aus Bornitrid der in das Heizelement eingesteckt und mit einem Bornitriddeckel geschlossen wird. Dieser Tiegel fasst einige cm^3 Material und gewährleistet somit die Benutzung des Ofens über etliche Stunden ohne Neubefüllung. Um das Heizelement befinden sich drei Tantal Hitzeschilder und ein wassergekühltes Kühlschild aus Kupfer. Zur Befüllung selbst kann das vordere Kühlschild abgeschraubt werden und das gesamte Heizelement mit Tiegel und Hitzeschilder herausgezogen werden. Dadurch bleibt die Justierung der Clusterquelle bei einer Neubefüllung erhalten.

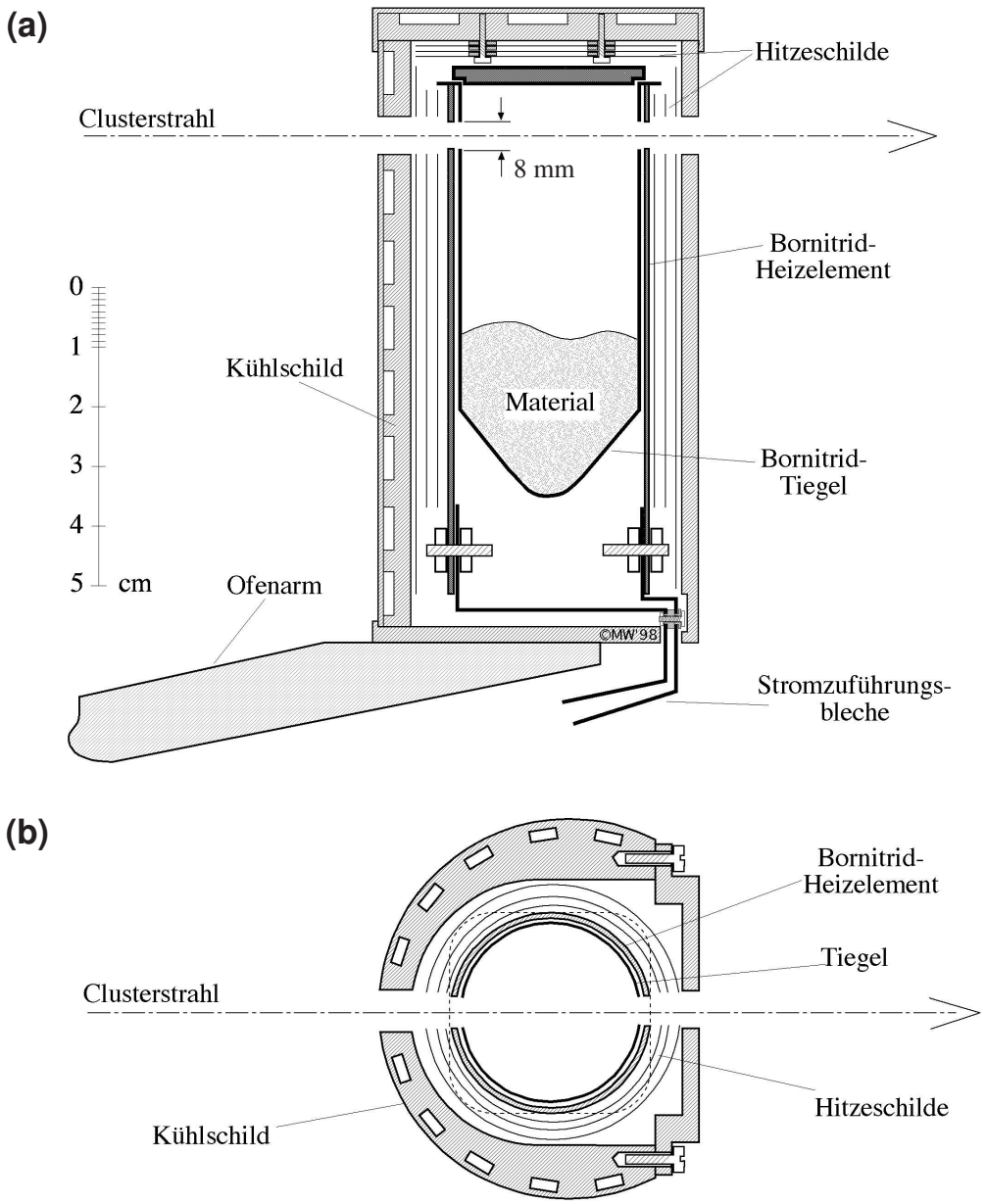


Abbildung 2.4: *Schematische Darstellung des Aufbaus des Bornitridofens.*
(a) Darstellung als Schnittbild mit Blick von der Seite.
(b) Darstellung als Schnittbild mit Blick von oben.
(Abbildung aus [10])

Ein Thermoelement aus einer Wolfram-Rhenium-Legierung, welches sich zwischen dem Heizelement und dem Tiegel befindet, misst die Temperatur im Ofen. Die Messung und die Steuerung des Heizstroms erfolgt mit einem Heatercontroller HC3500 der Firma *tectra* [17].

2.3.2 Das Reflektron-Massenspektrometer

Zur Bestimmung der mittleren Größe der Cluster im Clusterstrahl wurde ein Reflektron-Massenspektrometer benutzt (siehe Abbildung 2.5). Das Reflektron

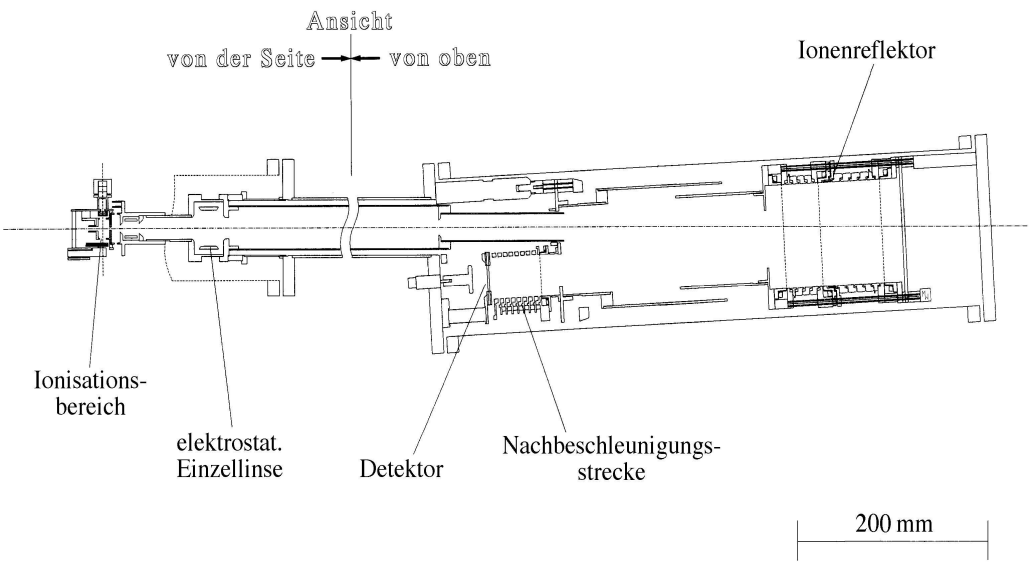


Abbildung 2.5: *Schnittbild des Reflektrons. (Abbildung aus [11])*

zeichnet sich durch seine hohe Massenauflösung ($\Delta m/m \approx 2000$) und die Abdeckung eines großen Massenbereichs (bis etwa 20000 amu) aus. Die Ionisation erfolgt mit Elektronen einer Glühkathode, die auf eine definierte Energie im Bereich von ca. 100 bis 250 eV beschleunigt werden. Die entstehenden Clusterionen werden durch eine Kombination aus Wiley-McLaren- und einer Reflektionsstufe beschleunigt. Dabei sorgt die Wiley-McLaren-Stufe für eine räumliche [18] und die Reflektionsstufe für eine energetische Fokussierung [19, 20]. Diese Methode gleicht unterschiedliche kinetische Energien der Clusterionen aufgrund von Fragmentations- oder Streuprozessen im Quellbereich aus und ermöglicht somit die hohe Massenauflösung.

2.3.3 Absorptionsmessung mit dem Flugzeitspektrometer

Da der freie Clusterstrahl in der Gasphase optisch sehr dünn ist (ca. 10^{10} Cluster/cm^3 [13]), ist eine direkte Messung der Absorption meist nicht möglich. Als Nachweis der Absorption wurde daher ein sekundär Prozess gewählt: Die Ionisation des absorbierenden Clusters (Zur physikalischen Beschreibung des Photoabsorptionsprozesses siehe Abschnitt 3.1).

Die in dieser Arbeit vorgestellten Absorptionsspektren wurden aus der Messung der partiellen Ionenausbeute (**P**artial **I**on **Y**ield, PIY) für freie bzw. der totalen Photoelektronenausbeute (**T**otal **E**lectron **Y**ield, TEY) für deponierte Cluster bestimmt. Als Detektor stand mir ein in unserer Gruppe entwickeltes Elektronen- und Ionen-Flugzeitspektrometer zur Verfügung. Eine genaue Beschreibung der Flugzeitdetektoren selbst findet man in den entsprechenden Arbeiten von *Beutler* [21] und *Löfken* [22], hier soll nur kurz der Messaufbau zur Bestimmung der Absorption mit diesen Detektoren beschrieben werden.

Zur Bestimmung des Flugzeitspektrums der Clusterionen bzw. Elektronen nach der Photoionisation wird die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung als Zeitreferenz genutzt. Die Ladungsträger umlaufen den *DORIS*-Speicherring in Paketen (*Bunches*). D.h. der Ionisationszeitpunkt der Cluster kann nun exakt mit diesem Ladungsträgerumlauf korreliert werden (*Bunchuhr*) und somit als Start-Signal zur Bestimmung der Flugzeit der Ionen bzw. Elektronen genutzt werden. Die ionisierten Teilchen werden nun beschleunigt und über einen Elektronenvervielfacher (*Multisphereplate (MSP)* bzw. *Multichannelplate (MCP)*) nachgewiesen (Stop-Signal)[2].

Die Auswerteelektronik ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Das Signal des Detektors wird von einem Vorverstärker und einem Diskriminator (*Constant Fraction Discriminator, CFD*) aufbereitet, in einem Zeit-zu-Amplitude-Konverter (*Time-to-Amplitude-Converter, TAC*) in Verbindung mit der Bunchuhr in Amplitudenimpulse umgewandelt. Schließlich wird dieses Signal noch von einem Analog-Digital-Wandler (*Analog-Digital-Converter, ADC*) für die Vielkanalanalysatorkarte des PC's lesbar gemacht.

Das analoge Flugzeit-Signal wird parallel dazu an bis zu vier verschiedene Einkanal-Analysatoren (*Single Channel Analyser, SCA*) weitergeleitet. Hiermit können bestimmte Flugzeitintervalle ausgewählt werden. Alle innerhalb eines solchen Intervall liegenden Ereignisse werden aufsummiert und an eine μ-VAX bzw. seit kurzem an einen Linux-PC weitergeleitet. Diese/r steuert auch die Energie

[2] Im tatsächlichen Experiment werden Start- und Stop-Signal vertauscht, um die Totzeit möglichst gering zu halten.

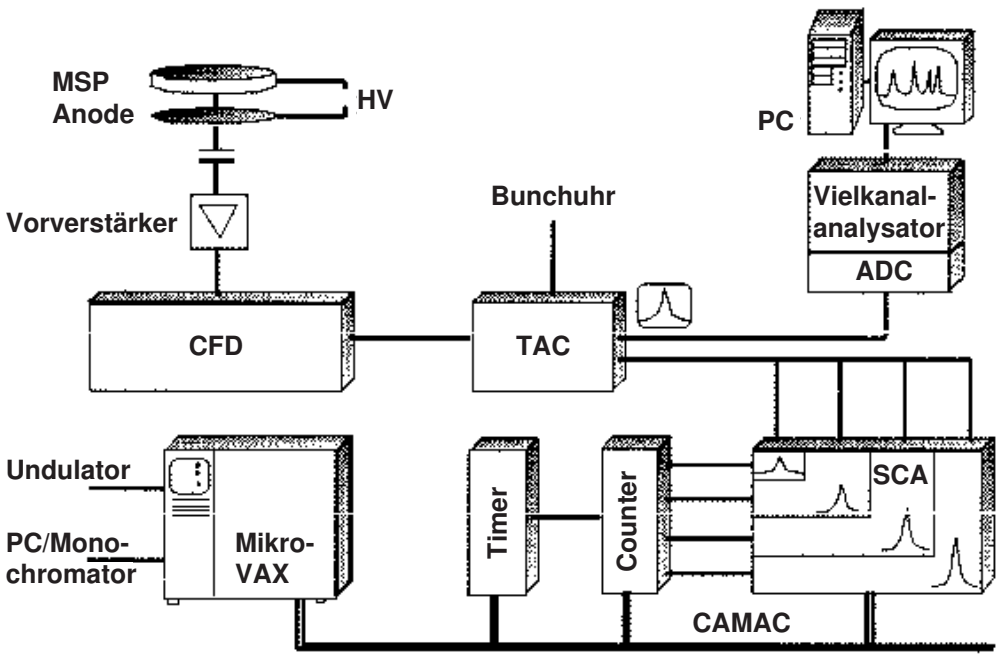


Abbildung 2.6: *Schematische Darstellung der Auswerteelektronik zur Aufnahme von Absorptionsspektren mit dem Flugzeitspektrometer. (Abbildung aus [23])*

des Monochromators sowie den Polschuhabstand (*Gap*) des Undulators (siehe Abschnitt 2.2). Somit kann die energieabhängige Ausbeute bestimmter Clusterionen (PIY) bzw. die gesamten Ionisation (TEY) und somit das Absorptionsspektrum aufgenommen werden.

2.3.4 Modifizierung des Aufbaus für Depositionsexperimente

Um mit der Apparatur SMAC Cluster deponieren und an den Clusterfilmen Messungen durchführen zu können, waren einige Veränderungen am Aufbau des Experiments - wie er in Abbildung 2.2 gezeigt ist - notwendig.

Die Cluster wurden auf einen Gold beschichteten Kupfer-Probenhalter deponiert. Aufgrund unserer speziellen Methode der Clusterdeposition (siehe Abschnitt 4.2.3) war es notwendig den Probenhalter auf ca. 30 K zu kühlen. Daher wurde der Probenhalter auf einen entsprechenden Kryostaten montiert, welcher wiederum auf einem Rotationstisch und einem XYZ-Manipulator saß. Aus geometrischen Gründen musste dieser gesamte Kryostat von oben an die Stelle des Elektronen-/Ionen-Flugzeitspektrometers eingesetzt werden.

Die Messung der Absorptionsspektren an den deponierten Clustern erfolgte mit Hilfe des Elektronen-Flugzeitspektrometers, welches etwas umgebaut wurde, so dass es horizontal und möglichst nah an den Probenhalter eingebaut werden konnte. Abbildung 2.7 zeigt schematisch die Draufsicht der Hauptkammer von Abbildung 2.2 mit den erwähnten Modifizierungen. Diese Experimente wurden in

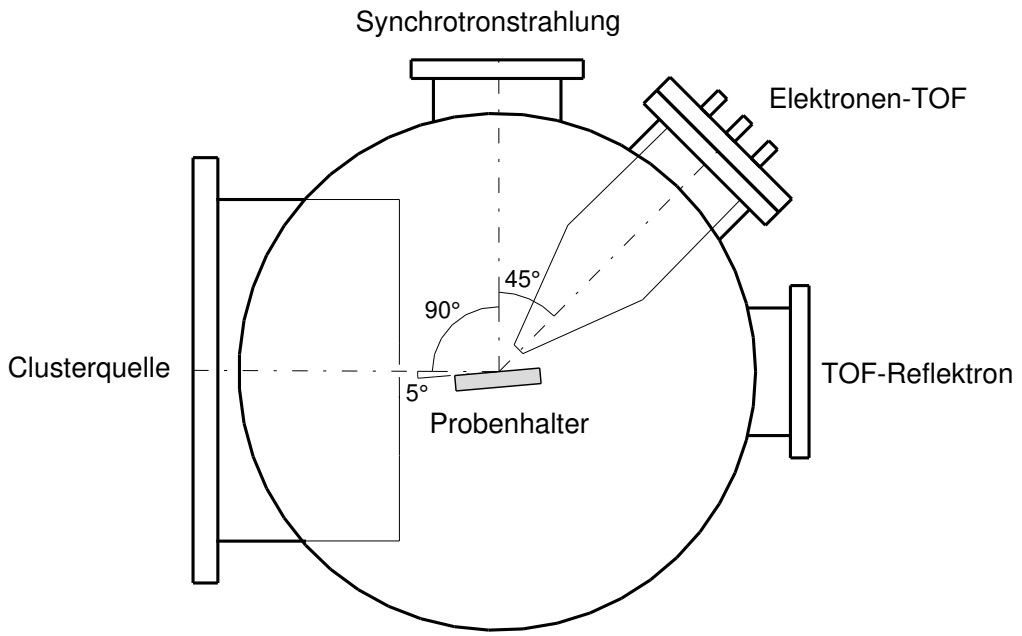


Abbildung 2.7: *Modifizierung des Experimentes SMAC zur Durchführung von Depositionsexperimenten. Es ist die Hauptkammer von SMAC (siehe Abbildung 2.2) mit Blick von oben dargestellt.*

Hochvakuum durchgeführt, d.h. die Clusterfilme würden sehr schnell (wenige Minuten) "verschmutzen" und die entsprechenden Absorptionsspektren verfälschen. Um dies zu verhindern ist die Geometrie des Experimentes so gewählt, dass Deposition und Messung gleichzeitig möglich sind (siehe Winkelangaben in Abbildung 2.7). Dabei erfolgt die Deposition in einem streifenden Einfall der Cluster von 5° zur Probenoberfläche und die Photoelektronen werden in einem Winkel von 45° zum einfallenden Synchrotronlicht gemessen.

2.4 Das UHV-Experiment

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, ist für die Fortsetzung unserer Experimente an deponierten Clustern die Konzeption einer UHV-Kammer alleine

wegen der erforderlichen Verbesserung des Vakuums notwendig. Gleichzeitig wurde dies natürlich dazu genutzt, die neue Kammer so zu konstruieren, das zusätzliche Experimente durchführt werden können. Es wurde auch darauf geachtet Bewährtes weiter zu verwenden.

2.4.1 Anforderungen an die neue Apparatur

Während der Konzeptions- und Planungsphase ergaben sich eine Vielzahl von Punkten, die wir verwirklichen wollten und von denen ich die wichtigsten im folgenden kurz anführen werde:

- UHV-Bedingungen (10^{-10}–10^{-11} mbar).
- Ölfreie Vakuumpumpen.
- Verwendung der Kammer an Messplatz BW3.
- Verwendung eines hemisphärischen Elektronenenergieanalysators.
- Abschirmung des Erdmagnetfeldes um den Analysator.
- Verwendung des TOF-Reflektrons.
- Flexibler Aufbau für den Anbau weiterer Detektoren.
- Durchführung von Experimenten mit Synchrotronlicht.
- Durchführung von Experimenten mit einer Röntgenquelle.
- Probentransfer zwischen Atmosphäre und UHV.
- Variation der Probentemperatur in einem Temperaturbereich von ca. 20–700 K.
- Möglichkeit zur Adaption verschiedenster Clusterquellen (Clusteraggregations-, Gasaggregations- und Expansionsquelle).
- Flugstrecke der Cluster soll möglichst kurz sein.
- Möglichkeit zum Anbau weiterer Komponenten wie Gasphasenkammer und Massenfilter.

In den folgenden Kapiteln sollen nun die einzelnen Komponenten der Apparatur genauer beschrieben werde.

2.4.2 Die UHV-Kammer

Die primäre Anforderung an eine Kammer für Experimente an deponierten Clustern und Nanokristallen ist natürlich die UHV Tauglichkeit. Daraus ergeben sich die speziellen Anforderung bzgl. Ausgasrate und Ausheizbarkeit der verwendeten Materialien. Um die empfindlichen Detektoren, vor allem den hemisphärischen Elektronenenergieanalysator, zu schützen, trennten wir den Bereich der Probenpräparation vom Bereich der eigentlichen Analyse der Proben. Dies führte zu einem zwei Kammerdesign bei dem eine Präparationskammer über ein DN 100CF UHV-Plattenventil der Firma *VAT* [24] von der Analysekammer getrennt ist. Eine schematische Darstellung der Kammer mit den wichtigsten Komponenten ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Eine genaue Beschreibung beider Kammern mit einer Bezeichnung aller Flansche ist in Anhang C zu finden.

Beide Kammern wurden von der Firma *Vacuum Generators* gefertigt [25]. Die Präparationskammer wurde standardmäßig aus Edelstahl hergestellt, während die Analysekammer aus Mu-Metall[3] besteht. Mu-metal wird zur Abschirmung äußerer Magnetfelder und des Erdmagnetfeldes genutzt. Dies ist speziell für Experimente mit niederenergetischen Elektronen (kinetische Energie $E_{kin} < 100$ eV) notwendig. Beide Kammern sind bis T = 200°C ausheizbar.

In der Präparationskammer werden die Proben präpariert bzw. werden fertige Proben ins UHV transferiert. Der xyz-Manipulator mit dem Kryostaten und dem Probenhalter sitzt auf der Präparationskammer. Während der Probenpräparation bzw. des Probentransfer wird das UHV-Plattenventil zur Analysekammer geschlossen, um die dortigen Detektoren zu schützen. Des Weiteren soll in Zukunft auch die Clusterquelle an die Präparationskammer angeflanscht werden (siehe Abbildung 2.8). Zusätzliche Komponenten, die in Abbildung 2.8 nicht eingezeichnet sind, sind eine *Sputter Gun*, eine Spaltzange, die Druckmessgeräte und die Vakuumpumpen.

Die Analysekammer dient der eigentlichen Untersuchung der in der Präparationskammer hergestellten Proben. Hier ist der hemisphärische Elektronenenergieanalysator mit der Röntgenquelle angeflanscht. Der Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator beträgt 90°. Der Anschluss an die Beamline BW3 erfolgt über einen Flansch der in einem Winkel von 45° zum Analysator steht und sich in der selben horizontalen Ebene befindet wie Analysator und Röntgenquelle. Zusätzliche Komponenten, die in Abbildung 2.8 nicht eingezeichnet sind, sind eine Si-Diode

[3] Mu-Metal© ist eine Legierung (77% Ni, 14% Fe, 5% Cu, 4% Mo) mit sehr hoher magnetischer Permeabilität.

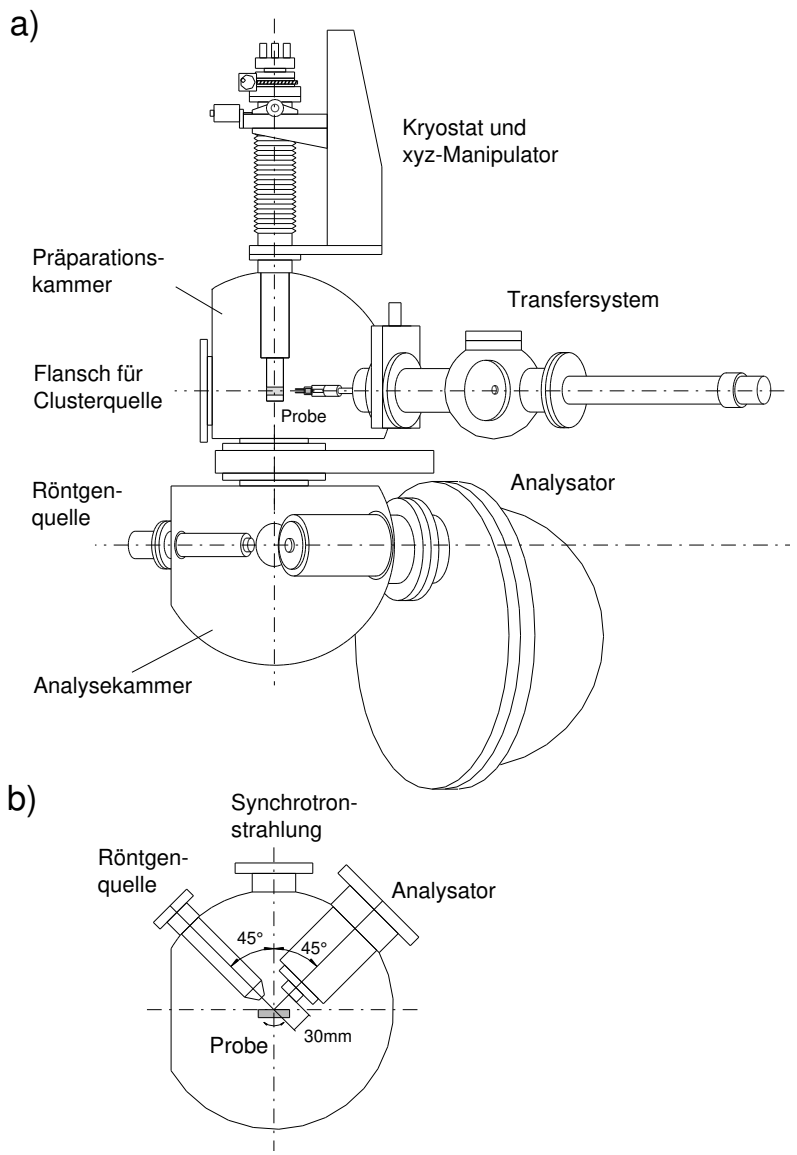


Abbildung 2.8: *Schematische Darstellung des neuen UHV-Experimentes mit den wichtigsten Komponenten.*
a) Seitenansicht
b) Draufsicht der Analysekammer

zur Intensitätsmessung der Synchrotronstrahlung sowie die Druckmessgeräte und die Vakuumpumpen.

In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten Komponenten genauer beschrieben.

2.4.3 Das Vakuumsystem

Das Vakuumsystem der UHV-Kammer besteht im Wesentlichen aus zwei Pumpständen. Der erste für die beiden Hauptkammern (Präparations- und Analysekammer) und der zweite für das Transfersystem. Eine schematische Darstellung des Vakuumsystems ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Alle Pumpen, sowohl Vorvakuum-

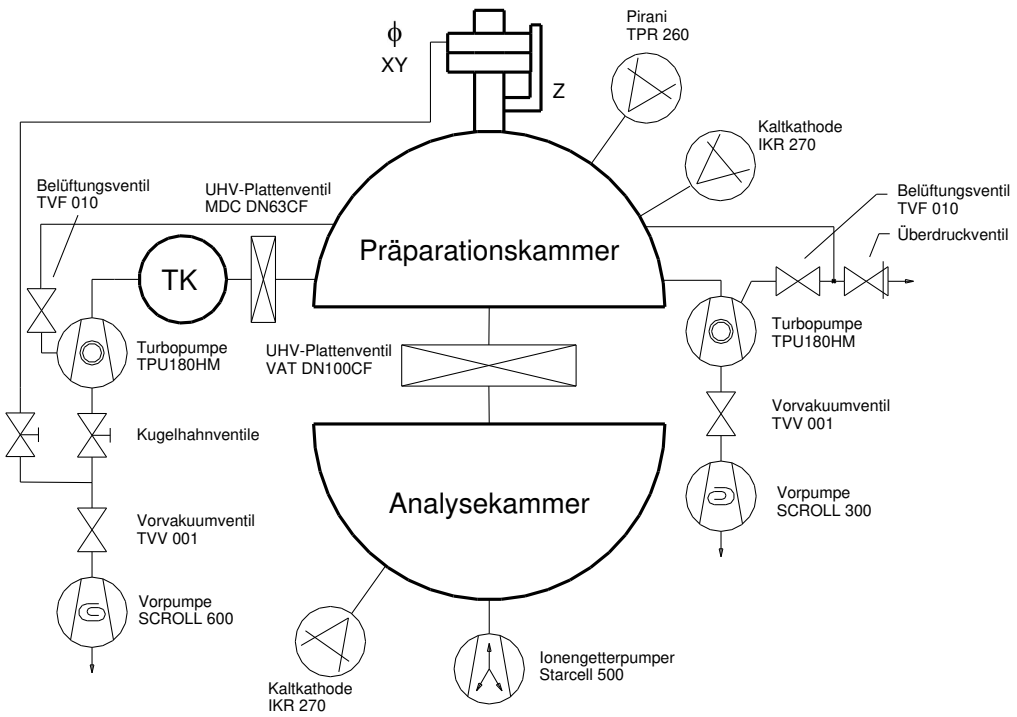


Abbildung 2.9: *Schematische Darstellung des Vakuumsystems der neuen UHV-Kammer. Zu den einzelnen Komponenten sind jeweils die Typenbezeichnungen angegeben. Weitere Einzelheiten zu den Eigenschaften der Komponenten sind im Text beschrieben. (TK: Transferkammer)*

als auch Turbomolekularpumpen, sind ölfrei. Die Hauptkammern werden über eine Scroll-Vorvakuumpumpe *SCROLL 300* (12.6 m^3/h) der Firma *Varian* [26] und einer magnetisch gelagerten Turbomolekular-Pumpe *TPU 180HM* (170 l/s) der Firma *Pfeiffer Vacuum* [27] gepumpt. Zwischen der Vorvakuum- und der Turbo-

molekularpumpe befindet sich ein Vorvakuumventil *TVV 001* [27], das bei einem Ausfall der Vorvakuumpumpe automatisch schließt. An der Turbopumpe befindet sich ein spezielles Belüftungsventil *TVF 010* [27], das über ein Überdruckventil an die Stickstoffleitung angeschlossen ist. Das Belüften der Kammer wird von der Steuerelektronik (*TCM 180* Magnetlagerelektronik der Firma *Pfeiffer*) der Turbopumpe über dieses Belüftungsventil gesteuert und funktioniert voll automatisch. Des weiteren befindet sich an der Analysekammer eine *Varian StarCell 500* Ionenzerstäuberpumpe (410 l/s). Mit diesem Pumpstand erreicht man einen Enddruck von ca. 1×10^{-10} mbar.

Während der Probenpräparation kann ein *VAT* DN100CF UHV-Plattenventil [24] zwischen Präparations- und Analysekammer geschlossen werden. Damit schützt man die Detektoren in der Analysekammer vor der erhöhten Gaslast, die bei der Herstellung, dem Transfer oder der Reinigung der Proben entsteht.

Die Transferkammer (siehe Bezeichnung *TK* in Abbildung 2.9) ist durch ein DN63CF UHV-Plattenventil der Firma *Caburn MDC* [28] von der Präparationskammer getrennt. Der Pumpstand ist gleich aufgebaut wie der der Hauptkammern. Nur das wir hier eine stärkere Vorvakuumpumpe *SCROLL 600* (25.2 m^3/h) verwendet haben. Zusätzlich wird über ein Kugelhahnventil die Rotationsstufe des Manipulators gepumpt.

Die Druckmessung in der Präparationskammer erfolgt mit einem Pirani-Messkopf *TPR 260* für den hohen Druckbereich zwischen 1000–5×10^{-4} mbar und einem Kaltkathoden Messkopf *IKR 270* für den niederen Druckbereich zwischen 10^{-2}–5×10^{-11} mbar. Beide Druckmessgeräte sind von der Firma *balzers Instruments* [29]. In der Analysekammer wird der Druck nur mit einem Kaltkathoden Messkopf *IKR 270* gemessen.

2.4.4 Der hemisphärische Elektronenenergieanalysator

Zur Bestimmung der Elektronenemissionsspektren (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy, XPS) wurde ein neuer Elektronenenergieanalysator *EA 125* der Firma *Omicron* [30] verwendet. Der *EA 125* ist ein 180°-hemisphärischen Analysator mit einem mittleren Radius der beiden konzentrischen Hemisphären von $R_0 = 125$ mm und einer maximal erreichbaren Energieauflösung von $\Delta E <$ 5 meV. Der gesamte Analysator ist aus nicht magnetischen Materialien aufgebaut und besitzt eine zusätzliche magnetische Abschirmung des Linsensystems. Der Abstand zwischen Probe und Analysator beträgt 30 mm. Der Messbereich der kinetischen Energie der Elektronen E_{kin} erstreckt sich von $<$0.5 eV bis 2000 eV. Zur Aufnahme der Spektren stehen zwei Methoden zur Verfügung: Entweder

man hält die mittlere Energie der analysierten Elektronen im Analysator, die sogenannte *pass energy* E_{pass}, konstant, oder man arbeitet mit einer konstanten Retardierung, d.h. das Verhältnis von E_{kin} zu E_{pass} ist konstant. Dabei kann man die *pass energy* E_{pass} zwischen 0.5 eV und 100 eV, und das Retardierungsverhältnis zwischen $\times 0.1$ und $\times 50$ variieren. Des weiteren stehen fünf verschiedene Eintritts- und drei verschiedene Austrittsspalte zur Verfügung.

Das Linsensystem arbeitet in zwei Stufen. In der ersten wird der Akzeptanzwinkel der Elektronen und die Größe der analysierte Probenoberfläche ausgewählt, die auf den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert werden. Dafür stehen drei verschiedenen Betriebsarten zur Verfügung: große, mittlere und kleine Vergrößerung (*magnification mode*). Die entsprechenden Akzeptanzwinkel ergeben sich zu $\pm 8°$, $\pm 4°$ und $\pm 1°$ und die Größe der analysierten Probenfläche für einen 6mm $\oslash$ Eintrittsspalt zu $<$1.5 mm, 3 mm und 6 mm. Im zweiten Schritt sorgt das Linsensystem für die Retardierung der Elektronen auf die gewählte *pass energy* E_{pass}.

Die Detektion (siehe Abbildung 2.10) erfolgt mit einem 7-Kanal Elektronen-Vervielfacher (*Channeltrons*). Die einzelnen *Channeltrons* sind entlang der Aus-

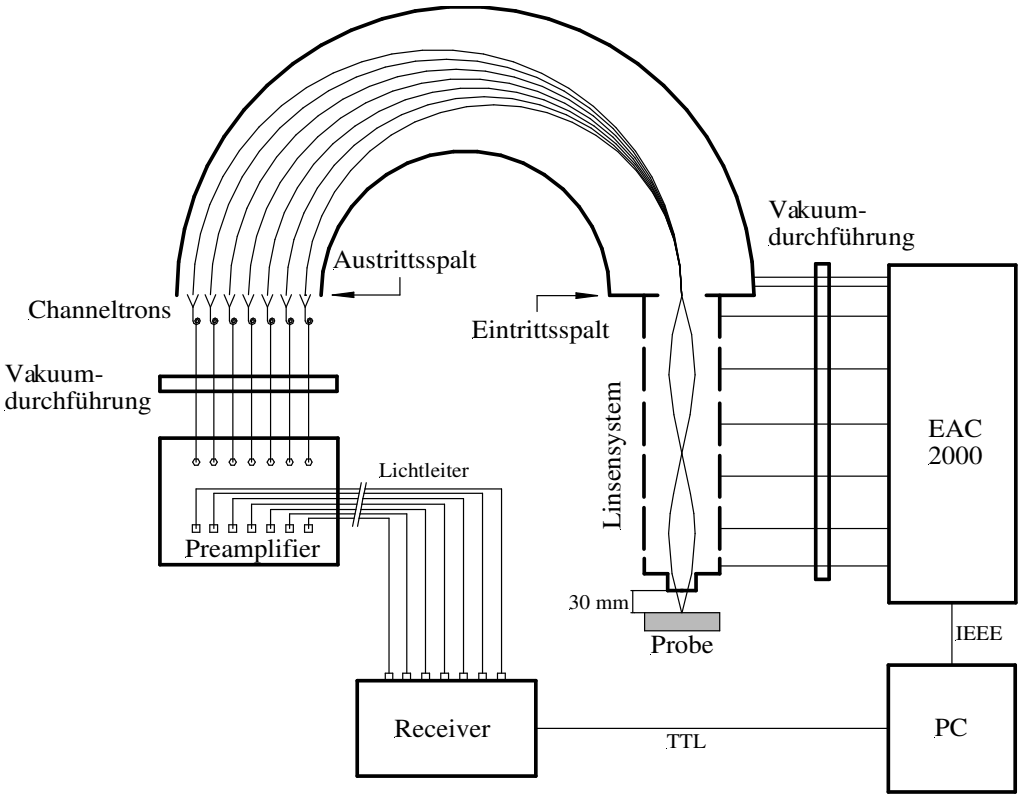


Abbildung 2.10: *Schematische Darstellung der Steuerung und der Spektrenaufnahme mit dem hemisphärischen Elektronenenergieanalysator*

trittsebene des Analysators aufgereiht. Der kleine Strompuls am Ausgang des *Channeltrons* kommt durch eine Vakuumdurchführung in einen Vorverstärker. Das elektrische Signal wird in ein optisches Signal umgewandelt und über Lichtleiter zu einem Receiver weitergeleitet um äußere Störeinflüsse zu vermeiden. Der digitale (TTL) Ausgang des Receivers ist mit einer Puls-Zählkarte eines PC's verbunden. Es ist eine maximale Zählrate von ca. 10 Mcps pro Kanal möglich. Gleichzeitig steuert der PC über einen *IEEE-Bus* das *EAC 2000* Steuergerät des Analysators.

2.4.5 Die Röntgenquelle

Zur Durchführung von XPS-Messungen ohne Synchrotronlicht verwenden wir eine *DAR 400* Röntgenquelle der Firma *Omicron* [30]. Der Winkel zwischen Röntgenröhre und Elektronenenergieanalysator beträgt 90°. Die wassergekühlte Röntgenquelle besitzt zwei Anoden. Dies ermöglicht die Auswahl zwischen der Mg Kα- und der Al Kα-Strahlung zur Anregung der untersuchten Proben. Die Quelle ist auf einen z-Manipulator (l = 50 mm) und einem Kippflansch montiert. Dies ermöglicht die Ausrichtung der Quelle auf die Probe. Der Abstand zur Probe soll so klein wie möglich gehalten werden (d $\leq$ 10 mm), um das Licht in einen kleinen Fleck zu konzentrieren. Um die Quelle in Betrieb nehmen zu können muss der Druck in der Kammer weniger als 2×10^{-8} mbar betragen. Die Röntgenquelle kann zusätzlich über ein T-Stück differentiell gepumpt werden. Die standardmäßigen Betriebsbedingungen mit einem Emissionsstrom von 20 mA und einer angelegten Spannung zwischen Filament und Anode von 15 kV ergeben eine Leistung der Quelle von 300 W. Für spezielle Anwendungen kann der Emissionsstrom auf 26 mA erhöht werden. Dies verkürzt jedoch die Lebensdauer der Anode.

2.4.6 Der Kryostat

Es wurde ein *KONTI* Kryostat für UHV-Anwendungen der Firma *Cryovac* [31] verwendet (siehe Abbildung 2.11). Der Kryostat kann mit flüssigem Helium gekühlt und mittels einer Widerstandsheizung geheizt werden. Der Temperaturbereich beträgt etwa T = 4–700 K. Der Kryostatkopf sitzt auf einem DN63CF-Flansch mit einer zentralen drehbaren Helium-Einlass- und Abgaskupplung für den Heber. Dies ermöglicht eine volle 360° Drehung bei aufgesetztem Helium-Heber. Der eigentliche Probenhalter wird über ein 1.5 mm dickes Saphirplättchen am Kryostaten befestigt. Saphir ist ein elektrischer Isolator mit guter Wärmeleitfähigkeit. Zusätzlich befinden sich am Kryostatkopf zwei 10polige Messdurchführungen, eine 4polige Durchführung für Strom- und Spannungsleitungen und eine 2polige Durchfüh-

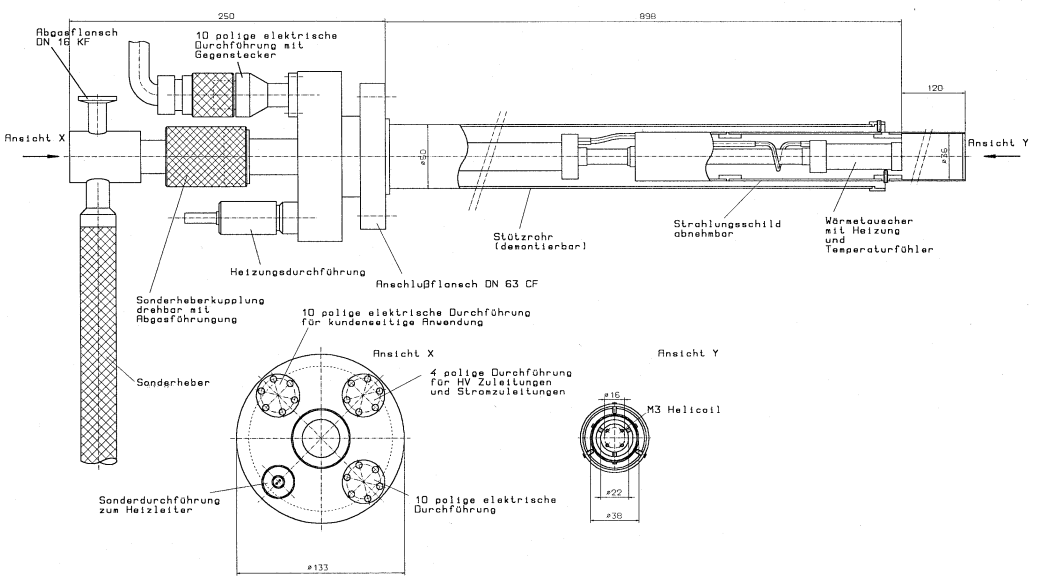


Abbildung 2.11: *Darstellung des KONTI Kryostaten der Firma Cryovac. (Abbildung von Cryovac [31])*

rung für den Heizleiter. Auf einer der beiden 10poligen Durchführungen ist ein RhFe-Widerstands Temperaturfühler verkabelt. Die Mess-, sowie die Strom- und Spannungsleitungen sind 0.1 mm ⊘ Drähte aus Manganin und einer Refrasil Isolation. Die Heizleiter sind 1 mm ⊘ Drähte aus Kupfer (bifilar gewickelt mit "kalten" Enden). Die zusätzlichen Leitungen sind unter anderem vorgesehen für weitere Temperaturfühler, Leitfähigkeitsmessungen und zur Erdung des Probenhalters.

Der Helium-Heber besitzt eine konzentrischer Abgasrückführung. Das teilflexible Stück ermöglicht einen Hub des Kryostaten von 330 mm. Das Helium wird mit einer Helium-dichten Vakuumpumpe mit einem Saugvermögen von 10 m^3/h durch den Kryostat gepumpt, wobei der Durchfluss mit einem Feindosierventil geregelt wird.

Zur Temperatursteuerung wird ein *LTC-11* Temperatursteuergerät der Firma *Cryo-Technics* [32] mit einer Heizleistung von 50 W verwendet. Da der Wärmetauscher des Kryostaten ca. 100 W benötigt ist zusätzlich eine Leistungsendstufe *LE 0,2* der Firma *Cryovac* zwischen geschaltet.

2.4.7 Das Probentransfersystem

Die Proben können über eine Transferkammer von Atmosphäre ins UHV transferiert werden. Das Transfersystem der Firma *Caburn MDC* (E-LLC-224) [28]

besteht aus einer magnetisch gehalterten Lineardurchführung (Bewegungshub l = 600 mm), einer kugelförmigen Vakuumkammer ($\oslash \approx 150$ mm) und einem DN63CF UHV-Plattenventil über das das Transfersystem mit der Präparationskammer verbunden ist.

Zum Transfer der Probe wird diese zuerst auf einem Probenplättchen aus Edelstahl befestigt. Dieses wird durch einen Schnell-Verriegelungsflansch (*quick-access door*) an der Transferkammer auf einen Transferkopf der Firma *Omicron* [30] gesteckt, welcher am Ende der Stange der Lineardurchführung montiert ist. Danach wird die Transferkammer abgepumpt. Bei einem Druck von ca. 10^{-8} mbar kann das UHV-Plattenventil geöffnet werden. Das Probenplättchen kann nun *in situ* über einen Drehmechanismus vom Transferkopf auf den speziellen Probenhalter (*Omicron*), der am Kryostat montiert ist, übergeben werden.

2.4.8 Geplanter Ausbau in Zukunft

Bereits während der Planung der UHV-Kammer wurde auf ein möglichst flexibles Konzept geachtet. Das zeigt sich nicht zuletzt daran, dass beide Kammern, Präparations- und Analysekammer, gemeinsam knapp 40 Flansche besitzen. Auch das Gestell der Kammer ist bereits für einen weiteren Ausbau konzipiert. Damit ist gewährleistet, dass die Kammer auch in Zukunft möglichst kompakt und mobil bleibt.

Im Wesentlichen lassen sich zwei Aspekte unterscheiden: Einerseits Komponenten zur Herstellung verschiedenster Clusterproben und andererseits der Ausbau vor allem der Analysekammer mit weiteren Detektoren zur Untersuchung der hergestellten Cluster- bzw. Nanokristallproben. Ersteres betrifft die Möglichkeit der Adaption verschiedenster Clusterquellen (z.B. Gasexpansions- sowie Gas- und Clusteraggregationsquelle) an die Präparationskammer. Zusätzlich ist vorgesehen zwischen Clusterquelle und Präparationskammer eine Gasphasenkammer zu installieren, was eine sequentielle Untersuchung der Cluster in der Gasphase und der deponierten Cluster ermöglichen würde. Des weiteren besteht die Möglichkeit einen Massenfilter einzubauen und somit Untersuchungen an massenseparierten Clustern durchzuführen. Vor allem für die freien Cluster in der Gasphase wären dazu höhere Clusterdichten bzw. Photonenintensitäten notwendig. Dies könnte auch eine mögliche Anwendung für den am DESY geplanten Freien Elektronenlaser (FEL) sein.

Was auf der anderen Seite die Detektoren betrifft, so wurde bereits eine *Microbalance* angeschafft, mit der man in Zukunft Schichtdicken der Clusterfilme bestimmen und somit zu einer besseren Charakterisierung der Schichten beitragen wird.

Zusätzlich sind an der Präparationskammer weitere Flansche zur Anbringung von Verdampfern (*Evaporatoren*) vorgesehen, mit denen man dann auch ganz spezielle Schichtsysteme herstellen können wird.

In der Analysekammer sind noch eine Vielzahl von Flanschen für zukünftige Experimente vorhanden. Die möglichen Untersuchungsmethoden reichen von einem einfachen TEY-Detektor zur Absorptionsmessung über Fluoreszenz-, Transmissions- und Reflektionsmessungen bis hin zu LEED- und Streuungsmessungen an Übergittern von Clustern. Um nur einige der Ideen, die während der Planung dieser Kammer berücksichtigt wurden, zusammenzufassen.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen der beiden Methoden, die ich zur Untersuchung der freien Cluster bzw. der Clusterfilme verwendet habe, geben. Dies sind die Photoabsorption und die Elektronenemission. Beide Methoden werden speziell im Hinblick auf die durchgeführten Experimente an Clustern im weichen Röntgenenergiebereich behandelt.

3.1 Theorie zur Innerschalen Photoabsorption

Der erste Abschnitt behandelt die Photoabsorption weicher Röntgenstrahlung an inneren Elektronenschalen. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Struktur der Absorption oberhalb der Absorptionskante gelegt. Aus dieser Struktur können Aussagen über die geometrische und zu einem gewissen Grad über die elektronische Struktur der untersuchten Probe gemacht werden.

Die Bindungsenergien innerer Schalen (*core levels*) liegen sowohl bei unterschiedlichen Elementen als auch innerhalb eines Atoms weit auseinander. Spektroskopie an Innerschalen hat daher den Vorteil, dass man sehr genau zwischen spezifischen Energieniveaus und auch zwischen spezifischen Atomen unterscheiden kann.

Absorptions Spektroskopie mit Röntgenstrahlung (**X**-ray **A**bsorption **S**pectroscopy, XAS) wurde erstmals in den 1920ern zur Bestimmung der Struktur von Materie verwendet [33, 34]. Dabei wurde im Festkörper auch eine Feinstruktur oberhalb der Absorptionskante beobachtet. Im Gegensatz zur Struktur nahe der Kante wurde die Struktur, die sich bis weit oberhalb der Kante fortsetzt, ausführlich untersucht und beschrieben. Letztere wird heute als *EXAFS* (**E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) bezeichnet. Die EXAFS-Spektroskopie entwickelte sich in den 70ern mit dem Aufkommen der

Synchrotronstrahlung zu einem leistungsfähigen Werkzeug der Strukturuntersuchung von Festkörpern, während die Nahkantenstruktur, auch *XANES* (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) oder *NEXAFS* (**N**ear **E**dge **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) genannt[1], aufgrund der komplizierteren theoretischen Handhabung vorerst nicht genauer untersucht wurde. Die schematische Darstellung eines Absorptionsspektrums in der Abbildung 3.1 zeigt die unterschiedlichen Bereiche der *XANES*- und der *EXAFS*-Strukturen.

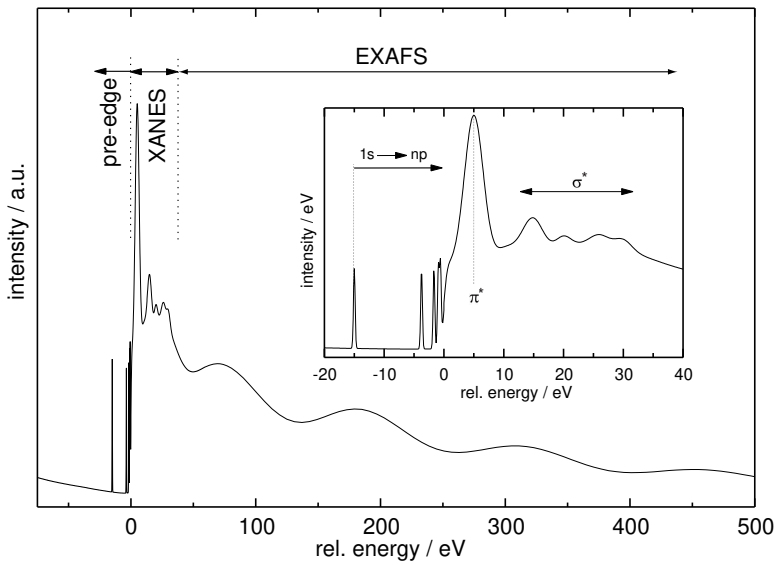


Abbildung 3.1: *Schematische Darstellung der Struktur des Absorptionsspektrums eines Festkörpers. Die drei Bereiche bezeichnen den Vorkantenbereich (pre-edge), den Nahkantenbereich (XANES) und den Bereich bis weit oberhalb der Kante (EXAFS). Der atomare Absorptionsquerschnitt würde im Gegensatz dazu keine Strukturen im XANES/EXAFS-Bereich zeigen und oberhalb der Kante einfach exponentiell abfallen. (Abbildung aus [13])*

Die erste quantitative Beschreibung der XANES Struktur wurde für das N_2 Molekül von *Dehmer* und *Dill* 1975 durchgeführt [35]. Seitdem führt ein immer besseres Verständnis der Nahkantenstruktur dazu, dass die XANES-Spektroskopie ergänzend zur EXAFS-Spektroskopie zu einer wichtigen Methode bei der Strukturuntersuchung von Molekülen, anorganischen Komplexen, biologischen Systemen und Festkörpern wurde [36].

[1] Die Bezeichnung *XANES* wird hauptsächlich in Verbindung mit Festkörpern und anorganischen Komplexen verwendet, während *NEXAFS* in Verbindung mit Oberflächen gebräuchlicher ist. In dieser Arbeit wird die Bezeichnung *XANES* verwendet.

3.1.1 Der Absorptionsprozess

Bei der Photoionisation erwartet man an der Absorptionskante einen sprunghaften Anstieg des Wirkungsquerschnittes $\sigma(E)$ der Absorption. Dabei entspricht die Energie der Absorptionskante eben jener Energie, die zur Ionisation benötigt wird. Dieser Anstieg ist dann gefolgt von einem langsamen Abfall des Absorptionsquerschnittes mit größer werdender Anregungsenergie. In Abbildung 3.1 ist ein schematisches Absorptionsspektrum dargestellt. Dieses lässt sich in drei Bereiche unterteilen:

1. Der Bereich unmittelbar vor der Absorptionskante (**pre-edge**)
2. Die Nahkantenstruktur der Absorption (**XANES**)
3. Die Struktur der Absorption bis weit oberhalb der Kante (**EXAFS**)

Im ersten, dem sogenannten *pre-edge* Bereich sieht man diskrete Übergänge des angeregten Elektrons in unbesetzte gebundene Zustände. Eine schematische Darstellung der Wellenfunktionen in einem Molekülpotential ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Während die energetische Lage der Innerschalenelektronen aufgrund der starken Lokalisation von der chemischen Umgebung nahezu unabhängig ist, spürt das Elektron im angeregte Zustand bereits den Einfluss des Potentials der Nachbaratome. Dies führt zu einer Verschiebung der Linienpositionen im Vergleich zum freien Atom. Die Linienform der Absorptionskante und der Struktur bis einige eV oberhalb der Kante ist durch Vielteilcheneffekte, Zustandsdichte und/oder Innerschalenexzitonen bestimmt.

3.1.2 XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure

Der XANES-Bereich erstreckt sich über einige 10 eV oberhalb der Absorptionskante. Darin sind einige scharfe Peaks mit einer gewissen Feinstruktur zu sehen. Der Bereich ist dadurch definiert, dass das angeregte Elektron zwar genug Energie für einen Übergang ins Kontinuum hat, seine Wellenlänge aber größer als der Abstand zwischen dem angeregten Atom und seinem nächsten Nachbar ist. Diese kleine kinetische Energie führt dazu, dass das Elektron sehr stark an den umgebenden Nachbaratomen gestreut wird und seine Wellenfunktion daher sehr stark durch diese Vielfachstreuung bestimmt ist (siehe dazu Abbildung 3.3). Zu dieser Vielfachstreuung trägt im Wesentlichen die erste Koordinationsschale bei, aber auch die zweite und die weiteren tragen mit abnehmender Intensität dazu bei. Die XANES-Struktur des Absorptionsquerschnittes ergibt sich dabei aus der konstruktiven oder

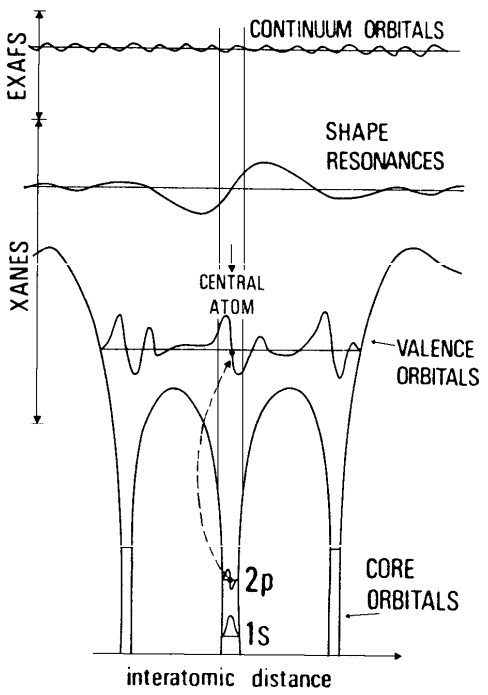


Abbildung 3.2: *Schematische Darstellung von Radialwellenfunktionen einiger Anfangs- und Endzustände für Innerschalenübergänge in einfachen Molekülen, wie CF_4 oder SF_6. Dabei findet die Innerschalenanregung in einem Molekülpotential, das das angeregte Elektron in der Molekülumgebung "sieht", statt. Das XANES-Spektrum des angeregten Atoms (*central atom*) ist bestimmt durch die Übergänge in unbesetzte Valenzorbitale (*valence orbitals*) und quasigebundenen Kontinuumszustände (*shape resonance*, Abbildung aus [37])*

destruktiven Interferenz der auslaufenden und der gestreuten Elektronenwelle am Ort des angeregten Atoms.

Aufgrund dieses lokalen Charakters der XANES-Spektren, kann man daraus Informationen über die lokale Umgebung des angeregten Atoms, wie die lokale Symmetrie, die chemische Bindung, Bindungslängen und Koordinationszahlen, gewinnen. Strukturuntersuchungen sind damit auch an ungeordneten Objekten ohne langreichweitige Symmetrien möglich, wie sie zum Beispiel für Beugungsexperimente notwendig sind. Daraus ergeben sich Anwendungen dieser Methode für z.B. molekulare Verbindungen [38], Adsorbate auf Oberflächen [39] und, wie in dieser Arbeit, für Cluster.

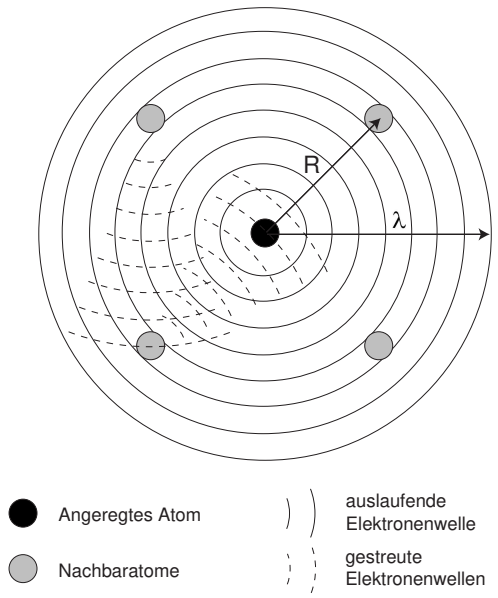


Abbildung 3.3: *Die Struktur des Absorptionsquerschnittes bis einige 10 eV oberhalb der Absorptionskante ist durch die Vielfachstreuung der auslaufenden langwelligen Elektronenwelle bestimmt. Der Bereich ist dadurch definiert, dass die Wellenlänge λ der Elektronenwelle größer als der interatomare Abstand nächster Nachbarn R ist. Die XANES-Struktur ergibt sich aus der konstruktiven oder destruktiven Interferenz der auslaufenden und der gestreuten Elektronenwelle am Ort des angeregten Atoms. In dieser Darstellung ist schematisch ein möglicher Streupfad dargestellt. Im realen Experiment sieht man natürlich eine Summation über alle möglichen Streupfade.*

3.1.3 EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure

Obwohl in dieser Arbeit keine EXAFS-Spektren analysiert werden, möchte ich hier trotzdem kurz darauf eingehen, da es einerseits zur vollständigen Beschreibung der Absorptionsspektren notwendig ist und es andererseits auch keine klare Grenze für den Übergang vom XANES- in den EXAFS-Bereich in den Spektren gibt.

Die EXAFS-Struktur in der Absorption erstreckt sich von etwa 40 eV bis mehr als 1000 eV oberhalb der Absorptionskante. Die Struktur im EXAFS-Bereich ist im Vergleich zur XANES-Struktur eine relativ schwachen Modulation des Wirkungsquerschnittes. Die Untersuchung ist mit einem geringen experimentellen Auflösungsvermögen ($\Delta E \approx 6\ eV$) möglich. Man benötigt aber ein sehr gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis über einen weiten Energiebereich. Letzteres ist vor allem für

freie Cluster in der Gasphase aufgrund deren geringer Dichte nur sehr schwer zu erreichen. Die theoretische Beschreibung der EXAFS-Spektren im Festkörper ist sehr gut verstanden [40–42] und stellt heute eine Standardtechnik zur Bestimmung von Bindungslängen und Koordinationszahlen dar.

Die kinetische Energie des angeregten Photoelektrons im EXAFS-Bereich ist groß genug, dass es nur schwach gestreut wird, wodurch Einfachstreuung dominiert im Vergleich zur Vielfachstreuung im XANES-Bereich. Interferenzeffekte zwischen der auslaufenden und der einfach gestreuten Elektronenwelle ergeben die Modulation des Absorptionskoeffizienten. Aus der Periodizität der Modulation kann direkt auf die Bindungslängen zu den Nachbaratomen rückgeschlossen werden (konstruktive Interferenz bei $\lambda = 2R$). Aufgrund des Charakters der Einfachstreuung werden im EXAFS-Spektrum nur Wechselwirkungen zwischen Atompaaren wiedergegeben. Dies macht einerseits die Auswertung der EXAFS-Spektren einfacher als jene im XANES-Bereich, andererseits können bei komplexeren Strukturen mit z.B. unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel, nur beide Methoden gemeinsam ein möglichst vollständiges Abbild des untersuchten Systems liefern.

