

Massenselektierte Eisen-Kobalt-Legierungscluster
- Korrelation magnetischer und struktureller
Eigenschaften

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Furkan Bulut

aus Wuppertal

Düsseldorf 2008

Aus dem Institut für Angewandte Physik
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. M. Getzlaff
Koreferent: Prof. Dr. K. Schierbaum
Tag der mündlichen Prüfung: 13.10.2008

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit stelle ich Ergebnisse bezüglich struktureller und magnetischer Eigenschaften von massenselektierten Eisen-Kobalt-Legierungsclustern mit Durchmessern zwischen 5 und 15 nm vor. Die Struktur von FeCo-Legierungsclustern habe ich mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (*engl. high resolution transmission electron microscopy, HRTEM*) und Rastertunnelmikroskopie (*engl. scanning tunneling microscopy, STM*) untersucht. Ich habe auch die kristalline Struktur von reinen Eisen- und Kobaltclustern untersucht, um eine verlässliche Bestimmung der Gitterparameter von FeCo-Legierungsclustern zu gewährleisten. Die Eisen-Kobalt-Nanopartikel haben eine abgestumpfte Dodekaeder Morphologie mit einer CsCl-Struktur.

Die Cluster wurden mit einer kontinuierlich betriebenen Bogenentladungsquelle produziert und anschließend mit einem elektrostatischen Quadrupol massengefiltert. Die Zusammensetzung der FeCo-Legierungscluster wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie überprüft (*engl. energy dispersive x-ray spectroscopy, EDX*). Die laterale Größenverteilung wurde mit TEM untersucht und die Höhe der deponierten Cluster auf der W(110)-Oberfläche mit STM ermittelt. Nach einem Vergleich beider Ergebnisse konnte ich beobachten, dass die deponierten Cluster aufgrund der hohen Oberflächenenergie von W(110) abgeflacht waren. Die Höhenabnahme bei den massengefilterten deponierten Clustern beträgt ungefähr 1 nm.

Weiterhin zeigen elementspezifische magnetische Untersuchungen, die mittels zirkular polarisierter Röntgenstrahlen (*engl. x-ray magnetic circular dichroism, XMCD*) durchgeführt worden sind, dass magnetische Momente von Fe₅₀Co₅₀-Legierungsclustern in guter Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Werten für das Volumenmaterial stehen.

Ich habe auch das Verhalten von Legierungsclustern bei höheren Temperaturen untersucht. Die Cluster zeigen ein anisotropes Schmelzen auf der W(110)-Ebene.

Abstract

In this work, I present results concerning structural and magnetic properties of mass-selected iron-cobalt alloy clusters with diameters between 5 and 15 nm. I have studied the structure of FeCo alloy clusters with high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and scanning tunneling microscopy (STM). I have also investigated the crystalline structure of pure iron and pure cobalt clusters with HRTEM to ensure a reliable determination of the lattice parameter for the alloy clusters. The FeCo nanoparticles have a truncated dodecahedral shape with a CsCl-structure.

The clusters were produced with a continuously working arc cluster ion source and subsequently mass-selected with an electrostatic quadrupole deflector. The composition of the alloy clusters was checked with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX). The lateral size distribution was investigated by TEM and the height of the deposited FeCo clusters on the (110) surface of tungsten was determined by STM. Comparing the results I have observed that the supported clusters were flattened due to the high surface energy of W(110). The decrease in height of the mass-selected supported clusters amounts to about 1 nm.

Furthermore, element specific magnetic studies performed by means of X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) have shown that magnetic moments of Fe₅₀Co₅₀ alloy clusters are in good agreement with the theoretically expected values in the bulk.

I have also examined the behavior of the alloy clusters at elevated temperatures. The clusters exhibit an anisotropic melting on the W(110) surface.

There was a young man from Esser
Whose knowledge grew lesser and lesser
It at last grew so small
That he knew nothing at all
So now he's a physics professor

S. Washburn

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	7
2.1	Clusterdeposition auf Oberflächen	7
2.2	Rastertunnelmikroskopie	11
2.2.1	Der Tunneleffekt	12
2.2.2	Funktionsprinzip des STM	14
2.2.3	Die STM-Spitze	15
2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	16
2.4	Erzeugung von Nanopartikeln mit Bogenentladung	18
2.4.1	Die Bogenentladung	18
2.4.2	Brennflecktypen	20
2.4.3	Die Bewegung des Brennflecks im Magnetfeld	21
2.4.4	Entstehung von Clustern in der Hohlkathode und die Expansion mit dem Trägergas	22
3	Experimenteller Aufbau	25
3.1	ACIS und Aufbau der Clusterquelle	25
3.1.1	Funktionsprinzip der Clusterquelle	25
3.1.2	Einfluss der Brennfleckbewegung	29
3.1.3	Die Pumpstufen	30
3.1.4	Die Quadrupolkammer	32
3.1.5	Der Clusterstrahl: Von der Quelle bis zur Massenselektion	33
3.2	STM- und Präparationskammer	35
4	Charakterisierung der FeCo-Nanoteilchen aus der Clusterquelle ACIS	39
4.1	Größencharakterisierung im nicht-deflektierten und deflektierten Cluster- strahl	39
4.1.1	Größenverteilung ohne Massenselektion	39
4.1.2	Clusterdeflektion im elektrischen Quadrupolfeld	41
4.2	Oxidation der FeCo-Cluster	45
4.3	Zusammensetzung und Reinheit der FeCo-Legierungscluster	46
5	Magnetische Eigenschaften deponierter FeCo-Cluster	49
5.1	Magnetische Eigenschaften von Eisen-Kobalt-Nanopartikeln	50
5.1.1	Binäre 3d-Legierungen	50
5.1.2	Magnetismus von Nanoclustern	52

5.2	X-ray magnetic circular dichroism: Methodik und Summenregeln	53
5.2.1	Zwei-Stufen-Modell	54
5.2.2	Summenregeln	56
5.3	XMCD-Untersuchung massenselektierter FeCo-Cluster	60
5.3.1	Cluster auf einem nicht-magnetischen Substrat	61
5.3.2	Cluster auf magnetischen dünnen Schichten	62
6	STM- und HRTEM-Untersuchungen an deponierten und quasi-freien Clustern	67
6.1	Morphologie und Gitterstruktur quasi-freier Fe-, Co- und FeCo-Nanopartikel	68
6.1.1	Morphologie von Eisenpartikeln	69
6.1.2	Morphologie von Kobaltpartikeln	71
6.1.3	Eisen-Kobalt-Legierungscluster	71
6.2	Die reine W(110)-Oberfläche	73
6.3	Form gröÙenselektierter FeCo-Cluster auf W(110)	77
6.3.1	Kleine Cluster	80
6.3.2	MittelgroÙe Cluster	81
6.3.3	Größere Cluster	84
6.4	Übergang zu großen Clustern	85
6.5	Homogenität der Größenverteilung im abgelenkten Clusterstrahl	86
6.6	FeCo-Cluster auf W(110) bei hohen Temperaturen	88
6.6.1	Schmelztemperaturerniedrigung von Clustern	88
6.6.2	Verhalten der Legierungscluster mit zunehmender Temperatur	91
6.6.3	Anisotrope Diffusion auf W(110)	95
6.6.4	„Unrolling carpet behavior“	97
6.6.5	Veränderung der Diffusionsanisotropie	98
7	Zusammenfassung	101
	Literaturverzeichnis	105
	Erklärung	113
	Liste der Publikationen	115
	Danksagung	117

1 Einleitung

Unter dem Begriff Cluster versteht man eine Ansammlung von denselben Objekten. In vielen Bereichen der Physik und des Alltags sind damit unterschiedliche Dinge gemeint. Für Astrophysiker z.B. bedeutet dies eine Ansammlung von Sternen. Wir benutzen diesen Begriff für eine Ansammlung von Atomen. Die in dieser Arbeit erwähnten Cluster bestehen aus 10^4 bis 10^5 Atomen. In der Literatur werden häufig Cluster genannt, die weitaus weniger Atome besitzen [1].

Cluster mit abnehmender Größe können als stetiger Übergang vom makroskopischen Volumenmaterial (*engl. Bulk*) bis hin zum Atom angesehen werden. Beginnend mit Dimeren, die die kleinste Form eines Cluster aus zwei Atomen darstellen, entfernt man sich nach und nach von den Eigenschaften eines einzelnen Atoms. Physikalische Eigenschaften, die sich bei diesem Übergang ändern, sind z.B. Leitfähigkeit, Schmelztemperatur, Abstand zum nächsten Nachbarn oder bei magnetischen Materialien magnetische Momente. Die meisten Unterschiede der Cluster gegenüber dem Bulk sind auf den großen Anteil von Oberflächenatomen zurückzuführen [2]. Untersuchungen im Gebiet der Cluster sind daher besonders bedeutend, weil diese Experimente zu einem besseren Verständnis des Übergangs vom einzelnen Atom bis hin zum Bulk und den damit verbundenen quantenmechanischen Effekten führen [3].

Es gibt viele Möglichkeiten, Cluster herzustellen [4]. Gas-Aggregations-Quellen werden z.B. benutzt, um große Cluster herzustellen. Mit Quellen, die eine Ultraschallexpansionsdüse besitzen, kann man Cluster produzieren, die eine schmale Geschwindigkeitsverteilung aufweisen. Damit können sie in Bezug auf ihre Masse gefiltert werden. Laser-Verdampfungsquellen und gepulste Bogenentladungsquellen können direkt aus einem Target Clustermaterial aberodieren. Der Vorteil der zweiten Quelle ist, dass die Cluster elektrisch geladen sind. Dies ermöglicht eine Größenselektion in einem elektrostatischen Feld. Eine weitere Möglichkeit besteht durch Sputtern einer Kathode zur Erzeugung von kleineren Clustern. Bei diesen Methoden werden die Cluster im Vakuum erzeugt. Weiterhin kann man Cluster mit nasschemischen Verfahren herstellen [5]. Auf diese Weise kann man Cluster größenselektiv in großer Menge erzeugen. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode ist die Untauglichkeit für Ultrahochvakuum (UHV)-Anwendungen.

Im Rahmen meiner Dissertation habe ich strukturelle und magnetische Eigenschaften von Eisen-, Kobalt- und Eisen-Kobalt-Legierungslustern deponiert auf der (110)-Ebene eines einkristallinen Wolframsubstrats untersucht. Dazu wurde eine Anlage zur Erzeugung und Untersuchung von magnetischen Clustern aufgebaut. Erzeugt wurden die Cluster mit einer Bogenentladungsquelle, wobei Deposition und Untersuchung in si-

tu unter UHV-Bedingungen durchgeführt wurden. Magnetische Eigenschaften wurden am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) mittels zirkular polarisierten Röntgenstrahlen untersucht. Hierbei werden Rumpfniveauelektronen in Abhängigkeit von ihrem Spin in die freien 3d-Zustände angeregt. Dadurch erhält man Hinweise in Bezug auf die magnetischen Momente des untersuchten Materials.

Die strukturellen Eigenschaften der Cluster wurden mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (*engl. high resolution transmission electron microscopy, HRTEM*) untersucht. Damit ermittelt man die laterale Größe der quasi-freien Cluster auf den TEM-Grids. Bei höherer Auflösung bestimmt man die Gitterparameter und die kristalline Struktur. TEM-Experimente wurden *ex situ* durchgeführt.

Die Morphologie der Cluster auf dem Wolframsubstrat wurde mittels Rastertunnelmikroskopie (*engl. scanning tunneling microscopy, STM*) untersucht. Hierbei kamen nur die Legierungscluster in Frage. Durch die Kombination von TEM- und STM-Methoden gelang es, die endgültige Form der deponierten Cluster zu bestimmen. Zur Überprüfung der Reinheit der Oberfläche war die Anlage mit LEED (*engl. low energy electron diffraction*) und AES (*engl. auger electron spectroscopy*) ausgestattet.

Die vorliegende Arbeit besteht aus sechs weiteren Kapiteln. In Kapitel 2 werden die Grundlagen erklärt. Basierend auf Arbeiten anderer Arbeitsgruppen wird zunächst die Deposition von Clustern erläutert. Es lässt sich besonders viel in der Literatur finden, da die Clusterdeposition anders als unser Vorgehen auch der Erzeugung von qualitativ hochwertigen Schichten dient. Weiterhin werden STM, TEM, die Bogenentladung, die Bewegung des Brennflecks im Magnetfeld und die Expansion des Clusterstrahls behandelt.

In Kapitel 3 werden Einzelheiten der kompletten Anlage dargestellt. Einen nicht unerheblichen Teil meiner Doktorarbeit habe ich mit dem Aufbau der Anlage verbracht. In diesem Teil habe ich die Komponenten der Anlage und ihr Funktionsprinzip detailliert beschrieben. In Kapitel 4 schildere ich die Charakterisierung der Clusterquelle. Dazu habe ich Cluster bei unterschiedlichen Ablenkpotentialen des Quadrupols auf TEM-Grids deponiert. Anschließend haben wir TEM-Bilder aufgenommen. Die TEM-Untersuchungen wurden außerhalb unserer Einrichtung durchgeführt.

Kapitel 5 beinhaltet Ergebnisse zu magnetischen Untersuchungen. Hier wird auch die Methodik (XMCD und Summenregeln) zur Berechnung magnetischer Momente erklärt.

Die *in situ* STM-Experimente stelle ich in Kapitel 6 vor. Einleitend repräsentiere ich die Auswertungen bezüglich kristalliner Struktur der Cluster mittels HRTEM. Um einen Vergleich mit den TEM-Experimenten zu machen, habe ich die Cluster unter denselben Bedingungen produziert. Hier stelle ich Ergebnisse bezüglich der Form der Cluster auf W(110) vor. Die (110)-Oberfläche von Wolfram hat eine sehr hohe Oberflächenenergie und wird einen großen Einfluss auf die endgültige Form der Cluster haben. Die Experimente sind jedoch einleitend und sollen einen Anreiz für die Bestimmung der Morphologie der Cluster auf Nickelfilmen geben, die auf die (110)-Oberfläche vor der Clusterdeposition aufgebracht werden sollen. Das System Ni(111)/W(110) ist für magnetische Untersuchungen sinnvoller. Auf dem Nickelfilm sollten die Cluster geringere

strukturelle Veränderungen aufgrund einer Wechselwirkung mit der Oberfläche aufweisen, da die Oberflächenenergie dieser Unterlage nicht so groß wie bei Wolfram ist. Der letzte Teil dieses Kapitels behandelt die Diffusion der Clusteratome auf der Oberfläche bei hohen Temperaturen. Weiterhin sind einige Beispiele aus der Literatur aufgeführt, die zum näheren Verständnis und zur Anregung einiger neuer Experimente führen sollen.

Kapitel 7 ist eine Zusammenfassung aller durchgeführten Experimente und beinhaltet einen Ausblick auf zukünftige Untersuchungen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen einige grundlegende Begriffe erläutert werden. Im ersten Abschnitt wird die Clusterdeposition auf Oberflächen behandelt und die damit verbundenen Phänomene erklärt, die bei unterschiedlichen Depositionsenergien auftreten. Bestandteil der Kapitel 2.2 und 2.3 sind die Rastertunnelmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie. Die erste Methode war ein wesentlicher Teil dieser Arbeit und die extern durchgeführte Elektronenmikroskopie hat sehr viel zum Verständnis der Morphologie der Cluster auf Oberflächen beigetragen. Der letzte Abschnitt beinhaltet die Bogenentladung in einer Argonatmosphäre, die Brennfleckbewegung, die Entstehung der Cluster unter diesen Bedingungen und schließlich ihre Expansion mit dem Trägergas aus einer Düse.

2.1 Clusterdeposition auf Oberflächen

Die Deposition von Clustern auf Oberflächen findet vielfältige Anwendung bei der Herstellung von dünnen Schichten [6, 7, 8]. Weiterhin kann eine hohe Aufprallenergie bestimmte chemische Reaktionen aufgrund der hohen Temperatur beim Aufprall auf die Oberfläche begünstigen (*engl. cluster impact chemistry*) [9]. Anhand Sauerstoffcluster konnten einige Arbeitsgruppen eine Siliziumoberfläche ohne die Bildung von Suboxiden SiO_x vollständig oxidieren, was auf den energetischen Aufprall und die dadurch entstandene hohe Temperatur zurückzuführen ist [10, 11]. Nach einer Oxidation bei Raumtemperatur entstehen Suboxide auf der Si-Oberfläche und die Bildung einer stöchiometrischen SiO_2 -Lage erreicht man erst ab 920 K.

Die Unterschiede zwischen den Filmen können sogar mit bloßem Auge beobachtet werden [12]. Bei niederenergetischer Deposition bis 0,1 eV/Clusteratom erzeugt man eine leicht rußige Schicht, die mühelos von der Oberfläche abgenommen werden kann. Bei mittlerer Energie zwischen 1 und 10 eV/Atom erzeugt man stabilere Schichten, die durch ihre Farbgebung gekennzeichnet sind. Bei noch höherer Energie über 10 eV/Atom sind metallische Schichten mit hoher Qualität möglich, die durch ihren hellen Glanz auffallen.

Die Veränderung der Morphologie der deponierten Cluster hängt dabei von mehreren Faktoren ab. Die wichtigsten Parameter sind z.B. der Aufprallwinkel der Cluster, die Aufprallenergie, die Größe der Cluster, Cluster- und Substrattemperatur und Clustermaterial. Die Aufprallenergie kann dabei zwischen 10^{-2} und 10^8 eV variieren.

Hsieh et al. haben anhand molekulardynamischer Berechnungen die Mechanismen bei einer Clusterdeposition in Abhängigkeit vom Verhältnis $R = E_{coh}^{cl} / E_{coh}^{sub}$ zusammengefasst (Abb. 2.1) [13]. Die Härte $1/R$ des Substrats in Bezug auf den Cluster ist also durch die

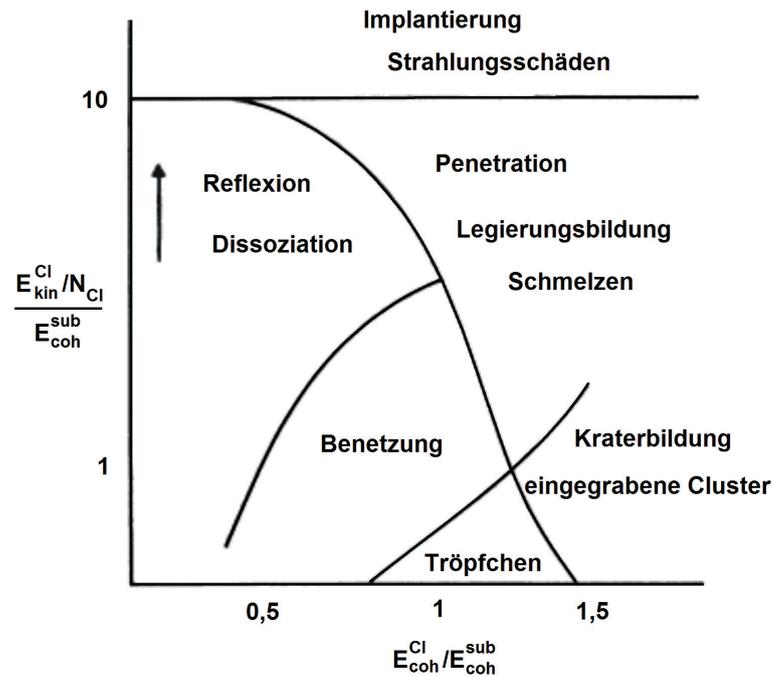


Abbildung 2.1: Mechanismen, die nach geeigneter Wahl der Aufprallenergie und des Substrats die Deposition von Clustern auf Oberflächen definieren [13].

Kohäsionsenergie (E_{coh}) des Clusters (cl) und der Kohäsionsenergie des Substrats (sub) definiert. Für den Fall, dass die kinetische Energie pro Atom, d.h. E_{kin}^{cl}/N_{cl} mit N_{cl} Anzahl der Atome im Cluster, das zehnfache der Kohäsionsenergie des Substrats übersteigt, wird die Oberfläche des Substrats durch Implantierung der Cluster weitgehend zerstört. Unterhalb dieser kritischen Linie kann man bei geeigneter Wahl der Parameter Oberflächenatome sputtern, Legierungen auf der Oberfläche formen, durch Benetzung der Oberfläche mit Clusteratomen Schichten erzeugen, Krater auf Oberflächen erzeugen, die sich als Pinningzentren sehr gut eignen oder bei sehr kleiner kinetischer Energie Tröpfchen auf der Oberfläche erzeugen, die nach dem Aufprall ihre Form weitgehend erhalten.

Die fundamentalen Prozesse beim Clusteraufprall kann man folgendermaßen zusammenfassen [14]:

„Soft landing“: Die Struktur der Cluster bleibt weitgehend erhalten und auf der Oberfläche entstehen keine Schäden.

Ballistische Deposition: Eine Erhöhung der Clusterenergie sorgt für eine plastische Verformung in der Clustermorphologie.

Fragmentierung: Durch Fragmentierung werden Bindungen im Cluster gebrochen und auf der Oberfläche neue Bindungen gebildet (*cluster impact chemistry*).

Implantierung: Bei weichem Substrat (großes R) und hinreichender Aufprallenergie können Cluster in die Oberfläche implantiert werden.

Reflexion: Reflektierte Fragmente geben Aufschluss über Energietransfer während des Aufpralls.

Sputtern, Kraterbildung und Strahlungsschäden: Bei noch höherer Energie können der Reihe nach Atome von der Oberfläche getrennt werden (Sputtern), Krater auf der Oberfläche erzeugt werden und die Oberfläche irreversibel zerstört werden.

In Abbildung 2.2 sehen wir zeitaufgelöst eine Simulation des Aufpralls von Mo_{1043} -Clustern auf eine $\text{Mo}(001)$ -Oberfläche nach [15]. Bei einer Energie von $0,1 \text{ eV/Atom}$ erfährt der Cluster nur eine leichte Verformung (a). Auf der Oberfläche sind keine Schäden zu erkennen. Filme, die auf diese Weise erzeugt werden, sind sehr porös und arbiträr gestapelt. Da es sich in diesem Fall um gleiche Materialien handelt, ist eine Diffusion nicht relevant. Bei unterschiedlichem Cluster- und Substratmaterial muss die Diffusion jedoch berücksichtigt werden. Da an Einschlagsstellen keine Defekte induziert werden, hängt die Mobilität der Cluster auf der Oberfläche u.a. von Stufenkanten ab. Die Mobilität an den Stufenkanten ist geringer als auf den Terrassen der Oberfläche. Carroll et al. konnten zeigen, dass Ag_{400} -Cluster auf den Terrassen einer Graphitoberfläche aufgrund der höheren Mobilität größere Insel bildeten als an den Stufenkanten [16].

Bei einer mittleren Energie von 1 eV/Atom tritt plastische Verformung des Clusters auf (b). Weiterhin wird die Oberfläche an der Einschlagstelle leicht beschädigt. Dieser Oberflächendefekt sorgt dafür, dass der ansonsten mobile Cluster an dieser Stelle haften bleibt. Damit kann man Filme erzeugen, ohne dabei die Cluster zu zerstören.

Bei sehr hoher Clusteraufprallenergie (10 eV/Atom) wird der Cluster komplett zerstört (c). Der Defekt auf der Oberfläche geht über mehrere Lagen in das Substrat hinein. Diese Methode bietet Vorteile bei der Herstellung hochwertiger Schichten [17]. Durch die hohe Aufprallenergie und der dadurch erzeugten Wärme werden Hügel abgeflacht und Täler gefüllt. Dadurch lassen sich sehr glatte Schichten erzeugen.

Die Form des Clusters nach dem Aufprall hängt nicht nur von der Temperatur während dieser kurzen Zeit ab, sondern auch von der Dauer der Aufprallzeit. Betz und Husinsky haben die Deposition von Al-Clustern auf einer $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche bei unterschiedlichen kinetischen Energien (Depositionstemperatur) zwischen $0,1$ und 30 eV/Atom bei Raumtemperatur untersucht [18]. Die Clustergröße variierte dabei zwischen 60 und 1080 Atomen. Bei geeigneter Wahl der Depositionstemperatur ist es demnach möglich, eine Clusterschmelze mit anschließender Rekristallisation zu erzeugen, ohne dass eine Vermischung zwischen Cluster- und Oberflächenatomen stattfindet. Die Aufpralltemperatur hängt dabei nur von der kinetischen Energie des Clusters ab. Die Größe des Clusters beeinflusst auch die Dauer, in der das System Cluster-Oberfläche bei einer hohen Temperatur verweilt. Je größer der Cluster, umso länger kann der Cluster rekristallisieren.

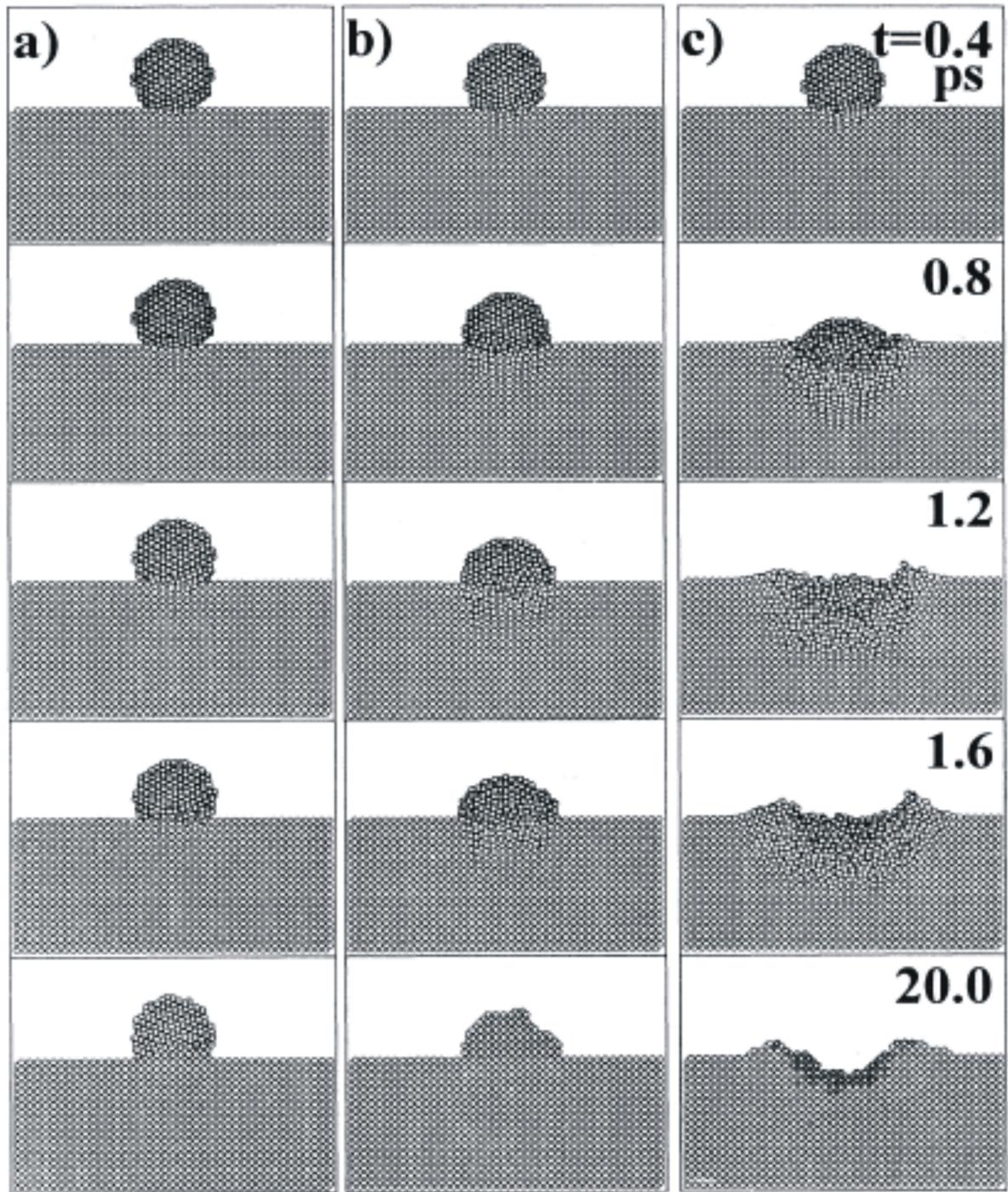


Abbildung 2.2: Aufprall von einem Mo₁₀₄₃-Cluster auf eine Mo(001)-Oberfläche bei unterschiedlichen Energien nach [15]. Bei 0,1 eV/Atom, 1 eV/Atom und 10 eV/Atom (a-c) werden Augenblicke von 0,4 bis 20 ps nach dem Aufprall dargestellt.

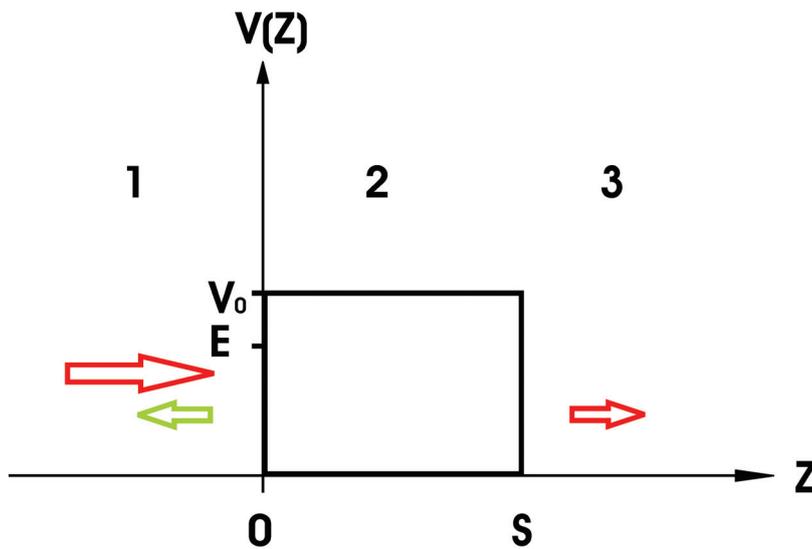


Abbildung 2.3: Tunneln durch ein Rechteckpotential mit der Höhe V_0 . Quantenmechanisch hat ein Elektron aufgrund seiner Wellennatur die Möglichkeit, durch eine Barriere zu tunneln. Der Tunnelstrom hängt dabei exponentiell von der Breite und Höhe der Barriere ab.

Auch die durch den Aufprall entstandenen Oberflächendefekte werden während dieser Zeit ausgeheilt.

Ausgehend von diesen Simulationen können wir sagen, dass bei den Clustern, die wir auf der W(110)-Oberfläche deponieren, keine plastische Verformung zu erwarten ist. Die Geschwindigkeit der Cluster ist durch die Ultraschall-expansion des Träger-gases definiert, wodurch die kinetische Energie der 7 bis 10 nm großen Cluster unterhalb 0,1 eV/Atom liegt. Die Form der Cluster wird weitgehend durch die Wechselwirkung mit der Wolframoberfläche beeinflusst. Weiterhin erwarten wir auch keine Diffusion in die Oberfläche und keine induzierten Defekte. Die Fragen bezüglich der Form und Mobilität der Cluster auf der Oberfläche werden in Kapitel 6 Teil beantwortet.

2.2 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop wurde erstmals von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer im Jahre 1980 im IBM Forschungslabor in Zürich entwickelt [19]. Beide Forscher erhielten 1986 für ihre Arbeiten den Nobelpreis. Mit dieser Methode lässt sich bei geeigneter Dämpfung eine vertikale Auflösung von 0,01 Å und eine laterale Auflösung von 2 Å erreichen.

2.2.1 Der Tunneleffekt

Die Rastertunnelmikroskopie basiert auf dem Tunneln von Elektronen und ist im Rahmen der klassischen Physik nicht zu erklären. Dieser Effekt wurde erstmal 1926 beim radioaktiven Zerfall von Uran beobachtet. Postuliert wurde er als Tunneleffekt erstmals von Friedrich Hund. Quantenmechanisch konnte er erst 1928 erklärt werden [20]. Den Tunneleffekt kann man am besten durch die Darstellung einer eindimensionalen Potentialbarriere mit der Höhe V_0 erklären, durch die ein Elektron mit der Energie E tunneln soll (Abb. 2.3) [21]. Die einzelnen Bereiche sind wie folgt definiert

$$V(z) = \begin{cases} 0 & , \text{ für } z < 0 \\ V_0 & , \text{ für } 0 < z < s \\ 0 & , \text{ für } z > s \end{cases} \quad (2.1)$$

Für den ersten Bereich lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit dem Lösungsansatz ψ für ankommende und reflektierte Welle

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dz^2} = E\psi_1$$
$$\psi_1 = e^{ikz} + Ae^{-ikz} \quad (2.2)$$

$$\text{mit } k^2 = 2mE/\hbar^2$$

Für den zweiten Bereich innerhalb der Barriere gilt

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dz^2} = E\psi_2$$
$$\psi_2 = B'e^{ik'z} + C'e^{-ik'z} = Be^{-\chi z} + Ce^{\chi z} \quad (2.3)$$

$$\text{mit } \chi^2 = -k'^2 = 2mE(V_0 - E)/\hbar^2$$

Für den transmittierten Anteil im Bereich 3 gilt dann

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} = E\psi_3 \quad (2.4)$$

mit $\psi_3 = De^{ikz}$

Dabei interessiert uns der Anteil der durchgelassenen Stromdichte j_t zur ankommenden Stromdichte j_i . Diese sind gegeben durch

$$\begin{aligned} j_t &= \frac{-i\hbar}{2m} \left(\psi_3^*(z) \frac{d\psi_3}{dz} - \psi_3(z) \frac{d\psi_3^*}{dz} \right) \\ &= \frac{\hbar k}{m} T \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$j_i = \frac{\hbar k}{m}$$

wobei $T = j_t/j_i$ der Transmissionskoeffizient ist. Nach dem Lösen der Gleichungen nach ψ und seiner ersten Ableitung bei $z = 0$ und $z = s$ erhält man

$$T = \frac{1}{1 + (k^2 + \chi^2)^2 / (4k^2\chi^2) \sinh^2(\chi s)} \quad (2.6)$$

Eine ausführliche Berechnung zur Herleitung dieser Beziehung findet man in [22]. Um diese Gleichung besser zu verstehen, gehen wir von einem Extremfall aus, bei dem die Dämpfung sehr stark ist, d.h. $\chi s \gg 1$. Damit erhält man

$$T = \frac{16k^2\chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2} \cdot \exp(-2\chi s) \quad (2.7)$$

Der Tunnelstrom hängt daher sehr stark von der Exponentialfunktion ab, die die Barrierenbreite s und die Quadratwurzel aus der Barrierenhöhe, nämlich χ , beinhaltet. Unabhängig von der Form der Barriere erreicht man einen Zuwachs von einer Größenordnung

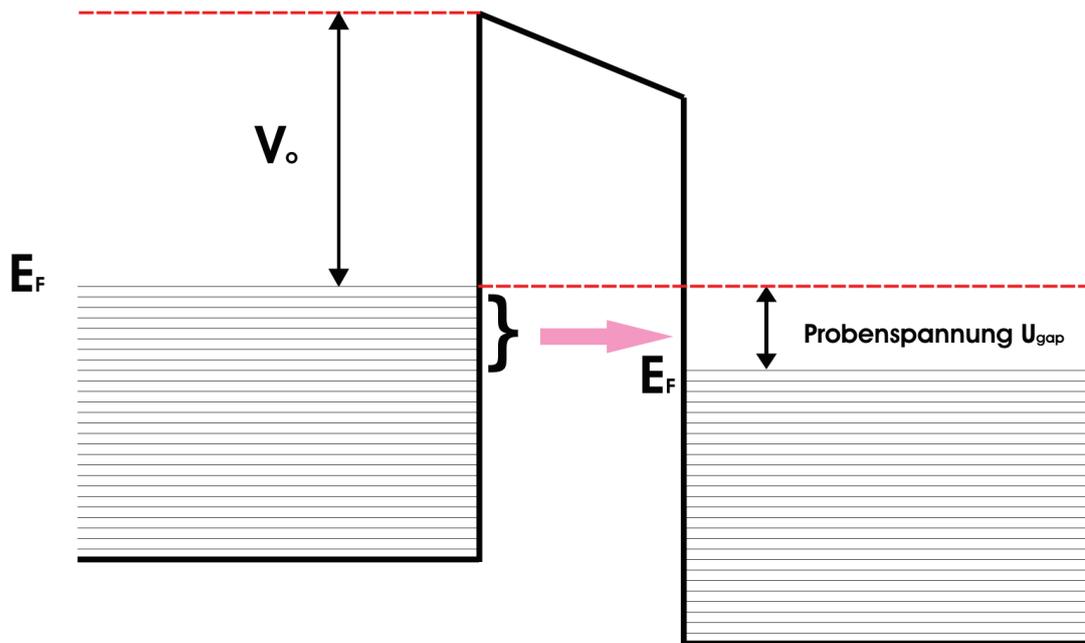


Abbildung 2.4: Für die Erzeugung von freien Zuständen unterhalb der Fermienergie im zweiten Metall muss an dieser eine Probenspannung U_{gap} angelegt werden. Die Zustände, von denen aus Elektronen tunneln können, sind links eingezeichnet.

im Tunnelstrom, wenn sich die Barriere um 1 \AA ausdehnt. Dadurch wird bei der Rastertunnelmikroskopie eine sehr hohe Vertikalaufösung erreicht.