3.2 Theorie zum Elektronenemissionsprozess

Die zweite experimentelle Methode, die in dieser Arbeit zur Untersuchung deponierter Cluster verwendet wurde, ist die Photoelektronenspektroskopie (PES). Im Gegensatz zur PES im ultravioletten Spektralbereich (ca. $h\nu < 40$ eV), welche hauptsächlich zur Untersuchung von Valenzelektronen verwendet wird (UPS, **U**ltraviolet **P**hotoelektron **S**pektroscopy), können mit Hilfe der Synchrotronstrahlung im weichen Röntgenenergiebereich (ca. $h\nu < 1500$ eV) Innerschalenniveaus untersucht werden. Diese Methode wird als XPS (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) bezeichnet. In diesem Abschnitt werde ich auf die theoretischen Grundlagen dieser Methode eingehen. Im Hinblick auf den experimentellen Teil wird im besonderen auf die Möglichkeit der Aufnahme von Tiefenprofilen der Probe bei der Verwendung einer Synchrotronstrahlungsquelle eingegangen.

Die Entwicklung der Elektronenspektroskopie geht zurück auf die experimentelle Entdeckung des *Photoelektrischen Effekts* von H. Hertz im Jahre 1887 und der anschließenden Formulierung des Energieerhaltungsgesetzes für den Photoelektrischen Effekt von A. Einstein. Dabei wies er dem Photon einen Impuls von $\frac{h\nu}{c}$ zu und zeigte, dass bei der Anregung von Elektronen das Photon einen Energieübertrag von $h\nu$ liefert. Für seine Ausführungen zum Photoeffekt erhielt A. Einstein 1921 den Nobelpreis. Mit der Entwicklung hochauflösender Spektrometer in Zu-

sammenhang mit der Hoch- und Ultrahochvakuumtechnik in den 50ern und 60ern wurde die Photoelektronen-Spektroskopie zu einer der zentralen Untersuchungsmethoden in der Festkörper- und Oberflächenphysik. Für eine detaillierte Ausführung der historischen Entwicklung der Elektronenspektroskopie sei an dieser Stelle auf die Arbeit von *Jenkin et al.* [43] hingewiesen.

Im XPS-Experiment wird nun eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und die Energieverteilung der emittierten Photoelektronen gemessen. Die grundlegende Größe die aus diesem Anregungsprozess gewonnen wird, ist die elektronische Struktur der untersuchten Probe. Dazu ist in Abbildung 3.4 der Photoemissionsprozess anhand eines Energiediagramms dargestellt. Die Probe wird mit

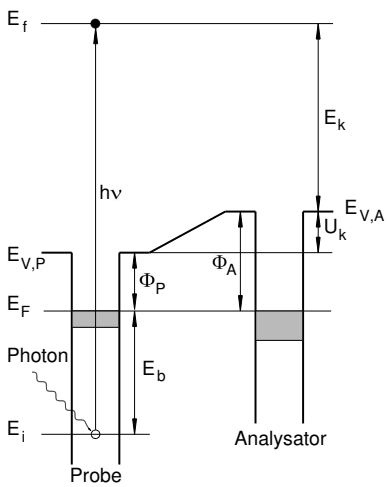


Abbildung 3.4: *Energiediagramm des Photoemissionsprozesses.*

$h\nu$*: Anregungsenergie*	E_b*: Bindungsenergie des Elektrons*
E_k*: Kin. Energie des Elektrons*	Φ_A*: Austrittsarbeit Analysator*
Φ_P*: Austrittsarbeit Probe*	U_k*: Kontaktspannung Anal.-Probe*
E_F*: Fermienergie*	E_V*: Vakuumniveau Anal./Probe*
E_i*: Anfangszustand*	E_f*: Endzustand*

Photonen einer festen Energie $h\nu$ angeregt. Diese schlagen Elektronen mit einer Bindungsenergie von $E_b < h\nu$ heraus. Mit dem Elektronenspektrometer kann man nun die kinetische Energie E_k dieser Elektronen messen, die gegeben ist durch:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_A \tag{3.1}$$

Dabei ist Φ_A die Austrittsarbeit des Analysators. Diese ist eine Kombination aus Austrittsarbeit der Probe Φ_s und dem Kontaktpotential U_k zwischen Probe und

Analysator. Ist die Austrittsarbeit des Analysators Φ_A bekannt, kann man mit Glg. 3.1 aus der gemessenen kinetischen Energie E_k der Elektronen deren Bindungsenergie E_b bestimmen.

In Abbildung 3.5 sind die grundlegenden physikalischen Prozesse bei der Absorption eines Photons in einer inneren Schale schematisch dargestellt. Der Ab-

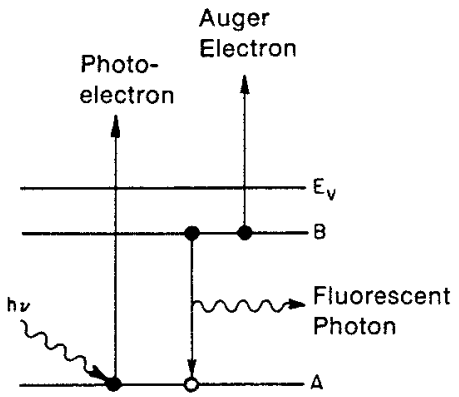


Abbildung 3.5: *Darstellung der Photoabsorption die zur Erzeugung eines Photoelektrons führt. In einem zweiten Schritt wird das resultierende Loch mit einem Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt. Dabei wird entweder ein Fluoreszenz-Photon abgegeben oder ein Auger-Elektron emittiert. E_V: Vakuumniveau (Abbildung aus [36])*

sorptionsprozess führt zu einem Herausschlagen eines Elektrons, dem sogenannten Photoelektron. Aufgrund des zurückbleibenden Loches in der inneren Schale befindet sich das Atom in einem angeregten Zustand. Beim Übergang in den Grundzustand füllt ein Elektron einer äußeren Schale das Loch auf. Die dabei frei werdende Energie kann in Form eines Fluoreszenz Photons oder auch strahlungslos abgegeben werden. Beim strahlungslosen Übergang wird ein zweites Elektron, das sogenannte Auger-Elektron, emittiert. Die Augerelektronen werden gemeinsam mit den primären Photoelektronen produziert und sind somit beide in den Photoelektronenspektren zu finden. Anhand der Abbildung 3.6 soll die Unterscheidung in einem gemessenen XPS-Spektrum klar gemacht werden. Dabei ist eine beliebige Probe angenommen, die zwei besetzte innere Schalen (A und B) und ein Valenzband (VB) besitzt. Die Bindungsenergien E_b sind relativ zur Fermienergie E_F angegeben, welche ebenfalls den Energie-Nullpunkt für die kinetische Energie des Photoelektrons angibt. Die Fermienergie liegt um den Betrag der Austrittsarbeit Φ unterhalb der

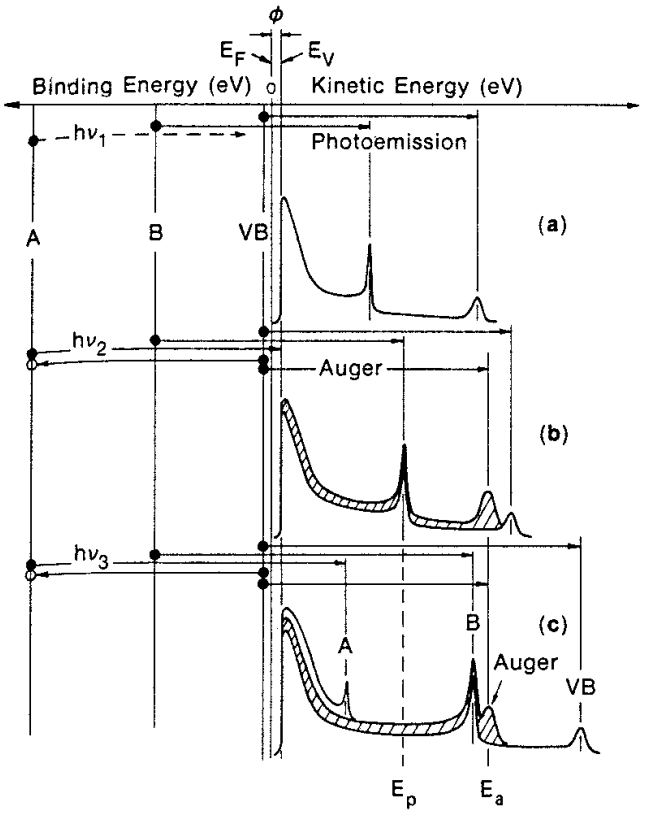


Abbildung 3.6: *Schematische Darstellung der Entstehung eines XPS-Spektrums. Es ist eine beliebige Probe angenommen, die zwei besetzte innere Schalen (A und B) und ein Valenzband (VB) besitzt. Als Energie-Nullpunkt ist das Ferminiveau E_F festgelegt, welches um den Betrag der Austrittsarbeit Φ unterhalb des Vakuumniveaus E_V liegt. (Abbildung aus [36])*
(a): Anregung mit Photonen der Energie $h\nu_1$ unterhalb der Bindungsenergie der Schale A
(b): Anregung mit $h\nu_2$ knapp überhalb der Bindungsenergie aber unterhalb der Photoemissions-Schwelle der Schale A
(c): Anregung mit $h\nu_3$ weit überhalb der Photoemission-Schwelle der Schale A

Vakuumenergie E_V. Erhöht man nun die Photonenenergie von $h\nu_1 < E_b(A)$ gerade über die Schwelle der Bindungsenergie $h\nu_2 > E_b(A)$ der Schale A so wird ein Loch in der inneren Schale A erzeugt. Dies zeigt sich im XPS-Spektrum (siehe rechte Seite der Abbildung 3.6) in der Ausbildung eines Auger-Peaks bei der Energie von E_a, eben jener Energie die in diesem Beispiel beim Auffüllen des Loches in Schale A mit einem Elektron aus dem Valenzband ($E_{VB} - E_A$) frei geworden

ist. Daraus erkennt man, dass die energetische Lage eines Auger-Peaks nicht von der Anregungsenergie abhängt[2]. Das Photoelektron aus Schale A kann bei dieser Anregungsenergie $h\nu_2$ die Austrittsarbeit noch nicht überwinden. Erst bei einer weiteren Erhöhung der Anregungsenergie ($h\nu_3$) kann es den Kristall verlassen und im XPS-Spektrum ist der entsprechende Photoelektronen-Peak zu sehen.

Diese gemessenen scharfen Peaks sitzen auf einem Untergrund von Elektronen, die aufgrund von inelastischen Streuprozessen innerhalb der Probe einen quasi-kontinuierlichen Betrag ihrer Energie verloren haben (*secondary electrons*). Dabei spielen Elektron-Elektron Streuung zwischen den angeregten Elektronen und den Valenzelektronen sowie die Elektron-Phononen Streuung mit dem Kristallgitter die Hauptrolle[3]. In einer ersten Näherung kann man nun die Streuwahrscheinlichkeit $S(E,x)$ in Abhängigkeit von der mittleren freien Weglänge $\lambda(E)$[4] darstellen als:

$$S(E,x) = 1 - e^{-\frac{x}{\lambda(E)}}, \tag{3.2}$$

wobei x den zurückgelegten Weg vor einer Streuung und E die entsprechende kinetische Energie des Elektrons angibt [44]. Die Energieabhängigkeit der freien Weglänge stammt hauptsächlich von der Elektronen-Elektronen Streuung, wohingegen die Elektronen-Phononen Streuung fast energieunabhängig ist. Zusätzlich ist der Energieverlust bei der Streuung an Phononen sehr klein (einige 10 meV, quasi-elastisch) im Vergleich zur Anregungsenergie. Der Energieverlust bei der Elektronen-Elektronen Streuung kann hingegen einige eV betragen. Der genaue Vorgang des Streuprozess ist von der Art des Materials abhängig, d.h. ob es sich um ein Metall, einen Halbleiter oder einen Isolator handelt. Trotzdem folgt die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Elektronen einer universellen Kurve. Diese ist in Abbildung 3.7 dargestellt, wobei der schraffierte Bereich die Variation der mittleren freien Weglänge für verschiedene Materialien angibt. Die mittlere freie Weglänge zeigt bei kleinen Energien einen starken Abfall mit ansteigender kinetischer Energie des Elektrons und erreicht im Bereich von $E_k = 50 - 100\ eV$ ein Minimum. In diesem Minimum beträgt die mittlere freie Weglänge nur 1–2 Atomlagen. Danach steigt sie mit zunehmender Energie der Elektronen wieder langsam an.

Ein Vorteil bei der Verwendung von Synchrotronstrahlungsquellen ist nun, dass man die Anregungsenergie über einen weiten Bereich variieren kann und man XPS-

[2] Beachte: Die Intensität des Auger-Peaks hängt aber sehr wohl von der Anregungsenergie ab und folgt dem Wirkungsquerschnitt der Photoabsorption.

[3] Weitere Streuungen treten an Kristallfehlern, Verunreinigungen und Plasmonen auf.

[4] Die mittlere freie Weglänge ist jene Strecke, die ein Elektron im Mittel ohne Streuung innerhalb eines Kristalls zurücklegt.

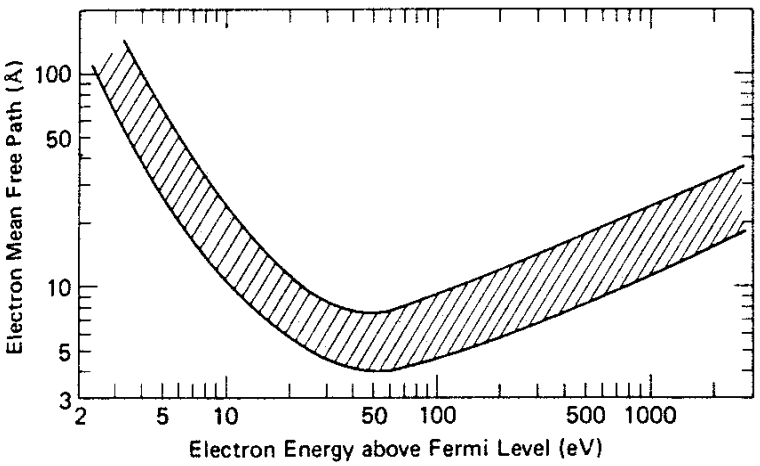


Abbildung 3.7: *Universelle Kurve der mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit von der kinetischen Energie des Elektrons. Der schraffierte Bereich gibt die Variation bei verschiedenen Materialien an. (Abbildung aus [36])*

Spektren mit unterschiedlichen Photonenenergien aufnehmen kann. Damit werden Elektronen des gleichen Niveaus jeweils mit unterschiedlicher kinetischer Energie detektiert. Eine anderer kinetische Energie bedeutet aber auch, dass die Elektronen aus einem anderen Tiefenbereich der Probe kommen und man somit mit dieser Methode die Möglichkeit hat ein Tiefenprofil der Probe aufzunehmen.

3.3 Analyse der Innerschalen XPS-Spektren

XPS Messungen mit Synchrotronstrahlung eignen sich zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Oberflächen und Grenzflächen. Eine Vielzahl dieser Untersuchungen beschäftigt sich mit der Zerlegung der Innerschalen XPS-Spektren in Oberflächen-, Volums- und Grenzflächenkomponenten [45]. In diesem Abschnitt soll die Vorgehensweise bei der Anpassung (*fitten*) der XPS-Spektren beschrieben werden.

Die Informationen, die man aus den Photoemissions Spektren an inneren Schalen erhält, kann man in *intrinsische* und *extrinsische* Eigenschaften der Probe unterteilen. Die intrinsischen Parameter stellen die Bindungsenergie, die Spin-Bahn Aufspaltung, das Verzweigungsverhältnis (*branching ratio*) zwischen Zuständen verschiedener Gesamtdrehimpulsquantenzahlen und die Lebensdauer der angeregten Zustände dar. Unter den extrinsischen Parametern versteht man jene Effekte,

die nicht mehr direkt mit den Eigenschaften des untersuchten Niveaus der Probe zu tun haben. Diese sind zum Beispiel jede Art von Energieverlust der Photoelektronen beim Emissionsprozess, welche sich im Untergrund der XPS-Spektren widerspiegeln. Weitere extrinsische Effekte sind durch die Messinstrumente selbst gegeben, so zum Beispiel durch die Auflösung des Monochromators und des Elektronen-Energie-Analysators.

Die Methode des Anpassens der XPS-Spektren soll anhand des Beispiels in Abbildung 3.8 näher erläutert werden. In dieser Abbildung ist ein gemessenes Spek-

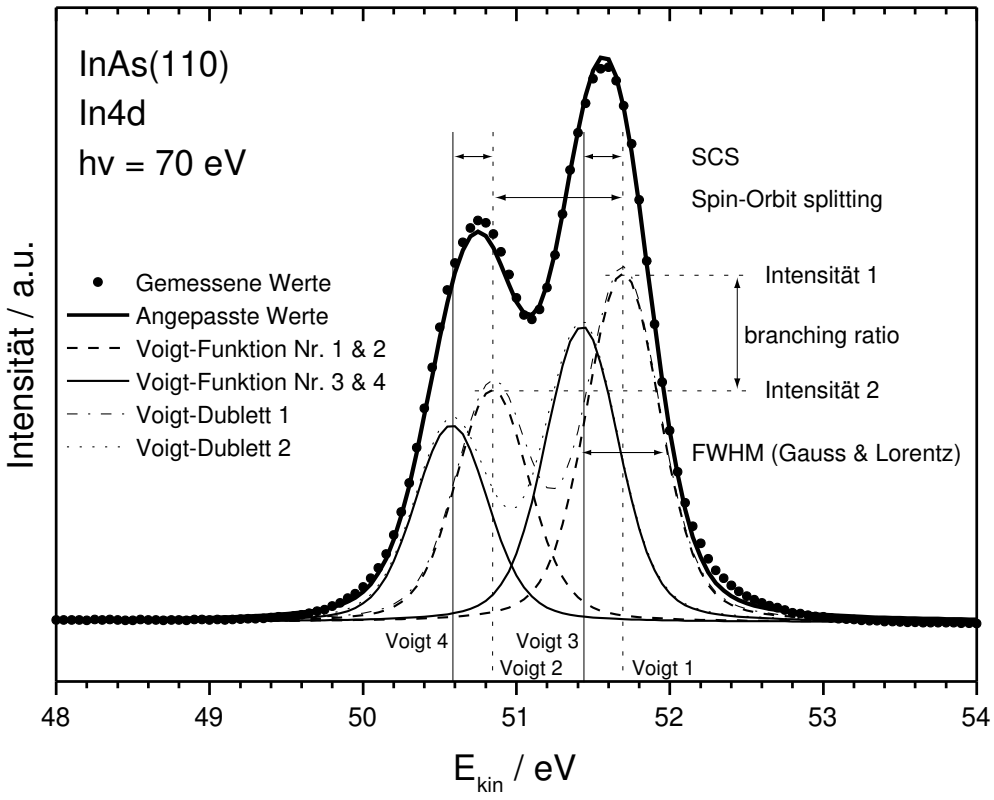


Abbildung 3.8: *Beispiel zur Anpassung (fitten) der XPS-Spektren. Dargestellt ist das gemessene XPS-Spektrum der In4d-Schale an einer InAs(110) Oberfläche mit einer Anregungsenergie von hν = 70 eV sowie die einzelnen Voigt-Kurven und deren Summe zur Anpassung an die gemessenen Werte. Zur genauen Erläuterung siehe Text.*

trum des In4d-Niveaus einer InAs(110)-Oberfläche sowie die einzelnen Funktionen zur Anpassung des Spektrums dargestellt.

Jedes Spektrum einer Anregung eines Innerschalen-Niveaus hat eine intrinsische Breite aufgrund der endlichen Lebensdauer des Elektronenlochs. Diese natürliche Linienbreite kann mit einer Lorentz-Funktion $L(E)$ dargestellt werden:

$$L(E) = \frac{1}{\left(1 + 4\left(\frac{E-E_L}{\Gamma_L}\right)^2\right)} \tag{3.3}$$

dabei ist E_L die energetische Position und Γ_L die Linienbreite (FWHM, **F**ull **W**idth **H**alf **M**aximum) der Lorentz-Funktion. Γ_L ist eine intrinsische Eigenschaft des untersuchten Innerschalen-Niveaus und somit unabhängig von der Anregungsenergie und anderen experimentellen Parametern. Sie wurde somit in allen in dieser Arbeit durchgeführten Anpassungen festgehalten und nicht variiert.

Die instrumentelle Auflösung (Monochromator, Elektronen-Energie-Analysator) wird mit Hilfe einer Gauss-Funktion berücksichtigt:

$$G(E) = \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{E - E_G}{\Gamma_G}\right)^2\right] \tag{3.4}$$

wobei E_G die energetische Position und Γ_G die Linienbreite (FWHM) der Gauss-Funktion ist. Die experimentelle Auflösung kann sowohl für den Elektronen-Energie-Analysator als auch für den Monochromator berechnet werden. Die Auflösung des Analysators ist gegeben durch:

$$\Delta E_{Analy} = E_{pass}\left(\frac{\frac{d_{entr}+d_{exit}}{2}}{2R_0} + \alpha^2\right) \tag{3.5}$$

dabei ist E_{pass} die *Pass*energie der Elektronen im Analysator, d_{entr} und d_{exit} sind die Durchmesser des Eintritts- bzw. Austrittsspaltes des Analysators, R_0 ist der Radius der Hemisphäre des Analysators und α ist der halbe Akzeptanzwinkel am Eintrittsspalt des Analysators[5].

Die Auflösung des Monochromators ist gegeben durch:

$$\Delta E_{Monochr}(eV) = 2.08 \cdot 10^{-4} \cdot E_{h\nu}(eV)^{3/2} \cdot d_{slit}(mm) \tag{3.6}$$

wobei E_{hv} die Energie des Monochromators und d_{slit} die Größe des Austrittsspaltes ist.

Beide Auflösungen zusammen ergeben die instrumentelle Auflösung ΔE_{Instr}:

$$\Delta E_{Instr} = \left(\Delta E^2_{Analy} + \Delta E^2_{Monochr}\right)^{1/2} \tag{3.7}$$

Die Breite der gesamten Gauss-Funktion in Glg. 3.4 hängt aber neben der oben angegebenen experimentellen Auflösung ΔE_{Instr} auch noch von anderen Faktoren,

[5] Für den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Elektronen-Energie-Analysator *EA 125* der *Fa. Omicron* gelten folgende Werte: $R_0 = 125$ mm, $\alpha = 3° = 0.0524$ rad.

wie zum Beispiel der Beschaffenheit der Oberfläche (Rauigkeit, Oxidation) oder der Verbreiterung der Spektren aufgrund von Energieverlusten der Photoelektronen, ab. So dass die Gauss'sche Breite Γ_G in dieser Arbeit immer angepasst, d.h. während des Anpassungsprozesses variabel gehalten wurde. Der tatsächliche Wert für Γ_G ist immer größer als jener, der sich aus der Verbreiterung der Spektren aufgrund der experimentellen Auflösung nach Glg. 3.7 für ΔE_{Instr} ergibt.

Die endgültige Linienform in den gemessenen XPS-Spektren ergibt sich aus einer Faltung der Lorentz-Funktion mit einer Gauss-Funktion. Diese Funktion wird *Voigt*-Funktion genannt und ist gegeben durch [45]:

$$V(E) = \int \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{E'-E}{\Gamma_G}\right)^2\right] \times \frac{1}{\left(1+4\left(\frac{E'-E_L}{\Gamma_L}\right)^2\right)} dE' \qquad (3.8)$$

Die Anpassung erfolgte mit dem Computer Programm *PeakFit*^{TM} [46]. Im Prinzip kann man die Voigt-Funktion mit einem PC numerisch berechnen. Das Programm *PeakFit* verwendet aber eine analytische Näherung. Der Fehler ist dabei mit $\mid \epsilon \mid <$ 1E-14 angegeben, d.h. das Ergebnis ist auf 14 signifikante Stellen genau.

Für die Anpassung des in der Abbildung 3.8 dargestellten gemessenen Spektrums des In4d-Niveaus wurden vier Voigt-Funktionen verwendet. Dabei handelt es sich um zwei Voigt-Dubletts. Die Aufspaltung innerhalb eines Dubletts beschreibt die beiden Komponenten des Gesamtdrehimpulses $j = 5/2$ und $j = 3/2$ des d-Niveaus. Die Aufspaltung dieser beiden j-Komponenten wird als *Spin Orbit Splitting* $\Delta E_{s.o.}$ bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von Elektronen im $j = 5/2$ und im $j = 3/2$ Zustand erhält man unterschiedliche Intensitäten der beiden Komponenten. Dieser Unterschied wird mit einem Faktor, dem sogenannten *branching ratio* bezeichnet. Im Falle eines d-Niveaus beträgt er 3/2 (Verhältnis der Anzahl der Elektronen im Zustand $j = 5/2$ zur Anzahl der Elektronen im Zustand $j = 3/2$). Sowohl das *Spin Orbit Splitting* als auch das *branching ratio* werden während des Anpassungsprozesses festgehalten.

Die beiden Dubletts selbst stellen eine Oberflächen- und eine Volumenkomponente dar. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen und Anzahl nächster Nachbarn an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen ist die Bindungsenergie der Elektronen an der Oberfläche von der im Volumen verschieden. Dies führt zu einer Verschiebung der Oberflächenkomponente relativ zur Volumenkomponente im XPS-Spektrum. Diese Verschiebung bezeichnet man als *Surface Core level Shift* (SCS).

Zusätzlich zu den Voigt-Funktionen muss auch noch ein Untergrund des gemessenen Spektrum berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wurde für alle Spektren ein

linearer Untergrund angenommen. Dieser wurde ebenfalls während des gesamten Prozesses der Anpassung variabel gehalten. In Abbildung 3.8 ist der Untergrund bereits abgezogen.

In Tabelle 3.1 sind nochmals alle Parameter zur Beschreibung eines XPS-Spektrums, wie es in Abbildung 3.8 dargestellt ist, dass aus zwei Voigt-Dubletts besteht, dargestellt. Daraus erkennt man, dass aus den primären 18 Parametern (jeweils Position, Intensität, Lorentz-FWHM und Gauss-FWHM pro Voigt-Funktion und zwei Parameter für den linearen Untergrund) 11 für den eigentlichen Anpassungsprozess übrig bleiben. Wovon wiederum drei festgehalten werden, womit acht variable Größen angepasst werden müssen.

Tabelle 3.1: *Parameter zur Anpassung des in Abbildung 3.8 dargestellten XPS-Spektrums. Dargestellt sind sowohl die variablen Parameter (var) als auch die vorgegebenen festen Parameter (fix) der vier Voigt-Funktionen und des linearen Untergrunds.* E_{Vx}*: energetische Position der Voigt-Funktion Nr. x mit x = 1, 2, 3 und 4,* I_{Vx}*: Intensität der Voigt-Funktion Nr. x,* Γ_{Gx}*: Gauss-Breite (FWHM) der Voigt-Funktion Nr. x,* Γ_{Lx}*: Lorentz-Breite (FWHM) der Voigt-Funktion Nr. x,* $\Delta E_{s.o.}$*: Spin Orbit Splitting, br.rat.: branching ratio, SCS: Surface Core level Shift, k: Steigung des linearen Untergrunds, d: Achsenabschnitt des linearen Untergrunds.*

Nr.	Parameter	var/fix	ergibt sich aus
1	E_{V1}	var	
2	I_{V1}	var	
3	Γ_{G1}	var	
4	Γ_{L1}	fix	
5	E_{V2}	fix	$= E_{V1} + \Delta E_{s.o.}$(fix)
6	I_{V2}	fix	$= I_{V1} \times$ br.rat.(fix)
7	Γ_{G2}	fix	$= \Gamma_{G1}$
8	Γ_{L2}	fix	$= \Gamma_{L1}$
9	E_{V3}	var	$= E_{V1} +$ SCS(var)
10	I_{V3}	var	
11	Γ_{G3}	var	
12	Γ_{L3}	fix	$= \Gamma_{L1}$
13	E_{V4}	fix	$= E_{V3} + \Delta E_{s.o.}$(fix)
14	I_{V4}	fix	$= I_{V3} \times$ br.rat.(fix)
15	Γ_{G4}	fix	$= \Gamma_{G3}$
16	Γ_{L4}	fix	$= \Gamma_{L1}$
17	k	var	
18	d	var	

Kapitel 4

Photoabsorption von NaCl-Clustern

In diesem Kapitel werde ich die Ergebnisse meiner Messungen an deponierten und freien NaCl-Clustern in der Gasphase darstellen. Als Untersuchungsmethode wurde die Absorptionsspektroskopie an inneren Schalen im weichen Röntgenenergiebereich verwendet.

Im ersten Teil werde ich eine Motivation zur Durchführung dieser Experimente und einen Überblick über den Stand der Forschung in diesem Bereich geben. Damit soll auf die zentralen Fragestellungen aber auch auf die Probleme eines solchen Experimentes hingeführt werden. In den folgenden Abschnitten wird auf die Herstellung der Cluster und Clusterfilme, sowie deren Charakterisierung eingegangen. Den zentralen Teil stellt die Auswertung der Absorptionsspektren dar. Dabei konnte aus der Untersuchung des XANES-Bereiches, also der Struktur des Absorptionsquerschnittes nahe der Absorptionskante, die Veränderung der Bindungslänge zwischen den Na- und Cl-Atomen im Cluster mit der Clustergröße[1] bestimmt werden.

Des weiteren wird eine Methode zur theoretischen Berechnung von Absorptionsspektren, sowie ein einfaches Modell zur Beschreibung des Verhaltens der Bindungslänge mit der Clustergröße vorgestellt. Ein Vergleich der theoretischen und experimentellen Ergebnisse schließen das Kapitel ab.

[1] Beachte: Immer wenn in dieser Arbeit in Zusammenhang mit experimentellen Ergebnissen von der *Größe* der Cluster die Rede ist, ist die mittlere Größe einer Größenverteilung gemeint. Dasselbe gilt für die Bindungslänge, auch hier ist immer von einer mittleren Bindungslänge in bezug auf den gesamten Cluster auszugehen.

4.1 Motivation und Überblick

In der Einleitung dieser Arbeit wurde bereits auf die zentrale Bedeutung der Struktur und der interatomaren Bindungslängen im Cluster und deren Abhängigkeit von der Clustergröße auf die elektronischen, chemischen und magnetischen Eigenschaften von Clustern eingegangen. Während es dazu nur wenige experimentelle Untersuchungen [2–4] gibt, findet man im Gegensatz dazu eine Vielzahl von theoretischen Untersuchungen bezüglich der geometrischen Struktur von Clustern. Um die bevorzugte Struktur eines Clusters theoretisch zu bestimmen, ist im wesentlichen die Berechnung der Gesamtenergie notwendig. Dies ist nur für Systeme in denen man ein zwei Körper Wechselwirkungspotential definieren kann auf einfache Weise, d.h. ohne aufwendige *ab initio*- oder LDA (**L**ocal-**D**ensity **A**pproximation)-Methoden, möglich. Solche Systeme sind zum Beispiel Edelgascluster. Die starke Lokalisation der Wellenfunktion für abgeschlossenen Elektronensystem ist der Grund für diese Vereinfachung. Alkali-Halogenid Cluster besitzen ebenfalls eine abgeschlossene Elektronenschalen-Konfiguration und sind somit ideale Kandidaten für theoretische Strukturuntersuchungen von Clustern in einem weiten Größenbereich. Daher verwundert es nicht, dass sich eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet von *T.P. Martin et. al.* [47] mit dem ionische System von NaCl-Clustern beschäftigt. Sein relativ einfacher Potentialansatz zeigt bereits eine gute Übereinstimmung mit späteren, verfeinerten Methoden der Strukturbestimmung bis hin zu *ab initio* Berechnungen [48–50].

Zur Untersuchung von Clustern werden eine Vielzahl von Methoden verwendet. Die XANES-Spektroskopie hat den Vorteil, dass sie elementspezifische Aussagen über die geometrische und elektronische Struktur in der lokalen Umgebung des absorbierenden Atoms liefert [36]. In Verbindung mit unserer *Pick-Up* Clusterquelle stellt sie eine viel versprechende Methode zur größenabhängigen Untersuchung der elektronischen und geometrischen Eigenschaften von Clustern in der Gasphase dar [6]. Jedoch setzt die geringe Clusterdichte im Strahl der Anwendung dieser Methode gewisse Grenzen. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist Proben herzustellen, die aus einer Edelgasmatrix bestehen in der die Cluster getrennt voneinander eingebettet sind. Einerseits kann man damit höhere Dichten als im Strahl erreichen und andererseits kann man einfach länger Messen, während es für ein Gasphasenexperiment nicht trivial ist über einen längeren Zeitraum einen stabilen Clusterstrahl aufrecht zu erhalten.

In der Tat waren Experimente an matrix-isolierten Clustern eine der ersten Techniken zur Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von

Clustern [51]. Da Edelgase chemisch inert sind, bleibt die elektronische Struktur der eingebetteten Cluster erhalten. Des weiteren ist ein Zusammenwachsen - und somit eine Veränderung der geometrische Struktur - der Cluster aufgrund des kleinen Diffusionskoeffizient der Cluster innerhalb der Matrix unwahrscheinlich. Zusätzlich schützt die Matrix die Cluster vor Wechselwirkungen mit dem Substrat. In der Literatur sind zur Herstellung von matrix-isolierten Clusterschichten im Wesentlichen drei verschiedene Methoden beschrieben:

1. Ein Cluster- und ein Edelgasstrahl wird gleichzeitig auf ein Substrat deponiert (*Codeposition*) [3].

2. Zuerst wird eine Edelgasmatrix auf einem Substrat hergestellt und anschließende die Cluster auf diese deponiert [52].

3. Deposition von Atomen oder Molekülen in eine Edelgasmatrix. Anschließend wird die Matrix erwärmt, was zum Zusammenwachsen der Atome bzw. Moleküle zu Clustern führt [53].

Diese Methoden der Matrix-Isolation von Clustern in Verbindung mit der XANES/EXAFS-Spektroskopie führten zu erfolgreichen Bestimmungen von Bindungslängen in Metall-Clustern [3,54–56].

Eine zusätzliche Anforderung an unser Depositionsexperiment war, dass man die Größenverteilung der deponierten Cluster wissen möchte. Da man die Größenverteilung der Cluster nur in der Gasphase bestimmen kann (in unserem Fall mit einem Reflektron-Flugzeitspektrometer) ist es wichtig, dass sich diese während des Depositionsvorgangs nicht verändert. D.h. man möchte einen Film einer Edelgasmatrix bekommen, in der die Cluster, mit der selben Größenverteilung wie in der Gasphase, getrennt voneinander eingebettet sind. Für die ersten beiden oben erwähnten Methoden kann man eine gewisse Fragmentation der Cluster während der Deposition sowie eine teilweise Agglomeration auf dem Substrat aufgrund der Diffusion der Cluster an der Oberfläche vermuten. Beides führt zu einer gewissen Unsicherheit in der Größenverteilung der deponierten Cluster. Andererseits erlauben die ersten beiden Methoden massenselektierte Cluster zu deponieren. Die dritte Methode, bei der man Atome bzw. Moleküle deponiert und anschließend mit einer Wärmebehandlung zu Clustern zusammen wachsen lässt, bietet nur eine grobe Kontrolle über die endgültige Clustergröße.

Die speziellen Eigenschaften der Clustererzeugung mit unserer *Pick-up* Clusterquelle erlaubten uns eine neue Methode der Clusterdeposition, die meines Wissen in dieser Form noch nicht verwendet wurde, anzuwenden. Mit dieser gelang es

einen so entscheidenden Parameter wie die Bindungslänge in Abhängigkeit von der Clustergröße zu bestimmen. Der Grundgedanke dieser neuen Methode ist Cluster zu deponieren, die innerhalb eines großen Edelgasclusters eingepackt sind (siehe Abschnitt 4.2.3). Die Hülle von Edelgasatomen um den eigentlichen Kern-Cluster soll diesen vor einer Agglomeration nach dem Depositionsprozess schützen und somit dafür sorgen, dass die Eigenschaften der Cluster erhalten bleiben. Zusätzlich schützt die Edelgashülle auch vor einer möglichen Fragmentation des Clusters während des Depositionsprozesses. Da jedoch neutrale Cluster deponiert werden, die im Vergleich zu Experimenten mit Clusterionen kleine kinetische Energien haben, sollte die Fragmentation keine große Rolle spielen. Durch die Herstellung verschieden großer Kern-Cluster kann man mit dieser Methode Clusterfilme, bestehend aus Clustern unterschiedlicher Größenverteilungen herstellen.

Das System NaCl/Ar habe ich aus mehreren Gründen verwendet. Alkali-Halogenid Kristalle werden bereits seit langer Zeit aufgrund der einfach beschreibbaren ionischen Bindung und der einfachen Probenherstellung als Modellmaterial in der Festkörperphysik verwendet. Viele Eigenschaften, wie Struktur, Schwingungsfrequenzen und sogar Ionisationsenergien, lassen sich mit einem klassischen elektrostatischen Modell beschreiben. Dabei können die selben Modell-Parameter zur Beschreibung des Moleküls und des Festkörpers verwendet werden. Trotzdem sind zum Beispiel die Eigenschaften des NaCl-Moleküls und des entsprechenden Festkörpers recht unterschiedlich. So ist die Bindungslänge im Molekül deutlich kleiner als im Festkörper und die Schwingungsfrequenzen erheblich größer [47]. Eine Untersuchung von Clustern kann ein besseres Verständnis für diesen Übergang vom Molekül zum Festkörper bringen. Dabei bietet die XANES-Spektroskopie neben den bereits erwähnten interessanten Möglichkeiten dieser Methode den Vorteil, dass das XANES-Spektrum des NaCl-Festkörpers sehr scharfe Strukturen zeigt [57].

Für den experimentellen Teil ist zu erwähnen, dass das *Pick-up* Verhalten von Edelgasclustern für Alkali-Halogenid Moleküle kürzlich massenspektroskopisch erforscht [10,58] wurde. Zusätzlich ist der NaCl-Festkörper experimentell [57,59] bereits ausführlich untersucht. Was theoretische Untersuchungen bezüglich der Struktur von NaCl-Clustern betrifft, gibt es bereits eine Vielzahl derartiger Berechnungen [47–50], die eine wertvolle Grundlage für die hier vorgestellten Experimente bieten. Wie die frühe Arbeit von *T. P. Martin* [47] in diesem Zusammenhang bereits zeigt, ist das Verhalten der Bindungslänge innerhalb von NaCl-Clustern in Abhängigkeit von der Größe mit einem einfachen Modell sehr gut beschreibbar. Dieses Modell verwendet lediglich einen anziehenden Coulomb-Term zwischen einfach geladenen Ionen im ionisch gebundenen Cluster und einen abstoßenden

Born-Meyer Term. Daraus konnte einfach und mit einem geringen Rechenaufwand für den PC ein einfaches elektrostatisches Modell zur Bestimmung der mittleren Bindungslänge als Funktion der Clustergröße bis hin zu sehr großen Clustern[2] entwickelt werden. Dies ist interessant, da die Bindungslänge der NaCl-Cluster nur sehr langsam gegen den Festkörperwert konvergiert. Für andere Systeme für die z.B. die Polarisierbarkeit eine große Rolle spielt oder erst recht für kovalent oder metallisch gebundene Systeme wäre dies in dieser einfachen Form nicht möglich gewesen.

Eine zusätzliche Bestätigung unserer experimentellen Ergebnisse und der Anwendung des einfachen Modells geben die von *A. V. Soldatov et. al.* [60] speziell für unsere NaCl-Cluster ausgeführten Berechnungen von XANES-Spektren. Die theoretischen Spektren wurden mit der *multiple-scattering* Methode bestimmt (siehe Abschnitt 4.5) und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

4.2 Clusterherstellung und Clusterdeposition

Die Anforderungen an die Clusterquelle hängen natürlich von der Art des Experimentes ab. An dieser Stelle sollen nur die Anforderungen für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente der Innerschalenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung an freien und deponierten Clustern besprochen werden.

Für die Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung (SR) an freien Clusterstrahlen sind gepulste Quellen, wie die Laserverdampfungsquelle [1], aufgrund der Zeitstruktur der SR nicht geeignet. Zusätzlich muss trotz der hohen Photonenintensität der SR die Quelle aufgrund der kleinen Wirkungsquerschnitte innerer Schalen intensiv sein. Die hier beschriebene Clusterquelle liefert ca. 10^{10} Cluster/cm^3 [13]. Solche Teilchendichten machen es überhaupt erst möglich Spektroskopie an freien Clusterstrahlen durchzuführen. Verwendet man die Quelle nur zur Herstellung von Clusterfilmen, sind die Anforderungen an die Kontinuität und die Intensität der Clusterquelle nicht zwingend. Man hat aber damit den Vorteil mit der selben Quelle Messungen an freien und deponierten Clustern miteinander vergleichen zu können. Weitere Anforderungen allgemeiner Art sind, dass man die Clustergrößen variieren kann und dass man verschiedene Materialien verwenden kann.

Für unsere Methode der Clusterdeposition ist es notwendig, dass man eingepackte Cluster erzeugen kann, d.h. der Cluster besteht aus einem Kern-Cluster

[2] In dieser Arbeit werden Rechnungen bis zu 35.000 Atome pro Cluster vorgestellt, wobei die obere Grenze nur durch die Geduld des Benutzers des Computerprogramms gegeben ist.

mit einer umgebenden "Schutzhülle" aus Edelgasatomen. Eine viel versprechende Methode zur Herstellung solcher Mischcluster ist die sogenannte *Pick-up* Methode [61]. Verwendet man diese Methode zur Herstellung reiner Cluster spricht man in Anlehnung an die Gasaggregationsquelle [1] auch von einer Clusteraggregationsquelle [6], weil hier der Cluster innerhalb eines primären Edelgasclusters aggregieren. Diese Quelle soll im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

4.2.1 Die *Pick-up* Clusterquelle

Unsere *Pick-up* Clusterquelle besteht im wesentlichen aus zwei Teilen: einer Düsenstrahlexpansionsquelle zur Erzeugung eines primären Edelgasclusterstrahls und dem Bereich einer Streuzelle in dem der gewünschte Cluster gebildet wird. Der experimentelle Aufbau wurde bereits im Abschnitt 2.3.1 geschildert. Hier soll das physikalische Prinzip dieser Clusterquelle beschrieben werden, welches in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt ist.

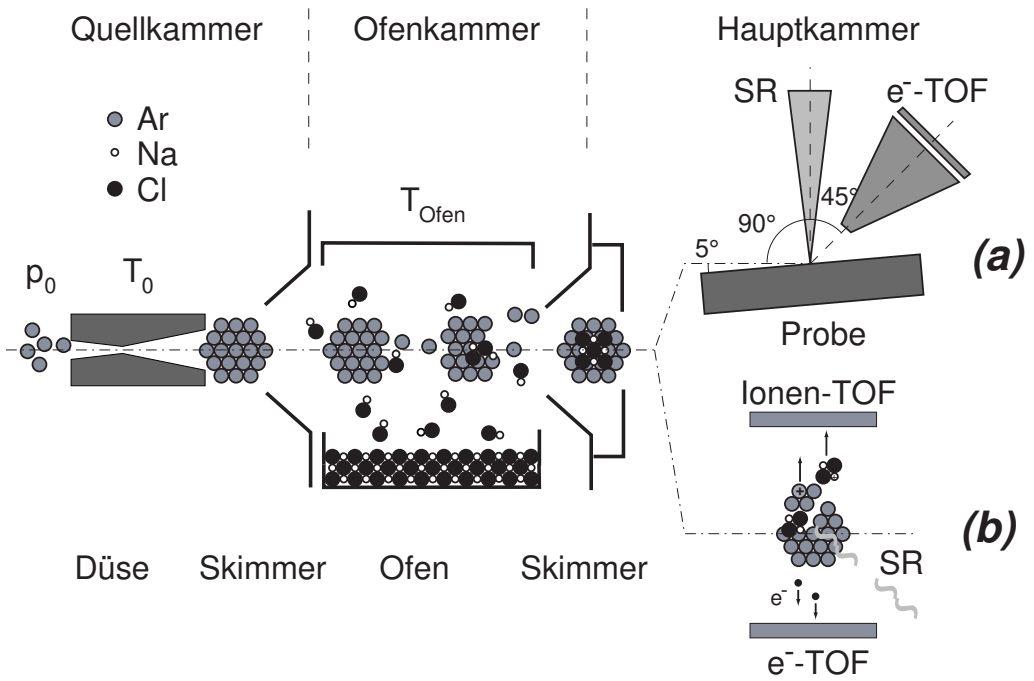


Abbildung 4.1: *Schematische Darstellung der Pick-up Clusterquelle mit den beiden Alternativen zur Durchführung von Experimenten an Clusterfilmen (a) oder freien Clustern in der Gasphase (b).*
p_0: Stagnationsdruck, T_0: Düsentemperatur, T_{Ofen}: Ofentemperatur, SR: Synchrotronstrahlung

Die Düsenstrahlexpansion

In der ersten Stufe wird mittels einer freien Gasexpansion ein primärer Edelgasclusterstrahl erzeugt. In unserem Fall wurde Argon verwendet. Dabei wird Argongas der Temperatur T_0 und unter dem Druck p_0 durch eine Düse hindurch ins Vakuum expandiert. Bei dieser adiabatischen Expansion kühlt sich das Gas aufgrund der Umwandlung von ungerichteter thermischer Bewegung in gerichtete Bewegung stark ab. Unterhalb einer gewissen Grenztemperatur können sich dann bei Dreikörperstößen Dimere bilden. Dabei wird die überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie vom dritten Atom aufgenommen. Beim weiteren Clusterwachstum wird die überschüssige Energie ebenfalls durch derartige Dreiteilchenstöße abgeführt oder sie wird als innere Energie im Cluster gespeichert. Dadurch kommt es zur Aufheizung des Clusters, so dass einzelne Atome abgedampft werden. Diese Verdampfungskühlung bremst wiederum das Clusterwachstum. Um die mittlere Clustergröße bei einer solchen Expansion im voraus bestimmen zu können, hat *Hagena* [12] die Größe Γ^* eingeführt:

$$\Gamma^* = K \cdot \frac{p_0[mbar] \cdot (d_{eff}[\mu m])^{0.85}}{(T_0[K])^{2.2875}} \tag{4.1}$$

Dabei stellt p_0 den Stagnationsdruck des Gases vor der Düse, T_0 die Düsentemperatur, d_{eff} den effektiven Düsendurchmesser und K eine dimensionslose Materialkonstante dar. Wird eine einfache Lochdüse verwendet so entspricht d_{eff} dem Lochdurchmesser d. Für konische Düsen mit einem halben Öffnungswinkel Θ ergibt sich d_{eff} aus:

$$d_{eff} = 0.719 \cdot \frac{d}{tan\Theta} \tag{4.2}$$

Dabei ist d der Durchmesser an der engsten Stelle des Konus. Die Werte der Materialkonstante K für die Edelgase kann man der Tabelle 4.1 entnehmen.

Tabelle 4.1: *Dimensionslose Materialkonstante K zur Berechnung der Clustergröße nach den* Γ^**-Formalismus (aus [62]).*

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
K	3.85	185	1646	2980	5554

Der Zusammenhang zwischen der mittleren Clustergröße $\langle N \rangle$ und der Größe Γ^* ist gegeben durch [63]:

$$\langle N \rangle = 38.4 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1.64} \tag{4.3}$$

Die Clustergröße lässt sich somit über den Stagnationsdruck p_0 und der Düsentemperatur T_0 über einen weiten Bereich einstellen. Die Breite (FWHM) der Größenverteilung entspricht der mittleren Clustergröße $\langle N \rangle$.

Die Streuzelle

Der primäre Edelgasclusterstrahl passiert einen Skimmer, der den inneren am meisten kondensierten Teil des Strahls "herausschält" und zusätzlich die beiden differentiellen Druckstufen der Quellkammer und der Ofenkammer voneinander trennt (siehe Abbildung 4.1). In der Streuzelle bzw. im Ofen wird das gewünschte Clustermaterial bei einer Temperatur von T_{Ofen} verdampft. Beim Durchfliegen des Ofens sammeln die Ar-Cluster NaCl-Moleküle auf. Diese lagern sich zuerst an der Oberfläche des Edelgasclusters an und geben die frei werdende Bewegungs- und Bindungsenergie an diesen ab. Der Wirtscluster (Ar-Cluster) erwärmt sich dabei und gibt die überschüssige Energie durch Verdampfungskühlung ab. Die aufgesammelten NaCl-Moleküle wandern ins Innere des Wirtscluster und kondensieren dort zu einem sekundären Kern-Cluster (NaCl-Cluster). Die dabei frei werdende Kondensationsenergie wird wiederum durch Verdampfungskühlung abgegeben. Die Anzahl der Ar-Atome, die pro aufgesammelten NaCl-Molekül abdampfen, bezeichnet man auch als Konvertierungsfaktor. Eine Untersuchung des *Pick-up* Prozesses an verschiedenen Alkali-Halogenid Clustern von *Wolff* [10] ergab für NaCl einen experimentellen Konvertierungsfaktor von $c_{exp} = 5 \pm 0.6$, d.h. pro aufgesammelten NaCl-Molekül dissoziieren fünf Ar-Atome des primären Ar-Clusters. Dieser Wert ist etwas kleiner als der auf Grund der Bindungsenergien von Ar und NaCl erwartete, vermutlich werden heiße Atome abgedampft.

Den Grad der Kondensation kann man durch die Quellparameter, das sind die Größe des primären Ar-Clusters (p_0, T_0) und der NaCl-Partialdruck im Ofen (T_{Ofen}), steuern. So kann man reine oder in einem Ar-Mantel eingepackte NaCl-Cluster unterschiedlicher Größe erzeugen.

Diese Form der Clusteraggregation funktioniert nicht für jede beliebige Kombination von primären Clusterstrahl und aufgesammelten Clustermaterial. Um den Einbau von Gastatomen in den Wirtscluster energetisch zu ermöglichen müssen die Paarbindungsenergien im folgenden Verhältnis zueinander stehen:

$$E_{AA} < E_{AB} < E_{BB} \tag{4.4}$$

Dabei ist A ein Atom des primären Clusters und B ein Atom des aufgesammelten Materials.

Das heißt, dass die Bindung zwischen dem Gastatom und dem Wirtsatom stärker sein muss als die der Wirtsatome untereinander. Damit können die an der Oberfläche angelagerten Atome ins Innere des primären Clusters wandern, da es energetisch günstig ist die Bindungen zwischen den Wirtsatomen aufzubrechen um Bindungen mit den Gastatomen einzugehen. Die Erfüllung der zweiten Bedingung in Glg. 4.4 führt zur Bildung des sekundären Clusters im Inneren des Wirtsclusters. In diesem Fall ist es günstiger die Bindungen zwischen den primären und sekundären Atomen aufzubrechen und einen reinen sekundären Cluster zu bilden.

Zusätzlich zu Glg. 4.4 müssen für die gesamte Energiebilanz des Clusterbildungsprozesses auch die zugehörigen Bindungslängen berücksichtigt werden. Ist zum Beispiel die Bindungslänge R_{AB} (Wirt-Gast) nicht im richtigen Verhältnis zu R_{AA} (Wirt-Wirt) so verhindert die nötige Verformung des Wirtsclusters in der Umgebung der aufgesammelten Atome den Transport ins Innere des Clusters und somit den Clusterbildungsprozess. Eine ausführliche Untersuchung über den Einbau von Fremdatomen in Edelgascluster findet man bei *Amar et al.* [64].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine konische Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von $d_{Düse} = 300$ μm und einem halben Öffnungswinkel von $\phi = 8°$ verwendet. Der Ar-Stagnationsdruck lag im Bereich von $p_0 = 30 - 190$ mbar. Die Düsentemperatur betrug $T_0 = 80$ K und die Ofentemperatur lag bei $T_{Ofen} = 620 - 660$ °C. Mit diesen Quellparametern wurden freie und eingepackte NaCl-Cluster mit einer mittleren Größe von $\langle N \rangle \approx 4 - 50$ NaCl-Moleküle pro Cluster hergestellt. Diese wurden unmittelbar in der Gasphase untersucht oder auf ein Substrat deponiert um Clusterfilme herzustellen.

4.2.2 Größenbestimmung der NaCl-Cluster

Die Größenbestimmung der NaCl-Cluster erfolgte mit dem in Abschnitt 2.3.2 vorgestellten Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer. Hier wird die Methode der Bestimmung der mittleren Clustergröße aus den gemessenen Massenspektren vorgestellt. Dies wird speziell für alle jene Clustergrößen durchgeführt, an denen im folgenden Absorptionsspektren aufgenommen wurden. Zunächst soll aber kurz das allgemeine Aussehen der Massenspektren von Alkalihalogenidclustern beschrieben werden.

Alkalihalogenidcluster liegen bekanntlich als ionische Kristalle vor, bestehend aus Alkalikationen M^+ und Halogenidanionen X^-. Die Ionisation eines solchen Clusters $(MX)_n$ erfolgt nach folgendem Schema:

$$(M^+X^-)_{n+1} + \Delta E \rightarrow M^+(M^+X^-)_nX + e^- \tag{4.5}$$

Das neutrale Halogenidatom X ist nur mehr schwach an den Cluster gebunden[3] und dissoziiert. Daher sind in den Massenspektren auch keine stöchiometrischen Cluster zu sehen. In Abbildung 4.2 ist ein solches typisches Massenspektrum an NaCl-Clustern gezeigt. Im Spektrum dominieren die $Na(NaCl)_n^+$ -Cluster. Besonders

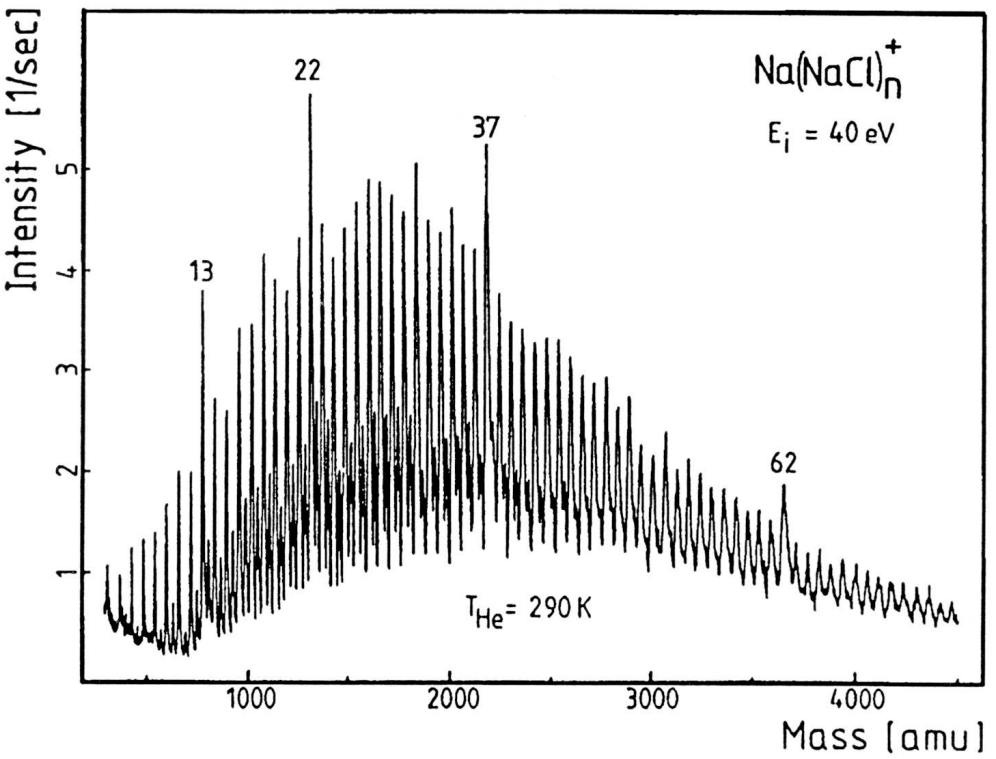


Abbildung 4.2: *Darstellung eines typischen Massenspektrums von NaCl-Clustern. (Abbildung aus [66]*

stabile Cluster findet man bei den Größen $n = 13, 22, 37$ und 62. Diese entsprechen den geometrischen Strukturen von $(3 \times 3 \times 3)$, $(3 \times 3 \times 5)$, $(3 \times 5 \times 5)$ und $(5 \times 5 \times 5)$.

Ist die Ionisationsenergie groß genug können auch doppelt geladene Cluster der Summenformel $M_2(MX)_n^{++}$ beobachtet werden. D.h. es werden zwei Halogenidatome beim Ionisationsprozess neutralisiert, welche anschließend dissoziieren. Diese doppelt geladenen Cluster erscheinen im Flugzeitmassenspektrum für gerade n an der selben Stelle wie einfach geladene $M(MX)_{n/2-1}^+$ -Cluster. Für ungerade n erscheinen sie genau in der Mitte zwischen zwei Linien einfach geladener Cluster. Dies ist in Abbildung 4.2 im Massenbereich von ca. 800 bis 2500 amu zu erkennen.

[3]Die Bindungsenergie von z.B. $NaCl^+$ im Grundzustand beträgt nur 0.33 eV [65].

Zur Bestimmung der mittleren Clustergröße wird eine Log-Normalverteilung verwendet [13,67]. Diese Verteilung hat die Form:

$$f(n) = \frac{1}{n\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln n - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{4.6}$$

$$\text{mit:} \qquad \mu = \ln\left(\frac{\langle n\rangle^2}{\sqrt{S^2 + \langle n\rangle^2}}\right) \tag{4.7}$$

$$\sigma^2 = \ln\left(\frac{S^2}{\langle n\rangle^2} + 1\right) \tag{4.8}$$

Dabei ist $\langle n\rangle$ die mittlere Clustergröße und S die dazugehörige Standardabweichung. Die Größen μ und σ sind der Mittelwert bzw. die Standardabweichung der Größe $\ln(n)$. Die Log-Normalverteilung $f(n)$ besitzt ein Maximum n_{max} bei:

$$f'(n_{max}) = 0 \Longleftrightarrow n_{max} = \exp(\mu - \sigma^2) \tag{4.9}$$

Setzt man in Glg. 4.9 die Ausdrücke aus Glg. 4.7 und 4.8 für μ und σ ein, so erhält man den Zusammenhang zwischen dem Maximum n_{max} und dem Mittelwert $\langle n\rangle$:

$$\frac{\langle n\rangle}{n_{max}} = \left(\frac{S^2}{\langle n\rangle^2} + 1\right)^{\frac{3}{2}} \tag{4.10}$$

Die gemessenen Massenspektren wurden nun mit dieser Log-Normalverteilung ausgewertet. Dabei wurde eine Standardabweichung S von $S = \frac{1}{2}\langle n\rangle$ verwendet. In Abbildung 4.3 sind drei solcher Massenspektren von NaCl-Clustern mit den dazugehörigen Log-Normalverteilungen gezeigt. Dabei erkennt man im kleineren Massenbereich die Größenverteilung der NaCl-Cluster, welche mit der Log-Normalverteilung angenähert ist. Der wieder ansteigende Teil im größeren Massenbereich stellt die Größenverteilung der Ar-Cluster dar. Dabei ist anzumerken, dass der dargestellte Clustergrößenbereich relativ groß ist, so dass der Eindruck entstehen kann, dass es sich um ein stark verrauschtes Spektrum handelt. In Wirklichkeit sieht man aber einzelne Clustermassenpeaks, wie die Darstellung eines vergrößerten Ausschnittes des gesamten Massenspektrum in Abbildung 4.5 zeigt. Die in Abbildung 4.3 dargestellten drei Größenverteilungen entsprechen jenen, die zur Erzeugung von Clusterfilmen verwendet wurden und deren Absorptionsspektren in Abschnitt 4.3 gezeigt werden. In Abbildung 4.4 sind entsprechenden drei Massenspektren zu den Absorptionsspektren an den freien Clustern in der Gasphase gezeigt.

Die Massenspektren zeigen schön die Serie der einfach geladenen $Na(NaCl)_n^+$-Cluster. In einem mittleren Größenbereich sind vor allem bei den großen Clustergrößen auch die doppelt geladenen Cluster $Na_2(NaCl)_n^{++}$ zu sehen. Des weiteren erkennt man auch die stabilen Clustergrößen bei $n = 13$ und 22.

Für die weitere Auswertung der Absorptionsspektren ist aber nur die mittlere Clustergröße von Bedeutung. Die aus den Spektren erhaltenen mittleren Clustergrößen mit den dazugehörigen Quellparametern sind in Tabelle 4.2 und 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: *Mittlere Clustergröße der Massenspektren aus Abbildung 4.3 und die dazugehörigen Quellparameter. Diese sind der Stagnationsdruck des Ar-Gases vor der Düse p_0, die Düsentemperatur T_0 und die Ofentemperatur T_{Ofen}. Diese drei Clustergrößenverteilungen wurden verwendet um Clusterfilme herzustellen. Die dazugehörigen Absorptionsspektren werden in Abschnitt 4.3 gezeigt.*

Spektren-bezeichnung	p_0 [mbar]	T_0 [K]	T_{Ofen} [°C]	$\langle n \rangle$ $Na(NaCl)_n$
(a)	180	80	660	50±25
(b)	80	80	660	30±15
(c)	30	80	660	12±6

Tabelle 4.3: *Mittlere Clustergröße der Massenspektren aus Abbildung 4.4 und die dazugehörigen Quellparameter. Diese sind der Stagnationsdruck des Ar-Gases vor der Düse p_0, die Düsentemperatur T_0 und die Ofentemperatur T_{Ofen}. An diesen drei Clustergrößenverteilungen wurden anschließend Absorptionsspektren an freien Clustern in der Gasphase aufgenommen, die in Abschnitt 4.3 gezeigt werden.*

Spektren-bezeichnung	p_0 [mbar]	T_0 [K]	T_{Ofen} [°C]	$\langle n \rangle$ $Na(NaCl)_n$
(d)	60	80	650	36±18
(e)	30	80	620	9±4.5
(f)	20	80	620	4±2

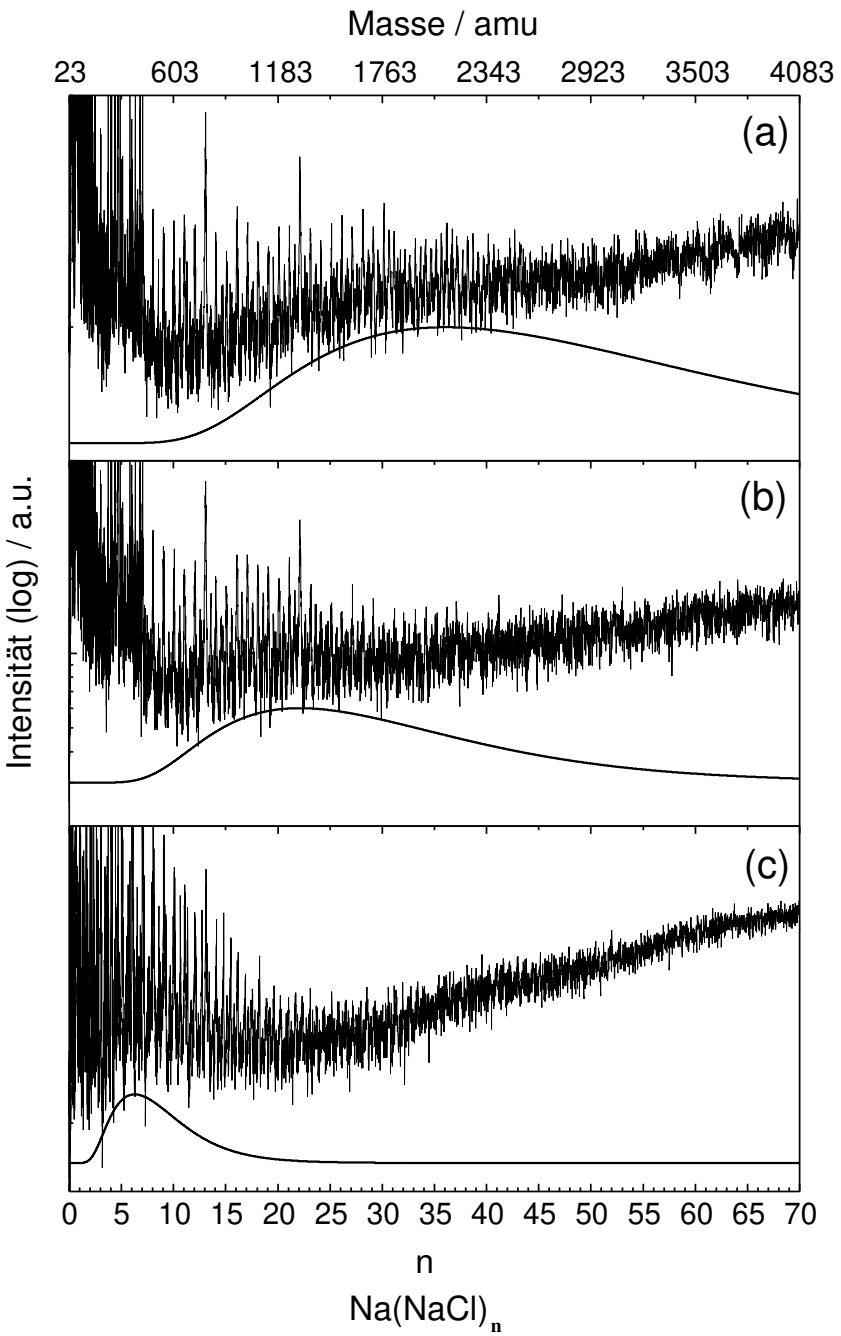


Abbildung 4.3: *Massenspektren dreier verschiedener NaCl-Clustergrößenverteilungen. Dargestellt sind jene Größenverteilungen, die zur Herstellung der Clusterfilme verwendet wurden, und deren Absorptionsspektren im Abschnitt 4.3 gezeigt werden.*

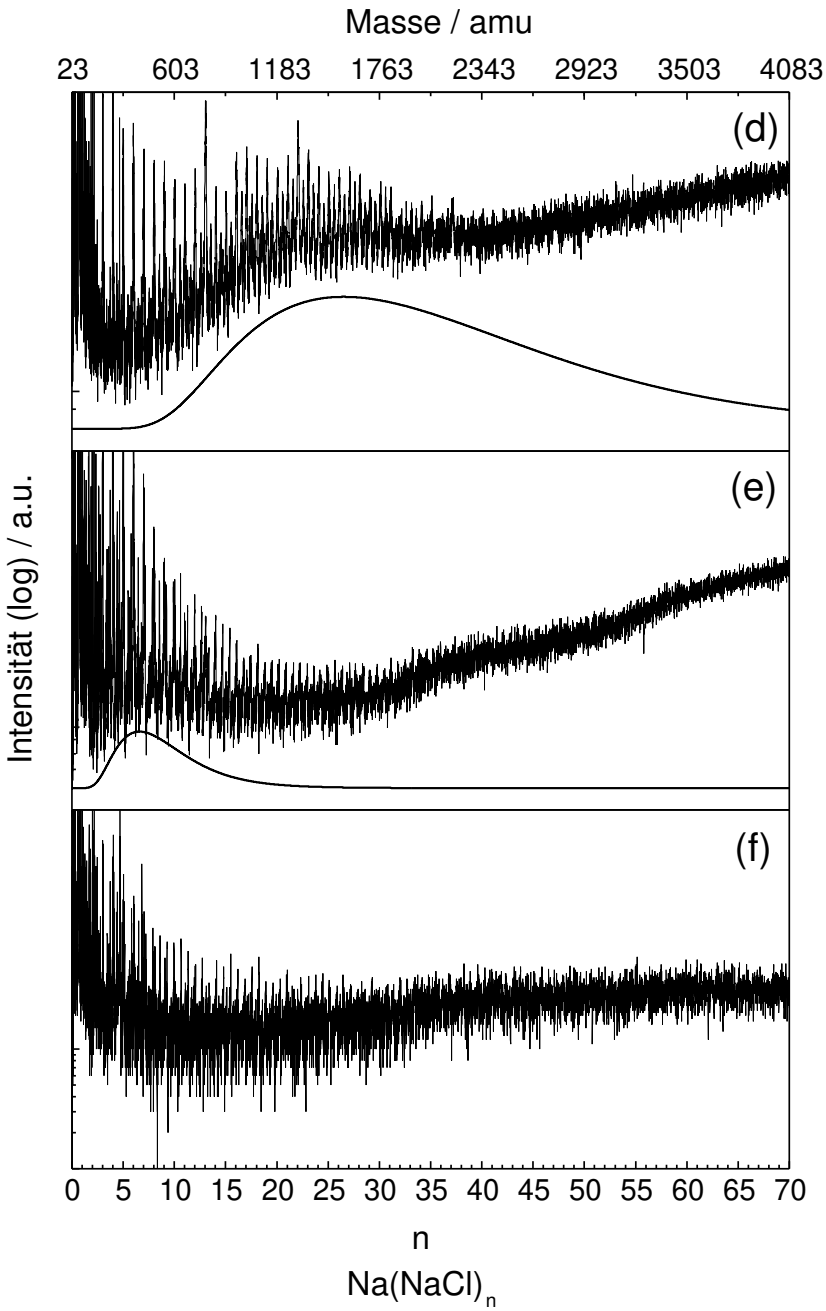


Abbildung 4.4: *Massenspektren dreier verschiedener NaCl-Clustergrößenverteilungen. Dargestellt sind jene Größenverteilungen an denen im Abschnitt 4.3 Absorptionsspektren an freien Clustern in der Gasphase durchgeführt werden.*

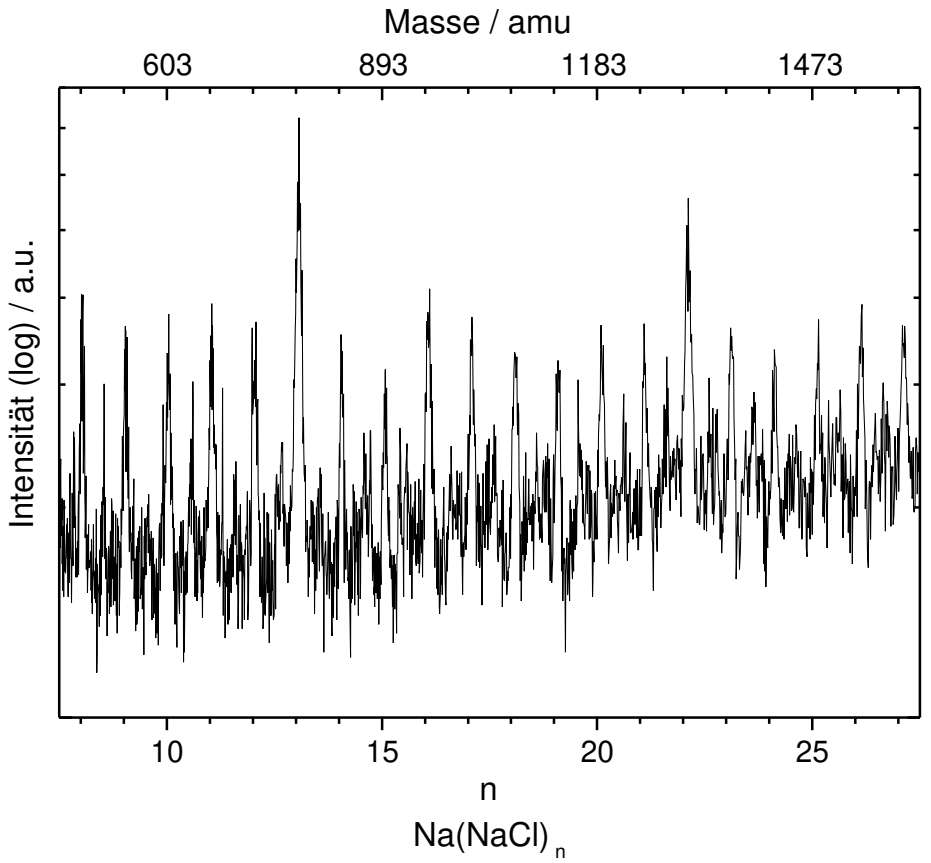


Abbildung 4.5: *Vergrößerter Ausschnitt des Massenspektrums (a) aus Abbildung 4.3 zur besseren Darstellung der Auflösung der einzelnen Clustermassenpeaks.*

4.2.3 Clusterdeposition

Eine entscheidende Frage im Zusammenhang mit der Absorptionsmessung an den NaCl-Clusterfilmen ist: Was passiert mit den Clustern während und nach dem Depositionsprozess? Kommt es zu einer wesentlichen Fragmentation und/oder Agglomeration? Da uns aber keine direkten experimentellen Möglichkeiten zur Analyse der Beschaffenheit der Clusterfilme zur Verfügung stehen, können wir nur indirekt durch den Vergleich der Absorptionsmessungen an freien und deponierten Clustern Rückschlüsse ziehen. Dies wird im Rahmen der Auswertung der Absorptionsspektren (siehe Kapitel 4.3) ausführlicher behandelt werden. Man kann sich aber bereits durch allgemeine Überlegungen plausibel machen, dass eine nennenswerte Fragmentation und Agglomeration der Cluster bei unserer Methode der Deposition auszuschließen ist.

In Abbildung 4.6 ist die Methode der Clusterdeposition schematisch dargestellt. Mit der *Pick-up* Clusterquelle werden NaCl-Cluster eingepackt in einer Argon-

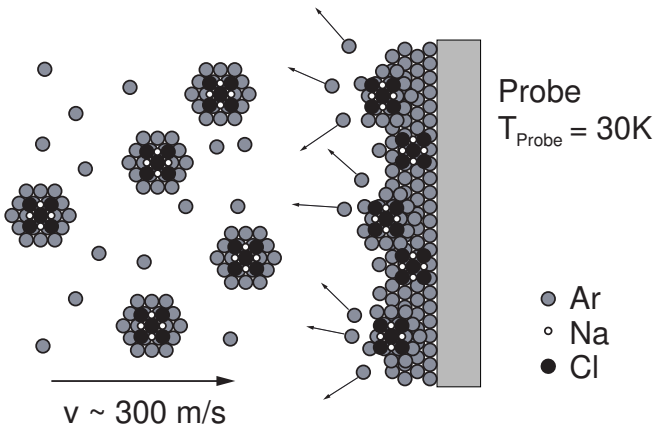


Abbildung 4.6: *Schematische Darstellung der Methode der Clusterdeposition. Durch die Umwandlung der kinetischen Energie bei der Deposition können Ar-Atome aus der Ar-Schutzhülle des Clusters dissoziieren.*

"Schutzhülle" hergestellt. Diese werden auf ein auf $T_{Probe} = 30$ K gekühltes Substrat (Gold beschichteter Probenhalter aus Kupfer) deponiert. Dabei verhindert die "Schutzhülle" aus Argon ein Zusammenwachsen der NaCl-Cluster auf der Oberfläche der Probe. Des weiteren befindet sich im Clusterstrahl auch ein entsprechender Anteil von Ar-Gas, welcher auf der Probe eine Ar-Schicht bildet. Diese trägt zusätzlich zur Trennung der einzelnen NaCl-Cluster bei. Es muss aber berücksichtigt werden, dass der Cluster beim Aufprall auf die Probe seine kinetische Energie loswerden muss. Während dieser Energiedissipation werden neben der Umwandlung in innere Energie des Clusters auch Ar-Atome aus dem Ar-Mantel des Clusters verdampfen.

Unter der Annahme, dass die gesamte kinetische Energie des Clusters durch das Abdampfen von Ar-Atomen abgeführt wird, kann man eine Abschätzung machen, wieviele Ar-Atome bei der Deposition *maximal* abdampfen. Die Bindungsenergie pro Atom $E_{b,Atom}$ in einem Ar-Cluster ist von der Größe des Ar-Clusters, also der Anzahl der Ar-Atome N_{Ar}, abhängig. So beträgt die Bindungsenergie eines Ar-Dimers $E_{Ar_2} = 10.5$ meV [68] im Gegensatz zum Festkörper mit einer Bindungsenergie pro Atom von $E_{Ar,FK} = 88.8$ meV [69]. *Xie et al.* [70] haben für eine Reihe von Ar-Clustern bis zu einer Größe von $N_{Ar} = 10179$ Atomen[4] Bindungs-

[4] Dies entspricht einem Cluster einer Ikosaeder-Struktur bestehend aus 14 Schalen.

energien innerhalb eines *Lennard-Jones*-Modells bestimmt. Deren Werte werden zur Bestimmung der Bindungsenergien der Ar-Cluster verwendet (siehe Anhang A). In der Tabelle 4.4 sind die entsprechenden Ergebnisse zur Abschätzung des Anteils der abgedampften Ar-Atome für die drei Clustergrößen, die zur Deposition eines Clusterfilms verwendet wurden, zusammengefasst (siehe Abbildung 4.3 und Tabelle 4.2).

Tabelle 4.4: *Bestimmung der Anzahl der Ar-Atome, die beim Depositionsprozess abdampfen, unter der Annahme, dass die gesamte kinetische Energie (v = 300 m/s mit $T_{Düse}$ = 80 K) in die Dissoziation von Ar-Atomen aus dem Clustermantel umgewandelt wird. Die Bindungsenergie pro Ar-Atom in einem Ar-Cluster wurde nach [70] bestimmt (siehe Anhang A). Die Berechnungen wurden für jene Clustergrößen durchgeführt die zur Herstellung der Clusterfilme verwendet wurden (siehe Abbildung 4.3 und Tabelle 4.2). $n_{Ar,primär}$: Anzahl der Atome des primären Ar-Clusters nach Glg. 4.3. $E_{b,Atom}$: Bindungsenergie pro Ar-Atom im Ar-Cluster. n_{NaCl}: Anzahl der Moleküle des NaCl-Clusters im Kern des Mischclusters. n_{Ar}: Anzahl der Ar-Atome in der Schutzhülle des Mischclusters (c_{exp} = 5, siehe Abschnitt 4.2.1). E_{kin}: Kinetische Energie des gesamten Mischclusters. $n_{diss,Ar}$: Anzahl der dissoziierten Ar-Atome.*

Spektren-bezeichnung	$n_{Ar,primär}$ [Atome]	$E_{b,Atom}$ [meV]	n_{NaCl} [Moleküle]	n_{Ar} [Atome]	E_{kin} [eV]	$n_{diss,Ar}$ [Atome]	$\frac{n_{diss,Ar}}{n_{Ar}}$ [%]
(a)	1700	77.2	50	1450	27.4	355	24
(b)	340	68.7	30	190	4.2	61	32
(c)	100	57.9	12	40	1.0	17	42

Man erkennt, dass selbst unter der Annahme, dass die kinetische Energie vollständig zum Abdampfen von Ar-Atomen verbraucht wird, nur ein Anteil von ca. 20–40% der Ar-Atome der Hülle des Mischclusters desorbieren. Dieses Ergebnis ist ein entscheidender Hinweis auf die Schutzfunktion des Ar-Mantels vor einer Agglomeration der deponierten NaCl-Cluster auf der Oberfläche. Es bedeutet, dass die in einen Ar-Mantel eingepackten NaCl-Cluster zusammen mit dem Anteil an Ar-Gas im Clusterstrahl eine Ar-Matrix erzeugen, in die die NaCl-Cluster voneinander getrennt eingelagert werden.

Ein entscheidender Parameter zur Abschätzung der Fragmentation bei der Deposition von Clustern ist die kinetische Energie pro Atom $E_{k,Atom}$ im Cluster im

Verhältnis zur Bindungsenergie pro Atom $E_{b,Atom}$:

$$q = \frac{E_{k,Atom}}{E_{b,Atom}} \tag{4.11}$$

In Tabelle 4.5 sind die q-Werte für die drei Clustergrößen aus den Werten der Tabelle 4.4 berechnet. Dabei wurde als Bindungsenergie pro Atom $E_{b,Atom}$ die

Tabelle 4.5: *Berechnung des q-Parameters für die drei Clustergrößen zur Filmdeposition (siehe Abbildung 4.3 und Tabelle 4.2). Dabei wurden die Werte aus Tabelle 4.4 verwendet.* $E_{k,Atom}$*: Kinetische Energie pro Atom des Clusters. Berechnet aus der gesamten kinetischen Energie* E_{kin} *und der Anzahl der Atome pro Cluster* $N = n_{Ar} + 2 \times n_{NaCl}$*. q: q-Parameter, gegeben als Quotient von* $E_{k,Atom}$ *und Bindungsenergie pro Atom im Cluster* $E_{b,Atom}$ *(=* $E_{b,Ar}$*, siehe Text).*

Spektren-bezeichnung	$E_{k,Atom}$ [eV]	q [1]
(a)	0.018	0.23
(b)	0.017	0.25
(c)	0.016	0.28

kleinste der möglichen Paarbindungsenergien in den Ar/NaCl-Mischclustern angenommen, nämlich jene zwischen zwei Ar-Atomen $E_{b,Atom}$ (siehe Tabelle 4.4)[5]. Dies bedeutet also eine *"worst case"* Abschätzung bezüglich der Fragmentation. Für $q \ll 1$ spricht man von *Niederenergetischer Clusterstrahl-Deposition* (**L**ow **E**nergy **C**luster **B**eam **D**eposition, LECBD) [71]. In diesem Fall kann man Annehmen, dass die Eigenschaften des freien Clusters nach der Deposition erhalten bleiben. D.h. Fragmentation und strukturelle Umordnung während des Clusterfilmwachstums ist auszuschließen. Wie aus Tabelle 4.5 zu ersehen ist, ergibt sich für den q-Parameter der Experimente im Rahmen dieser Arbeit Werte von $q < 0.3$. Damit ist obige Bedingung für eine zerstörungsfreie Deposition gut erfüllt.

Was die Diffusion von Clustern auf Oberflächen betrifft, ist leider sehr wenig bekannt. Einige der wenigen Arbeiten zu diesem Thema beschäftigen sich z.B. mit Sb-Clustern ($N = 2300$ Atome) auf einem HOPG Substrat [71] oder Au-Nanokristallen (3 nm Durchmesser) auf einem NaCl-Substrat [72]. Die Diffusionskonstante hängt natürlich stark vom System Cluster/Substrat ab, so unterscheiden sich die für diese beiden Fälle angegebenen Diffusionskonstanten mit $D = 2 \cdot 10^{-8} cm^2 s^{-1}$ bzw. $D = 10^{-15} cm^2 s^{-1}$ stark, wobei im ersten Fall auf einem

[5] Im Vergleich dazu die Bindungsenergie des NaCl-Moleküls beträgt $E_{bind} = 5.57$ eV im Monomer bzw. $E_{bind} = 8.03$ eV im Festkörper. [47]

Substrat aus amorphen Kohlenstoff statt HOPG auch wesentlich kleiner Diffusionskonstanten erhalten werden. Man kann also davon ausgehen, dass die Diffusionskonstanten von Clustern auf Oberflächen wesentlich kleiner sind als für Atome und mit zunehmender Clustergröße stark abnehmen. Zusätzlich ist in unserem Fall zu berücksichtigen, dass die Cluster in eine Ar-Matrix eingebaut werden, die außerdem noch auf $T_{Probe} = 30$ K gekühlt ist. Damit ist eine Diffusion der Cluster nahezu ausgeschlossen. Zusätzlich verhindert auch noch die Ar-Schutzhülle ein Zusammenwachsen der NaCl-Kerncluster, selbst wenn sich zwei Mischcluster berühren.

Diese Überlegungen zeigen, dass bei der verwendetet Methode der Deposition neutraler, niederenergetischer Mischcluster die Eigenschaften der NaCl-Cluster auch bei der Deposition und Einlagerung in die Ar-Matrix erhalten bleiben. Prozesse wie Diffusion und Aggregation, Fragmentation und strukturelle Umwandlung während und nach dem Depositionsprozess sind unwahrscheinlich.

4.3 Innerschalen Absorptionsspektren der NaCl-Cluster an der Na K-Kante

Die Innerschalen Absorptionsexperimente an den NaCl-Clusterfilmen sowie der freien Clustern in der Gasphase wurden an der Beamline BW3 am Hasylab/DESY durchgeführt (siehe Abschnitt 2.2). Die Na K-Kanten Spektren wurden mit der Technik der Flugzeitspektroskopie durch Aufzeichnen der partiellen Ionenausbeute, PIY (nur für Cluster in der Gasphase) und der totalen Elektronenausbeute, TEY erhalten (siehe Abschnitt 2.3.3 und 3.1).

Bevor die eigentlichen Messergebnisse vorgestellt werden, sollen noch ein paar allgemeine Punkte zum Experiment erläutert werden. Der Druck in der Vakuumkammer *SMAC* betrug $10^{-7} - 10^{-8}$ mbar. Bei der Untersuchung der deponierten Cluster zeigt sich daher bereits nach ca. 5 Minuten eine deutliche Verschlechterung des gemessenen Clustersignals aufgrund der Verschmutzung der Probe durch adsorbiertes Restgas. Um diesen Prozess der Verschmutzung zu minimieren, wurde das Experiment derart durchgeführt, dass parallel Cluster deponiert und das Absorptionsspektrum aufgenommen wurden. Diese *permanente Deposition* zeigte ein sehr stabiles Verhalten in Bezug auf das gemessene Clustersignal. Der entsprechende geometrische Aufbau wurde bereits in Abbildung 4.1 gezeigt. Aufgrund der zufälligen Anordnung und Orientierung der Cluster innerhalb der Matrix sollten die Absorptionsspektren unabhängig vom Winkel der einfallenden Synchrotronstrahlung (SR) sein und die spezielle Geometrie des Experimentes keinen Einfluss

auf die Spektren haben. Zusätzlich wurde gezeigt das selbst XANES-Spektren vom NaCl-Festkörper keine Winkelabhängigkeit zeigen [57]. Der Vorteil dieser Methode der permanenten Deposition ist, dass man immer an einer "frischen" Probe misst. Besondere Aufmerksamkeit wurden auf stabile Bedingungen bei der Deposition gelegt. Für die Dauer der Aufnahme von XANES-Spektren (ca. 30 min) wurden keine Aufladungseffekte der Probe beobachtet.

Die Na K-Kanten Absorptionsspektren an den Clusterfilmen und an den Clustern in der Gasphase sind in den Abbildungen 4.7 und 4.8 zu sehen. Es wurden Spektren von je drei Clusterfilmen bzw. Clustern in der Gasphase mit unterschiedlicher Größenverteilungen aufgenommen. Die mittlere Clustergröße betrug $\langle n_{NaCl} \rangle = 12$, 30 und 50 für die Clusterfilme und $\langle n_{NaCl} \rangle = 4$, 9 und 36 für die Gasphasen-Experimente. Die entsprechenden Massenspektren sind in den Abbildungen 4.3 und 4.4 zu sehen. Zusätzlich wurde ein NaCl-Festkörper- und ein NaCl-Molekül-Spektrum aufgenommen. Die Bezeichnung der Absorptionspeaks $a-h$ im Festkörperspektrum wurde aus [59] übernommen. Der NaCl-Festkörperfilm wurde einfach durch aufheizen der Probe auf Raumtemperatur anschließend an ein Clusterexperiment erhalten. Dabei verdampft die Ar-Matrix und man erhält einen reinen NaCl-Festkörperfilm. Das Molekülspektrum wurde in der Gasphase aufgenommen. Dazu erwärmt man die Düsentemperatur $T_{Düse}$ auf Raumtemperatur um einen reinen Ar-Atom Strahl zu bekommen. Folglich kommt es auch zu keiner NaCl-Cluster Bildung und nur einzelne NaCl-Moleküle erreichen die Wechselwirkungszone des Absorptionsexperiments.

Das Festkörperspektrum von NaCl stimmt gut mit anderen Messungen in der Literatur überein [57,59]. Eine Messung des Molekülspektrums an der Na K-Kante wurde meines Wissens noch nicht veröffentlicht. Die Absorptionsspektren an den NaCl-Clustern zeigen einen graduellen Übergang mit zunehmender Clustergröße zum Festkörperspektrum hin. Dies erkennt man in der Entwicklung der Vorkantenstruktur und der Struktur der Spektren nahe der Absorptionskante, der sogenannten XANES-Struktur. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es zu keiner bzw. vernachlässigbarer Fragmentation und Agglomeration der NaCl-Cluster während des Depositionsprozesses kommt. Auch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der freien und der deponierten Cluster bestätigt diese Feststellung, die bereits in Abschnitt 4.2.3 durch eine Reihe von Argumenten plausibel gemacht wurde.

Betrachtet man die Spektren an den deponierten Clustern so erkennt man, dass das Spektrum der kleinsten Cluster ($\langle n_{NaCl} \rangle = 12$) nur die beiden Absorptionspeaks b und d mit ähnlicher Intensität zeigt. Mit zunehmender Clustergröße werden die Peaks b und d immer deutlicher, wobei Peak b intensiver als Peak

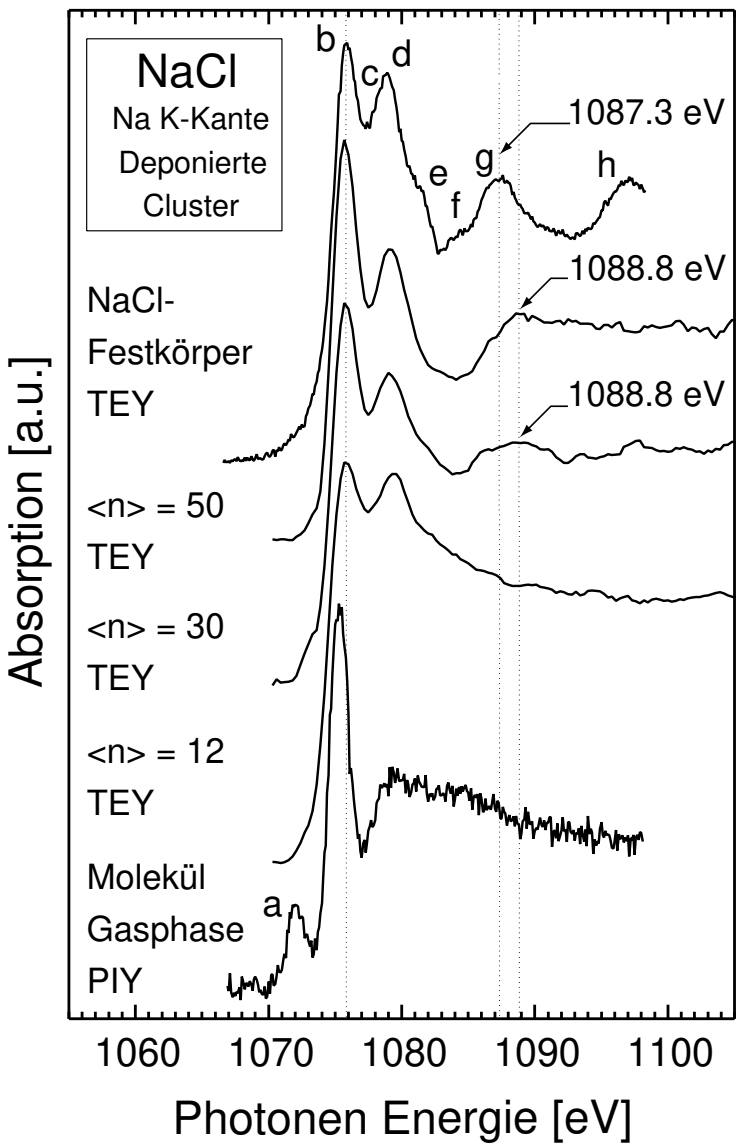


Abbildung 4.7: *Na K-Kante Absorptionsspektren an den NaCl-Clusterfilmen dreier verschiedener Clustergrößenverteilungen mit einer mittleren Clustergröße von* $\langle n_{NaCl} \rangle = 12$, *30 und 50. Zusätzlich sind das Festkörper- und das Molekülspektrum gezeigt. Die energetische Position des Peaks g wird zur Bestimmung der Bindungslänge* r_0 *benötigt (siehe Abschnitt 4.4).*

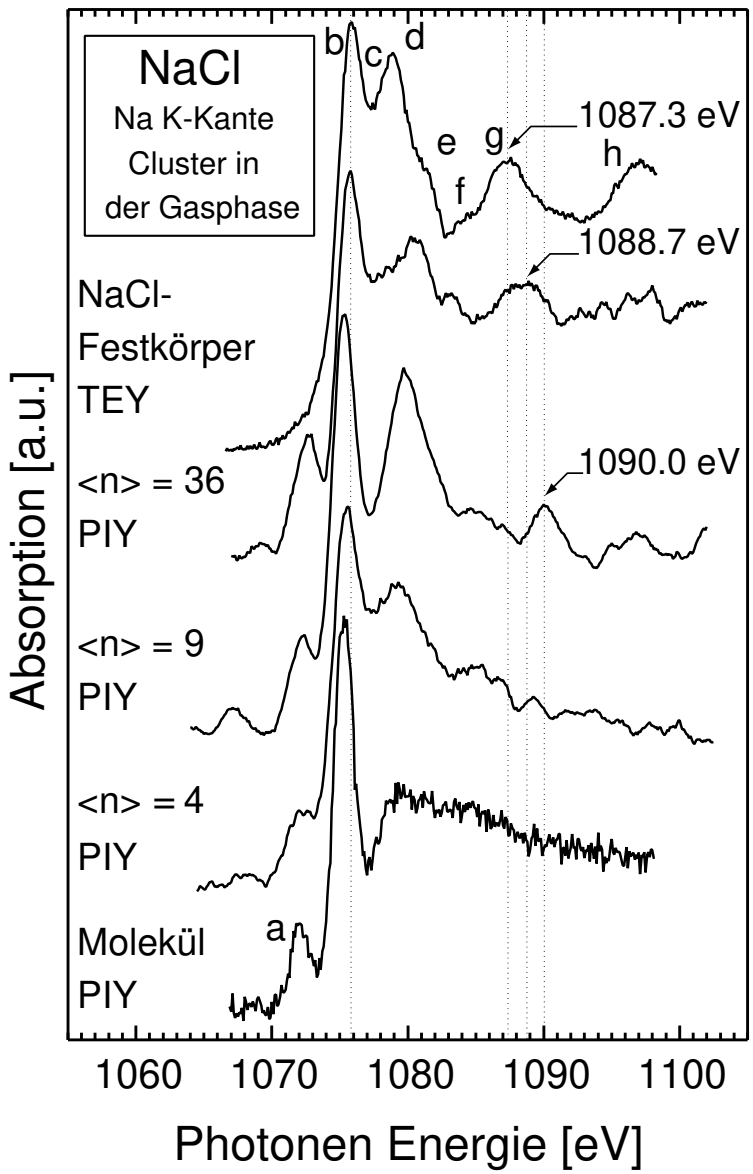


Abbildung 4.8: *Na K-Kante Absorptionsspektren an NaCl-Clustern in der Gasphase dreier verschiedener Clustergrößenverteilungen mit einer mittleren Clustergröße von $\langle n_{NaCl} \rangle$ = 4, 9 und 36. Zusätzlich sind das Festkörper- und das Molekülspektrum gezeigt. Die energetische Position des Peaks g wird zur Bestimmung der Bindungslänge r_0 benötigt (siehe Abschnitt 4.4).*

d wird. Zusätzlich entstehen mit zunehmender Clustergröße langsam Strukturen im XANES-Bereich. Ähnliches kann man bei den freien Clustern erkennen. Einen deutlicher Unterschied jedoch stellt der Peak a dar. Dieser Peak ist in Abbildung 4.7 nur im Molekülspektrum zu sehen. In den Spektren der deponierten Clustern ist er allenfalls als sehr schwache Schulter und im Festkörperspektrum überhaupt nicht zu erkennen. Während er in allen Gasphasen-Clusterspektren deutlich zu erkennen ist.

Die Nahkantenstruktur des NaCl-Festkörperspektrum an der Na K-Kante wurde bereits in einigen Arbeiten untersucht [57, 59, 73, 74]. Eine genaue Zuordnung der Absorptionspeaks ist jedoch schwierig, da die exakte Position der Absorptionskante nicht bekannt ist. In übereinstimmender Interpretation wird der Peak b einem lokalisierten Übergang am angeregten Na^+-Ion vom $1s$ in den unbesetzten, gebundenen $3p$-Zustand zugeordnet. Die höherenergetischen Peaks, ab Peak d, werden übereinstimmend als Resonanzeffekte aufgrund der Streuung der angeregten Elektronenwelle (XANES) gedeutet. Dies wird auch durch die hier vorgestellten Clusterspektren bestätigt. Während die kleinen Clustergrößen keine Struktur oberhalb des Peaks d zeigen, entwickelt sich diese Struktur langsam mit zunehmender Clustergröße. Aber selbst bei den größten gemessenen Cluster ist diese Struktur im Vergleich zum Festkörperspektrum noch deutlich verschieden. Dies ist jedoch mit Hilfe des nach wie vor großen Anteils von Oberflächenatomen zu erklären. Diese haben weniger Nachbaratome, wodurch die auslaufende Elektronenwelle auch weniger gestreut und die Ausbildung der XANES-Struktur vermindert wird. Zusätzlich tragen auch weiter entferntere Atome zur Ausbildung der Nahkantenstruktur bei. *Hudson et al.* [57] zeigten mit ihrer theoretischen Simulation (*multiple scattering calculations*) der XANES-Struktur des NaCl-Festkörpers, dass die Ausweitung der berücksichtigten Nachbaratome von den elft-nächsten auf die achtzehnt-nächsten Nachbarn in der Rechnung (Dies entspricht einem Cluster bestehend aus 179 bzw. 379 Atomen)[6] eine wesentliche Verbesserung für die Beschreibung des XANES-Spektrums des Festkörpers ergibt. Daher ist es nicht verwunderlich, dass unser Clusterspektrum der größten Clustergröße $\langle n_{NaCl} \rangle = 50$ Moleküle, d.h. 100 Atome, das Festkörperspektrum noch nicht vollständig wieder gibt.

Die Struktur a ist im NaCl-Festkörperspektrum nicht zu sehen, sehr wohl aber im Molekülspektrum (siehe Abbildung 4.7). *Murata et al.* [74] haben aus dem Tem-

[6] Ausgehend von der *fcc*-Struktur des NaCl-Festkörpers werden die sechs nächsten Nachbarn eines zentralen Na-Atoms als erste Schale gezählt, die zwölf zweitnächsten Nachbarn als zweite Schale usw. Damit erhält man für 11 bzw. 18 Schalen die angegebenen 179 bzw. 389 Atome (siehe auch Tabelle 4.10 in Abschnitt 4.7).

peraturverhalten dieser Struktur im Festkörper geschlossen, dass es sich um einen verbotenen Übergang $1s \rightarrow 3s$ handelt. Dabei nimmt die Intensität dieser Struktur mit der Temperatur zu, wodurch der verbotene Übergang möglicherweise mit Hilfe eines Phonons möglich wird. Auch *Sonntag* [75] interpretierte bei der Untersuchung der Li K-Kanten Absorption von LiF eine schwache Struktur unterhalb des eigentlichen Absorptionspeaks mit einem verbotenen Übergang. Berechnungen zu LiF von *Kunz et al.* [76] legen ebenfalls den verbotenen $1s \rightarrow 2s$ Übergang nahe. Messungen an weiteren Alkali-Halogenid Molekülen wie NaBr und KBr zeigen ebenfalls diese Struktur a, wobei sie ebenfalls in den dazugehörigen Festkörperspektren nicht oder nur schwach zu sehen ist [77]. Im Cluster könnte ein solcher verbotener Übergang für Moleküle an der Oberfläche ebenfalls erlaubt sein, wie zum Beispiel Untersuchungen an Ne-Clustern zeigten [78]. Dahingehend könnte die schwache Schulter auf der niederenergetischen Seite des Peaks b in den deponierten Clusterspektren interpretiert werden. Dass der Peak a aber in den Clusterspektren in der Gasphase wesentlich intensiver zu sehen ist als in den Spektren an den deponierten Clustern ist völlig überraschend. Dazu ist in Abbildung 4.9 das Absorptionsspektrum der deponierten Cluster der Größe $\langle n \rangle = 30$ aus Abbildung 4.7 mit dem Spektrum der freien Cluster in der Gasphase der Größe $\langle n \rangle = 36$ aus Abbildung 4.8 verglichen. Den deutlichsten Unterschied beider Spektren stellt die unterschiedliche Intensität der Struktur a dar.

Es ist zu erwähnen, dass sich die Messmethode zwischen deponierten und freien Clustern insofern unterscheidet, dass man für die deponierten Clustern das TEY als Messgröße verwendet und für die freien Cluster das PIY vom Na^+–Signal. Während das Na^{++}–Signal für alle hier gezeigten Messungen an den freien Clustern das Molekülspektrum wiedergibt, zeigt das Na^+ das Clustersignal. Dies kommt daher, dass die Cluster in der Gasphase nach der Ionisation fragmentieren [79]. Aus diesem Grund kann man nicht direkt am Ursprungscluster vor der Ionisation messen, sondern man verwendet das Signal der nach der Ionisation entstehenden Cluster-Fragmente [58, 80]. Die Messung am Dimer-Fragment Na_2Cl^+ war nicht möglich, da die Zählrate zu gering war. Im Na^+–Signal kann man einen gewissen Molekül-Anteil in den Clusterspektren nicht ausschließen. Da das Intensitätsverhältnis von Peak a zu Peak b aber in allen Clusterspektren der freien Clustern ähnlich zu dem im Molekülspektrum ist, ist es unwahrscheinlich, dass dies die Ursache für den Unterschied der Spektren der deponierten und freien Cluster ist.

Neben der Messmethode kann die Ursache an den unterschiedlichen Proben liegen. Aus den weiter oben erwähnten Untersuchungen zu dem verbotenen Übergang des Peaks a kann man zusammenfassen, dass dieser Übergang bei höheren Tempe-

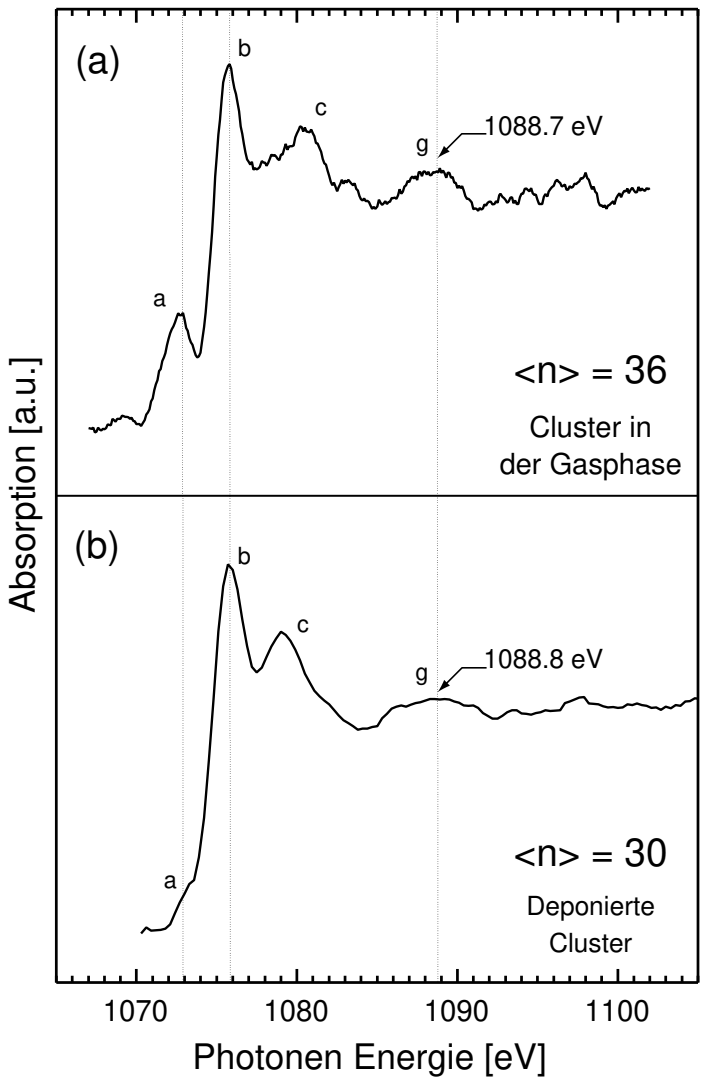


Abbildung 4.9: *Vergleich der Absorptionsspektren der deponierten Cluster der Größe* $\langle n \rangle = 30$ *(b) mit dem Spektrum freier Cluster der Größe* $\langle n \rangle = 36$ *(a). Die Spektren entsprechen denen aus den Abbildungen 4.7 und 4.8.*

raturen im Festkörper bzw. bei Clustern an der Oberfläche erlaubt ist. Da kleine Cluster einen größeren Oberflächenanteil haben, könnte man annehmen, dass die freien Cluster kleiner bzw. die deponierten Cluster größer sind als angenommen oder das der Anteil kleiner Cluster in den Spektren der freien Cluster größer ist. Ein Grund dafür könnte sein, dass kleine deponierte NaCl-Cluster in der Ar-Matrix eine gewisse Diffusionswahrscheinlichkeit besitzen und zu größeren Clustern zusammenwachsen und es somit zu einer Abnahme der Anzahl kleiner Cluster kommt.

Eine andere Ursache könnte sein, dass die Ar-Matrix einen Einfluss auf die Oberfläche der Cluster, die ja in direktem Kontakt zur Matrix ist, hat und den $1s \rightarrow 3s$ Übergang im Vergleich zu einer freien Oberfläche unwahrscheinlicher macht.

Ein letzte Überlegung betrifft die Temperatur der Cluster. Es ist sicher, dass die Kühlung der deponierten Cluster in der Ar-Matrix am He gekühlten Probenhalter ($T = 30$ K) sehr effektiv ist und somit aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Peaks a, dieser sehr schwach ist. Jedoch ist aufgrund des Clusterbildungsprozesses die Kühlung der Cluster auch für die freien Cluster sehr effektiv, so dass auch diese kalt sein sollten, solange nicht die gesamte Ar-Hülle abgedampft ist. Jedoch nimmt auch die Intensität des Clustersignals stark ab, sobald die gesamte Ar-Hülle verdampft ist [80]. Daher ist es unwahrscheinlich, dass die freien Cluster wesentlich wärmer sind als die deponierten.

Zusammenfassend muss man feststellen, dass die Ursache für den Unterschied in den Spektren der deponierten und der freien Cluster nicht klar ist. Es gibt eine Reihe von möglichen Ursachen im Bereich der Messmethode und der Unterschiedlichkeit der Proben. Ob nun eine dieser oben angeführten Gründe, oder eine Mischung aus mehreren dafür verantwortlich ist, werden erst weiterführende Untersuchungen zeigen können.

4.4 Bestimmung der Bindungslänge aus den Absorptionsspektren

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 erläutert wurde, ist die Struktur im XANES Bereich u.a. bestimmt durch die lokale Geometrie in der Umgebung des absorbierenden Atoms. Betrachtet man nun die Bindungslänge zwischen den nächsten Nachbarn für NaCl, so stellt man fest, dass sie im Festkörper $r_{FK} = 2.79$ Å und im Molekül nur $r_M = 2.36$ Å beträgt [47]. Das bedeutet, dass die Bindungslänge im Cluster mit zunehmender Clustergröße größer werden sollte.

Kasrai et al. [59] haben erfolgreich die Bindungslängen von Alkali-Halogenid Festkörpern aus den XANES-Spektren bestimmt. Dazu teilten sie das XANES-Spektrum in zwei Regionen. Einem Bereich an bzw. vor der Absorptionskante in dem man die Übergänge des Photoelektrons in unbesetzte, gebundene Zustände und in die Maxima der Zustandsdichte (**D**ensity **O**f **S**tates, DOS) im Leitungsband sieht und einem zweiten Bereich in dem man die spezielle XANES-Struktur aufgrund der Streuung des Photoelektrons an den nächsten und weiter entfernteren Nachbarn sieht. Für das Na K-Kanten Festkörperspektrum von NaCl wurden die Peaks $a - d$ dem ersten und die Peaks $e - h$ dem zweiten Bereich zugeordnet (siehe

Abbildungen 4.7 und 4.8). Folglich lag unser Hauptinteresse in der Bestimmung der Bindungslänge r_0 der NaCl-Cluster in Abhängigkeit von der Clustergröße aus den Absorptionsspektren in Abbildung 4.7 und 4.8. In diesen beiden Abbildungen kann man erkennen, dass sich die energetische Position des Peaks g mit der Clustergröße verschiebt. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass dieser energetische *"Shift"* aufgrund der Veränderung der Na–Cl Bindungslänge zustande kommt.

Natoli [81] hat gezeigt das die Energie eines Absorptionspeaks oberhalb der Absorptionskante umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes R zwischen absorbierenden Atom und dessen Nachbaratom ist. D.h. eine Absorption der rückgestreuten Photoelektronen findet nur unter der Bedingung $\lambda = R$ bzw. $k = \frac{2\pi}{R}$ statt. Mit dem Ausdruck für die kinetische Energie $E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ wird obiger Zusammenhang sofort klar und kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [81]:

$$(E_r - E_b)R^2 = C \tag{4.12}$$

Dabei ist E_r die energetische Position des betrachteten Peaks, E_b ist die Energie eines gebundenen Zustandes vor der Absorptionskante und C ist eine Konstante, die vom absorbierenden Material abhängt. Aus Glg. 4.12 erkennt man unmittelbar, dass je kürzer die Bindungslänge ist, desto höher ist die Energie der entsprechenden Resonanz. Damit kann man bereits qualitativ das Verhalten der Bindungslänge mit der Clustergröße aus dem *"Shift"* des Peaks g in den Absorptionsspektren (siehe Abbildungen 4.7 und 4.8) ablesen. Der Peak g schiebt mit zunehmender Clustergröße zu kleineren Energien, hin zur Position im Festkörper, d.h. die Bindungslänge nimmt mit zunehmender Clustergröße zu. Dies entspricht genau dem erwarteten Verhalten aufgrund der Bindungslängen im Molekül ($r_M = 2.36$ Å) und im Festkörper ($r_{FK} = 2.79$ Å).

Um diese Abhängigkeit auch quantitativ beschreiben zu können, werden die Ergebnisse von *Kasrai et. al.* [59] für den NaCl-Festkörper verwendet. *Kasrai et. al.* konnten mit Hilfe der Glg. 4.12 erfolgreich den konstruktiven Interferenzen $e-h$ im Festkörperspektrum einen Bindungsabstand R_x zwischen nächsten, zweit- und drittnächsten Nachbarn im NaCl-Kristall zuordnen. Diese sogenannte interatomare Abstandskorrelation (*interatomic-distance correlation*) für den Festkörper ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Aus der Steigung k und dem Achsenabschnitt d der Ausgleichsgeraden dieser Abbildung kann man die Werte für E_b und C in Glg. 4.12 bestimmen:

$$E_b = d = 1072.84\ eV \tag{4.13}$$

$$C = k = 172.35\ eV\text{Å}^2 \tag{4.14}$$

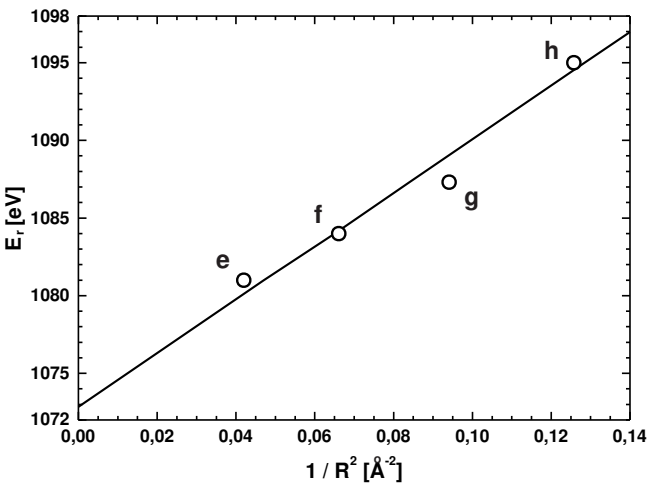


Abbildung 4.10: *Korrelation zwischen den energetischen Positionen E_r der konstruktiven Interferenzen $e-h$ und der Bindungslänge R_x zwischen nächsten, zweit- und drittnächsten Nachbarn für das Absorptionsspektrum des NaCl-Festkörpers (Abbildung aus [59]).*

Unter der Annahme das die Materialkonstante C für Festkörper und Cluster gleich ist, kann man aus Glg. 4.12 ableiten:

$$\underbrace{(E_r - E_b)R^2}_{Festkörper} = C = \underbrace{(E_{r,Cluster} - E_b)r_0^2}_{Cluster} \tag{4.15}$$

Wobei $E_{r,Cluster}$ und r_0 die Clusterwerte zu den entsprechenden Festkörperwerten E_r und R sind. Formt man diese Gleichung um, so erhält man für die Bindungslänge r_0 im Cluster:

$$r_0 = R \cdot \sqrt{\frac{E_r - E_b}{E_{r,Cluster} - E_b}} \tag{4.16}$$

Damit kann aus Glg. 4.16 und der Position $E_{r,Cluster}$ des Peaks g in den Clusterspektren (siehe Abbildung 4.7 und 4.8) für die jeweilige Clustergröße $\langle n_{NaCl} \rangle$ die Bindungslänge r_0 im Cluster bestimmt werden. Als Werte für den Festkörper wurden $E_r = 1087.3$ eV für den Peak g und $R = 2.82$ Å aus [59] verwendet. Das Ergebnis ist in der Tabelle 4.6 zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass die Bindungslänge der NaCl-Cluster im Größenbereich von $\langle n_{NaCl} \rangle = 9 - 50$ von $r_0 = 2.59$ Å auf 2.68 Å zunimmt.

Da die kleinsten Cluster in den Absorptionsspektren, sowohl bei den Clusterfilmen, als auch bei den Clustern in der Gasphase, keine Struktur g zeigen, können für diese auch keine Bindungslängen bestimmt werden. Eine Messung der Absorption von NaCl-Clustern in der Gasphase an der Cl L-Kante in unserer Gruppe von

Tabelle 4.6: *Bestimmung der Bindungslänge nächster Nachbarn r_0 in Clustern in Abhängigkeit von der Clustergröße aus den Absorptionsspektren in Abbildung 4.7 und 4.8 mit Hilfe der Gleichung 4.16. Die Werte für E_b = 1072.84 eV und C = 172.35 eV Å^2 wurden aus [59] bestimmt (siehe Text). n_{NaCl}: Mittlere Clustergröße. $E_{r,Cluster}$: Energieposition des Resonanzpeaks g im Absorptionsspektrum. Δ_g: "Shift" des Peaks g in den Clusterspektren im Vergleich zur Position im Festkörper (E_r = 1087.3 eV)*

Spektren-bezeichnung	n_{NaCl} [Moleküle]	$E_{r,Cluster}$ [eV]	Δ_g [eV]	$E_{r,Cluster} - E_b$ [eV]	r_0 [Å]
(a)	50	1088.8	1.5 ± 0.5	16.0	2.68 ± 0.05
(d)	36	1088.7	1.4 ± 0.5	15.9	2.69 ± 0.05
(b)	30	1088.8	1.5 ± 0.5	16.0	2.68 ± 0.05
(e)	9	1090.0	2.7 ± 0.5	17.2	2.59 ± 0.05

Nowak et al. konnte durch den Vergleich der gemessenen XANES-Struktur und einer theoretischen Berechnung von *Soldatov* auch einen Wert für kleinere Cluster bestimmen [82]. Dabei ergab sich für den Cluster $(NaCl)_3$ eine Bindungslänge von r_0 = 2.58 Å. Dieser Wert passt sehr gut zu den oben bestimmten Werten[7].

4.5 Vergleich der experimentellen Spektren mit Vielfachstreurechnungen

Die theoretische Behandlung von XANES-Spektren erfordert komplexe Algorithmen, die die gesamte Vielfachstreuung des beim Absorptionsprozess angeregten Photoelektrons berücksichtigen. *Soldatov et al.* [60] haben im Rahmen der Ein-Elektronen Vielfachstreurechnung (*one-electron full multiple scattering formalism*) theoretische Untersuchungen der XANES-Spektren von NaCl-Clustern durchgeführt. Die Simulation der K-Kanten Spektren wurden mit dem G4XANES [83] Softwarepaket bestimmt. Dieses Programm wurde schon für eine Vielzahl von Systeme erfolgreich getestet: XANES-Spektroskopie an der Ne K-Kante an festem Neon [84], an der Rb bzw. Br K-Kante an festem KBr, NaBr und RbCl [85,86],

[7] Zur Arbeit von *Nowak et. al.* [82]: Die theoretische Berechnung wurde für einen verzerrten kubischen $(NaCl)_4$-Cluster durchgeführt. Die Messung des Absorptionsspektrums erfolgte mit dem PIY des $Na_3Cl_2^+$-Ions. Dieses Ion entsteht bei der Ionisation eines $(NaCl)_3$-Clusters, wobei ein gewisser Anteil größerer Cluster aufgrund von Fragmentation nicht auszuschließen ist. In dieser Arbeit wird mit dem Hinweis auf diese Bemerkung die bestimmte Bindungslänge von r_0 = 2.58 Å einem $(NaCl)_3$-Cluster zugeordnet.

sowie an Supraleitern [87,88] und biologischen Systemen [89,90].

Eine ausführlichere Beschreibung der Methode der Vielfachstreurechnung (**M**ultiple **S**cattering, MS) findet man in [83,84]. Hier sollen nur wenige grundlegenden Aspekte aufgezeigt werden. Um die Vielfachstreuungen der angeregten Elektronenwelle im Cluster bestimmen zu können, muss man zuerst die geometrische Struktur des Clusters kennen, welche aus unabhängigen Untersuchungen bekannt sein muss. Für NaCl gibt es zahlreiche Strukturuntersuchungen, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden, und die für die MS-Rechnung die entsprechenden Daten zur Clusterstruktur liefern. Ausgehend davon wird das Clusterpotential in der sogenannten *muffin-tin*(MT)-Form (siehe Abbildung 4.11) bestimmt, wobei die Radien der sich berührenden MT-Kugeln so gewählt werden, dass die Potentiale am Berührungspunkt stetig ineinander übergehen. Die Bestimmung des

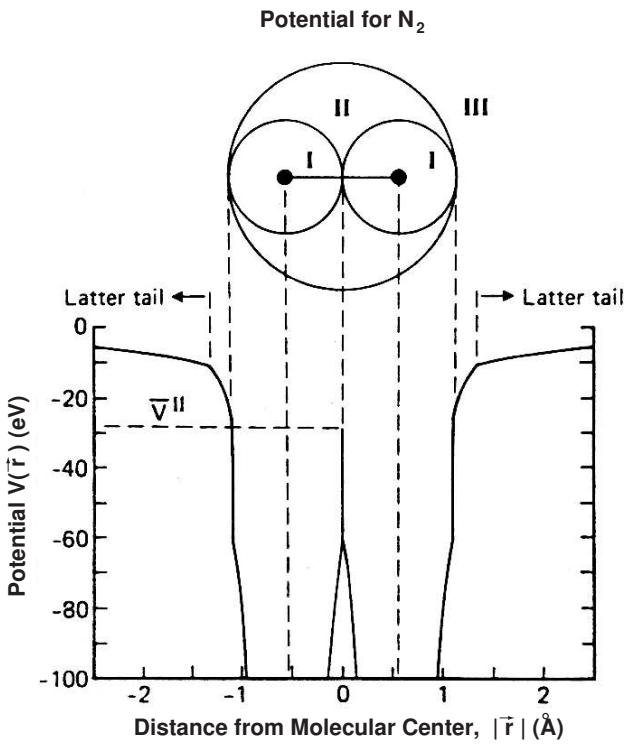


Abbildung 4.11: *Beispiel für ein muffin-tin(MT)-Potential anhand des N_2-Moleküls. Dargestellt ist die Einteilung in MT-Kugeln (Bereiche I, II und III) und das daraus resultierende, selbstkonsistente Molekülpotential $V(\vec{r})$ von N_2. Das Potential ist entlang der Verbindungslinie beider Atomkerne als Funktion des Abstandes vom Molekülzentrum $|\vec{r}|$ dargestellt. Im Bereich II besitzt das Potential den konstanten Wert $\bar{V}^{II}$. (Abbildung aus [36]).*

Clusterpotentials erfolgt selbst-konsistent. Aus dem so erworbenen MT-Potential kann man nun die energieabhängigen Phasensprünge bei der Streuung, die Zustandsdichte der Endzustände $\varrho_f(E)$ und die Dipolmatrixelemente $\vec{e}\vec{p}$ für die untersuchte Absorptionskante bestimmen. Das XANES-Spektrum ergibt sich dann aus dem Wirkungsquerschnitt σ der Absorption im wesentlichen nach:

$$\sigma = const \cdot |< f \mid \vec{e}\vec{p} \mid i >|^2 \cdot \varrho_f(E) \tag{4.17}$$

Wobei $< f \mid$ bzw. $\mid i >$ die End- bzw. Anfangszustände angeben.