Beim Tunneln zwischen zwei Metallen reicht es nicht aus, einen Tunnelstrom zu erzeugen, falls auf der anderen Seite der Tunnelbarriere kein freier Zustand oberhalb der Fermienergie E_F für die Elektronen zur Verfügung steht [23]. Das ausgeglichene Fermi-niveau zwischen den beiden Metallen lässt sich nach dem Anlegen einer Probenspannung U_{gap} (*engl. bias oder gap voltage*) schließlich in der Höhe gegeneinander unterscheiden. Wie in Abbildung 2.4 zu erkennen ist, wird durch die Probenspannung das Fermi-niveau des zweiten Metalls erniedrigt, wodurch Elektronen vom Metall 1 in die freien Zustände im Metall 2 tunneln können.

2.2.2 Funktionsprinzip des STM

Bei der Tunnelmikroskopie wird die elektronische Zustandsdichte der Oberfläche abgebildet. Das STM kann dabei in zwei Modi betrieben werden. Beim ersten wird die Höhe konstant gehalten (*engl. constant height imaging, CHI*). Besonders bei atomar-glatten Oberflächen ist diese Methode gut geeignet. Für eine Höheneinstellung wird eine endliche Zeit benötigt, die die Darstellung gewisser Abläufe auf der Oberfläche verhindert. Entfällt die Reaktionszeit der elektronischen Schaltung für die Höhenveränderung, wie bei der *CHI*, so können selbst atomare Prozesse auf der Oberfläche beobachtet werden.

Bei Oberflächen mit größeren Strukturen, wie in unserem Fall, betreibt man das Mi-

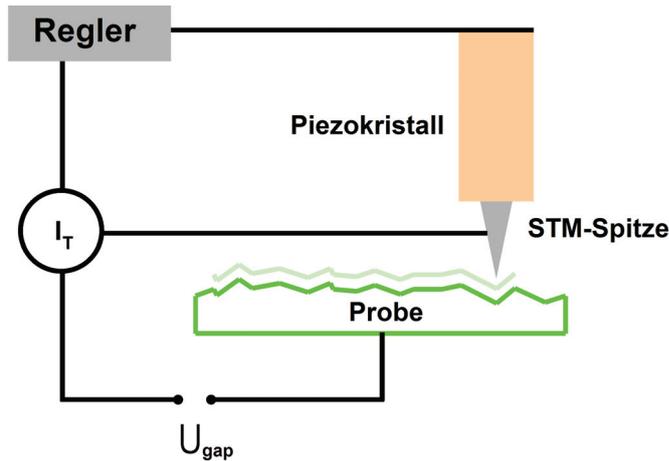


Abbildung 2.5: Funktionsprinzip des *constant current imaging*. Ein Regler in der Tunnelschaltung steuert über ein feedback-loop die Piezokristalle für einen konstanten Abstand zwischen Spitze und Probe bei vorgegebenem Tunnelstrom I_T .

kroskop mit konstantem Tunnelstrom, wobei der Abstand zwischen Probe und Spitze variiert wird (*engl. constant current imaging, CCI*). Das Funktionsprinzip des *constant current imaging* ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Bei gegebenem Tunnelstrom stellt sich ein konstanter Abstand zwischen Spitze und Probe ein (unter der Voraussetzung konstanter elektronischer Zustandsdichte). Ein Regler in der Tunnelschaltung steuert über ein feedback-loop die Piezokristalle an der Spitze so, dass während des Rasterns der Abstand zur Probe nicht verändert wird. Die Veränderung in der Höheneinstellung mit dem z -Piezokristall erzeugt somit eine Aufnahme von der Oberfläche oder genauer, eine Höhenverteilung identischer elektronischer Zustandsdichte.

2.2.3 Die STM-Spitze

Die STM-Spitze kann durch die Annahme eines festen Krümmungsradius angenähert werden (Abb. 2.6). Mit diesem Modell der sphärischen Potentialbarriere mit dem Spitzenradius R und Probenabstand S lassen sich viele Phänomene gut erklären. Die laterale Auflösung, die durch $[2 \text{ \AA} \times (R + S)]^{1/2}$ gegeben ist, kann jedoch mit diesem Modell nicht erklärt werden. Eine Auflösung von $2,55 \text{ \AA}$, wie sie bei der Abbildung von Kupferoberflächen erreicht wird [24], würde $R + S$ von kleiner als $1,6 \text{ \AA}$ bedeuten. Auch bei der vertikalen Auflösung scheitert das Modell mit konstantem Spitzenradius. Diese Phänomene werden am besten mit der Annahme einer Spitze erklärt, von der idealerweise nur ein Atom oder Cluster von Atomen mit einem Clusterdurchmesser von bis zu 3 nm zum Tunnelstrom beitragen.

Bei der Wahl der Spitze ist auch darauf zu achten, dass die Resonanzfrequenz sehr hoch gewählt wird. Daher werden die Spitzen so produziert, dass sie z.B. von anfänglich $0,5 \text{ mm}$ sehr schnell den Enddurchmesser erreichen. Eine solche Spitze hat eine viel

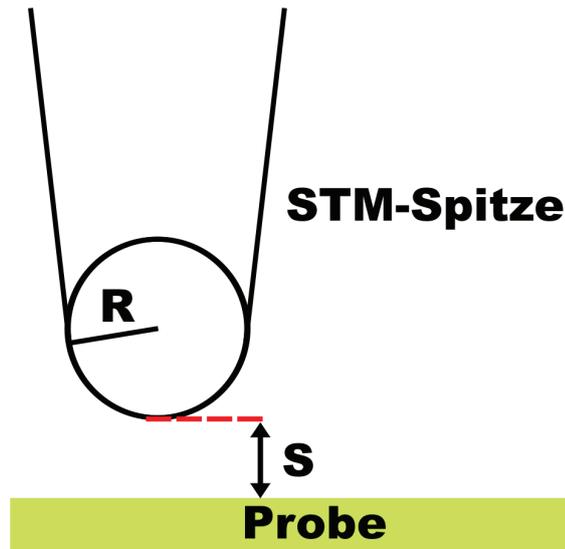


Abbildung 2.6: Eine Tunnelspitze mit dem Krümmungsradius R und einem Abstand S von der Probenoberfläche.

höhere Resonanzfrequenz als eine sehr dünne lange Spitze.

Bei der experimentellen Auswertung unserer STM-Bilder fällt der Durchmesser der Tunnelspitze besonders ins Gewicht, da die Cluster im Durchschnitt 10 nm groß und somit vergleichbar mit der Spitzendimension sind. Ein extremes Beispiel wird in Abbildung 2.7 gezeigt. Eine relativ große Spitze fährt über eine spitze Struktur auf der Oberfläche und bleibt bei konstanter Höhe, solange derselbe Tunnelstrom fließt. Das erzeugte STM-Bild sähe dann so aus, als würde die Spitze über eine Struktur mit abgestumpfter Oberfläche rastern. Daher sollte man bei der Untersuchung von Clustern sehr vorsichtig sein, da Artefakte auf der Tunnelspitze auch zu einer falschen Annahme verleiten können. Daher sind wir bei den STM-Experimenten an Nanopartikel weitgehend auf Höheninformation beschränkt.

Weiterhin kann beim Rastern über eine Nanostruktur die Spitze beschädigt werden, falls die Reaktionszeit der Spitze mit der Rastergeschwindigkeit nicht abgestimmt ist. Reagiert die Spitze zu langsam, fährt sie gegen einen Cluster. Unter Umständen können dadurch Doppelspitzen entstehen. Besonderes Merkmal einer Doppel- oder Mehrfachspitze ist die Entstehung von Mehrfachabbildungen von derselben Struktur.

2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist im Prinzip wie ein Lichtmikroskop aufgebaut. Statt der optischen Linsen verwendet man hier aber magnetische Linsen [25]. Die Elektronen werden thermisch oder durch Feldemission erzeugt. Nach dem Durchlaufen von Kondensatorlinsen, der Probe und den Objektivlinsen gelangen die Strahlen an einen Schirm, wo die Abbildung entsteht. Wahlweise kann die Abbildung auf eine CCD-Kamera projiziert werden. Die Proben müssen so präpariert sein, dass sie eine

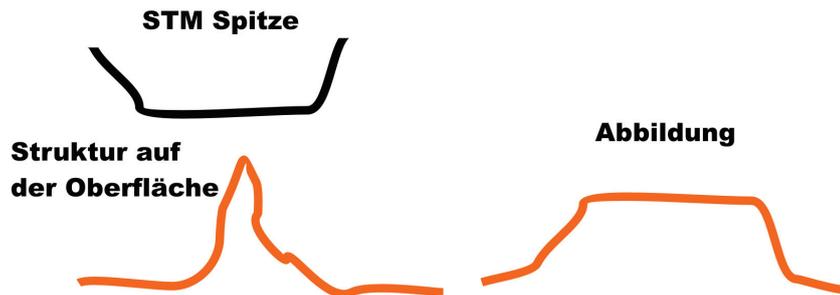


Abbildung 2.7: Bei der Untersuchung der mit der Spitze vergleichbar großen Strukturen ist die Interpretation der Bilder mit Vorsicht zu genießen. Wie in diesem Beispiel könnte eine ungeeignete Spitze eine abgestumpfte Struktur auf der Oberfläche vortäuschen.

Durchstrahlung ermöglichen. Daher werden die zu untersuchenden Strukturen auf durchlässige amorphe Kohlefilme (TEM-Grids) aufgetragen.

Das erste Elektronenmikroskop wurde 1930 von Ernst Ruska entwickelt [26], jedoch bekam er den Nobelpreis erst 1986. Die verspätete Krönung seiner Leistung hatte mit der Begründung eines Nobelpreises für ein anderes Mikroskops zu tun (s. Kap. 2.2). Bereits nach wenigen Jahren gelang es ihm, die Auflösungsgrenze der Lichtmikroskopie zu unterbieten.

Wie bei der Lichtmikroskopie ist für eine hohe Auflösung neben der numerischen Apertur N_A die Wellenlänge λ ausschlaggebend. Der kleinste auflösbare Abstand zwischen zwei Punkten ist beim Lichtmikroskop durch

$$x_{min} = 1,22 \frac{\lambda}{N_A} \quad (2.8)$$

gegeben [27]. Eine Erhöhung der untersten Auflösungsgrenze wird wesentlich dadurch erreicht, wenn man die Wellenlänge verkleinert. Die de Broglie Wellenlänge der Elektronen lässt sich durch die Beziehung

$$\lambda = \sqrt{\frac{1,5}{U}} \quad (2.9)$$

annähern. Dabei ist die Wellenlänge in nm und die Beschleunigungsspannung U in V. Für eine Beschleunigungsspannung von 300 kV hätte man demnach eine Wellenlänge

von etwa 2,2 pm. Mit der TEM ist es somit möglich, atomare Auflösungen zu erreichen, die sich zur Bestimmung von kristallographischen Ebenen in metallischen Clustern sehr gut eignen.

2.4 Erzeugung von Nanopartikeln mit Bogenentladung

In diesem Abschnitt wird die Entstehung der Metallcluster mittels Bogenentladung erklärt. Die Entstehung eines Entladungsbogens, seine Bewegung im Magnetfeld und die Erzeugung der Cluster in der Argonatmosphäre sowie die Überschallexpansion der Cluster mit dem Trägergas sind Bestandteile dieses Abschnitts.

2.4.1 Die Bogenentladung

Spätestens seit 1750, als Franklin der Auffassung war, dass elektrische Funken sich im Wesen nicht vom Blitz unterscheiden, fanden Versuche bezüglich Gasentladung Anwendung in der Wissenschaft [28]. Viele Erkenntnisse der modernen Atomphysik sind auf diese Untersuchungen aufgebaut. J. J. Thomson konnte z.B. durch Ablenkung von Kathodenstrahlen (die aus Elektronen bestehen) im Magnetfeld das Verhältnis zwischen Ladung und Masse der Elektronen bestimmen [29].

Bei einer Gasentladung wird zwischen Anode und Kathode eine leitende Übergangsstrecke herbeigeführt [30]. Die Entladung wird mit einem Durchschlagprozess eingeleitet. Dabei werden unter angelegter Spannung freie Elektronen im Gas in Bewegung gesetzt, die entweder darin schon vorhanden sind oder durch externe Einwirkung entstehen. Abbildung 2.8 zeigt die Durchschlagsspannung in Abhängigkeit von $\text{Druck} \times \text{Abstand}$. Die durchgezogene Kurve und deren Erweiterung stellen experimentelle Beobachtungen und Berechnungen nach [31] dar, die Punkt-Strich-Kurve entspricht den Berechnungen nach [32]. Bei unseren Experimenten war der Abstand etwas über 1 cm und der Druck 10 mbar ($\approx 7,6$ Torr). Damit läge die Durchschlagsspannung unter 1 kV (rote Markierung in Abb. 2.8).

Der Spannungsverlauf bei einer Gasentladung und die damit verbundenen Phänomene werden in Abb. 2.9 gezeigt, unter der Annahme, dass genügend Ladungsträger vorhanden sind [32].

Vor dem Erreichen der Durchschlagsspannung treten unselbständige Entladungen auf. Eine Entladung in diesem Bereich findet nur dann statt, wenn durch Ereignisse von der Umgebung, wie z.B. durch kosmische Strahlung, Ladungsträger erzeugt werden. Daher kann dieser Bereich als Zähler für solche Ereignisse eingesetzt werden.

Unter Begrenzung der Stromstärke durch einen Vorwiderstand gelangt man nach dem Erreichen der Durchschlagsspannung zu einem von der Stromstärke unabhängigen Bereich. Hier findet die bereits selbstständig gewordene Townsend- oder Dunkelentladung statt. Durch Erhöhung der Stromstärke stellt sich die Glimmentladung ein. Diese mit dem Auge wahrnehmbare Entladung ist eine schwach-leuchtende Erscheinung, die aus

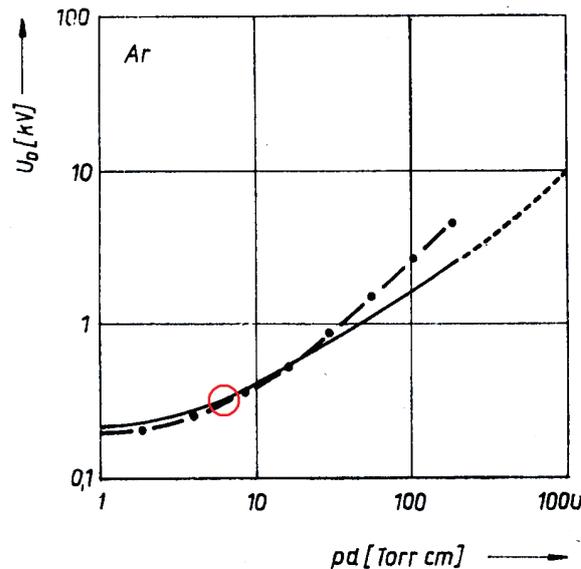


Abbildung 2.8: Die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung vom Gasdruck und Entladungsstrecke in einer Ar-Atmosphäre [32]. Ein typischer Bereich für die in dieser Arbeit benutzte Quelle ist auf der Kurve markiert.

einer positiven Säule, einem kathodischen Glimmlicht und einem Dunkelraum zwischen diesen beiden besteht. In diesem Bereich fällt die Spannung bis zu 100 V ab, je nach Gasart oder Kathodenmaterial. Bei zunehmender Stromstärke steigt hinter diesem Bereich auch die Spannung an. Bei dieser anomalen Glimmentladung nimmt die Leuchtstärke zu und es entstehen helle Flecken auf der Kathode, die sog. Brennflecken.

Bei weiterem Anstieg wird die Entladung auf einen Brennfleck konzentriert und über einem kritischen Punkt hinaus erfolgt die Bogenentladung unter einem Spannungsabfall bis zu einigen 10 V. Die Stromstärke nimmt dabei sehr stark zu. Von einigen A erreicht man bis zu einige 100 kA. Die Bogenentladung ist durch ein sehr helles Leuchten gekennzeichnet. Die Spannung bewegt sich zwischen 15 und 50 V je nach Material. Sie wird als Kathodenfall bezeichnet, da ein Drittel dieser Spannung in der Kathode abfällt [35].

Für das Auftreten einer Bogenentladung ist das Vorhandensein von freien Ladungsträgern eine Voraussetzung. Diese kann z.B. durch den Einsatz eines Lasers erreicht werden. In unseren Experimenten wird dies durch einen Hochspannungsdurchschlag erreicht. Befinden sich auf der Kathode Mikrospitzen, so wird hier die Feldstärke so hoch, dass eine Feldemission von Elektronen eintritt. Schließlich sorgt ein für eine kurze Zeit bestehender Kanal zwischen Anode und Kathode für den Durchschlag und die Bogenentladung.

Bei diesem Prozess werden auch positive Ionen produziert, die auf die Kathode einschlagen. Eine besondere Eigenheit der Bogenentladung ist die Abtragung vom Kathodenmaterial. Auf der Kathode entstehen kleine Krater mit einer Abmessung von wenigen μm . Über der Kathode entsteht ein Metalldampfplasma, das auch für die Aufrechterhaltung des Bogens ausschlaggebend ist. Aus den Kathodenspots treten Metalldämpfe

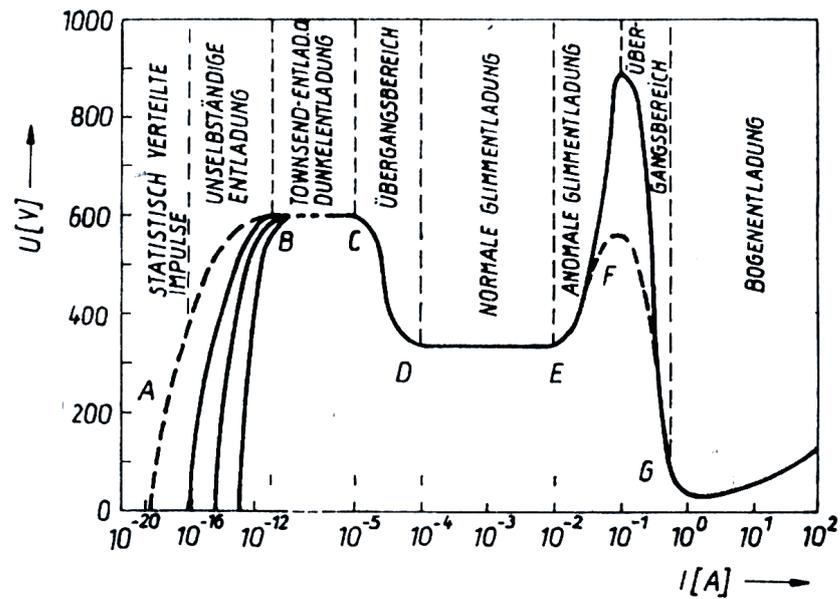


Abbildung 2.9: Die Ausbildung unterschiedlicher Gasentladungen in Abhängigkeit von der Stromstärke [32].

hervor, die sog. „vapor jets“ (Abb. 2.10). Das Erreichen dieser positiv ionisierten vapor jets der Anode sorgt für die Wiederezündung des Bogens, wobei an der Anode Anodenspots entstehen [34]. Das Wechselspiel zwischen Anode und vapor jet hält den Bogen aufrecht. Nach fortlaufendem Bogen wird die Anode nach und nach mit dem Kathodenmaterial beschichtet.

Die Entladung wird nach dem Erreichen der Zündbedingungen selbstständig, da auch die Hintergrundstrahlung Startelektronen erzeugen kann. Wegen der geringeren Energie, die erforderlich ist, um Atome mit anschließender Lichtemission durch Stoßprozesse anzuregen statt diese zu ionisieren, sind Entladungen zum größten Teil mit Lichterscheinungen verbunden.

2.4.2 Brennflecktypen

Bei den Brennflecktypen unterscheidet man zwischen Typ I und Typ II Brennflecken. Sie unterscheiden sich durch ihre Spannungsabfälle mit 11 bis 16 V für Typ I und 20 bis 25 V für Typ II Brennflecken. Auch die Spannungsschwankungen im letzteren sind größer. Der erstere zündet auf Kratern in der Größenordnung bis zu $2 \mu\text{m}$, wobei Typ II Brennflecken auf Kratern in der Größenordnung zwischen 5 und $100 \mu\text{m}$ entladen. Daher ist auch eine höhere Stromdichte bei einem Typ II Brennfleck möglich, verglichen mit Typ I, mit bis zu 10^{12} A/m^2 gegen höchstens 10^9 A/m^2 . Damit erreicht man maximale Stromstärken für Typ I und Typ II Brennflecken von jeweils 20 und 100 A. Die einzige Kategorie, wo Typ I überlegen ist, ist die Brennfleckgeschwindigkeit mit 10 bis 500 m/s gegen 0,5 bis 10 m/s. Das liegt daran, dass die Abstände zwischen den kleineren Kratern wesentlich größer sind.

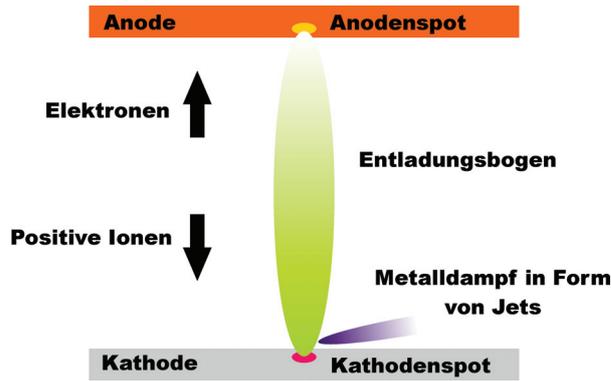


Abbildung 2.10: Die Bogenentladung und Bewegung geladener Partikel im elektrischen Feld [33].

2.4.3 Die Bewegung des Brennflecks im Magnetfeld

Da der Vakuumbogen aus geladenen Partikel besteht, kann man seine Bewegung mit einem Magnetfeld beeinflussen. Die Bewegung gehorcht der Lorentz-Richtung, wobei die Lorentz-Kraft gegeben ist durch

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.10)$$

mit q der Ladung, \vec{v} der Geschwindigkeit der geladenen Partikel und \vec{B} der magnetischen Induktion. In Abbildung 2.11 ist ein Fall dargestellt, bei dem das Magnetfeld in die Papierebene zeigt mit der Stromrichtung \vec{j} nach unten. An der Anode bewegt sich der Brennfleck nach rechts, so wie es aus der Lorentz-Kraft hervorgehen würde. An der Kathodenseite jedoch ist die Bewegung des Brennflecks entgegen der erwarteten Lorentz-Richtung. Diese Bewegungsumkehrung, auch als retrograde Bewegung bekannt [36, 37], wird durch die vapor jets verursacht, die lokal viel höhere Drücke aufweisen als auf der Anodenseite. Eine Bewegungsumkehr bei unterschiedlichen Drücken und Kathodenmaterial ist aus der Literatur bekannt. Die retrograde Bewegung gilt für Typ I und Typ II Brennflecken gleichermaßen. Eine detaillierte Behandlung der Brennfleckbewegung findet man in [38].

Die Robson-Drift

Existiert mit dem zur Stromrichtung senkrechten Magnetfeld gleichzeitig auch ein axiales Magnetfeld in oder entgegen der Stromrichtung, so kommt die Robson-Drift zum Vorschein (Abb. 2.12) [39, 40]. Im ersten Fall zeigt das Magnetfeld mit einem bestimmten Neigungswinkel aus der Kathode hinaus. Die zur Stromrichtung senkrechte Komponente des Magnetfeldes B_{\perp} verursacht auf der Kathode eine Bewegung des Bogens in der

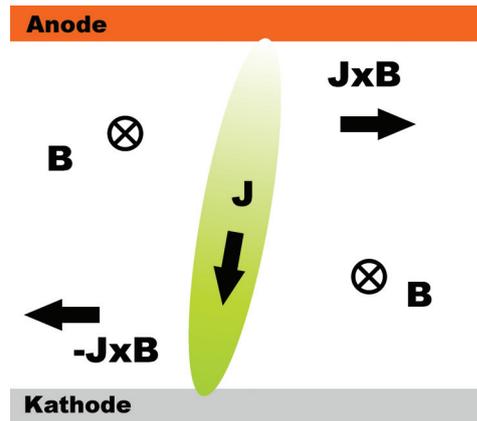


Abbildung 2.11: Die retrograde Bewegung eines Bogens im Magnetfeld. Die Stromrichtung ist nach unten, wobei die magnetische Induktion in die Papierebene zeigt. Auffallend ist die entgegengesetzte Bewegung an der Anode und Kathode mit jeweils $\vec{j} \times \vec{B}$ und $-\vec{j} \times \vec{B}$.

Richtung von v_{\perp} . Aufgrund der Lorentzkraft unterliegt nun diese Bewegung des Bogens durch die axiale Komponente B_{\parallel} des Magnetfeldes einer Drift in der Richtung von v_{\parallel} . Diese sog. Robson-Drift gilt genau umgekehrt bei einem geneigten Magnetfeld, das in die Kathode hineinragt.

Die Robson-Drift spielt bei unseren Experimenten eine besondere Rolle. An den beiden Ausgängen der Hohlkathode verlaufen die Magnetfelder nicht mehr parallel zur Kathodenebene. Hier weisen die Felder aufgrund einer gewissen Neigung zur Oberfläche auch eine axiale Komponente auf. Das axiale B-Feld sorgt im Hinblick auf die Robson-Drift dafür, dass der Bogen in die Stirnseite der Kathode zurück bewegt wird. Somit wird der Bogen in diesem Teil der Kathode eingegrenzt, da ansonsten die von der Kathode herauslaufenden Bögen andere Komponenten der Clusterquelle beschädigen würden. Auch wenn die zufälligen Entladungen auf der Kathodenoberfläche ohne ein Magnetfeld das Festsetzen des Bogens an einer Stelle verhindern, wurde die Quelle aus dem eben genannten Grund immer unter parallel zur Kathodenebene angelegtem Magnetfeld betrieben. Das Magnetfeld sorgt mit der retrograden Bewegung des Bogens um die Anodenachse außerdem für eine gleichmäßige Erosion des Kathodenmaterials.

2.4.4 Entstehung von Clustern in der Hohlkathode und die Expansion mit dem Trägergas

Die Bildung von Metallkeimen im Metaldampfplasma und die Entstehung der Cluster ist mit den Zusammenstößen der Metallatome mit den schweren Argonatomen zu erklären. Das Argon nimmt nach Mehr-Körper-Stoßprozessen einen Teil der überschüssigen Energie auf, wodurch nach und nach die Metallatome zu Clustern kondensieren. Bei der Entstehung sind thermodynamische Prozesse entscheidend. Die Clustergröße hängt u.a.

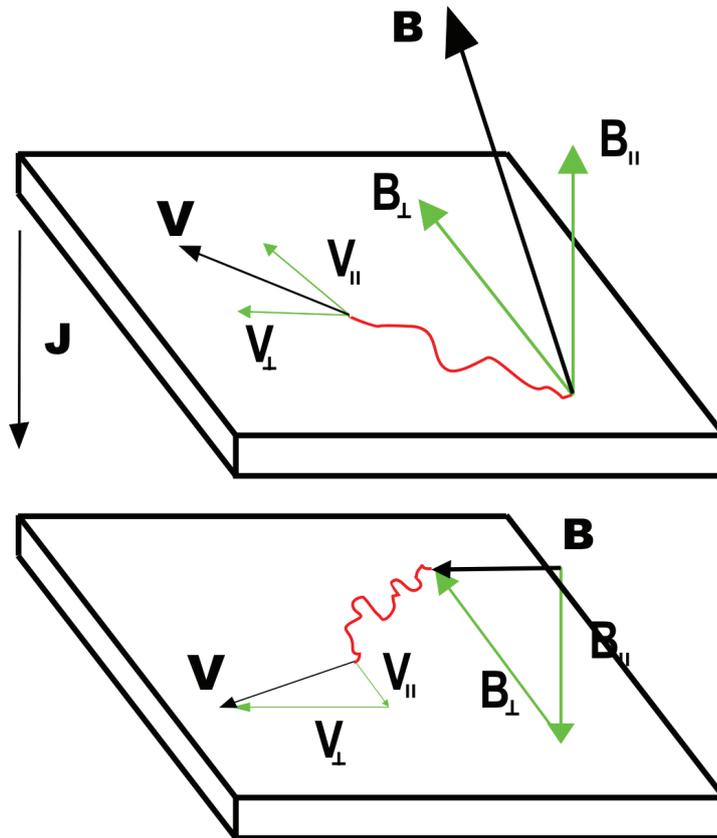


Abbildung 2.12: Die Robson-Drift bei axialer Komponente des Magnetfeldes. Überlagert wird die Bewegung des Spots aufgrund dieser Komponente mit einem zusätzlichen senkrechten Geschwindigkeitsvektor.

auch davon ab, wie schnell die überschüssige Wärme an das kalte Edelgasatom abgegeben wird. Dabei spielt die Art des Edelgases auch eine entscheidende Rolle. Mit Heliumatomen lassen sich kleinere Cluster erzeugen, da durch Energie- und Impulsübertragungen eine ineffektivere Kühlrate der zu kondensierenden Cluster verursacht wird im Vergleich zu Stößen mit Argonatomen [41]. Eine Wechselwirkung zwischen den Clustern untereinander kann aufgrund der viel geringeren Dichte im Gegensatz zu Argon ausgeschlossen werden.

Bei der Entstehung des Metaldampfes über der Kathode sind die Metallatome positiv geladen. Aber durch Bildung von Clustern finden mehrere Prozesse statt, die zur Neutralisierung und zur Ladungsumkehr führen. Die Ladungsverteilung ist relativ einheitlich, was eine Voraussetzung für eine Separation mit einer elektrostatischen Ablenkung mittels Quadrupol ist.

Die Bildung der Cluster erfolgt auch während der adiabatischen Expansion durch eine für die Ultraschallausbreitung des Trägergases vorgesehene Düse. Durch das Abkühlen des Gases kann vermehrt Wärme von den Clustern abgegeben werden. Das Clusterwachstum wird auch durch Stoßprozesse mit der Düseninnenwand unterstützt. Bei der

späteren Massenseparation ist die Geschwindigkeitsverteilung der Cluster von besonderer Bedeutung. Das Quadrupol wirkt nur dann als Massenfilter, wenn die Geschwindigkeitsverteilung der Cluster relativ schmal ist. Bei einer normalen Gasexpansion gehorcht die Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten einer Maxwellverteilung. Bei einer Überschall-expansion mit steigender Machzahl jedoch erreicht man eine schmale Geschwindigkeitsverteilung, bei der die Stöße überwiegend in eine Richtung auftreten und somit die statistischen Bewegungen kompensieren. Die hohe Massenauflösung der erzeugten Cluster nach dem Durchlaufen des Quadrupols zeigen, dass die Nanoteilchen die Geschwindigkeit des Trägergases annehmen (ca. 540 m/s). Mit der schmalen Geschwindigkeitsverteilung entfällt die Einbeziehung der kinetischen Energie bei der Ablenkung im Quadrupolfeld.

Die Strahldivergenz hängt beim Clusterstrahl u.a. von der Brownschen Molekularbewegung senkrecht zur Expansion des Strahls ab. Da während der Expansion des Trägergases eine starke Abkühlung stattfindet, bleibt diese statistische Geschwindigkeit relativ klein. Die Divergenz des Clusterstrahls bleibt daher sehr gering. Wegen der Kohärenz des Teilchenstrahls ist eine genaue Ausrichtung des Quadrupols gegenüber dem Clusterstrahl sehr wichtig.

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die einzelnen Komponenten des experimentellen Aufbaus vorgestellt. Das Herzstück der Anlage ist eine Clusterquelle. Es ist eine Bogenentladungsquelle, die kontinuierlich betrieben werden kann. Sie ist nach dem Prototyp ACIS (Arc Cluster Ion Source) gebaut, die im Fachbereich Physik der Universität Rostock in der AG Meiwes-Broer entwickelt wurde [42]. Weitere Bestandteile der Clusterquelle sind die Skimmerkammer mit zwei Pumpstufen und die Quadrupolkammer zur Massenselektion der ionisierten Cluster.

Im ersten Abschnitt wird das Funktionsprinzip der Clusterquelle ACIS erklärt. Dazu gehört auch die Brennfleckbewegung in der Kathode und die Expansion des Clusterstrahls.

Die an die Quadrupolkammer angeschlossene STM-Kammer und die Präparationskammer (Kap. 3.2) zur Vorbereitung des Wolframkristalls ermöglichen in situ Kristallpräparation und Clusterdeposition im UHV. Auf der nächsten Seite ist ein Übersichtsbild der kompletten Anlage abgebildet (Abb. 3.1).

3.1 ACIS und Aufbau der Clusterquelle

3.1.1 Funktionsprinzip der Clusterquelle

Das Funktionsprinzip der ACIS ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die im Kathodenhohlraum erzeugten Cluster gelangen zunächst über eine Expansionsdüse (Extender) in die Skimmerkammer. Mit den beiden Skimmern in dieser Kammer wird der äußere Bereich des Clusterstrahls abgeschält. Dadurch können leichtere Cluster und Gasmoleküle nicht mehr in die Quadrupolkammer gelangen. Die Cluster erfahren danach im elektrostatischen Feld des Quadrupols eine Kraft, die sie Richtung Probe ablenkt. Je nach angelegter Spannung am Quadrupol deponiert man unterschiedlich große Cluster auf der Probe.

Bei der Clusterquelle handelt es sich um eine Bogenentladungsquelle. Der Bogen wird in einer reinen Argon-Atmosphäre gezündet, wobei der Druck in der Kammer nach dem Gaseinlass bei etwa 10 mbar liegt. Das Edelgas kann nach dem Betrieb der Quelle problemlos von der Kammer abgepumpt werden. Für die Zündung der Quelle ist ein kurzer Spannungsimpuls an der Anode ausreichend. Typische Zündspannungen liegen zwischen 600 V und 900 V je nach Kammerdruck mit Argon. Ein handelsüblicher Trafo sorgt für die notwendige Stromdichte und eine Diode, die zwischen Strom- und Spannungsquelle angebracht ist, verhindert einen Hochspannungsabfall am Trafo. Beim Betrieb fällt die Bogen Spannung auf etwa 20 V bei einem Bogenstrom von bis zu 30 A ab. Daher ist bei

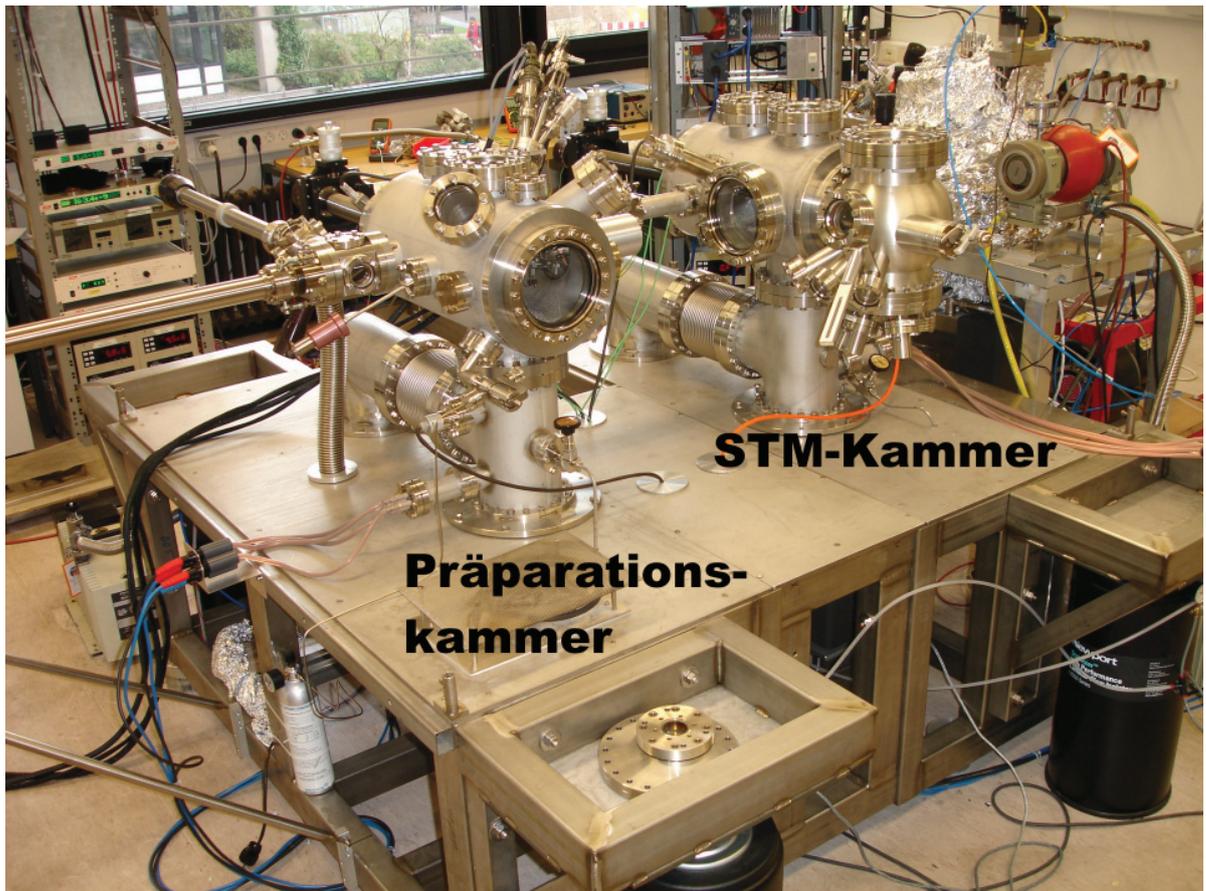


Abbildung 3.1: Der gesamte experimentelle Aufbau. Hinten erkennt man die Clusterquelle und die Quadrupolkammer. In der Mitte befindet sich die STM-Kammer und ganz vorne die Kristallpräparationskammer.

einer Leistung von 600 W die Kühlwasserversorgung der Quelle besonders wichtig. Die Kathode ist gleichzeitig auch das Target-Material, aus dem später die Cluster entstehen (in unserem Fall eine Eisen-Kobalt-Kathode). Der Entladungsbogen trägt beim Betrieb der Quelle Material von der Innenwand der Kathode ab. Dadurch wird ein dichtes Metalldampfplasma erzeugt, in dem Ionen und Atome schließlich zu Clustern aggregieren. Die aberodierten Teilchen im Metalldampfplasma kondensieren auch mit Hilfe von Zusammenstößen mit Ar zu Clustern, wobei das benutzte Gas auch einen Einfluss auf die Clustergröße hat. Durch den Einsatz von Helium z.B. ist es auch möglich, kleinere Cluster mit der Bogenentladungsquelle zu produzieren. Das zur Zündung benötigte Ar oder He ist auch für den Transport der Cluster notwendig. Erst die Ultraschallexpansion des Trägergases ermöglicht einen kohärenten Clusterstrahl.