In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sind die gemessenen Absorptionsspektren mit dem nach der MS-Methode berechneten XANES-Spektrum eines $(NaCl)_{32}$–Clusters von *Soldatov et al.* [60] verglichen. Für die Rechnung wurde eine fcc-

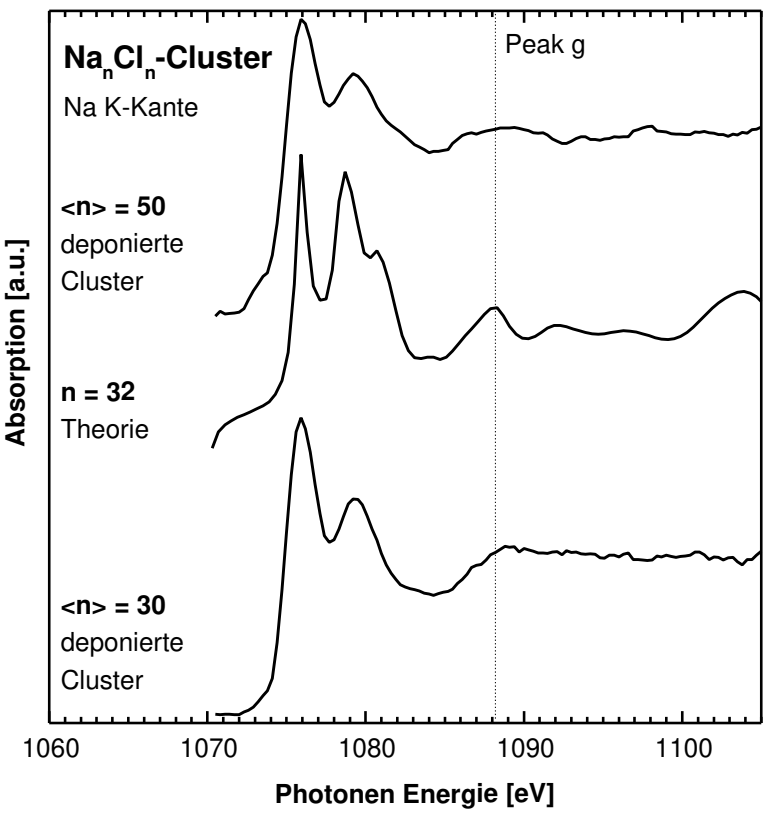


Abbildung 4.12: *Vergleich der XANES-Spektren an den Clusterfilmen mit einer mittleren Clustergröße von $\langle n \rangle$ = 50 bzw. 30 Molekülen mit dem nach der Methode der Vielfachstreurechnung bestimmten XANES Spektrums eines $(NaCl)_{32}$–Clusters (r_0 = 2.7 Å). Die Berechnung des theoretischen Spektrums wurde von* Soldatov et al. *[60] durchgeführt.*

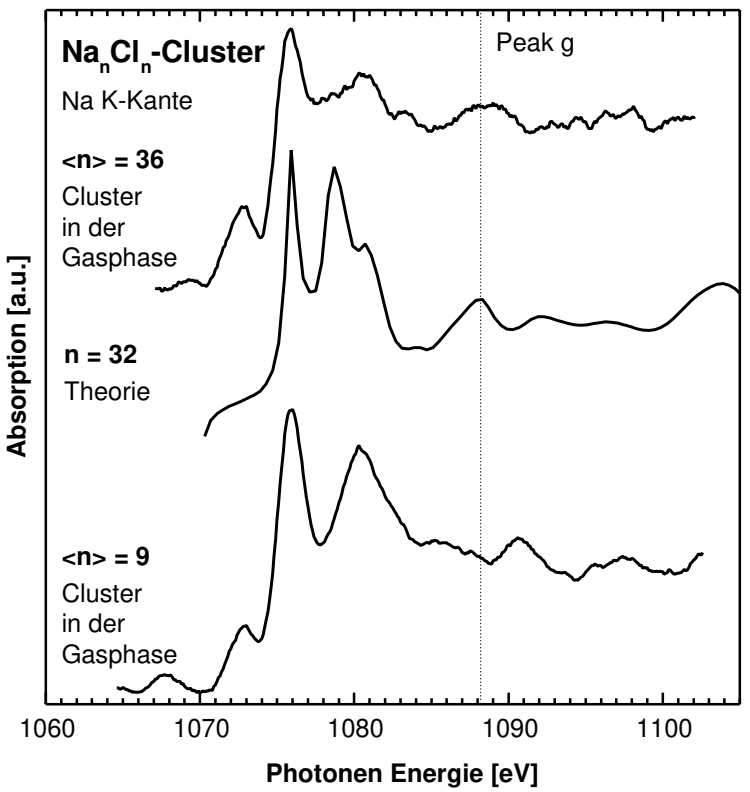


Abbildung 4.13: *Vergleich der XANES-Spektren an freien Clustern in der Gasphase mit einer mittleren Clustergröße von $\langle n \rangle = 36$ bzw. 9 Molekülen mit dem nach der Methode der Vielfachstreurechnung bestimmten XANES Spektrums eines $(NaCl)_{32}$-Clusters ($r_0 = 2.7$ Å). Die Berechnung des theoretischen Spektrums wurde von* Soldatov et al. *[60] durchgeführt.*

Symmetrie mit einer Bindungslänge von $r_0 = 2.7$ Å angenommen. Sowohl für die freien Cluster in der Gasphase als auch für die Clusterfilme zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die ersten beiden starken Peaks sind gut wiedergegeben. Das die XANES Struktur bei höheren Energien (> 1085 eV) im berechneten Spektrum deutlicher zu sehen ist als in den experimentellen Spektren, liegt möglicherweise daran, dass es sich in den Experimenten immer um Clustergrößenverteilungen handelt. Dies führt dazu, dass gerade Resonanzen im XANES-Bereich, die ja besonders auf die geometrische Struktur des Clusters empfindliche sind, verschmiert werden.

Der Peak g, der im vorangegangenen Abschnitt verwendet wurde um die Clustergrößenabhängigkeit der Bindungslänge zu bestimmen, ist in den Abbildun-

gen 4.12 und 4.13 markiert. Wie man im Vergleich mit den Clusterfilmen (siehe Abbildung 4.12) sieht, stimmt die Position des Peaks g recht gut mit den entsprechenden Peaks in den Clusterspektren überein. Er ist mit einer Energie von $E_{g,th} = 1088.3$ eV etwas in Richtung kleinerer Bindungsenergie im Vergleich zu den experimentellen Spektren verschoben. Wendet man nun die selbe Methode zur Bestimmung der Bindungslänge wie im vorigen Abschnitt 4.4 an, so erhält man aus Glg. 4.16 eine Bindungslänge r_0 für das aus der MS-Rechnung erhaltene Spektrum von $r_0 = 2.72$ Å. Dieser Wert stimmt gut mit den für den MS-Formalismus verwendeten Wert von $r_0 = 2.7$ Å überein.

Auch der Vergleich mit den Gasphasenspektren spiegelt das nun bereits erwartete Verhalten des Peaks g mit der Clustergröße in eindrucksvoller Weise wider. So stimmt die Position im berechneten Spektrum, $\langle n \rangle = 32$, gut mit dem experimentellen Spektrum der Clustergröße $\langle n \rangle = 36$ überein, während zum Spektrum der Clustergröße $\langle n \rangle = 9$ ein deutlicher Unterschied zu sehen ist. Dieser Vergleich der Absorptionsspektren mit dem nach der MS-Theorie berechneten Spektrum stellt eine schöne Bestätigung der in Abschnitt 4.4 vorgestellten einfachen Methode der Bindungslängenbestimmung aus den experimentellen Spektren dar.

4.6 Elektrostatisches Modell zur Beschreibung der Bindungslänge als Funktion der Clustergröße

Die Struktur von neutralen und geladenen NaCl-Clustern wurde bereits in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht [47–50, 91, 92]. Die Bindung innerhalb von Alkalihalogeniden hat nahezu einen rein ionischen Charakter, wobei das Alkaliatom sein Elektron in der äußeren s-Schale an das Halogenidatom abgibt. Das einfachste Modell zur Beschreibung des Wechselwirkungspotentials V_{ij} zwischen dem Alkalikation und dem Halogenidanion ist das sogenannte *rigid core*-Modell. Dabei wird das Potential als Summe einer langreichweitigen, elektrostatischen Wechselwirkung und einem kurzreichweitigen, repulsiven Term dargestellt [47]:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} + A \cdot e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \tag{4.18}$$

Dabei stellt der erste Term das klassische Coulomb-Potential zwischen zwei Punktladungen q_i und q_j im Abstand r_{ij} dar. Der zweite Teil des Potentials ist ein Born-Meyer Term. Dieser beschreibt die Abstoßung zweier Atome aufgrund der Überlappung der Wellenfunktionen. Unter der Annahme, dass die Abstoßung nur zwischen nächsten Nachbarn wirkt, sind die beiden Konstanten A und ρ durch:

$$A = 1.47 \times 10^{-16} \text{ J} \tag{4.19}$$

$$\rho = 0.328 \text{ Å} \tag{4.20}$$

gegeben [93]. Dieses Modell berücksichtigt keine Ladung-Dipol und Dipol-Dipol Wechselwirkungen. Auch die Deformation der Elektronenverteilung bei der Annäherung zweier Ionen, was zu einer Veränderung der effektiven Distanz der Born-Meyer Wechselwirkung im Vergleich zu r_{ij} führt, wird nicht berücksichtigt. Das erweiterte sogenannte *shell*-Modell berücksichtigt diese Effekte durch die Einführung der Polarisierbarkeit in den Potentialansatz [49]. Theoretische Untersuchungen zur Struktur von NaCl-Clustern haben beim Vergleich der beiden Modelle für neutrale $(NaCl)_n$– und einfach geladenen $[Na(NaCl)_n]^+$–Cluster gezeigt, dass das einfache *rigid core*-Modell bereits überraschend gut die richtigen Strukturen von NaCl-Clustern wiedergibt und sich kaum Unterschiede zum *shell*-Modell ergeben. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass dies eine Besonderheit von NaCl ist. Für schwerere Alkalihalogenide, wie zum Beispiel CsF, mit einem anderen Größenverhältnis zwischen Alkali- und Halogenidatom und einer erhöhten Polarisierbarkeit, zeigen sich beachtliche Unterschiede in den berechneten Strukturen der Cluster je nach Verwendung des erweiterten *shell*- oder des einfachen *rigid core*-Modells [91].

Die energetisch günstigste Struktur eines Clusters ist gegeben durch die minimale Gitterenergie. Eine der Standardtechniken zur theoretischen Bestimmung dieser Struktur ist das Verfahren des *stimulierten Annealing*. Bei dieser Methode werden die einzelnen Atome des Clusters zu Beginn zufällig im Raum verteilt. Diese können sich dann nach Maßgabe des verwendeten Wechselwirkungspotentials auf der Potentialenergiefläche bewegen. Gleichzeitig wird die Gesamtenergie langsam reduziert. Im Prinzip sollte sich das System am Ende im globalen Minimum befinden. Für Alkalihalogenide ist diese Methode aber leider nicht rationell, da die Potentialflächen einige tiefe lokale Minima aufweisen. Das bedeutet, dass der Prozess des Annealing bei hohen Temperaturen gestartet und sehr langsam durchgeführt werden muss und somit sehr langwierig ist. Eine andere häufig verwendete Methode ist, dass man als Startpunkt bereits von einer günstigen Struktur ausgeht und von dieser aus das nahegelegenste Minimum bestimmt [49]. Diese Methode konvergiert natürlich wesentlich schneller, birgt aber den Nachteil in sich, dass man nicht so offensichtliche Clusterstrukturen übersieht. Weiter fortgeschrittenere Methoden zur Bestimmung der Struktur von NaCl-Clustern sind quantenmechanische Annealing Algorithmen [50] und *ab initio* Untersuchungen [48].

Die Strukturen von NaCl-Clustern, die mit Hilfe der Annealing-Methoden bestimmt wurden, werden im wesentlichen durch die *ab initio* Untersuchungen bestätigt, vor allem bei der Bestimmung der stabilsten Struktur stimmen beide Me-

thoden gut überein. Abweichungen findet man bei kleinen Clustergrößen für einige metastabile Zustände. So erhält man aus dem *rigid core*-Modell lokale Minima für Kettenstrukturen bis zu $n = 6$, während sie bei der *ab initio*-Methode bereits für das Dimer nicht stabil sind. Für größere Cluster zeigen alle Methoden ein recht einheitliches Bild. So gibt es bis zu einer Größe von $n \approx 20$ eine Konkurrenz zwischen der fcc-Struktur und einer hexagonalen Ringstruktur. Erstere stellen Fragmente des NaCl-Festkörpers dar, während die hexagonale Struktur im Festkörper nicht möglich ist. Für NaCl-Cluster $n > 20$ wird die fcc-Struktur dominant. In den Abbildungen 4.14 und 4.15 sind exemplarisch für all diese Untersuchungen einige Strukturen von $(NaCl)_n$- bzw. $[Na(NaCl)_n]^+$-Clustern gezeigt, wobei erstere mit *ab initio*-Methoden und letztere mit der Methode des stimulierten Annealings mit dem *rigid core*-Ansatz bestimmt wurden.

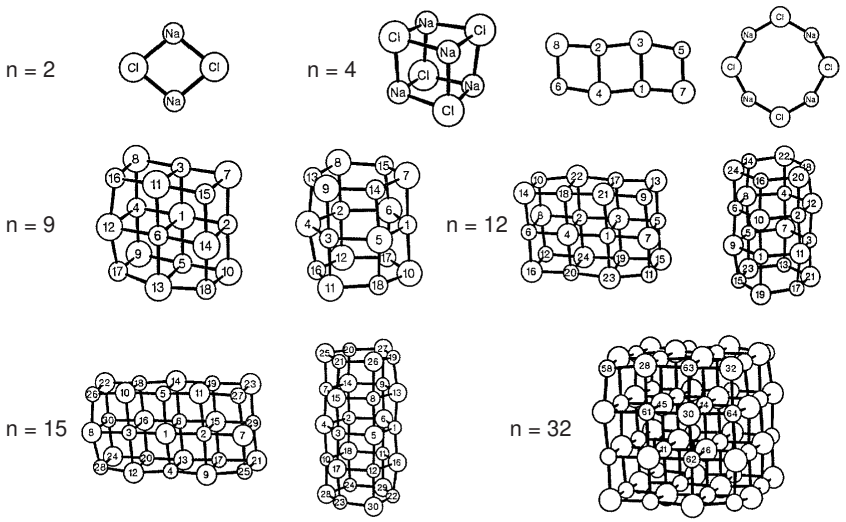


Abbildung 4.14: *Ab initio-Bestimmung der Struktur von $(NaCl)_n$-Cluster nach Ochsenfeld et al. [48]. Für das Dimer ergibt sich nur eine rhombische stabile Struktur. Der $(NaCl)_4$-Cluster zeigt neben der stabilsten kubischen Struktur auch noch eine doppelte Kettenstruktur und eine Ringstruktur als metastabile Zustände. Für größere Cluster konkurrieren die kubische und eine hexagonale Ringstruktur. Ab $n \approx 20$ dominiert die fcc-Struktur (Abbildungen aus [48]).*

Die hier vorgestellten Untersuchungen der Struktur von NaCl-Cluster wurden für $(NaCl)_n$ bis $n = 32$, für $[Na(NaCl)_n]^+$ bis $n = 18$ und für $[NaCl)_nCl]^-$ bis $n = 35$ durchgeführt. All diesen Methoden ist gemeinsam, dass mit zunehmen-

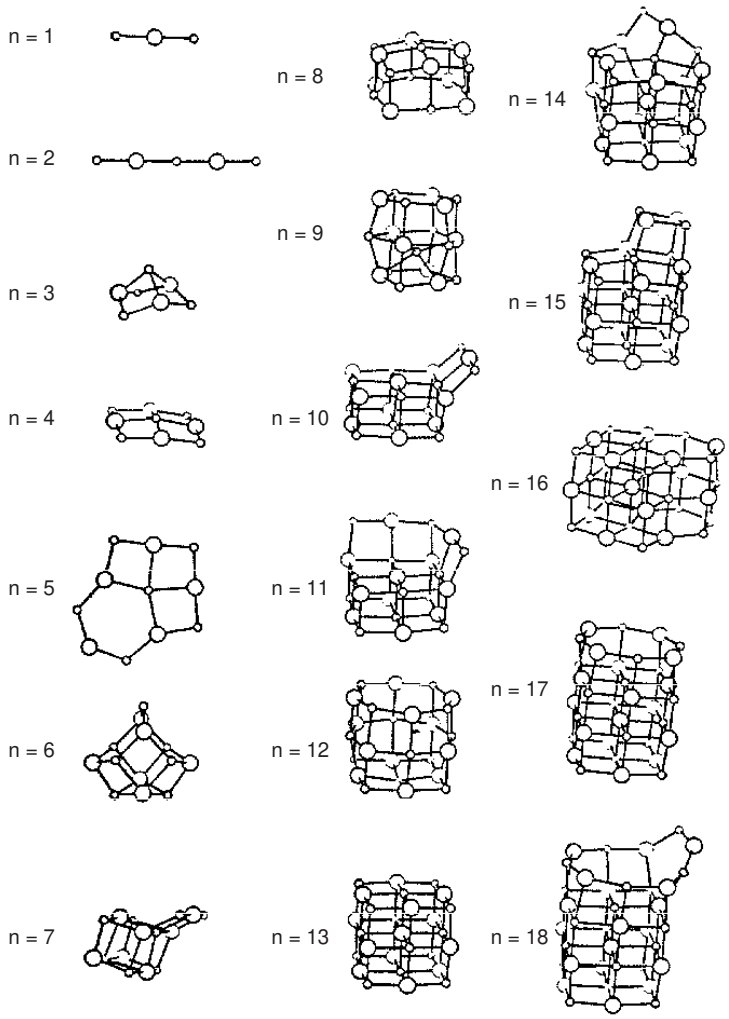


Abbildung 4.15: *Bestimmung der stabilsten Struktur von $[Na(NaCl)_n]^+$-Cluster durch stimuliertes Annealing und der Verwendung des rigid core-Modells (Abbildungen aus [91]).*

der Clustergröße auch der Rechenaufwand stark ansteigt. Zur Bestimmung von so grundlegenden Parametern wie der Bindungslänge und der Bindungsenergie für sehr große Cluster ist man bis heute auf einfache Modelle beschränkt. Im folgenden soll ein solch einfaches Modell vorgestellt werden, mit dem es möglich ist mittlere Bindungslängen und Bindungsenergien für NaCl-Cluster bestehend aus bis zu 35.000 Atomen zu berechnen.

Betrachtet man einen Ionenkristall vom Typ A^+B^-, der aus n Paaren von einfach geladenen Ionen, insgesamt also aus $2n$ Atomen besteht, so ist die Gitterenergie V des Kristalls gegeben durch die Aufsummierung aller Paarwechselwir-

kungspotentiale V_{ij}:

$$V = \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j \neq i} V_{ij} \tag{4.21}$$

Für das Paarwechselwirkungspotential V_{ij} wird das einfache *rigid core* Modell aus Glg. 4.18 für einfach geladene Ladungen verwendet[8]:

$$V_{ij} = \underbrace{\pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_{ij}}}_{Coulomb-Wechselwirkung} + \underbrace{A \cdot e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}}}_{Born-MeyerTerm} \tag{4.22}$$

Da die abstoßenden Kräfte nur eine sehr kurze Reichweite haben, werden nur die Beiträge nächster Nachbarn für den repulsiven Born-Meyer Term berücksichtigt. Damit sind auch die Konstanten A und ρ durch Glg. 4.19 und 4.20 gegeben.

Man kann nun den Abstand r_{ij} zwischen zwei Atomen i und j als Vielfaches p_{ij} des Abstandes nächster Nachbarn $\widehat{r}$ ausdrücken:

$$r_{ij} = p_{ij} \cdot \widehat{r} \tag{4.23}$$

Aus einfachen geometrischen Überlegungen erhält man für eine *fcc*-Kristallstruktur $p_{ij} = 1$ für nächste, $p_{ij} = \sqrt{2}$ für zweitnächste, $p_{ij} = \sqrt{3}$ für drittnächste Nachbarn usw. Damit erhält man für die Gitterenergie V den Ausdruck:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\widehat{r}} \cdot \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + n \cdot A \cdot \widehat{z} \cdot e^{-\frac{\widehat{r}}{\rho}} \tag{4.24}$$

wobei $\widehat{z}$ die Anzahl nächster Nachbarn ist.

Das Verhältnis der Bindungsenergie aufgrund der Coulombwechselwirkung eines Ionenpaars in einem Ionenkristall W_{FK} zu der des freien Moleküls W_M wird oft mit der *Madelung-Zahl* α angegeben:

$$-W_{FK} = \alpha W_M \tag{4.25}$$

Dabei gibt die dimensionslose Madelung-Zahl α an, um welchen Faktor die Bindung im Kristall, aufgrund der Anziehung zu den, im Falle einer *fcc*-Symmetrie sechs nächsten Nachbarn, größer ist als im Molekül. Andererseits wird der größte Teil des hierdurch bedingten Energiegewinns durch die Abstoßung der übernächsten Nachbarn wieder kompensiert werden, usw. Betrachten wir nun Glg. 4.24, so lässt sich für große Kristalle, in denen man Oberflächeneffekte vernachlässigen kann, die Doppelsumme durch das n-fache der Wechselwirkung eines beliebig

[8] Zum Vorzeichen: Bindungsenergien werden als freigesetzte Energiebeträge stets als negative Gesamtwerte angegeben.

herausgegriffenen Ions i des Kristalls ersetzen:

$$\sum_{i=1}^{2n} \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} = n \cdot \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} = n \cdot \alpha \tag{4.26}$$

$$\text{mit:} \qquad \alpha \equiv \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} \tag{4.27}$$

Gleichung 4.27 stellt die Definition der Madelung-Zahl im Festkörper dar. Man erkennt, dass α nur von p_{ij} und somit nur von der Geometrie des Festkörpers abhängt. D.h. die Madelung-Zahl besitzt für jeden Strukturtyp einen charakteristischen Wert. Für die fcc-Struktur von NaCl ergibt sich für die Madelung-Zahl [94]:

$$\alpha = 1.747558 \tag{4.28}$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Clustergrößen kann man die Oberflächeneffekte nicht vernachlässigen. Jedes Atom i im Cluster sieht sozusagen eine unterschiedliche geometrische Umgebung und besitzt somit auch eine eigene "Madelung-Konstante" α_i gegeben durch die Definition in Glg. 4.27. Man kann nun für einen Cluster eine mittlere Madelung-Zahl $\langle \alpha \rangle$ definieren mit:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{2n} \alpha_i}{2n} \tag{4.29}$$

$$\text{mit:} \qquad \alpha_i = \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} \tag{4.30}$$

Ebenso kann man eine mittlere Anzahl von nächsten Nachbarn $\langle \widehat{z} \rangle$ bestimmen:

$$\langle \widehat{z} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{2n} \widehat{z}_i}{2n} \tag{4.31}$$

Damit erhält man für die Gitterenergie V eines Clusters:

$$V = -n \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\widehat{r}} \langle \alpha \rangle - A \cdot \langle \widehat{z} \rangle \cdot e^{-\frac{\widehat{r}}{\rho}} \right) \tag{4.32}$$

Den Bindungsabstand r_0 nächster Nachbarn im Cluster erhält man nun aus der Überlegung, dass im Gleichgewichtsfall die Gitterenergie als Funktion des Bindungsabstands einen Minimalwert annehmen muss:

$$\left(\frac{dV}{d\widehat{r}} \right)_{r_0} = 0 \tag{4.33}$$

Mit dem aus der Lösung der Differentialgleichung 4.33 erhaltenen Bindungsabstand r_0 kann man aus Gleichung 4.32 für die Gitterenergie des Clusters, die zugehörige Bindungsenergie $E(r_0)$ pro Molekül im Cluster mit

$$E(r_0) = \frac{V(r_0)}{n} \tag{4.34}$$

bestimmen.

Als erste Überprüfung des Ansatzes für die Gitterenergie V werden die Bindungslängen r_0 und die Bindungsenergien $E(r_0)$ pro Molekül für die beiden Extreme, Molekül und Festkörper, bestimmt. Dabei werden für die Madelung-Zahl des Festkörpers $\alpha = 1.747588$ (siehe Glg. 4.28) und für das Molekül eine "Madelung-Zahl" von $\alpha = 1$ verwendet. Die Anzahl nächster Nachbarn sind mit $\hat{z} = 6$ für den Festkörper einer NaCl-Struktur und mit $\hat{z} = 1$ für das Molekül gegeben. Damit erhält man aus den Gleichungen 4.33 und 4.34 die Bindungslänge und Bindungsenergie für den Festkörper und für das Molekül. Die entsprechenden Werte der Bindungslängen und -energien sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst und mit experimentellen Werten verglichen. In der Abbildung 4.16 sind die Paarwechselwir-

Tabelle 4.7: *Bestimmung der Bindungslänge r_0 und der Bindungsenergie $E(r_0)$ pro Molekül im NaCl-Festkörper und im NaCl-Molekül mit den Gleichungen 4.33 und 4.34 unter Verwendung des Paarwechselwirkungspotentials nach dem rigid core Modell (siehe Glg. 4.18). Zum Vergleich sind experimentelle Werte für die jeweiligen Bindungslängen r_{exp} und die Bindungsenergien E_{exp} angegeben [47, 95]. α: Madelung-Zahl, $\hat{z}$: Anzahl nächster Nachbarn.*

Objekt	α	$\hat{z}$	rigid-core Modell		Experimentelle Werte	
	[1]	[1]	r_0 [Å]	$E(r_0)$ [eV]	r_{exp} [Å]	E_{exp} [eV]
Molekül	1	1	2.28	-5.44	2.36	-5.57
Festkörper	1.747558	6	2.81	-7.90	2.82	-8.03

kungspotentiale für den Festkörper und für das Molekül mit den beiden Komponenten der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung und dem repulsiven Born-Meyer Term dargestellt. Der Fehler der mit diesem einfachen Modell erhaltenen Werte im Vergleich zu experimentellen Werten ist deutlich kleiner als 5%. Die Zuverlässigkeit dieses einfachen Modells an dieser Stelle macht die Ausweitung der Anwendung auf Cluster verschiedener Größen viel versprechend.

Dazu habe ich ein Programm mit *MATHCAD 7* von der Firma *Mathsoft, Inc.* geschrieben, dessen Quellcode in Anhang B zu finden ist. Das Programm beschränkt sich auf Clusterstrukturen, die quaderförmige Fragmente eines idealen NaCl fcc-Kristalls darstellen. Die einzigen Eingabeparameter sind folglich n_x, n_y und n_z, womit der Cluster bestehend aus $n_x \times n_y \times n_z$ Atomen festgelegt ist. Aus dieser vorgegebenen Geometrie berechnet das Programm die Bindungslänge r_0 und die Bindungsenergie $E(r_0)$ dieses Clusters. Im wesentlichen werden dabei folgende Schritte durchgeführt:

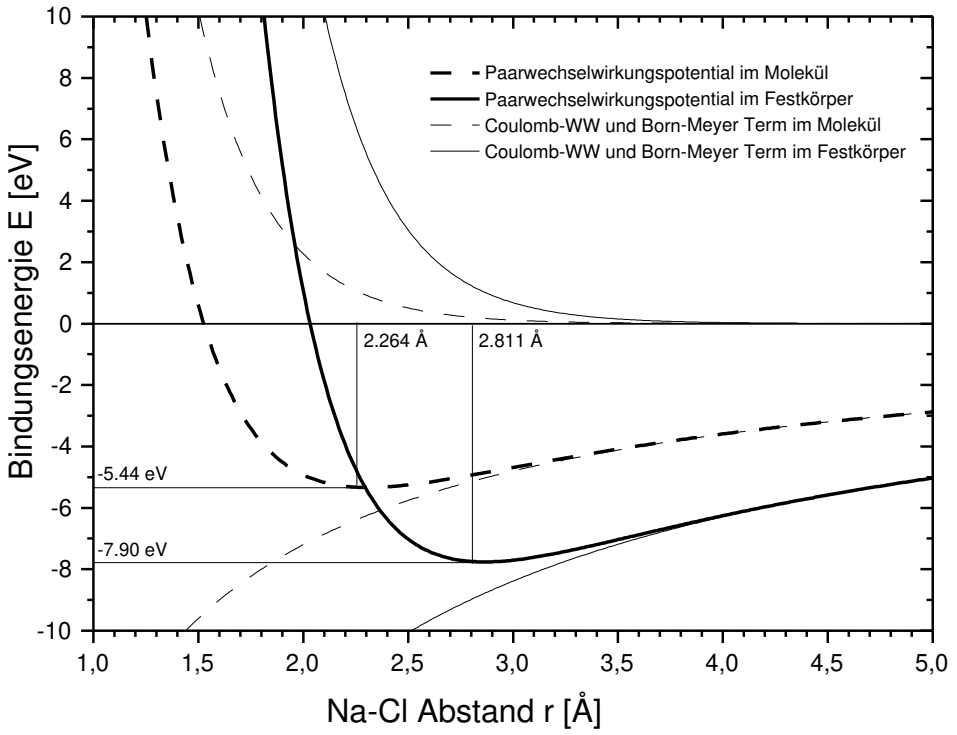


Abbildung 4.16: *Darstellung des Paarwechselwirkungspotentials nach Glg. 4.32 im NaCl-Molekül und im NaCl-Festkörper. Die Potentiale setzen sich aus einer attraktiven Coulomb-Wechselwirkung und einem repulsiven Born-Meyer Potential zusammen (rigid core Modell).*

1. Jedem Atom i der $n_x \times n_y \times n_z$ Atome wird eine Atomposition und eine Ionenart (Kation oder Anion) nach Maßgabe der fcc-Symmetrie für ionische Kristalle des Typs A^+B^- zugeordnet.

2. Berechnung der Madelung-Zahl α_i für jedes Atom i nach Gleichung 4.30.

3. Berechnung der Anzahl nächster Nachbarn $\hat{z}_i$ für jedes Atom i.

4. Berechnung der Mittelwerte der Madelung-Zahl $\langle\alpha\rangle$ und der Anzahl nächster Nachbarn $\langle\hat{z}\rangle$ für den gesamten Cluster.

5. Im letzten Schritt wird nun aus den Mittelwerten $\langle\alpha\rangle$ und $\langle\hat{z}\rangle$ unter Verwendung der Gleichungen 4.33 und 4.34 die Bindungslänge r_0 und die Bindungsenergie $E(r_0)$ bestimmt.

Die Berechnung der Bindungslängen r_0 und der Bindungsenergien $E(r_0)$ wur-

den vom NaCl-Molekül bis zu einem 33×33×33-Cluster, der aus 35.937 Atomen besteht, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 und in Abbildung 4.17 zu sehen. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den hier verwendeten $k \times k \times k$-Clustern

Tabelle 4.8: *Ergebnis der Berechnung der Bindungslänge r_0 und der Bindungsenergie $E(r_0)$ für verschiedene Clustergrößen, bestehend aus $n_x \times n_y \times n_z$ Atomen, mit Hilfe des MATHCAD-Programms in Anhang B, welches vom einfachen rigid core Modell (siehe Glg. 4.18) ausgeht. Zusätzlich sind in der letzten Zeile die Werte des NaCl-Festkörpers angegeben. N: Anzahl der Atome, $\langle\alpha\rangle$: Mittlere Madelung-Zahl des Clusters, $\langle\hat{z}\rangle$: Mittlere Anzahl nächster Nachbarn des Clusters.*

Cluster	n_x [1]	n_y [1]	n_z [1]	N [1]	$\langle\alpha\rangle$ [1]	$\langle\hat{z}\rangle$ [1]	r_0 [Å]	$E(r_0)$ [eV]
$(NaCl)_1$	2	1	1	2	1.000	1.000	2.264	-5.438
$(NaCl)_2$	2	2	1	4	1.293	2.000	2.463	-6.553
$(NaCl)_3$	3	2	1	6	1.355	2.333	2.510	-6.759
$(NaCl)_4$	2	2	2	8	1.456	3.000	2.590	-7.071
$Na(NaCl)_{13}$	3	3	3	27	1.566	4.000	2.683	-7.379
$(NaCl)_{32}$	4	4	4	64	1.629	4.500	2.717	-7.589
$Na(NaCl)_{62}$	5	5	5	125	1.655	4.800	2.738	-7.660
$(NaCl)_{108}$	6	6	6	216	1.674	5.000	2.751	-7.715
$Na(NaCl)_{171}$	7	7	7	343	1.685	5.143	2.760	-7.745
$(NaCl)_{256}$	8	8	8	512	1.694	5.250	2.767	-7.770
$Na(NaCl)_{364}$	9	9	9	729	1.700	5.333	2.772	-7.787
$(NaCl)_{500}$	10	10	10	1000	1.705	5.400	2.776	-7.801
$Na(NaCl)_{665}$	11	11	11	1331	1.709	5.454	2.779	-7.811
$(NaCl)_{864}$	12	12	12	1728	1.713	5.500	2.782	-7.820
$Na(NaCl)_{1098}$	13	13	13	2197	1.716	5.538	2.784	-7.828
$Na(NaCl)_{1687}$	15	15	15	3375	1.720	5.600	2.788	-7.839
$Na(NaCl)_{17968}$	33	33	33	35937	1.735	5.818	2.801	-7.878
Festkörper	∞	∞	∞	∞	1.747	6.000	2.810	-7.905

um stöchiometrische und nicht-stöchiometrische Cluster handelt. So erhält man für gerade k-Werte eine gerade Anzahl von Atomen und somit einen stöchiometrischen $(NaCl)_n$–Cluster. Für ungerade k-Werte ergibt sich eine halbzahlige Anzahl von Molekülen und somit ein nicht-stöchiometrischer $Na(NaCl)_n$–Cluster.

In der Abbildung 4.17 wurde r_0 und $E(r_0)$ als Funktion von $n^{-1/3}$, wobei n die Anzahl der NaCl-Moleküle ist, dargestellt. Bedenkt man, dass das Volumen des Clusters mit n wächst und der Anteil der Oberfläche proportional zu $n^{2/3}$ ist, so stellt $n^{-1/3}$ den Quotienten von Oberflächenatomen zur Gesamtzahl der Atome

des Clusters dar. Man kann sich $n^{-1/3}$ auch als reziproken "Radius" des gesamten Clusters vorstellen. Des weiteren ermöglicht diese Art der Darstellung, dass man in einem Diagramm den gesamten Verlauf vom Festkörper bis zum Molekül zwischen $n^{-1/3} = 0$ und 1 darstellen kann.

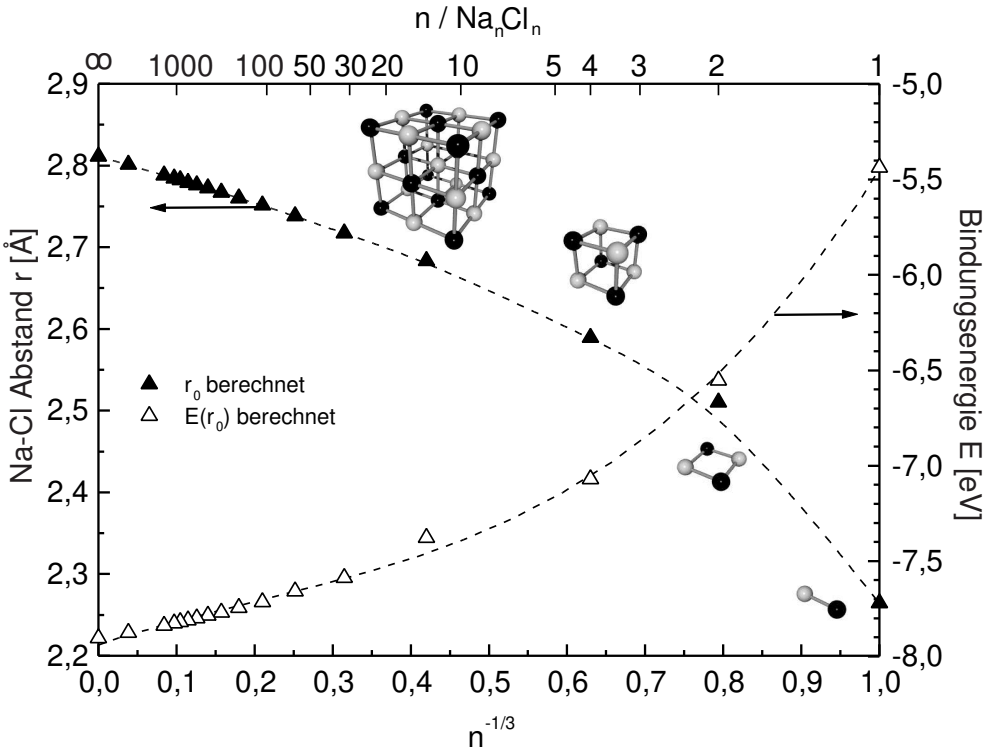


Abbildung 4.17: *Berechnete Werte der Bindungslänge r_0 und der Bindungsenergie $E(r_0)$ mit dem MATHCAD Programm in Anhang B unter Verwendung des einfachen rigid core Modells (siehe Glg. 4.18) für $(NaCl)_n$- und $Na(NaCl)_n$-Cluster. Die gestrichelten Hilfslinien sollen zur besseren Übersicht beitragen.*

Man erkennt schön die graduelle Entwicklung der Bindungslänge und der Bindungsenergie vom Molekülwert zum Festkörperwert mit zunehmender Clustergröße. Zwei interessante Punkte sind dabei festzustellen. Einerseits ist bereits für das Tetramer (Na_4Cl_4) mehr als die Hälfte der Veränderung der Bindungslänge bzw. der Bindungsenergie vom Molekül- zum Festkörperwert vollzogen. D.h. es kommt zu einer relativ starken Änderung dieser Werte bei der Zusammenführung weniger Moleküle zu einem kleinen Cluster. Andererseits konvergieren diese Größen am anderen Ende der Entwicklung sehr langsam, so dass die Bindungslänge, des

größten in dieser Arbeit berechnete Clusters mit über 35.000 Atomen, erst 98% der Entwicklung zum Wert des NaCl-Festkörpers zurückgelegt hat.

In einem weiteren Schritt ist es interessant die Bindung des zentralen Atoms des Clusters zu untersuchen. Da die Berechnung der Bindungslänge wie sie in Abbildung 4.17 dargestellt ist, durch die Mittelung über alle Atome des Clusters erhalten wurde, wird das Zentralatom ein etwas anderes Verhalten zeigen. So ist anzunehmen, dass sich die Bindungslänge und die Bindungsenergie früher an den Festkörperwert annähern, da der Oberflächeneinfluss auf das Zentralatom im Vergleich zu allen anderen Atomen im Cluster am geringsten ist. Dazu wurden nun mit der Madelung-Zahl $\langle \alpha_{zentral} \rangle$ und der Anzahl nächster Nachbarn $\widehat{z}_{zentral} = 6$ des zentralen Atoms die entsprechenden Bindungslängen $r_{zentral}$ und Bindungsenergien $E_{zentral}$ aus den Gleichungen 4.33 und 4.34 bestimmt. Die berechneten Werte sind in der Tabelle 4.9 und in der Abbildung 4.18 dargestellt.

Tabelle 4.9: *Theoretisch bestimmte Madelung-Zahlen $\alpha_{zentral}$, Bindungslängen $r_{zentral}$ und Bindungsenergien $E_{zentral}$ des zentralen Atoms kubischer NaCl-Cluster bestehend aus $k \times k \times k$ Atomen nach dem einfachen elektrostatischen Modell. Zum Vergleich sind in der letzten Zeile der Tabelle die entsprechenden Werte des NaCl-Festkörpers angegeben.*

Cluster	$\alpha_{zentral}$ [1]	$r_{zentral}$ [Å]	$E_{zentral}$ [eV]
3×3×3	2.133	2.725	-9.914
4×4×4	1.752	2.806	-7.930
5×5×5	1.517	2.872	-6.740
6×6×6	1.747	2.810	-7.905
7×7×7	1.912	2.772	-8.756
8×8×8	1.748	2.810	-7.908
9×9×9	1.619	2.843	-7.253
10×10×10	1.748	2.810	-7.908
11×11×11	1.852	2.786	-8.445
13×13×13	1.659	2.833	-7.456
15×15×15	1.824	2.792	-8.301
33×33×33	1.713	2.819	-7.731
Festkörper	1.747	2.811	-7.905

Dabei wurde die Berechnung für kubische Cluster im Größenbereich von 27 (3×3×3) bis 35937 Atomen (33×33×33) durchgeführt. Zur Beschreibung des Verhaltens der Bindungslänge $r_{zentral}$ und der Bindungsenergie $E_{zentral}$ bietet es sich an, zwischen den stöchiometrischen und den nicht stöchiometrischen Clustern zu

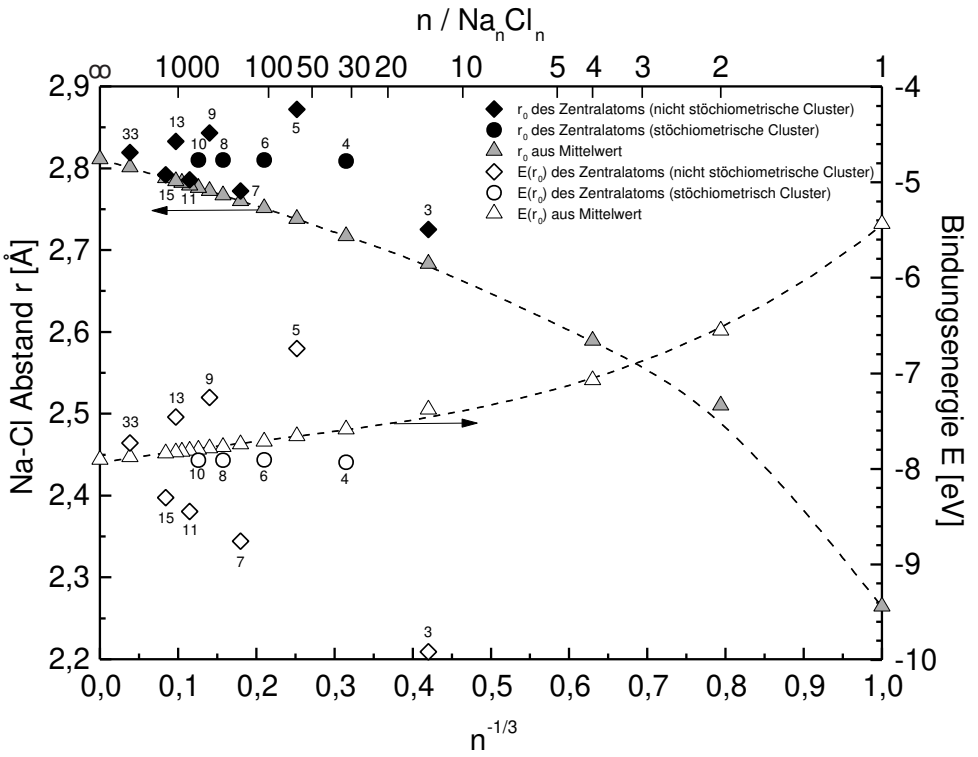


Abbildung 4.18: *Darstellung der berechneten Bindungslängen $r_{zentral}$ und Bindungsenergien $E_{zentral}$ für das zentrale Atom kubischer Cluster bestehend aus $k \times k \times k$ Atomen nach dem einfachen elektrostatischen Modell. Die Zahl k ist neben den Datenpunkten angegeben. Zusätzlich sind in hellgrau die entsprechenden gemittelten Werte für den gesamten Cluster aus Abbildung 4.17 dargestellt.*

unterscheiden. Im Falle der stöchiometrischen Cluster sieht man, dass für das zentrale Atom[9], wie angenommen, bereits mehr oder weniger die Festkörperwerte der Bindungslänge und der Bindungsenergie gelten. Während diese Werte für die nichtstöchiometrischen Cluster relativ stark von den Festkörperwerten abweichen. Dabei zeigen sie ein interessantes Verhalten: Die Werte für die Bindungslänge und die Bindungsenergie schwanken um die entsprechenden Festkörperwerte, wobei sie langsam mit zunehmender Clustergröße gegen diese konvergieren. Der einzige Unterschied in der Berechnung der Bindungslänge und der Bindungsenergie für das zentrale Atom im Vergleich zu den gemittelten Cluster-Werten, ist die unterschiedliche Madelung-Zahl und die unterschiedliche Anzahl nächster Nachbarn.

[9] Aufgrund der Geometrie von $k \times k \times k$-Cluster mit geradem k gibt es acht äquivalente "zentrale" Atome.

Das heißt, die Ursache für dieses Verhalten kann nur an der speziellen geometrischen Umgebung des zentralen Atoms liegen. Dazu ist in Tabelle 4.10 der Schalenaufbau der NaCl-Cluster bis zu einem 9×9×9-Cluster dargestellt. Nimmt man für das zentrale Atom ein Na^+-Ion an[10], so erkennt man, dass für einen 3×3×3-Cluster die äußerste Schale (Nr. 3) mit Cl^--Ionen gefüllt ist. Im Falle eines 5×5×5-Cluster sind es Na^+-Ionen, für einen 7×7×7-Cluster wieder Cl^--Ionen usw. Vergleicht man dieses Verhalten nun mit den entsprechenden Bindungsenergien in Tabelle 4.9 und Abbildung 4.9, so erkennt man, dass für jene Fälle in denen die äußerste Schale mit zum zentralen Ion bindenden Ionen gefüllt ist, die Bindung gestärkt wird. Im umgekehrten Fall wird die Bindung geschwächt. Damit lässt sich das auf den ersten Blick vielleicht etwas unerwartete Verhalten der beiden Größen $r_{zentral}$ und $E_{zentral}$ der nicht-stöchiometrischen Cluster mit der Clustergröße erklären. Für den gesamten Cluster, also bei der Mittelung über alle Atome, hebt sich dieses Verhalten wieder auf. So erhält man für einen 3×3×3-Cluster für die acht Eck- bzw. für die sechs Flächenatome in analoger Weise zum Zentralatom eine Bindungsenergie von nur E_{eck} = -4.950 eV bzw. $E_{fläche}$ = -5.838 eV. Diese liegen deutlich unterhalb der mittleren Bindungsenergie des Clusters von $E(r_0)$ = -7.379 eV, während die Werte des zentralen Atoms mit $E_{zentral}$ = -9.914 eV und der zwölf Kantenatome mit E_{kante} = -9.657 eV deutlich darüber liegen.

4.7 Vergleich der Messergebnisse mit dem elektrostatischen Modell

Die im vorigen Abschnitt durchgeführten Berechnungen zum Verhalten der Bindungslänge mit der Clustergröße sollen jetzt mit den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4.4 verglichen werden. In Abbildung 4.19 sind die Bindungslängen aus den Absorptionsspektren aus Tabelle 4.6 und die entsprechenden theoretischen Werten aus Tabelle 4.8 dargestellt.

Der Fehler der experimentellen Werte bzgl. der Clustergröße ergibt sich zu $\Delta n = \pm 0.5\ n$ aufgrund der Größenverteilung der erzeugten Cluster. Die Unsicherheit in der Bindungslänge ergab sich aus der Ungenauigkeit der Bestimmung der Position des Peaks g mit $\Delta E = \pm 0.5$ eV aus den Absorptionsspektren. In Abbildung 4.8 sind fünf experimentelle Werte dargestellt, wovon vier aus den bereits beschriebenen Experimenten im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden (siehe Tabelle 4.6). Der fünfte experimentelle Wert für die Clustergröße $\langle n \rangle = 3$ mit

[10] Die positive Ladung am Na^+-Ion weist darauf hin, dass es sich um eine ionische Bindung handelt, in der das Na-Atom sein Elektron an ein Cl-Atom abgibt.

Tabelle 4.10: *Schalenaufbau in einem NaCl fcc-Kristall am Beispiel eines 9×9×9 NaCl-Clusters. Angegeben ist die Schalennummer Nr., das entsprechende Ion, die Anzahl der Ionen in der Schale und der Abstand zum Zentralatom in Einheiten von nächsten Nachbarabständen. Zusätzlich sind die Abschlüsse für die kubische Clusterstrukturen k×k×k, mit k = 3, 5, und 9 eingetragen. Dabei kennzeichnen die Angaben der Anzahl der Ionen in Klammern die Abweichungen für den folgenden Schalenabschluss eines 5×5×5- bzw. 7×7×7-Clusters vom Aufbau des 9×9×9-Clusters.*

Nr.	Ion	Anzahl	Abstand	Cluster
0	Na^+	1	0	Zentralatom
1	Cl^-	6	1	
2	Na^+	12	$\sqrt{2}$	
3	Cl^-	8	$\sqrt{3}$	3×3×3
4	Na^+	6	2	
5	Cl^-	24	$\sqrt{5}$	
6	Na^+	24	$\sqrt{6}$	
7	Na^+	12	$\sqrt{8}$	
8	Cl^-	30 (24)	3	
9	Na^+	24 (8)	$\sqrt{10}$	5×5×5
10	Cl^-	24	$\sqrt{11}$	
11	Na^+	8	$\sqrt{12}$	
12	Cl^-	24	$\sqrt{13}$	
13	Na^+	48	$\sqrt{14}$	
14	Na^+	6 (0)	4	
15	Cl^-	48 (24)	$\sqrt{17}$	
16	Na^+	36 (12)	$\sqrt{18}$	
17	Cl^-	24 (24)	$\sqrt{19}$	
18	Na^+	24 (0)	$\sqrt{20}$	
19	Cl^-	48 (0)	$\sqrt{21}$	
20	Na^+	24 (24)	$\sqrt{22}$	
21	Na^+	24 (0)	$\sqrt{24}$	
22	Cl^-	24 (0)	$\sqrt{5}$	
23	Na^+	48 (0)	$\sqrt{26}$	
24	Cl^-	8 (8)	$\sqrt{27}$	7×7×7
25	Cl^-	48	$\sqrt{29}$	
26	Na^+	12	$\sqrt{32}$	
27	Cl^-	24	$\sqrt{33}$	
28	Na^+	24	$\sqrt{34}$	
29	Na^+	24	6	
30	Cl^-	24	$\sqrt{41}$	
31	Na^+	8	$\sqrt{48}$	9×9×9

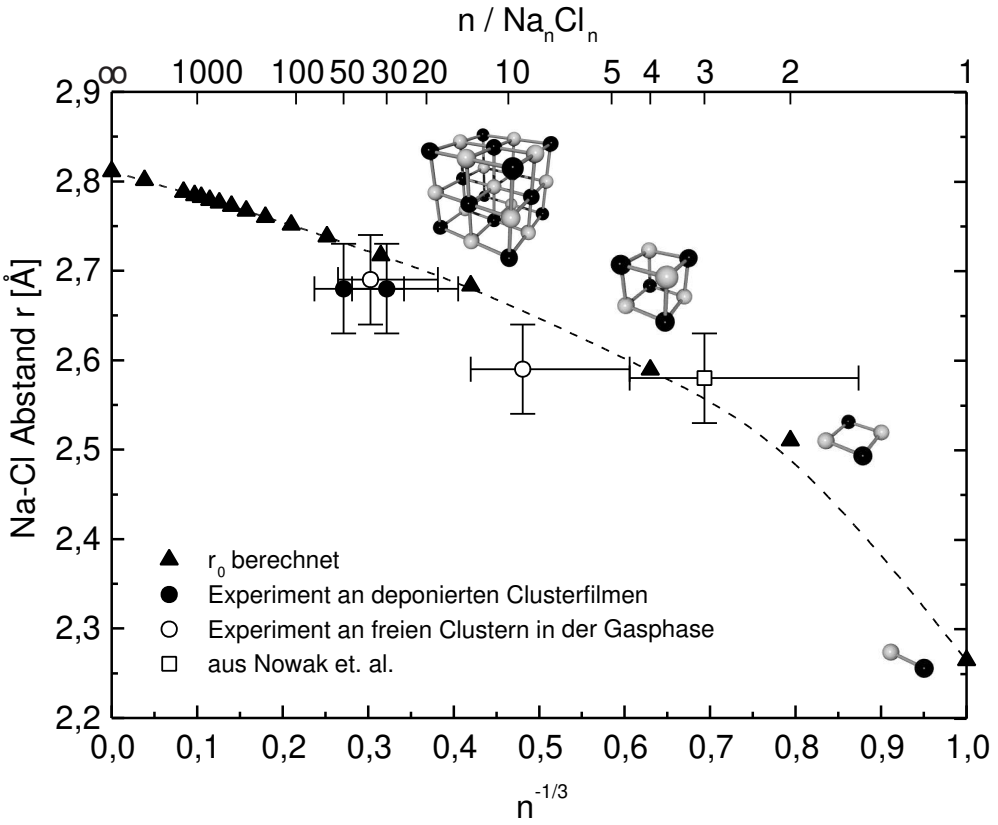


Abbildung 4.19: *Vergleich der theoretischen und experimentellen Bindungslänge r_0 in $(NaCl)_n$-Cluster. Die theoretischen Werte wurden nach dem rigid-core Modell und die experimentellen Werte aus den Absorptionsspektren an deponierten und freien NaCl-Cluster bestimmt. Die dargestellten Bindungslängen wurden aus den Tabellen 4.8 bzw. 4.6 übernommen. Der fünfte experimentelle Wert für den $(NaCl)_3$-Cluster stammt aus [82].*

$r_0 = 2.58$ Å bezieht sich auf ein Experiment von *Nowak et al.* [82], welches ebenfalls in unserer Gruppe durchgeführt wurde (siehe auch Seite 79).

Der Vergleich der experimentellen und der theoretischen Werte für die Bindungslänge in Abbildung 4.19 zeigt eine gute Übereinstimmung innerhalb der angenommenen Fehlergrenzen. Das zeigt einerseits, dass das einfache elektrostatische Modell sehr gut geeignet ist den Verlauf der Bindungslänge mit der Clustergröße in NaCl-Clustern zu beschreiben und andererseits, dass die Bestimmung der Bindungslänge aus den experimentellen Spektren nach der Methode von *Kasrai et al.* [59] zuverlässig ist.

Tabelle 4.11 zeigt zusätzlich einen Vergleich der in der Literatur angegeben theoretischen und experimentellen Werte für Bindungslängen und -energien für NaCl-Cluster verschiedener Clustergrößen. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung sowohl mit den experimentellen Werten für Molekül, Dimer und Festkörper als auch mit den theoretischen Ergebnissen aus wesentlich komplexeren Berechnungen als der in dieser Arbeit im Rahmen des *rigid-core* Modell durchgeführten.

Abschließend möchte ich noch einen bemerkenswerter Punkt dieser Untersuchung hervorheben: Die bekannte langsame Konvergenz bei der theoretischen Bestimmung der Madelung-Zahl für einen unendlich großen *fcc*-Kristall spiegelt sich hier im Verhalten der Bindungslänge eines NaCl-Clusters mit dessen Größe eindrucksvoll wieder.

Tabelle 4.11: *Vergleich verschiedener theoretischer und experimenteller Literaturwerte für die Bindungslänge r_0 und die Bindungsenergie E_0 für NaCl-Cluster unterschiedlicher Größen mit den theoretischen (r_{th}, E_{th}) und experimentellen Werten (r_{exp}) dieser Arbeit. Werte aus: a: [47], b: [49], c: [50], d: [48], 1: [96], 2: [97], 3: [47]*

Cluster	Theoretische Werte		Exp. Werte		Diese Arbeit		
	r_0[Å]	E_0[eV]	r_0[Å]	E_0[eV]	r_{th}[Å]	E_{th}[eV]	r_{exp}[Å]
NaCl	2.27[a]	-5.420[a]	2.361[1]	-5.57[3]	2.264	-5.438	-
Molekül	2.36-2.43[d]	-7.511[d]	2.388[2]				
$(NaCl)_2$	2.53-2.59[d]	-6.505[a]	2.500[1]	-	2.462	-6.553	-
Dimer		-6.755[b]	2.584[2]				
		-7.511[d]					
$(NaCl)_3$	-	-	-	-	-	-	2.58
$(NaCl)_4$	2.62-2.70[d]	-7.007[a]	-	-	2.589	-7.071	-
		-7.210[b]					
		-7.03[c]					
		-7.520[d]					
$(NaCl)_9$	-	-	-	-	-	-	2.59
$Na(NaCl)_{13}$	-	-7.324[a]	-	-	2.683	-7.379	-
3×3×3		-7.394[b]					
		-7.03[c]					
$(NaCl)_{30}$	-	-	-	-	-	-	2.68
$(NaCl)_{32}$	2.80[d]	-7.528[d]	-	-	2.717	-7.589	-
4×4×4							
$(NaCl)_{36}$	-	-	-	-	-	-	2.69
$(NaCl)_{50}$	-	-	-	-	-	-	2.68
$Na(NaCl)_{17968}$	-	-	-	-	2.801	-7.878	-
33×33×33							
NaCl	-	-	2.79[3]	-8.03[3]	2.811	-7.905	-
Festkörper							

Kapitel 5

XPS-Messungen an InAs-Nanokristallen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Photoelektronenemissionsmessungen (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy, **XPS**) an InAs-Nanokristallen vorgestellt. Diese Experimente wurden mit der neu aufgebauten UHV-Apparatur (siehe Abschnitt 2.4) an der Beamline BW3 (siehe Abschnitt 2.2) durchgeführt.

Nach einem allgemeinen Teil zur Einführung und Motivation dieser Untersuchungen wird die spezielle nasschemische Herstellungsmethode der InAs-Nanokristalle beschrieben, die in der Arbeitsgruppe von *Weller*[1] durchgeführt wurde. Da über die Eigenschaften und den genauen Aufbau dieser InAs-Nanokristalle nur sehr wenig bekannt ist, werden in diesem Teil, ebenfalls von der Arbeitsgruppe *Weller* durchgeführte, erste optische Absorptionsspektren und elektronenmikroskopische Aufnahmen (**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy, **TEM**) an den größenselektierten Nanokristallen vorgestellt. Diese zeigen die gute Qualität der hergestellten Proben und die erfolgreiche Größenselektion der Nanokristalle.

Den Schwerpunkt dieses Kapitels stellen die XPS-Messungen an den InAs-Nanokristallen dar. Zum besseren Verständnis der Spektren werden zu Beginn die XPS-Messungen einer InAs(110)-Festkörper Probe vorgestellt. Der Vergleich der Ergebnisse am Festkörper mit der Literatur bestätigt erstens die Funktionsfähigkeit der neuen Apparatur und stellt auch einen wichtigen Test der Vorgehensweise beim Anpassen (*fitten*) der Spektren dar. Die Zusammenfassung der Erkenntnisse über die Eigenschaften der InAs-Nanokristalle aus den XPS-Untersuchungen schließen dieses Kapitel ab.

[1] Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, Bundesstrasse 45, 20146 Hamburg, Deutschland

5.1 Motivation und Überblick

Die Herstellung von Halbleiter Nanokristallen hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Die Untersuchung dieser Halbleiter Strukturen zeigt eine Vielzahl von interessanten Eigenschaften aufgrund des Größenquantisierungseffektes, d.h. des "Einsperrens" (*confinement*) der Ladungsträger in einer in alle drei Raumrichtungen geometrisch beschränkten Struktur [98]. Beispiele dafür sind die Vergrößerung der Bandlücke oder die Konzentration der Oszillatorstärke in einige wenige Übergänge mit kleiner werdender Größe der Nanokristalle. Neben dem grundsätzlichen Interesse am Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge ergeben sich daraus auch neue, interessante Möglichkeiten für Anwendungen im Bereich der Optoelektronik, da zum Beispiel die Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes über die größenabhängige Bandlücke gesteuert werden kann.

Um wesentliche Auswirkungen des Größenquantisierungseffektes beobachten zu können, braucht man je nach verwendeten Material Halbleiter Nanokristalle mit einem Durchmesser von ca. 20–200 Å. Dies macht es nahezu unmöglich diese Strukturen lithographisch herzustellen. In der Kolloidchemie wurden im letzten Jahrzehnt nasschemische Verfahren für bestimmte Materialien entwickelt, die eine Herstellung von Nanokristalle in diesem Größenbereich mit sehr hoher Qualität ermöglichen. Umfassende Arbeiten wurden an II-VI Halbleitern [99, 100] durchgeführt, wie zum Beispiel CdS und CdSe, um monodisperse Nanokristalle in einem weiten Größenbereich herzustellen. In den letzten Jahren wurde diese Technik auch auf die Synthese von III-V Halbleiter Nanokristallen, insbesondere InP [101, 102] und InAs [103], ausgedehnt. Im Allgemeinen zeigt sich, dass die Herstellung der Nanokristalle aus den technisch relevanteren III-V Halbleitern aufgrund der chemischen Eigenschaften dieser Materialien wesentlich schwieriger ist [103]. Die Synthese der III-V Halbleiter Nanokristalle wird in Abschnitt 5.2.1 noch genauer beschrieben werden.

Wie bereits bei den NaCl-Clustern in Kapitel 4 kommt der Oberfläche der InAs-Nanokristalle und der Wechselwirkung der äußersten Atomlage mit der Umgebung besondere Bedeutung zu, da ein großer Teil der Atome dieser kleinen Teilchen an der Oberfläche sitzt. Die InAs-Nanokristalle sind durch Liganden (siehe Abschnitt 5.2) an der Oberfläche passiviert. Diese sollen eine starke Oxidation und Oberflächenrekonstruktionen verhindern sowie vor einem Zusammenwachsen der einzelnen Kristalle auf einem Substrat schützen. Unter anderem hängt die Fluoreszenzausbeute empfindlich von der Beschaffenheit der Oberfläche ab, insbesondere ob Ladungsträgerfallen an der Oberfläche ausgebildet sind. Dies ist wiederum für die

optoelektronischen Anwendungen von großer Bedeutung.

Als Untersuchungsmethode wurde die Photoemissions-Spektroskopie (siehe Abschnitt 3.2) verwendet. Diese Methode ist aufgrund ihrer chemische Selektivität und der Möglichkeit zur Veränderung der Tiefenempfindlichkeit (Durchstimmen der Photonenenergie der SR-Strahlung) besonders geeignet Oberflächen von Nanokristallen zu untersuchen. So kann man aus den chemischen Shifts und relativen Intensitäten innerer Niveaus und deren verschiedenen Komponenten Rückschlüsse auf die Struktur der Oberfläche machen. Neben einigen derartigen Untersuchungen an II-VI Halbleiter Nanokristallen, vor allem CdS [104,105], findet man in der Literatur für Nanokristalle aus III-V Halbleitern nur sehr wenige XPS-Messungen, die obendrein nur mit geringer Auflösung durchgeführt wurden [106]. Aus den Arbeiten mit XPS, Soft-X-ray-Fluoreszenz sowie Innerschalen Absorption an CdS Nanokristallen [105, 107, 108] lässt sich feststellen, dass die Struktur der Oberfläche der Nanokristalle komplizierter ist als angenommen. Allgemein scheint die Unordnung größer zu sein, als es die TEM-Aufnahmen vermuten lassen. Ziel dieser Arbeit ist es, die Oberflächenstruktur von Nanokristallen, im vorliegenden Fall speziell der bisher kaum untersuchten InAs-Nanokristallen, mit Hilfe der Methode der XPS genauer zu betrachten.

5.2 Herstellung der InAs-Nanokristalle

In diesem Abschnitt wird in groben Zügen die Synthese der InAs Nanokristalle, deren Größenselektion und die Präparation der InAs-Proben für die XPS Messungen beschrieben. Die Synthese und die Größenselektion wurde von der Arbeitsgruppe *Weller* am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Einzelheiten dazu findet man in den Arbeiten von *Haubold* [109] und *Borchert* [110].

5.2.1 Synthese und Größenselektion der InAs-Nanokristalle

Der gesamte Vorgang der Herstellung der InAs-Nanokristall Proben findet unter Schutzgas statt, um einerseits den gewünschten Verlauf der chemischen Reaktionen zu ermöglichen und andererseits um die Nanokristalle selbst vor einer Oxidation zu schützen. So wird in einer Glovebox, die mit nachgereinigtem Stickstoff gefüllt ist, gearbeitet.

Das Konzept zur Herstellung von III-V Halbleiter Nanokristallen beruht auf der *Dehalosylilierungsreaktion* nach *Wells* [111]. Diese ist rein formal für InAs durch

folgende Reaktionsgleichung gegeben:

$$InCl_3 + TMS_3As \Longleftrightarrow InAs + 3\ TMSCl \tag{5.1}$$

Dabei reagiert das Halogenidsalz der dritten Hauptgruppe, *Indiumchlorid* $InCl_3$, mit einer *TMS*-Verbindung der fünften Hauptgruppe, *Tris-(trimethylsilyl)-arsin* TMS_3As, unter Abspaltung von *TMSCl* zum III-V Halbleiter. Dabei bezeichnet die Abkürzung *TMS* den *Trimethylsilyl-Rest* $(CH_3)_3Si$.

Für die Synthese selbst wird zunächst das $InCl_3$ in *Trioctylphosphin* $(C_8H_{17})_3P$, im folgenden kurz *TOP* genannt, gelöst. Dann wird das TMS_3As hinzugegeben und die erhaltene Lösung in erhitztes *TOP* eingespritzt. Während der Nukleations- und Wachstumsphase reagieren bei relativ niederen Temperaturen (130–150°C) die ersten TMS-Gruppen ab und amorphe Nukleationskeime werden gebildet. Diese wachsen im Laufe von einigen Stunden bis alle Precursormoleküle umgesetzt sind. Eine anschließenden Erhöhung der Temperatur auf ca. 260°C führt zur vollständigen Umsetzung alle Reaktionspartner und der Bildung kristalline Cluster. Schließlich wird die Lösung mit *Toluol* versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der gesamte, hier nur kurz skizzierte, chemische Herstellungsprozess erstreckt sich über 3–4 Tage. Ein genaue Beschreibung des Prozesses findet man bei [109, 110]. Am Ende erhält man in *Toluol* gelöste, mit *TOP* umgebene InAs-Nanokristalle. Die *TOP*-Liganden spielen dabei eine entscheidende Rolle: Sie verhindern ein Zusammenwachsen der einzelnen InAs-Nanokristalle in der Lösung. In der Abbildung 5.1 ist das TOP-Molekül in seiner dreidimensionalen Ausdehnung und dessen Bindung an die Oberfläche der InAs-Cluster dargestellt.

Die in Toluol gelösten Nanokristalle weisen eine relativ breite Größenverteilung auf. Der Durchmesser der einzelnen Cluster variiert in einem Bereich von ca. 20–80 Å. Um diese Größenverteilung weiter einzuschränken, kann man die Nanokristalle größenselektiv trennen.

Die mit *TOP* umgebenen Cluster besitzen zunächst in Toluol, einem unpolaren Lösungsmittel, eine gute Löslichkeit. Fügt man nun Methanol zu, so wird die Polarität des Lösungsmittels erhöht und die Löslichkeit der mit *TOP* stabilisierten InAs-Nanokristalle nimmt ab. Die großen Cluster besitzen im Verhältnis zu ihrem Volumen eine kleine Oberfläche und sind somit schlechter löslich als kleine Cluster. D.h. durch Zugabe von Methanol fallen zuerst die großen Nanokristalle aus der Lösung aus. Diese bilden einen Niederschlag der abfiltriert wird und wieder mit etwas Toluol versetzt wird. In die Restlösung fügt man nun weiteres Methanol zu, womit die Polarität wiederum erhöht wird und die nächst größeren Cluster ausfallen, usw. Mit dieser Methode der größenselektiven Trennung kann die Größenverteilung der

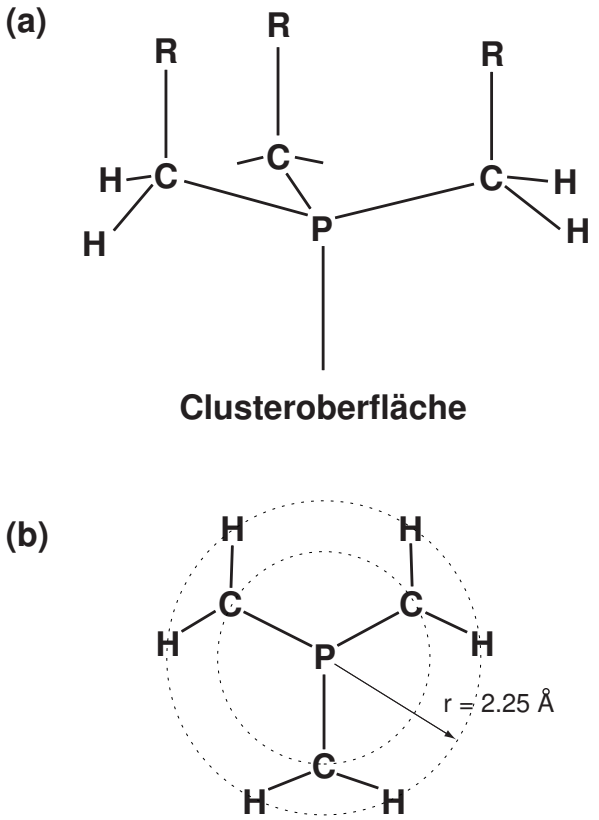


Abbildung 5.1: *Räumliche Darstellung des TOP-Moleküls (a) und die Projektion des TOP-Moleküls auf die Clusteroberfläche (b). Die beiden Abbildungen stammen aus [110].*

InAs-Nanokristalle auf ca. 10% (FWHM), bezogen auf den Clusterdurchmesser, reduziert werden.

Das oben beschriebene Konzept der Herstellung von III-V Halbleiter Nanokristallen in Lösung eignet sich besonders gut für InP-Cluster. Die Anwendung der Methode auf InAs gestaltete sich schwieriger. So bildet sich während der Synthese eine gewisse Menge an Niederschlag, der nicht aus stabilisierten Clustern besteht. Wie die optischen Absorptionsmessungen und TEM-Aufnahmen am Ende dieses Abschnittes jedoch zeigen, lassen sich auch für InAs gute kristalline, größenselektierte Clusterproben herstellen.

5.2.2 Die Probenpräparation für XPS-Messungen

Um XPS-Messungen an den InAs-Nanokristallen durchführen zu können, müssen die Cluster in Lösung auf ein Probenplättchen aufgebracht werden und anschließend in die UHV-Apparatur (siehe Abschnitt 2.4) auf den Probenhalter transferiert werden. Um die Zeit, in der sich die Nanokristalle an Luft befinden, so gering wie möglich zu halten, wurden die Probenplättchen selbst in die Glovebox transferiert. In dieser wurden dann ein bis zwei Tropfen der Clusterlösung auf eine am Probenplättchen fixierten Au-Folie aufgebracht, wobei das Toluol anschließend verdampft. Eine schematische Darstellung der InAs-Proben ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Wie die TEM-Aufnahmen im folgenden Abschnitt zeigen, bildet sich spontan eine zweidimensionale Schicht aus InAs-Clustern in der die einzelnen Cluster gut und relativ gleichmäßig voneinander getrennt sind.

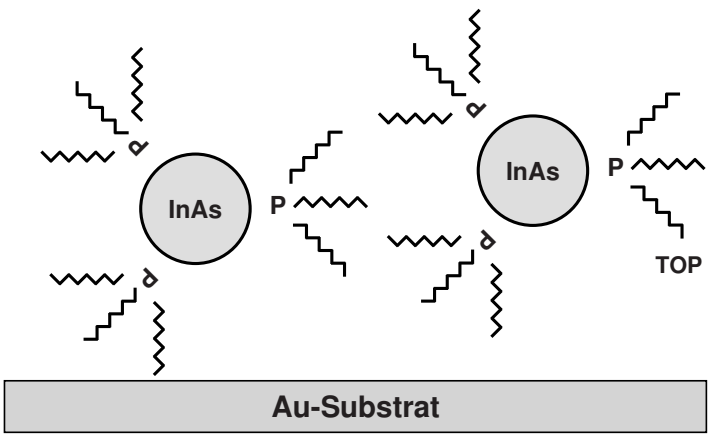


Abbildung 5.2: *Schematische Darstellung der InAs-Nanokristalle mit TOP-Molekülen (Trioctylphosphin $(C_8H_{17})_3P$) als Liganden auf einem Au-Substrat.*

Der Transport der Probenplättchen vom Institut für Physikalische Chemie zum DESY erfolgte in einem luftdicht verschlossenen Schlenkrohr. Nur für den Transfer in die Transferkammer der UHV-Kammer kamen die Proben für maximal 2 Minuten mit Luft in Kontakt. Nach dem Abpumpen der Transferkammer (ca. eine halbe Stunde) werden die Proben auf den Probenhalter in der UHV-Kammer übergeben.

Diese Vorgehensweise ist dringend erforderlich, da sich zeigte, dass die InAs-Nanokristalle an Luft relativ schnell oxidieren, wie ein Vergleich von XPS-Spektren einer Probe, die wie oben beschrieben für nur ca. 2 Minuten und einer die für 18 Stunden in Atmosphäre war, am Ende des Abschnittes 5.4 zeigt.

5.2.3 UV-Vis Absorptionsspektren und TEM-Aufnahmen

Zur ersten Analyse der Proben wurden von der Arbeitsgruppe *Weller* UV Vis Absorptionsspektren und elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM) durchgeführt [109, 110]. Die Absorptionsmessungen wurden in Transmission der Nanokristalle in Lösung mit einem *Cary 500 UV Vis NIR Spectrophotometer* von *Varian* durchgeführt.

Diese Messungen zeigen die gute Qualität der Proben, sowohl was die Synthese und die Größenselektion als auch die Probenpräparation betrifft. In Abbildung 5.3 sind die UV Vis Spektren von fünf Clusterproben unterschiedlicher Größenverteilungen gezeigt. Diese zeigen eine deutliche Verschiebung des exzitonischen Absorp-

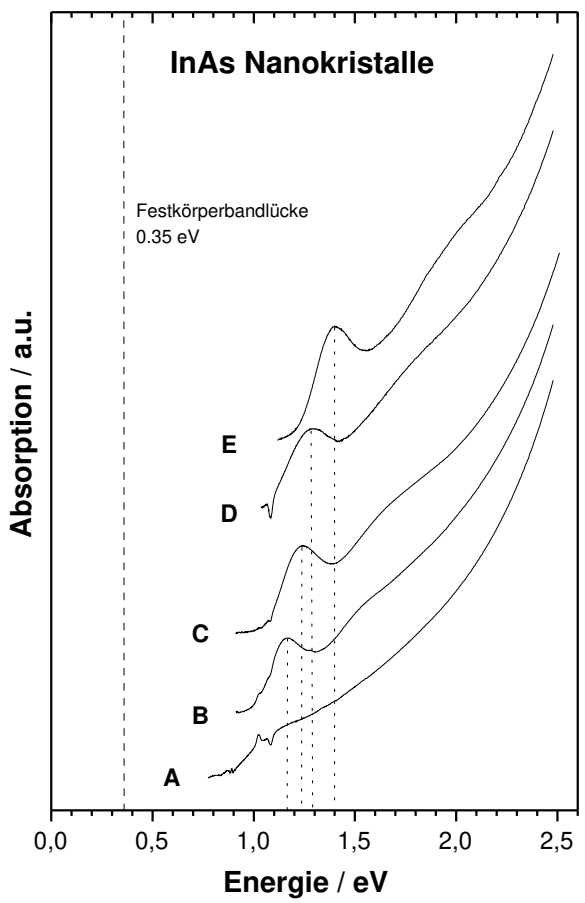


Abbildung 5.3: *UV Vis Absorptionsspektrum in Transmission verschiedener größenselektierter InAs Halbleiter Nanokristall Proben A bis E in Lösung. Die Clustergröße nimmt von Probe A nach E ab (Clusterdurchmesser d = 60 - 30Å, siehe auch Tabelle 5.1).*

tionspeaks mit der Clustergröße. Es ist damit deutlich zu erkennen, wie die Bandlücke der InAs Halbleiter Nanokristalle mit abnehmender Clustergröße zunimmt, ein Beweis für die erfolgreiche Synthese der Cluster und deren Größenselektion. In der Abbildung nimmt die Clustergröße von unten nach oben ab. Die kleinsten InAs-Nanokristalle zeigen eine Verschiebung der exzitonischen Absorptionskante von ca. 1 eV gegenüber dem InAs Festkörper mit einer Festkörperbandlücke von 0.35 eV.

Von den Proben A, B und E aus Abbildung 5.3 wurden des weiteren TEM-Bilder aufgenommen. Mit diesen kann man die Beschaffenheit der Proben und die Clustergrößen abschätzen. In den Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6 sind die entsprechenden TEM-Aufnahmen gezeigt. Darauf erkennt man, dass die einzelnen Na-

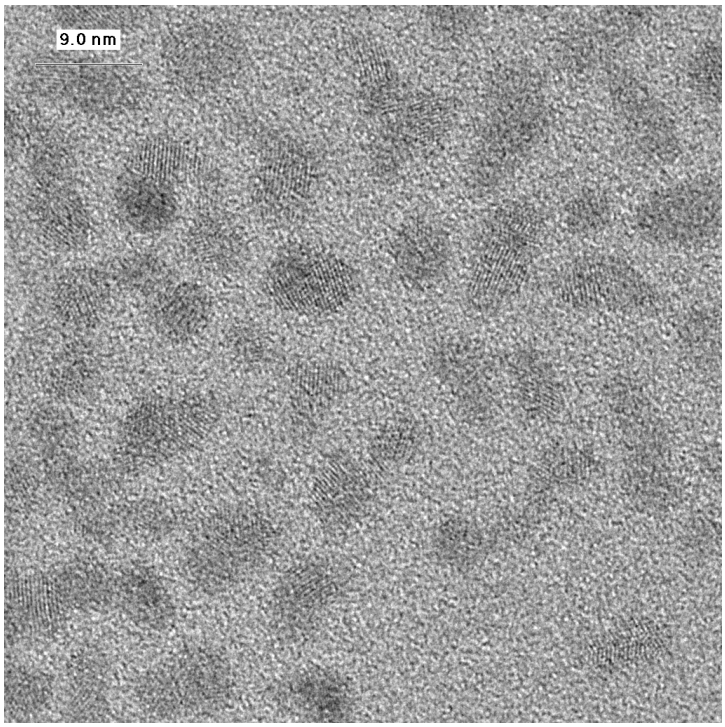


Abbildung 5.4: *TEM-Aufnahme der InAs Nanokristalle der Probe A ($d = 60 \pm 9$ Å) aus Abbildung 5.3.*

nokristalle gut voneinander getrennt sind und kaum Verklumpungen von Clustern vorkommen. Die Verteilung der Cluster auf dem Substrat ist sogar überraschend gleichmäßig. Die einzelnen Nanokristalle erscheinen in etwa sphärisch. Zusätzlich sind die Netzebenen der einzelnen Nanokristalle gut zu erkennen. Dies zeigt die kristalline Struktur der InAs-Cluster.

Aus den TEM-Bildern wurde durch Ausmessen von je ca. 150 Nanokristallen

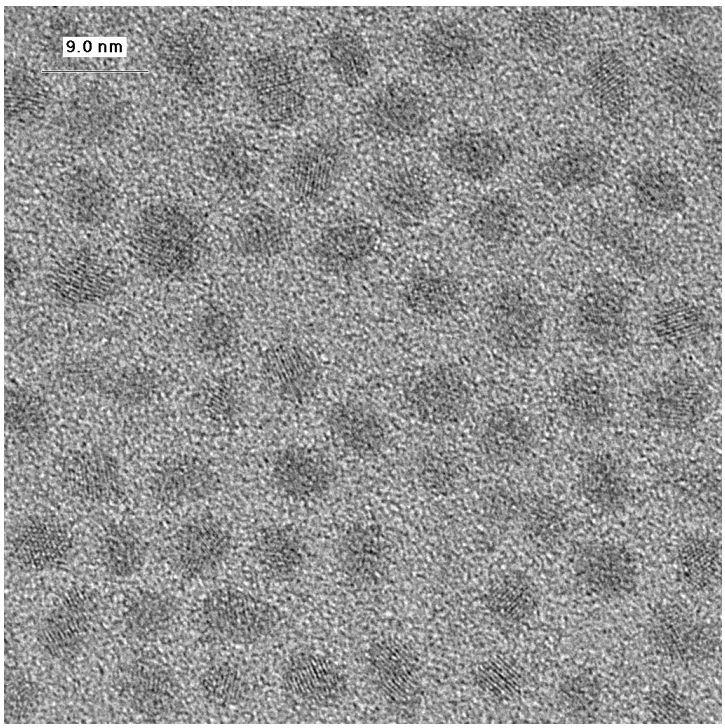


Abbildung 5.5: *TEM-Aufnahme der InAs Nanokristalle der Probe B (d = 43 ± 3 Å) aus Abbildung 5.3.*

der jeweilige Clusterdurchmesser bestimmt. Dabei wurde ein sphärisches Modell der Teilchen angenommen. Für Teilchen, die auf den TEM-Aufnahmen ellipsoidal erscheinen, wurde ein mittlerer Radius angenommen. Die Ergebnisse für die jeweiligen Clusterdurchmesser sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Einzelheiten zur Auswertung der Clusterdurchmesser findet man bei *Borchert* [110].

Tabelle 5.1: *Auswertung der Clusterdurchmesser d aus den TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6 der InAs Clusterproben A, B und E. Es wurden jeweils N_{ges} Nanokristalle in den TEM-Aufnahmen vermessen und daraus der Mittelwert gebildet. Zusätzlich ist für die Probe D ein geschätzter Wert angegeben (siehe Text).*

Spektren-bezeichnung	N_{ges} [1]	d [Å]
A	133	60 ± 9
B	146	43 ± 3
E	148	31 ± 3
D	-	37 ± 5

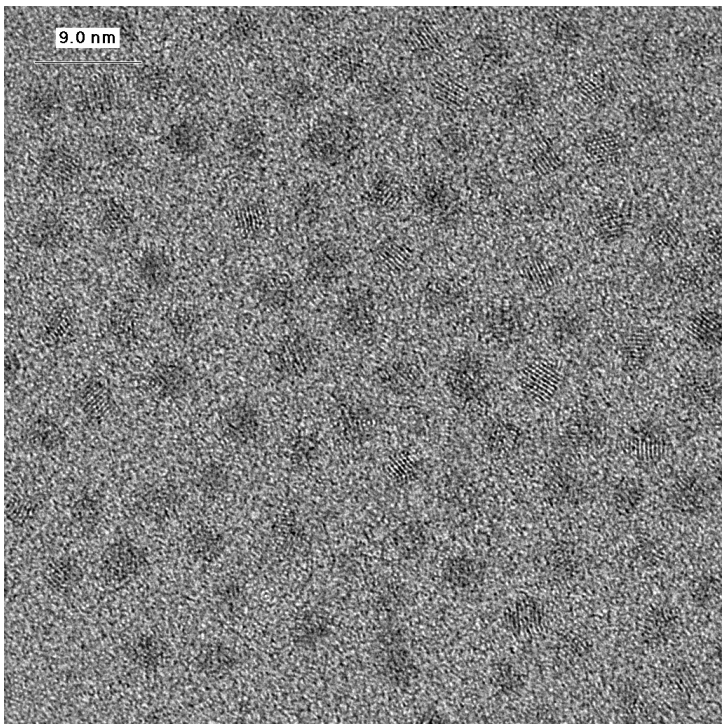


Abbildung 5.6: *TEM-Aufnahme der InAs Nanokristalle der Probe E aus Abbildung 5.3.*

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die UV Vis Absorptionsspektren und die TEM-Aufnahmen auf eine erfolgreiche Synthese und Größenselektion der InAs Cluster und der Probenpräparation hinweisen. Diese Untersuchungen wurden von der Arbeitsgruppe *Weller* durchgeführt und sollen an dieser Stelle die Qualität der Proben belegen. Die im Abschnitt 5.4 durchgeführten Auswertungen der XPS-Messungen der InAs Nanokristalle wurden an den Proben A, B und D vorgenommen. Für die Probe D wurde kein TEM-Bild aufgenommen. Aus dem Absorptionsspektrum in Abbildung 5.3 erkennt man, dass die Größe dieser Probe zwischen jener von Probe B und E angenommen werden kann. Eine Abschätzung der Clustergröße der Probe D ist ebenfalls in Tabelle 5.1 angegeben.

5.3 XPS-Messungen an einem InAs(110)-Festkörper

In einem ersten Schritt wurden XPS-Spektren vom As3d- und In4d-Niveau einer InAs(110) Festkörperoberfläche aufgenommen. Der Vergleich der gemessenen Spektren mit verschiedenen Spektren aus der Literatur stellt einen wichtigen Test der neuen Apparatur (siehe Abschnitt 2.4) und des hemisphärischen Elektronen-

Energie-Analysators (siehe Abschnitt 2.4.4) dar. Des weiteren können aus dem Vergleich dieser Festkörperspektren mit den Spektren an den InAs-Nanokristallen wertvolle Informationen zur Interpretation der Clusterspektren gewonnen werden. Zusätzlich wurde an den Festkörperspektren die Methode der Anpassung (siehe Abschnitt 3.3) der gemessenen XPS-Spektren überprüft.

In Abschnitt 5.3.2 werden die verschiedenen XPS-Spektren an der InAs(110)-Oberfläche vorgestellt und des weiteren auf die Oxidation der Oberfläche und deren Auswirkungen auf die XPS-Spektren eingegangen. Zunächst sollen jedoch einige allgemeine Eigenschaften des InAs-Festkörpers und der InAs(110)-Oberfläche näher erläutert werden, sowie XPS-Spektren aus der Literatur vorgestellt und besprochen werden. Dies geschieht speziell im Hinblick auf die folgenden Interpretationen der gemessenen Festkörper- und vor allem der InAs-Nanokristall Spektren und stellt eine wichtige Voraussetzung zum Verständnis dar.

5.3.1 Spezielle Eigenschaften des InAs-Festkörpers und der InAs(110)-Oberfläche

Der III-V Verbindungshalbleiter InAs kristallisiert in der kubischen Zinkblende Struktur und kann einfach entlang von (110)-Ebenen gespalten werden. Die chemische Bindung des InAs-Halbleiters hat partiell einen ionischen Charakter, da die Metallatome eine geringere Elektronegativität besitzen als die Nicht-Metallatome. Die (110)-Oberflächen bestehen aus der selben Anzahl Kationen (In) und Anionen (As) pro Einheitsfläche. Im Gegensatz zum Volumen, wo die einzelnen Atome je vier nächste Nachbarn haben, besitzen die In- und As-Atome an der Oberfläche jeweils nur drei nächste Nachbarn und eine dangling bond[2]. Die InAs(110)-Oberfläche zeigt keine Rekonstruktion. Jedoch relaxieren die Atome in der Oberfläche bezüglich der Positionen, die sie im Volumen einnehmen würden. Dabei wird das Anion etwas aus der Oberfläche herausgehoben. In der Abbildung 5.7 ist die Zinkblende Struktur des InAs-Festkörpers und die Struktur der dazugehörigen (110)-Oberfläche gezeigt.

Der Untersuchung von Halbleiter Festkörperoberflächen ist in den vergangenen 10–20 Jahren viel Aufmerksamkeit gewidmet worden. Einen guten Überblick gibt die Arbeit von *Mönch* [112]. Ich werde mich hier auf die Untersuchung des SCS (Surface Core level Shift, siehe Abschnitt 3.3), d.h. der Verschiebung der Bindungsenergien an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen, speziell für den Fall

[2]Mit *dangling bond* werden die freien halbbesetzten Bindungsorbitale, die beim Aufbrechen chemischen Bindungen entstehen, wie in diesem Beispiel bei der Bildung von Oberflächen, bezeichnet.

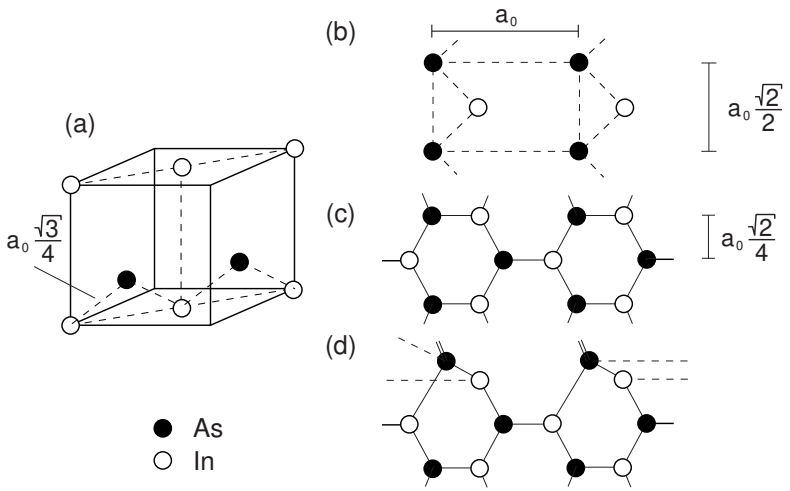


Abbildung 5.7: *Darstellung der atomaren Struktur des binären III-V Verbindungshalbleiters InAs mit der Gitterkonstante a_0 (Abbildung aus [112]).*
(a) Kubische Zinkblende Struktur des Festkörpers im Volumen.
(b) (110)-Oberfläche normal von oben gesehen.
(c) (110)-Oberfläche von der Seite gesehen (nicht relaxiert).
(d) (110)-Oberfläche von der Seite gesehen (relaxiert).

InAs(110) beschränken [113–116]. In Abbildung 5.8 sind die XPS-Spektren an den As3d- und In4d-Niveaus einer InAs(110)-Probe von *Andersen et al.* [114] gezeigt. Die gemessenen Spektren wurden mit Voigt-Funktionen angepasst, wie dies in Abschnitt 3.3 näher erläutert wurde. Daraus wurde der SCS für die Oberflächen- und Volumenkomponente bestimmt. Dabei zeigt sich, dass die Oberflächenkomponente des As3d-Niveaus eine geringere Bindungsenergie als die entsprechende Volumenkomponente besitzt. Für das In4d-Niveau ergibt sich umgekehrt eine Verschiebung der Oberflächenkomponente in Richtung höherer Bindungsenergie. Die von *Andersen et al.* erhaltenen Werte für den SCS stimmen gut mit anderen Literaturwerten überein [112, 117]. Neben den Werten für den SCS wurden auch die Werte für das *Spin Orbit Splitting* $\Delta E_{s.o.}$, das *branching ratio* und die Breite der Lorentz-Funktion Γ_L von Tabelle I aus [114] für diese Arbeit übernommen (siehe auch Abschnitt 3.3). Die Werte sind in der Tabelle 5.2 dieser Arbeit nochmals zusammengefasst. Die in dieser Arbeit durchgeführten Anpassungen wurden, sofern nicht ausdrücklich anders lautende Hinweise gegeben werden, mit diesen Werten durchgeführt.

Es gibt zwei mögliche Ursachen für den beobachteten SCS. Erstens eine Ver-

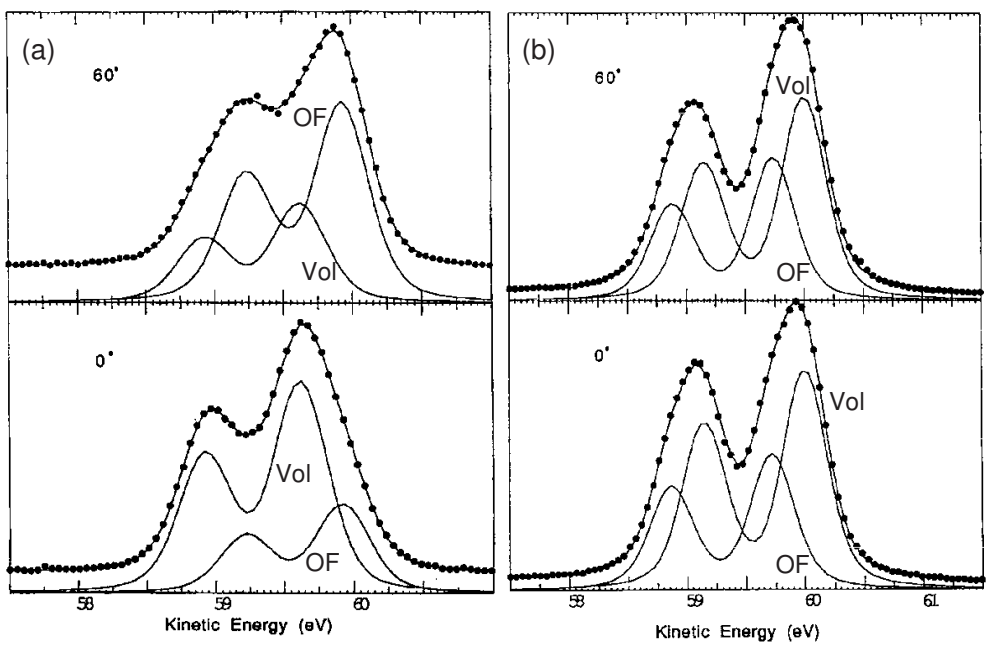


Abbildung 5.8: *XPS-Spektren der (a) As3d- und (b) In4d-Niveaus einer InAs(110)-Oberfläche gemessen bei normaler Emission (volumsempfindlich) und einem Emissionswinkel von 60° (oberflächenempfindlich) nach Andersen et al. [114]. Die gemessenen Spektren wurden mit einer Oberflächen (OF)- und einer Volumenkomponente (VOL) angepasst. Man erkennt den SCS (Surface Core level Shift), der für das As3d-Niveau zu kleineren Bindungsenergien und für das In4d-Niveau in Richtung größere Bindungsenergien stattfindet. Außerdem erkennt man gut die Veränderung des Intensitätsverhältnisses von Oberflächen- zu Volumenkomponente bei unterschiedlicher Tiefensensitivität.*

Tabelle 5.2: *Für die in dieser Arbeit durchgeführten Anpassungen wurden folgende Werte verwendet. Die Werte für den SCS (Surface Core level Shift), das Spin Orbit Splitting $\Delta E_{s.o.}$, das branching ratio und die Breite der Lorentz-Funktion Γ_L für das As3d- und das In4d-Niveau der InAs(110)-Oberfläche wurden aus der Arbeit von Andersen et al. [114] übernommen.*

Niveau	SCS / eV	$\Delta E_{s.o.}$ / eV	branching ratio	Γ_L / eV
In4d	0.27 ± 0.04	0.85	0.833 – 0.666	0.17
As3d	-0.30 ± 0.02	0.695	0.641	0.155

änderung des Ladungstransfers zwischen In- und As-Atomen an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen und zweitens die Veränderung des Madelungspotentials, d.h. auf Grund der Veränderung der Bindungslängen, -winkel und der Anzahl nächster Nachbarn an der Oberfläche. *Mönch* [112, 113] konnte mit einem einfachen elektrostatischen Modell zeigen, dass der Ladungstransfer im Volumen Δq_{bulk} und an der Oberfläche $\Delta q_{surface}$ für InAs und eine Reihe weiterer III-V Halbleiter annähernd gleich ist. Somit ist zum weitaus überwiegenden Teil die Veränderung des Madelungspotentials die Ursache des SCS.

III-V Halbleiter zeigen einen fast gleich großen SCS des Kations (Metal Atom) und des Anions (Nicht-Metal Atom), jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen. Das Modell von *Mönch* [113][3] beschreibt den SCS für Verbindungshalbleiter ausschließlich mit dem unterschiedlichen Madelungspotential an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen:

$$\text{SCS} \ = E_{bulk} - E_{surface} = \frac{\Delta q e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha_{bulk} - \alpha_{surface}}{d} \tag{5.2}$$

Dabei sind E_{bulk} und $E_{surface}$ die Bindungsenergien im Volumen bzw. an der Oberfläche des Innerschalenniveaus. Δq ist der Ladungstransfer zwischen Metal und Nicht-Metal Atom. Für InAs(110) ergibt sich ein Ladungstransfer von $\Delta q = 0.204$ ($= \Delta q_{bulk} = \Delta q_{surface}$) [112]. Dabei erfolgt der Ladungstransfer vom Metal zum elektronegativeren Nicht-Metal Atom. Das unterschiedliche Vorzeichen des Ladungstransfers für das Metal bzw. das Nicht-Metal Atom führt zu einer Verschiebung (SCS) des Innerschalenniveaus von Oberflächenatomen im Vergleich zu Volumsatomen zu höheren bzw. kleineren Bindungsenergien für das Gruppe III- bzw. das Gruppe V-Element (siehe Gleichung 5.2). α_{bulk} und $\alpha_{surface}$ sind die unterschiedlichen Madelung-Zahlen im Volumen und an der Oberfläche aufgrund der verschiedenen Geometrie. Dabei gilt für eine (110)-Oberfläche von Verbindungen in der kubischen Zinkblende Struktur $\alpha_{surface} = 0.85 \cdot \alpha_{bulk}$ [119][4]. d gibt den Abstand nächster Nachbarn an [112][5]. Mit dieser Formel konnte *Mönch et al.* die beobachteten SCS in III-V Verbindungshalbleitern recht gut beschreiben [112].

Hinkel et al. [120] hat explizit den Beitrag des Madelungspotentials auf den SCS für InSb(110) berechnet und kommt zu einem ähnlichem Ergebnis (Aufgrund

[3] Siehe dazu auch die Arbeit von *Wiklund et al.* [118].

[4] Die Madelung-Zahl der kubischen Zinkblendestruktur (Volumen) ist gegeben durch: $\alpha_{bulk} = 1.6381$ [94].

[5] Die Gitterkonstante a_0 des Verbindungshalbleiters InAs ist: $a_0 = 6.048$ Å. Der Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und dem Abstand nächster Nachbarn d der kubischen Zinkblendestruktur ist gegeben durch $d = a_0 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}$. Damit ergibt sich für den Abstand nächster Nachbarn des Verbindungshalbleiters InAs: $d_{InAs} = 2.61$ Å [94].

unterschiedlicher Werte für die Elektronegativität in verschiedenen Tabellen sind seine Berechnungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet). Des weiteren zeigte er aus dem Vergleich des Madelungspotentials für eine unrelaxierte und eine relaxierte Oberfläche, dass die Relaxation der Oberfläche einen kleinen asymmetrischen Beitrag des Madelungspotentials für den SCS liefert, d.h. der Betrag des SCS ist für das Gruppe III- und das Gruppe V-Element nicht genau gleich groß [120,121].

5.3.2 XPS-Spektren der As3d- und In4d-Niveaus einer InAs(110)-Oberfläche

Die InAs-Festkörperprobe (n-Typ, $n = 2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}) wurde in situ mit einer Spaltzange gespalten um eine reine (110)-Oberfläche zu erhalten. Der Basisdruck in der Vakuumkammer betrug während den XPS-Messungen $p = 8 \times 10^{-9}$ mbar. In Abbildung 5.9 ist ein Übersichtsspektrum der InAs(110)-Probe dargestellt, dass mit einer Anregungsenergie von $h\nu = 596$ eV aufgenommen wurde. Es sind die verschieden Peaks der In- und As-Niveaus zu sehen. Der C1s-Peak ist sehr schwach und andere Verunreinigungen sind nicht zu sehen.

Im Folgenden werden die As3d- und In4d-Niveaus genauer untersucht. Dazu wurde eine Serie dieser Niveaus mit verschiedenen Anregungsenergien im Bereich von $h\nu = 70$–500 eV aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden mit Voigt-Funktionen, wie dies in Abschnitt 3.3 (siehe Abbildung 3.8) beschrieben ist, angepasst. Die Spektren und Anpassungen sind in den beiden Abbildungen 5.10 und 5.11 dargestellt. Die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 5.3 und 5.4 zusammengefasst. Die Einstellungen des Elektronen-Energie-Analysators und des Monochromators, die zur Aufnahme der Spektren verwendet wurden, sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Ebenso ist dort die aus der Gleichung 3.7 bestimmte experimentelle Auflösung für das jeweilige Experiment dargestellt.

Bei der Anpassung der Spektren stellte sich heraus, dass es nicht möglich ist, alle Spektren mit nur zwei Voigt-Dublett-Komponenten (Volumen und Oberfläche) anzupassen. Erst mit Hilfe einer dritten Voigt-Dublett-Funktion konnte eine gute Anpassung an alle Spektren gefunden werden.

Die Anpassung wurde wie in Abschnitt 3.3 beschrieben durchgeführt. D.h. die Werte für den SCS, das *Spin Orbit Splitting* $\Delta E_{s.o.}$ und die Breite der Lorentz-Funktion Γ_L wurden aus Tabelle 5.2 übernommen und festgehalten. Die Verschiebung der dritten Voigt-Dublett-Komponente war variabel. Jedoch mit der Einschränkung, dass sie in allen Spektren einer Serie gleich groß sein musste. Somit waren neben dem Untergrund die entscheidenden variablen Parameter die Intensität und die Gauss'sche Breite Γ_G der einzelnen Komponenten sowie das branching

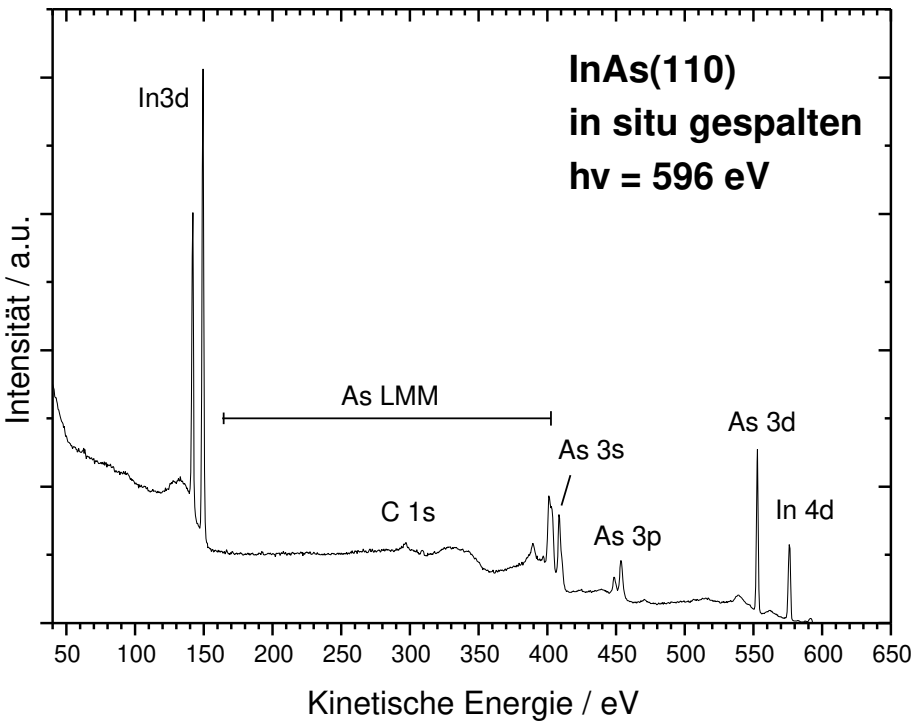


Abbildung 5.9: *Übersichtsspektrum der in situ gespaltenen InAs-Festkörperprobe an der (110)-Oberfläche. Die Anregungsenergie beträgt* $h\nu = 596$ *eV.*

ratio. Für das branching ratio bestand aber wieder die Einschränkung, dass es für alle Komponenten einer Serie gleich groß ist. Durch eine Verwendung von verschiedenen Startparametern und indem gewisse Parameter abwechselnd fest und variabel gehalten wurden, konnten die Fehler dieser Werte grob abgeschätzt werden. So sind die Positionen und Gauss'schen Breiten der Volums- und der Oberflächenkomponente beim Anpassungsprozess sehr stabil. Der Fehler kann mit $\Delta E_{v,o} < \pm$ 0.05 eV bzw. $\Delta\Gamma_{v,o} < \pm$ 0.05 eV abgeschätzt werden. Die dritte Komponente ist deutlich instabiler während des Anpassungsprozesses, so dass der Fehler mit $\Delta E_r = \pm$ 0.1 eV bzw. $\Delta\Gamma_r = \pm$ 0.1 eV angenommen wird. Der Fehler des branching ratios ist $\Delta br = \pm$ 0.05.

Auf den ersten Blick ist es vielleicht nicht erkennbar, warum sich das branching ratio mit der Anregungsenergie ändern sollte. Jedoch bereits aus Tabelle 5.2 kann man erkennen, dass auch *Andersen et al.* [114] mit einem variablen branching ratio gearbeitet haben. Für die Variation des branching ratios mit der Anre-

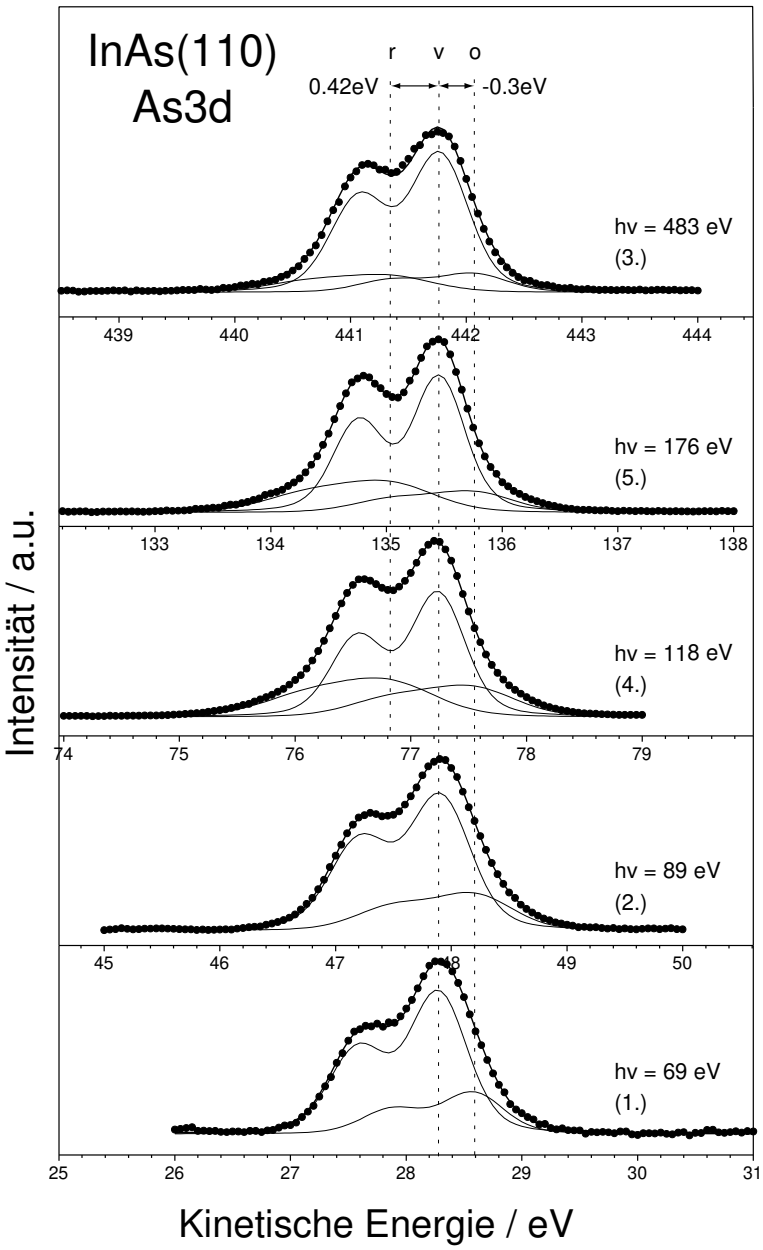


Abbildung 5.10: *Serie von XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs(110)-Probe mit verschiedenen Anregungsenergien hν. Dargestellt sind die Messpunkte und die angepassten Voigt-Dublett-Funktionen. Die Summe der einzelnen Voigt-Komponenten stimmt gut mit den Messpunkten überein. Die einzelnen Komponenten stellen die Volums (v)-, Oberflächen (o)- und eine Relaxationskomponente (r) des As3d-Niveaus dar (siehe Text). Die Nummerierung der Spektren entspricht der zeitlichen Reihenfolge der Aufnahmen.*

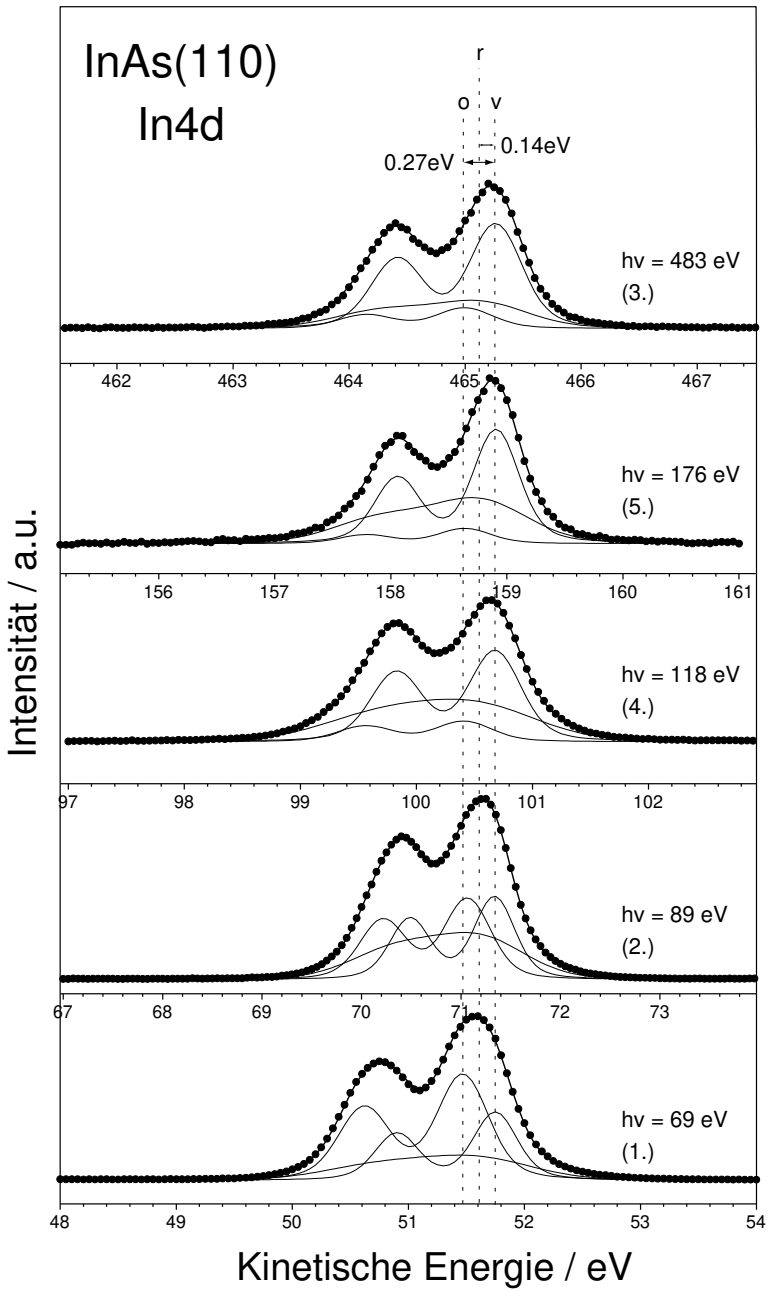


Abbildung 5.11: *Serie von XPS-Spektren des In4d-Niveaus der InAs(110)-Probe mit verschiedenen Anregungsenergien hν. Dargestellt sind die Messpunkte und die angepassten Voigt-Dublett-Funktionen. Die Summe der einzelnen Voigt-Komponenten stimmt gut mit den Messpunkten überein. Die einzelnen Komponenten stellen die Volums (v)-, Oberflächen (o)- und eine Relaxationskomponente (r) des In4d-Niveaus dar (siehe Text). Die Nummerierung der Spektren entspricht der zeitlichen Reihenfolge der Aufnahmen.*

Tabelle 5.3: *Aus den Anpassungen der XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs(110)-Probe erhaltene Parameter bei verschiedenen Anregungsenergien $h\nu$. Für die Abschätzung der Fehler der Parameter siehe Text. Nr.: Zeitliche Reihenfolge der Aufnahme der Spektren. $E_{v,o,r}$: Kinetische Energie der Volums(v)-, Oberflächen(o)- und Relaxationskomponente(r). $\Gamma_{v,o,r}$: Breite (FWHM) der Gauss-Funktion für die entsprechende Komponente. $F_{v,o,r}$: Flächenanteil der entsprechenden Komponente an der gesamten Fläche. br: branching ratio*

$h\nu$ eV	Nr.	E_v eV	E_o eV	E_r eV	Γ_v eV	Γ_o eV	Γ_r eV	F_v %	F_o %	F_r %	br [1]
69	1	28.28	28.57	-	0.50	0.54	-	75.6	24.4	-	0.593
89	2	47.90	48.20	-	0.53	0.69	-	75.6	24.4	-	0.665
118	4	77.23	77.53	76.81	0.46	0.78	0.87	56.0	19.2	24.8	0.639
176	5	135.45	135.75	135.03	0.43	0.71	0.84	64.4	13.7	21.8	0.665
483	3	441.77	442.06	441.34	0.50	0.60	0.80	75.9	11.7	12.5	0.681

Tabelle 5.4: *Aus den Anpassungen der XPS-Spektren des In4d-Niveaus der InAs(110)-Probe erhaltene Parameter bei verschiedenen Anregungsenergien $h\nu$. Für die Abschätzung der Fehler der Parameter siehe Text. Nr.: Zeitliche Reihenfolge der Aufnahme der Spektren. $E_{v,o,r}$: Kinetische Energie der Volums(v)-, Oberflächen(o)- und Relaxationskomponente (r). $\Gamma_{v,o,r}$: Breite (FWHM) der Gauss-Funktion für die entsprechende Komponente. $F_{v,o,r}$: Flächenanteil der entsprechenden Komponente an der gesamten Fläche. br: branching ratio*

$h\nu$ eV	Nr.	E_v eV	E_o eV	E_r eV	Γ_v eV	Γ_o eV	Γ_r eV	F_v %	F_o %	F_r %	br [1]
69	1	51.75	51.47	51.60	0.35	0.43	1.03	28.5	50.8	20.6	0.686
89	2	71.34	71.06	71.19	0.38	0.46	0.98	32.1	35.5	32.4	0.736
118	4	100.68	100.41	100.54	0.42	0.47	1.11	49.1	12.0	38.9	0.764
176	5	158.91	158.63	158.76	0.37	0.44	0.88	53.6	8.0	38.4	0.572
483	3	465.26	464.99	465.12	0.43	0.48	0.87	61.3	12.9	25.7	0.662

gungsenergie gibt es im wesentlichen zwei Gründe. Die erste Ursache, welche auch den größeren Einfluss hat, ist aufgrund der Energieabhängigkeit des Absorptionswirkungsquerschnittes $\sigma(E)$ gegeben. Da die beiden Komponenten $d_{3/2}$ und $d_{5/2}$ leicht unterschiedliche Bindungsenergien haben, zeigen sie einen etwas gegeneinander verschobenen Absorptionsverlauf in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Je nach Steigung des Verlaufs des Absorptionsquerschnittes kommt es zu einer

Tabelle 5.5: *Bestimmung der experimentellen Auflösung ΔE_{Instr} für die gemessenen XPS-Spektren an der InAs(110)-Probe. Die Auflösung wurde nach der Gleichung 3.7 bestimmt. $h\nu$: Anregungsenergie, d_{slit}: Austrittspalt des Monochromators, E_{pass}: Passenergie der Elektronen im Analysator, $d_{entr,exit}$: Ein- und Austrittsspalt des Analysators.*

$h\nu$ eV	d_{slit} μm	E_{pass} eV	d_{entr} mm	d_{exit} mm	ΔE_{Instr} meV
69	300	8	6	1	139
89	300	8	6	1	144
118	300	8	6	1	156
176	200	8	6	1	165
483	100	20	6	1	400

unterschiedlichen Absorption des $d_{3/2}$– und des $d_{5/2}$–Niveaus und somit auch zu einer Variation des theoretischen branching ratios von $d_{3/2}/d_{5/2} = 2/3$. Die zweite Ursache führt zu einer zusätzlichen Feinstruktur in der Variation des branching ratios. Sie entsteht durch die leicht unterschiedliche Streuung ("Elektronenbeugung") der auslaufenden Elektronen an der obersten Atomlage des Kristalls wiederum aufgrund der etwas unterschiedlichen kinetischen Energien der Elektronen aus dem $d_{3/2}$– bzw. $d_{5/2}$–Niveau. Dadurch kommt es bei unterschiedlichen Anregungsenergien zu konstruktiven und destruktiven Interferenzen, die wiederum das branching ratio beeinflussen [122].

Mit der oben beschriebenen Vorgehensweise konnten alle XPS-Spektren auf die gleiche Weise und für jede Serie in sich konsistent angepasst werden. Auch der aus der Literatur bereits bekannte SCS von -0.3 eV(+0.27 eV) für das As3d(In4d)-Niveau konnte bestätigt werden. Gut ist auch zu erkennen, wie sich das relative Verhältnis der Intensität der Volums- und der Oberflächenkomponente mit der Tiefensensitivität der jeweiligen Anregungsenergie verändert. Es bleibt die Frage nach dem Ursprung der dritten Komponente.

Eine erste Beobachtung ist, dass die Intensität dieser Komponente mit der zeitlichen Reihenfolge der Messungen zunimmt. Dazu ist zu sagen, dass die Spektren in einem Zeitraum von vier Stunden aufgenommen wurden. Außerdem sieht man, dass die Gauss'sche Breite der dritten Komponente deutlich größer ist als die der Oberflächen- bzw. Volumenkomponente. Das deutet darauf hin, dass es sich um eine Veränderung der Oberfläche mit der Zeit handelt. Aufgrund des relativ hohen Drucks von $p = 8 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Vakuumkammer, ist es durchaus vorstellbar,

dass eine Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche die Ursache für die zeitliche Veränderung der Spektren ist.

Die Oxidation von III-V-Halbleiter Oberflächen ist in der Literatur hauptsächlich an GaAs- und InP-Proben untersucht [123–126]. Zu InAs(110)-Oberflächen gibt es nur wenige Messungen [115,117]. Betrachtet man vor allem die Ergebnisse von *Bertness et al.* [125], *Miller et al.* [123] und *Hollinger et al.* [124] an GaAs(110) und InP(110), die entsprechende XPS-Spektren an reinen und oxidierten Oberflächen aufgenommen haben, so kann man folgende Entwicklungen der Spektren mit der Oxidation feststellen. Die As(P)- und Ga(In)-Atome beteiligen sich in gleicher Weise an der Oxidation. Die XPS-Spektren zeigen nach erfolgter Oxidation im Wesentlichen zwei neue Komponenten. Dabei zeigt eine Komponente eine relativ große Verschiebung der Bindungsenergie von ca. $\Delta E_{Bind} \approx +3$ eV zur Volumenkomponente. Diese Komponente tritt erst bei relativ starker Oxidation ($>10^6$ L Sauerstoff, 1L = 10^{-6} Torr s) auf und zeigt eine gute Korrelation mit dem O1s-Peak, der ein Mass für die Sauerstoffaufnahme an der Oberfläche ist. Daher wird dieser Peak einer direkten Oxidation zugeordnet, d.h. das As– bzw. Ga–Atom an der Oberfläche ist direkt an ein Sauerstoffatom gebunden.

Die zweite neue Komponente an oxidierten III-V-Halbleiter Oberflächen zeigt eine deutlich kleinere Verschiebung bzgl. der Bindungsenergie ($<$0.5 eV für Ga3d bzw. $<$0.7 eV für As3d [125]). Diese Komponente wird einer strukturellen Relaxation bzw. einem Ladungstransfer zweiter Ordnung zugeordnet. D.h. nicht das Oberflächenatom selbst ist an ein Sauerstoffatom gebunden, sondern eines seiner Nachbaratome. Zum Beispiel ein As-Atom, dass an ein oxidiertes Ga-Atom gebunden ist und umgekehrt. Dadurch kommt es zu Veränderungen der geometrischen und elektronischen Struktur, die wiederum die Bindungsenergien der betrachteten Niveaus leicht verändert. Die Intensität dieser Komponente zeigt bei geringen Oxidationsgraden einen stärkeren Anstieg als die Komponente der direkten Oxidation, erreicht ein Maximum und fällt bei stärkerer Oxidation wieder leicht ab. Auch dieses nicht monotone Verhalten der Komponente deutet auf einen nächsten Nachbar Effekt hin.

Wir interpretieren nun die dritte Komponente in den XPS-Spektren der InAs(110)-Probe in Anlehnung an die oben zitierten Untersuchungen als eine solche Relaxationskomponente. Auf Grund des relativ hohen Drucks in unserer Vakuumapparatur kommt es innerhalb der vier Stunden Messzeit zu einer leichten Oxidation der InAs(110)-Oberfläche und somit zur Ausbildung dieser dritten Komponente, deren Intensität mit der Zeit zunimmt. Zusätzlich zeigt sie eine relativ kleine Verschiebung der Bindungsenergie von $\Delta E_{v,r} = 0.42$ eV(0.14 eV) für das

As3d(In4d)-Niveau, was in guter Übereinstimmung zu den oben erwähnten Untersuchungen an GaAs ist. Eine zweite Komponente bei Verschiebungen im Bereich von +3 eV konnten wir nicht sehen. D.h. die Oxidation ist noch nicht so weit fortgeschritten, dass es zur Ausbildung der Komponente, die eine direkte Oxidation anzeigt, kommt (Im Abschnitt 5.4.3 wird gezeigt, dass bei besonders stark oxidierten InAs-Nanokristallen diese Komponente ebenfalls zu sehen ist).