Das Innenleben der Clusterquelle ist in Abb. 3.3 dargestellt. Nach dem Einführen der einzelnen Bauteile, die hier dargestellt werden, in das Quellengehäuse, ragt die Anode aus Kupfer in die zylindersymmetrische Kathode hinein. Dabei liegt die Kathode auf gleichem Potential wie das Quellengehäuse. Die auf Hochspannung liegende Anode ist

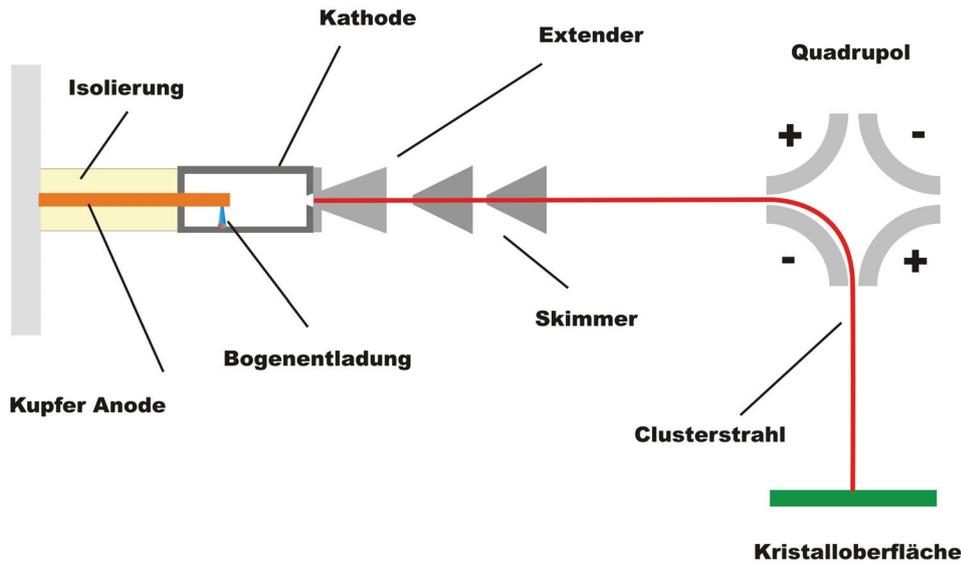


Abbildung 3.2: Funktionsprinzip der Clusterquelle ACIS. In der Quelle werden mittels Bogenentladung kontinuierlich Cluster erzeugt, die mit Überschallgeschwindigkeit von dem Extender aus über die Skimmerkammer die Quadrupolkammer erreichen. Hier werden sie in Abhängigkeit von Masse und Ladung auf die Probe gelenkt.

komplett, ausgenommen des vorderen Teils, der in die Kathode ragt, mit Isolatoren umhüllt. Das für die kontinuierliche Entladung notwendige Argon wird über ein Nadelventil eingelassen und mit einem Flußmonitor automatisch geregelt. Mit zwei Flußreglern der Firma MKS vom Typ PR 400 kann neben Argon wahlweise auch Helium eingelassen werden. Die Flußregelung wird beim Betrieb der Quelle auf 110 sccm gestellt. Die Einheit sccm steht für Standardkubikzentimeter ($= 1 \text{ cm}^3$ unter Normalbedingung) pro Minute. Cluster, die in einer Helium-Umgebung erzeugt werden, wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht. Argon dient ausserdem auch als Trägergas bei der Ultraschall-expansion und sorgt auch für die Aggregation von Metallatomen zu Clustern.

Die Kathode ist ebenfalls in einen zylindrischen Drehteil aus Edelstahl eingeführt. Das über zwei Anschlüsse laufende Kühlwasser in diesem doppelwandigen Grundkörper sorgt dafür, dass die während der Entladung in der Kathode erzeugte Wärme abgeführt wird. Dabei ist die Anpassung des Innenraumdurchmessers des Grundkörpers an den Außendurchmesser der Kathode für eine optimale Wärmeabführung und einen Massekontakt der Kathode äußerst wichtig. Ist die Kathode zu schmal, wird sie wegen der starken Hitze verformt und gefährdet somit das ganze Experiment. Im schlimmsten Fall würde der Entladungsbogen die Kathode bis zum Grundkörper durchbohren. Dadurch könnte Kühlwasser in die Kammer fließen. Wird die Kathode dagegen zu breit gewählt, kann sie nach der thermischen Ausdehnung nicht mehr aus dem Grundkörper herausgezogen werden. Damit der Bogen immer mit Kühlwasser betrieben wird, ist der Trafo, der für die notwendige Stromstärke zuständig ist, mit einem Durchflußregler der Firma Proteus

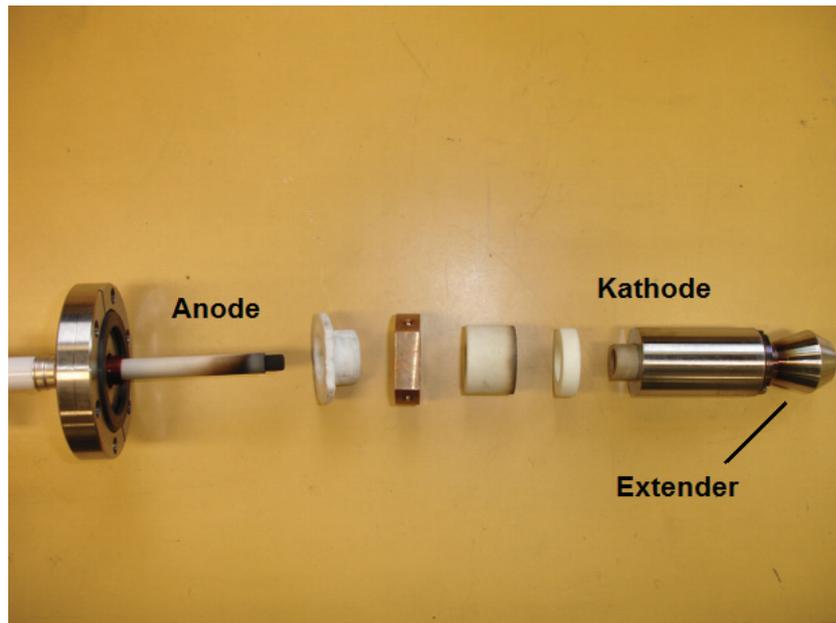


Abbildung 3.3: Hier erkennt man das Innenleben der Clusterquelle. Von links beginnend ist die Anode, die Hohlkathode aus FeCo-Legierung und der Extender zu sehen. In der Mitte erkennt man drei Drehteile aus isolierendem Material und eine Kupferklemme für die Befestigung des vordersten Drehteils.

für Kühlwasser abgesichert.

Die Eisen-Kobalt-Kathode hat einen Außendurchmesser von etwa 29 mm und eine Wandstärke von 3 mm. Die Anode ragt über eine Öffnung von 12,5 mm in die Kathode hinein. Auf der zur Anode entgegengesetzten Seite der Hohlkathode ist der Extender, eine Art Expansionsdüse, montiert. Eine Kupferdichtung zwischen Extender und Kathode sorgt dafür, daß die Ultraschallexpansion des Clusterstrahls durch das Expansionskanal im Extender nicht durch undichte Stellen abgeschwächt werden kann. Zwischen dem Expansionskanal und der Kathodenöffnung ist ein Abstand von 2 mm. Dieser Abstand verhindert das Überlaufen des Bogens auf den Extender. Die Kontaktfläche des Extenders zu der Kathode ist möglichst groß gewählt, da auch der Extender stark erhitzt wird und diese Wärme nur über die Kathode an den Grundkörper weitergeleitet werden kann.

Die Clusterquelle im betriebsbereiten Zustand wird in Abb. 3.4 dargestellt. An den beiden Enden des Grundkörpers sind CF-35 Anschlüsse. An den ersten Flansch kommt die Anode und am anderen Ende ist die Quelle an die Skimmerkammer montiert. Da die Anode nach jedem Betrieb für die Instandsetzung der Quelle herausgenommen wird, ist sie nur mit VITON-Ringen abgedichtet. Der Zwischenraum vom Anoden-Flanschboden bis zur Kathode ist mit speziell gedrehten Isolatoren abgesichert, die für die Säuberung der Quelle nach jedem Betrieb herausgenommen werden können. Auf die Anode wird zusätzlich ein isolierendes Röhrchen aus Al_2O_3 mit einer Wandstärke von etwa 1 mm aufgesteckt. Die Anode besteht aus zwei ineinander liegenden Kupferröhrchen, von denen das äußere durch einen Kupferstopfen abgedichtet ist. Diese Konstruktion ermöglicht es,

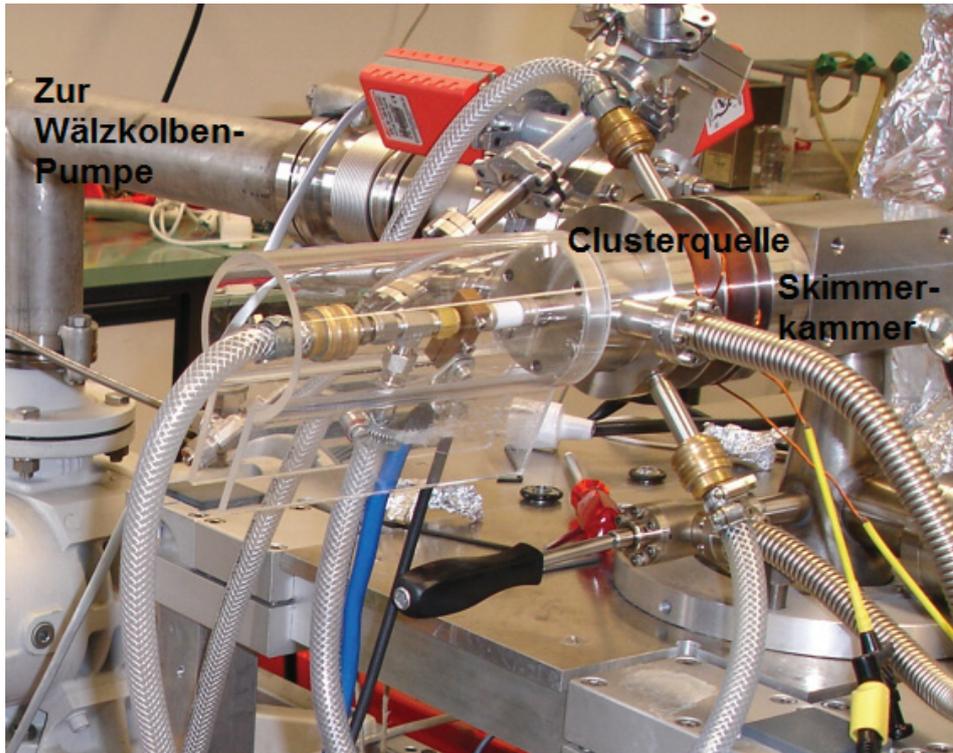


Abbildung 3.4: Die Clusterquelle ACIS. Sie verfügt über mehrere Anschlüsse für Druckmessung, Gas- und Kühlwassereinlass. Mit dem Verbindungsrohr (hinten) wird in der ersten Pumptufe das Argon abgepumpt.

die Anode an die Kühlwasserleitung anzuschließen.

Zwei CF-16 Anschlüsse an dem Grundkörper dienen dem kontrollierten Gaseinlass und der Druckmessung während des Quellenbetriebs. Der Druck in der Quelle wird mit einer Aktiv-Pirani-Messröhre der Firma BOC-Edwards gemessen.

Um die Außenfläche des Grundkörpers ist zusätzlich isolierter Kupferdraht in Form einer Spule gewickelt. Die etwa 100-fache Wicklung wird durch Rippen an dem Drehteil stabilisiert. Diese Spule dient dazu, dass der Entladungsbogen innerhalb eines zylindrischen Bereichs stabilisiert wird und nicht außerhalb der Kathode brennt (vgl. Kap. 2.4.3).

3.1.2 Einfluss der Brennfleckbewegung

Beim Betrieb der Clusterquelle ist auch darauf zu achten, dass der Entladungsbogen sich nicht an einer energetisch günstigen Stelle wie z.B. an einer Kante mit geringem Krümmungsradius am Eingang der Kathode festsetzt. Daher wird der Bogenverlauf mit einem Oszilloskop überwacht. Läuft der Bogen gleichmäßig über die Innenwand der Kathode, so beobachtet man Spannungsschwankungen von 1 bis 2 V. Dieser Vorgang ist auch als Brennfleck vom Typ II bekannt. Brennt der Bogen hingegen an derselben Stelle, so beobachtet man einen fast konstanten Spannungsverlauf (Brennfleck Typ I)

im Vergleich zum ersten Verlauf.

Am Einschlagsort hat der Bogen eine Dicke von einigen μm . Durch den Einschlag entstehen Mikrospitzen, die später ein erneutes Zünden der Quelle erleichtern. Daher ist es am Anfang schwierig, die Clusterquelle mit einer neu angefertigten Kathode zu zünden. Die Mikrospitzen dürfen auch nicht zu groß sein, da ansonsten der Bogen von diesem Ort schwer weg zu bewegen wäre.

Die Brennfleckbewegung konnte ich über ein Schauglas beobachten. Dazu habe ich eine spezielle Kathode anfertigen lassen, bei der der Ausgang abgesägt war. So konnte ich die Bewegung des Bogens von außen beobachten. Die Clusterquelle habe ich dabei von der Quadrupol- und Skimmerkammer abgetrennt und über einen Übergangsstück habe ich ein Schauglas auf den Grundkörper geflanscht. Da die Pumpstufen, die bei hohen Drücken unverzichtbar sind, abgetrennt waren, habe ich die Quelle mit einer Drehschieberpumpe über einen speziell angefertigten Dichtring mit einer Öffnung von 1 mm abgepumpt. So konnte ich eine Überlastung der Pumpe nach dem Gaseinlass verhindern. Beim Betrieb der Quelle konnte ich beobachten, dass bei einem Brennfleck Typ II der Bogen sich willkürlich um die Anode bewegte. Der Bogen schlug gleichmässig an unterschiedlichen Stellen im Innenraum der Kathode ein.

Selbst ohne äußeres Magnetfeld, das aufgrund der Robson-Drift eine Brennfleckbewegung verursachen würde, konnte ich keinen Brennfleck des Typs I beobachten. Eine Gefahr besteht nur dann, wenn der vordere Teil der Keramik, die die Anode umhüllt, aufgrund langer Betriebsdauer metallisiert wird und der Bogen hierüber von der Kathode herausläuft. Das Weiterbrennen des Bogens außerhalb der Anode zwischen metallisierter Keramik und Grundkörper wird mit zusätzlichen Isolatoren verhindert. In einem Extremfall kann das aber sofort erkannt werden, da außerhalb der Kathode die räumliche Bewegung begrenzt ist und somit ein Brennfleck Typ I zur Folge hätte.

Ich habe die Brennfleckbewegung auch bei angelegtem Magnetfeld beobachtet. Das Magnetfeld wird mit einer um den Quellengrundkörper umgewickelten Spule erzeugt. Die willkürliche Bewegung des Bogens wurde dabei von einer gerichteten Drehbewegung überlagert. Bei einer Veränderung der Stromrichtung in der Spule konnte ich eine Bogenbewegung um die Anode im und entgegen dem Uhrzeigersinn beobachten. Der Einsatz der Magnetspule ist besonders bei bevorzugten Entladungen an Mikrospitzen und beim Wegdriften des Bogens von diesen Stellen wichtig. Bei der ersten Zündung ist ein Magnetfeld daher nachteilhaft, da es einer Entstehung eines Bogens entgegenwirkt. Erst bei laufender Quelle und aufrechterhaltenem Bogen kommt die Spule zum Einsatz.

An den Stellen, wo das axiale Magnetfeld nicht mehr parallel zur Oberfläche ist, wird der Bogen aufgrund der Robson-Drift in das Kathodenvolumen bewegt. Das angelegte Magnetfeld bewirkt somit eine Erhöhung des Wirkungsgrades der Quelle, eine gleichmässige Erosion der Kathode und verlängert durch die Eingrenzung des Brennflecks die Lebensdauer der Isolationsmaterialien.

3.1.3 Die Pumpstufen

Abbildung 3.5 zeigt die erste Pumpstufe, die den vorderen Zwischenraum der Skimmerkammer abpumpt. In der Skimmerkammer sind zwei kegelförmige Skimmer mit Durch-

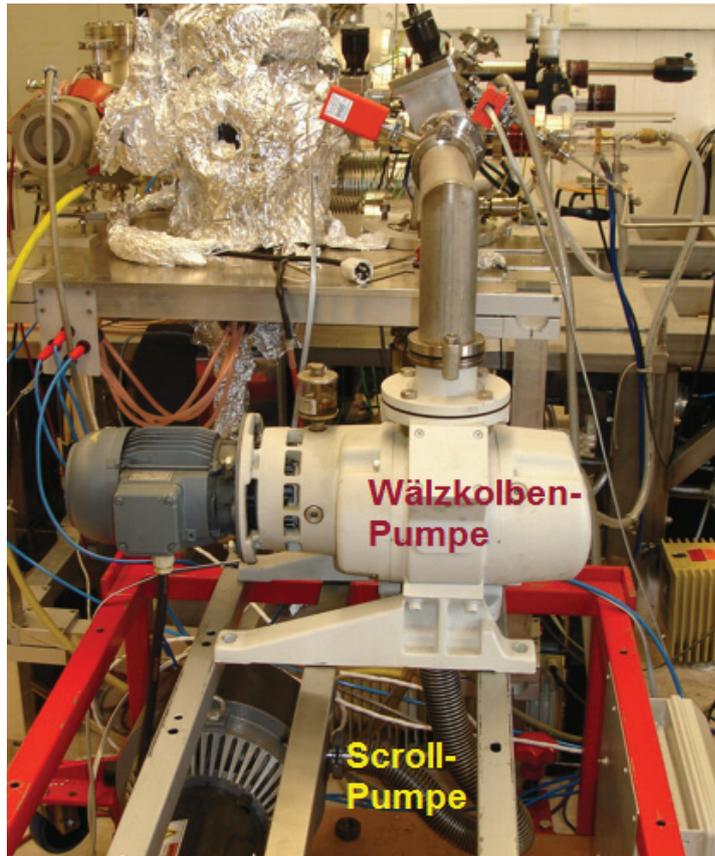


Abbildung 3.5: Der erste Zwischenraum der Skimmerkammer wird mit nacheinander geschalteten Wälzkolben- und Scroll-Pumpen abgepumpt, die eine Überlastung der Quadrupolkammer mit einem zu hohen Gasanfall verhindern. Das differentielle Pumpen ermöglicht auch eine Ultraschallexpansion des Clusterstrahls, bei der die Turbomolekularpumpen nicht überlastet werden.

messern von 4 cm und Kegelhöhen von 5 cm hintereinander platziert. Die abgestumpften Seiten der Kegel zeigen in Richtung Clusterquelle. Der erste von den kegelförmigen Skimmern hat eine Öffnung von 2 mm und liegt direkt hinter dem Extender. Dieser Zwischenraum stellt die erste Pumpstufe dar und wird mit einer Scroll-Pumpe (Fa. BOC-Edwards, Saugvermögen 450 l/min) und einer Wälzkolben-Vakuumpumpe (Fa. Leybold, Saugvermögen 2810 l/min) über eine Rohrverbindung abgepumpt. Der Gasanfall wird an diesem Verbindungsrohr zusätzlich mit einer zweiten Aktiv-Pirani Messröhre gemessen. In diesem Bereich liegt der Druck bei 1×10^{-2} mbar. Diese beiden Pumpen eignen sich besonders bei einem hohen Gasanfall [43, 44].

Die zweite Pumpstufe befindet sich zwischen dem ersten und dem zweiten Skimmer, der eine Öffnung von 3,5 mm hat. Abgepumpt wird dieser Zwischenraum mit einer Turbomolekularpumpe (TMP) (Balzers) und einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe. Die TMP hat ein Saugvermögen von 230 l/s. Da das Argon zum größten Teil in der ersten

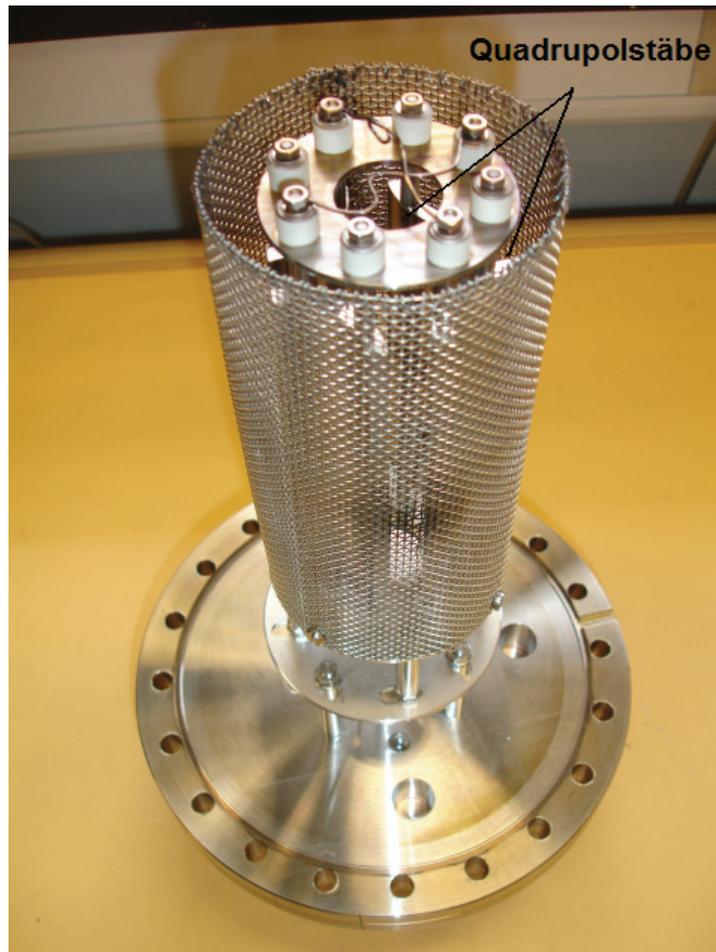


Abbildung 3.6: Die Quadrupoleinheit zur Massenselektion.

Pumpstufe abgepumpt wurde, wird die TMP nicht mehr belastet. Der Zwischenraum mit der Anode und der Kathode wird über einen Bypass mit dieser TMP abgepumpt, wenn kein Ar eingelassen wird. Beim Betrieb mit Argon wird der Bypass durch ein Eckventil unterbrochen, sodass kein Argon direkt in die TMP gerät. Der Druck wird mit einer Weitbereich-Messröhre ermittelt (BOC Edwards). In der zweiten Pumpstufe fällt der Druck bis 1×10^{-3} mbar.

3.1.4 Die Quadrupolkammer

Die letzte Komponente der Quelle ist die Quadrupolkammer, die über ein Plattenventil (CF-35) von der Clusterquelle abgetrennt werden kann. Die Quadrupolkammer wird mit einer TMP abgepumpt (Balzers, 330 l/s). Dieser Teil der Anlage kann unabhängig von der Clusterquelle ausgeheizt werden, um UHV-Bedingungen zu erreichen. Um später „geräuschlos“ abzupumpen, was für das STM notwendig ist, ist die Quadrupolkammer zusätzlich mit einer Ionen-Getter-Pumpe und mit einem Titanverdampfer versehen. Das Plattenventil (CF-100) zwischen der TMP und der Quadrupolkammer wird während der

STM-Messung geschlossen, sodass die mechanischen Pumpen heruntergefahren werden können, ohne die Quadrupolkammer zu belüften. Dieser Vorgang wird auch bei den größeren Turbomolekularpumpen unter den STM- und Präparationskammern durchgeführt. Nach dem Ausheizen der Kammer wird ein Enddruck von etwa 8×10^{-11} mbar erreicht. Da während des Betriebs der Clusterquelle nur Edelgas in die Quadrupolkammer eindringt, kann der Enddruck nach dem Betrieb der Quelle bereits nach einigen Minuten wieder erreicht werden. Die Druckmessung erfolgt über ein Ionisationsvakuummeter.

Das Quadrupol besteht aus vier Viertelzylindern die so angeordnet sind, dass die konvexen Seiten zueinander zeigen (Abb. 3.6). Die Quadrupolstäbe haben eine Länge von 120 mm und einen Krümmungsradius von 25 mm. Das senkrecht zum Clusterstrahl angebrachte Quadrupol hat eine Eingangs- und Ausgangsöffnung von jeweils 5,5 mm. Diagonal liegende Stäbe sind gleichnamig gepolt und ein geerdetes grobmaschiges Gitter um das Quadrupol begrenzt das elektrische Feld innerhalb des zylindrischen Volumens. An den Polen kann eine Gleichspannung zwischen -5 kV und $+5$ kV angelegt werden. Da die meisten Cluster schon bei ihrer Entstehung ionisiert werden, können sie durch das elektrische Feld des Quadrupols abgelenkt werden. Je nach kinetischer Energie der Cluster und angelegter Spannung werden die Cluster unterschiedlich abgelenkt.

Der abgelenkte Clusterstrahl wird mit einem feinmaschigen Netz überwacht, das eine Transmission von über 80% aufweist. Der Clusterstrom, der bei einigen pA liegt, wird mit einem Keithley 6514 System Electrometer ermittelt.

Alle Bauteile, die sehr nah am Clusterstrahl liegen, d.h. Extender, Skimmer und Quadrupol, sind aus nichtmagnetischem V4A Stahl. Dadurch wird eine zusätzliche Ablenkung der magnetischen Cluster verhindert, was bei magnetischem Stahl der Fall wäre.

3.1.5 Der Clusterstrahl: Von der Quelle bis zur Massenselektion

Nach ihrer Entstehung werden die Cluster zusammen mit dem Argon durch den Extender gepresst. Aus vielen Versuchen mit mehreren Extendern kam ich zum Ergebnis, dass ein 1 mm breiter Kanal mit einer Länge von 3 mm einen Mittelweg zwischen dem Druckaufbau in der Kathode und der Verstopfung des Kanals darstellt. Bei zu kleiner Öffnung konnte ich die Quelle nur 1 min. betreiben und bei zu großer Öffnung kam ich nicht auf den notwendigen Druck von 10 mbar in der Quellenkammer.

Eine wichtige Rolle bei der erzeugten Clustergröße spielt auch die Länge des Kanals vom Extender. Hier erfahren die Cluster erneut Zusammenstöße untereinander, mit Argon und der Innenwand des Kanals. Die Clustergröße aus der Quelle verhält sich proportional zur Kanallänge, weil dadurch eine zusätzliche Aggregation der Cluster zu größeren Teilchen begünstigt wird. Den Zusammenhang habe ich in meiner Arbeit nicht systematisch untersucht, da dieser für unsere Zwecke nicht notwendig war. Er wurde aber bereits nachgewiesen [41].

Der Kanal des Extenders weitet sich dann stetig unter einem Winkel von 35° bis zu einem Durchmesser von 20 mm aus. Nach dem Verlassen des Extenders gelangen die Cluster in die Skimmerkammer bestehend aus zwei Pumpstufen. Die beiden in Reihe geschalteten Pumpen führen den größten Teil des Argons ab und entlasten somit die für die zweite Pumpstufe zuständige TMP. Der Druck in der ersten Pumpstufe fällt von



Abbildung 3.7: Clusterdeposition auf eine Alufolie vor dem Quadrupoleingang. Der Strahldurchmesser ist nach einer Flugbahn von 35 cm nur um 3 bis 4 mm auf etwa 7 mm gewachsen.

10 mbar in der Clusterquelle auf etwa 10^{-2} mbar. Den Druck in der zweiten Pumpstufe (d.h. zwischen den beiden Skimmern) konnte ich aus geometrischen Gründen nicht ermitteln.

Die aus der Ultraschallexpansion herbeigeführte Kohärenz des Clusterstrahls kann man in Abb. 3.7 erkennen. Hier sehen wir das Ergebnis einer Clusterdeposition auf eine Alufolie, die ich vorübergehend um das Quadrupol gewickelt hatte. Der Durchmesser des Clusterstrahls am Quadrupoleingang beträgt also etwa 6 bis 7 mm, wobei der letzte Skimmer vor der Quadrupolkammer eine Öffnung von 3,5 mm hatte. Auf einer Strecke von 35 cm hat der Durchmesser des Strahls nur 3 bis 4 mm zugenommen. Der Clusterstrahl hat daher einen Öffnungswinkel von maximal 2° .

Bei einer Ultraschallexpansion erwartet man auch, dass die Cluster eine relativ schmale Geschwindigkeitsverteilung aufweisen. Eine schmale Geschwindigkeitsverteilung ist bei der Massenselektion besonders wichtig, da die Cluster mit denselben Eigenschaften auch möglichst dieselbe kinetische Energie besitzen sollten. Auf dem Bild erkennt man auch, dass der Clusterstrahl ein Netzchen durchlaufen hat, das unmittelbar vor dem Quadrupol der Detektion von geladenen Nanoteilchen aus der Clusterquelle dient. Bei diesem kleinem Abstand zwischen Netzchen und Quadrupol konnte ich einen Unterschied von nur einigen Zehntel mm zwischen Maschengröße und der Projektion der Masche auf Alufolie ermitteln.

Den größten Beitrag zur Strahldivergenz leistet die Brownsche Molekularbewegung am Expansionskanal des Extenders. Sie liegt aber weit unterhalb der axialen Strömungsgeschwindigkeit. Daher ist die Strahldivergenz relativ gering.

Als letztes wird der kohärente Clusterstrahl in der Quadrupolkammer massengefiltert auf eine Probe in der STM-Kammer abgelenkt. In der Quadrupolkammer fällt der Druck um weitere 10^{-4} mbar. Dieser Teil der Anlage kann von der Clusterquelle mit einem Plattenventil abgetrennt und separat ausgeheizt werden. Abgepumpt wird die Kammer mit einer TMP und einer Ionen-Getter-Pumpe. Wird der Argon-Einlass unterbunden, fällt

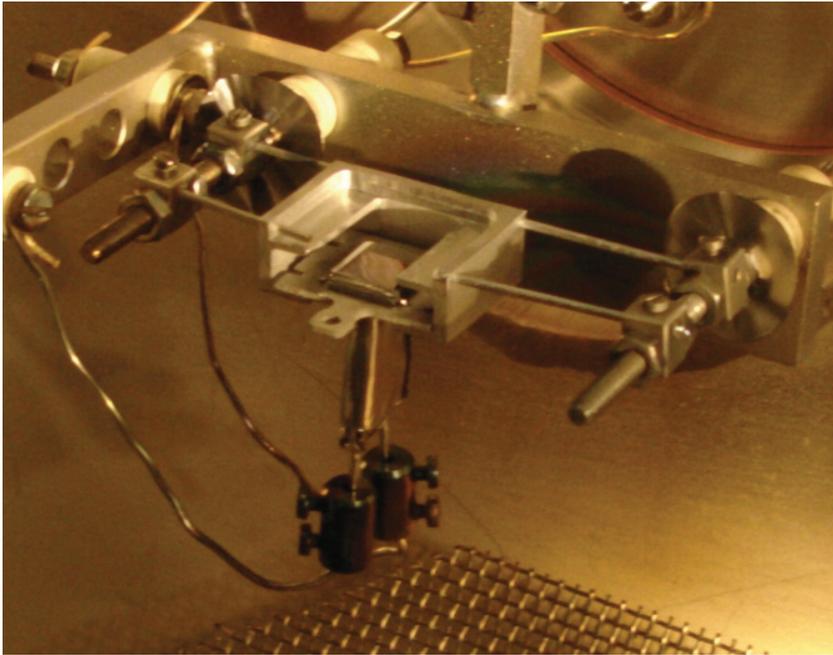


Abbildung 3.8: Elektronenstoßheizung für die Reinigung des Wolfram-Einkristalls.

der Druck auf etwa 5×10^{-11} mbar bei nicht betriebener Quelle. Die Charakterisierung der Quelle anhand von TEM-Bildern erfolgt im nächsten Kapitel.

3.2 STM- und Präparationskammer

Die STM- und Probenpräparationskammer sind auf demselben Gestell aufgebaut. Für die in situ Präparation der Probe und der Clusterdeposition sind alle Kammern miteinander verbunden und können bei Bedarf über CF-35 Plattenventile voneinander abgetrennt werden. Für die Unterdrückung von Gebäudeschwingungen und anderen niederfrequenten Rauschsignalen während des Tunnelns wird das gesamte Gestell auf pneumatischen Füßen hochgehievt. Dazu muss aber die Verbindung zwischen der STM- und Quadrupolkammer abgetrennt werden. Falls eine weitere Clusterdeposition notwendig ist, wird dieser relativ kleine Zwischenraum über einen Bypass wieder abgepumpt.

Die beiden Kammern können gleichzeitig ausgeheizt werden, um unerwünschtes Ausgasen aus den Kammerwänden während der Versuche zu verhindern. Dazu wird über das Gestell ein Zelt aufgebaut und die Kammern werden mit zwei Heizplatten bis 150°C ausgeheizt. Ein Ausheizen für 24 Stunden ist in der Regel ausreichend. Der Enddruck beider Kammern liegt nach dem Abkühlen und Ausgasen der einzelnen Komponenten der Kammern bei 5×10^{-11} mbar. Beide Kammern verfügen über Ionen-Getter-Pumpen (Fa. Varian), Titan-Verdampfern und Ionisationsvakuummetern. Die Restgaszusammensetzung wird mit einem Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Pfeiffer ermittelt, das an der STM-Kammer angebracht ist. Im Falle eines Stromausfalls oder einer Kühlwasserknappheit fallen beide Plattenventile zwischen den Turbomolekularpumpen (Fa. Balzers,

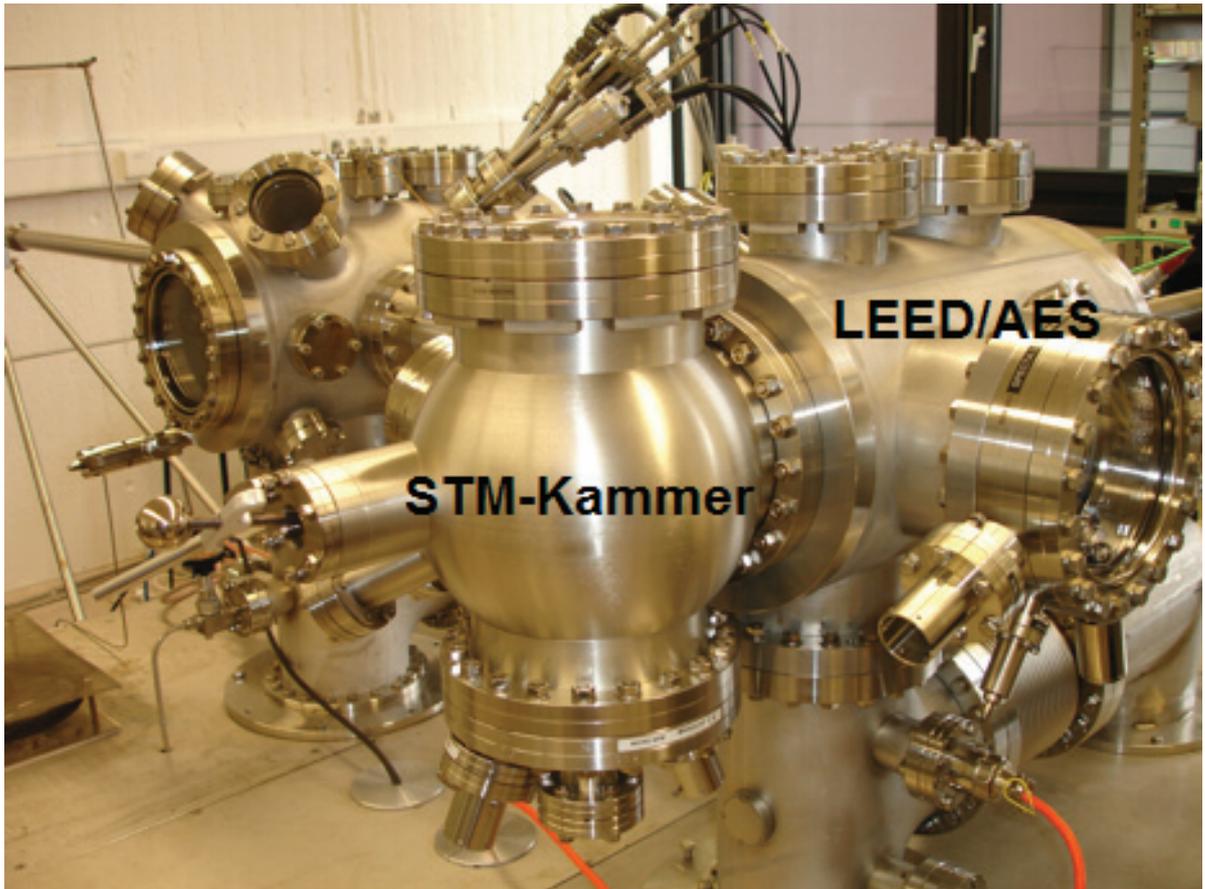


Abbildung 3.9: STM-Kammer und die LEED/AES-Einheit. Auf der hinteren Seite erkennt man den Nickelverdampfer für die thermische Evaporation ultradünner Nickelfilme.