In einem weiteren Schritt soll das Verhalten der einzelnen Komponenten bei verschiedenen Anregungsenergien genauer untersucht werden. In den Abbildungen 5.12 und 5.13 sind die Flächenanteile der einzelnen Komponenten für das As3d- und das In4d-Niveau in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen dargestellt. Die entsprechenden Werte sind aus den Tabellen 5.3 und

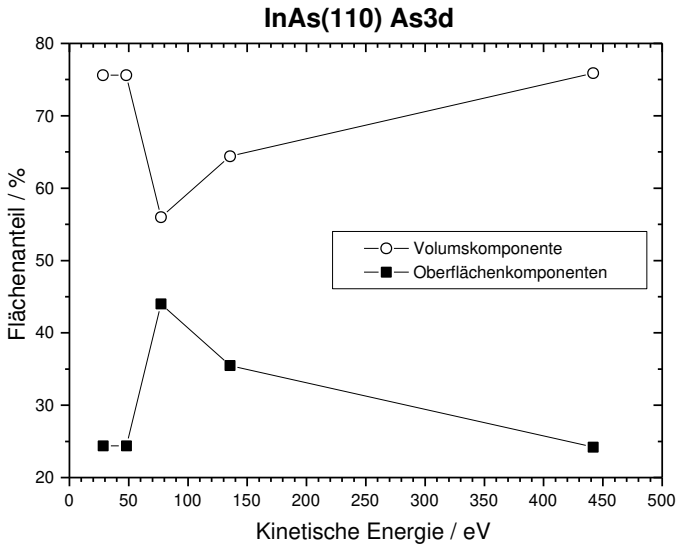


Abbildung 5.12: *Verhalten der Komponenten des As3d-Niveaus der InAs(110)-Probe mit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Dargestellt ist der Flächenanteil der Volums- und der Oberflächenkomponenten (Summe aus reiner und relaxierter Komponente) am gesamten As3d-Peak. Die Werte wurden aus der Tabelle 5.3 übernommen. Zur besseren Übersicht wurden die Messpunkte mit Linien verbunden.*

5.4 übernommen. Der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie und der freien Weglänge der Elektronen wurde bereits in Abbildung 3.7 dargestellt. Mit zunehmender kinetischer Energie der Elektronen, d.h. zunehmender Volumssensitivität, nimmt der Anteil der jeweiligen Volumenkomponente zu und der Anteil der Oberflächenkomponenten (Summe aus reiner und relaxierter Oberflächenkom-

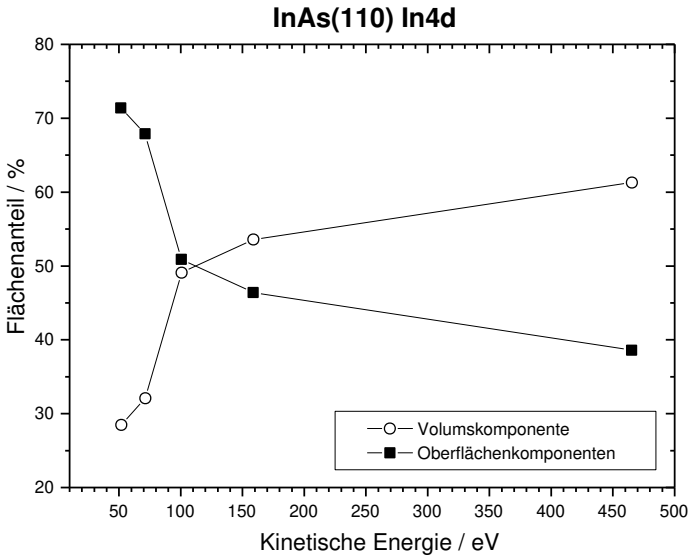


Abbildung 5.13: *Verhalten der Komponenten des In4d-Niveaus der InAs(110)-Probe mit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Dargestellt ist der Flächenanteil der Volums- und der Oberflächenkomponenten (Summe aus reiner und relaxierter Komponente) am gesamten In4d-Peak. Die Werte wurden aus der Tabelle 5.4 übernommen. Zur besseren Übersicht wurden die Messpunkte mit Linien verbunden.*

ponente) ab. Für das As3d-Niveau zeigt der Verlauf der Volumenkomponente bei kleinen kinetischen Energien wieder einen Anstieg. Betrachtet man die universelle Kurve in Abbildung 3.7 sieht man, dass die freie Weglänge bei ca. $E_{kin} = 50$ eV ein Minimum hat und für kleinere Energien wieder stark ansteigt. D.h. dass die Intensität der Volumenkomponente für kinetischen Energien der Photoelektronen $E_{kin} < 50$ eV wieder zunehmen und die der Oberflächenkomponente abnehmen sollte. Auf Grund der größeren Bindungsenergie des As3d-Niveaus ($E_{Bind} = 41.7$, 41.005 eV) im Vergleich zum In4d-Niveau ($E_{Bind} = 17.7$, 16.85 eV) erhält man bei der niedrigsten Anregungsenergien von $h\nu = 69$ eV für das As3d-Niveau kinetische Energien von <50 eV. Während man für das In4d-Niveau sich noch im Bereich von $E_{kin} \geq 50$ eV befindet. Dementsprechend sieht man für das As3d-Niveau den Anstieg (Abfall) der Volumenkomponente (Oberflächenkomponente) auf der niederenergetischen Seite in Abbildung 5.12. Die beiden Messpunkte um $E_{kin} = 50$ eV für das As3d- und das In4d-Niveau zeigen jedoch kein einheitliches Verhalten (vergleiche Abbildungen 5.12 und 5.13). Um diesen Punkt eindeutig bewerten zu können, müsste man um dieses Minimum der freien Weglänge der Photoelektronen

noch mehrere Messpunkte aufnehmen.

Als letzten Test der Festkörperspektren habe ich noch den Verlauf der Oxidation genauer betrachtet. Dazu wird ein Oxidationsgrad definiert:

$$\text{Oxidationsgrad } = \frac{F_r}{F_o + F_r} \tag{5.3}$$

Dies ist einfach das Verhältnis der Fläche des Relaxationspeaks F_r zur gesamten Oberflächenkomponente $(F_o + F_r)$. Die Werte werden wieder aus den Tabellen 5.3 und 5.4 übernommen und jetzt in Abhängigkeit von der zeitlichen Reihenfolge der Aufnahmen in Abbildung 5.14 dargestellt. Beide Niveaus zeigen im wesentlichen

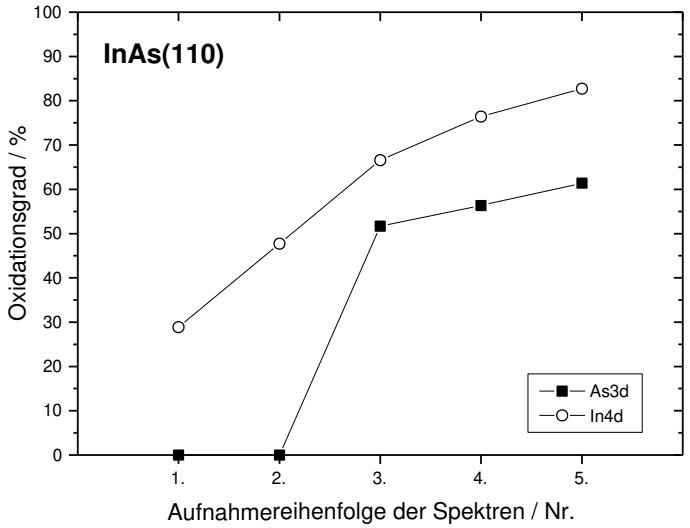


Abbildung 5.14: *Verlauf des Oxidationsgrads des As3d- und des In4d-Niveaus der InAs(110)-Oberfläche mit der Zeit. Der Oxidationsgrad wird aus den entsprechenden Flächenanteilen der reinen und der relaxierten Oberflächenkomponenten aus den Anpassungen der As3d- und In4d-Niveaus bestimmt (siehe Glg. 5.3). Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Punkte durch Linien verbunden.*

einen Anstieg des Oxidationsgrades mit der Zeit. Dabei ist zu erwähnen, dass die ersten beiden Punkte (Nr. 1 und 2) ca. eine halbe Stunde nach dem Spalten der Probe relativ kurz hintereinander (innerhalb einer halben Stunde) aufgenommen wurden. Die letzten Punkte (Nr. 3, 4 und 5) wurden ca. 2 Stunden später innerhalb einer Stunde aufgenommen. Das bedeutet, dass der Sprung im Verlauf der Oxidation für das As3d-Niveau erklärbar ist und im Gegenteil der schöne monotone Verlauf für das In4d-Niveau nicht ganz klar ist. Ebenfalls ist es fraglich warum das In4d-Niveau bereits für die Spektren Nr. 1 und 2. eine relativ hohe Oxidation zeigt. Während des Anpassens der Spektren zeigte sich auch, dass die As3d-Niveaus

leichter anzupassen sind als die In4d-Niveaus. Dies gilt auch für die folgende Auswertung der Nanokristalle. D.h. dass die Anpassungen der As3d-Spektren im Ganzen konsistenter erscheinen als die Anpassungen der In4d-Spektren. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass im Untergrund des In4d-Niveaus noch Strukturen sind, die nicht ermittelt und somit berücksichtigt werden konnten.

Sowohl das Verhalten der Komponenten bzgl. der Tiefensensitivität als auch der Verlauf des Oxidationsgrads unterstützen die Interpretation der dritten Komponente als eine Relaxationskomponente aufgrund einer leichten Oxidation der InAs(110)-Oberfläche. Abschließend kann man feststellen, dass die Anpassung der Festkörperspektren eine gute Grundlage bietet für die weiter Auswertung der XPS-Spektren an den InAs-Nanokristallen. Vor allem die Interpretation des dritten Voigt-Dubletts als eine Relaxationskomponente wird sich im folgenden als sehr hilfreich erweisen.

5.4 XPS-Messungen an den InAs-Nanokristallen

Die Synthese und die Präparation der InAs-Nanokristallproben wurde bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben. In diesem Abschnitt sollen die XPS-Messungen an den InAs-Nanokristallproben A, B und D (vergleiche Abbildungen 5.3, 5.4, 5.5 und Tabelle 5.1) und deren Interpretation vorgestellt werden. Es sollen zuerst die XPS-Spektren des As3d- und des In4d-Niveaus der Probe B (mittlere Clustergröße) gezeigt werden. Anhand dieser Spektren wird auch die Methode der Anpassung mit Voigt-Funktionen, ähnlich zu der für den InAs(110)-Festkörper, beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse dieser Probe mit den XPS-Spektren der Proben A und D verglichen und gemeinsam ausgewertet.

Des weiteren wird die Untersuchung einer stark oxidierten InAs-Probe gezeigt, die zuvor 18 Stunden an Atmosphäre war. Abschließend werden die Ergebnisse für die Festkörper-, Cluster- und die stark oxidierte Cluster-Probe gegenübergestellt und zusammengefasst.

5.4.1 XPS-Spektren des As3d- und In4d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe B (d = 43 ± 3 Å)

In Abbildung 5.15 ist ein XPS-Spektrum der InAs-Cluster Probe B über einen weiten Energiebereich zur Übersicht gezeigt. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum des InAs(110)-Festkörpers (siehe Abbildung 5.9) zeigt verständlicher Weise deutliche Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Komponenten. So sind die Intensitäten der relevanten Peaks der verschiedenen As- und In-Niveaus

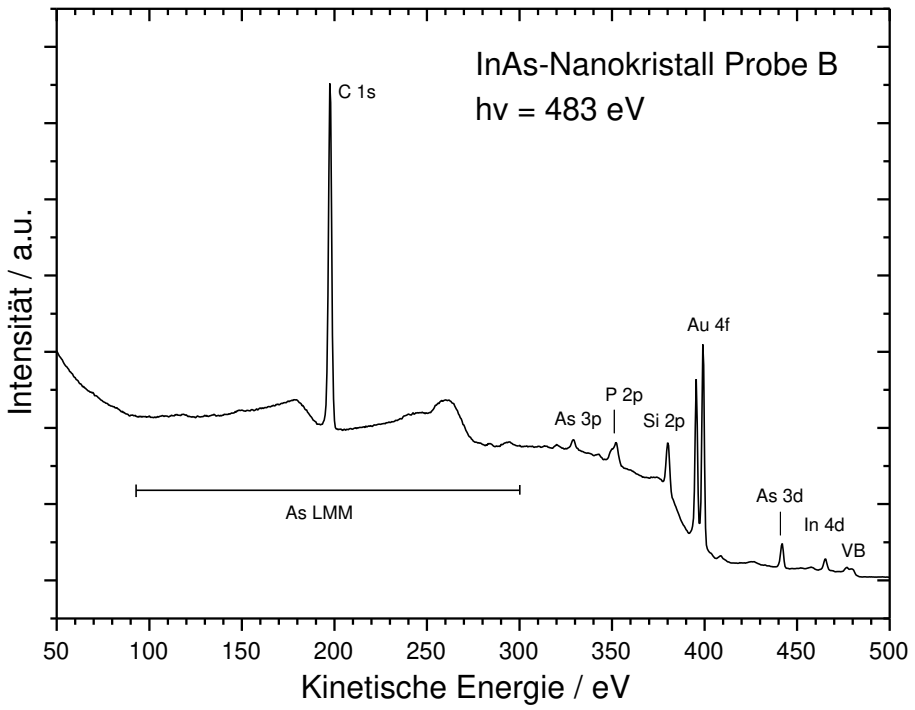


Abbildung 5.15: *XPS-Übersichtsspektrum der InAs-Nanokristallprobe B (mittlere Clustergröße, $d = 43 \pm 3$ Å). Die Anregungsenergie beträgt $h\nu = 483$ eV. Neben den verschiedenen As- und In-Niveaus sind auch das Au4f-Niveau des Au-Substrats und das C1s-Niveau der TOP-Liganden an der Oberfläche der InAs-Nanokristalle zu sehen. Des weiteren zeigt das Spektrum einen gewissen Anteil von Si (Si2p-Niveau) in den Clusterproben (siehe Text).*

deutlich geringer. Die dominierenden Peaks stammen einerseits vom Au-Substrat (Au4f) und von den TOP-Liganden (C1s) an der Oberfläche der Nanokristalle. Zusätzlich ist ein P2p-Peak zu sehen, der ebenfalls von den TOP-Liganden stammt. Der Peak des Si2p-Niveaus zeigt, dass in den Clusterproben noch Verunreinigungen von Si vorhanden sind. Diese stammen von Si haltigen Ausgangsstoffen, die zur Synthese der InAs-Nanokristalle verwendet werden (siehe Abschnitt 5.2).

Im folgenden werden die As3d- und In4d-Niveaus genauer betrachtet. Dazu wurde eine Serie dieser Niveaus mit verschiedenen Anregungsenergien im Bereich von $h\nu = 90$–600 eV aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden mit Voigt-Dublett Funktionen angepasst. Die Spektren und die entsprechenden Anpassungen sind in den Abbildungen 5.16 und 5.17 für das As3d- bzw. In4d-Niveau dargestellt. Die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 5.6 und

5.7 zusammengefasst. Die Einstellungen des Elektronen-Energie-Analysators und des Monochromators, die zur Aufnahme der Spektren verwendet wurden, sind in der Tabelle 5.8 angegeben. Ebenso ist dort die aus der Gleichung 3.7 bestimmte experimentelle Auflösung angegeben.

Tabelle 5.6: *Aus den Anpassungen der XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe B (d = 43 ± 3 Å) erhaltene Parameter bei verschiedenen Anregungsenergien hν. Für die Abschätzung der Fehler der Parameter siehe Text.* E_{v,s_1,s_2}*: Kinetische Energie der Komponenten v,* s_1 *und* s_2*.* Γ_{v,s_1,s_2}*: Breite (FWHM) der Gauss-Funktion für die entsprechende Komponente.* F_{v,s_1,s_2}*: Flächenanteil der entsprechenden Komponente an der gesamten Fläche.*

$h\nu$ eV	E_v eV	E_{s_1} eV	E_{s_2} eV	Γ_v eV	Γ_{s_1} eV	Γ_{s_2} eV	F_v %	F_{s_1} %	F_{s_2} %
89	47.91	47.69	46.32	0.57	1.26	1.11	27.5	48.0	24.5
118	77.22	77.00	75.84	0.57	1.24	1.30	35.7	44.1	20.2
176	135.48	135.26	133.80	0.54	1.17	0.98	37.8	44.7	17.5
483	442.20	441.98	440.80	0.56	1.11	1.43	49.5	41.0	9.5
577	536.86	536.64	535.80	0.61	1.15	1.56	53.1	33.5	13.4

Tabelle 5.7: *Aus den Anpassungen der XPS-Spektren des In4d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe B (d = 43 ± 3 Å) erhaltene Parameter bei verschiedenen Anregungsenergien hν. Für die Abschätzung der Fehler der Parameter siehe Text.* E_{v,s_1,s_2}*: Kinetische Energie der Komponenten v,* s_1 *und* s_2*.* Γ_{v,s_1,s_2}*: Breite (FWHM) der Gauss-Funktion für die entsprechende Komponente.* F_{v,s_1,s_2}*: Flächenanteil der entsprechenden Komponente an der gesamten Fläche.*

$h\nu$ eV	E_v eV	E_{s_1} eV	E_{s_2} eV	Γ_v eV	Γ_{s_1} eV	Γ_{s_2} eV	F_v %	F_{s_1} %	F_{s_2} %
89	71.28	70.84	68.85	0.62	2.04	1.68	20.0	52.0	28.0
118	100.61	100.17	98.26	0.66	1.81	1.60	37.9	51.1	10.9
483	465.58	465.14	463.05	0.65	1.90	1.24	56.6	37.6	5.7
577	560.26	559.82	-	0.69	1.62	-	70.6	29.4	-

Die Anpassung erfolgte im wesentlichen wie dies in Abschnitt 3.3 beschrieben ist. Dabei wurden die Werte für das *Spin Orbit Splitting* $\Delta E_{s.o.}$ und die Breite der Lorentz-Funktion Γ_L aus der Tabelle 5.2 übernommen und festgehalten. Ebenso wurde das branching ratio der beiden d-Niveaus mit dem theoretischen Wert von $d_{3/2}/d_{5/2} = 0.666$ festgesetzt. Zur Anpassung der Spektren sind drei Dublett-Voigt

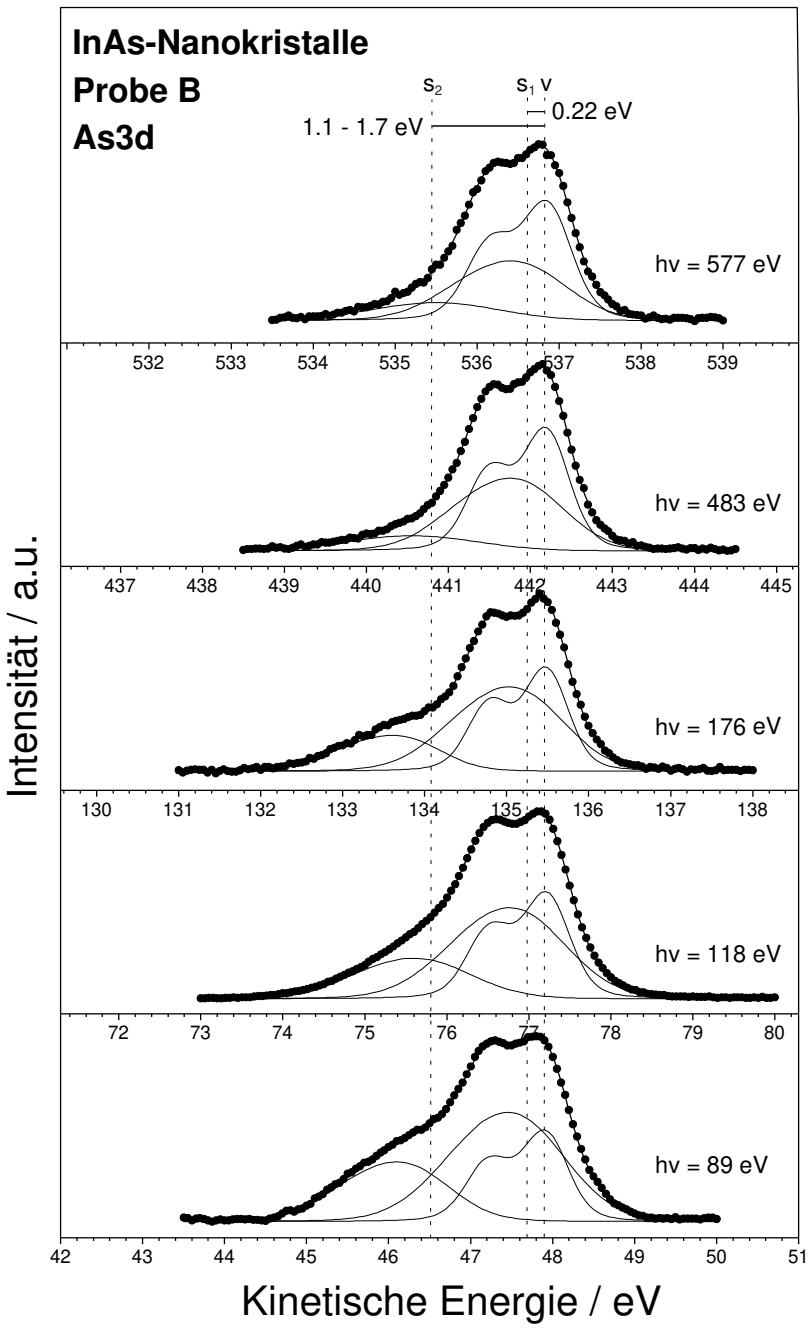


Abbildung 5.16: *Serie von XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å) mit verschiedenen Anregungsenergien $h\nu$. Dargestellt sind die Messpunkte und die angepassten Voigt-Dublett-Funktionen. Die Summe der einzelnen Voigt-Komponenten stimmt gut mit den Messpunkten überein. Die einzelnen Komponenten v, s_1 und s_2 des As3d-Niveaus werden im Text interpretiert.*

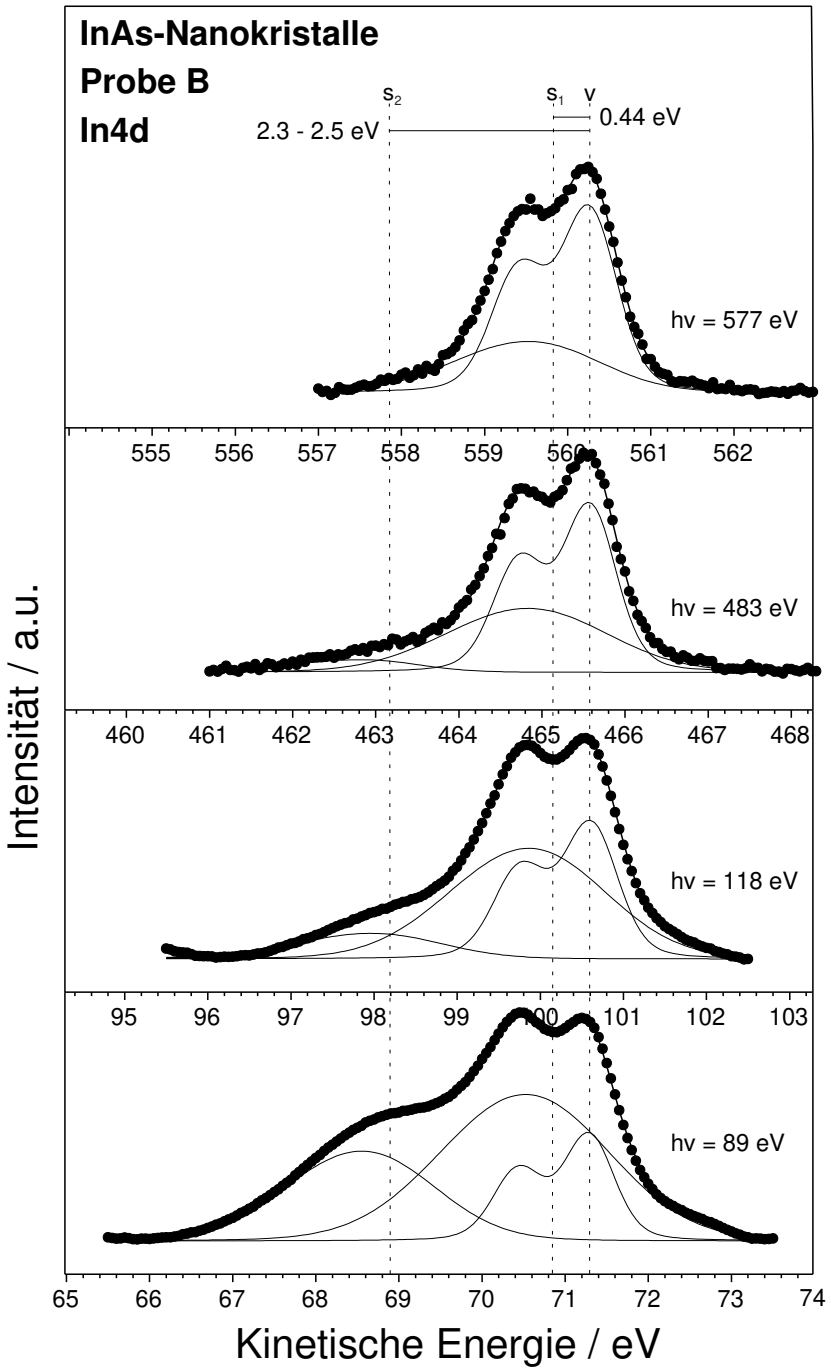


Abbildung 5.17: *Serie von XPS-Spektren des In4d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å) mit verschiedenen Anregungsenergien $h\nu$. Dargestellt sind die Messpunkte und die angepassten Voigt-Dublett-Funktionen. Die Summe der einzelnen Voigt-Komponenten stimmt gut mit den Messpunkten überein. Die einzelnen Komponenten v, s_1 und s_2 des In4d-Niveaus werden im Text interpretiert.*

Tabelle 5.8: *Bestimmung der experimentellen Auflösung ΔE_{Instr} für die gemessenen XPS-Spektren an der InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å). Die Auflösung wurde nach der Gleichung 3.7 bestimmt. $h\nu$: Anregungsenergie, d_{slit}: Austrittsspalt des Monochromators, E_{pass}: Passenergie der Elektronen im Analysator, $d_{entr,exit}$: Ein- und Austrittsspalt des Analysators.*

$h\nu$ eV	d_{slit} μm	E_{pass} eV	d_{entr} mm	d_{exit} mm	ΔE_{Instr} meV
89	500	7	6	5	195
118	500	7	6	5	221
176	300	7	6	5	230
483	80	7	6	5	254
577	80	10	6	5	348

Komponenten notwendig, wobei die Gauss-Breiten Γ_G der zweiten und dritten Komponente so groß sind, dass die Dublett-Aufspaltung nicht mehr aufgelöst ist. Wurden jedoch für die Anpassung dieser Komponenten reine Gauss-Funktionen verwendet, so war das Ergebnis der Anpassung deutlich schlechter. Somit wurden für alle drei Komponenten Voigt-Dublett Funktionen angesetzt.

Die erste Dublett-Voigt Komponente, die in den Abbildungen 5.16 und 5.17 mit v bezeichnet ist, stellt wieder eine Volumenkomponente dar. Für die zweite Komponente, Bezeichnung s_1, stellte sich heraus, dass es nicht möglich ist, die Spektren anzupassen, wenn man den selben SCS wie für die InAs(110)-Festkörperprobe verwendet ($\Delta E_{v,o}$ = -0.3 eV für As3d bzw. $\Delta E_{v,o}$ = +0.27 eV für In4d). D.h. die Verschiebung dieser zweiten Komponente s_1 in den Cluster-Spektren entspricht nicht der Oberflächenkomponente o der Festkörperspektren.

Es zeigt sich aber, dass der Wert der energetischen Verschiebung dieser Komponente s_1 relativ stabil ist für verschiedene Anregungsenergien des As3d- bzw. In4d-Niveaus. Um nun die Serien möglichst einheitlich anpassen zu können, wurde aus einer Serie erster Anpassungen ein mittlerer Wert der energetischen Verschiebung dieser Komponente bestimmt und dieser dann für die endgültige Anpassung festgehalten. Für das As3d(In4d)-Niveau ergab sich eine energetische Verschiebung der Komponente s_1 relativ zur Volumenkomponente von $\Delta E_{v,s_1} = +0.22$ eV($+0.44$ eV). Die energetische Verschiebung der dritten Komponente, Bezeichnung s_2, zeigte keine derart eindeutige Position, so dass deren Position variabel gehalten wurde.

Somit sind die variablen Größen der Anpassung die Positionen der Volumenkomponente v und der dritten Komponente s_2, die Intensitäten, die Gauss-Breiten

Γ_G und die beiden Parameter k und d des linearen Untergrunds. Das S.O.S, die Lorentz-Breiten Γ_L, das branching ratio und der Wert der energetischen Verschiebung der zweiten Komponente s_1 wurden festgehalten. Es ist offensichtlich, dass es keine eindeutige Methode der Anpassung dieser Spektren, die sich aus einer unbekannten Anzahl von Komponenten mit unbekannten Breiten und Intensitäten und einem unbekannten Untergrund zusammensetzen, gibt. Mit dieser Methode habe ich versucht die Anpassung einerseits mit einer möglichst geringen Anzahl von variablen Parameter durchzuführen und andererseits eine einheitliche Anpassung für eine gesamte Serie von Spektren verschiedener Anregungsenergien zu finden. Des weiteren konnten auch die beiden anderen Clustergrößen (Probe A und D) in der selben Art und Weise angepasst werden.

Wiederum sind die Volumenkomponente v und die zweite Komponente s_1 beim Anpassungsprozess sehr stabil, so dass der Fehler mit ΔE_v und $\Delta E_{s_1} < \pm\ 0.05$ eV bzw. $\Gamma_v < \pm\ 0.05$ eV und $\Gamma_{s_1} < \pm\ 0.1$ eV abgeschätzt werden kann. Die dritte Komponente s_2 war wieder wesentlich instabiler, so dass hier der Fehler mit $\Delta E_{s_2} = \pm\ 0.2$ eV bzw. $\Gamma_{s_2} = \pm\ 0.3$ eV größer angenommen werden muss.

Energieabhängigkeit der einzelnen Komponenten der Probe B (d = 43 ± 3 Å)

Um die Interpretation der einzelnen Komponenten zu erleichtern, soll die Abhängigkeit der Intensität der einzelnen Komponenten von der Anregungsenergie betrachtet werden. Dazu ist in den Abbildungen 5.18 (As3d) und 5.19 (In4d) der relative Flächenanteil in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen für die jeweilige Komponente dargestellt. Die erste Komponente, Bezeichnung v, zeigt wiederum eindeutig das Verhalten einer Volumenkomponente. Die relative Intensität am gesamten Peak steigt mit zunehmender Tiefensensitivität des Experiments. Zusätzlich stimmt die energetische Position gut mit der entsprechenden Volumenkomponente des InAs(110)-Festkörpers überein (Vergleiche Tabellen 5.6 und 5.3 bzw. 5.7 und 5.4).

Die beiden anderen Komponenten s_1 und s_2 zeigen das Verhalten einer Oberflächenkomponente, d.h. die Intensität nimmt mit zunehmender Tiefensensitivität des Experiments ab. Da aber die energetische Verschiebung der Komponenten deutlich unterschiedlich zu der reinen Oberflächenkomponente o des InAs(110)-Festkörpers ist (SCS), handelt es sich nicht um vergleichbare Oberflächenzustände.

Eine "reine" Oberflächenkomponente ist für die InAs-Cluster nicht zu sehen. Dafür gibt es mehrere Gründe. Zum ersten besteht die Nanokristalloberfläche aus verschieden orientierten Oberflächen im Gegensatz zu der (110)-Oberfläche des un-

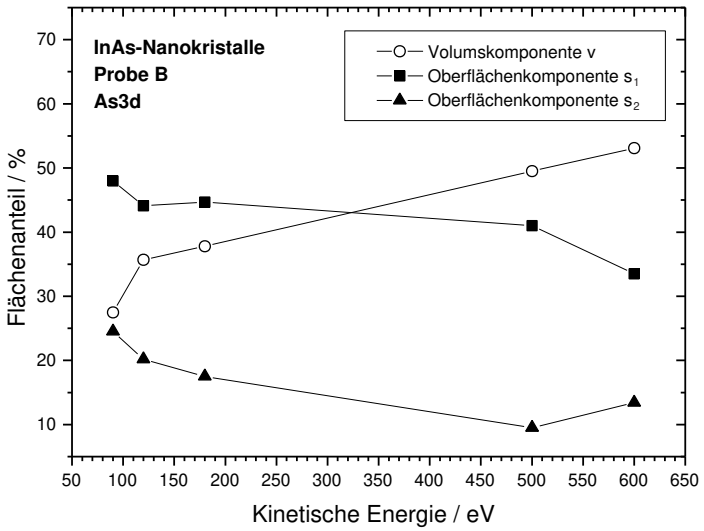


Abbildung 5.18: *Verhalten der Komponenten des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å) mit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Dargestellt ist der Flächenanteil der Komponenten v, s_1 und s_2 am gesamten As3d-Peak. Die Werte wurden aus der Tabelle 5.6 übernommen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messpunkte mit Linien verbunden.*

tersuchten InAs-Festkörpers. Daraus folgt, dass es eine Vielzahl von verschiedenen Oberflächenzuständen gibt, die alle eine unterschiedliche Bindungsenergie zeigen und somit zu einer Verbreiterung und/oder Verschiebung der Oberflächenkomponenten führen.

Des weiteren ist zu beachten, dass die Cluster-Proben beim Transfer in die UHV-Kammer für ca. eine Minute an Atmosphäre sind. Wie die Untersuchungen an einer Probe, die für 18 Stunden an Luft war, im späteren Abschnitt 5.4.3 zeigen werden, schützen die TOP-Liganden an der Oberfläche der Nanokristalle nicht vollkommen vor einer Oxidation. D.h. dass die Oberfläche der untersuchten InAs-Cluster zu einem gewissen Grad oxidiert sind. Es liegt daher nahe, dass der Ursprung der Oberflächenkomponente s_1 wie beim InAs(110)-Festkörper (Komponente r, siehe Abschnitt 5.3), auf eine Veränderung der lokalen geometrischen und elektronischen Struktur bei der Oxidation zurückzuführen ist. Diese Feststellung wird durch die Untersuchung in Abschnitt 5.4.3 an einer stark oxidierten InAs-Nanokristallprobe bestätigt. Zusätzlich liegt die Größe und Richtung der Verschiebung der Komponente s_1 in der Größenordnung des Relaxationspeaks r für den InAs(110)-Festkörper. Auch dies legt es nahe, diese Komponente ebenfalls einer

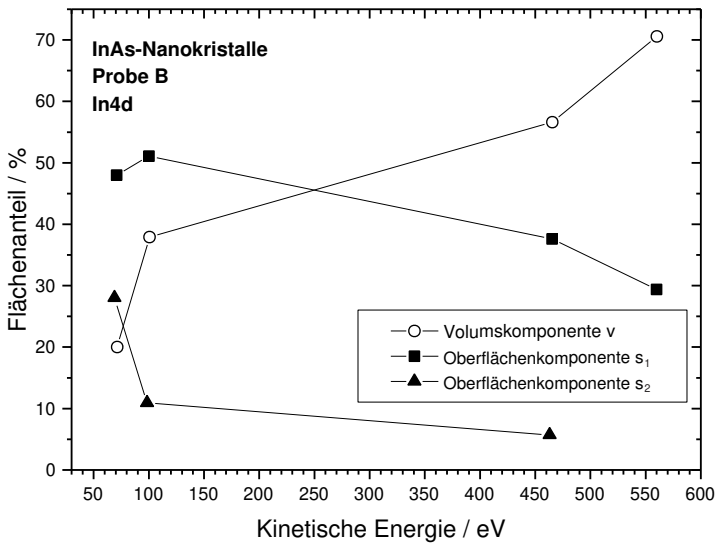


Abbildung 5.19: *Verhalten der Komponenten des In4d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å) mit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Dargestellt ist der Flächenanteil der Komponenten v, s_1 und s_2 am gesamten In4d-Peak. Die Werte wurden aus der Tabelle 5.7 übernommen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messpunkte mit Linien verbunden.*

Relaxation der Oberflächenatome des InAs-Clusters aufgrund einer leichten Oxidation der Oberfläche zuzuordnen.

Eine tiefer gehende Interpretation der dritten Komponente s_2 ist schwierig. Es gibt nur wenige Untersuchungen an III-V Halbleitern [106, 127]. Vergleichbare Untersuchungen, wie in dieser Arbeit, gibt es an II-VI Halbleiter Nanokristallen [104, 105]. *Nanda et al.* [104] und *Winkler et al.* [105] haben unabhängig voneinander XPS-Messungen an CdS-Nanokristallen durchgeführt. Die Anpassung der Spektren ergaben ebenfalls drei (in einem Fall sogar vier) Komponenten. Jedoch stimmen die energetischen Verschiebungen zwischen den einzelnen Komponenten bei den beiden Arbeiten nicht überein. Auch wurden im ersten Fall die Spektren mit Voigt-Funktionen und im zweiten Fall mit reinen Gauss-Funktionen angepasst.

Die Komponenten werden in beiden Fällen ähnlich interpretiert. So wird die Komponente mit der kleinsten Bindungsenergie, wie in dieser Arbeit, als Volumenkomponente bezeichnet. Mit größer werdender Bindungsenergie folgt eine Oberflächenkomponente und eine dritte Komponente, die der äußersten Schale von Oberflächenatomen zugeordnet wird, die an die Liganden gebunden sind. Es liegt nun nahe, die in den InAs-Nanokristallspektren gefundene dritte Komponente eben-

falls jenen Oberflächenatomen zuzuordnen, die direkt an die TOP-Liganden gebunden sind. Dies steht auch in Übereinstimmung mit dem oben gezeigten Verhalten einer Oberflächenkomponente (die Abnahme der relativen Intensität bei höheren kinetischen Energien) und der Beobachtung, dass sie die kleinste Intensität der drei Komponenten zeigt. Zusätzlich ist die Komponente s_2 im Falle des In4d-Niveaus wesentlich stärker zur Volumenkomponente verschoben ($\Delta E_{v,s_2} = 2.4$ eV) als im Falle des As3d-Niveaus ($\Delta E_{v,s_2} = 1.4$ eV). Dies spiegelt die Tatsache wider, dass der Phosphor der TOP-Liganden stärker an das In bindet, wie man das aufgrund der Positionen im Periodensystem erwarten würde. Zur Bindung der TOP-Liganden an ein As-Atom - P und As befinden sich ja in der V-Hauptgruppe des Periodensystems - ist folgendes zu erwähnen: Erstens ist das P-Atom in den Liganden zusätzlich an drei Octyl-Gruppen gebunden und zweitens handelt es sich beim As-Atom um ein Oberflächenatom des Nanokristalls. Beide Einflüsse auf die elektronische Konfiguration der jeweiligen Atome sind nicht bekannt. So kann es in dieser speziellen Umgebung durchaus auch zu einer Bindung der TOP-Liganden an As kommen, wie es die XPS-Spektren vermuten lassen.

5.4.2 XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallproben A (d = 60 ± 9 Å) und D (d = 37 ± 5 Å)

Bei der Auswertung der verschiedenen InAs-Nanokristallproben stellte sich heraus, dass die Probe B die besten Ergebnisse liefert. Bei den anderen Clustergrößen stieg die Intensität des Untergrunds an. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Probenpräparation und -synthese nicht für alle Clustergrößen gleich gute Proben liefert. Speziell für das In4d-Niveau bedeutet dies, dass keine verlässliche Anpassung der XPS-Spektren der Proben A und D möglich ist. Ebenso zeigten die Spektren des As3d-Niveaus bei kleinen, oberflächensensitiven Anregungsenergien einen hohen Untergrund. Daher sollen in diesem Abschnitt nur die XPS-Spektren des As4d-Niveaus ab einer Anregungsenergie von $h\nu = 120$ eV der Proben A und D vorgestellt werden.

Für die InAs-Nanokristalle der Proben A (große Clustergröße) und D (kleine Clustergröße) wurden wie für die Probe B eine Serie des As3d-Niveaus mit verschiedenen Anregungsenergien im Bereich von $h\nu = 120$–600 eV aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden mit Voigt-Funktionen angepasst. Die Spektren und die entsprechenden Anpassungen sind in den Abbildungen 5.20 und 5.21 für die Probe A bzw. Probe D dargestellt. Die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 5.9 und 5.10 zusammengefasst. Die Einstellungen des Elektronen-Energie-Analysators und des Monochromators, die zur Aufnahme der

Spektren verwendet wurden, sind in den Tabellen 5.11 und 5.12 angegeben. Ebenso ist dort die aus der Gleichung 3.7 bestimmte experimentelle Auflösung angegeben.

Tabelle 5.9: *Aus den Anpassungen der XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe A ($d = 60 \pm 9$ Å) erhaltene Parameter bei verschiedenen Anregungsenergien $h\nu$. Für die Abschätzung der Fehler der Parameter siehe Text. E_{v,s_1,s_2}: Kinetische Energie der Komponenten v, s_1 und s_2. Γ_{v,s_1,s_2}: Breite (FWHM) der Gauss-Funktion für die entsprechende Komponente. F_{v,s_1,s_2}: Flächenanteil der entsprechenden Komponente an der gesamten Fläche.*

$h\nu$ eV	E_v eV	E_{s_1} eV	E_{s_2} eV	Γ_v eV	Γ_{s_1} eV	Γ_{s_2} eV	F_v %	F_{s_1} %	F_{s_2} %
118	76.91	76.69	75.64	0.60	1.15	1.30	54.8	32.1	13.1
483	442.27	442.05	441.21	0.65	1.10	1.40	78.2	13.7	8.1

Tabelle 5.10: *Aus den Anpassungen der XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe D ($d = 37 \pm 5$ Å) erhaltene Parameter bei verschiedenen Anregungsenergien $h\nu$. Für die Abschätzung der Fehler der Parameter siehe Text. E_{v,s_1,s_2}: Kinetische Energie der Komponenten v, s_1 und s_2. Γ_{v,s_1,s_2}: Breite (FWHM) der Gauss-Funktion für die entsprechende Komponente. F_{v,s_1,s_2}: Flächenanteil der entsprechenden Komponente an der gesamten Fläche.*

$h\nu$ eV	E_v eV	E_{s_1} eV	E_{s_2} eV	Γ_v eV	Γ_{s_1} eV	Γ_{s_2} eV	F_v %	F_{s_1} %	F_{s_2} %
118	77.19	76.95	75.38	0.56	1.45	0.96	22.6	57.9	19.5
176	135.47	135.25	133.79	0.54	1.17	0.98	34.1	48.6	17.3
483	442.22	442.00	440.83	0.56	1.10	1.43	41.9	46.9	11.2
577	536.89	536.67	535.83	0.61	1.15	1.56	38.3	49.3	12.4

Zur Anpassung der XPS-Spektren der InAs-Nanokristallproben A und D wurde von den Ergebnissen der Probe B ausgegangen. D.h. es wurden die Ergebnisse der Probe B für das As3d-Niveau (siehe Tabelle 5.6) als Startwerte der Anpassung der XPS-Spektren der Proben A und D verwendet. In einem ersten Schritt wurden nur die Intensitäten der drei Komponenten und die Position des gesamten Peaks variabel gehalten. Alle anderen Parameter blieben fixiert. Damit konnten direkt für die Probe D mit den Anregungsenergien $h\nu = 176$, 483 und 577 eV gute Ergebnisse erzielt werden. Für die Anregungsenergie $h\nu = 120$ eV mussten die relativen Positionen der Komponenten s_1 und s_2, sowie die Gauss-Breiten Γ_G

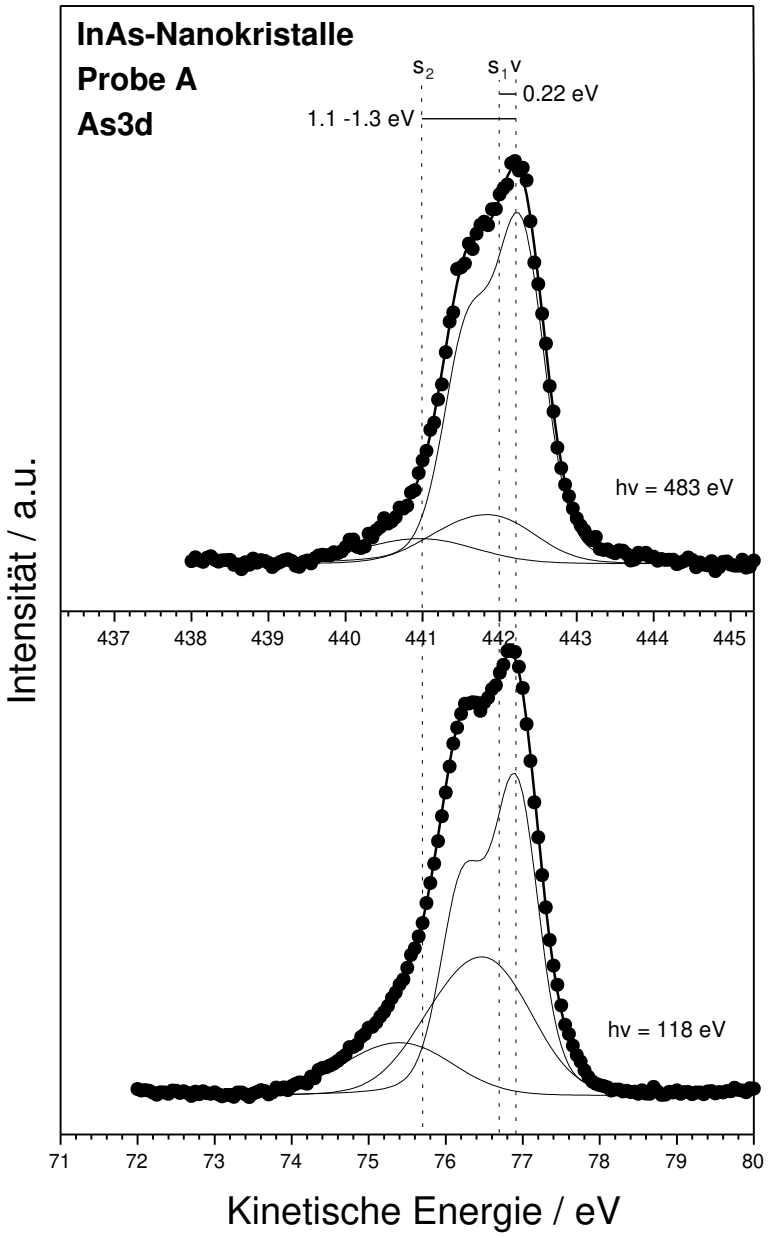


Abbildung 5.20: *Serie von XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe A ($d = 60 \pm 9$ Å) mit verschiedenen Anregungsenergien $h\nu$. Dargestellt sind die Messpunkte und die angepassten Voigt-Dublett-Funktionen. Die Summe der einzelnen Voigt-Komponenten stimmt gut mit den Messpunkten überein. Die einzelnen Komponenten v, s_1 und s_2 des As3d-Niveaus werden im Text interpretiert.*

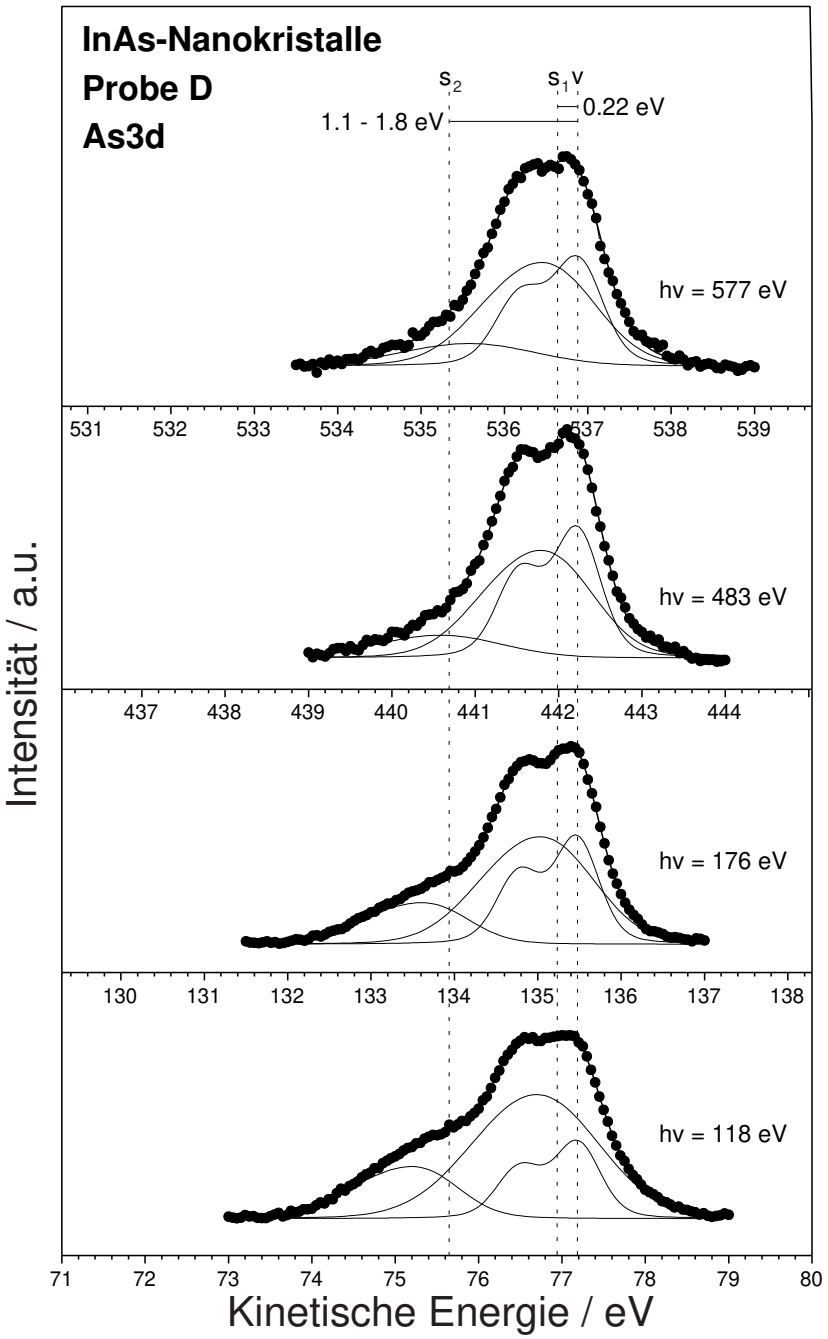


Abbildung 5.21: *Serie von XPS-Spektren des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe D ($d = 37 \pm 5$ Å) mit verschiedenen Anregungsenergien $h\nu$. Dargestellt sind die Messpunkte und die angepassten Voigt-Dublett-Funktionen. Die Summe der einzelnen Voigt-Komponenten stimmt gut mit den Messpunkten überein. Die einzelnen Komponenten v, s_1 und s_2 des As3d-Niveaus werden im Text interpretiert.*

Tabelle 5.11: *Bestimmung der experimentellen Auflösung ΔE_{Instr} für die gemessenen XPS-Spektren an der InAs-Nanokristallprobe A (d = 60 ± 9 Å). Die Auflösung wurde nach der Gleichung 3.7 bestimmt. hν: Anregungsenergie, d_{slit}: Austrittspalt des Monochromators, E_{pass}: Passenergie der Elektronen im Analysator, $d_{entr,exit}$: Ein- und Austrittsspalt des Analysators.*

$h\nu$ eV	d_{slit} μm	E_{pass} eV	d_{entr} mm	d_{exit} mm	ΔE_{Instr} meV
118	300	8	6	5	214
483	100	14	6	5	417

Tabelle 5.12: *Bestimmung der experimentellen Auflösung ΔE_{Instr} für die gemessenen XPS-Spektren an der InAs-Nanokristallprobe D (d = 37 ± 5 Å). Die Auflösung wurde nach der Gleichung 3.7 bestimmt. hν: Anregungsenergie, d_{slit}: Austrittspalt des Monochromators, E_{pass}: Passenergie der Elektronen im Analysator, $d_{entr,exit}$: Ein- und Austrittsspalt des Analysators.*

$h\nu$ eV	d_{slit} μm	E_{pass} eV	d_{entr} mm	d_{exit} mm	ΔE_{Instr} meV
118	300	5	6	5	148
176	150	5	6	5	145
483	80	7	6	5	254
577	80	10	6	5	348

leicht variiert werden. Die Abweichung der Parameter der Komponenten v und s_1 liegen innerhalb von ±15%. Für die Komponente s_2 ergibt sich wieder ein etwas instabileres Verhalten mit Abweichungen von bis zu ±30% (Γ_{s_2}). Ähnliches gilt für die beiden Spektren der Probe A. Es wurde wieder von den Ergebnissen der Probe B ausgegangen, wobei eine gute Anpassung erst durch leichte Variation der relativen Position der Komponente s_2 und der Gauss-Breiten erzielt wurde. Die Abweichungen der Anpassungsparameter im Vergleich zur Probe B liegen wieder innerhalb von ±15%.

Energieabhängigkeit der einzelnen Komponenten der Proben A (d = 60 ± 9 Å) und D (d = 37 ± 5 Å)

Wie für die Probe B soll zur Interpretation der Anpassung auch für die Proben A und D die Abhängigkeit der Intensitäten der einzelnen Komponenten von der

Anregungsenergie betrachtet werden. Dazu ist in den Abbildungen 5.22 (Probe A) und 5.23 (Probe D) der relative Flächenanteil in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen für die jeweilige Komponente dargestellt. Die erste

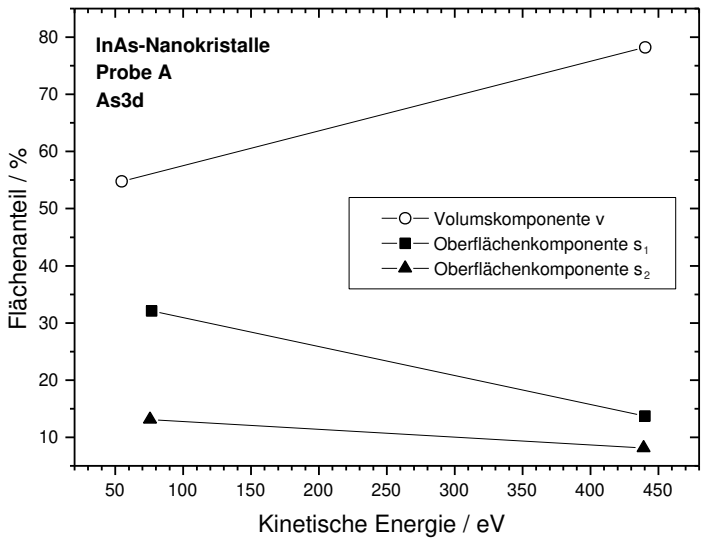


Abbildung 5.22: *Verhalten der Komponenten des As3d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe A ($d = 60 \pm 9$ Å) mit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Dargestellt ist der Flächenanteil der Komponenten v, s_1 und s_2 am gesamten As3d-Peak. Die Werte wurden aus der Tabelle 5.9 übernommen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messpunkte mit Linien verbunden.*

Komponente, Bezeichnung v, zeigt wiederum eindeutig das Verhalten einer Volumenkomponente. Die relative Intensität am gesamten Peak steigt mit zunehmender Tiefensensitivität des Experiments. Die beiden anderen Komponenten s_1 und s_1 zeigen das Verhalten einer Oberflächenkomponente, d.h. die Intensität nimmt mit zunehmender Tiefensensitivität des Experiments ab.

Es handelt sich also um die äquivalenten Komponenten wie sie bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse für die Probe B gefunden wurden: Eine Volumenkomponente v und zwei Oberflächenkomponenten s_1 und s_2.

Damit konnte die oben beschriebene Methode der Anpassung der XPS-Spektren sowohl für verschiedene Anregungsenergien bei ein und der selben Probe als auch für verschiedene InAs-Clusterproben unterschiedlicher Clustergröße verwendet werden. Alle hier vorgestellten XPS-Spektren wurden mit drei Dublett-Voigt Funktionen angepasst. Die energetische Verschiebung $\Delta E_{v,s_1}$ zwischen der Volumenkomponente v und der Oberflächenkomponente s_1 beträgt für alle Anre-

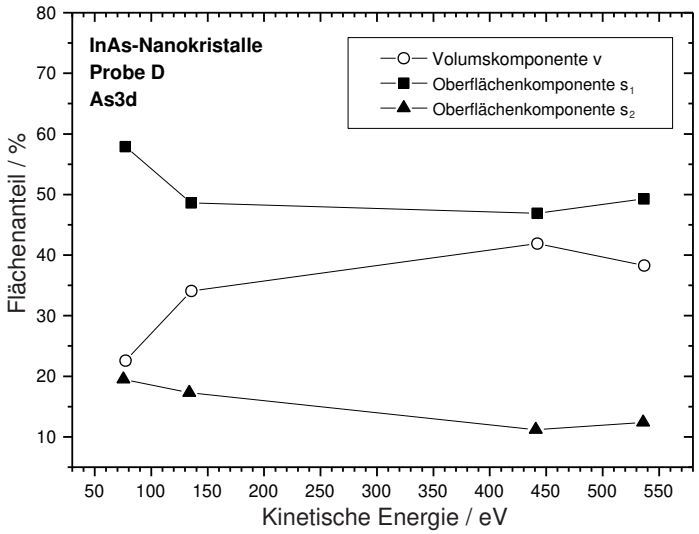


Abbildung 5.23: *Verhalten der Komponenten des In4d-Niveaus der InAs-Nanokristallprobe D (d = 37 ± 5 Å) mit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Dargestellt ist der Flächenanteil der Komponenten v, s_1 und s_2 am gesamten As3d-Peak. Die Werte wurden aus der Tabelle 5.10 übernommen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messpunkte mit Linien verbunden.*

gungsenergien und alle InAs-Clustergrößen $\Delta E_{v,s_1} = +0.22$ eV[6]. Für die Komponente s_2 variiert die energetische Verschiebung $\Delta E_{v,s_2}$ relativ zur Volumenkomponente v über einen größeren Bereich $\Delta E_{v,s_2} = 1.1$–1.8 eV. Die Gauss-Breiten der Komponenten v und s_1 liegen in einem engen Bereich, während sie bei der Komponente s_2 wieder eine größere Schwankungsbreite zeigen. Insgesamt ergibt die hier angewendete Methode aber ein recht einheitliches Ergebnis für die XPS-Spektren an den verschiedenen InAs-Nanokristallproben.