520 l/s) und den Kammern automatisch zu.

Zur Reinigung des Wolframkristalls befindet sich in der Präparationskammer eine Elektronenstoßheizung, die in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Dazu wurde ein handelsübliches 50 W Halogenlämpchen benutzt, das als Elektronenquelle dient. Die Quarzglas-hülle wurde aufgesägt und das Lämpchen wurde mit der freiliegenden Wendel unter die Probenhalterung platziert. Die Wendel ist dabei mit Tantalblech ummantelt. Dies hat zur Folge, dass die Wärme senkrecht zur Probe hin abgeführt wird. Ich habe festgestellt, dass die Ummantelung einen Temperaturunterschied von etwa 150 K ausmacht. Die den sehr hohen Temperaturen von über 2300 K ausgesetzten Teile der Heizung sind aus Wolfram oder Tantal. Der verwendete Wolfram-Einkristall hat eine $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Fläche und eine Dicke von etwa 1 mm. Der Kristall wurde mit Wolframdrähten ($\varnothing = 0,1 \text{ mm}$) wiederum auf einem Probenträger aus Wolfram befestigt. Der auf Hochspannung liegende Probenträger ist mit mehreren Keramiken gegen Masse isoliert. Es wird darauf geachtet, dass bei der Elektronenstoßheizung der Druck nicht schlechter als

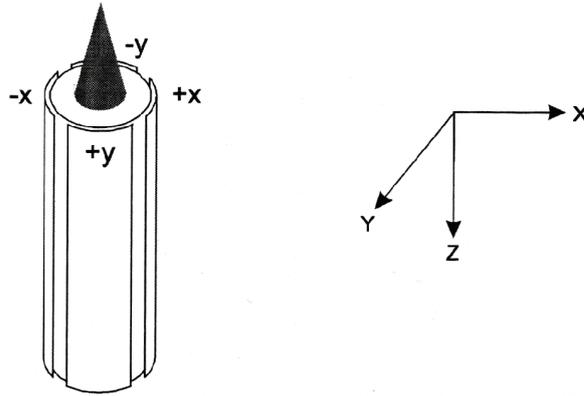


Abbildung 3.10: Die Tunnelspitze wird durch vier Piezokristallen in der x - y -Ebene bewegt [45].

1×10^{-9} mbar ist. Ansonsten können unkontrollierte Überschläge die Heizung zerstören. Für die Sauerstoffheizung, ein weiterer Schritt bei der Kristallpräparation, kann reiner Sauerstoff über einen CF-16 Anschluss eingelassen werden. Der Einlass wird mit einem Feindosierventil durchgeführt.

Für den Probentransfer sind an der Präparationskammer ein Wobbelstick, ein Manipulator und eine Transferstange montiert. Letztere dient dem Transfer der Probe von der Präparationskammer zu dem Manipulator in der STM-Kammer. Während der Clusterdeposition wird der Manipulator so ausgerichtet, dass die Oberfläche des Wolframkristalls senkrecht zum Clusterstrahl steht. Eine auf dem Manipulator befindliche Heizung ermöglicht außerdem das resistive Tempern des Kristalls bis 1123 K. Mit einem Wobbelstick wird die Probe vom Manipulator in die Halterung der STM-Einheit transferiert.

Das Rastertunnelmikroskop ist ein MicroSPM der Firma Omicron (Abb. 3.9). Auch die Tunnelspitzen aus Wolfram wurden von derselben Firma erworben. Die Rauschamplitude des Piezokristalls, der die Tunnelspitze in z -Richtung bewegt, liegt unterhalb 0,01 nm während des Rasterns. Ohne pneumatische Abstützung ist das Rauschen um einen Faktor 10 bis 100 höher. Die Tunnelspitze aus Wolfram ist in Form eines Zylinders von vier Piezokristallen ummantelt, die die laterale Bewegung auf der x - y -Ebene ermöglichen (Abb. 3.10). Die Spitze selbst ist auf einem Piezokristall platziert, der die z -Bewegung steuert. Die Annäherung an die Oberfläche erfolgt über eine Sägezahnspannung, die durch eine „slip-stick“ Bewegung die Spitze hin zur Probe bewegt, bis ein Tunnelstrom fließt. Die Sägezahnspannung und der Tunnelstrom können mit einem Oszilloskop verfolgt werden.

An die STM-Kammer ist zusätzlich eine LEED-Einheit (*engl. low energy electron diffraction*) angebracht (Fa. Omicron). Die Reinheit der Kristalloberfläche kann somit mittels LEED und Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht werden. Wegen der Oberflächenempfindlichkeit bei der Untersuchung des Kristalls mit LEED ist darauf zu achten, dass der Druck nicht schlechter als 1×10^{-8} mbar ist [46].

Bei einer LEED-Analyse wird nur die Oberfläche abgetastet, da niederenergetische

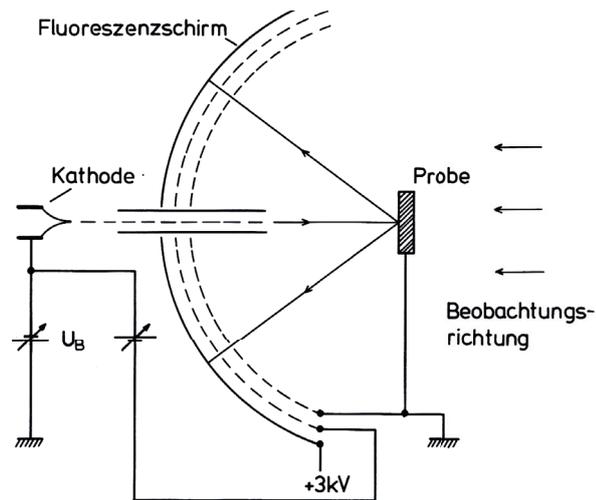


Abbildung 3.11: Das Funktionsprinzip der niederenergetischen Elektronenbeugung LEED [46].

Elektronen vom Kristall bereits nach dem Durchlaufen von einigen Ebenen absorbiert werden. Anschließend wird die Elektronenbeugung untersucht. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Zunächst werden Elektronen von einer Kanone auf den Kristall beschleunigt. Die gebeugten Elektronen bilden auf dem Fluoreszenzschirm Beugungsmaxima (Spots), die direkt beobachtet werden können. Die Spots bilden eine Darstellung der Kristalloberflächenstruktur im reziproken Raum [47]. LEED eignet sich besonders zur Festlegung kristallographischer Richtungen oder zur Beobachtung von Überstrukturen und geordneten dünnen Filmen auf der Oberfläche.

4 Charakterisierung der FeCo-Nanoteilchen aus der Clusterquelle ACIS

Wie in der Einleitung und im theoretischen Teil erläutert wurde, spielt die Bestimmung der Teilchengröße und die damit verbundenen magnetischen Eigenschaften der Eisen-Kobalt-Legierungspartikel eine wichtige Rolle. Bei den in situ Experimenten, die in Kapitel 6 beschrieben werden, sind wir auf die Rastertunnelmikroskopie angewiesen und damit auf eine Höhenbestimmung beschränkt. Die laterale Größe der Cluster wird anhand Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt. Erst nach einer Auswertung und Kombination beider Methoden kann Information über die endgültige Morphologie der Cluster auf der (110)-Oberfläche von Wolfram gewonnen werden.

In diesem Kapitel stelle ich TEM-Bilder bei unterschiedlichen Ablenkpotentialen am Quadrupol-Massenfilter vor, die der Charakterisierung der Clusterquelle dienen.

Im ersten Abschnitt wird die Größenverteilung der Cluster in Geradeausrichtung und in Abhängigkeit von der Ablenkspannung am Quadrupol ermittelt. U. a. wird dabei auch der Einfluss einer Oxidation auf die gesamte Teilchengröße behandelt. Auch wenn die Cluster in situ erzeugt und auf das TEM-Grid deponiert wurden, müssen die Proben für die TEM-Untersuchungen aus der Kammer genommen werden, was eine Oxidation nach sich zieht. Die Dicke der Oxidhülle muss im nachhinein für die Auswertung berücksichtigt werden. Im zweiten Abschnitt diskutieren wir die Zusammensetzung und Materialreinheit der Cluster. Untersucht werden die Partikel mit Energiedispersiver Röntgen Spektroskopie (EDX) und Röntgenabsorptionsspektroskopie.

4.1 Größencharakterisierung im nicht-deflektierten und deflektierten Clusterstrahl

4.1.1 Größenverteilung ohne Massenselektion

Von den Clustern im nicht-deflektierten Clusterstrahl haben wir TEM-Aufnahmen gemacht. Dazu habe ich ein TEM-Grid auf den Eingang des Quadrupols platziert. Das TEM-Grid besteht aus einem Kupfernetzchen, auf dem ein amorpher Kohlenstofffilm aufgebracht ist (FORMVAR, Fa. Plano), der eine Dicke von einigen nm hat. Das TEM-Bild ist in Abb. 4.1 und die Verteilung dazu in Abb. 4.2 dargestellt. Die Depositionszeit betrug dabei weniger als 2 Sekunden.

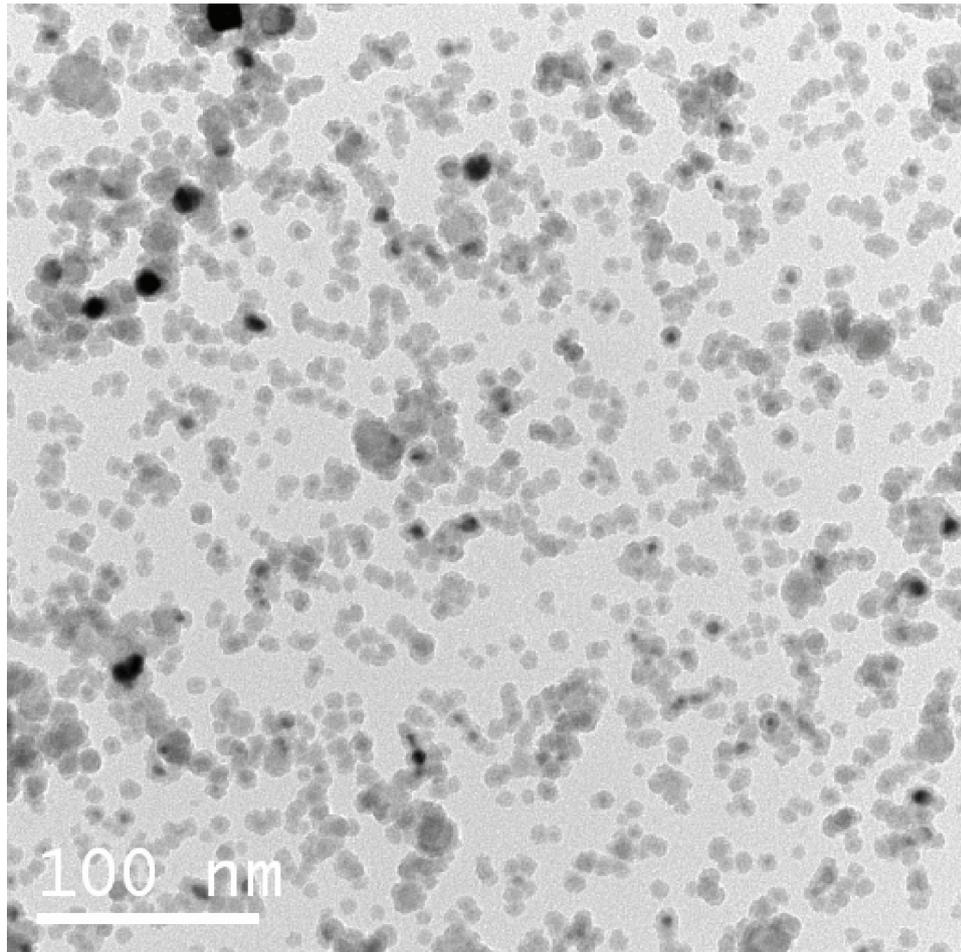


Abbildung 4.1: Transmissionselektronmikroskopische Aufnahme von Eisen-Kobalt-Clustern im nicht-deflektiertem Clusterstrahl.

Ein Großteil der Teilchen (etwa 90%) liegt innerhalb des Bereichs 5 bis 12 nm. Das Maximum der Verteilung haben wir bei einer Teilchengröße von 7,5 nm. Die Verteilung kann am besten mit einer log-normal Verteilung beschrieben werden:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp \frac{\ln d^2}{2\sigma^2} \quad (4.1)$$

Dabei ist σ die Breite der Verteilung und d der Durchmesser der Teilchen. Die Breite der Verteilung liegt bei etwa 4 nm.

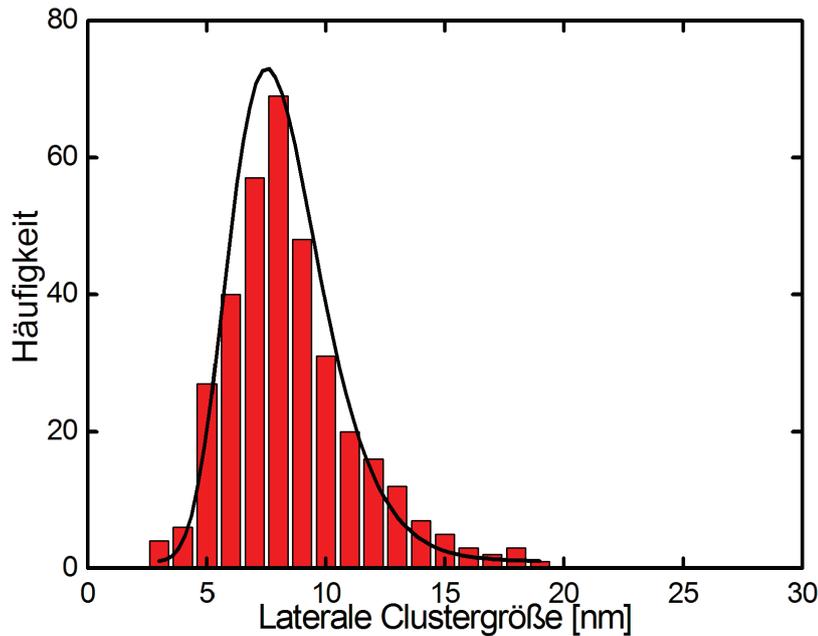


Abbildung 4.2: Größenverteilung im nicht-deflektierten Clusterstrahl. Ein großer Teil (ca. 90%) der erzeugten Cluster ist 5 bis 12 nm groß.

4.1.2 Clusterdeflektion im elektrischen Quadrupolfeld

Für die Deflektion des Clusterstrahls wird am Quadrupol eine Gleichspannung bis zu ± 2000 V angelegt, wobei gegenüberliegende Quadrupolstäbe gleichnamig gepolt sind. Bei geeigneten Bedingungen können die Cluster eine 90° Kurve beschreiben und das Quadrupol am seitlichen Ausgang zur STM-Kammer hin verlassen, wo sie auf das TEM-Grid auftreffen. Nach mehreren Versuchen habe ich festgestellt, dass die Innenflächen der Quadrupolelektroden und die zum Quadrupol senkrecht stehenden Seiten der Kammer gleichmäßig beschichtet waren. Daraus folgt, dass die Cluster gleichermaßen negativ sowohl auch positiv geladen sind.

Die Cluster werden beim Durchlaufen des Quadrupols in Abhängigkeit von ihrer Ladung und kinetischer Energie abgelenkt. Da es sich bei dem Clusterstrahl um eine Ultraschallexpansion handelt, besitzen die Cluster im expandierenden Argon eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung. Daher kann der Beitrag der Geschwindigkeit vernachlässigt werden, wodurch die Ablenkbeziehung durch ein e/m -Verhältniss beschrieben werden kann. Geht man von einer gleichmäßigen Ladungsverteilung im Clusterstrahl aus, so kann dieses Quadrupol nicht nur als Energiefilter, sondern auch als Massenfilter benutzt werden. Ein Übergriff des Quadrupolfeldes in die Vakuumkammer wird dabei mit einem geerdeten enganliegendem Gitter verhindert.

Die Bewegung der geladenen Cluster im Quadrupol wurde mit dem Flugbahnsimulator SIMION berechnet. In Abb. 4.3 sind Simulationen mit Quadrupolspannungen ± 250 V und mit jeweils halber, einfacher und zweifacher Ladung dargestellt. Der Clusterstrahl verlässt genau dann den Quadrupolaustritt, wenn die kinetische Energie der Cluster bei

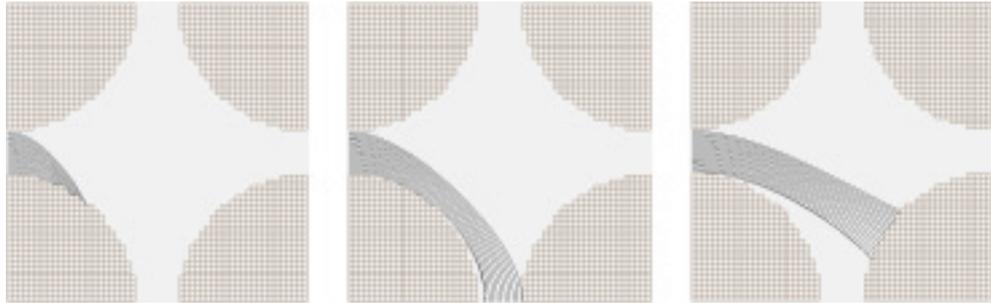


Abbildung 4.3: Flugbahnsimulation von geladenen Teilchen beim Durchlaufen eines Quadrupolfeldes mit fester Spannung bei zweifacher (links), einfacher (Mitte) und halber Ladung (rechts) bei gleicher kinetischer Energie.

einfacher Ladung etwa 425 eV entspricht. Demnach gilt für die kinetische Energie der abgelenkten Teilchen mit einfacher Ladung

$$E_{kin} = 1,7eU_{Quad} \quad (4.2)$$

mit der Quadrupolspannung U_{Quad} . Für die Cluster im Strahl gilt eine durchschnittliche Geschwindigkeit von etwa 540 m/s. Bei einer kinetischen Energie von 425 eV hätte man demnach in einem abgelenkten Eisen-Kobalt-Cluster 14.000 Atome, welches einem Partikel von etwa 7 nm Durchmesser entspricht. Bei einer zweifachen Ladungsmenge werden die Cluster vor dem Erreichen des Ausgangs von der ersten Elektrode angezogen (erstes Teilbild in Abb. 4.3). Ist hingegen die Clusterladung nicht ausreichend wird der Ausgang überflogen und die gegenüberliegende Elektrode mit Clustern beschichtet (drittes Teilbild in Abb. 4.3). Die mittlere Flugbahn in Abbildung 4.3 kann u.a. auch erreicht werden, wenn die Cluster bei halber Ladungsmenge eine kinetische Energie von 0,21 keV (kleiner als 7 nm) oder bei zweifacher Ladung eine kinetische Energie von 0,5 keV (größer als 7 nm) besitzen. Demnach erwartet man bei einer Einstellung für 7 nm große Cluster auch 5,5 nm und 8,5 nm große Cluster.

Bei einer geringen Divergenz am Quadrupoleingang wurde die Clusterbahnen parallel angenommen. Bei der Berechnung mit dem Flugbahnsimulator wurden Streufelder zwischen den Elektroden und der Quadrupolabschirmung nicht berücksichtigt. Sobald sich die Cluster innerhalb der Abschirmung kurz vor dem Quadrupoleingang befinden, erfahren sie eine Ablenkung. Leichtere Cluster bleiben daher an der Vorderseite der ersten beiden Elektroden hängen, ohne in das Innere des Quadrupols zu gelangen.

Die bei unterschiedlichem Ablenkpotential auf TEM-Grids deponierten Teilchen wurden an den Anlagen von der AG Farle (Universität Duisburg-Essen) und der AG Mader (Universität Bonn) untersucht. Abbildung 4.4 zeigt einige dieser Aufnahmen bei Ablenkpotentialen von 250 V, 500 V, 1000 V und 2000 V. Nach der Beziehung 4.2 erwartet

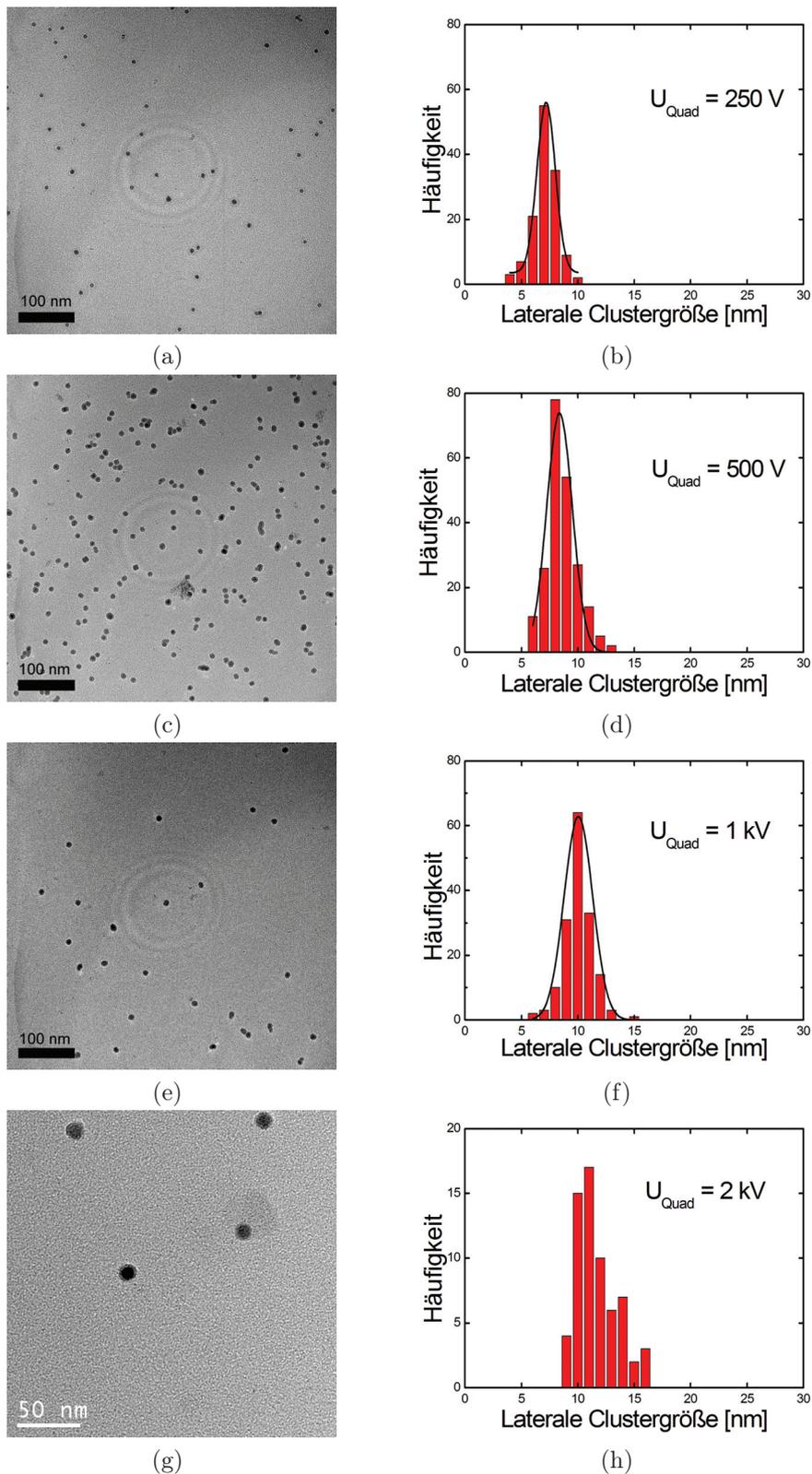


Abbildung 4.4: Für $U_{\text{Quad}} = 250, 500$ und 1000 V erhält man jeweils $(7,2 \pm 0,9) \text{ nm}$, $(8,4 \pm 1,1) \text{ nm}$ und $(10,0 \pm 1,3) \text{ nm}$ große FeCo-Cluster. Bilder mit entsprechenden Verteilungen sind nebeneinander dargestellt.

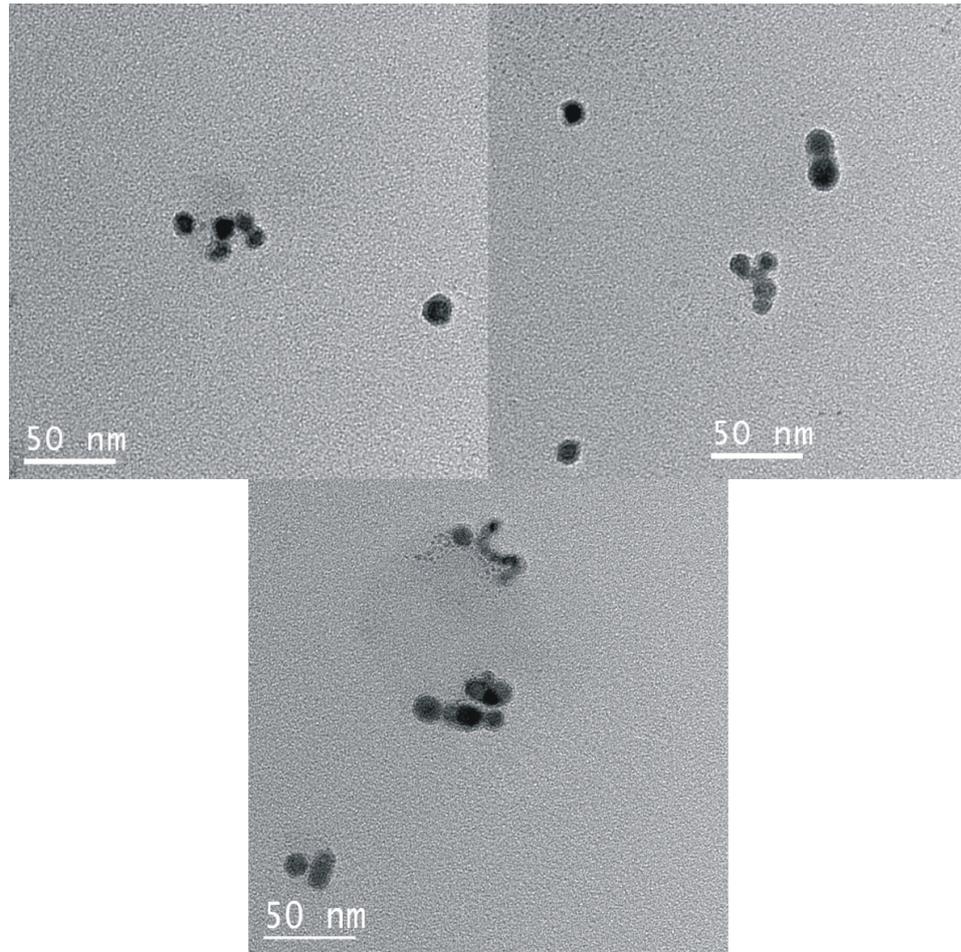


Abbildung 4.5: Bei einem Ablenkpotential von 2 kV werden oft auch Teilchen abgelenkt, die sich vor dem Auftreffen auf das Netzchen schon im Clusterstahl zu einem Teilchen zusammenballen.

man auf den Grids (bei einfacher Ladung) Teilchen mit kinetischen Energien von 425 eV, 850 eV, 1700 eV und 3400 eV. Die nebenstehenden Verteilungen sind Auswertungen aus mehreren TEM-Bildern. Im zentralen Bereich handelt es sich um Interferenzringe eines Ölfilms zwischen dem Sensor und dem Schallwandler, der über Glasfaser die Phononenanregung in elektronische Information umwandelt und an die CCD-Kamera weiterleitet. Bei der Auswertung ist ein Kompromiss zwischen Kontrast und Fokussierung zu machen. Erhöht man den Kontrast, so verschieben sich die Grenzen zwischen der Oxidschicht und des inneren Kerns der Partikel. Wird die Fokussierung hingegen zu gut, so ist aufgrund des fehlenden Kontrastes kein Unterschied zwischen Oxidhülle und metallischem Kern der Partikel zu erkennen.

In der ersten Abbildung erkennt man (Ausschnitt ca. 580 nm × 580 nm) ein TEM-Bild mit Clustern, dass bei $U_{Quad} = 250$ V hergestellt wurde. Das TEM-Grid war während der Deposition 70 cm vom Quadrupolaustritt entfernt. Die Teilchen haben bei dieser Einstellung eine Größe zwischen 4 nm und 11 nm. Das Maximum für die Gaußverteilung

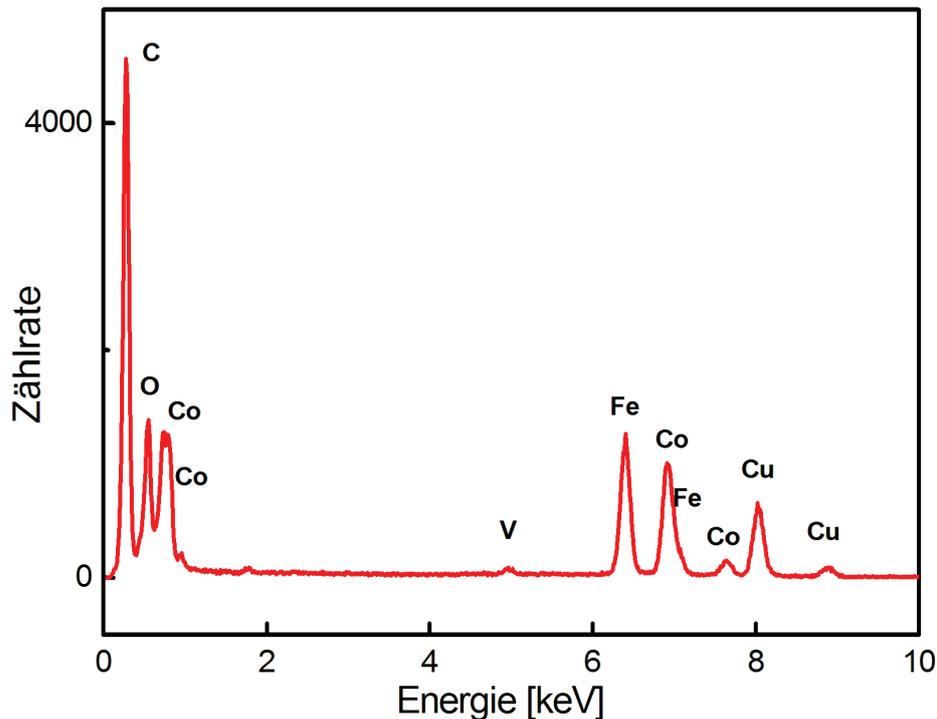


Abbildung 4.6: EDX-Analyse eines TEM-Grids mit FeCo-Clustern.

liegt bei 7,2 nm und der Fehler beträgt 0,9 nm. Somit liegt $\Delta m/m$ bei 13%.

Bei einer Einstellung von 500 V und 1000 V Quadrupolspannung erhält man jeweils $(8,4 \pm 1,1)$ nm und $(10,0 \pm 1,3)$ nm große Cluster. Die Teilchengrößen liegen jeweils zwischen 6 und 13 nm bei der ersten Einstellung, zwischen 6 und 15 nm bei der zweiten Einstellung.

Bei $U_{Quad} = 2000$ V erhält man schließlich Teilchen zwischen 9 nm und 16 nm und am häufigsten bei 11 nm. Eine verbreitete Schulter ist u.a. auch damit zu begründen, dass die Flugbahn für die gegebene Spannung auch die Bewegung der Teilchen mit kleinerer Masse und geringer Ladungsmenge bzw. größerer Masse und hoher Ladungsmenge beschreibt.

Man erkennt aus den TEM-Bildern für 2 kV auch, dass die Cluster während ihrer Entstehung zusammen ein größeres Teilchen bilden (Abb. 4.5). Das aus mehreren Clustern bestehende Gebilde verhält sich im Quadrupolfeld wie ein einzelner größerer Cluster und weist ein entsprechendes Gesamtvolumen auf. Die Kohäsion dieser Cluster untereinander ist allerdings nicht so hoch. Bei den STM-Untersuchungen habe ich beobachtet, dass einige dieser Strukturen nach dem Auftreffen auf die Wolframoberfläche fragmentieren.

4.2 Oxidation der FeCo-Cluster

Die TEM-Untersuchungen wurden ex situ durchgeführt. Daher konnte eine Oxidation der Cluster nicht verhindert werden. Um einen Vergleich zwischen dem Durchmesser

der Teilchen im Clusterstrahl und der Höhe und somit eine Aussage über die Form der deponierten Cluster auf Wolfram zu machen, muss die Oxidhülle bei den statistischen Auswertungen der TEM-Bilder berücksichtigt werden. Die Oxidschichtdicke der oxidierten Core-Shell-Eisenpartikel in Abhängigkeit von der Teilchengröße haben Signori et al. untersucht [48]. Sie haben festgestellt, dass für Cluster zwischen 7 nm und 20 nm die Oxidschichtdicke fast unverändert bleibt und bei etwa 2,5 nm liegt. Für die nicht-oxidierten Teilchen würde das eine Zunahme von 2 nm im Gesamtdurchmesser bedeuten. Da beim Abziehen oft ein Denkfehler gemacht wird, soll hier für den Leser nochmal erläutert werden, dass es sich dabei um eine Oxidhülle und nicht um eine Sauerstoffhülle handelt. Ein Teil der Oxidhülle befindet sich also innerhalb der ursprünglichen Grenzen der Partikel.

Auch wir haben eine ähnliche Schichtdicke für die Oxidhülle bei Eisen-, Kobalt- und Eisen-Kobalt-Legierungsclustern ermittelt. Die geschilderten Statistiken beinhalten diese Vergrößerung durch den Oxidsaum nicht mehr, wobei zur Ermittlung der nichtoxidierten Teilchengröße 2 nm abgezogen wurde. Eine Oxidschicht konnte auch mit Beugungsbildern nachgewiesen werden.

4.3 Zusammensetzung und Reinheit der FeCo-Legierungscluster

Die Stöchiometrie der Cluster wurde mittels EDX bestimmt. Die Analyse wurde über einzelne als auch über eine Ansammlung von Clustern gemacht. Die EDX-Analyse ergab einen Eisen- zu Kobaltanteil von $(55 : 44) \pm 10\%$ und weniger als 1% Vanadium. Das Vanadium verursacht keine Veränderung der kubisch raumzentrierten Struktur (*engl. body centered cubic, bcc*) und hat einen Einfluss von weniger als 0,1% auf den Gitterparameter. Diese Werte stimmen mit den Herstellerangaben für die Kathode (VACOFLUX 50, Fa. Vacuumschmelze) gut überein. Bei einem Co-Anteil von 50% ist eine bcc-Struktur bei dieser Konstellation zu erwarten, da eine kubisch flächenzentrierte Struktur (*engl. face centered cubic, fcc*) für die FeCo-Legierung erst über 80% Co-Anteil in FeCo-Legierungsmaterial auftreten kann [49].

Das Diagramm in Abb. 4.6 zeigt eine EDX-Auswertung einer Ansammlung von FeCo-Clustern. Es handelt sich dabei um eine Beschichtung in Geradeausrichtung, da die Anzahl der abgelenkten Cluster für eine EDX-Analyse nicht ausreicht. Die Eisen- und Kobaltpeaks sind deutlich zu erkennen. Auch ein Vanadiumpeak konnte festgestellt werden. Kohlenstoff und Sauerstoff ist auf die Kontamination und Oxidation der Cluster in Luft zurückzuführen. Die Kupferpeaks werden durch die Netzen des TEM-Grids verursacht. Bei einem EDX-Scan über einem einzelnen Cluster konnten wir feststellen, dass die Co- und Fe-Anteile unverändert blieben. Bei den Legierungsclustern kann es sich daher nicht um core-shell Partikel handeln, d.h. beide Komponenten sind gleichmäßig im Cluster verteilt.

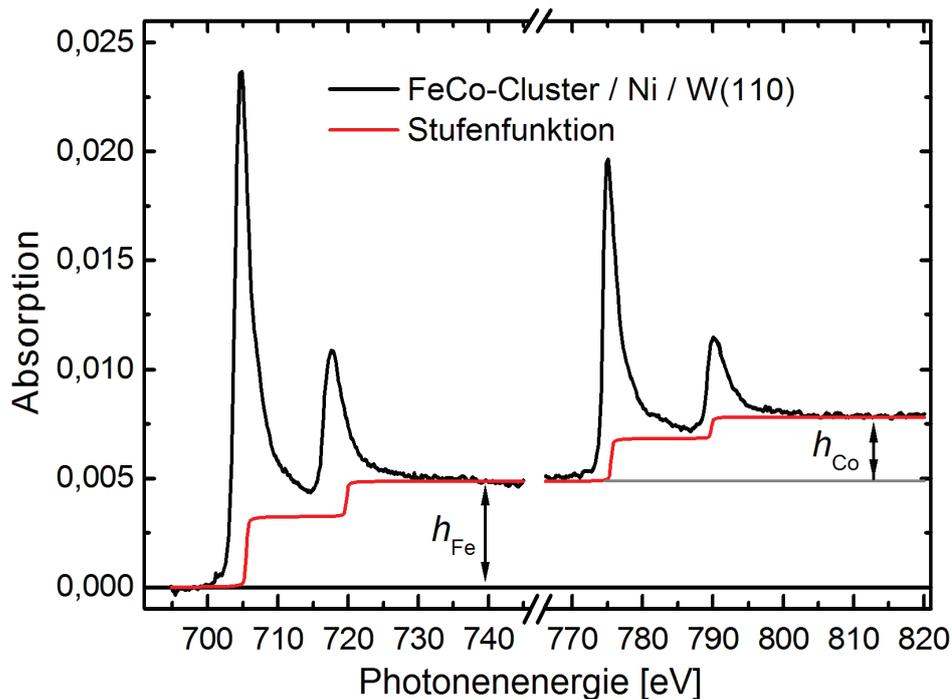


Abbildung 4.7: Photoabsorptionsspektrum von FeCo-Clustern im weichen Röntgenbereich. Das Verhältnis h_{Fe} zu h_{Co} entspricht der Zusammensetzung der Legierung.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Zusammensetzung der FeCo-Cluster besteht mit Absorption von Röntgenstrahlung. Photoabsorptionsspektren ermöglichen außer der Bestimmung der magnetischen Momente auch qualitative Aussagen über die Struktur und Zusammensetzung der Cluster. Das Spektrum in Abb. 4.7 zeigt die Absorption an den L_3 - und L_2 -Kanten von Eisen und Kobalt. Hierbei handelt es sich um FeCo-Cluster auf Ni/W(110). Die Absorption oberhalb der Fe-Kante ist proportional zum Eisenanteil und oberhalb der Co-Kante proportional zum Kobaltanteil. Das Verhältnis h_{Fe} zu h_{Co} gibt Aufschluss über die relativen Anteile. Aus den Röntgenabsorptionsspektren wurde bei einer Ansammlung von FeCo-Clustern eine Zusammensetzung von $(60 : 40) \pm 8\%$ für Eisen zu Kobalt festgestellt. Weiterhin konnten wir aus den Photoabsorptionsspektren erkennen, dass bei einem in situ Verfahren keine Oxidation an den Clustern auftritt. Selbst bei einem geringen Sauerstoffeinlass sind an den L_3 - und L_2 -Kanten von Eisen und Kobalt Mehrfachpeaks zu erkennen, die von den Oxiden dieser Materialien herrühren.

In diesem Kapitel habe ich die Charakterisierung der Clusterquelle ACIS mit masseselektierten FeCo-Cluster vorgestellt. Die ex situ Untersuchungen wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt und ausgehend von den Bildern habe ich die Teilchendurchmesser ermittelt. Bei Quadrupoleinstellungen von 250 V bis

einschließlich 1 kV liefert die Quelle Cluster innerhalb einer schmalen Größenverteilung.

Die Zusammensetzung der Cluster wurde mittels EDX und Photoabsorption im weichen Röntgenbereich untersucht. Sie ist in guter Übereinstimmung mit der Zusammensetzung des Targetmaterials.

5 Magnetische Eigenschaften deponierter FeCo-Cluster

Die Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Nanoteilchen ist besonders interessant, da sich diese Eigenschaften in Abhängigkeit von der Teilchengröße verändern können [12]. Mit abnehmender Clustergröße verkleinert sich auch die mittlere Koordinationszahl der einzelnen Atome. Folglich erwartet man erhöhte magnetische Momente aufgrund schmaler werdender Elektronenbänder und wachsendem Oberflächen- zum Volumenverhältnis. Da diese Veränderungen bereits bei reinen Eisenpartikeln beobachtet worden sind (Abb. 5.1), bieten sich auch andere Materialien an, die, verglichen mit Eisen, höhere magnetische Momente aufweisen. In dieser Abbildung erkennen wir die Abhängigkeit des Verhältnisses magnetisches Orbitalmoment zum magnetischen Spinnmoment (m_l/m_s) von der Clustergröße nach unterschiedlichen Arbeitsgruppen. Am größten ist dieses Verhältnis für sehr kleine Eisenpartikel auf Ni/Cu(001). Mit zunehmender Größe, wie bei Eisen auf HOPG (hoch orientierter pyrolytischer Graphit) oder auf Co/W(110), erreicht man erst bei einer Clustergröße von 12 nm Bulkwerte. Daher bietet sich auch die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von FeCo-Legierungsclustern an, die unter den binären 3d-Legierungen das größte gesamte magnetische Moment besitzen [54].

Neben dem wissenschaftlichen Aspekt ist die Untersuchung an magnetischen Clustern auch für technologische Anwendungen interessant. Bei der magnetischen Datenspeicherung z.B. versucht man, möglichst viel Information auf eine immer kleiner werdende Fläche abzuspeichern. Beim Eindringen in den Nanometerbereich treten Phänomene wie z.B. das *super paramagnetic limit* (SPL) auf [55]. Der Superparamagnetismus wird im nächsten Abschnitt erklärt.

Die Untersuchung der magnetischen Momente haben wir am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) durchgeführt. Dabei wurden die Proben mit zirkular polarisierten Röntgenstrahlen untersucht. Die Anregungswahrscheinlichkeit der L_2 - und L_3 -Elektronen in die freien Zustände im 3d-Valenzband ändert sich mit der Helizität (Drehrichtung) des polarisierten Röntgenstrahls. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Polarisation des einfallenden Lichts wird als Dichroismus bezeichnet. Dabei spielt der Fano-Effekt zur spinpolarisierten Anregung von Photoelektronen eine wichtige Rolle. Der magnetische zirkulare Dichroismus im Röntgenbereich (*engl. x-ray magnetic circular dichroism, XMCD*) ermöglicht durch die Anwendung einiger Summenregeln die Bestimmung der magnetischen Momente.

Im folgenden Abschnitt werden die magnetischen Eigenschaften der Eisen-Kobalt-Legierung anhand des Slater-Pauling-Diagramms erläutert. In Kapitel 5.2 werden die XMCD-Methode und die Summenregeln erklärt. Zum Schluss werden in Kapitel 5.3

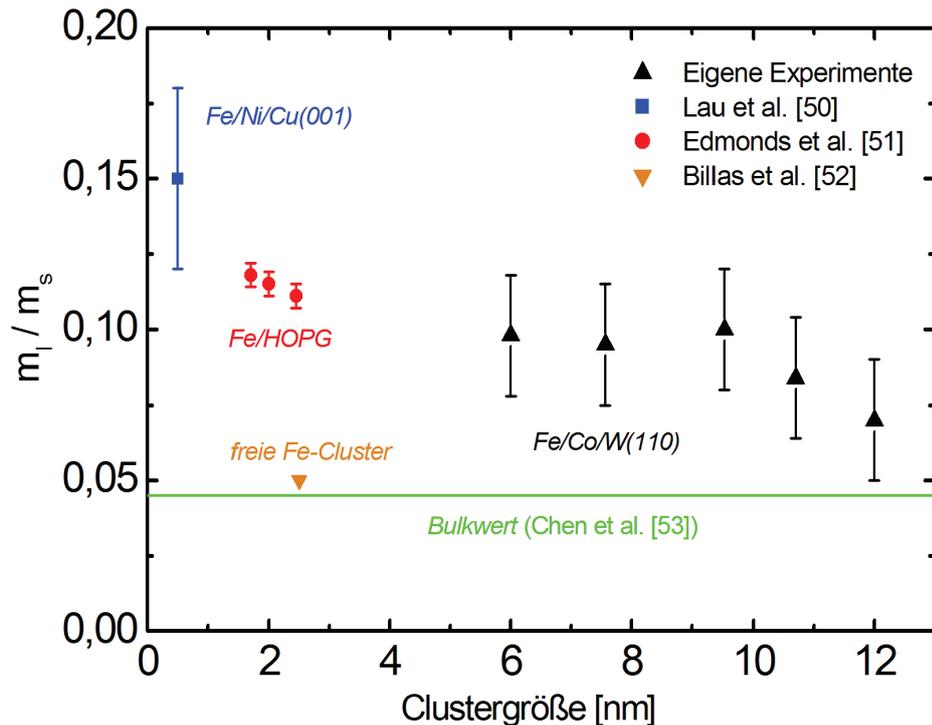


Abbildung 5.1: Die Abhängigkeit des Verhältnisses m_l/m_s in Abhängigkeit von der Clustergröße. Der Bulkwert für freie Cluster wird bereits bei einer Clustergröße von 2 nm erreicht.

Ergebnisse bezüglich der Untersuchungen an FeCo-Legierungsclustern auf kristallinem Wolframsubstrat untersucht, das vor der Clusterdeposition mit ultradünnen Nickelfilmen beschichtet worden ist.

5.1 Magnetische Eigenschaften von Eisen-Kobalt-Nanopartikeln

Ferromagnete besitzen auch ohne ein äußeres Magnetfeld eine spontane Magnetisierung. Das bedeutet, dass die Spins der Elektronen eine bevorzugte Ausrichtung zeigen. Bei der ferromagnetischen Spinanordnung sind die Spinnmomente parallel ausgerichtet. Der Ferromagnetismus der 3d-Metalle Fe, Co, Ni und ihrer Legierungen entsteht durch Austauschwechselwirkung zwischen den delokalisierten 3d-Elektronen [56].

5.1.1 Binäre 3d-Legierungen

Abb. 5.2 zeigt das Slater-Pauling-Diagramm für magnetische Momente der 3d-Metalle und ihre Legierungen [76]. Das magnetische Moment in der Einheit Bohrsches Magneton μ_B ist gegen die Anzahl der Elektronen aufgetragen.

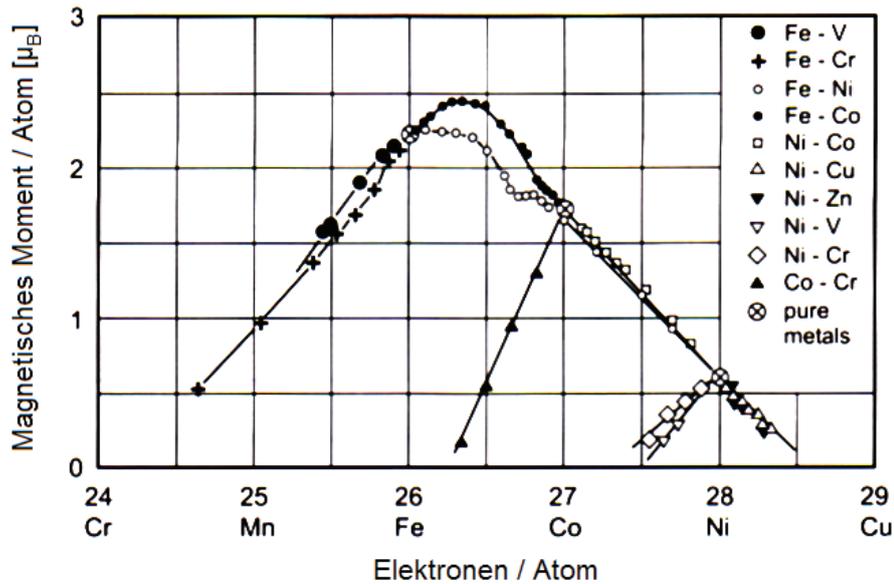


Abbildung 5.2: Das Slater-Pauling-Diagramm zur Sättigungsmagnetisierung von binären Legierungen [76].

Generell wird die Anzahl der Elektronen in den jeweiligen s- bzw. d-Zuständen in Brüchen angegeben [57]. Sie stellen die Mittelwerte über alle Atome im jeweiligen Metall dar. Bei Nickel hat man 10 Elektronen in der äußersten Schale, von denen sich 9,4 im Mittel im 3d- und 0,6 im 4s-Zustand befinden. Die Aufteilung der Elektronen in den spin-up und spin-down Zuständen ist 5 zu 4,4. Dadurch erhält man 0,6 freie Zustände nur für spin-down Elektronen und somit ein magnetisches Moment von 0,6 μ_B . Kobalt verfügt über 9 äußere Elektronen. Von den 8,3 im 3d-Zustand befindlichen Elektronen sind 3,3 im spin-down Zustand, wodurch 1,7 Löcher entstehen. Der Überschuss an Löchern bestimmt den Ferromagnetismus eines Materials. Daher hat Kobalt als reines Element ein magnetisches Moment von etwa 1,7 μ_B . Bei Eisen sieht die Besetzung der spin-up und spin-down Zustände in der 3d-Schale etwas anders aus. 7,3 der äußeren Elektronen besetzen den 3d-Zustand, 4,8 spin-up und 2,6 spin-down. Dadurch entstehen 0,2 bzw. 2,4 Löcher in unterschiedlichen Spinausrichtungen. Daher hat Eisen unter den reinen Elementen das größte magnetische Moment mit 2,2 μ_B . Die Elektronen in den 4s-Schalen sind symmetrisch verteilt und sind als freie Elektronenwolke hauptsächlich für die Bindung und elektrische Leitung im Metall verantwortlich. Dass ihre Anzahl im Mittel kleiner als 1 ist, erklärt auch die schlechtere Leitfähigkeit dieser Metalle verglichen mit den Alkalimetallen. Bei den eisennahen Elementen wie Chrom, Mangan und Kupfer sind die Elektronen sowohl in der 4s- als auch in der 3d-Schale symmetrisch verteilt, sodass sich die gleiche Anzahl an spin-up und spin-down Löchern in der 3d-Schale aufheben und kein Ferromagnetismus entsteht. Hier muss aber auch erwähnt werden, dass neben den 4s-Elektronen auch ein Teil der 3d-Orbitale (2,56 von 5) zur Bindung beitragen. Der Ferromagnetismus wird also von 2,44 d-Orbital-Elektronen verursacht. Ausgehend von diesen theoretischen Überlegungen würde man also bei einer Legierung

mit Eisen und Kobalt das größtmögliche magnetische Moment erwarten (s. Abb. 5.2) [58].

Das Slater-Pauling-Diagramm fasst einige Ergebnisse zusammen, die von unterschiedlichen Gruppen gemessen wurden. FeCo-Legierungen haben unter den binären 3d-Legierungen mit ungefähr $2,5 \mu_B$ das größte gesamte magnetische Moment. Die magnetische Sättigung einer FeCo Legierung liegt 13% über der des reinen Eisens. Das Maximum erreicht man bei einer Co-Konzentration von etwa 30%. Eine FeCo-Legierung mit 50% Kobaltanteil hat eine etwas geringere Sättigungsmagnetisierung, aber dafür eine viel höhere Permeabilität bei hohen Flussdichten. Bei gleichen Anteilen Eisen und Kobalt hat FeCo ein gesamtes magnetisches Moment von etwa $2,4 \mu_B$. Die einzelnen Beiträge von Eisen und Kobalt in der Legierung liegen bei etwa $2,9 \mu_B$ und $1,9 \mu_B$ [59]. Die Struktur von Eisen-Kobalt-Legierungen ist weitgehend bekannt [60]. Die geordnete α -FeCo-Phase (B2), auch CsCl oder geordnete bcc-Struktur genannt, existiert für eine Stöchiometrie zwischen 30 und 70% Co-Anteil. Den FeCo-Legierungen werden in der Praxis für die Vereinfachung des Herstellungsprozesses etwa 2% Vanadium beigemischt. Die Struktur der Legierung wird dabei nicht verändert und die Sättigungsmagnetisierung der Konstellation $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$ ist nur 4% geringer als die von $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$.

5.1.2 Magnetismus von Nanoclustern

Die magnetischen Eigenschaften von Nanoclustern können sich aber von denen der Volumenmaterialien erheblich unterscheiden. Größe und Form der Cluster, Wechselwirkung mit dem Substrat und dem umgebenden Material sind entscheidende Faktoren. Mit abnehmender Clustergröße und daher auch Koordinationszahl erwartet man aufgrund der verringerten Zustandsdichte und dem größeren Oberflächen zum Volumen Verhältnis erhöhte magnetische Momente. Billas et al. und Bucher et al. konnten zeigen, dass das erhöhte gesamte magnetische Moment von freien Clustern stark von der Clustergröße abhängt und erst bei 600 Atomen pro Cluster Bulkwerte erreicht [52, 61, 62, 63]. Neueste Untersuchungen zeigen sogar, dass deponierte Cluster selbst bei einer Größe von 10.000 Atomen immer noch erhebliche Unterschiede, verglichen mit Volumenmaterial, aufweisen [64, 65].

Zu den Anwendungen dieser Legierungen gehören z.B. Solenoide mit einer hohen Sättigungsmagnetisierung und kleiner Koerzitivfeldstärke. Da FeCo-Legierungen weichmagnetisch sind, werden sie als magnetische Kerne in elektronischen Bauteilen eingesetzt. Weiterhin sind Materialien mit hoher Sättigungsmagnetisierung in der Speichertechnologie interessant. Die praktisch mögliche magnetische Anisotropieenergie ist durch die Feldstärke des Schreibkopfes limitiert und diese wiederum durch dessen Geometrie und Sättigungsmagnetisierung. Daher sind FeCo-Legierungscluster gute Kandidaten in der Speichertechnologie.

Magnetische Cluster, die in der Speichertechnologie Anwendung finden sollen, sind aufgrund ihrer Größe im nm-Bereich interessant. Aber durch die verkleinerte Dimension der Speichereinheit erreicht man schnell das SPL. Dadurch wird die magnetische Anisotropieenergie von der thermischen Energie überlagert. Die Anisotropieenergie ist ein Maß für die Vorzugsrichtung der Magnetisierung und verhindert die Ummagnetisierung einer

Domäne ohne äußeres Feld. Das Erreichen des SPL führt dazu, dass eine gespeicherte Information aufgrund von thermischen Fluktuationen wieder gelöscht wird. Bei kubischer Struktur z.B. ist die magnetische Anisotropieenergie für Eisen und die anderen ferromagnetischen Übergangsmetalle im $\mu\text{eV}/\text{Atom}$ -Bereich. Wird die kubische Symmetrie jedoch gebrochen, steigt die magnetische Anisotropieenergie um einige Größenordnungen. Die größte magnetische Anisotropieenergie wird bei Legierungen mit gleichen Anteilen an Kobalt und Eisen bei FeCo-Legierungen erwartet [66].

5.2 X-ray magnetic circular dichroism: Methodik und Summenregeln

Die Existenz des magnetischen Zirkulardichroismus im Röntgenbereich ist seit 1975 bekannt [67], konnte aber 1987 erstmals an der K-Schale von Eisen (harter Röntgenbereich) und an der L-Kante von Nickel (weicher Röntgenbereich) experimentell nachgewiesen werden [68, 69]. Erst die Verfügbarkeit intensiver Synchrotronstrahlung machte diese Messungen zugänglich.

Synchrotronstrahlung entsteht, wenn relativistische Elektronen eine Richtungsänderung erfahren oder in einem magnetischen Feld beschleunigt werden. XMCD ist bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Legierungen besonders wichtig, da diese Methode eine elementspezifische Analyse ermöglicht. Bei FeCo-Clustern z.B. werden Absorptionsspektren im weichen Röntgenbereich zwischen 680 eV und 820 eV aufgenommen. Die Absorptionskanten beider Elemente können voneinander sehr gut unterschieden werden. Anschließend werden die Spektren mit Summenregeln ausgewertet.

Bei einer Röntgenabsorption an den Absorptionskanten werden die in den Rumpfniveaus befindlichen Elektronen in die unbesetzten Valenzbandniveaus angeregt. Bezeichnet wird der Übergang nach dem Ausgangszustand, wie z.B. K-, L-, M-Übergang oder in unserem Fall mit ihren Unterschalen L_2 - und L_3 -Übergängen. Bei der Absorption von zirkular polarisiertem Röntgenlicht werden bei einer bestimmten Helizität beispielsweise nur spin-up Elektronen angeregt. Da bei einem Übergang nach Röntgenabsorption eine Spinumkehr nicht erlaubt ist, wird dieses 2p-spin-up Elektron wieder in ein 3d-spin-up Zustand angeregt. Nach einer Änderung der Helizität bei gleich bleibendem Magnetfeld können dann spin-down Elektronen angeregt werden und aus der Differenz der beiden Übergänge das Spinnmoment ermittelt werden. In der Praxis wird jedoch bei gleich bleibender Helizität das Magnetfeld umgekehrt, womit derselbe Effekt erreicht wird. Aus den Absorptionsspektren kann man auch die Zahl der unbesetzten d-Zustände ermitteln. Dadurch lässt sich der relative Anteil der Orbital- und Spinnmomente zum gesamten magnetischen Moment ermitteln.

Bei den Absorptionsspektren treten in unmittelbarer Umgebung der L_3 - und L_2 -Kanten deutliche Resonanzen auf. Diese Resonanzen werden als *white lines* bezeichnet. Die Intensität dieser *white lines* steht in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der freien d-Zustände. Dieser Zusammenhang ist der Ausgangspunkt für die Methodik der Summenregeln.

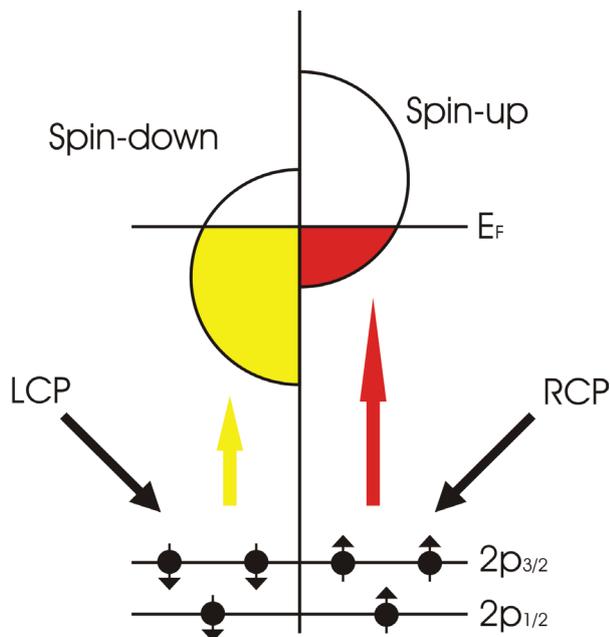


Abbildung 5.3: Rumpfniveau-Elektronen werden mit links- und rechtszirkular polarisierten Photonen (LCP und RCP) auf die freien 3d-Zustände angeregt. Die Elektronen besetzen nur die Zustände, die das Ausschließungsprinzip nicht verletzen.

5.2.1 Zwei-Stufen-Modell

Der XMCD-Mechanismus soll hier anhand eines Zwei-Stufen-Modells erklärt werden. Die Anregung der Elektronen an den L_2 - und L_3 - Kanten durch Absorption von rechts- (RCP) bzw. linkszirkular polarisierten Photonen (LCP) ist in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt.

Die Spin-Bahn-Kopplung des 2p-Niveaus führt zu einer Aufspaltung dieses Zustandes in $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Rumpfniveaus, die auch als L_3 - bzw. L_2 -Kanten bezeichnet werden. Im ersten Schritt werden die Elektronen an den L_3 - und L_2 -Kanten durch zirkular polarisierte Photonen angeregt. Je nach Helizität des Photons (+1 bzw. -1) wird ein Drehimpuls von $+\hbar$ oder $-\hbar$ an das Photoelektron übertragen. Der Drehimpuls wird teilweise an den Spin des Photoelektrons übertragen. Bei der Absorption eines rechtszirkular polarisierten Photons werden z.B. an der L_3 -Kante überwiegend spin-up Elektronen angeregt und an der L_2 -Kante spin-down Elektronen, da die Wahrscheinlichkeit bei einer parallelen Ausrichtung des Bahndrehimpulses, des Spins und der Helizität am größten ist. Diese Spinpolarisation wird als Fano-Effekt bezeichnet.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Elektronen in die freien 3d-Zustände werden in Abbildung 5.4 für die Absorption von rechts- und linkszirkular polarisierten Photonen schematisch zusammengefasst. Die Berechnung erfolgt über den Einsatz der Clebsch-Gordon-Koeffizienten. Man sieht, dass bei der Absorption vom rechtszirkular polarisiertem Photon die Übergangswahrscheinlichkeit für spin-up Elek-

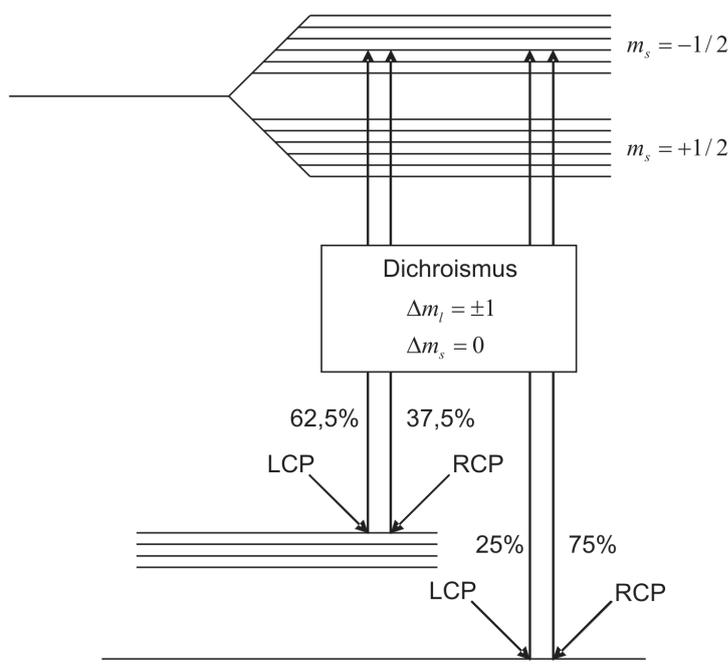


Abbildung 5.4: Übergangswahrscheinlichkeiten bei einfallenden Photonen mit entgegengesetzter Helizität nach [68].

tronen an der L_3 -Kante bei 62,5% liegt und für die Elektronen an der L_2 -Kante bei 25%. Bei einem linkspolarisiertem Photon gelten beim selben Schema nur umgekehrte Verhältnisse, da sie einen entgegengesetzten Drehimpuls besitzen. In der ersten Stufe werden also Absorptionskoeffizienten in Bezug auf die Helizität des Röntgenstrahls definiert.

Für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften des untersuchten Materials ist die zweite Stufe ausschlaggebend. Hier dienen die freien Zustände in der 3d-Valenzschale als Spindetektor für den Spin des angeregten Elektrons aus dem 2p-Niveau. Nach den Auswahlregeln werden dabei spin-up Elektronen in die unbesetzten spin-up Zustände angeregt (oder spin-down Elektronen in den unbesetzten spin-down Zustand). Bei ferromagnetischen Materialien ist die Anzahl der spin-down und spin-up Zustände nicht ausgeglichen (Stoner-Modell). Im spin-aufgespaltenem 3d-Niveau gibt es nach der goldenen Regel von Fermi viel mehr freie spin-up Zustände als spin-down Zustände oberhalb der Fermi-Energie. Der Dichroismus ist dem Unterschied zwischen diesen beiden Zuständen (oder Lücken) und damit dem Spinnmoment des Metalls proportional. Bei den Übergangsmetallen Eisen, Kobalt und Nickel z.B. sind der Reihe nach 4, 3 und 2 Plätze aus den 10 3d-Zuständen der Elektronenkonfiguration unbesetzt. Aus den unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten für rechts- und linkszirkular polarisierte Röntgenstrahlen und damit aus der Differenz der Absorptionsmaxima kann das Spinnmoment bestimmt werden.

Da die Elektronen der 3d-Valenzschale auch einen Bahndrehimpuls besitzt, agiert sie auch als Bahnmomentdetektor. Die Valenzschale ist auch in Bezug auf die $+m_l-$

bzw. $-m_l$ -Zustände unterschiedlich besetzt und nach den Dipolauswahlregeln sind nur Übergänge mit einer Impulsänderung von $\Delta m_l = \pm 1$ erlaubt. Dadurch werden Photonen entgegengesetzter Helizität unterschiedlich absorbiert.

Ein Dichroismus entsteht nur bei einer Spin-Bahn-Kopplung, wenn also ein Bahndrehimpuls vorhanden ist. Daher werden Zustände mit s-Symmetrie, wie z.B. die K- oder L_1 -Schale, bei den XMCD-Messungen nicht berücksichtigt.

5.2.2 Summenregeln

1992 entwickelten Thole et al. einen Formalismus zur Berechnung des Bahnmoments anhand eines XMCD-Signals [70]. Ein Jahr später entwickelten Carra et al. die Summenregeln, indem sie das Summenspektrum aus dem XMCD-Signal mit dem Spin- und magnetischem Dipol-Operator in Relation brachten [71]. Mit Hilfe dieser Relationen können die Erwartungswerte für den Spin $\langle S_z \rangle$ und den Bahndrehimpuls $\langle L_z \rangle$ ermittelt werden. Allgemein gelten für den Spin und das Bahnmoment bei einem Übergang von einem Rumpfniveau zu einem Valenzniveau (Bahndrehimpulsquantenzahlen $c \rightarrow l$) folgende Summenregeln:

$$\frac{\int (I_{c+1/2}^{-1} - I_{c+l/2}^{+1}) d\omega + \int (I_{c-1/2}^{-1} - I_{c-l/2}^{+1}) d\omega}{\int (I_{c+1/2}^{-1} + I_{c+1/2}^{+1} + I_{c+1/2}^0) d\omega + \int (I_{c-1/2}^{-1} + I_{c-1/2}^{+1} + I_{c-1/2}^0) d\omega} = A(c, n, l) \langle L_z \rangle \quad (5.1)$$

und

$$\frac{\int (I_{c+1/2}^{-1} - I_{c+l/2}^{+1}) d\omega - \frac{c+1}{c} \int (I_{c-1/2}^{-1} - I_{c-l/2}^{+1}) d\omega}{\int (I_{c+1/2}^{-1} + I_{c+1/2}^{+1} + I_{c+1/2}^0) d\omega + \int (I_{c-1/2}^{-1} + I_{c-1/2}^{+1} + I_{c-1/2}^0) d\omega} = B(c, l, n) \langle S_z \rangle + C(c, l, n) \langle T_z \rangle \quad (5.2)$$

mit

$$A(c, l, n) = \frac{l(l+1) - c(c+1) + 2}{2l(l+1)[2(2l+1) - n]}$$

$$B(c, l, n) = \frac{l(l+1) - c(c+1) - 2}{3c[2(2l+1) - n]}$$

$$C(c, l, n) = \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6cl(l+1)[2(2l+1) - n]}$$

Die Werte I für die Absorptionsspektren mit den Bezeichnungen -1 , $+1$ und 0 stehen für linkszirkular-, rechtszirkular- bzw. linear polarisiertes Licht. Der Erwartungswert $\langle T_z \rangle$ des magnetischen Dipolmoments ist ein Maß für die Anisotropie der Spinverteilung, der für die meisten Systeme mit kubischer Symmetrie vernachlässigt werden kann. Bei der Herleitung der Summenregeln für Übergänge bei 3d-Übergangsmetallen können die Summenregeln weiter vereinfacht werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen $p \rightarrow d$ Übergang ist 50-mal größer als für einen $p \rightarrow s$ Übergang. Dieses Verhältnis lässt sich durch

$$\frac{|\langle 4s || r || 2p \rangle|^2}{|\langle 3d || r || 2p \rangle|^2} \approx \frac{1}{50} \quad (5.3)$$

berechnen. Daher kann bei den Berechnungen der Übergang mit $l = c - 1$ vernachlässigt werden. Die Summenregeln für 3d-Übergangsmetalle mit den beiden $p \rightarrow d$ Übergängen L_3 und L_2 lauten dann

$$\langle L_z \rangle = 2n_h \frac{\int_{L_3+L_2} (I^{-1} - I^{+1}) dE}{\int_{L_3+L_2} (I^{-1} - I^{+1} + I^0) dE} \quad (5.4)$$

für den Erwartungswert des Bahndrehimpulses und

$$\langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle = \frac{3}{2} n_h \frac{\int_{L_3} (I^{-1} - I^{+1}) dE - 2 \int_{L_2} (I^{-1} - I^{+1}) dE}{\int_{L_3+L_2} (I^{-1} - I^{+1} + I^0) dE} \quad (5.5)$$

für die Erwartungswerte des Spins und Dipolmoments. Die Anzahl der Löcher n_h im Valenzband wird dabei durch $n_h = 2(2l + 1) - n$ ermittelt.

Die Summenregeln zur Bestimmung des Spinnmoments und des magnetischen Orbitalmoments sollen anhand eines Beispiels erläutert werden. Abb. 5.5 zeigt ein Absorptionsspektrum von FeCo-Clustern auf Ni(111)/W(110). Berücksichtigt wurde hier ein Bereich zwischen 760 und 820 eV, der die L_3 - und L_2 -Kanten von Kobalt beinhaltet. Der Zusammenhang zwischen den Integralen in den Summenregeln und den magnetischen Momenten wird graphisch dargestellt. Die Verknüpfung der magnetischen Momente mit den Erwartungswerten erfolgt dabei über die Beziehungen

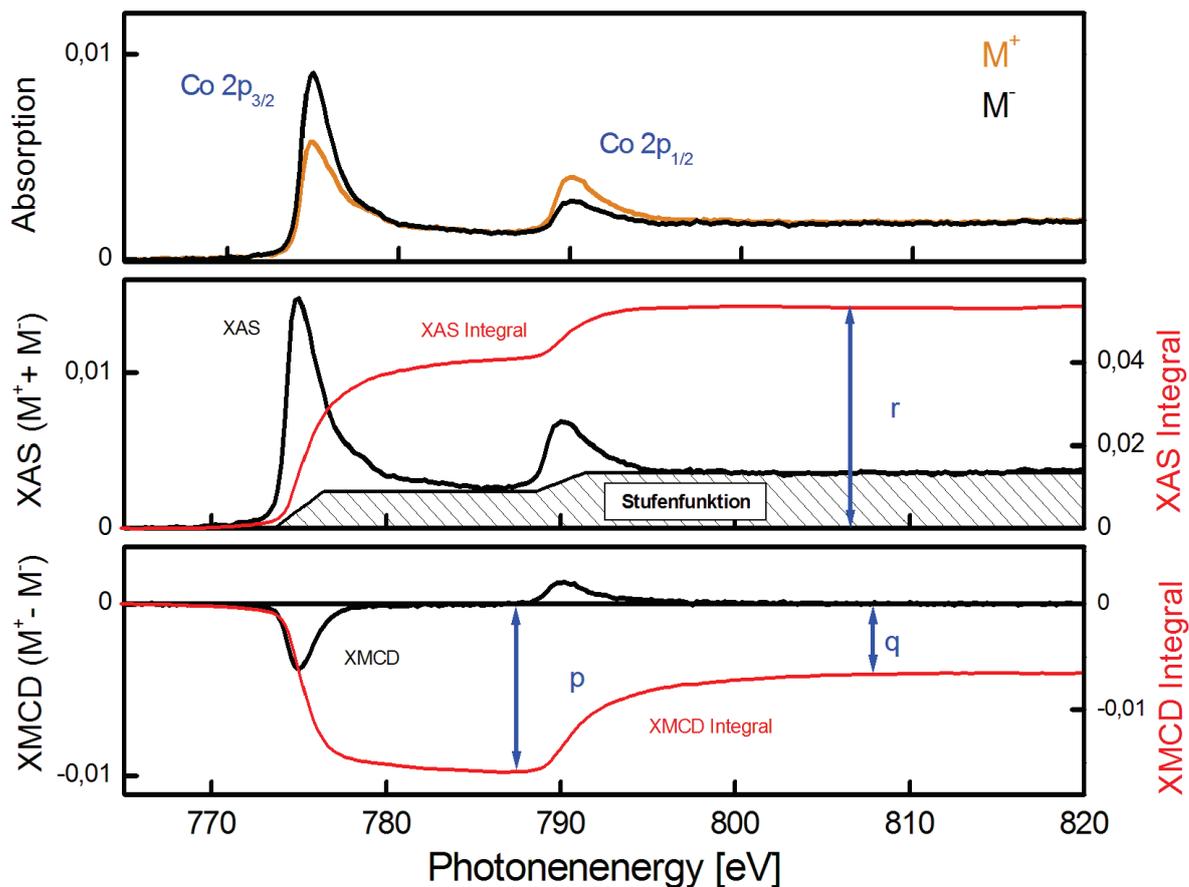


Abbildung 5.5: Ausgehend vom Absorptionsspektrum (oben) bei unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung berechnet man das Summenspektrum (XAS) und das Differenzspektrum (XMCD), dargestellt durch schwarze Kurven. Die roten Kurven im mittleren und im unteren Bild erhält man durch aufsummieren der Intensitäten der jeweiligen Spektren.

$$m_l = \frac{-\mu_B}{\hbar} \langle L_z \rangle \quad (5.6)$$

$$m_s = \frac{-2\mu_B}{\hbar} \langle S_z \rangle \quad (5.7)$$

$$m_T = \frac{+\mu_B}{\hbar} \langle T_z \rangle \quad (5.8)$$

Im oberen Teilbild erkennt man das Absorptionsspektrum bei fester Helizität, aber bei unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung (M^+ und M^-). Man erkennt, dass genau an den L_3 - und L_2 -Kanten der zirkular polarisierte Röntgenstrahl unterschiedlich stark absorbiert wird. Im übrigen Teil des Spektrums ist kein Unterschied zu erkennen, da keine

Spin-Bahn-Kopplung vorhanden ist. Basierend auf den beiden Absorptionsspektren wird das Summenspektrum (*engl. x-ray absorption spectroscopy, XAS*) gebildet. Durch die Integration (rote Kurve) dieses Spektrums wird der Parameter r ermittelt. Die Streuanteile der s-Elektronen werden dabei in Form einer Stufenfunktion abgezogen. Als letztes wird das Differenzspektrum gebildet (drittes Teilbild). Dadurch werden die Parameter p und q bestimmt, indem man auch hier das berechnete Spektrum integriert.