Vergleich der Ergebnisse der Proben A (d = 60 ± 9 Å), B (d = 43 ± 3 Å) und D (d = 37 ± 5 Å)

In diesem Abschnitt sollen nun die, für die einzelnen Proben A, B und D in den vorangegangenen Abschnitten erhaltenen Ergebnisse, miteinander verglichen werden. In Abbildung 5.24 sind die XPS-Spektren des As3d-Niveaus und deren Anpassung der Proben A, B und D für eine oberflächensensitive ($h\nu = 118$ eV) und eine volumssensitive Anregungsenergie ($h\nu = 118$ eV) in einer Abbildung zusammenge-

[6]Eine Ausnahme stellt das Spektrum der Probe D bei $h\nu = 120$ eV dar. Hier beträgt die Verschiebung $\Delta E_{v,s_1} = +0.24$ eV.

fasst. Zusätzlich sind in der Tabelle 5.13 die wichtigsten Parameter der Anpassung für die drei Proben nochmals aus den Tabellen 5.6, 5.9 und 5.10 zusammengefasst. Die Angabe von Wertbereichen (von-bis) gibt die Schwankungsbreite für verschiedenen Anregungsenergien bei ein und der selben Probe an. Angaben in Klammern weisen auf einen einzigen Ausreisser hin. Wie bereits erwähnt, erweisen sich die

Tabelle 5.13: *Vergleich der wichtigsten Parameter der Anpassungen der XPS-Spektren der InAs-Nanokristallproben A ($d = 60 \pm 9$ Å), B ($d = 43 \pm 3$ Å) und D ($d = 37 \pm 5$ Å). Die Werte sind aus den Tabellen 5.6, 5.9 und 5.10 übernommen. Die Angabe von Wertbereichen (von-bis) gibt die Schwankungsbreite für verschiedenen Anregungsenergien bei ein und der selben Probe an. Angaben in Klammern weisen auf einen einzigen Ausreisser hin. $\Delta E_{v,s_1}$: Relative Verschiebung der Oberflächenkomponente s_1 zur Volumenkomponente v. (Das Vorzeichen bezieht sich auf die Bindungsenergie der Komponente s_1 relativ zur Komponente v). $\Delta E_{v,s_2}$: Relative Verschiebung der Komponente s_2 zur Volumenkomponente v. Γ_{v,s_1,s_2}: Gauss-Breite der jeweiligen Komponente.*

Parameter	Probe A	Probe B	Probe D
$\Delta E_{v,s_1}$	+0.22 eV	+0.22 eV	+0.22 eV (+0.24eV)
$\Delta E_{v,s_2}$	1.1 - 1.3 eV	1.1 - 1.7 eV	1.1 - 1.8 eV
Γ_v	0.6 - 0.7 eV	0.5 - 0.6 eV	0.5 - 0.6 eV
Γ_{s_1}	1.1 - 1.2 eV	1.1 - 1.3 eV	1.1 - 1.4 eV
Γ_{s_2}	1.3 - 1.4 eV	1.0 - 1.6 eV	1.0 - 1.6 eV

Parameter der Volumenkomponente v und der Oberflächenkomponente s_1 als sehr stabil, sowohl was die Position als auch was die Gauss-Breite betrifft. Die zweite Oberflächenkomponente s_2 ist etwas instabiler. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass noch eine vierte Komponente für eine bessere Anpassung notwendig ist. Die Einführung einer vierten Komponente war aber bei den in dieser Arbeit vorgestellten XPS-Spektren nicht möglich. Das liegt auch daran, dass in den Messdaten keine zusätzliche Schulter in den Original-Spektren, die auf eine vierte Komponente hindeuten würde, zu sehen ist. Dieser Umstand macht es auch für den Algorithmus des Computerprogramms *PeakFit* [46] schwer eine vierte Komponente eindeutig anzupassen. Eine weitere mögliche Ursache für die Unsicherheit der Komponente s_2 liegt in der Bestimmung des Untergrunds der Spektren. Es wurden mit dem Programm *PeakFit* immer ein linearer Untergrund mit angepasst. In der Literatur werden für die Bestimmung des Untergrunds von XPS-Spektren an inneren Schalen sowohl lineare Funktionen [114] (InAs(110)-Festkörper) als auch Polynome zweiten, dritten

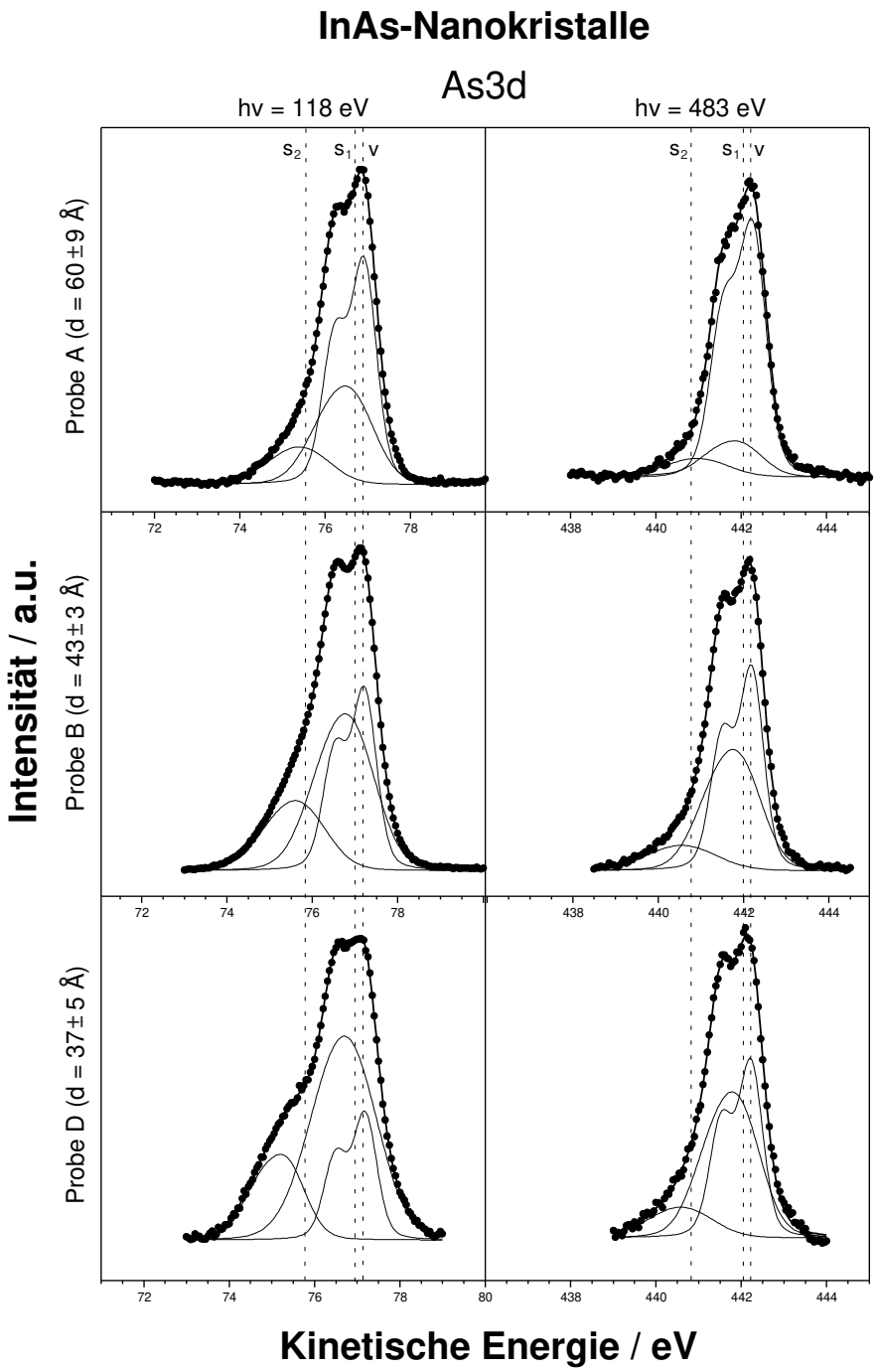


Abbildung 5.24: *Zusammenfassung der XPS-Spektren des As3d-Niveaus der drei Proben A (d = 60 ± 9 Å), B (d = 43 ± 3 Å) und C (d = 37 ± 5 Å) für eine oberflächensensitive (hν = 118 eV) und eine volumssensitive Anregungsenergie (hν = 483 eV). Zusätzlich sind die einzelnen Komponenten der Anpassung und deren Summe dargestellt. v: Volumenkomponente, s_1: Oberflächenkomponente 1, s_2: Oberflächenkomponente 2.*

oder vierten Grades [45,123] und *Shirley*-Funktion vorgeschlagen [45]. Die Anpassung des Untergrunds mit einer Shirley-Funktion war leider mit dem Programm *PeakFit* nicht möglich. Die Verwendung von Polynomen ergab keine Verbesserung und führte im Gegenteil oft zu wesentlich schlechteren Anpassungen.

In einem weiteren Vergleich soll das Verhalten der einzelnen Komponenten v, s_1 und s_2 von der Anregungsenergie der drei InAs-Nanokristallproben gegenübergestellt werden. Dazu sind in den Abbildungen 5.25, 5.26 und 5.27 der relative Flächenanteil einer Komponente in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen für alle drei Clusterproben dargestellt. Das volums- bzw. ober-

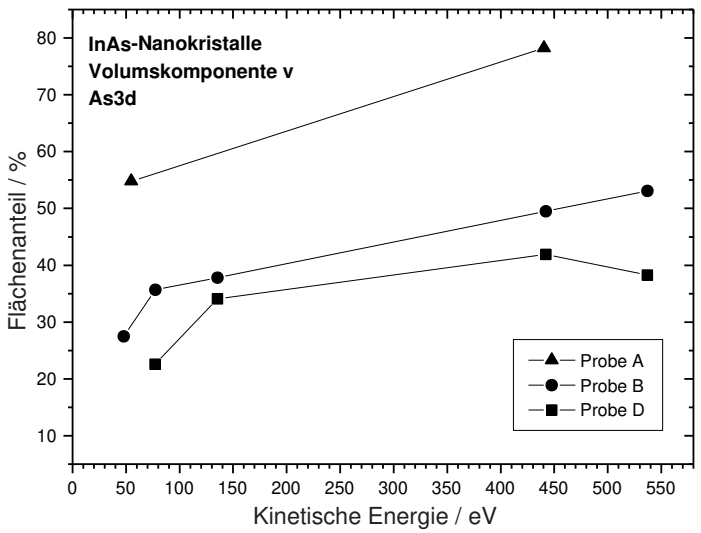


Abbildung 5.25: *Vergleich des Verhaltens der angepassten Volumenkomponente v mit der kinetischen Energie der Photoelektronen für die InAs-Nanokristallproben A (d = 60 ± 9 Å), B (d = 43 ± 3 Å) und D (d = 37 ± 5 Å). Dargestellt ist der Flächenanteil der Komponente v am gesamten As3d-Peak. Die Werte wurden aus den Tabellen 5.6, 5.9 und 5.10 übernommen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messpunkte einer Probe miteinander verbunden.*

flächensensitive Verhalten der Komponente v bzw. s_1 und s_2 wurde bereits besprochen. Hier sieht man nun zusätzlich das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Komponenten mit der Größe der InAs-Nanokristalle. So erkennt man in Abbildung 5.25, dass für die Probe A, der größten Nanokristalle, die Volumenkomponente v einen deutlich größeren Anteil am gesamten As3d-Peak hat, als bei den Proben B und D. Wobei wiederum die mittlere Clustergröße (Probe B) einen größeren Volumsanteil zeigt als die kleinsten Cluster (Probe D). Dies spiegelt die Verände-

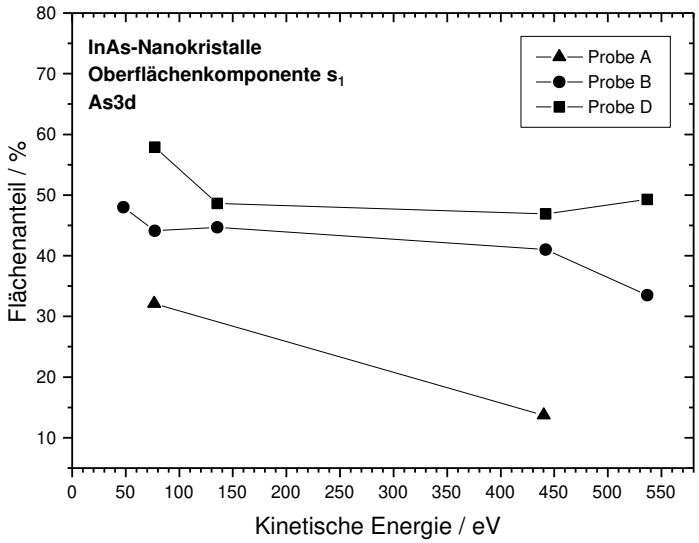


Abbildung 5.26: *Vergleich des Verhaltens der angepassten Oberflächenkomponente s_1 mit der kinetischen Energie der Photoelektronen für die InAs-Nanokristallproben A ($d = 60 \pm 9$ Å), B ($d = 43 \pm 3$ Å) und D ($d = 37 \pm 5$ Å). Dargestellt ist der Flächenanteil der Komponente s_1 am gesamten As3d-Peak. Die Werte wurden aus den Tabellen 5.6, 5.9 und 5.10 übernommen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messpunkte einer Probe miteinander verbunden.*

rung des Verhältnisses zwischen Volumsatomen und Oberflächenatomen mit der Clustergröße wider.

In Abbildung 5.26 sieht man den umgekehrten Fall. Hier zeigt sich der größere Anteil an Oberflächenatomen bei kleinen Clustern. So sinkt die Intensität der Oberflächenkomponente s_1 mit zunehmender Clustergröße von Probe D, den kleinsten Clustern, über Probe B zu Probe A, den größten Clustern.

Ähnliches gilt auch für das Verhalten der Oberflächenkomponente s_2 in Abbildung 5.27. Die Komponente s_2 wurde im vorigen Abschnitt den Oberflächenatomen zugeordnet, die direkt an die TOP-Moleküle gebunden sind. Die größte Clusterprobe A zeigt den kleinsten Anteil und die Proben B und D einen größeren Anteil, wie man es für eine Oberflächenkomponente erwartet. Zwischen den Proben B und D ist aber im Gegensatz zur Oberflächenkomponente s_1 kein Unterschied mehr zu erkennen. Aus rein geometrischen Überlegungen kann man sich klar machen, dass aufgrund der stärkeren Krümmung der Oberfläche kleiner Nanokristalle relativ mehr TOP-Liganden an der Oberfläche Platz finden. Ein solcher Effekt sollte auch bei kleinen Clustergrößen deutlicher zu sehen sein als bei großen. Dies könnte

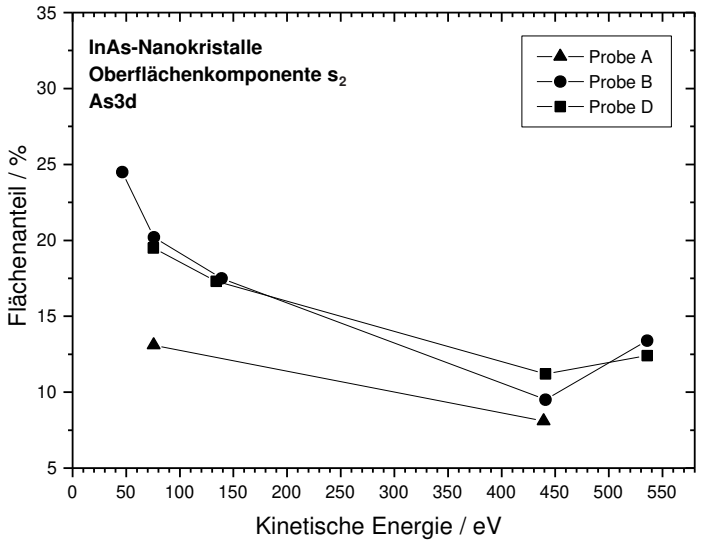


Abbildung 5.27: *Vergleich des Verhaltens der angepassten Oberflächenkomponente s_2 mit der kinetischen Energie der Photoelektronen für die InAs-Nanokristallproben A ($d = 60 \pm 9$ Å), B ($d = 43 \pm 3$ Å) und D ($d = 37 \pm 5$ Å). Dargestellt ist der Flächenanteil der Komponente s_2 am gesamten As3d-Peak. Die Werte wurden aus den Tabellen 5.6, 5.9 und 5.10 übernommen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messpunkte einer Probe miteinander verbunden.*

eine mögliche Erklärung dafür sein, dass im Falle der Komponente s_2 (Bindung an TOP-Liganden) ein Unterschied der Intensitäten bei den Proben B und D nicht zu sehen ist, während dies für die Komponente s_1 (Oberflächenatome) sehr wohl möglich ist.

5.4.3 Oxidation der InAs-Nanokristallprobe B (d = 43 ± 3 Å)

Die Oxidation von III-V Halbleiter Oberflächen ist ausführlich an Festkörperoberflächen wie zum Beispiel GaAs(110) [123, 125, 126], InP(110) [124, 125, 128] und InAs(110) [115, 117, 126] untersucht. Meines Wissens gibt es aber keine Untersuchungen an oxidierten III-V Nanokristallen. In diesem Abschnitt soll nun die Oxidation der InAs-Nanokristalle und die Auswirkungen in den XPS-Spektren überprüft werden. Einerseits ist es von Interesse inwieweit die TOP-Liganden an der Oberfläche die InAs-Cluster vor Oxidation schützen und andererseits erleichtert die beobachteten Veränderung der XPS-Spektren die Interpretation der einzelnen Komponenten.

Die Probe B wurde nach der Aufnahme der XPS-Spektren, die im Abschnitt

5.4.1 gezeigt sind, für 18 Stunden an Atmosphäre gelagert. Anschließend wurden die Messungen an den As3d- und In4d-Niveaus wiederholt. Die entsprechenden Aufnahmen sind in den Abbildungen 5.28 und 5.29 für eine oberflächen- ($h\nu = 118$ eV) und ein volumssensitive ($h\nu = 483$ eV) Anregungsenergie dargestellt und mit denen der reinen Oberfläche (aus Abbildung 5.16 und 5.17) verglichen. Die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 5.14 und 5.15 zusammengefasst. Die Einstellungen und experimentellen Auflösungen des Elektronen-Energie-Analysators und des Monochromators entsprechen jenen, die für die reine Probe B verwendet wurden (siehe Tabellen 5.6 und 5.7).

Tabelle 5.14: *Aus den Anpassungen der XPS-Spektren des As3d-Niveaus der oxidierten InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å) erhaltene Parameter bei den Anregungsenergien $h\nu$. $E_{v,s_1,s_2,ox}$: Kinetische Energie der Komponenten v, s_1, s_2 und ox. $\Gamma_{v,s_1,s_2,ox}$: Breite (FWHM) der Gauss-Funktion für die entsprechende Komponente. $F_{v,s_1,s_2,ox}$: Flächenanteil der entsprechenden Komponente an der gesamten Fläche.*

$h\nu$ eV	E_v eV	E_{s_1} eV	E_{s_2} eV	E_{ox} eV
118	76.97	76.75	75.59	73.82
483	442.20	441.98	440.81	439.10
	Γ_v eV	Γ_{s_1} eV	Γ_{s_2} eV	Γ_{ox} eV
118	0.55	1.00	1.22	1.28
483	0.56	0.96	1.30	1.20
	F_v %	F_{s_1} %	F_{s_2} %	F_{ox} %
118	11.8	30.5	12.9	44.8
483	24.4	41.0	10.5	20.1

Die Anpassung der Spektren des As3d-Niveaus erfolgte folgendermaßen. Als Startparameter wurden die Ergebnisse an der reinen InAs Probe B verwendet, wie sie in der Tabelle 5.6 angegeben sind. Beim Anpassungsprozess wurden dann die relativen Positionen der drei Komponenten v, s_1 und s_2 zueinander fixiert. Nur die Position des gesamten Peaks wurde variabel gehalten. Für die bereits in den original Daten gut zu erkennende neue Oxidkomponente *ox* wurde eine vierte Voigt-Dublett Funktion eingeführt. Trotz der großen Gauss-Breite dieses Peaks zeigte sich wiederum, dass die Verwendung einer Voigt-Funktion bessere Ergebnisse liefert, als eine reine Gauss-Funktion. In einem ersten Prozess der Anpassung wur-

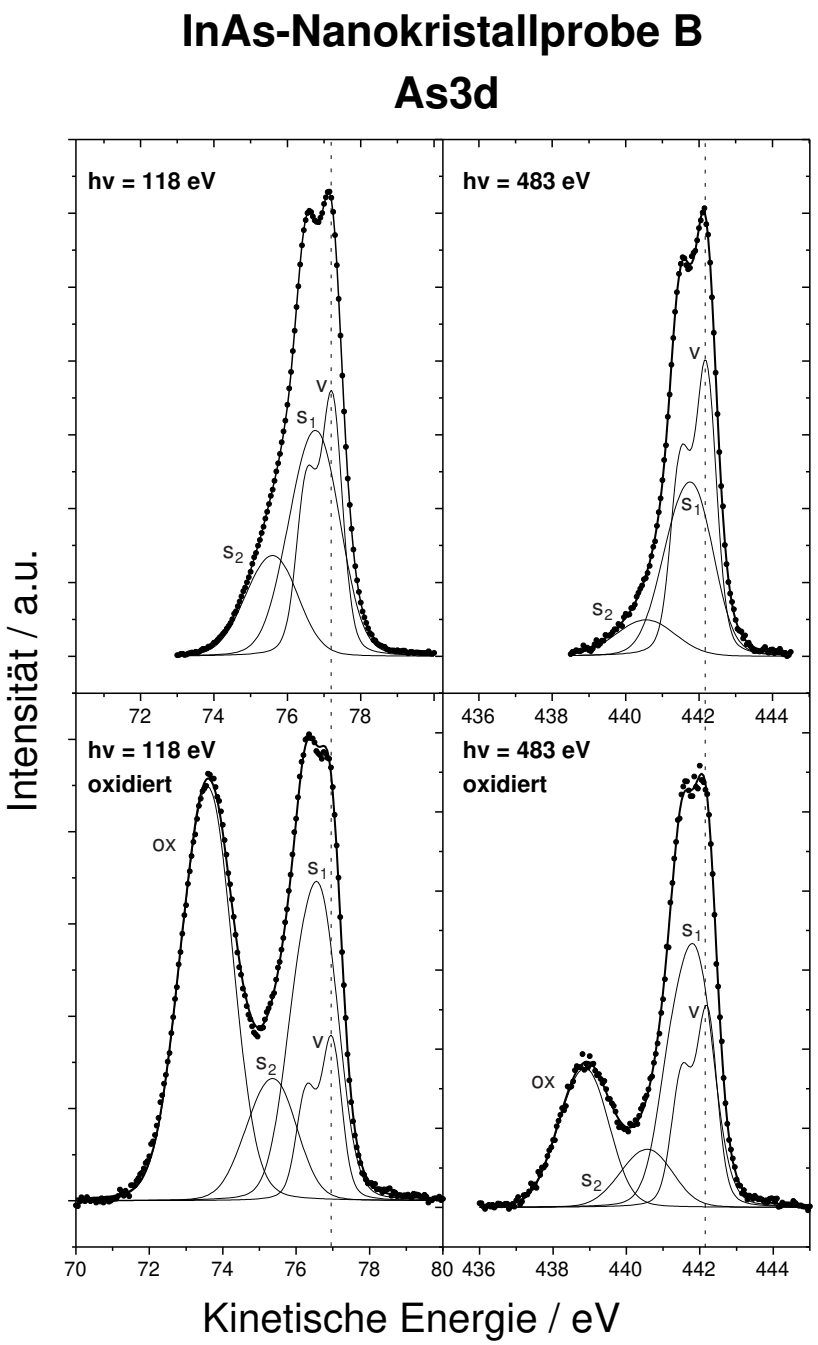


Abbildung 5.28: *Vergleich der XPS-Spektren des As3d-Niveaus an der reinen und der oxidierten InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å). Die oxidierte Probe befand sich für 18 Stunden an Atmosphäre. Die Spektren der reinen Probe entsprechen jenen in Abbildung 5.16. Beide Spektren sind für eine oberflächen- ($h\nu = 118$ eV) und eine volumssensitive ($h\nu = 483$ eV) Anregungsenergie dargestellt. Die Volumenkomponente v, die beiden Oberflächenkomponenten s_1 und s_2, und die Oxidkomponente ox sind bezeichnet.*

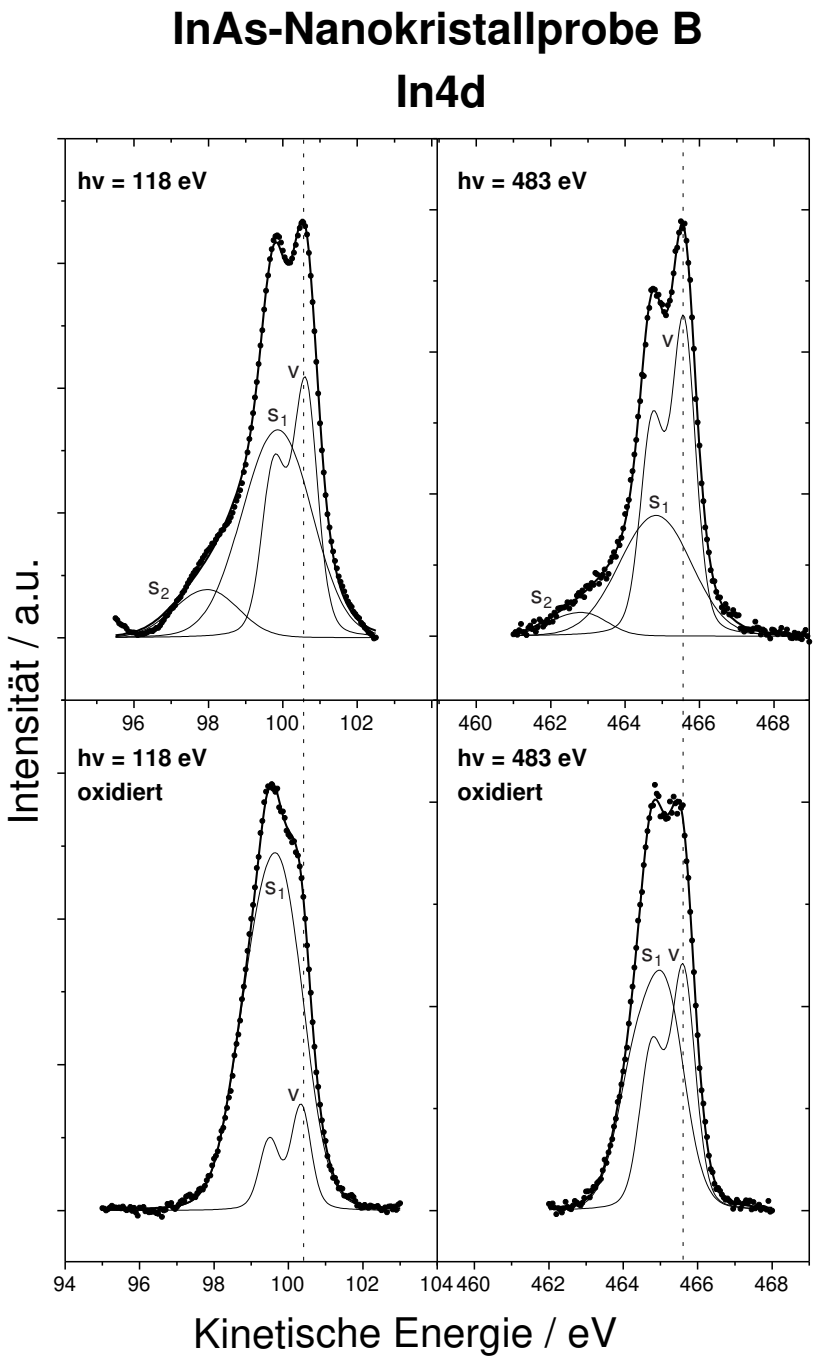


Abbildung 5.29: *Vergleich der XPS-Spektren des In4d-Niveaus an der reinen und der oxidierten InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å). Die oxidierte Probe befand sich für 18 Stunden an Atmosphäre. Die Spektren der reinen Probe entsprechen jenen in Abbildung 5.17. Beide Spektren sind für eine oberflächen- ($h\nu = 118$ eV) und eine volumssensitive ($h\nu = 483$ eV) Anregungsenergie dargestellt. Die Volumenkomponente v und die beiden Oberflächenkomponenten s_1 und s_2 sind bezeichnet.*

Tabelle 5.15: *Aus den Anpassungen der XPS-Spektren des In4d-Niveaus der oxidierten InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å) erhaltene Parameter bei den Anregungsenergien $h\nu$. E_{v,s_1}: Kinetische Energie der Komponenten v und s_1. Γ_{v,s_1}: Breite (FWHM) der Gauss-Funktion für die entsprechende Komponente. F_{v,s_1}: Flächenanteil der entsprechenden Komponente an der gesamten Fläche.*

$h\nu$ eV	E_v eV	E_{s_1} eV	Γ_v eV	Γ_{s_1} eV	F_v %	F_{s_1} %
118	100.34	99.90	0.53	1.32	15.4	84.6
483	465.61	465.17	0.66	1.11	44.0	56.0

den nun für die bekannten Komponenten v, s_1 und s_2 nur die Intensitäten und für die neue Oxidationskomponente ox Position, Intensität und Gauss-Breite variabel gehalten. Es zeigte sich jedoch, dass für ein gutes Ergebnis auch die Gauss-Breiten der Komponenten v, s_1 und s_2 leicht variiert werden müssen. Der Oxidationspeak zeigt sich sehr stabil, so dass die relative Position zur Volumenkomponente und die Gauss-Breite für beide Anregungsenergien ähnliche Werte ergibt. Die energetische Verschiebung zur Volumenkomponente beträgt $\Delta E_{v,ox} = 3.1 \pm 0.1$ eV.

Zur Anpassung des In4d-Niveaus der oxidierten InAs-Nanokristallprobe B genügen die beiden Komponenten v und s_1. Dabei wurden wieder die Ergebnisse an der reinen Probe B als Startparameter verwendet (siehe Tabelle 5.7). Die relative Position der beiden Peaks zueinander wurde festgehalten und nur die Intensität und die Gauss-Breiten variiert. Das branching ratio der beiden d-Niveaus wurde mit dem theoretischen Wert von $d_{3/2}/d_{5/2} = 0.666$ festgesetzt.

Energieabhängigkeit der einzelnen Komponenten der oxidierten Probe

Zur besseren Übersicht ist das Verhalten der einzelnen Komponenten mit der Anregungsenergie $h\nu$ im Vergleich der reinen und der oxidierten Probe in den Abbildungen 5.30 und 5.31 nochmals grafisch dargestellt. Die Werte sind aus den entsprechenden Tabellen 5.6, 5.7, 5.14 und 5.15 übernommen worden.

Zuerst soll das As3d-Niveau betrachtet werden. Die Volumenkomponente v zeigt für beide Proben ein sehr ähnliches Verhalten mit der Anregungsenergie. Mit dem Ansteigen der kinetischen Energie der Photoelektronen und mit dem damit zusammenhängenden Anstieg der Ausdringtiefe der Photoelektronen nimmt die Intensität dieser Volumenkomponente v zu. Jedoch der prozentuale Anteil am gesamten Peak ist für die oxidierte Probe wesentlich geringer. D.h. durch die zusätzliche Oxidschicht an der Oberfläche der Nanokristalle wird die Intensität der Volumen-

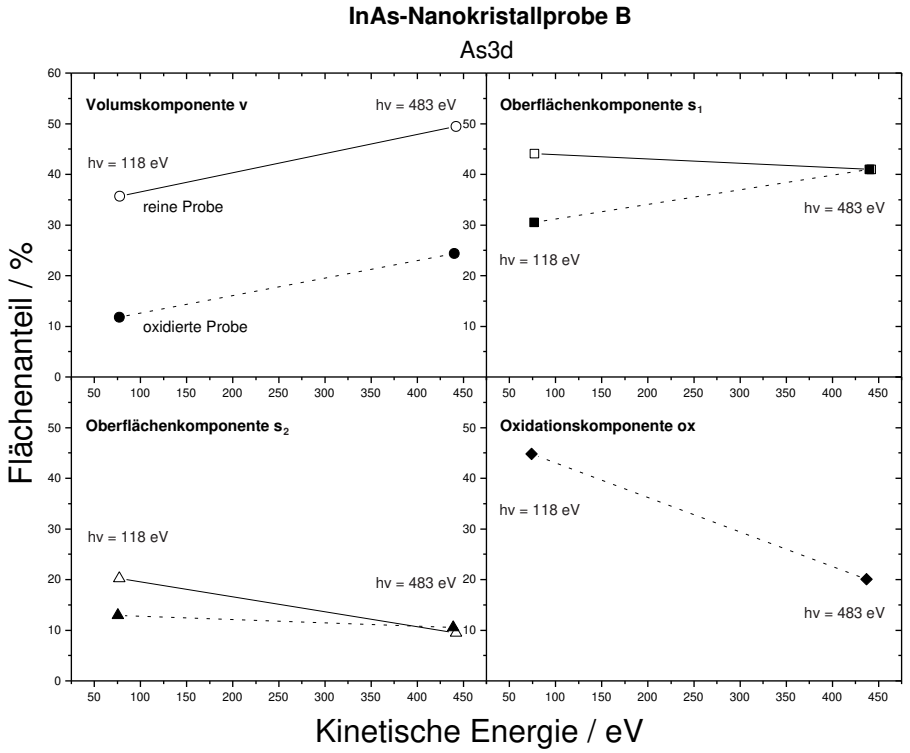


Abbildung 5.30: *Verhalten der Komponenten des As3d-Niveaus der reinen und der oxidierten InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å) mit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Es ist das Ergebnis einer oberflächen- ($h\nu = 118$ eV) und eine volumssensitive ($h\nu = 483$ eV) Anregungsenergie dargestellt. Die Werte der oxidierten Probe sind mit vollen Symbolen dargestellt und zur besseren Übersicht mit gestrichelten Linien miteinander verbunden. Für die reine Probe wurden offene Symbole und durchgezogene Linien verwendet.*

komponente v im Falle der oxidierten Probe deutlich reduziert. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an III-V Festkörperoberflächen [117, 123, 125].

Für die oxidierte Probe zeigt sich eine neue Komponente. Diese Komponente wird als Oxidationskomponente *ox* bezeichnet. Sie wird von oxidierten Atomen an der Oberfläche der InAs-Nanokristalle gebildet[7]. Die energetische Verschiebung beträgt $\Delta E_{v,ox} = 3.1 \pm 0.1$ eV. Dies stimmt gut mit den entsprechenden Werten an GaAs(110), InP(110) und InAs(100)-Oberflächen [125, 126] überein mit Verschiebungen im Bereich von 3–5 eV. All diese Untersuchungen zeigten, dass im

[7] Untersuchungen der Oxidation von GaAs(110) und InP(110)-Oberflächen haben gezeigt, dass im wesentlichen nur die oberste Oberflächenschicht oxidiert und keine substantielle Oxidation der Schichten unterhalb der Oberfläche stattfindet [125].

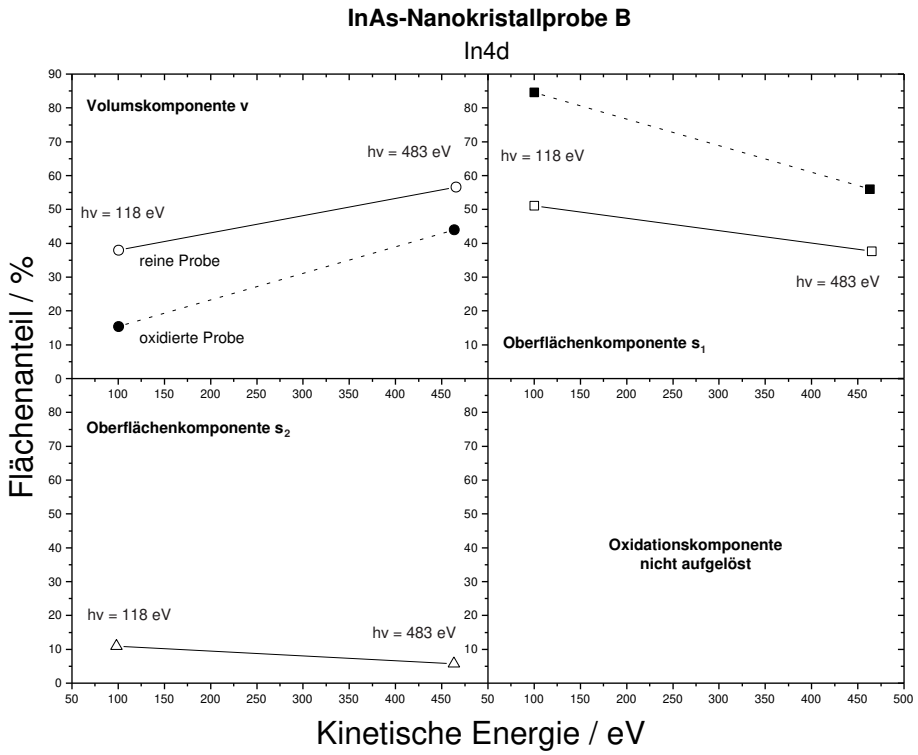


Abbildung 5.31: *Verhalten der Komponenten des In4d-Niveaus der reinen und der oxidierten InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å) mit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Es ist das Ergebnis einer oberflächen- ($h\nu = 118$ eV) und eine volumssensitive ($h\nu = 483$ eV) Anregungsenergie dargestellt. Die Werte der oxidierten Probe sind mit vollen Symbolen dargestellt und zur besseren Übersicht mit gestrichelten Linien miteinander verbunden. Für die reine Probe wurden offene Symbole und durchgezogene Linien verwendet.*

Gegensatz zur Relaxationskomponente (tritt bereits bei leichter Oxidation auf) die Komponente der direkten Oxidation (tritt erst bei starker Oxidation auf) eine deutlich größere energetische Verschiebung zur Volumenkomponente v zeigt. Auch sieht man in Abbildung 5.31 das deutliche Verhalten einer Oberflächenkomponente mit der Variation der Anregungsenergie der Oxidationskomponente ox.

Die Oberflächenkomponente s_1 zeigt ein etwas komplizierteres Verhalten. So zeigt sich bei oberflächensensitiven Energien der Photoelektronen wieder ein Absinken der Intensität der Komponente s_1 mit der Oxidation, während bei der volumssensitiven Energie die Intensitäten der reinen und der oxidierten Probe gleich sind. Diese Oberflächenkomponente s_1 wird, wie bereits in Abschnitt 5.4.1 der "reinen" InAs-Probe B erläutert, der Relaxation der Oberflächenatome aufgrund einer

leichten Oxidation zugeordnet. *Bertness et al.* [125] haben aus ihrer Untersuchung an GaAs(110) und InP(110) geschlossen, dass sowohl Oberflächenatome als auch Atome aus der zweiten Lage zu dieser Relaxationskomponente s_1 beitragen. Ist nun die Oberfläche komplett oxidiert, so tragen nur mehr Atome der zweiten Lage etwas bei. Damit kann man sich das beobachtete Verhalten dieser Komponente erklären. Bei einer oberflächensensitiven Anregung ist der Beitrag der Oberflächenatome im Vergleich zu den Atomen aus der zweiten Lage größer als bei volumssensitiven Anregungen. Regt man mit höheren Energien an nimmt der Anteil der Atome der zweiten Lage zu. Ist die Probe stark oxidiert befinden sich an der Oberfläche keine oder nur wenige Atome die zu dieser Relaxationskomponente s_1 etwas beitragen[8]. Somit sinkt für oberflächensensitive Anregungsenergien die Intensität dieser Komponente mit dem Grad der Oxidation. In einem volumssensitiven Bereich spielen aber die Atome der zweiten Lage eine größere Rolle aufgrund der erhöhten Ausdringtiefe der Photoelektronen. Zusätzlich steigt mit dem Grad der Oxidation der Oberfläche die Anzahl der Atome in der zweiten Lage, die einen oxidierten Nachbarn in der ersten Lage haben und somit einen Beitrag zu der Oberflächenkomponente s_1 liefern. D.h. man kann sich in einem gewissen Bereich der Anregungsenergie durchaus eine steigende Tendenz für stark oxidierte Proben der Komponente s_1, die ja eigentlich eine Oberflächenkomponente darstellt, wie sie in Abbildung 5.30 zu sehen ist, plausibel machen. Im Gegensatz zur "reinen" Probe bei der die Relaxationskomponente s_1 wie eine Oberflächenkomponente mit steigender Anregungsenergie sinkt.

Die Komponente s_2 wurde in Abschnitt 5.4.1 Oberflächenatomen zugeordnet, die direkt an TOP-Liganden gebunden sind. Nimmt man nun an, dass durch die Oxidation keine dieser Bindungen aufgebrochen werden, sollte die Intensität in erster Näherung unabhängig vom Oxidationsgrad sein. Dieses Verhalten wurde im Wesentlichen auch beobachtet. Für beide Proben sinkt die Intensität mit zunehmender Anregungsenergie, wie dies für eine Oberflächenkomponente erwartet wird, und die Messwerte liegen nahe beieinander.

Das Verhalten der Komponenten des In4d-Niveaus ist im Vergleich zum As3d-Niveau abgesehen von der Volumenkomponente v verschieden. So ist im Falle der oxidierten Probe der In4d-Peak mit nur zwei Komponenten angepasst. Die zweite Komponente wurde ebenfalls als Oberflächenkomponente s_1 benannt. Das Verhalten dieser Komponente mit der Anregungsenergie ist aber deutlich anders, als dies beim As3d-Niveau der Fall ist. Die Messungen an III-V-Festkörperoberflächen [117, 125] zeigen, dass die Oxidationskomponente im Falle des Gruppe III Ele-

[8] Direkt oxidierte Oberflächenatome bilden den Oxidationspeak ox.

mentes - in diesem Fall In - eine wesentlich kleinere energetische Verschiebung zur Volumenkomponente zeigt, als das Gruppe V Element. So ergibt sich für GaAs(110) eine Verschiebung von $\Delta E_{v,ox} = 0.9$ eV [125] des oxidierten Ga3d-Niveaus und für InAs(110) wurden zwei Oxidationskomponenten des In4d-Niveaus mit $\Delta E_{v,ox} = 0.35$ eV bzw. 0.77 eV [117] gefunden. D.h. die energetische Position der Oxidationskomponente *ox* liegt im Bereich der Oberflächenkomponente mit $\Delta E_{v,s_1} = 0.44$ eV (siehe Abschnitt 5.4.1). Wie bereits bei der Anpassung der Proben A und D erwähnt wurde, ist die Anpassung der In4d-Niveaus schwieriger als die der As3d-Niveaus. Ich nehme daher an, dass die Oxidationskomponente in unseren Spektren am In4d-Niveau der oxidierten InAs-Probe B im Anpassungsprozess nicht aufgelöst werden konnte. Dies bedeutet des weiteren, dass in der Oberflächenkomponente s_1 der Anteil der Oxidation enthalten ist. Damit stellt die Oberflächenkomponente s_1 in Abbildung 5.31 eine Summe aus einer Relaxations- und Oxidationskomponente dar. Für das As3d-Niveau ergab sich für die Oberflächenkomponente s_1 der oxidierten Probe ein leichter Anstieg mit der Anregungsenergie und für die Oxidationskomponente *ox* ein steilerer Abfall. Beide zusammengenommen ergeben einen Abfall von ca. 75% ($h\nu = 118$ eV) auf 60% ($h\nu = 483$ eV) (siehe Abbildung 5.30). Die Oberflächenkomponente s_1 des In4d-Niveaus zeigt ebenfalls einen Abfall mit der Energie der Photoelektronen, der im Vergleich aber mit einem Abfall von ca. 85% auf 55% steiler ist. Da aber zusätzlich die Komponente s_2 für die oxidierte Probe des In4d-Niveaus nicht angepasst werden konnte, ergibt sich auch damit ein zusätzlicher Fehlereinfluss. Trotzdem deutet das Verhalten der Komponente s_1 des In4d-Niveaus der oxidierten Probe darauf hin, dass es sich um eine Summe aus Relaxations- und Oxidationskomponente handelt.

5.4.4 Zusammenfassende Bemerkungen

Zur Übersicht sind in der Abbildung 5.32 nochmals alle energetischen Positionen der einzelnen Komponenten der Anpassungen der InAs(110)-Festkörperprobe, der reinen und der oxidierten InAs-Nanokristallprobe B an den As3d- und In4d-Niveaus dargestellt.

InAs(110)-Festkörper: Die Analyse der XPS-Spektren des As3d- und In4d-Niveaus einer InAs(110)-Oberfläche ergab die aus der Literatur bekannten Volumen *v*- und Oberflächenkomponente *o*. Mit zunehmender Oxidation der Oberfläche kommt es aufgrund der strukturellen und elektronischen Veränderung der Oberfläche zur Ausbildung einer zweiten Oberflächenkomponente, der Relaxationskomponente *r*.

InAs-Nanokristalle: Die Nanokristalle zeigen eine Volumen *v*- und zwei

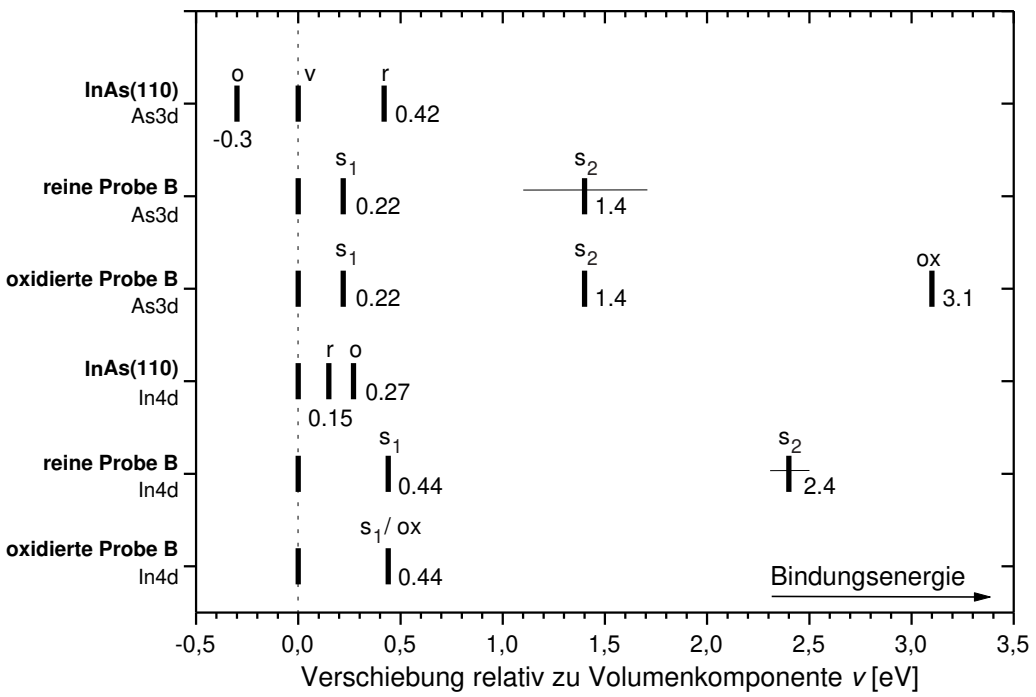


Abbildung 5.32: *Zusammenfassung der einzelnen Komponenten der Anpassungen der XPS-Spektren an der InAs(110)-Festkörperprobe, der reinen und der oxidierten InAs-Nanokristallprobe B ($d = 43 \pm 3$ Å) des As3d- und In4d-Niveaus. Die angegebenen Zahlen entsprechen der energetischen Verschiebung der Bindungsenergie der jeweiligen Komponente relativ zur Volumenkomponente in eV. v: Volumenkomponente, o: Oberflächenkomponente des Festkörpers, r: Relaxationskomponente des Festkörpers, $s_{1,2}$: Oberflächenkomponente 1 und 2 der Nanokristalle, ox: Oxidationskomponente.*

Oberflächenkomponenten s_1 und s_2. Im Gegensatz zur Festkörperprobe ist keine Komponente o der reinen Oberfläche zu sehen. Die Komponente s_1 wird - wie im Festkörper die Komponente r - relaxierten Oberflächenatomen aufgrund einer leichten Oxidation während des Probentransfers zugeordnet. Oberflächenatome, die direkt an die organischen Liganden gebunden sind, ergeben die zweite Oberflächenkomponente s_2. Stark oxidierte Nanokristalle zeigen am As3d-Niveau eine zusätzliche Oxidationskomponente ox, wie sie auch bei stark oxidierte III-V-Festkörperoberflächen zu sehen ist. Für das In4d-Niveau ist die energetische Verschiebung der Oxidationskomponente ähnlich der der Komponente s_1, wodurch diese nicht getrennt angepasst werden konnten.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die geometrische und elektronische Struktur von Clusterfilmen und freien Clustern in der Gasphase mit Hilfe der Synchrotronstrahlung untersucht. Der erste Teil stellt die Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie (XANES) an freien und deponierten NaCl-Cluster vor. Zum Studium der Photoemission deponierter Cluster war es notwendig eine neue UHV-Apparatur zu konzipieren und aufzubauen. Die Ergebnisse dieser Photoemissions Experimente (XPS) an InAs-Nanokristallen sind im zweiten Teil der Arbeit vorgestellt.

Photoabsorption (XANES) an freien und deponierten NaCl-Clustern: Mit Hilfe einer Cluster Pick-Up Quelle konnten freie und in Argon eingebettete NaCl-Cluster unterschiedlicher Größenverteilung hergestellt werden. Die Ar-Schutzhülle der eingebetteten Cluster wurde ausgenutzt um eine Agglomeration der NaCl-Cluster bei einer Deposition auf ein Substrat zu verhindern. Auf diese Weise gelang es NaCl-Clusterfilme herzustellen. An diesen Filmen sowie an den freien NaCl-Clustern wurden XANES-Spektren an der Na K-Kante für verschiedene Clustergrößen aufgenommen. Diese elementspezifische Absorption ist sehr empfindlich auf die geometrische und elektronische Struktur in der Umgebung des absorbierenden Atoms. Die XANES-Experimente zeigen eine graduelle Entwicklung der Spektren mit der Größe der NaCl-Cluster. Zusätzlich wurden ein Molekül- und ein Festkörperspektrum aufgenommen.

Mit Hilfe einer interatomaren Abstandskorrelation und dem Vergleich mit berechneten Spektren konnte die Na–Cl Bindungslänge aus den XANES-Spektren für eine Reihe von Clustergrößen bestimmt werden. Der ionische Bindungsmechanismus von NaCl-Clustern kann mit einem einfachen elektrostatischen Modell (*rigid-core*) beschrieben werden. Ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Computerprogramm verwendete dieses Modell zur Bestimmung der größenabhängigen Bindungslängen und -energien in NaCl-Clustern. Die Berechnung erstreckte sich

vom NaCl-Molekül bis zu einem NaCl-Cluster bestehend aus $33 \times 33 \times 33$ Atomen und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die experimentellen Spektren zeigen überdies eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Spektren von *Soldatov et al.* nach der Methode der Vielfachstreurechnung.

Photoemission (XPS) an InAs-Nanokristallen: Die XPS Messungen an den InAs-Nanokristallen wurden in der im Rahmen dieser Arbeit konzipierten und aufgebauten UHV-Apparatur durchgeführt. Die InAs-Nanokristalle wurden von der Arbeitsgruppe *Weller* mit den Methoden der Kolloidchemie hergestellt. Zur chemischen Passivierung sind die Nanokristalle an der Oberfläche an organische Liganden gebunden. Nach einer Größenselektion wurden, die in Toluol gelösten Nanokristalle, auf einen Probenhalter aufgebracht, das Lösungsmittel verdampft und anschließend in die UHV-Kammer transferiert.

Es wurden an verschiedenen Clustergrößen XPS-Messungen am As3d- und In4d-Niveau durchgeführt. Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung war es möglich, diese Niveaus mit unterschiedlichen kinetischen Energien der Photoelektronen zu messen und dabei die Tiefensensitivität der Methode zu variieren um Aussagen über den Aufbau der Nanokristalle zu erhalten. Zur Auswertung der Spektren wurden diese mit Voigt-Funktionen angepasst. Dabei konnten mehrere Komponenten unterschieden werden: eine Volumenkomponente, zwei Oberflächenkomponenten sowie eine Oxidationskomponente bei einer stark oxidierten Probe. Im Gegensatz zu den Festkörperspektren konnte bei den Clusterspektren keine reine Oberflächenkomponente identifiziert werden. Dies deutet darauf hin, dass die Proben während des Transferprozesses leicht oxidieren. Dies führt zur Ausbildung einer Relaxationskomponente (Komponente s_1). Die zweite Oberflächenkomponente (Komponente s_2) kann jenen Oberflächenatomen der Nanokristalle zugeordnet werden, die direkt an die organischen Liganden gebunden sind. Des weiteren konnte für eine stark oxidierte Probe die Ausbildung einer zusätzlichen Oxidationskomponente gezeigt werden. Daraus folgt, dass die Liganden der Nanokristalle nicht vollkommen vor einer Oxidation an Luft schützen, bzw. dass die Bedeckung der Oberfläche der Cluster mit Liganden nicht vollständig ist.

Ausblick: Sowohl die XANES- als auch die XPS-Methode lieferten interessante Ergebnisse der Untersuchung deponierter Cluster und Nanokristalle. In dieser Arbeit wurde erfolgreich eine Methode der Deposition von eingebetteten Clustern zur Herstellung von Clusterfilmen für Alkalihalogenid-Cluster vorgestellt. Diese Methode sollte aber auch auf andere, von einem technologischen Standpunkt aus, interessantere Materialien angewendet werden können. Die Schwierigkeit dabei liegt in der Auswahl günstiger Materialkombinationen, die sich für den Cluster Pick-Up

Prozess eigenen und der Konstruktion der Clusterquellen und dabei wiederum vor allem die der Öfen. Erste Experimente an Ge-Clustern in der Gasphase zeigten aber bereits die prinzipielle Möglichkeit solcher Anwendungen für Halbleiter aber auch Metalle sind grundsätzlich möglich.

Die nasschemische Herstellung von InAs-Nanokristallen ist erst seit wenigen Jahren möglich. So stellt diese Arbeit auch eine der ersten Untersuchungen dieser III-V Verbindungshalbleiter-Cluster dar. Vom technologischen Standpunkt sind diese Materialien für die Entwicklung von Lasern, Dioden und anderen optoelektronischen Bauteilen interessant. Wichtig ist es in diesem Bereich zuerst weitere Informationen über den exakten Aufbau dieser Nanokristalle zu erlangen um weitere Rückschlüsse für die Synthese und Selektion der Cluster ziehen zu können. Dazu kann die Photoemission (XPS) in Verbindung mit Synchrotronstrahlung durch die Variation der Tiefensensitivität einen wichtigen Beitrag leisten. Um ein umfassendes Bild zu bekommen sind auch andere Messmethoden, wie zum Beispiel Fluoreszenzmessungen mit Innerschalen Anregung geplant. Hier sind besonders die sogenannten *core-shell*-Systemen, z.B. InP mit einer ZnS-Hülle, interessant, die deutlich intensivere Fluoreszenz als reine InP-Nanokristalle zeigen.

Anhang A

Bindungsenergien von Ar-Clustern

Zur Bestimmung der Bindungsenergie pro Ar-Atom von Ar-Clustern wurden die Ergebnisse von *Xie et al.* [70] verwendet. *Xie et al.* haben für eine Reihe von Ar-Clustergrößen Bindungsenergien innerhalb eines *Lennard-Jones*-Modell bestimmt. Deren Ergebnisse sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. In der Abbildung A.1

Tabelle A.1: *Bindungsenergie eines Ar-Clusters in Abhängigkeit von der Clustergröße nach [70]. n: Anzahl der Schalen des Ar-Clusters (Ikosaeder-Struktur).* N_{Ar}*: Anzahl der Ar-Atome.* E_b*: Bindungsenergie des gesamten Clusters.* $E_{b,Atom}$*: Bindungsenergie pro Ar-Atom des Clusters.*

n [1]	N_{Ar} [1]	E_b [eV]	$E_{b,Atom}$ [meV]
2	55	2.93	53.3
3	147	9.2	62.6
4	309	21.1	68.2
5	561	40.3	71.9
6	923	68.8	74.5
7	1415	108.2	76.5
8	2057	160.4	78.0
9	2869	227.2	79.2
10	3871	310.4	80.2
11	5083	411.7	81.0
12	6525	532.9	81.7
13	8217	675.8	82.2
14	10179	842.3	82.7

sind diese Werte grafisch dargestellt. Aus der Interpolation dieser Werte wurden die Bindungsenergien pro Ar-Atom $E_{b,Atom}$ für die in dieser Arbeit benötigten Clustergrößen N_{Ar} =1700, 340 und 100 bestimmt (siehe Tabelle 4.4).

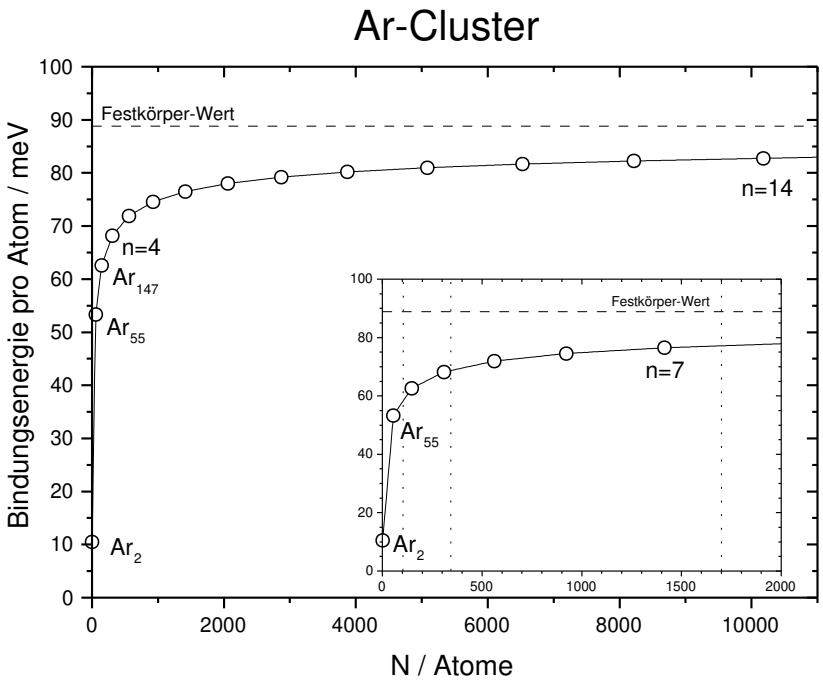


Abbildung A.1: *Bindungsenergie pro Ar-Atom eines Ar-Clusters in Abhängigkeit von der Ar-Clustergröße. Die Werte der Ar-Cluster mit abgeschlossenen Schalen (Ikosaeder-Struktur, n: Anzahl der Schalen) wurden von* Xie et al. *[70] bestimmt (siehe Tabelle A.1). Aus der interpolierten Kurve wurden die Bindungsenergien der Clustergrößen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, bestimmt. Diese sind in der kleinen Abbildung durch gestrichelte Linien für N = 1700, 340 und 100 gekennzeichnet. Ebenso ist die Bindungsenergie im Ar-Festkörper durch die horizontale Linie bei $E_{b,Atom}$ = 88.8 meV [69] angegeben. Die Bindungsenergie des Ar-Dimers beträgt 10.5 meV [68].*

Anhang B

Mathcad-Programm

Zur theoretischen Bestimmung der Bindungslängen und -energien von NaCl-Clustern wurde ein Computerprogramm entwickelt. Dieses verwendet ein einfaches elektrostatisches Modell, das sogenannte *rigid core*-Modell. Zur Beschreibung des Wechselwirkungspotentials zwischen dem Alkalikation und dem Halogenidanion wird nur die langreichweitige, elektrostatische Coulombwechselwirkung und ein kurzreichweitiger, repulsiver Born-Meyer Term verwendet [47]. Eine genauere Beschreibung des Modells und des Programms sowie die Zusammenfassung der Rechenergebnisse findet man in Abschnitt 4.6 dieser Arbeit.

Das Programm wurde mit *MATHCAD 7* der Firma *Mathsoft, Inc.* geschrieben. Zum besseren Verständnis findet man im Quellcode eine Reihe von Kommentaren. Ein typisches Rechenergebnis des Programms findet man auf den Seiten 171 und 172 (Quellcode Seite 10 und 11) am Beispiel eines $Na(NaCl)_{62}$-Clusters. Dies entspricht einem NaCl-Cluster bestehend aus $5 \times 5 \times 5$ Atomen.

Bestimmung der Bindungslänge für (n_x x n_y x n_z) NaCl-Cluster in Abhängigkeit von der Clustergröße nach dem *rigid-core* Modell und dem Konzept der *Madelung-Zahl* für ionische fcc-Kristalle.

V1.0
V1.1 (bei kubischen Clustern wird nur 1. Oktand berechnet) ca. Faktor 4 schneller
V1.2 (Madelung und nächste Nachbarn in einem Rechenschritt) ca. Faktor 4 schneller

- *Eingabeparameter auf Seite 6 eingeben.*
- *Cursor am Ende der Seite 11 positionieren und F9 zum Starten der Berechnung drücken.*
- *Ergebnis wird auf Seite 10 dargestellt.*
- *Eine graphische Darstellung findet man auf Seite 11.*
- *Das Ergebnis kann auch auch abgespeichert werden (je nach Eingabeparameter auf Seite 6).*

Konstanten:

$e0 := 1.60217733 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

$\varepsilon 0 := 8.854187817 \cdot 10^{-12}$ $\frac{F}{m}$

$\rho := 3.28 \cdot 10^{-11}$ m

$A := 1.47 \cdot 10^{-16}$ J

abstand_nnb := 1

Funktionen:

$\neg(z) := \text{wenn}(z = 0, 1, 0)$

$\text{gerade}(x) := \text{wenn}(\text{mod}(x, 2) = 0, 1, 0)$

$\text{ungerade}(x) := \neg(\text{gerade}(x))$

$\text{mittel}(x) :=$ | sum ← 0
| anz ← länge(x)
| for $i \in 1 .. anz - 1$
| $\quad sum \leftarrow sum + x_i$
| $mw \leftarrow \frac{sum}{anz - 1}$
| mw

Mittelwert eines Vektors ohne Element x0

Atom Positionen und Ionenarten (Atom 1 = Index 1): *Cluster = atom(x,y,z,ionenart)*
x,y,z ... Position
Ionenart ... 1...Na
-1...Cl

```
atom(nx, ny, nz) := | n ← 0
                    | ionenart ← 1
                    | for i ∈ 0..(nx − 1)
                    |   for j ∈ 0..(ny − 1)
                    |     for k ∈ 0..(nz − 1)
                    |       | n ← n + 1
                    |       | x_n ← (i j k ionenart)
                    |       | ionenart ← -ionenart
                    |       | ionenart ← -ionenart if ((k = nz − 1)·gerade(nz))
                    |       | ionenart ← -ionenart if ((k = nz − 1)·(j = ny − 1)·¬(ungerade(nz)·ungerade(ny)))
                    | atom ← x
```

Anzahl der Atome berechnen:

$$\text{anzahl_atome}(\text{atom}) := \text{letzte}(\text{atom})$$

Abstand zwischen Atom i und Atom j:

Abstand in Einheiten von nächsten Nachbarabstand rnn,
*entspricht den pij in r = pij * rnn*

$$\text{abstand}(i, j, \text{atom}) := \left| \begin{array}{l} a \leftarrow \left[\left(\text{atom}_i\right)^{\langle 0 \rangle} - \left(\text{atom}_j\right)^{\langle 0 \rangle} \right]^2 + \left[\left(\text{atom}_i\right)^{\langle 1 \rangle} - \left(\text{atom}_j\right)^{\langle 1 \rangle} \right]^2 \ldots \\ \quad + \left[\left(\text{atom}_i\right)^{\langle 2 \rangle} - \left(\text{atom}_j\right)^{\langle 2 \rangle} \right]^2 \\ \sqrt{a_0} \end{array} \right.$$

Abstoßung/Anziehung zwischen Atom i und Atom j ?