Die Bestimmung des magnetischen Orbitalmoments und des Spinnoments mit den Parametern r , p und q erfolgt unter Verwendung der Beziehungen

$$m_l = \frac{4q}{3r} n_h \quad (5.9)$$

und

$$m_s + 7m_T = \frac{6p - 4q}{r} n_h \quad (5.10)$$

Da die FeCo-Cluster bei der Deposition auf der Kristalloberfläche eine zufällige Orientierung einnehmen und die Spin-Bahn-Kopplung von 3d-Übergangsmetallen schwach ist (verglichen mit 4f-Übergangsmetallen), kann der Dipolanteil m_T zum magnetischen Moment vernachlässigt werden. Die Ergebnisse werden in der Einheit μ_B angegeben, wobei n_h die Zahl der Löcher im Valenzband darstellt. Bei den Clustern erwartet man 10% mehr Löcher im Valenzband im Vergleich zum Bulk. Das Verhältnis vom magnetischen Bahnmoment zum Spinnmoment lautet

$$\frac{m_l}{m_s + 7m_T} = \frac{2p}{9p - 6q} \quad (5.11)$$

Bei der Berechnung dieses Verhältnisses braucht man keine Angaben über die Anzahl der Löcher im Valenzband oder dem Polarisationsgrad zu machen. Die Angaben über m_l/m_s ist daher genauer als die einzelne Bestimmung des Bahn- und Spinnoments.

Die Gültigkeit der Summenregeln wurde für dünne Eisen- und Kobaltfilme von Chen et al. auch experimentell bestätigt [53]. Die Abweichung des Verhältnisses m_l/m_s betrug dabei 3% und bei der separaten Bestimmung von m_l und m_s etwa 7% verglichen mit den Messungen des gyromagnetischen Verhältnisses bei Eisen und Kobalt. Begründet werden kann die höhere Abweichung bei der einzelnen Bestimmung der Momente mit einer selbst geringen Abweichung beim Polarisationsgrad von einigen Prozent. Die Einbeziehung des Polarisationsgrades entfällt bei der letzten Gleichung. XMCD-Messungen sind aufgrund dieser geringen Abweichung eine sehr gut geeignete Methode zur direkten Bestimmung der magnetischen Momente von 3d-Übergangsmetallen.

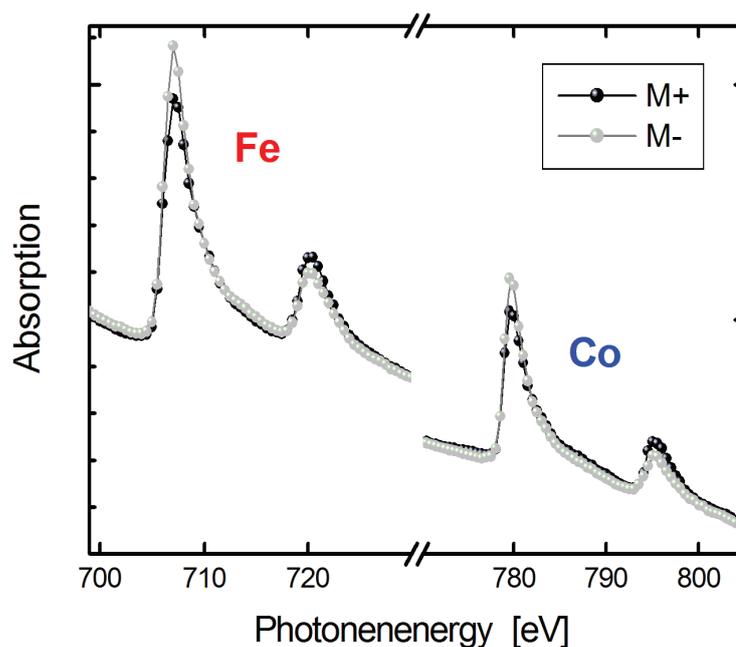


Abbildung 5.6: Photoabsorption an FeCo-Clustern auf einem Si-Substrat [72]. Bei jeder Photonenergie wurden zwei Daten mit jeweils entgegengesetzter Magnetisierungsrichtung aufgenommen.

5.3 XMCD-Untersuchung massenselektierter FeCo-Cluster

In diesem Abschnitt sollen magnetische Eigenschaften von FeCo-Clustern anhand von XMCD-Untersuchungen erläutert werden. Die XMCD-Experimente wurden bei BESSY durchgeführt. Zur Verfügung stand die Beamline UE46-PGM, die nach BESSY Angaben einen Polarisationsgrad von $P_{zirc} = 0,9$ aufweist. Die Messpunkte bei der Photoabsorption wurden direkt als Probenstrom erfasst und bei konstanter Helizität des polarisierten Röntgenstrahls wurde an jedem Datenpunkt die Magnetisierungsrichtung umgekehrt. Dazu wurde durch eine Spule, die die Probe umschloss, ein kurzer Puls von 100 A geschickt. Der einfallende Strahl war in Bezug auf die Probe 30° geneigt. Damit wird gewährleistet, dass ein großer Teil des Magnetisierungsvektors entweder parallel oder antiparallel zum Spin des Photons steht. Alle Experimente wurden in situ durchgeführt. In diesem Abschnitt wird zum Teil auf bereits veröffentlichte Ergebnisse zurückgegriffen.

Bei der Untersuchung von magnetischen Eigenschaften ist eine klar definierte Magnetisierungsrichtung notwendig. Leider erschwert das Erreichen des SPL bei endlichen Temperaturen die Magnetisierung von kleinen Clustern.

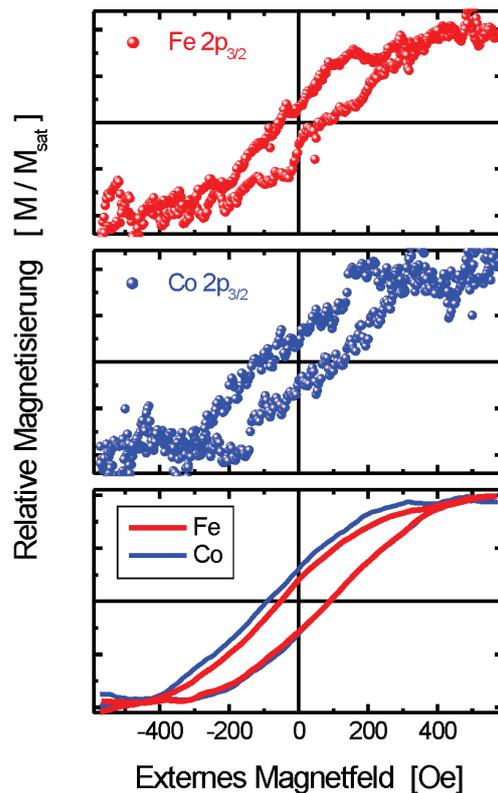


Abbildung 5.7: Elementspezifische Hysteresekurven an den Eisen (oben) und Kobalt (Mitte) Absorptionskanten. Die gleiche Steigung bei der Ummagnetisierung (unten) deutet auf eine parallele Ausrichtung der Spins zwischen den beiden Komponenten hin [73].

5.3.1 Cluster auf einem nicht-magnetischen Substrat

In der Vergangenheit wurden 12 nm große FeCo-Cluster auf Silizium-Wafern deponiert, anschließend wurde ein Photoabsorptionsspektrum der Probe aufgenommen (Abb. 5.6). Wie erwartet zeigten beide Elemente an den jeweiligen L_3 - und L_2 -Kanten nach einer Ummagnetisierung bei fester Helizität unterschiedliche Absorptionsintensitäten. Die Unterschiede waren aber zu klein, um nach einer Anwendung der Summenregeln brauchbare Informationen zu liefern. Eine ferromagnetische Kopplung war aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsmaxima an den $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ -Kanten trotzdem zu erkennen.

Die Tatsache, dass keine gesättigte Magnetisierung auftritt, konnte auch anhand elementspezifischer Hysteresekurven an FeCo-Clustern auf Silizium bestätigt werden (Abb. 5.7). Dazu wurde bei fester Photonenenergie an den Fe- und Co-Kanten das Magnetfeld verändert und gegen die Absorption aufgetragen. Aus den Messungen ging hervor, dass die remanente Feldstärke bei etwa 20% der Sättigungsmagnetisierung lag. Es wurde aber auch festgestellt, dass Eisen und Kobalt bei der Ummagnetisierung dieselbe Stei-

gung aufweisen, was auf eine parallele Ausrichtung der Spins und eine ferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Komponenten hindeutet.

Als Messmethode bei der Photoabsorption kommt die Ermittlung der Anzahl der angeregten Elektronen in Frage (*eng. total electron yield, TEY*). Bei dieser Messung ist es wichtig, dass die Elektronen, die die Probe verlassen, aufgrund eines äußeren Magnetfeldes nicht in die Probe zurück gelangen. Daher müssen die Messungen bei Remanenz durchgeführt werden. Die Bestimmung der magnetischen Momente erfordert aber einen gesättigten Zustand der Cluster.

5.3.2 Cluster auf magnetischen dünnen Schichten

Für eine gesättigte Magnetisierung der Cluster eignet sich das Aufbringen einer ferromagnetischen Schicht auf den W(110)-Kristall vor einer Clusterdeposition besonders gut. Die Kopplung von 6 bis 10 nm großen Fe-Nanopartikel an die Magnetisierung dünner epitaktischer Kobaltfilme auf W(110) wurde bereits von [64, 74] genutzt. Dabei handelte es sich um eine Schicht aus 10 bis 13 Monolagen Kobalt.

Um eine Unterscheidung zwischen Cluster- und Filmmaterial zu gewährleisten, haben wir vor der Clusterdeposition eine Nickelschicht mit einer Schichtdicke von 10 bis 15 Monolagen aufgebracht (Abb. 5.8). Die Magnetspule lag dabei entlang der [001]-Richtung des Wolframkristalls, was der leichten Achse des Ni(111)-Films entspricht. Die Hysterese des Nickelfilms ist nahezu rechteckig und sollte bei Remanenz für die Sättigung der Cluster ausreichen. Das Verzichten auf ein äußeres Feld ist bei der TEY-Messung sehr vorteilhaft. Bei Messungen mit externen Magnetfeldern verursachen Inhomogenitäten in den Feldern besonders bei kleineren Signalen eine Nullpunktverschiebung bei der Umkehrung des Magnetfeldes.

Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 5.9 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung wird ein Photoabsorptionsspektrum von 7,5 nm großen FeCo-Clustern auf Ni(111)/W(110) gezeigt. Die Messungen wurden bei Remanenz an den 2p-Kanten gemacht. Bei jeder Energie wurden jeweils zwei Messpunkte für entgegengesetzte Magnetisierungsrichtungen erfasst. Um einen Vergleich zwischen Cluster und Film zu machen, wurde das Signal an den Fe- und Co-Kanten vergrößert dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung sieht man das entsprechende XMCD-Signal. Der Signalunterschied bei entgegengesetzter Magnetisierung an den L_3 - und L_2 -Kanten für beide Materialien ist gut zu erkennen. Das exzellente Signal- zu Rausch-Verhältnis dieser Messung ermöglicht daher eine Aussage über die magnetischen Eigenschaften dieser Cluster.

Für die 7,5 nm großen Cluster berechneten wir ein gesamtes magnetisches Moment von $2,2 \mu_B$. Dieser Wert kommt dem Wert von $2,3 \mu_B$ aus dem Slater-Pauling-Diagramm sehr nahe. Das Spinmoment m_s des Kobalts in den Legierungsclustern war mit $1,8 \mu_B$ über dem des Spinmoments der reinen Co-Cluster ($m_s \sim 1,4 \mu_B$).

Die aus den XMCD-Daten unter Verwendung der Summenregeln gewonnene Werte für die magnetischen Momente der FeCo-Cluster sind in der Tabelle 5.1 dargestellt. Berechnet wurden hier die Eisenmomente und Kobaltmomente in der Legierung. Bei diesen Messungen handeln es sich um 6 nm große Cluster. Da die mittlere Distanz zwischen den Clustern relativ groß ist (> 50 nm), können magnetische Dipol-Wechselwirkungen

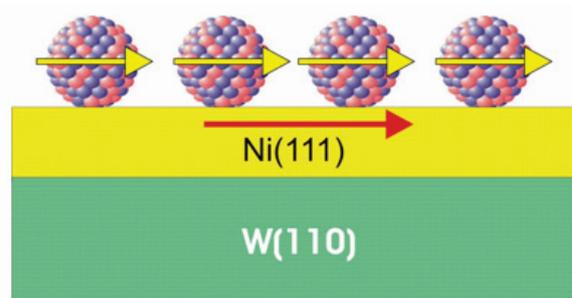


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Spinorientierung von Clustern auf Ni(111)/W(110).

und eine Anhäufung einzelner Cluster zu größeren Clustern ausgeschlossen werden.

Für die Eisen-Komponente in der Legierung erkennt man, dass das magnetische Moment des Spins m_s unterhalb des theoretischen Wertes für Volumenmaterial liegt. Der experimentelle Wert von $2,0 \mu_B$ liegt ungefähr $0,5 \mu_B$ unter dem Literaturwert. Bei der Co-Komponente lässt sich dagegen der Wert für m_s bei dieser Clustergröße mit dem Literaturwert von $1,7 \mu_B$ vergleichen. Der berechnete Wert für die 6 nm Cluster liegt bei $1,6 \mu_B$, der etwas kleiner ausfällt als die $1,8 \mu_B$ für die 7,5 nm FeCo-Cluster. Die anderen Werte für 6 nm große FeCo-Cluster sind vergleichbar mit denen für 7,5 nm Clustern. Das Gesamtmoment bei den 6 nm Clustern liegt bei $1,9 \mu_B$.

Die Fehler für m_l , m_s und m_{ges} liegen bei $\pm 0,02\mu_B$, $\pm 0,1\mu_B$ und $\pm 0,1\mu_B$. Das Verhältnis m_l/m_s hat eine Unsicherheit von $\pm 0,01$.

Es muss aber auch berücksichtigt werden, dass die Dipol-Terme m_T aufgrund der statistischen Verteilung der Cluster auf dem Substrat verschwinden. Aus diesem Grund kann der berechnete Wert für m_s etwas kleiner ausfallen. Das gesamte magnetische Moment der FeCo-Cluster kommen den Literaturangaben sehr nahe. Bei der Auswertung der Absorptionsspektren waren keine Anzeichen für Oxidation zu erkennen, so dass der Einfluss einer Oxidation auf das Spin-, Bahn- und das gesamte magnetische Moment ausgeschlossen werden kann.

Vergleicht man diese Werte für magnetische Momente für Fe und Co in FeCo-Clustern auf Ni-Filmen mit Fe-Clustern auf Co-Filmen, stellt man eine Abnahme fest. Weiterhin stellt man auch fest, dass die magnetischen Momente für FeCo-Cluster nicht höher sind als die der reinen Fe- oder Co-Cluster, was man laut Slater-Pauling-Diagramm erwartet hätte. Das könnte u.a. daran liegen, dass die Struktur der Cluster von der darunterliegenden Schicht abhängt. Unterschiedliche Oberflächenenergien und unterschiedliche Kristallstrukturen könnten die magnetischen Eigenschaften der Cluster beeinflussen.

Weiterhin müssen die jeweiligen Curie-Temperaturen für Fe, Co und Ni betrachtet werden. Für Volumenmaterial hat man jeweils die Werte 1043 K, 1388 K und 627 K. Es konnte gezeigt werden, dass die Curie-Temperatur von der Schichtdicke eines Dünnsfilms abhängt [75]. Für eine Schicht aus 20 Monolagen beträgt die Curie Temperatur etwa 90% des Wertes für das jeweilige Volumenmaterial.

Ausgehend von den reduzierten Temperaturen T/T_C für die einzelnen Materialien,

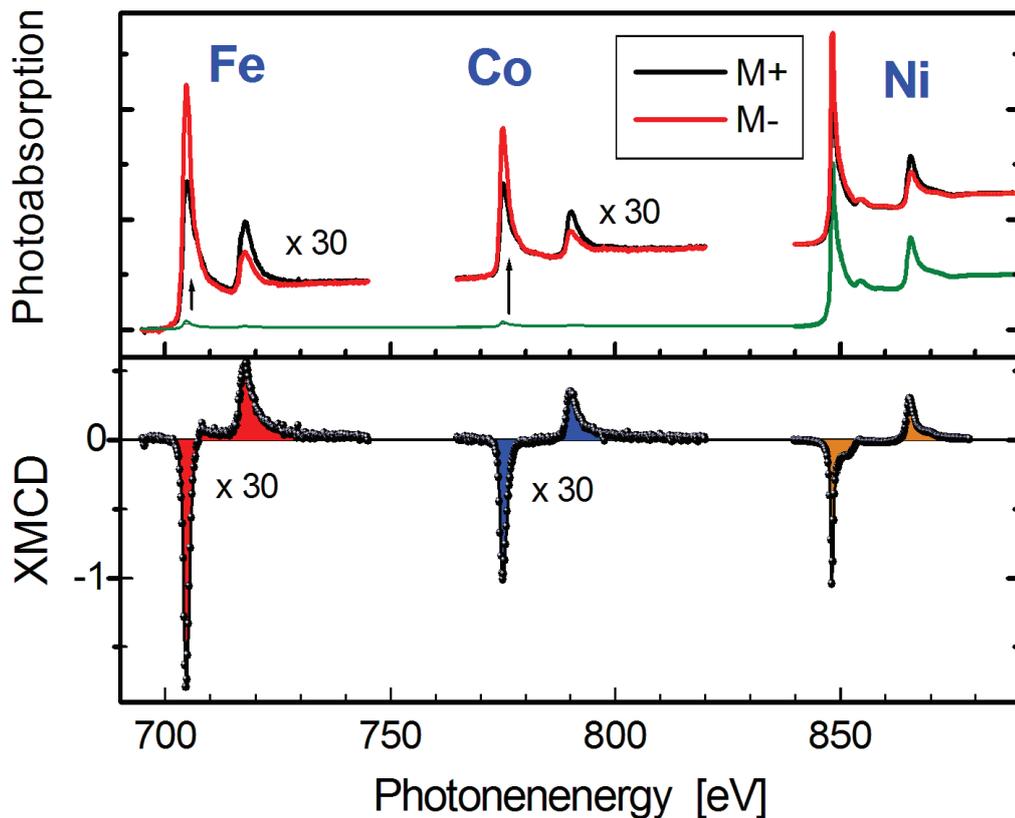


Abbildung 5.9: Absorptionsspektrum und XMCD-Signal von FeCo-Clustern auf einem Ni-Film. Die grün dargestellte Kurve ist das eigentliche Spektrum. Fe- und Co-Absorptionspeaks werden vergrößert dargestellt.

kann man ihre relativen Magnetisierungen M/M_S ermitteln [76]. Man erhält bei einer Temperatur von 300 K eine relative Magnetisierung von 0,75 für Ni. Für Fe und Co liegt die relative Magnetisierung bei 0,9. Das heißt also, dass Cluster auf einer Nickelschicht ein geringeres äußeres Feld „fühlen“ als diejenigen auf einer Eisen- oder Kobaltschicht. Zusätzlich besitzt Ni unter den drei Materialien die kleinste Sättigungsmagnetisierung. Dies könnte erklären, warum die Cluster auf der Nickelschicht geringere magnetische Momente aufweisen als die auf Fe- und Co-Schichten.

Bei der Bestimmung der magnetischen Momenten müssen auch Anisotropieeffekte berücksichtigt werden. Die Ni(111)-Schicht hat zwar eine klar definierte Magnetisierungsrichtung, aber die leichte Achse des dünnen Films muss nicht unbedingt mit der der Cluster zusammenfallen. Dies führt dazu, dass die Cluster unterschiedlich magnetisiert werden und somit insgesamt das magnetische Moment verringert sein kann. Aus experimentellen Gründen konnte die Magnetisierung nur entlang der leichten Achse der Ni(111)-Films bestimmt werden.

	Fe in FeCo	Co in FeCo
$m_l [\mu_B]$	0.09	0.15
$m_s [\mu_B]$	2.0	1.6
m_l/m_s	0.04	0.10
$m_{\text{ges}} [\mu_B]$	2.1	1.7

Tabelle 5.1: Berechnete Werte für die magnetischen Momente der 6 nm FeCo-Cluster.

Ein anderer Grund für die Abnahme der magnetischen Momente der kleineren Cluster könnte an ihrer Kristallstruktur liegen. Es ist z.B. bekannt, dass die Cluster zuerst als Ikosaeder wachsen und dann zu einer fcc-Struktur kristallisieren [78]. Die Phasenumwandlung auf eine geordnete bcc-Struktur, wie sie bei FeCo-Cluster mit gleichem Anteil der Fall ist, findet erst für größere Cluster statt. Solch eine Phasenumwandlung zwischen kleineren und größeren Clustern könnte den Unterschied an magnetischen Momenten ausmachen.

Zusammenfassend für diesen Abschnitt können wir sagen, dass magnetische Eigenschaften von FeCo-Clustern elementspezifisch mit zirkularpolarisierten Röntgenstrahlen untersucht werden können. Bei der Auswertung benutzt man die Summenregeln für XMCD-Spektren, die im vorigen Abschnitt erläutert wurden. Damit eine Ummagnetisierung erreicht wird, werden die Cluster auf einen Nickelfilm von einigen Monolagen aufgebracht. Die magnetischen Momente der Legierungscluster zeigten im Gegensatz zu reinen Eisen- oder Kobaltclustern keine deutliche Abhängigkeit von der Clustergröße oder erhöhte Werte. Eine in situ Untersuchung von Clustern auf Ni(111)/W(110) könnte Aufschluss über die Orientierung der Cluster auf der dünnen Schicht geben, die für die Ummagnetisierung der Cluster von Bedeutung sein könnte. Weiterhin könnte man feststellen, ob teilweise eine Benetzung der Cluster durch den Nickelfilm verursacht wird. Spinaufgelöste Tunnelmikroskopie könnte Aufschluss über die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Cluster geben, im Gegensatz zur XMCD-Analyse, bei der eine Ansammlung von Clustern gemittelt untersucht wird.

6 STM- und HRTEM-Untersuchungen an deponierten und quasi-freien Clustern

In diesem Kapitel sollen strukturelle Eigenschaften von Eisen-Kobalt-Legierungsclustern mit Hilfe von STM-Untersuchungen dargestellt und analysiert werden. Anders als die in Kapitel 4 vorgestellten Clustern auf „weichem Material“ wurden die in diesem Kapitel vorgestellten Nanoteilchen auf die reine (110)-Oberfläche von einkristallinem Wolfram deponiert (ausgenommen die HRTEM-Untersuchungen). Ein weiterer Unterschied zu den TEM Untersuchungen ist, dass die STM-Bilder nach einer in situ Deposition von Clustern aufgenommen worden sind. Dadurch konnte eine Oxidation der Clusteroberfläche verhindert werden. Mit diesen Untersuchungen sollen folgende wichtige Fragen beantwortet werden:

Werden die Cluster nach einer Wechselwirkung mit dem Wolframkristall aufgrund unterschiedlicher Gitterparameter und Oberflächenspannung deformiert?

Wie groß ist der Einfluss des Aufpralls auf die Morphologie der Cluster?

Wie sind die Cluster auf dem Kristall verteilt? Bevorzugen die Cluster die Stufenkanten der W(110)-Terrassen?

Was passiert mit den Clustern bei hohen Temperaturen? Bewegen sich die Cluster an energetisch günstigere Stellen auf dem Kristall?

Ist die Schmelztemperatur der Cluster vergleichbar mit der von dünnen Filmen oder Volumenmaterial? Wie stabil sind die Cluster auf W(110) bei hohen Temperaturen?

Das vorliegende Kapitel ist in folgende Abschnitte unterteilt: Im ersten Abschnitt werden zunächst die Morphologien von quasi-freien Eisen-, Kobalt- und Eisen-Kobalt-Clustern anhand von HRTEM Bildern untersucht. In Kapitel 6.2 wird die reine W(110)-Oberfläche ohne FeCo-Clustern behandelt. Anhand STM-Aufnahmen, LEED und AES soll die Reinheit der Kristalloberfläche überprüft werden. Die Stufen an den W(110)-Terrassen eignen sich auch sehr gut für die Justierung des z -Piezokristalls und damit

der Höhenkalibrierung des STM. Im darauf folgenden Kapitel 6.3 werden dann die Clusterdepositionen auf W(110) bei unterschiedlichen Ablenkpotentialen des Quadrupols untersucht und mit den TEM-Aufnahmen verglichen. Somit kann nach einem Vergleich der lateralen Größenverteilung der quasi-freien Cluster und Höhenverteilung der deponierten Cluster Informationen über die Form der Cluster auf W(110) gewonnen werden. Cluster mit geringerer kinetischer Energie, abgelenkt bei 250 V bis 1000 V, und Cluster mit höherer Energie, d. h. Ablenkpotential 2 kV, werden getrennt behandelt. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels behandeln wir das Verhalten der Cluster auf der W(110)-Oberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei wird u. a. die Diffusionsanisotropie auf der (110)-Oberfläche erörtert.

6.1 Morphologie und Gitterstruktur quasi-freier Fe-, Co- und FeCo-Nanopartikel

Die Morphologie und Gitterstruktur von Fe, Co und FeCo-Clustern wurde mittels HRTEM untersucht. Mit HRTEM kann man aufgrund der atomaren Auflösung Gitterparameter von Materialien ermitteln [77]. Diese Experimente sollen Aufschluss über die Form der Cluster vor dem Aufprall auf den Wolframkristall geben. Fe und Co Partikel eignen sich als reines Material besonders gut zur Überprüfung der aus den HRTEM Bildern gewonnenen Daten bezüglich der Gitterparameter. Erst danach können wir zuverlässige Aussagen über die Gitterparameter von FeCo-Clustern machen, da diese sich mit der Zusammensetzung der Legierung auch verändern.

Metallcluster können Unterschiede bezüglich ihrer Gitterstruktur, verglichen mit dem Volumenmaterial, zeigen. Metalle die normalerweise keine magnetischen Besonderheiten zeigen, können im Subnanometer-Bereich ferromagnetisch sein. Eine Übersicht über die Strukturveränderung bei kleinen Fe- und Co-Clustern vom Dimer zum Cluster und ihren Einfluss auf den Ferromagnetismus findet man in [79].

Die Cluster, die wir untersuchen, haben als Bulk-Material für Eisen bcc- bzw. für die FeCo-Legierung die CsCl-Struktur (in der Literatur auch als geordnete bcc-Struktur bekannt) und hcp- oder fcc-Struktur für Kobalt. Dabei steht hcp für hexagonal dichteste Kugelpackung (*engl. hexagonal close-packed*).

Anfang des 20. Jahrhunderts veröffentlichte G. Wulff seine Berechnungen u. a. zur Morphologie von bcc und fcc Gitterstrukturen [80]. Nach dem Wulffschen Theorem gilt

$$\gamma_i/h_i = c \tag{6.1}$$

wobei γ_i und h_i die Oberflächenenergie und der mittlere Abstand der Facette mit dem Index i und c eine Konstante ist. Demnach entspricht die Morphologie des bcc-Gitters im Gleichgewicht bei absolutem Nullpunkt der ersten Brillouin-Zone des kubisch raumzentrierten Gitters. Diese auch als „regelmäßiges rhombisches Dodekaeder“ bekannte Form

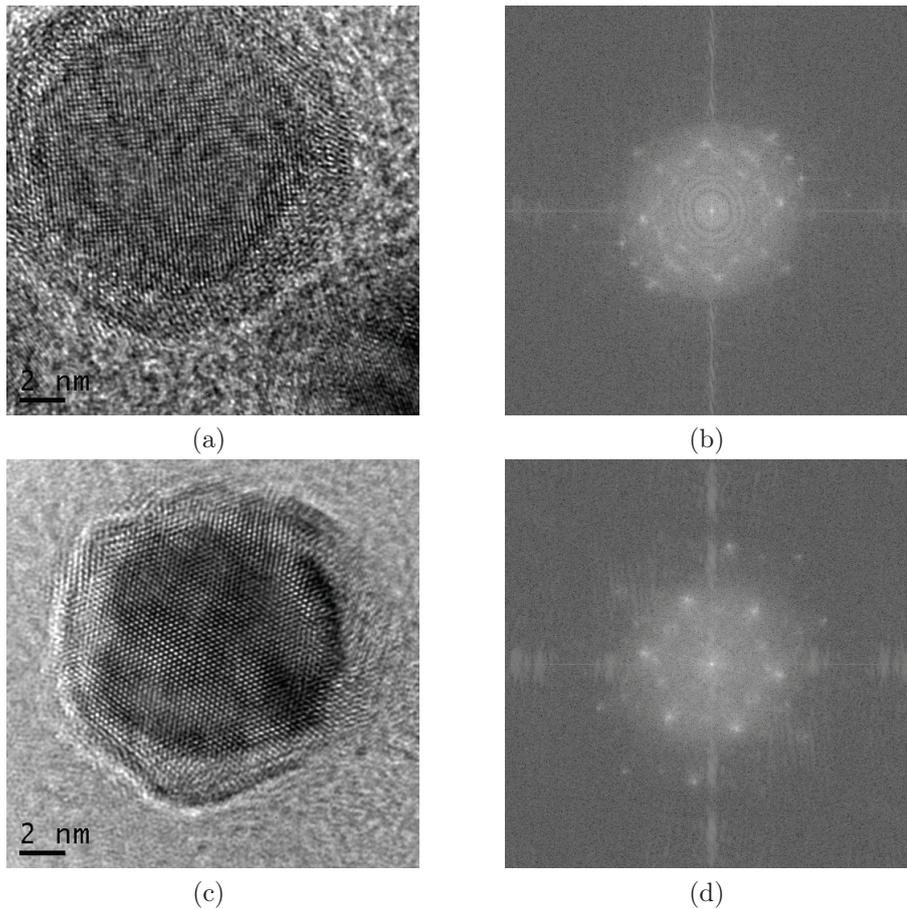


Abbildung 6.1: Abbildungen (a) und (b) zeigen die (100)-Ebene und das entsprechende FFT-Signal eines Eisenclusters. Bei (c) und (d) handelt es sich um die (111)-Ebene.

ist durch zwölf rautenförmige $\{110\}$ -Facetten gekennzeichnet, die beim bcc-Gitter die niedrigste Oberflächenenergie aufweisen. Beim fcc-Gitter handelt es sich bei denselben Bedingungen um ein abgestumpftes Oktaeder mit $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Facetten [81].

6.1.1 Morphologie von Eisenpartikeln

In Abbildung 6.1 werden zwei typische HRTEM-Aufnahmen von Eisenclustern auf einem TEM-Grid gezeigt. Die Herstellung der Eisencluster erfolgte analog zur FeCo-Deposition. Bei der ersten Aufnahme (Abb. 6.1a) ist eine (100)-Ebene zu erkennen und bei der zweiten Aufnahme (Abb. 6.1c) handelt es sich um eine (111)-Ebene. Die jeweiligen FFT-Signale erkennt man in Abb. 6.1b und in Abb. 6.1d. FFT-Signale (*engl. fast fourier transform*) eignen sich bei der HRTEM besonders gut, da sie wie Beugungsbilder behandelt werden können und direkt einen Aufschluss über Gitterparameter geben [82]. Aus den dazugehörigen FFT-Reflexen habe ich einen Gitterparameter von $a = (0,290 \pm 0,005)$ nm ermittelt. Ausgangspunkt waren die (110), (220) und (221)-Reflexe von der (111)-Ebene

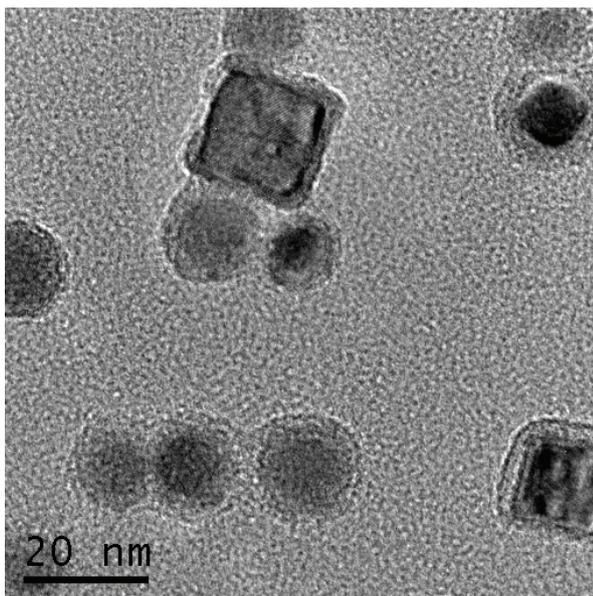


Abbildung 6.2: HRTEM-Aufnahme von Eisen-Clustern.

und die (110) und (220)-Reflexe von der (100)-Ebene. Die Abweichung vom Literaturwert $a = 0,2867$ nm für bcc-Eisen liegt bei $0,033$ Å [83]. Die Lage der Spots in den FFT-Reflexen stimmt mit den Patterns für bcc-Reflexe sehr gut überein [84].

Da die (100)-Ebene 8 Seiten aufweist und auch (111)-Ebenen existieren, gehe ich davon aus, dass es sich bei diesen Clustern um ein abgestumpftes rhombisches Dodekaeder handelt. Dieses besteht aus 12 {110}- 6 {100}- und 8 {111}-Ebenen. Obwohl es sich bei den (100)- und (111)-Ebenen um energetisch ungünstige Facetten handelt, wird durch diese Ebenen die sphärische Form der Cluster ausgeprägter (vgl. Kap. 6.1.3).

Hier muss noch erwähnt werden, dass bei den HRTEM-Aufnahmen viele Fe-Cluster mit quadratischer Form in der (100)-Ebene existieren (Abb. 6.2). Der Grund dafür ist, dass der magnetische Grundzustand die Oberflächenenergie der (100)-Ebene reduziert. Aufgrund des ferromagnetischen Beitrags fällt die Oberflächenenergie der (100)-Ebene viel kleiner als die der dichter gepackten (110)-Ebene aus. Im Gleichgewichtszustand beobachten wir daher quadratische Ebenen, die eine größere Oberfläche haben [85].

In Abb. 6.3 wird ein rhombisches Dodekaeder und in Abb. 6.4 ein abgestumpftes rhombisches Dodekaeder, was ich direkt aus dem rhombischen Dodekaeder konstruiert habe, mit den (100)-, (110)- und (111)-Projektionen dargestellt. Beim rhombischen Dodekaeder ist die (100)-Projektion durch einen 4-eckigen Umriss gekennzeichnet. Bei der abgestumpften Form erkennt man acht Ecken. Da ich bei den bcc-Clustern auf der (100)-Ebene einen 8-eckigen Umriss beobachtet habe, kann man davon ausgehen, dass es sich bei den Fe-Clustern um ein abgestumpftes Dodekaeder handelt, wie in Abb 6.4a dargestellt.

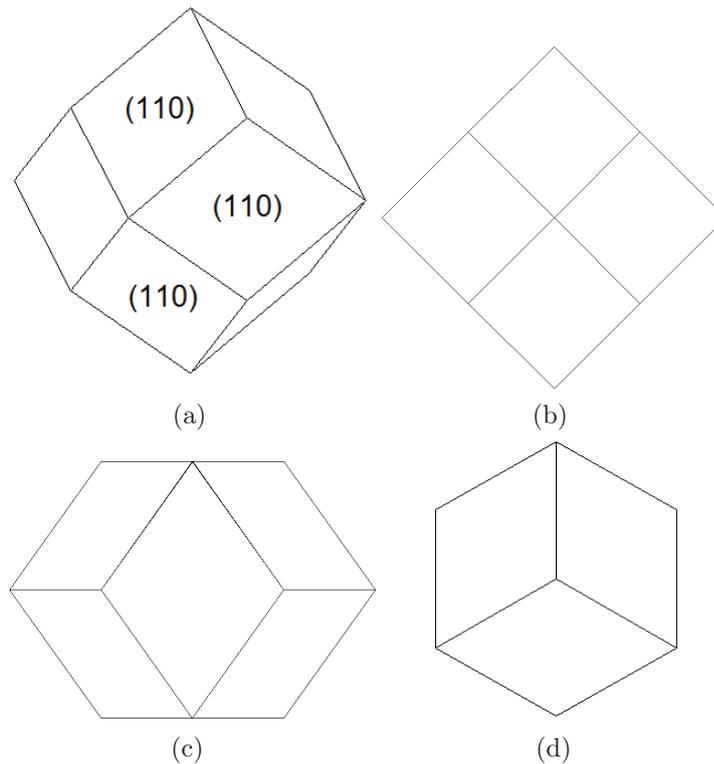


Abbildung 6.3: In Abbildung (a) ist ein regelmäßiges rhombisches Dodekaeder zu erkennen. Es besteht aus 12 deckungsgleichen $\{110\}$ -Ebenen. bcc-Kristalle weisen theoretisch im Gleichgewicht bei 0 K diese Form auf [81]. In den folgenden Abbildungen (b), (c) und (d) erkennt man jeweils (100)-, (110)- und (111)-Projektionen des rhombischen Dodekaeders.

6.1.2 Morphologie von Kobaltpartikeln

In Abbildung 6.5 ist ein Kobaltpartikel mit dem dazugehörigen FFT-Signal zu erkennen. Ausgehend von den FFT-Reflexen habe ich die Gitterabstände von (002) und (111) gemessen. Daraus ermittelte ich einen Gitterparameter von $a = (0,357 \pm 0,005)$ nm, der mit dem Literaturwert für $\text{Co}_{\text{kubisch}}$ ($a = 0,3537$ nm) sehr gut übereinstimmt [86].

Ob es sich bei den Kobaltpartikeln um fcc oder hcp handelt, kann man aus einzelnen Bildern nicht sagen. Um festzustellen, ob es sich um hcp oder fcc handelt, braucht man ein Beugungsbild von einer Ansammlung von Clustern. Dazu wurden in der Universität Rostock Beugungsbilder von Kobaltclustern gemacht, die wir hergestellt haben. Daraus ergab sich, dass die Cluster fcc-Struktur besitzen [87].

6.1.3 Eisen-Kobalt-Legierungscluster

Die Zusammensetzung der Eisen-Kobalt-Legierungscluster wurde anhand EDX und Absorptionsspektroskopie in Kapitel 4 diskutiert. Die letztere Methode gibt auch Aufschluss über die Form der Cluster auf kristallinen Oberflächen (s. Kap. 6.3). Bei Eisen-Kobalt-

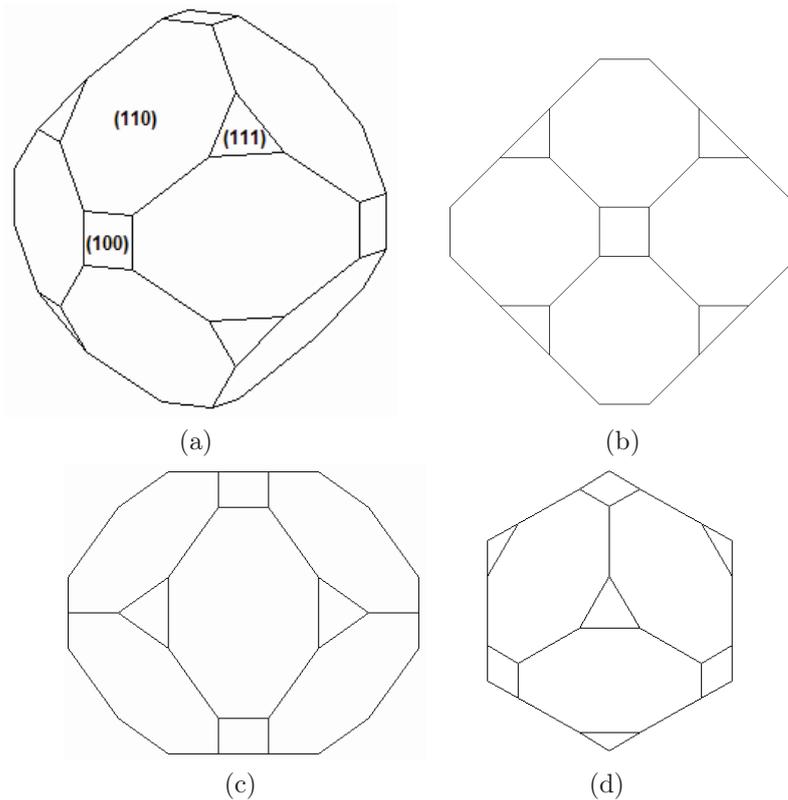


Abbildung 6.4: Teilbild (a) zeigt ein abgestumpftes rhombisches Dodekaeder. Es besteht aus 6 $\{100\}$ -, 12 $\{110\}$ - und 8 $\{111\}$ -Ebenen. Beim regelmäßigen Dodekaeder ist die (100)-Projektion durch einen 6-eckigen Umriss gekennzeichnet, wobei sie beim abgestumpften Dodekaeder eine 8-eckige Kontur aufweist (b). Teilbilder (c) und (d) sind jeweils (110)- und (111)-Projektionen des abgestumpften Dodekaeders. Aufgrund dieser Abstumpfung weisen die Cluster auf der (110)-Ebene eine rundlichere Form.

Legierungen ist innerhalb eines Bereichs von 30 bis 70% Co-Anteil, was auch für die hier besprochenen Cluster gültig ist, die bcc-Struktur stabil.

Der Gitterparameter und die bcc-Struktur für die FeCo-Cluster wurden u.a. aus den HRTEM-Aufnahmen in Abb. 6.6 ermittelt. Die Ebene in Abb. 6.6a entspricht einer (100)-Orientierung des Clusters, wobei die FFT-Analyse dieser Ebene (Abb. 6.6b) mit einer Beugung an einem bcc-Gitter an einer (100)-Ebene übereinstimmt. Ausgehend von den FFT-Reflexen erhielt ich einen Gitterparameter von $a = (0,29 \pm 0,01)$ nm. Der Literaturwert des Gitterparameters für Eisen-Kobalt-Legierung mit 50% Kobalt-Anteil und bcc-Struktur liegt bei $a = 0,2860$ nm [86, 88]. Die Unsicherheit ist hier etwas größer als bei der Bestimmung der Gitterparameter von reinen Eisen- und Kobaltclustern. Das liegt u.a. daran, dass die Zusammensetzung von dem Wert abweichen kann, der mittels EDX bestimmt wurde. Der ermittelte Gitterparameter ist auch ein Indiz dafür, dass der Kobalt-Anteil etwas geringer als der Eisen-Anteil ist, wie schon mit dem Absorpti-

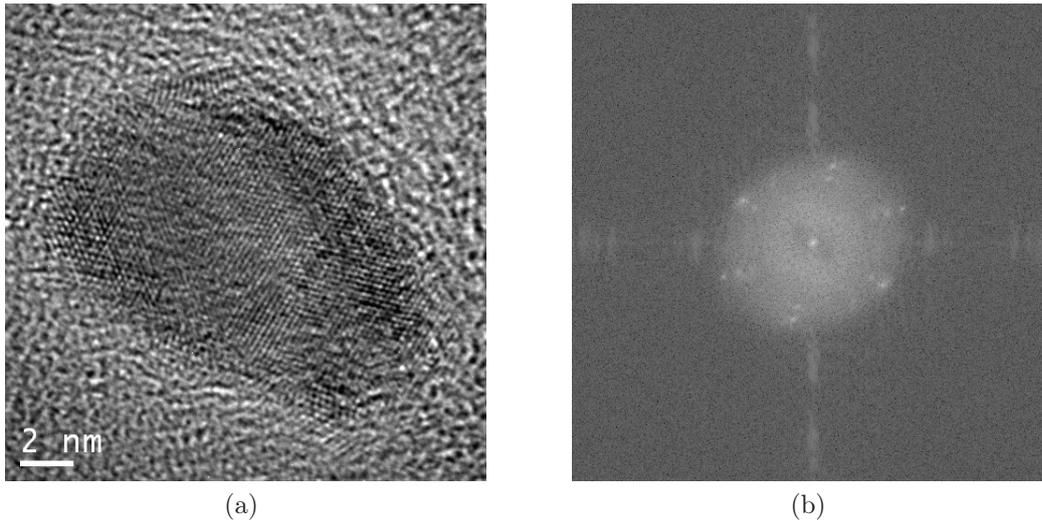


Abbildung 6.5: Die (110)-Ebene eines Co-Clusters mit dem dazugehörigen FFT-Signal.

onsspektrum in Kapitel 4.3 bestätigt wurde. Bei den Clustern, die mit der (100)-Ebene parallel zur Bildebene waren, konnte ich einen 8-eckigen Umriss feststellen. Da auch (110)-Ebenen vorhanden sind, können wir daraus auf ein abgestumpftes Dodekaeder schließen, mit 6 {100} und 12 {110}-Ebenen. Auch hier waren kubische Cluster zu finden. Die Mehrzahl der Cluster haben aber eine rundliche Form. Das bestätigt auch die (110)-Projektion des abgestumpften Dodekaeders (Abb. 6.4c) mit 12 Ecken, die je nach Abstumpfung die rundliche Form ausprägen. Auch wenn wir keine (111)-Facette direkt beobachtet haben, könnte gerade diese rundliche Form mit der Existenz von {111}-Facetten (wie bei Fe-Clustern) begründet werden.

6.2 Die reine W(110)-Oberfläche

Die hohe Oberflächenspannung der W(110)-Ebene eignet sich besonders gut bei der Herstellung ultradünner Filme. Wolfram eignet sich auch sehr gut für Messungen bei hoher Temperatur, bei der die Stabilität der Cluster untersucht wird. Die Wolframoberfläche wurde mit den aus der Literatur bekannten Methoden präpariert [89]. Bei der ersten Behandlung des Kristalls wurde sie mittels Elektronenstoßheizung auf 1600 K hochgeheizt und anschließend bei einer Sauerstoffatmosphäre von etwa 1×10^{-6} mbar etwa 90 min. geglüht. Für die Elektronenstoßheizung wurde zwischen Kristall und Filament eine Hochspannung von etwa 2 kV angelegt. Die Leistung für das Erreichen von etwa 2300 K lässt sich nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$\Delta E = \sigma A \Delta T^4 \quad (6.2)$$

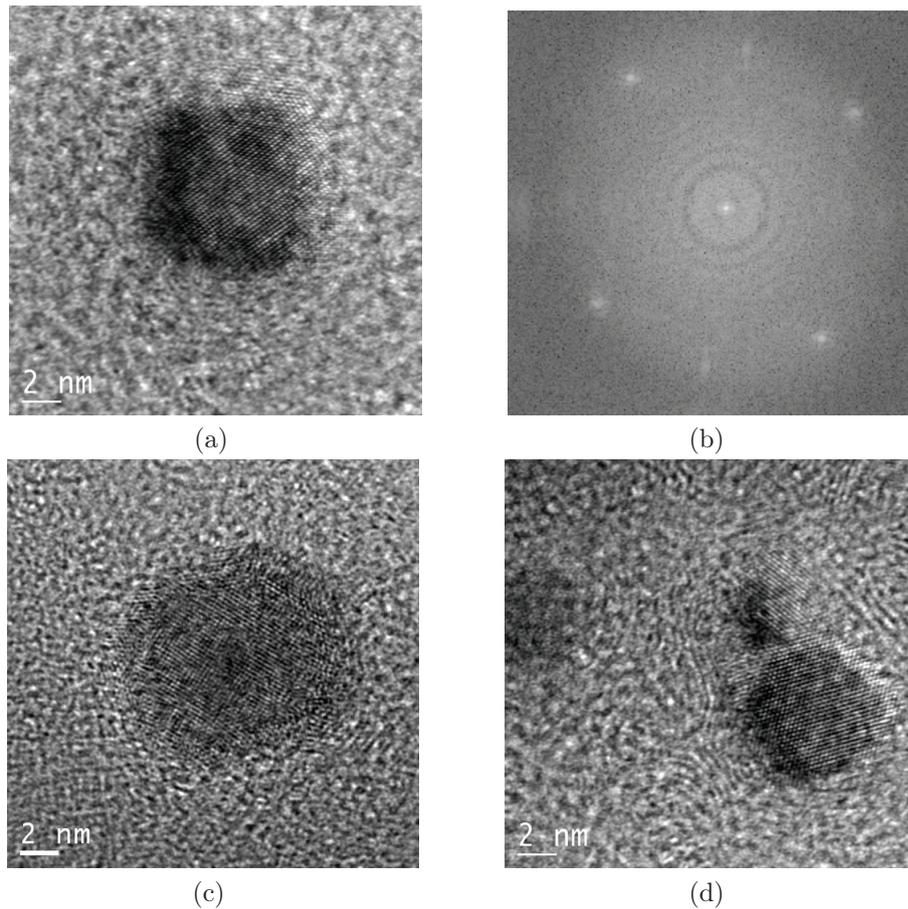


Abbildung 6.6: In (a) und (c) sind die (100)-Ebenen von FeCo-Clustern zu erkennen, mit dem FFT-Signal (b) für den Cluster in Abbildung (a). Besonders in Abbildung (c) ist eine Abstumpfung zu erkennen. Abbildung (d) zeigt die (110)-Ebene eines FeCo-Clusters.

berechnen, mit $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{T}^{-4}$ (Stefan-Boltzmann-Konstante). Mit einer Probenfläche von $A = 10^{-4} \text{ m}^2$ und nach Multiplikation mit dem Grauwert von Wolfram erhält man eine Leistung von etwa 420 W, die für 2300 K nötig sind. Mit unserer Heizung lässt sich ein Emissionsstrom von 300 mA bei 2 kV einstellen. Durch diesen Heizprozess diffundiert jedoch vom Kristallvolumen Kohlenstoff bis zur Oberfläche. Der Kohlenstoff bildet an der Oberfläche Wolframkarbid, was mit dem Sauerstoff Kohlenmonoxid bzw. -dioxid bildet. Das übrig bleibende Wolframoxid kann dann anschließend durch kurzzeitiges und schnelles Hochheizen, dem sog. „flashen“, auf etwa 2300 K entfernt werden. Wenn die Kohlenstoffüberstruktur durch das „Sauerstoffheizen“ einmal entfernt worden ist, braucht man die Probe hinterher nur noch zu flashen. Beim Belüften der Kammer muss man die Kristallobefläche vorher mit genügend Sauerstoff passivieren. Eine Sauerstoffzufuhr für etwa eineinhalb Stunden bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ hat sich als ausreichend erwiesen. Nach dem Wiedereinschleusen des Kristalls fällt auch hier das Sauerstoffheizen aus und die Probe muss nur noch geflasht

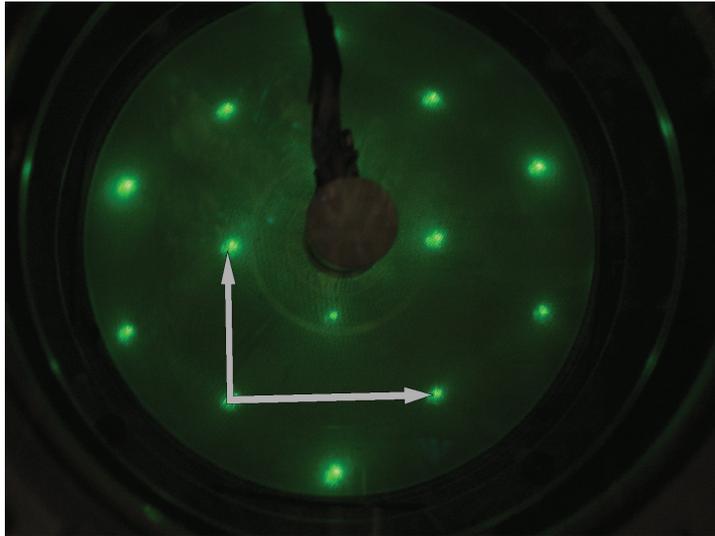


Abbildung 6.7: Das LEED-Pattern einer sauberen W(110)-Oberfläche ohne Überstruktur. Lange und kurze Pfeile repräsentieren jeweils die $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung.

werden. Die Werte für Temperaturen, Druck und Dauer der Ausheizzeit weichen von der Literatur ab, da wir für die hier angegebenen Werte optimale Ergebnisse liefern konnten. Eine detaillierte Diskussion über das „Reinigen von W(110)“ ist in der Arbeit von M. Bode zu finden [90].

Die präparierte Kristalloberfläche wurde mittels AES und LEED analysiert. Abbildung 6.7 zeigt das Ergebnis für eine LEED Messung. Anhand der Spektroskopiebilder konnte kein Sauerstoff oder Kohlenstoff nachgewiesen werden. Auch das LEED-Bild zeigt eine typische bcc-Reflexion einer W(110)-Oberfläche. Eine Überstruktur mit Kohlenstoff oder Sauerstoff ist nicht zu erkennen. Anhand der LEED-Bilder können kristallographische Richtungen auch ermittelt werden, da das LEED-Muster die Kristallordnung im reziproken Raum darstellt. Kennt man die Ausrichtung des Kristalls im Manipulator und im STM, können die Richtungen in den STM-Bildern, unter Kenntnis der Scanrichtung, eingezeichnet werden. Da wir die (110)-Ebene des Kristalls untersuchen, kämen $[1\bar{1}0]$ und $[001]$ -Richtungen auf der Oberfläche in Frage. Auf den LEED-Bildern ist der längere Pfeil die $[001]$ - und der kürzere die $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Im Realraum, d.h. auf den STM-Bildern, wäre es genau umgekehrt.

Die Analyse der reinen Wolframoberfläche hat für die Auswertung eine besondere Bedeutung. Die (110)-Oberfläche des Wolframskristalls besteht aus Terrassen mit einer Stufenhöhe von $2,238 \text{ \AA}$. Die Stufenhöhe eignet sich zur Kalibrierung der Piezokristalle, die für die z -Positionierung vorgesehen ist. Abbildung 6.8 zeigt eine $480 \text{ nm} \times 480 \text{ nm}$ STM-Aufnahme einer reinen W(110)-Oberfläche.

Die Breite der atomar-flachen Terrassen des Kristalls variieren zwischen 10 und 300 nm. Anhand des Profilbildes ermittelte ich eine Stufenhöhe von etwa $(0,23 \pm 0,01) \text{ nm}$. Da der

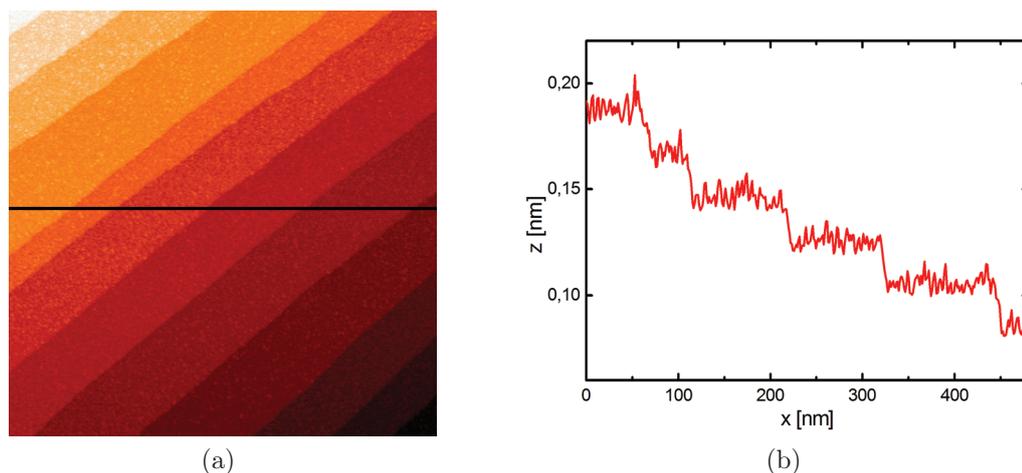


Abbildung 6.8: Die W(110)-Ebene besteht aus Terrassen, die eine Stufenhöhe von $2,238 \text{ \AA}$ aufweisen. Das Profil ist im STM-Bild eingezeichnet ($400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$, $U_{gap} = 1 \text{ V}$, $I_T = 0,1 \text{ nA}$)

Fehler relativ klein war, habe ich die Einstellungen für den Piezokristall nicht verändert. Diese Kalibrierung wurde auch mit einem Goldkristall überprüft, die von der Hersteller-Firma mitgeliefert wurde. Auch hier erhielt ich eine vernachlässigbare Abweichung von den Literaturwerten.

Eine laterale atomare Auflösung konnte leider nicht erreicht werden. Bei Raumtemperatur sind thermische Fluktuationen zu groß, um eine atomare Auflösung auf einer Metalloberfläche zu erzielen. Es ist aber möglich, unter geeigneten Bedingungen Sauerstoff- oder Kohlenstoffadsorbate auf der Kristalloberfläche abzubilden. Da aber solch eine laterale Auflösung für die Cluster belanglos ist, bin ich dem nicht weiter nachgegangen. Da die Cluster eine vergleichbare Abmessung mit einer Tunnelspitze haben, typischerweise in der Größenordnung 5 bis 15 nm, hätte man den Umriss des Clusters trotzdem nicht ermitteln können. Laterale Abmessungen dienen lediglich nur dazu, qualitative Aussagen über die Korrgation auf der Clusteroberfläche zu machen.

Da wir bei späteren Versuchen auch daran interessiert waren, wie sich die Cluster auf der Kristalloberfläche bei hohen Temperaturen verhalten, wurde als Referenzmessung der Wolframkristall bei hohen Temperaturen mit LEED untersucht. Das dabei ermittelte Muster wird in Abb. 6.9 dargestellt. Man erkennt, dass ab 973 K Überstrukturen auftauchen. Dabei handelt es sich um Kohlenstoff, der vom Kristallvolumen in die Oberfläche diffundiert ist. Kohlenstoff bildet eine Überstruktur auf der W(110)-Oberfläche mit großen Gitterabständen. Da es sich bei den LEED-Bildern um eine Widerspiegelung des reziproken Raums handelt, haben die „Kohlenstoff-Spots“ wesentlich kleinere Abstände. Hier muss aber auch erwähnt werden, dass es sich nicht nur um eine Kohlenstoff-Überstruktur handelt, die ansonsten gezielt in Kohlenstoffatmosphäre erreicht wird. In der Literatur sind viele geordnete Überstrukturen bekannt, die vermutlich in unserem Fall gleichzeitig auftauchen. Der Kohlenstoffanteil nach dem Aufheizen konnte auch mit AES nachgewiesen werden.

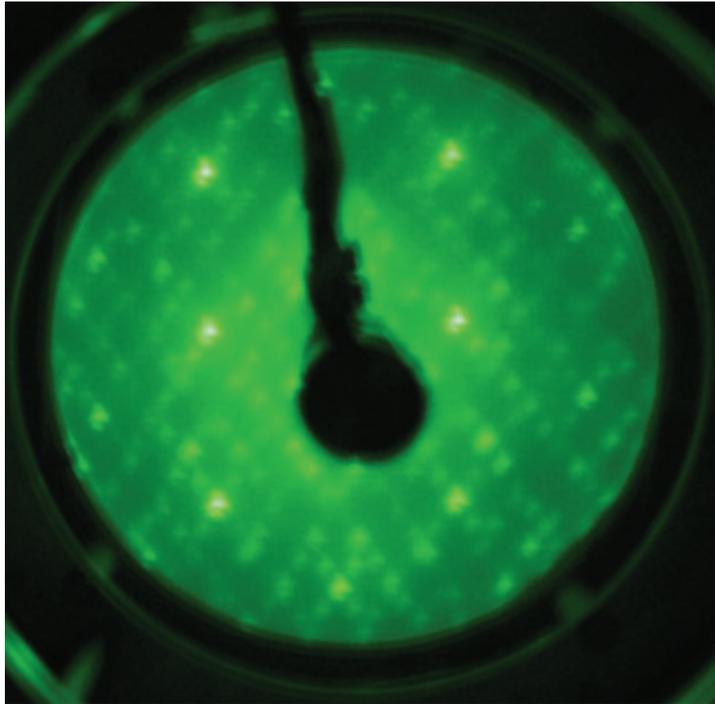


Abbildung 6.9: Das LEED-Pattern einer W(110)-Oberfläche nach dem Ausheizen. Auf der Kristalloberfläche hat sich eine Kohlenstoffüberstruktur gebildet, die auch mit AES nachgewiesen wurde. Die helleren Spots stammen von der W(110)-Oberfläche.

6.3 Form gröÙenselektierter FeCo-Cluster auf W(110)

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der STM Untersuchungen vorgestellt und mit den TEM Untersuchungen verglichen. Die Cluster wurden bei Raumtemperatur auf dem Kristall deponiert. Bei der Deposition von Clustern mit einem Ablenkpotehtial von 2 kV treten häufig auch kleinere Cluster auf, die im Clusterstrahl noch vor dem Ablenken untereinander verschmelzen. Daher werden diese bei 2 kV hergestellten Cluster getrennt behandelt.

Die Eisen-Kobalt-Cluster wurden wie bei den TEM Untersuchungen in situ auf den Kristall aufgebracht. Um einen direkten Vergleich zwischen TEM und STM-Messungen zu machen, war der Wolframkristall exakt wie die TEM-Grids positioniert.

Die Form der Cluster auf der Wolframoberfläche wird nicht nur durch Bedingungen bei der Entstehung des Clusters bestimmt. Mögliche Ursachen für eine Strukturveränderung wäre z.B. eine Diffusion auf der Kristalloberfläche, die zur Bildung von größeren Clustern durch Agglomeration führen würde. Weiterhin spielen auch Oberflächenspannungen von Cluster und Substrat eine wichtige Rolle bei evtl. Einsinken des Clusters in die Oberfläche oder bei Benetzung des Clusters durch Oberflächenatome oder umgekehrt. Bei der Mobilität der Cluster kommt es wesentlich auf die Art der Wechselwirkung und Anpassung der Gitterparameter an. Handelt es sich um eine Metall-Metall Wech-

selwirkung, ist eine sehr geringe Mobilität zu erwarten, die selbst für sehr kleine Cluster gültig ist [74].

Die Epitaxie spielt auch eine wichtige Rolle bei der Verminderung der Mobilität der FeCo-Cluster auf der W(110)-Oberfläche. Beide haben eine bcc-Struktur mit Gitterparametern, die nur wenig voneinander abweichen ($a_{\text{FeCo}} \approx 0,29$ nm, $a_{\text{W}} \approx 0,31$ nm). Durch dieses epitaktische „Einrasten“ erwartet man selbst bei hohen Temperaturen eine geringe Mobilität.

Vitos et al. haben die Oberflächenenergien verschiedener Metalle anhand der Dichtefunktional-Theorie berechnet [85]. Die Oberflächenenergien der Facetten, die experimentell auch bekannt waren, zeigten eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Der berechnete Wert für die W(110)-Oberfläche von $\gamma = 4,005$ J/m² und die beiden experimentellen Werte für die Oberflächenspannung in dieser Referenz von jeweils 3,265 J/m² und 3,675 J/m² liegen alle oberhalb der Oberflächenenergien aller FeCo-Facetten. Daher ist ein Einsinken der Cluster bei geringer Depositionsenergie in die Kristalloberfläche sehr unwahrscheinlich.

Die Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen Cluster und Kristalloberfläche hängt von der Oberflächenenergie beider Komponenten ab. Wird ein Cluster auf einer Oberfläche deponiert, so wird dieser an der Facette mit der Kontaktfläche (Index i) um einen Betrag von Δh abgestumpft, wobei

$$\Delta h/h_i = E_{adh}/\gamma_i \quad (6.3)$$

ist, mit h_i als ursprüngliche Höhe des Clusters. Die Adhäsionsenergie E_{adh} hängt u.a. auch von der Spannung und Anpassung zwischen den Kontaktflächen ab:

$$E_{adh} = \gamma_s + \gamma_c - \gamma_{int} \quad (6.4)$$

wobei γ_s und γ_c die Oberflächenenergien vom Substrat und Cluster sind und γ_{int} die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen den beiden Metallen ist. Aufgrund der starken Adhäsion erwartet man eine Benetzung am unteren Rand des Clusters, die mit STM aufgrund des Krümmungsradius der Tunnelspitze nicht nachgewiesen werden kann (vgl. Kap. 6.6.2).

Weiterhin haben Nakajima et al. festgestellt, dass die Röntgenabsorption bei dünnen Eisen-, Kobalt- oder Nickelfilmen an den $L_{2,3}$ -Kanten vom Einfallswinkel des Lichtstrahls abhängt [91]. Zeigt sich dagegen keine Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls, so kann man davon ausgehen, dass es sich nicht um eine 2D-Struktur handelt. Abbildung 6.10 zeigt ein Röntgenabsorptionsspektrum von FeCo-Clustern auf einem Nickelfilm bei unterschiedlichen Einfallswinkeln [92]. Blaue und grüne Messpunkte stellen

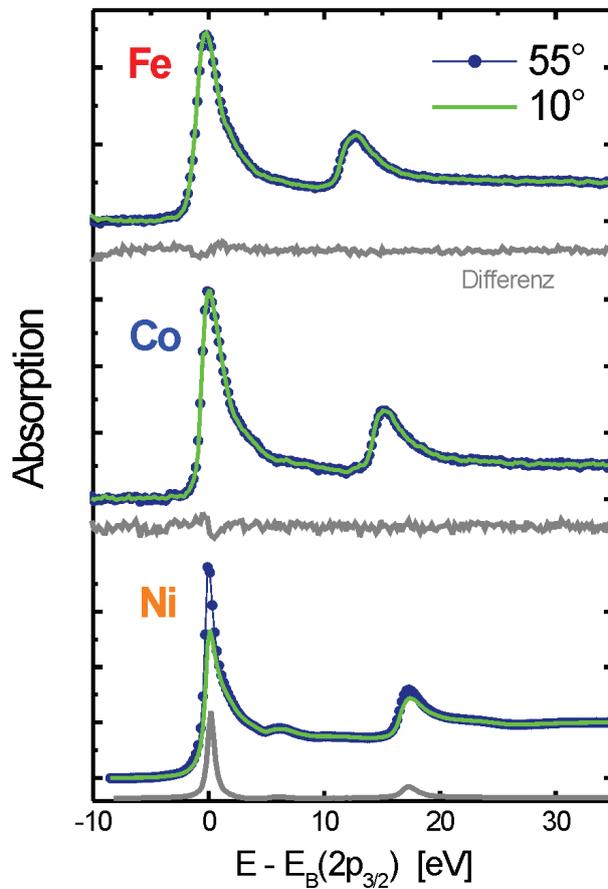


Abbildung 6.10: Röntgenabsorption von FeCo-Clustern auf Ni(111)/W(110) bei unterschiedlichen Einfallswinkeln des Röntgenlichts bezogen auf die Kristallebene [92].

jeweils Einfallswinkel von 55° und 10° dar. Die Spektren wurden an den $L_{2,3}$ -Kanten aufgenommen. Obwohl die Spektren bei unterschiedlichem Einfallswinkel an den Ni-Kanten erhebliche Differenzen zeigten, waren an den Fe- oder Co-Kanten die Absorptionsintensitäten auf gleicher Höhe. Qualitativ lässt sich daraus eine 3D-Struktur der Cluster auf Ni(111)/W(110) erkennen.

Die Herstellung der Cluster auf W(110) ist identisch mit der Deposition der Cluster auf TEM-Grids. Auch hier wurde der Manipulator so eingestellt, dass der Clusterstrahl senkrecht auf die Kristallebene zeigt. Die Position des Kristalls auf dem Manipulator wurde solange variiert, bis der während der Deposition gemessene Probenstrom am größten war. Weiterhin diente auch ein auf halber Strecke zwischen Quadrupol Ausgang und Kristall angebrachtes Netz zur Ladungsmessung und ein Schauglas auf der optischen Achse zur genauen Justierung des Clusterstrahls. Da es manchmal sehr schwierig war,

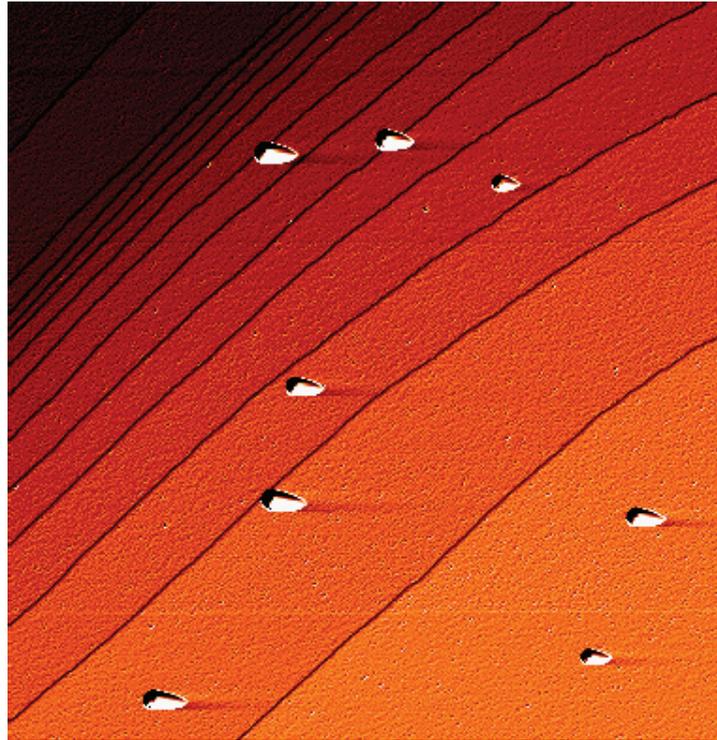


Abbildung 6.11: Ein $764 \text{ nm} \times 792 \text{ nm}$ Ausschnitt mit FeCo-Clustern auf W(110). Die Cluster wurden bei einer Quadrupolspannung von 250 V abgelenkt, womit die kinetische Energie der Cluster 425 eV wäre. Das Bild ist eine Ableitung der Rohdaten. Damit können durch Schatteneffekte die Höhenunterschiede besser dargestellt werden ($U_{gap} = 1 \text{ V}$, $I_T = 0,2 \text{ nA}$).

den Probenstrom direkt zu ermitteln, war dieses Netz notwendig, um eine eventuelle Verstopfung der Expansionsdüse zu erkennen. Denn selbst bei verstopfter Düse könnte die Quelle weiter laufen und der Entladungsbogen könnte die Keramiken beschädigen.

6.3.1 Kleine Cluster

In Abbildung 6.11 wird eine STM-Aufnahme von Eisen-Kobalt-Clustern auf der vorher präparierten Wolframoberfläche dargestellt. Das Bild ist ein $764 \text{ nm} \times 792 \text{ nm}$ Ausschnitt und eine differentielle Darstellung der STM-Messung. Das STM wurde im „constant current mode“ betrieben, so dass bei konstantem Tunnelstrom nur die z -Position verändert wurde. Zur Herstellung der Cluster wurde am Quadrupol eine Ablenkspannung von 250 V eingestellt. Insgesamt wurde die Clusterquelle 21 min. lang betrieben. Die Clusterquelle musste jedoch wegen der Verstopfung der Expansionsdüse alle 7 min. belüftet werden. Nach dem Reinigen der Düse wurde die Quelle wieder evakuiert und bis zu 1×10^{-6} mbar abgepumpt. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Druck in der Quadrupolkammer und in der STM-Kammer immer zwischen 5×10^{-10} und 1×10^{-9} mbar war.

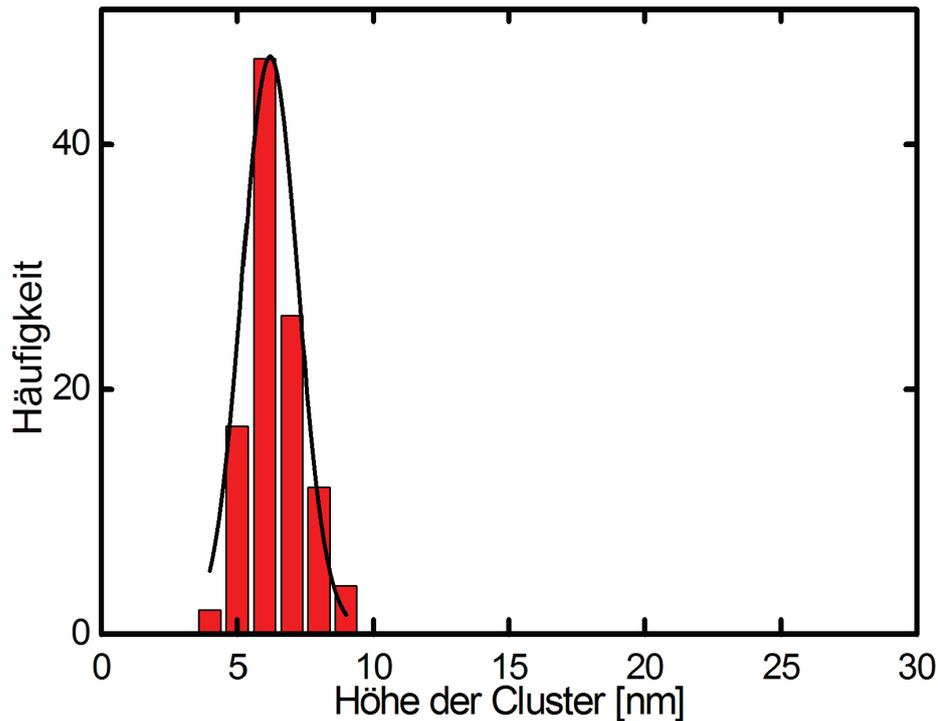


Abbildung 6.12: Mit einer Einstellung von 250 V am Quadrupol deponiert man $(6,2 \pm 1,1)$ nm hohe Cluster auf die W(110)-Oberfläche.

Auf dem Bild erkennt man, dass die so deponierten Cluster auf dem Wolframkristall auf den Terrassen als auch an den Stufenkanten zu finden sind. Die Eisen-Kobalt-Cluster bevorzugen also keine energetisch günstigere Stellen wie z.B. Stufenkanten, sondern sind zufällig über der ganzen Wolframoberfläche verteilt. Weiterhin ist aus zahlreichen STM-Bildern zu erkennen, dass keine Fragmentierung der Cluster eintritt. Abbildung 6.12 zeigt eine Höhenverteilung der FeCo-Cluster, die aus den STM-Messungen ermittelt worden ist. Aus den TEM-Bildern und in Folge der lateralen Größenverteilung ging hervor, dass das nicht-oxidierte Nanoteilchen im Clusterstrahl einen Durchmesser von $(7,2 \pm 0,9)$ nm haben sollte. Für die Höhenverteilung ermittelte ich den Wert $(6,2 \pm 1,1)$ nm. Die Cluster werden aufgrund der Teilchen-Oberflächen-Wechselwirkung „deformiert“ und sind ganz leicht abgeflacht. Aufgrund der geringen Teilchenbedeckung auf dem Kristall konnte ich bei dieser Ablenkspannung keine Aussage über eine eventuelle Agglomeration zwischen den Clustern machen.