1 ... Anziehung
-1 ... Abstoßung

$$\text{abstoßung}(i, j, \text{atom}) := \text{wenn}\left[\left(\text{atom}_i\right)^{\langle 3 \rangle} = \left(\text{atom}_j\right)^{\langle 3 \rangle}, -1, 1 \right]$$

Madelung des i-ten Atoms:

$$\text{madelung}(i,\text{atom}) := \left|\begin{array}{l} \alpha \leftarrow 0 \\ \text{for } j \in 1..\text{anzahl_atome}(\text{atom}) \\ \quad \alpha \leftarrow \alpha + \dfrac{\text{abstoßung}(i,j,\text{atom})}{\text{abstand}(i,j,\text{atom})} \text{ if } i \neq j \\ \alpha \end{array}\right.$$

Madelung aller Atome:

$$\text{madelung_all}(\text{atom}) := \left|\begin{array}{l} \text{for } i \in 1..\text{anzahl_atome}(\text{atom}) \\ \quad x_i \leftarrow \text{madelung}(i,\text{atom}) \\ \alpha \leftarrow x \end{array}\right.$$

Anzahl nächster Nachbarn von Atom i:

$$\text{nnb}(i,\text{atom}) := \left|\begin{array}{l} x \leftarrow 0 \\ \text{for } j \in 1..\text{anzahl_atome}(\text{atom}) \\ \quad x \leftarrow x + 1 \text{ if } (\text{abstand}(i,j,\text{atom}) = \text{abstand_nnb}) \\ x \end{array}\right.$$

Anzahl nächster Nachbarn aller Atome:

$$\text{z_all}(\text{atom}) := \left|\begin{array}{l} x \leftarrow 0 \\ \text{for } i \in 1..\text{anzahl_atome}(\text{atom}) \\ \quad x_i \leftarrow \text{nnb}(i,\text{atom}) \\ z \leftarrow x \end{array}\right.$$

Madelung und nächste NB in einem Schritt für alle Atome berechnen:

$$\text{mad_z_all}(\text{atom}) := \left|\begin{array}{l} \text{for } i \in 1..\text{anzahl_atome}(\text{atom}) \\ \quad \left|\begin{array}{l} \delta_{i,0} \leftarrow \text{madelung}(i,\text{atom}) \\ \delta_{i,1} \leftarrow \text{nnb}(i,\text{atom}) \end{array}\right. \\ \delta \end{array}\right.$$

Quellcode Seite 3

Madelung und nächste NB in einem Schritt für alle Atome berechnen (nur 1 Oktand berechnet, andere durch Spiegelung):

```
mad_z_all_sym(atom) := | n ← ∛(anzahl_atome(atom))
                       | nmax ← (n − 2)/2  if gerade(n)
                       | nmax ← (n − 1)/2  if ungerade(n)
                       | for i ∈ 1 .. anzahl_atome(atom)
                       |   x ← [(atom_i)^<0>]_0,0
                       |   y ← [(atom_i)^<1>]_0,0
                       |   z ← [(atom_i)^<2>]_0,0
                       |   okt ← 1  if (x<nmax+1)·(y<nmax+1)·(z<nmax+1)
                       |   okt ← 2  if (x≥nmax+1)·(y<nmax+1)·(z<nmax+1)
                       |   okt ← 3  if (x≥nmax+1)·(y<nmax+1)·(z≥nmax+1)
                       |   okt ← 4  if (x<nmax+1)·(y<nmax+1)·(z≥nmax+1)
                       |   okt ← 5  if (x<nmax+1)·(y≥nmax+1)·(z<nmax+1)
                       |   okt ← 6  if (x≥nmax+1)·(y≥nmax+1)·(z<nmax+1)
                       |   okt ← 7  if (x≥nmax+1)·(y≥nmax+1)·(z≥nmax+1)
                       |   okt ← 8  if (x<nmax+1)·(y≥nmax+1)·(z≥nmax+1)
                       |   if okt=1
                       |     δ_i,0 ← madelung(i, atom)
                       |     δ_i,1 ← nnb(i, atom)
                       |   if okt>1
                       |     x_okt1 ← n − 1 − x  if (okt=2)+(okt=3)+(okt=6)+(okt=7)
                       |     x_okt1 ← x  otherwise
                       |     y_okt1 ← n − 1 − y  if (okt=5)+(okt=6)+(okt=7)+(okt=8)
                       |     y_okt1 ← y  otherwise
                       |     z_okt1 ← n − 1 − z  if (okt=3)+(okt=4)+(okt=7)+(okt=8)
                       |     z_okt1 ← z  otherwise
                       |     i_okt1 ← 1 + z_okt1 + n·y_okt1 + n^2·x_okt1
                       |     δ_i,0 ← δ_i_okt1,0
                       |     δ_i,1 ← δ_i_okt1,1
                       | δ
```

Quellcode Seite 4

Coulomb WW:

$$E_c(r,\alpha,qeff) := -\alpha \cdot \frac{e0^2 \cdot qeff^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon 0 \cdot r} \cdot \frac{10^{10}}{1.602177 \cdot 10^{-19}}$$

E_c in eV
r in A

Repulsiver Born-Meyer Term (T.P.Martin):

$$E_bm(r,z) := A \cdot z \cdot e^{\frac{-r \cdot 10^{-10}}{\rho}} \cdot \frac{1}{1.602177 \cdot 10^{-19}}$$

E_bm in eV
r in A

Gitterenergie des gesamten Clusters:

$$\Phi(r,N,\alpha,z,qeff) := \frac{N}{2} \cdot (E_c(r,\alpha,qeff) + E_bm(r,z))$$

Φ in eV
r in A

Ableitung der Gitterenergie nach r:

$$D\Phi(r,N,\alpha,z,qeff) := \frac{d}{dr}\Phi(r,N,\alpha,z,qeff)$$

Eingabeparameter :

Eingabe Parameter:

nx := 5

ny := 5 *nx, nx, nz, qeff hier eingeben*

nz := 5

qeff := 0.7 *Effektive Ladung 0<q<=1*

start_1 := 2.8 start := 3.1 *Einen Startwert start_1 zur numerischen Bestimmung von r0 (für q=1) und einen für start zur Bestimmung von r0 (mit qeff).*

tol_1 := 0.01 tol := 0.01 *Angabe der gewünschten Toleranzen.*

pfad := "c:\riedler\job\cluster deposition paper\madelung\" *Pfad angeben, wo der Ergebnisfile abgespeichert werden soll*

speichern := "n" n oder j *speichern ja/nein?*

Start Berechnung:

cluster := atom(nx, ny, nz)

sym := wenn((nx=ny)·(ny=nz), 1, 0)

N := anzahl_atome(cluster)

α_z_a := wenn(sym=1, mad_z_all_sym(cluster), mad_z_all(cluster))

$\alpha_a := \alpha_z_a^{<0>}$

$z_a := \alpha_z_a^{<1>}$

α := mittel(α_a)

z := mittel(z_a)

i := 1 .. anzahl_atome(cluster)

$M_{i+5,0} := i$

$M_{i+5,1} := \left[(cluster_i)^{<0>} \right]_{0,0}$

$M_{i+5,2} := \left[(cluster_i)^{<1>} \right]_{0,0}$

$M_{i+5,3} := \left[(cluster_i)^{<2>} \right]_{0,0}$

$M_{i+5,4} := \left[(cluster_i)^{<3>} \right]_{0,0}$

$M_{i+5,5} := \alpha_a_i$

$M_{i+5,6} := z_a_i$

$M_{5,0} :=$ "Nr "

$M_{5,1} :=$ "x "

$M_{5,2} :=$ "y "

$M_{5,3} :=$ "z "

$M_{5,4} :=$ "ion "

$M_{5,5} :=$ "alpha "

$M_{5,6} :=$ "z "

Auswertung :

$r0 := start$

$TOL := tol$

$r0 := wurzel(D\Phi(r0, N, \alpha, z, qeff), r0)$

$$E := \frac{\Phi(r0, N, \alpha, z, qeff)}{\frac{N}{2}}$$

$r0_1 := start_1$

$TOL := tol_1$

$r0_1 := wurzel(D\Phi(r0_1, N, \alpha, z, 1), r0_1)$

$$E_1 := \frac{\Phi(r0_1, N, \alpha, z, 1)}{\frac{N}{2}}$$

$M_{0,0} := "N \quad "$ $M_{0,1} := N$ $M_{1,0} := "nz \quad "$ $M_{1,1} := nz$

$M_{0,2} := "nx \quad "$ $M_{0,3} := nx$ $M_{1,2} := "start \ "$ $M_{1,3} := start$

$M_{0,4} := "ny \quad "$ $M_{0,5} := ny$ $M_{1,4} := "TOL \quad "$ $M_{1,5} := TOL$

$M_{2,0} := "r0 \quad "$ $M_{2,1} := wenn(r0 = start, "fehler", r0)$

$M_{2,2} := "r0_1 \ "$ $M_{2,3} := wenn(r0_1 = start, "fehler", r0_1)$

$M_{2,4} := "z \quad "$ $M_{2,5} := z$

$M_{3,0} := "alpha \ "$ $M_{3,1} := \alpha$

$M_{3,2} := "E \quad "$ $M_{3,3} := wenn(r0 = start, "fehler", E)$

$M_{3,4} := "E_1 \ "$ $M_{3,5} := wenn(r0_1 = start, "fehler", E_1)$

$M_{4,0} := "q_eff \ "$ $M_{4,1} := qeff$

$M_{4,2} := "start1"$ $M_{4,3} := start_1$ $M_{4,4} := "tol_1 \ "$ $M_{4,5} := tol_1$

Speichern von Clusterdaten als ASCII-File: x,y,z-Position/Ionenart/Madelung/ /Anzahl nächste NB:

Pfad: kann oben eingegeben werden
Dateiname fest: cluster_nx_ny_nz.prn

extra := verket(zahlinzf(nx) , verket("_" , verket(zahlinzf(ny) , verket("_" , zahlinzf(nz)))))

dateiname := verket(pfad , verket("cluster_" , verket(extra , ".prn")))

dateiname = "c:\riedler\job\cluster deposition paper\madelung\cluster_5_5_5.prn"

PRNCOLWIDTH := 9

PRNPRECISION := 5

Prog(speichern , M) := | PRNSCHREIBEN(dateiname) := M if speichern = "j"
| speichern

Prog(speichern , M) = "n"

dateiname_ergebnis := wenn(speichern = "j" , dateiname , "*** Nicht gespeichert ***")

Hat numerische Bestimmung der Nullstellen für r0 (q=1) bzw. r0 (qeff) funktioniert?

Hinweis_1 := wenn(r0_1 = start_1 , "*** Fehler r0_1, E_1 ***" , "Berechnung für q_eff=1 ok")

Hinweis := wenn(r0 = start , "*** Fehler r0, E ***" , "Berechnung für q_eff ok")

Ergebnis :

Cluster : nx = 5
ny = 5
nz = 5
N = 125 *... Anzahl der Atome*
sym = 1 *... 1 bedeutet kubischer Cluster*

Startwertparameter : q_eff = 1 start_1 = 2.8 tol_1 = 0.01
qeff = 0.7 start = 3.1 tol = 0.01

α = 1.654931 *Mittlere Madelungskonstante*
z = 4.8 *Mittlere Anzahl nächster NB*

q_eff = 1 r0_1 = 2.738407 *Bindungslänge Na-Cl in Angström*
E_1 = −7.659957 *Bindungsenergie pro Molekül in eV*

qeff = 0.7 r0 = 3.041215 *Bindungslänge Na-Cl in Angström*
E = −3.425487 *Bindungsenergie pro Molekül in eV*

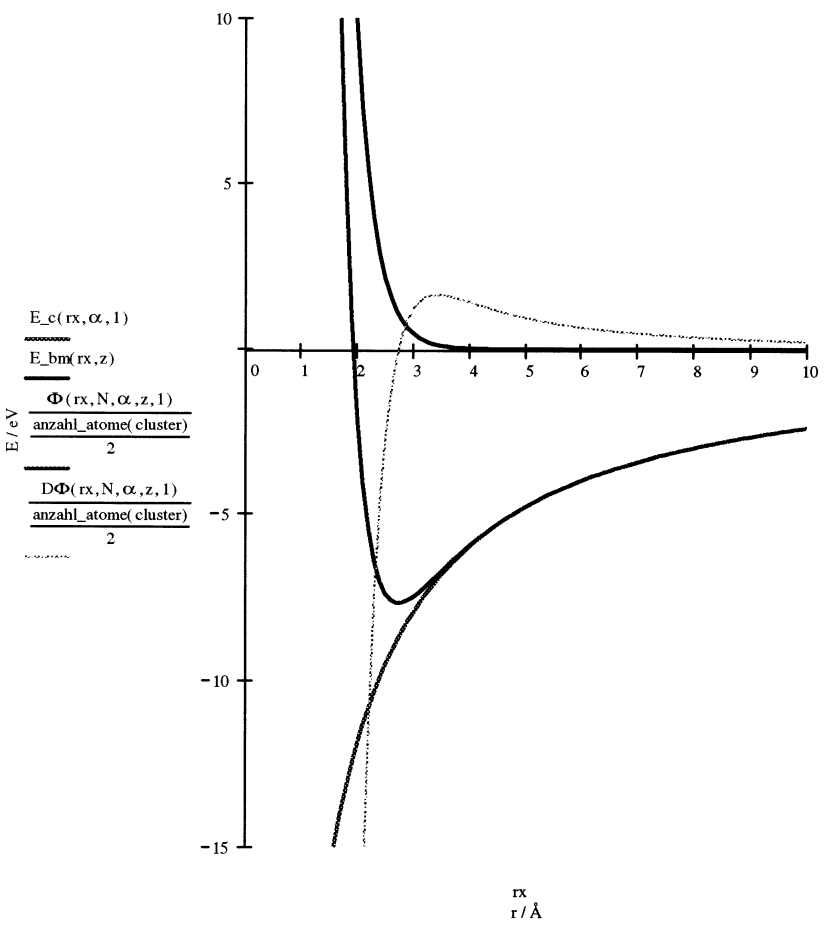
dateiname_ergebnis = "*** Nicht gespeichert ***"
Hinweis_1 = "Berechnung für q_eff=1 ok"
Hinweis = "Berechnung für q_eff ok"

Bei Fehlermeldung Startwerte bei den Eingabeparametern neu wählen.

Quellcode Seite 10

Graph:

$rx := 0, .1 .. 10$



Hinweis: Nach Eingabe der gewünschten Parameter unter Eingabeparameter hier den Cursor positionieren und die Taste F9 zum Starten der Berechnung drücken.

Quellcode Seite 11

Anhang C

Konstruktionszeichnung der UHV-Kammer

In den Abbildungen C.1 bzw. C.2 ist die Präparations- bzw. Analysekammer dargestellt. Die Konstruktionszeichnungen wurden von *Fechte* [129] angefertigt. Die Beschreibung der Flansche ist in der Tabelle C.1 bzw. C.2 zusammengefasst. Um möglichst viele Flansche anbringen zu können bietet sich die Verwendung einer Kugelkammer an. Die spezielle Form von "abgeschnittenen" Kugeln der Kammern ergab sich einerseits aus der begrenzten Höhe am Messplatz BW3 und andererseits aus der Anforderung einer möglichst geringen Flugstrecke der Cluster von der Clusterquelle (Flansch Nr. P8 in Abbildung C.1) zum Kammerzentrum.

Die beiden Kammern sind über ein UHV-Ventil miteinander verbunden. Das Gestell der Kammer ermöglicht eine Verschiebung in alle drei Raumrichtungen. In z-Richtung kann die Kammer mit einem Motor über ein Spindelhubelement um 290 mm auf- und abgefahren werden. In x/y-Richtung kann die Kammer um 100 mm manuell über eine Gewindestange verfahren werden.

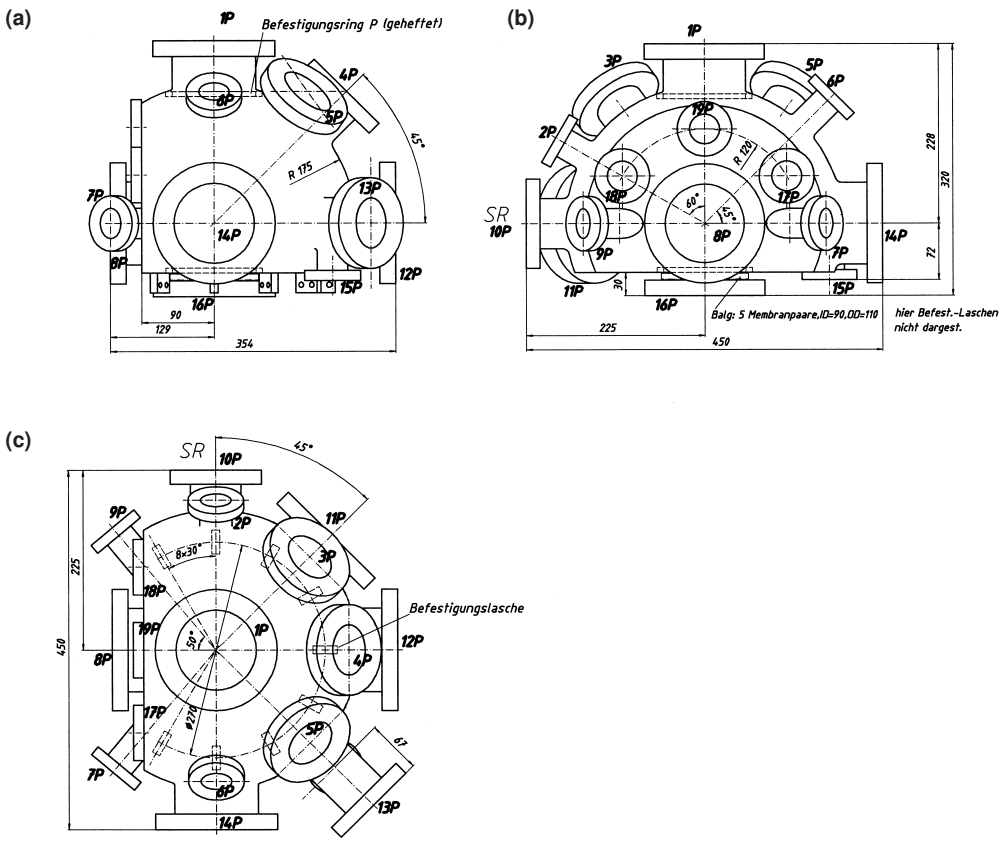


Abbildung C.1: *Darstellung der Präparationskammer der neuen UHV-Kammer. Die Angaben der Maße sind in Millimeter. Zur genauen Beschreibung der einzelnen Flansche 1P-19P siehe Tabelle C.1. (Abbildung von [129]).*
(a),(b): Seitenansicht, (c): Draufsicht.

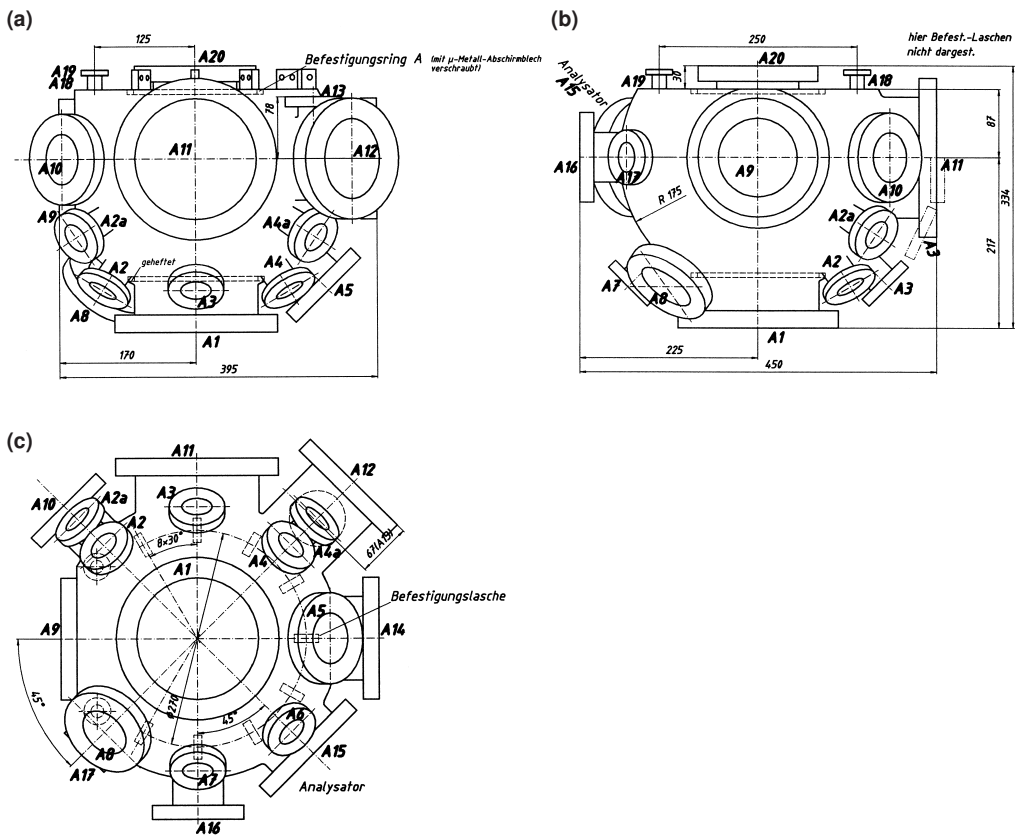


Abbildung C.2: *Darstellung der Analysekammer der neuen UHV-Kammer. Die Angaben der Maße sind in Millimeter. Zur genauen Beschreibung der einzelnen Flansche A1-A20 siehe Tabelle C.2. (Abbildung von [129]).*
(a),(b): Seitenansicht, (c): Ansicht von unten.

Tabelle C.1: *Beschreibung der Flansche der Präparationskammer.*
Bez.: Bezeichnung des Flansches (siehe Abbildung C.1), Typ: Typ des Flansches, A: Abstand in mm zum Kammerzentrum, Art: Verwendungszweck des Flansches, bei Angaben in Klammer handelt es sich um den geplanten Verwendungszweck.

Bez	Typ	A	Art
1P	DN 100 CF	228	XYZ-Manipulator mit Kryostat
2P	DN 40 CF	216	Sputter-Gun
3P	DN 63 CF	232	Fenster
4P	DN 63 CF	232	frei
5P	DN 63 CF	232	Fenster
6P	DN 40 CF	232	(Microbalance)
7P	DN 40 CF	200	(Evaporator)
8P	DN 100 CF	129	(Clusterquelle)
9P	DN 40 CF	200	(Evaporator)
10P	DN 63 CF	225	frei (SR)
11P	DN 100 CF	203	Turbomolekular-Pumpe
12P	DN 100 CF	225	(Quadrupol Massenspektrometer)
13P	DN 63 CF	275	Probentransfersystem
14P	DN 100 CF	225	frei
15P	DN 40 CF	s.Zeichn.	(Bypass zu Analysekammer)
16P	DN 100 CF	92	Verbindung zu Analysekammer
17P	DN 40 CF	s.Zeichn.	Druckmesskopf
18P	DN 40 CF	s.Zeichn.	Druckmesskopf
19P	DN 40 CF	s.Zeichn.	(Shutter für Clusterstrahl)

Tabelle C.2: *Beschreibung der Flansche der Analysekammer.*
Bez.: Bezeichnung des Flansches (siehe Abbildung C.2), Typ: Typ des Flansches, A: Abstand in mm zum Kammerzentrum, Art: Verwendungszweck des Flansches, bei Angaben in Klammer handelt es sich um den geplanten Verwendungszweck.

Bez	Typ	A	Art
A1	DN 150 CF	217	Ionen Pumpe
A2	DN 40 CF	230	Druckmesskopf
A2a	DN 40 CF	230	frei
A3	DN 40 CF	230	Si-Diode
A4	DN 40 CF	230	(Quadrupol Massenspektrometer)
A4a	DN 40 CF	230	frei
A5	DN 63 CF	230	(TEY-Messung)
A6	DN 40 CF	230	frei
A7	DN 40 CF	230	(Electron-Gun)
A8	DN 63 CF	230	(Luminiszenz-Messung)
A9	DN 100 CF	170	Fenster
A10	DN 63 CF	235	frei
A11	DN 150 CF	225	(LEED/Transmission)
A12	DN 100 CF	275	frei
A13	DN 40 CF	s.Zeichn.	(Bypass zu Präparationskammer)
A14	DN 100 CF	225	Fenster
A15	DN 100 CF	203	Elektronen-Energie-Analysator
A16	DN 63 CF	225	SR
A17	DN 40 CF	200	Röntgenröhre
A18	DN 16 CF	s.Zeichn.	frei
A19	DN 16 CF	s.Zeichn.	frei
A20	DN 100 CF	117	Verbindung zur Präparationskammer

Abbildungsverzeichnis

2.1 Undulatorbeamline BW3 15
2.2 Clusterexperiment SMAC 16
2.3 Überschallexpansionsquelle 18
2.4 Bornitridofen 20
2.5 Reflektron 21
2.6 Auswerteelektronik zur Aufnahme von Absorptionsspektren 23
2.7 Aufbau SMAC für Depositionsexperimente 24
2.8 UHV-Experiment 27
2.9 Vakuumsystem des UHV-Experimentes 28
2.10 Hemisphärischer Elektronenenergieanalysator 30
2.11 KONTI-Kryostat 32

3.1 Schematische Darstellung eines Absorptionsspektrums 36
3.2 Schematische Darstellung von Innerschalenübergängen 38
3.3 Vielfachstreuung der auslaufenden Elektronenwelle bei der Absorption 39
3.4 Energiediagramm des Photoemissionsprozesses 41
3.5 Schematische Darstellung der Photoabsorption 42
3.6 Schematische Darstellung der Entstehung eines XPS-Spektrums . . 43
3.7 Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern 45
3.8 Anpassung der XPS-Spektren 46

4.1 Pick-up Clusterquelle 56
4.2 Typisches Massenspektrum von NaCl-Clustern 60
4.3 Massenspektren der NaCl-Cluster (Clusterfilme) 63
4.4 Massenspektren der NaCl-Cluster (freie Cluster) 64
4.5 Vergrößerter Ausschnitt eines NaCl-Cluster Massenspektrums . . . 65
4.6 Methode der Clusterdeposition 66
4.7 Absorptionsspektren an der Na K-Kante an deponierten NaCl-Clustern 71

4.8 Absorptionsspektren an der Na K-Kante an freien NaCl-Clustern . 72
4.9 Vergleich der Absorptionsspektren an deponierten und freier NaCl-Clustern 75
4.10 Interatomare Abstandskorrelation für den NaCl-Festkörper 78
4.11 Muffin-Tin Potential für N_2 80
4.12 Vergleich der XANES-Spektren mit Vielfachstreurechnungen (deponierte Cluster) 81
4.13 Vergleich der XANES-Spektren mit Vielfachstreurechnungen (freie Cluster) 82
4.14 Struktur von $(NaCl)_n$-Clustern 85
4.15 Struktur von $[Na(NaCl)_n]^+$-Clustern 86
4.16 Paarwechselwirkungspotential im NaCl-Molekül und im NaCl-Festkörper 90
4.17 Bindungslänge r_0 und Bindungsenergie $E(r_0)$ nach dem *rigid core* Modell für $(NaCl)_n$- und $Na(NaCl)_n$-Cluster 92
4.18 Bindungslängen $r_{zentral}$ und Bindungsenergien $E_{zentral}$ für das zentrale Atom kubischer Cluster nach dem *rigid core* Modell 94
4.19 Vergleich der theoretischen und experimentellen Bindungslänge r_0 in $(NaCl)_n$-Clustern 97

5.1 Räumliche Darstellung des TOP-Moleküls 105
5.2 Schematische Darstellung der InAs-Nanokristalle 106
5.3 UV Vis Absorptionsspektrum der InAs-Nanokristall Proben A bis E 107
5.4 TEM-Aufnahme der InAs Nanokristalle der Probe A 108
5.5 TEM-Aufnahme der InAs Nanokristalle der Probe B 109
5.6 TEM-Aufnahme der InAs Nanokristalle der Probe E 110
5.7 Atomare Struktur des binären III-V Verbindungshalbleiter InAs . . 112
5.8 XPS-Spektren von InAs(110) am As3d- und In4d-Niveau 113
5.9 XPS-Übersichtsspektrum von InAs(110) 116
5.10 XPS-Spektren von InAs(110) des As3d-Niveau 117
5.11 XPS-Spektren von InAs(110) des In4d-Niveaus 118
5.12 Verhalten der Komponenten des As3d-Niveaus der InAs(110)-Probe mit der kinetischen Energie der Photoelektronen 122
5.13 Verhalten der Komponenten des In4d-Niveaus der InAs(110)-Probe mit der kinetischen Energie der Photoelektronen 123
5.14 Oxidationsgrad der InAs(110)-Probe 124
5.15 XPS-Übersichtsspektrum der InAs-Nanokristallprobe B 126

5.16 XPS-Spektren der InAs-Probe B des As3d-Niveaus 128
5.17 XPS-Spektren der InAs-Probe B des In4d-Niveaus 129
5.18 Verhalten der Komponenten des As3d-Niveaus der InAs-Probe B mit der kinetischen Energie der Photoelektronen 132
5.19 Verhalten der Komponenten des In4d-Niveaus der InAs-Probe B mit der kinetischen Energie der Photoelektronen 133
5.20 XPS-Spektren der InAs-Probe A des As3d-Niveaus 136
5.21 XPS-Spektren der InAs-Probe D des As3d-Niveaus 137
5.22 Verhalten der Komponenten des As3d-Niveaus der InAs-Probe A mit der kinetischen Energie der Photoelektronen 139
5.23 Verhalten der Komponenten des In4d-Niveaus der InAs-Probe D mit der kinetischen Energie der Photoelektronen 140
5.24 Zusammenfassung der As3d-Spektren der Proben A, B und D . . . 142
5.25 Vergleich des Verhaltens der Volumenkomponente des As3d-Niveaus für die InAs-Proben A, B und D 143
5.26 Vergleich des Verhaltens der Relaxationskomponente des As3d-Niveaus für die InAs-Proben A, B und D 144
5.27 Vergleich des Verhaltens der Komponente s_2 des As3d-Niveaus für die InAs-Proben A, B und D 145
5.28 Vergleich der XPS-Spektren des As3d-Niveaus an der reinen und der oxidierten InAs-Probe B 147
5.29 Vergleich der XPS-Spektren des In4d-Niveaus an der reinen und der oxidierten InAs-Probe B 148
5.30 Verhalten der Komponenten des As3d-Niveaus der reinen und der oxidierten InAs-Probe B 150
5.31 Verhalten der Komponenten des In4d-Niveaus der reinen und der oxidierten InAs-Probe B 151
5.32 Zusammenfassung der Energiepositionen der einzelnen Komponenten aus den Anpassungen der XPS-Spektren 154

A.1 Bindungsenergie pro Ar-Atom in Abhängigkeit der Ar-Clustergröße 160

C.1 Präparationskammer der neuen UHV-Kammer 174
C.2 Analysekammer der neuen UHV-Kammer 175

Tabellenverzeichnis

3.1 Parameter zur Anpassung von XPS-Spektren 49

4.1 Materialkonstante K für dem Γ^*-Formalismus 57
4.2 Mittlere Clustergröße der Massenspektren aus Abbildung 4.3 . . . 62
4.3 Mittlere Clustergröße der Massenspektren aus Abbildung 4.4 . . . 62
4.4 Anzahl der abgedampften Ar-Atome beim Depositionsprozess . . . 67
4.5 q-Parameter für die drei Clustergrößen zur Filmdeposition 68
4.6 Aus den Absorptionsspektren bestimmte Bindungslänge r_0 in Clustern 79
4.7 Nach dem *rigid core* Modell bestimmte Bindungslänge r_0 und Bindungsenergie $E(r_0)$ im NaCl-Festkörper und im NaCl-Molekül . . . 89
4.8 Nach dem *rigid core* Modell bestimmte Bindungslänge r_0 und Bindungsenergie $E(r_0)$ für verschiedene Clustergrößen 91
4.9 Madelung-Zahlen $\alpha_{zentral}$, Bindungslängen $r_{zentral}$ und Bindungsenergien $E_{zentral}$ des zentralen Atoms kubischer NaCl-Cluster nach dem *rigid core* Modell 93
4.10 Schalenaufbau eines 9×9×9 NaCl-Clusters 96
4.11 Vergleich theoretischer und experimenteller Literaturwerte der Bindungslänge r_0 und der Bindungsenergie E_0 für NaCl-Cluster 99

5.1 Mittlere Clusterdurchmesser d der InAs-Proben A, B, D und E . . 109
5.2 SCS, $\Delta E_{s.o.}$, branching ratio und Breite der Lorentz-Funktion Γ_L für das As3d- und das In4d-Niveau des InAs(110)-Festkörpers . . . 113
5.3 Ergebnis der Anpassung des As3d-Niveaus der InAs(110)-Probe . . 119
5.4 Ergebnis der Anpassung des In4d-Niveaus der InAs(110)-Probe . . 119
5.5 Experimentelle Auflösung ΔE_{Instr} der Messungen an InAs(110) . . 120
5.6 Ergebnis der Anpassung des As3d-Niveaus der InAs-Probe B . . . 127
5.7 Ergebnis der Anpassung des In4d-Niveaus der InAs-Probe B 127
5.8 Experimentellen Auflösung ΔE_{Instr} der Messungen an der InAs-Probe B 130

5.9 Ergebnis der Anpassung des As3d-Niveaus der InAs-Probe A . . . 135
5.10 Ergebnis der Anpassung des As3d-Niveaus der InAs-Probe D . . . 135
5.11 Experimentelle Auflösung ΔE_{Instr} der Messungen an der InAs-Probe A . . . 138
5.12 Experimentelle Auflösung ΔE_{Instr} der Messungen an der InAs-Probe D . . . 138
5.13 Vergleich der Anpassungsparameter für die InAs-Proben A, B und D 141
5.14 Ergebnis der Anpassung des As3d-Niveaus der oxidierten InAs-Probe B . . . 146
5.15 Ergebnis der Anpassung des In4d-Niveaus der oxidierten InAs-Probe B . . . 149

A.1 Bindungsenergie eines Ar-Clusters . . . 159

C.1 Flansche der Präparationskammer . . . 176
C.2 Flansche der Analysekammer . . . 177

Literaturverzeichnis

[1] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules*, volume 52 (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio, Hongkong, Barcelona, Budapest, 1993).

[2] P. A. Montano, H. Purdum, G. K. Shenoy, T. I. Morrison and W. Schulze, *X-ray absorption fine structure study of small metal clusters isolated in rare-gas solids*, *Surf. Sci.* **156** (1985) 228.

[3] P. A. Montano, G. K. Shenoy and E. E. Alp, *Structure of Copper Microcluster Isolated in Solid Argon*, *PRL* **56** (1986) 2076.

[4] P. A. Montano, J. Zhao, M. Ramanathan, G. K. Shenoy and W. Schulze, *Structure of Ag, Fe and Ge microcluster*, *Z. Phys. D* **12** (1989) 103.

[5] L. B. Hansen, P. Stoltze, J. K. Norskov, B. S. Clausen and W. Niemann, *Is There a Contraction of the Interatomic Distance in Small Metal Particles?*, *PRL* **64** (1990) 3155.

[6] M. Rutzen, S. Kakar, C. Rienecker, R. von Pietrowski and T. Möller, *Cluster aggregation: a new methode for probing atomic and molecular clusters*, *Z. Phys. D* **38** (1996) 89.

[7] C. U. S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin and T. Möller, *First results from the high resolution XUV undulator beamline BW3 at HASYLAB*, *Nucl. Instr. and Meth.* **A 337** (1994) 603.

[8] HASYLAB, *Experimental Stations at HASYLAB, Technischer Report* (HASYLAB am DESY, 1997).

[9] *Carl Zeiss, Postfach 1380, 53444 Oberkochem, SX-700 Plangittermonochromator.*

[10] M. Wolff, *Clusteraggregation: Untersuchung des Pick-Up-Prozesses verschiedener Alkalihalogenide in Argonclustern*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, (1998).

[11] *Stefan Kaesdorf, Bedienungsaleitung: Reflektron mit Energiefokussierung 2. Ordnung und zweistufiger Ionenextraktion, ausgestattet mit Elektronstoßquelle, Gerät zur Forschung und Industrie, Gabbelstraße 59, 80333 München, Tel.: 089/521795*, (1997).

[12] O. Hagena, *Nucleation and Growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows*, *Surf. Sci.* **106** (1981) 101.

[13] C. Rienecker, *Massenspektroskopie und Innerschalenphotoionisation von Alkalihalogenidclustern*, Dissertation, Universität Hamburg, (1998).

[14] *LakeShore Cryo-Technics, Breslauer Straße 25, 64572 Büttelborn, Temperatur Diode CT-470-SD.*

[15] *LakeShore Cryo-Technics, Breslauer Straße 25, 64572 Büttelborn, Cryocontroller 300.*

[16] *Advanced Ceramics Corp., 11907 Madison Avenue, Cleveland, Ohio 44107-5026, USA, Boralectric Heating Elements*, information über: tectra, (http://www.tectra.de/e/Heater.htm).

[17] *tectra GmbH Physikalische Instrumente, Reuterweg 65, 60323 Frankfurt/Main, Universal-Heizernetzteil HC3500.*

[18] W. C. Wiley and I. McLaren, *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*, *Rev. Sci. Instr.* **26(12)** (1955) 1150.

[19] V. I. Karataev, B. A. Mamyrin and D. V. Shmikk, *New Method for Fokusing Ion Bunches in Time-of-Flight Mass Spectrometers*, *Sov. Phys.-Techn. Phys.* **16(7)** (1972) 1177.

[20] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk and V. A. Zagulin, *The Mass Reflectron, a New Nonmagnetic Time-of.Flight Mass Spectrometer with High Resolution*, *Sov. Phys.-JETP* **37(1)** (1973) 45.

[21] A. Beutler, *Flugzeitmassenspektroskopie an Molekülen und Clustern unter Verwendung der Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Universität Hamburg, (1993).

[22] O. Löfken, Dissertation, Universität Hamburg, (2001).

[23] F. Federmann, *Innerschalenspektroskopi an freien Argon- und Neonclustern*, Dissertation, Universität Hamburg, (1994).

[24] *VAT Deutschland GmbH, Bretonischer Ring 7, 85630 - Grasbrunn, Germany.*

[25] *Vacuum Generators, Maunsell Road, Hastings, East Sussex TN38 9NN, Großbritannien.*

[26] *Varian GmbH, Alsfelder Str. 6, Postfach 11 14 35, 64289 Darmstadt, Germany.*

[27] *Balzers-Pfeiffer GmbH, Emmeliusstraße 33, 35614 Asslar, Deutschland.*

[28] *Caburn MDC GmbH, Hauptstraße 117, 10827 Berlin-Schöneberg, Deutschland.*

[29] *balzers Instruments, 9496 Balzers, Fürstentum Lichtenstein.*

[30] *Omicron Vakuumphysik GmbH, Idsteiner Straße 78, 65232 Taunusstein, Deutschland.*

[31] *Cryovac Gesellschaft für Tieftemperaturtechnik mbH & Co. KG, Heuserweg 14, 53842 Troisdorf, Deutschland.*

[32] *Cryo-Technics, Breslauer Straße 25, 64572 Büttelborn, Deutschland.*

[33] W. Kossel, *Zum Bau der Röntgenspektren*, *Z. Phys.* **1** (1920) 119.

[34] W. Kossel, *Über die Ausbildung der der Röntgenserien mit wachsender Ordnungszahl*, *Z. Phys.* **2** (1920) 470.

[35] J. L. Dehmer and D. Dill, *Shape Resonance in K-Shell Photoionization of Diatomic Molecules*, *PRL* **35** (1975) 213.

[36] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).

[37] A. Bianconi, *Surface x-ray absorption spectroscopy: surface EXAFS and surface XANES*, *Appl. Surf. Sci.* **6** (1980) 392.

[38] G. Comelli, J. Stöhr, C. J. Robinson and W. Jark, *Structural studies of argon-sputtered amorphous carbon films by means of extended x-ray absorption fine-structure*, *PRB* **38** (1988) 7511.

[39] A. Bianconi, R. Bachrach and S. Flodström, *Oxygen chemisorption on Al: Unoccupied extrinsic surface resonances and site-structure determination by surface soft-x-ray absorption*, *PRB* **19** (1979) 3879.

[40] P. Eisenberger and B. M. Kincaid, *EXAFS: New Horizons in Structure Determinations*, *Science* **200** (1978) 1441.

[41] E. A. Stern, *Structure Determination by X-ray Absorption*, *Contemporary Physics* **19** (1978) 289.

[42] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, *Extended x-ray absorption fine structure – its strengths and limitations as a structural tool*, *Review of Modern Physics* **53** (1981) 769.

[43] J. G. Jenkin, R. D. G. Leckey and J. Liesegang, *The Development of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: 1900-1960*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **12** (1977) 1.

[44] H. Winick and S. Doniach, *Synchrotron Radiation Research* (Plenum Press, New York, 1980).

[45] J. J. Joyce, M. D. Giudice and J. H. Weaver, *Quantitative analysis of synchrotron radiation photoemission core level data*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **49** (1989) 31.

[46] *Peak Fit v4.0 software © 1995, AISN Software Inc., Jandel Scientific.*

[47] T. P. Martin, *Alkali Halide Cluster and Microcrystals*, *Phys. Rep.* **95** (1983) 167.

[48] C. Ochsenfeld and R. Ahlrichs, *An ab initio investigation of clusters* $Na_n Cl_n$, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 3487.

[49] N. G. Phillips, C. W. S. Conover and L. A. Bloomfield, *Calculations of the binding energies and structures of sodium chloride clusters and cluster ions*, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 4980.

[50] P. A. amd J. E. Straub, *Energy minimization using the classical density distribution: Application to sodium chloride clusters*, *PRB* **53** (1996) 13857.

[51] L. Andrews and M. Moskovits, *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species* (Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland, 1989).

[52] K. Bromann, C. Félix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet and K. Kern, *Controlled Deposition of Size-Selected Silver Nanocluster*, *Science* **274** (1996) 956.

[53] P. S. Bechthold, U. Kettler, H. R. Schober and W. Krasser, *Guest-Host Interaction and Photochemical Transformation of Silver Particles Isolated in Rare Gas Matrices*, *Z. Phys. D* **3** (1986) 263.

[54] P. A. Montano, W. Schulze, B. Tesche, G. K. Shenoy and T. I. Morrison, *Extended x-ray-absorption fine-structure study of Ag particles isolated in solid argon*, *PRB* **30** (1984) 672.

[55] P. A. Montano, J. Zhao, M. Ramanathan, G. K. Shenoy, W. Schulze and J. Urban, *Structure of silver microcluster*, *Chem. Phys. Let.* **164** (1989) 126.

[56] H. Pudrum, P. A. Montano, G. K. Shenoy and T. Morrison, *Extended-x-ray-absorption-fine-structure study of small Fe molecules isolated in solid neon*, *PRB* **25** (1982) 4412.

[57] E. Hudson, E. Moler, Y. Zheng, S. Kellar, P. Heimann, Z. Hussain and D. A. Shirley, *Near-edge sodium and fluorine K-shell photoabsorption of alkali halides*, *PRB* **49** (1994) 3701.

[58] A. Kolmakov, J. O. Löfken, C. Nowak, F. Picucci, M. Riedler, C. Rienecker, A. Wark, M. Wolff and T. Möller, *Aggregation of small CsI cluster inside Ar clusters: ionization and fragmentation under soft X-ray excitation*, *Eur. Phys. J. D* **9** (1999) 277.

[59] M. Kasrai, M. E. Fleet, G. M. Bancroft, K. H. Tan and J. M. Chen, *X-ray-absorption near-edge structure of alkali halides: The interatomic-distance correlation*, *PRB* **43** (1991) 1763.

[60] *A. V. Soldatov und G. Yalovega, Faculty of Physics, Rostov University, Sorge 5, Rostov-na-Donu, 344090, Russia.*

[61] T. E. Gough, M. Mengel, P. A. Rowntree and G. Scoles, *Infrared spectroscopy at the surface of clusters: SF_6 on Ar*, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 4958.

[62] R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeld and T. Möller, *CLULU: An Experimental Setup for Luminescence Measurement on Van-der-Waals Clusters with Synchrotron radiation*, *Rev. Sci. Instr.* **64** (1993) 2838.

[63] U. Buck and R. Krohne, *Cluster Size Determination from Diffractive He Atom Scattering*, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 5408.

[64] F. Amar, S. Goyal, D. Leveandier, L. Perera and G. Scoles, *Clusters of Atoms and Molecules II*, volume 56, h. haberland edition (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio, Hongkong, Barcelona, Budapest, 1994).

[65] A. W. Potts, T. A. Williams and W. C. Price, *Photoelectron spectra and electronic structure of diatomic alkali halides*, *Proceedings of the Royal Society London* **A 341** (1974) 147.

[66] R. Pflaum, P. Pfau, K. Sattler and E. Recknagel, *Electron Impact Studies on Sodium Halide Microclusters*, *Surf. Sci.* **156** (1985) 165.

[67] M. Lewerenz, B. Schilling and J. P. Toennies, *A new scattering deflection method for determining and selecting the sizes of large liquid clusters of* ^{4}*He*, *Chem. Phys. Let.* **206** (1993) 381.

[68] A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985).

[69] G. Zimmerer, *Creation, Motion and Decay of Excitons in Rare-Gas Solids* (U. M. Grassano and N. Terzi, Soc. Italiana di Fisca, Bologna, 1987).

[70] J. Xie, J. A. Northby, D. L. Freeman and J. D. Doll, *Theoretical studies of the energetics and structures of atomic clusters*, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 612.

[71] P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J. P. Perez, J. Tuaillon, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard and J. Lerme, *From free clusters to cluster-assembled materials*, *Int. J. Mod. Phys. B* **9** (1995) 339.

[72] A. Masson, J. J. Métois and R. Kern, *Migration brownienne de cristallites sur une surface et relation avec l'épitaxie*, *Surf. Sci.* **27** (1971) 463.

[73] T. Fujikawa, T. Okazawa, K. Yamasaki, J.-C. Tang, T. Murata, T. Matsukawa and S. Naoé, *Full Multiple-Scattering Approach to Na K.Edge XANES of NaCl-KCl Mixed Crystals*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 2952.

[74] T. Murata, T. Matsukawa and S. Naoé, *XANES and EXAFS on K-shell absorption in $K_{1-x}Na_xCl$ solid solutions*, *Solid State Commu.* **66** (1988) 787.

[75] B. F. Sonntag, *Observations of 'forbidden' soft-x-ray transitions: Li K absorption in LiF*, *PRB* **9** (1974) 3601.

[76] A. B. Kunz, J. C. Boisvert and T. O. Woodruff, *Li K-edge soft-x-ray absorption in LiF*, *PRB* **30** (1984) 2158.

[77] A. Elafif, R. C. Karnatak, J. M. Esteva, C. M. Teodorescu, M. Womes and E. Bouisset, *K edge photoabsorption spectra in gas phase alkali halides*, *Physica B* **208 & 209** (1995) 115.

[78] F. Federmann, O. Björneholm, A. Beutler and T. Möller, *Resonant X-Ray Absorption of Neon Clusters: The Influence of Cluster Size on the Character of Core Excited States*, *PRL* **73** (1994) 1549.

[79] H. Haberland, *Comment on Alkali Halide Cluster Fragmentation*, *Surf. Sci.* **156** (1985) 303.

[80] A. Kolmakov, J. Löfken, C. Nowak, F. Picucci, M. Riedler, C. Rienecker, A. Wark, M. Wolff and T. Möller, *Argon coated alkali halide cluster: the effect of the coating on the ionization and fragmentation dynamics*, *Chem. Phys. Let.* **319** (2000) 465.

[81] C. R. Natoli, *EXAFS and Near Edge Structure*, volume 27 (A. Bianconi, L. Incoccia and S. Stipcich, Springer, Berlin, 1983).

[82] C. Nowak, C. Rienecker, A. Kolmakov, J. O. Löfken, F. Picucci, M. Riedler, A. V. Soldatov, M. Wolff and T. Möller, *Innershell photoionisation spectroscopy of NaCl clusters*, *J. Electr. Spectr.* **101–103** (1999) 199.

[83] S. D. Longa, A. Soldatov, M. Pompa and A. Bianconi, *Atomic and electronic structure probed by X-ray absorpton spectroscopy: full multiple scattering analysis with the G4XANES package*, *Comp. Mat. Sci.* **4** (1995) 199.

[84] A. V. Soldatov, T. S. Ivanchenko, S. D. Longa and A. Bianconi, *Two-electron excitations and one-electron multiple-scattering resonances in the x-ray absorption of solid neon*, *PRB* **47** (1993) 16155.

[85] A. V. Soldatov, T. S. Ivanchenko, I. E. Stekhin and A. Bianconi, *X-ray absorption fine-structure investigation of the ionic compounds NaBr, KBr*

and RbCl: full multiple-scattering analysis, *J. Phys.: Cond. Matter* **5** (1993) 7521.

[86] A. V. Soldatov, T. S. Ivanchenko, I. E. Stekhin and A. Bianconi, *X-Ray Absorption Fine Structure Investigation of the High Pressure Phase of KBr and RbCl*, *Phys. Status Solidi B* **184** (1994) 237.

[87] K. B. Garg, A. Bianconi, S. D. Longa, A. Clozza, M. D. Santis and A. Marcelli, *Multiple-scattering analysis of K-edge x-ray-absorption near-edge spectrum of* YBa_2Cu_3O, *PRB* **38** (1988) 244.

[88] A. Bianconi, C. Li, S. D. Longa and M. Pompa, *Electronic structure of* $Bi_2CaSr_2Cu_2O_8$ *determined by a combined analysis of various polarized x-ray-absorption spectra*, *PRB* **45** (1992) 4989.

[89] A. Bianconi, A. C. Castellano, P. J. Durham, S. S. Hasnain and S. Phillips, *The CO bond angle of carboxymyoglobin determined by angular-resolved XANES spectroscopy*, *Nature* **318** (1985) 685.

[90] L. Palladino, S. D. Longa, A. Reale, M. Belli, A. Scafati, G. Onori and A. Santucci, *X-ray absorption near edge structure (XANES) of Cu(II)-ATP and related compounds in solution: Quantitative determination of the distortion of the Cu site*, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 2720.

[91] J. Diefenbach and T. P. Martin, *The structure of alkali halide clusters*, *Surf. Sci.* **156** (1985) 234.

[92] J. P. K. Doye and D. J. Wales, *Structural transitions and global minima of sodium chloride clusters*, *PRB* **59** (1999) 2292.

[93] T. P. Martin, *NaCl polymers*, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 5207.

[94] C. Weißmantel und C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1980).

[95] P. L. Clouser and W. Gordy, *Millimeter-Wave Molecular-Beam Spectroscopy: Alkali Chlorides*, *Phys. Rev. A* **134** (1964) 863.

[96] P. A. Akischin, *Z. Phys. Chem.* **213** (1960) 111.

[97] R. J. Mawhorter, M. Fink and J. G. Hartley, *An electron diffraction study of alkali chloride vapors*, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 4418.

[98] A. P. Alivisatos, *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*, *Science* **271** (1996) 933.

[99] T. Vossmeyer, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller and H. Weller, *CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift*, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 7665.

[100] J. E. B. Katari, V. L. Colvin and A. P. Alivisatos, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface*, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4109.

[101] O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, B. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs and N. Peyghambarian, *Synthesis and characterization of InP, GaP, and $GaInP_2$ quantum dots*, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 7754.

[102] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, U. Banin, A. V. Kadavanich, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold and J. R. Heath, *Synthesis of Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals*, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 7212.

[103] A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng and A. P. Alavisatos, *Colloidal chemical synthesis and characterisation of InAs nanocrystal quantum dots*, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1432.

[104] J. Nanda, B. A. Kuruvilla and D. D. Sarma, *Photoelectron spectroscopic study of CdS nanocrystallites*, *PRB* **59** (1999) 7473.

[105] A. Winkler, D. Eich, Z. H. Chen, R. Fink, S. K. Kulkarni and E. Umbach, *Detailed investigation of CdS nanoparticle surfaces by high-resolution photoelectron spectroscopy*, *Chem. Phys. Lett.* **306** (1999) 95.

[106] K. S. Hamad, R. Roth, J. Rockenberger, T. van Buuren and A. P. Alivisatos, *Structural Disorder in Colloidal InAs and CdSe Nanocrystals Observed by X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*, *PRL* **83** (1999) 3474.

[107] N. Heron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth and Y. Wang, *Crystal Structure and Optical Properties of $Cd_{32}S_{14}(SC_6H_5)_{36}\cdot DMF_4$, a Cluster with 15 Angstrom CdS Core*, *Science* **259** (1993) 1426.

[108] C. Nowak, H. Döllefeld, A. Eychmüller, J. Friedrich, A. Kolmakov, J. O. Löfken, M. Riedler, A. Wark, H. Weller, M. Wolff and T. Möller, *Inner-shell Absorption Spectroscopy on CdS: Free Clusters and Nanocrystals*, *to be published* (2000).

[109] S. Haubold, *Synthese und Charakterisierung von III-V Halbleiter-Nanoclustern*, Dissertation, Universität Hamburg, (2000).

[110] H. Borchert, *XPS Untersuchungen an nanokristallinen III-V Halbleitern*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, (2000).

[111] R. L. Wells, *Coordination Chemistry Reviews* **112** (1992) 273.

[112] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, 2nd edition (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995).

[113] W. Mönch, *Charge transfere from chemical shifts at (110) surfaces of III-V compound semiconductors*, *Solid State Commun.* **58** (1986) 215.

[114] J. N. Andersen and U. O. Karlsson, *Surface core-level shifts of InAs(110)*, *PRB* **41** (1990) 3844.

[115] D. M. Poirier and J. H. Weaver, *InAs(110) by XPS*, *Surf. Sci. Spectr.* **2** (1994) 224.

[116] N. Martensson and A. Nilsson, *On the origin of core-level binding energy shifts*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **75** (1995) 209.

[117] H.-U. Baier, L. Koenders and W. Mönch, *Oxidation of InAs(110) surfaces: Auger electron, electron energy loss and ultraviolet photoemission spectroscopy*, *Surf. Sci.* **184** (1987) 345.

[118] S. Wiklund, K. O. Magnusson and S. A. Flodström, *Surface core level shifts on CdS(10$\bar{1}$0)*, *Surf. Sci.* **238** (1990) 187.

[119] J. D. Levine and P. Mark, *Theory and Observation of Intrinsic Surface States on Ionic Crystals*, *Phys. Rev.* **144** (1966) 751.

[120] V. Hinkel, L. Sorba and K. Horn, *Surface core level shifts of clean and hydrogen-covered InSb(110)*, *Surf. Sci.* **194** (1988) 597.

[121] W. G. Wilke, V. Hinkel, W. Theis and K. Horn, *Surface core-level shifts on InP(110): Experiments and Madelung energy calculations*, *PRB* **40** (1989) 9824.

[122] M. T. Sieger, T. Miller and T.-C. Chiang, *Site-Dependent Fine Structure in Photoemission Branching Ratios*, *PRB* **75** (1995) 2043.

[123] T. Miller and T.-C. Chiang, *Initial oxidation of GaAs(110): A core-level photoemission study*, *PRB* **29** (1984) 7034.

[124] G. Hollinger, *Early stages in the formation of the oxide-InP(110) interface*, *Surf. Sci.* **168** (1986) 617.

[125] K. A. Bertness, J.-J. Yeh, D. J. Friedmann, P. H. Mahowald, A. K. Wahi, T. Kendelewicz, I. Lindau and W. E. Spicer, *Growth structure of chemisorbed oxygen on GaAs(110) and InP(110) surfaces*, *PRB* **38** (1988) 5406.

[126] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani and M. Gendry, *Oxides on GaAs and InAs surfaces: An x-ray-photoelectron-spectroscopy study of reference compounds and thin oxide layers*, *PRB* **49** (1994) 11159.

[127] U. Banin, C. Lee, A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. Alavisatos, W. Jaskolski, G. Bryant, A. Efros and M. Rosen, *Size-dependent electronic level structure of InAs nanocrystal quantum dots: Test of multiband effective mass theory*, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 2306.

[128] K. Bertness, T. Kendelewicz, R. List, M. Williams, I. Lindau and W. Spicer, *Fermi level pinning during oxidation of atomically clean n-InP(110)*, *J.Vac.Sci.Technol.* **A 4** (1986) 1424.

[129] *W. Fechte, Hasylab im DESY, Notkestr. 85, 22603 Hamburg, Deutschland.*

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Thomas Möller, der trotz seiner vielen Aufgaben immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist. Sein Überblick und nicht zuletzt seine Freude an der Physik stellten immer wieder wertvolle Anregungen und Motivationen für meine Arbeit dar. Seine freundschaftliche Art ermöglichte mir ein sehr selbständiges Arbeiten in einem angenehmen Arbeitsklima.

Bedanken möchte ich mich auch bei den *postdocs* Colm McGinley, Andrei Kolmakov, Claudia Nowak und Samir Al Moussalami, die durch eine Vielzahl von Gesprächen, die Unterstützung bei der Planung und beim Aufbau der neuen UHV-Kammer sowie bei der Durchführung der Experimente selbst entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Oliver Löfken danke ich, neben der angenehmen Zusammenarbeit, für die Entwicklung des TOF's, mit dem die Absorptionsmessungen durchgeführt wurden. Auch möchte ich mich bei den weiteren Mitstreitern der SMAC-Gruppe, Francesco Picucci, Christian Rienecker, Andreas Wark und Martin Wolff für deren Einsatz und Teamgeist bedanken. Ich danke auch den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Thomas Möller, Klaus von Haeften, Tim Laarmann und Hubertus Wabnitz für ihre Hilfe, Diskussionen und die gute Atmosphäre. Allen gemeinsam ist, dass uns nach drei Jahren gemeinsamer Arbeit mehr als die Physik und so manche gemeinsam "durchgemachte" Nacht am BW3 verbindet.

Danken möchte ich auch Horst Weller, Holger Borchert und Stefan Haubold vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg für die Herstellung der InAs-Nanokristallproben und der guten Zusammenarbeit bei der Durchführung der Experimente sowie für wertvolle Diskussionen der Messergebnisse im Zusammenhang mit den InAs-Nanokristallen.

Alexander Soldatov und Galina Yalovega danke ich für die Durchführung der theoretischen Berechnungen der NaCl-Absorptionsspektren und deren Erläuterungen, um mir diese etwas verständlicher zu machen.

Ein ganz spezieller Dank gilt auch Rubens de Castro für wertvolle Diskussionen und die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente, wobei er sich auch zu später Stunde nicht dazu überreden ließ, vor mir nach Hause zu gehen.

Für die Hilfe und Unterstützung beim Aufbau der neuen UHV-Kammer möchte ich mich besonders bei Wolfgang Fechte, der die endgültigen Konstruktionszeichnungen der UHV-Kammer angefertigt hat, sowie bei Lutz Bittner und Nicole von Bargen für die Konstruktion des Gestells der Kammer bedanken. Sie haben mir damit einen wichtigen Teil der Arbeit erleichtert.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des HASYLAB, des DESY und des II. Instituts für Experimentalphysik ohne die meine Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Einigen sei an dieser Stelle besonders gedankt: Den Mitarbeitern der Rechnertruppe, Otto Beimgraben, Heinz Schultz und Thorsten Kracht für die ausgezeichnete Betreuung der Rechner und des Netzwerkes. Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstätten des HASYLAB und des II. Instituts, Jens Breling und Manfred Spiwek sowie Jürgen Weber und Jürgen Römmert für die Herstellung wichtiger Einzelstücke. Den Mitarbeitern der elektrotechnischen Werkstatt, Dieter Michael und Horst Zink für die Reparatur elektronischer Geräte und so machen Vorverstärkers. Dem Hallenmeister Norbert Witt, der immer flüssigen Stickstoff und flüssiges Helium zu besorgen wusste. Outi Wulff für die rasche und unkomplizierte Fernleihe einer Reihe von Veröffentlichungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herbert Pölzl, Marc Schröder und Sebastian Vielhauer, die mir nicht zuletzt mit deren kompetenten Auskünften bzgl. LaTeX viel Zeit und vor allem Nerven gespart haben.