6.3.2 Mittelgroße Cluster

Wir haben dieses Experiment auch bei einer Ablenkspannung von 500 V am Quadrupol durchgeführt. Damit würde die kinetische Energie der abgelenkten Cluster 850 eV betragen. Ein $652 \text{ nm} \times 652 \text{ nm}$ STM-Bild ist auf Abb. 6.13 zu erkennen. Auch hier haben wir die Cluster etwa 21 min. deponiert. Wie schon bei den TEM-Bildern beobachtet,

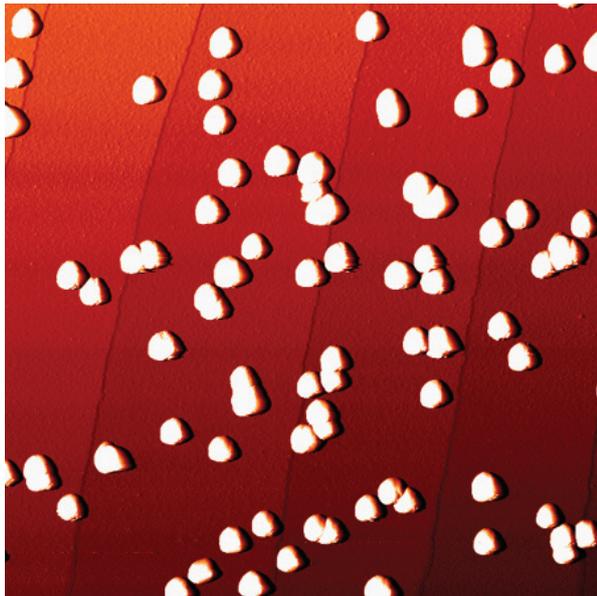


Abbildung 6.13: FeCo-Cluster auf W(110) mit $U_{Quad} = 500 \text{ V}$ ($652 \text{ nm} \times 652 \text{ nm}$, $U_{gap} = 1 \text{ V}$, $I_T = 0,2 \text{ nA}$).

erhält man bei dieser Einstellung des Quadrupols eine hohe Clusterdichte auf dem Kristall. Die Höhenverteilung, die ich aus mehreren STM-Bildern ermittelt habe, erkennt man auf Abbildung 6.14. Die Clusterhöhe liegt für diese Einstellung des Quadrupols bei $(6,9 \pm 0,7) \text{ nm}$. Auch hier kann man sagen, dass die Cluster leicht abgeflacht sind, da der Durchmesser der freien Cluster mit denselben Parametern auf $(8,4 \pm 1,1) \text{ nm}$ abgeschätzt wurde. Abbildung 6.15 zeigt eine Gegenüberstellung von diesen beiden Messungen.

Weiterhin kann man aufgrund der hohen Teilchendichte Aussagen über eine eventuelle Agglomeration der Cluster machen (Abb. 6.16). Beim ersten Bild sieht man, dass zwei Cluster fast ein einzelnes Cluster gebildet haben. Aber das liegt eher daran, dass diese beiden Cluster schon während der Deposition aufeinander gekommen sind. Denn das zweite Bild zeigt, dass selbst bei sehr kleinen Abständen zwischen den Clustern die Mobilität nicht ausreicht, um Cluster zu koaleszieren.

Eine Korrugation eines einzelnen Clusters auf der Wolframoberfläche ist in Abb. 6.17 gezeigt. Dieses Profil zeigt, dass der Cluster nach dem Auftreffen auf die Oberfläche nur eine leichte Deformierung erfährt. Bei sehr kleinen Aufnahmen konnten wir sogar zeigen, dass innerhalb einer Fläche von mindestens $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ der Höhenunterschied nur einige Angström betrug. Wir können daher davon ausgehen, dass diese Legierungscluster selbst nach einem Aufprall auf die Kristalloberfläche kristalline Facetten zeigen. Abbildung 6.19b zeigt eine dreidimensionale Darstellung des selben Clusters.

Einfluss Krümmungsradius der Tunnelspitze

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Abbildung der seitlichen Facetten der deponierten Cluster besteht darin, dass der Krümmungsradius der Tunnelspitze vergleichbar mit

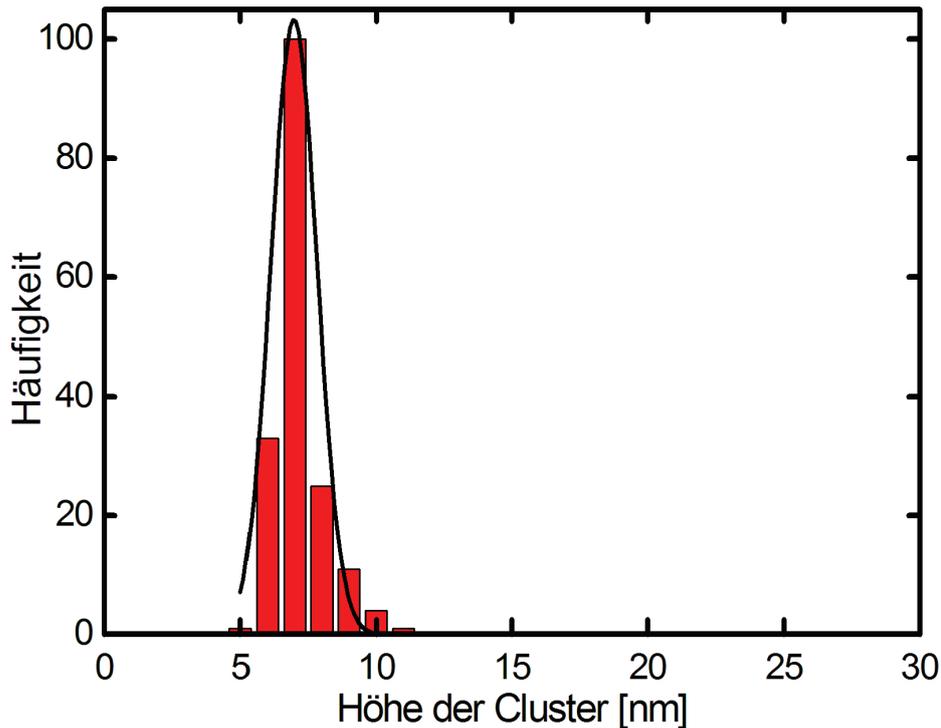


Abbildung 6.14: Höhenverteilung von Clustern auf W(110) nach einer Deposition mit einer Ablenkspannung von 500 V. Die Cluster haben eine Höhe von $(6,9 \pm 0,7)$ nm.

der Clustergröße ist. Im Gegensatz zu vielen anderen Gruppen, die Cluster nur bis zu 2 oder 3 nm untersuchen, sind wir bei der Strukturanalyse von Clustern über 5 nm auf die Höhenverteilung und die Beschaffenheit der oberen Facette beschränkt. Bei gegebenen Umständen kann eine abgeflachte Tunnelspitze eine Facette vortäuschen. Bei der STM-Analyse von größeren Clustern kommt es oft vor, dass die Tunnelspitze abgebrochen wird. Fährt diese abgeflachte Tunnelspitze selbst über eine kleine Struktur, sieht es in den STM-Bildern nach Facetten aus. Hierbei wird nicht die Struktur, sondern die STM-Spitze abgebildet. Aus diesem Grund haben wir anhand mehrerer STM-Bilder die STM-Spitze simuliert und fanden heraus, dass der Krümmungsradius bei 1 bis 2 nm lag [93]. Es lassen sich Bereiche von etwa 5 nm zwischen zwei Clustern abbilden, wodurch sich ein relativ kleiner Krümmungsradius bestätigen lässt. Eine flache Ebene auf dem Cluster kann also nicht an der Beschaffenheit der Tunnelspitze liegen, sondern an einer relativ flachen Facette mit einer Korugation von wenigen Angström. Wie bereits erwähnt wurde, hat ein Cluster mit einer Größe von 7 nm etwa 14.000 Atome. Nimmt man an, dass die kinetische Energie der einzelnen Cluster etwa 425 eV betrug, so ergibt sich eine kinetische Energie von etwa 0,05 eV pro Atom. Die leichte Verformung der Cluster kann also nicht nur an dem Aufprall auf die Kristalloberfläche liegen, sondern vielmehr an einer Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem FeCo-Cluster.

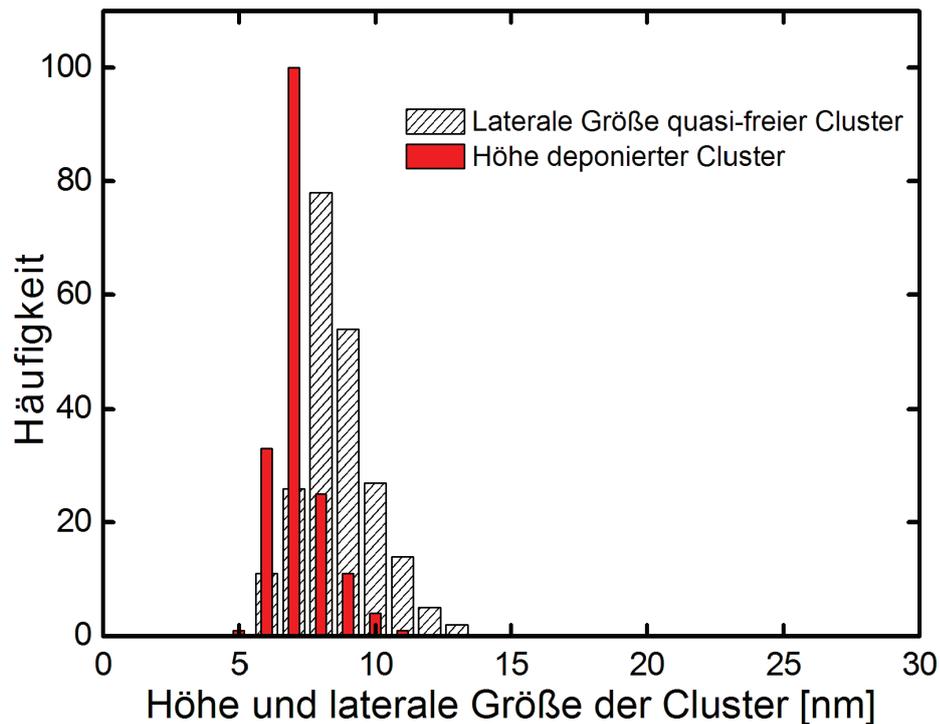


Abbildung 6.15: Gegenüberstellung von TEM- und STM-Untersuchungen für $U_{Quad} = 500$ V. Die Höhe der Cluster (STM) auf dem Wolframsubstrat ist kleiner als ihre laterale Größe (TEM).

6.3.3 Größere Cluster

In einem weiteren Schritt wurden die Eisen-Kobalt-Cluster auf einer W(110)-Oberfläche auch bei einer Ablenkspannung von 1 kV erzeugt. Die Höhenverteilung (Abb. 6.18) deutet auf eine Clusterhöhe von $(8,7 \pm 0,8)$ nm, was wiederum unter dem Durchmesser des freien Clusters bei derselben Einstellung liegt $((10,0 \pm 1,3)$ nm). Die Teilchendichte war jedoch nicht so hoch wie bei der Deposition mit einer 500 V Ablenkspannung. Das liegt u.a. auch daran, dass im primären nicht-abgelenkten Clusterstrahl hauptsächlich 6 bis 9 nm große Cluster vorhanden sind.

Anhand einer kinetischen Monte Carlo Simulation berechnete La Magna die Form von Clustern mit fcc-Struktur mit ungefähr 8000 Atomen. Er fand heraus, dass selbst bei Adhäsionsenergien unterhalb 0,1 eV aufgrund einer Substrat-Cluster Wechselwirkung die Cluster im Vergleich zu freien Clustern leicht abgeflacht sind [94]. Hierbei handelte es sich um Cluster, die direkt aus der Gasphase erzeugt wurden.

Für deponierte Cluster auf Oberflächen spielt die Aufprallenergie auch eine wichtige Rolle bei der Entstehung der endgültigen Morphologie. Die FeCo-Cluster, die wir auf der W(110)-Oberfläche deponiert haben, erfahren von der Erzeugung bis zum Aufprall keine zusätzliche Beschleunigung. Sie nehmen lediglich nur die Überschallgeschwindigkeit des Trägergases an, das auch zur Erzeugung der Cluster benötigt wird. Die unbeschleunigten Cluster erfahren mit einer kinetischen Energie von weniger als 0,1 eV pro Atom

fast keine Veränderung beim Zusammenstoß mit der Oberfläche. Molekulardynamische Berechnungen, bei der die Adhäsion der Oberfläche keine Rolle spielen, d.h. Cluster und Oberfläche besitzen ähnliche Gitterparameter, zeigen sogar, dass die Struktur der Cluster nach dem Aufprall nahezu unverändert bleibt und eine regelmäßige Gitterstruktur besitzen. Die endgültige Form wird innerhalb von 5 bis 10 ps erreicht [95].

Wie im theoretischen Teil bereits diskutiert wurde, hängt die kinetische Energie und somit die Temperatur der Oberflächenatome nur von der kinetischen Energie der ankommenden Atome im Cluster ab. Mit nahezu 0,1 eV liegt man im Bereich der thermischen Deposition. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass keine Diffusion in die Oberfläche und somit auch kein Vermischen zwischen Cluster und Oberfläche stattfindet. Daher ist auch eine Reflexion der Clusteratome oder ein Sputtern der Oberflächenatome ausgeschlossen. Wir konnten nach mehrmaligen Depositionen auf den Wolframkristall keine Oberflächenschäden feststellen.

6.4 Übergang zu großen Clustern

Wie wir bei der Charakterisierung der Clusterquelle festgestellt haben (vgl. Kap. 4), werden bei einer Einstellung $U_{Quad} = 2$ kV zum Teil auch Cluster abgelenkt, die vor dem Ablenken koaleszieren. In Abb. 6.19 sehen wir zwei STM-Bilder nach solch einer Deposition. An mehreren Stellen erkennt man Strukturen aus mehreren Clustern. Ich habe berechnet, dass das Volumen dieser Formen aus mehreren kleineren Clustern mit dem Volumen der einzelnen größeren Cluster gut übereinstimmt. Man erkennt auch Strukturen, die wie Fragmentierungen aussehen. Das liegt vermutlich daran, dass die direkt nach ihrer Entstehung im Clusterstrahl verschmolzenen kleineren Cluster nach dem Aufprall aufgrund der schwachen Bindung wieder getrennt werden. Eine Fragmentierung ist auszuschließen, da wir selbst bei dieser Einstellung weit unterhalb 0,1 eV/Atom liegen.

Die Höhenverteilung für diese Deposition sieht man in Abbildung 6.20. Im Vergleich zu den anderen Versuchen ist die Verteilung nicht mehr so scharf. Wie wir bei den TEM-Untersuchungen gesehen haben, kommen aus der Clusterquelle überwiegend 6 bis 9 nm große Cluster. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei einer Einstellung des Ablenkpentials unterhalb 1 kV (entspreche etwa 10 nm Cluster) größere Cluster aufgrund

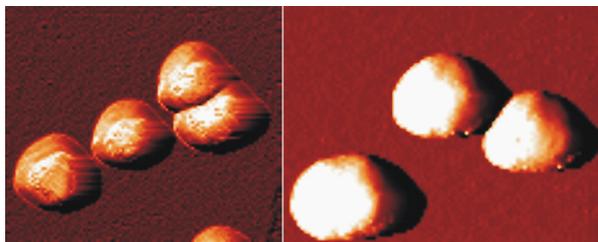


Abbildung 6.16: Die Mobilität auf der W(110)-Oberfläche reicht nicht aus, selbst sehr nah beieinander liegende Cluster zu agglomerieren. Die beiden Cluster im linken Bild sind während der Deposition aufeinander gekommen.

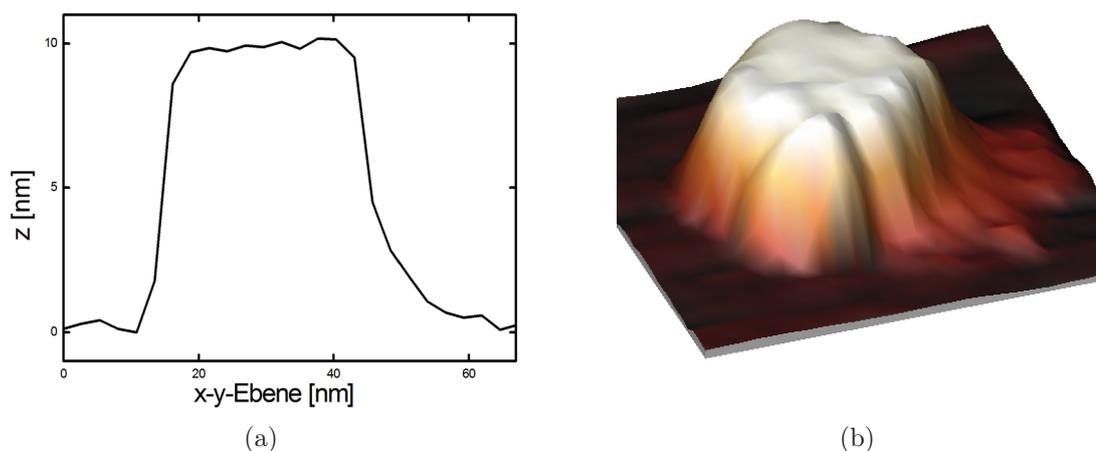


Abbildung 6.17: Profil und STM-Bild von einem FeCo-Cluster auf W(110) ($70 \text{ nm} \times 70 \text{ nm}$, $U_{\text{gap}} = 0,4 \text{ V}$, $I_T = 2 \text{ nA}$).

ihres e/m -Verhältnisses mitabgelenkt werden, äußerst gering. Daher auch die schärfere Verteilung bei einer Einstellung bis zu $U_{\text{Quad}} = 1 \text{ kV}$. Auf der anderen Seite wird es daher bei einer Einstellung von $U_{\text{Quad}} = 2 \text{ kV}$ um so wahrscheinlicher, kleinere Cluster mit dem passenden Ladungsverhältnis zu finden. Mit dieser Einstellung des Quadrupols ist es daher nicht empfehlenswert, bei zukünftigen Versuchen einen Rückschluss auf die magnetischen Eigenschaften der Cluster bezüglich ihrer Größe zu ziehen. Zur Vollständigkeit soll hier erwähnt werden, dass die Höhe der Cluster auf der Wolframoberfläche auch bei dieser Einstellung kleiner ist als die laterale Größe im Clusterstrahl.

6.5 Homogenität der Größenverteilung im abgelenkten Clusterstrahl

Bei der Auswertung der Größenverteilung ist auch darauf zu achten, ob eine örtliche Variation einer Clusteransammlung einen Unterschied in der Größenverteilung aufweist. Um festzustellen, ob eine horizontale Verschiebung des Kristalls einen Einfluss auf die Clustergröße hat, habe ich bei einer Deposition mit denselben Parametern den Manipulator aus der relativ zum Clusterstrahl zentralen Position 5 mm zur Seite gezogen. Ich konnte zeigen, dass diese Verschiebung die Höhenverteilung der Cluster innerhalb der Fehlergrenze nicht verändert hat. Die Entfernung zwischen dem Ausgang des Quadrupols und dem Kristall von etwa 70 cm ist hierbei ausschlaggebend.

Bei einer kürzeren Distanz zwischen Quadrupol und TEM-Grid konnte ich dagegen noch einen deutlichen Unterschied erkennen. Der Abstand zwischen Quadrupolaustritt und TEM-Grid war dabei 5 cm. Abbildung 6.21 zeigt zwei Größenverteilungen der Cluster von derselben Deposition an unterschiedlichen Orten auf dem Detektor. Die TEM-Grids habe ich dabei auf den Detektor aufgeklebt. Es handelt sich hierbei um Eisenclus-

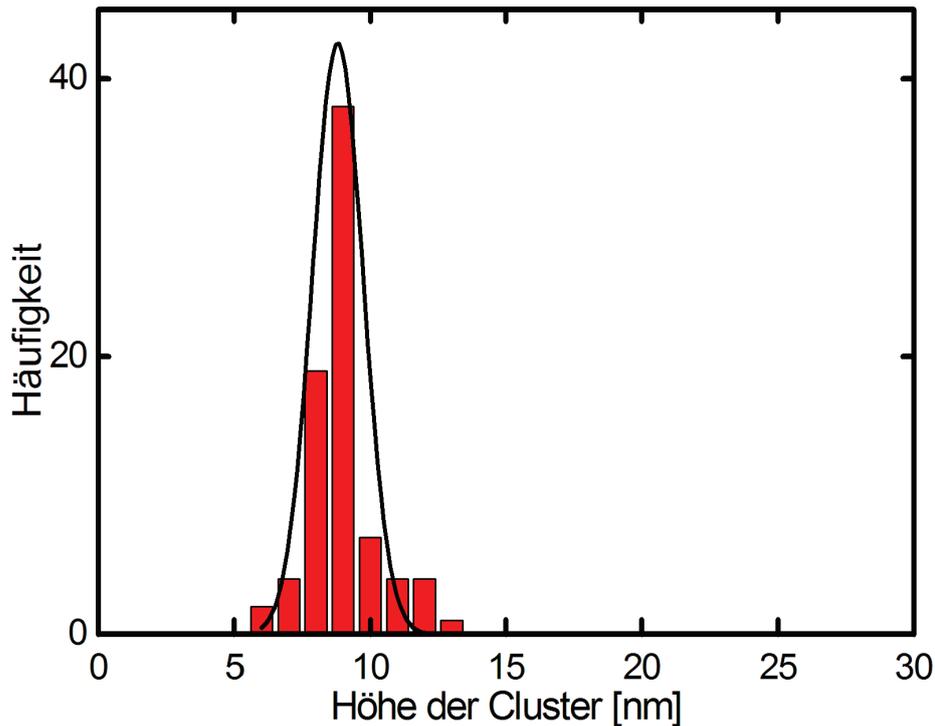


Abbildung 6.18: Höhenverteilung bei $U_{Quad} = 1$ kV. Die Clusterhöhe beträgt bei dieser Einstellung $(8,7 \pm 0,8)$ nm.

ter, die bei einem Ablenkpotehtial von 1 kV hergestellt worden sind. Das TEM-Grid bei der ersten Verteilung war mittig hinter dem Quadrupolausgang platziert. Bei der breiteren Verteilung trafen die Cluster 5 mm versetzt zur ersten Position auf. Aus den beiden Verteilungen geht hervor, dass die Cluster bezüglich ihrer Größe im äußeren Bereich des Clusterstrahls eine breitere Verteilung zeigen. Wie eben beschrieben, fällt dieser Unterschied bei einem größeren Abstand nicht mehr ins Gewicht.

Bei den bisherigen Versuchen mit Ablenkspannungen zwischen 250 und 2000 V konnte ich keine Fragmentierung bei den Clustern erkennen. Die Cluster waren auch nicht deformiert und zeigten auf der zur Kristalloberfläche abgewandten Seite atomar-flache Ebenen.

Die geringe Ausbeute an Clustern auf der „harten“ Kristalloberfläche kann nicht daran liegen, dass ein Teil dieser Cluster aufgrund ihrer kinetischen Energie von der Oberfläche reflektiert werden. Eine Reflexion ist selbst bei dieser geringen kinetischen Energie auch dann nicht der Fall, wenn es sich wie bei Wolfram um eine harte Oberfläche handelt [13].

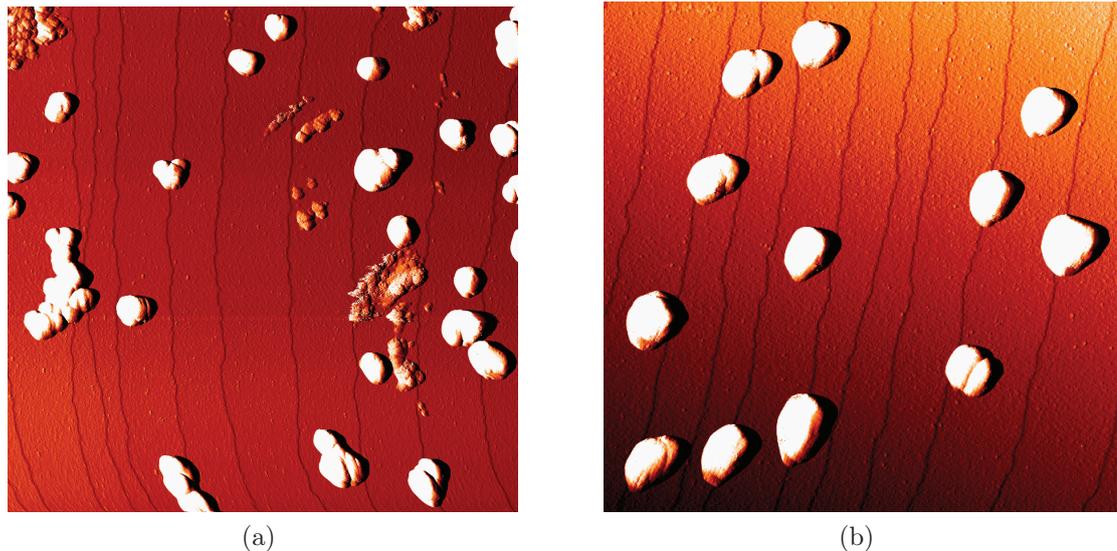


Abbildung 6.19: Bei einer Einstellung $U_{Quad} = 2$ kV treten häufig schon im Clusterstrahl koaleszierte Cluster auf (a) ($400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$, $U_{gap} = 1 \text{ V}$, $I_T = 0,2 \text{ nA}$), die im Gesamtvolumen einem größeren Cluster entsprechen (b) ($256 \text{ nm} \times 256 \text{ nm}$, $U_{gap} = 1 \text{ V}$, $I_T = 0,2 \text{ nA}$).

6.6 FeCo-Cluster auf W(110) bei hohen Temperaturen

Der mit Eisen-Kobalt-Clustern deponierte Wolframkristall wurde bei hohen Temperaturen geheizt. Damit soll festgestellt werden, ob die Cluster auf der Kristalloberfläche zerlaufen und einen Film bilden oder evtl. ab einer bestimmten Temperatur schmelzen. Weiterhin soll überprüft werden, ob die Cluster zu energetisch günstigeren Stellen auf dem Kristall, wie z.B. Stufenkanten, wandern und ob diese Diffusion auf der W(110)-Oberfläche mit einer Anisotropie behaftet ist. Diese Versuche erlauben außerdem, eine qualitative Aussage über die Adhäsion der Cluster auf der Oberfläche zu machen.

6.6.1 Schmelztemperaturerniedrigung von Clustern

Die Schmelztemperaturerniedrigung bei Clustern wird mit einer geringeren Korngröße begründet. Der Einfluss der Oberflächenatome auf den Schmelzvorgang steigt dabei mit abnehmender Clustergröße. D.h. je größer die Beteiligung der Oberflächenatome gegenüber den Volumenatomen (oder je kleiner die Cluster), umso kleiner wird die Schmelztemperatur. Die Schmelztemperaturabnahme eines Clusters kann durch die Gibbs-Thomsonsche Gleichung berechnet werden [97]:

$$\frac{\Delta T}{T_S} = \frac{2\sigma V_M}{r\Delta H} \quad (6.5)$$

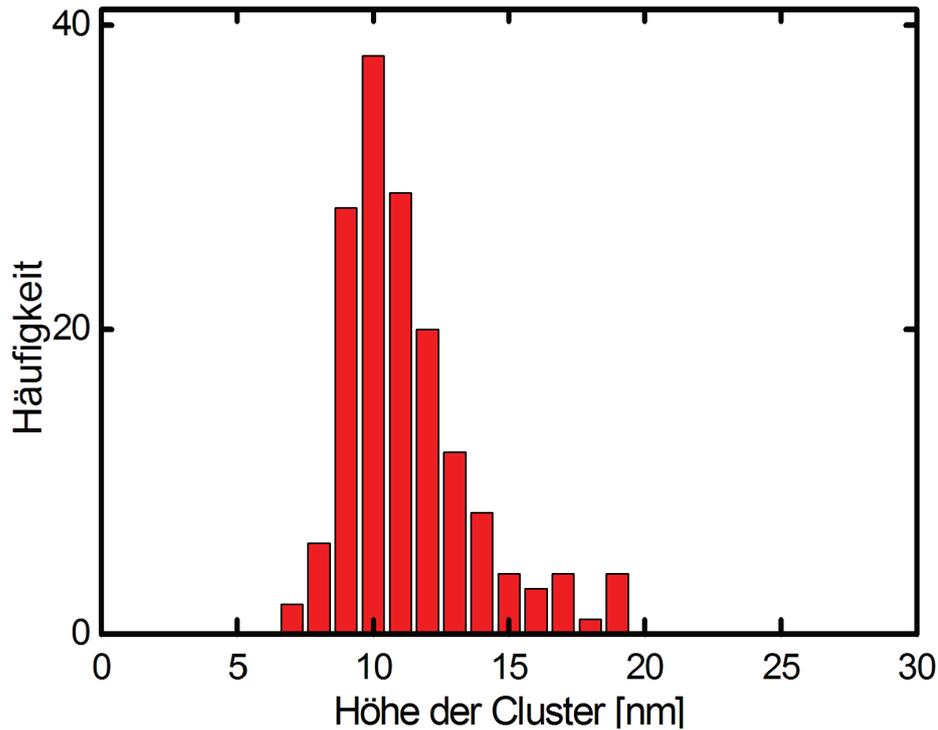


Abbildung 6.20: Die Einstellung $U_{Quad} = 2$ kV führt zu einer breiteren Verteilung bezüglich der Größe der Cluster. Das liegt u.a. daran, dass mit den größeren Clustern auch die am häufigsten von der Quelle erzeugten 6 bis 9 nm große Cluster mit dem passenden e/m -Verhältnis abgelenkt werden.

Dabei ist ΔT die Temperaturveränderung, T_S die Schmelztemperatur des makroskopischen Kristalls, σ die Oberflächenenergie, ΔH die molare Schmelzwärme, r der Radius des Clusters und V_M das molare Volumen. Dabei geht man von einem sphärischen Kristall aus. Will man dagegen die Schmelztemperaturniedrigung eines Würfels mit der Kantenlänge d bestimmen, so schreibt sich die Gibbs-Thomsonsche Beziehung wie folgt:

$$\frac{\Delta T}{T_S} = \frac{4\sigma V_M}{d\Delta H} \quad (6.6)$$

Eisen, z.B., hat einen Schmelzpunkt von 1808 K, ein molares Volumen von $7,09 \times 10^{-6}$ m³/mol und eine molare Schmelzwärme von 13,8 kJ/mol. Als Oberflächenenergie nehmen wir einen durchschnittlichen Wert von etwa 2,4 J/m² an, da ansonsten die Berücksichtigung der einzelnen Facetten keine einfache Berechnung erlauben würde. Für einen Eisencluster mit einer Kantenlänge von 12 nm ergibt sich mit diesen Werten eine Schmelztemperaturniedrigung von $\Delta T = 600$ K. Ein 12 nm Fe-Cluster hat somit einen

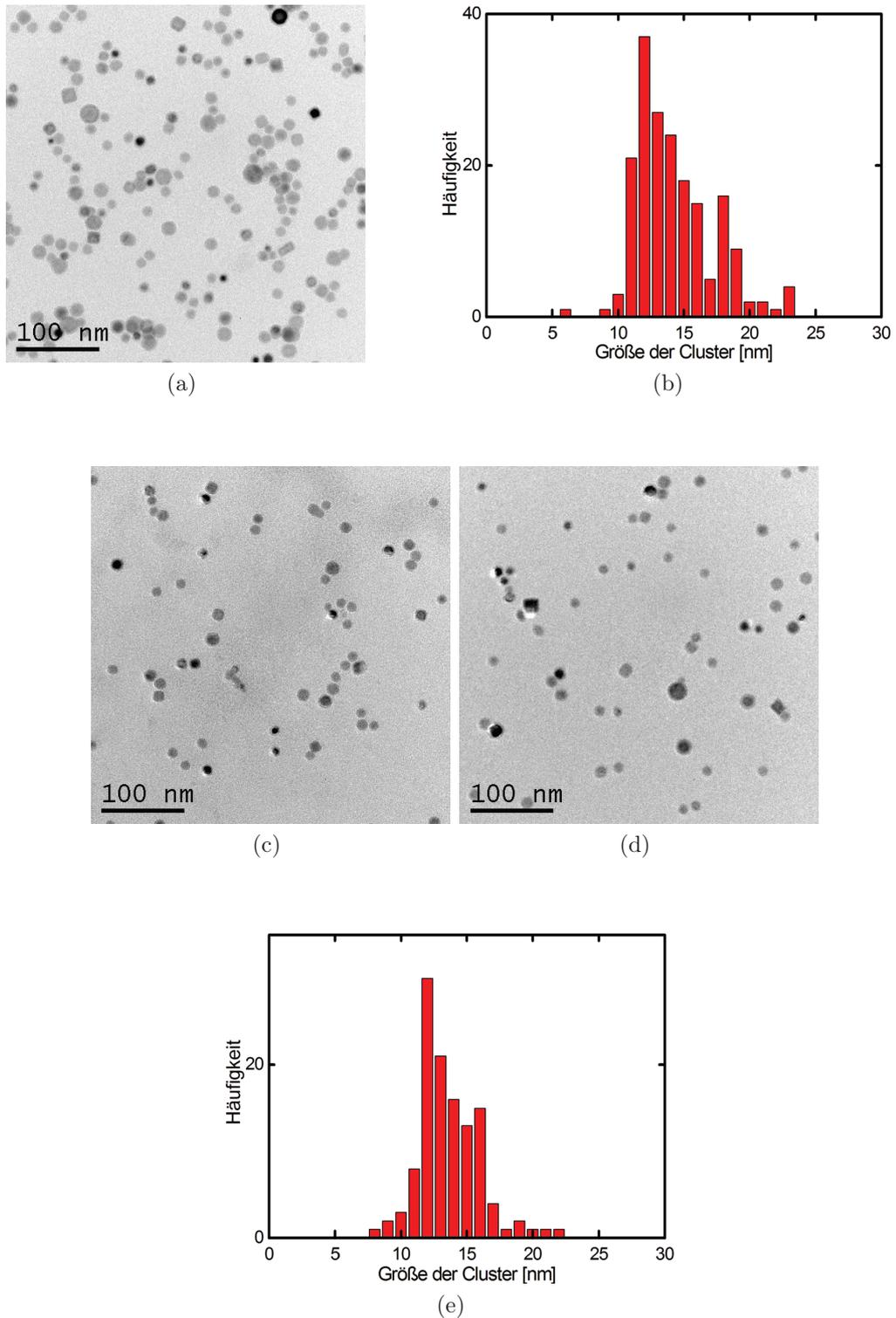


Abbildung 6.21: Bei der ersten Aufnahme (a) war das TEM-Grid 5 mm neben dem Clusterstrahl-Mittelpunkt platziert, sodass viel größere Cluster in der Verteilung (b) auftreten. Bei den vom selben Versuch stammenden Bildern (c) und (d) war das TEM-Grid mittig zum Clusterstrahl platziert. Beide Bilder sind vom selben TEM-Grid und die relativ großen Cluster mit über 17 nm Durchmesser treten hier nicht mehr häufig auf. Diese große Veränderung ist auf den kleinen Abstand von 5 cm zwischen den Grids und dem Quadrupolaustritt zurückzuführen. Der Durchmesser der Partikel bei dieser Auswertung beinhaltet auch die Oxidhülle.

Schmelzpunkt von etwa 1223 K. Da auch bei Kobaltclustern ein vergleichbarer Wert erreicht wird, können diese Zahlen auch für Eisen-Kobalt-Legierungscluster als Richtwert eingesetzt werden.

Für massenselektierte Silbercluster wurde diese Beziehung experimentell von anderen Arbeitsgruppen bestätigt. Shyjumon et al. stellten fest, dass bei Silberclustern zwischen 9 nm und 20 nm ein proportionaler Anstieg der Schmelztemperatur mit zunehmender Clustergröße auftritt, der mit den theoretischen Überlegungen gut übereinstimmt [98].

Weiterhin ist bei dem Schmelzvorgang zu beachten, dass im Vergleich zum makroskopischen Kristall das Oberflächenschmelzen und somit die Erhöhung der Mobilität der Oberflächenatome bei Clustern eine große Rolle spielt. Ding et al. haben molekulardynamische Simulationen zur Berechnung der Schmelztemperatur an der Oberfläche für Fe₅₈₆-Clustern durchgeführt [99]. Beachtet wurden dabei die Lindemann-Indizes, die u.a. den mittleren Abstand der Atome vom Mittelpunkt und die Anisotropie beschreiben. Steigt dieser Index und verteilt er sich um einen bestimmten Abstand, so liegt eine Schmelze vor. Sie fanden heraus, dass die Oberflächenatome schon bei 850 K schmelzen, weit unterhalb der Schmelztemperatur von 1150 K für Fe₅₈₆-Cluster. Dabei steigt nur der Lindemann-Index für Atome mit einem mittleren Abstand von 10 Å bis 12 Å, also nur Oberflächenatome, in dieser Oberflächenschmelzphase. Die zentralen Atome des Clusters behalten dabei ihre ursprüngliche Position, wobei die Oberflächenatome von ihren Gitterpunkten wegdiffundieren. Die kinetische Energie bei 850 K reicht für eine Oberflächendiffusion aus, da diese Atome aufgrund ihrer geringeren Koordinationszahl eine kleinere Bindungsenergie aufweisen als die inneren Atome.

Aufgrund dieser Tatsache vermute ich auch bei größeren FeCo-Clustern, die wir auf die Kristalloberfläche deponieren, ein Auftreten einer Oberflächenschmelze schon bei etwa 970 K.

6.6.2 Verhalten der Legierungscluster mit zunehmender Temperatur

Tempnern bis 923 K

Als erstes wurden bei 1 kV Quadrupolspannung erzeugte Cluster etwa 30 min. lang bei 573 K geheizt. Da die STM-Anlage nicht über ein Ausheizmodul verfügt, musste die Probe auf dem Manipulator geheizt werden. Daher können wir keine direkte Aussage über eine Migration der Cluster auf der Kristalloberfläche machen, da es unmöglich ist, dieselbe Stelle auf dem Kristall nochmal zu finden. Nach dem Heizen bei 573 K stellten wir fest, dass die Cluster keine Veränderung bezüglich ihrer Größe und Häufigkeit zeigten. Desweiteren waren die Cluster wie vor dem Ausheizen an beliebigen Stellen zu finden. Sie haben sich also nicht an bevorzugten Stellen angesammelt, wie z.B. an Stufenkanten.

Eine indirekte Aussage über die Migration von einem Cluster kann man machen, wenn man die Adhäsionsenergie von den Clustern auf der Wolframoberfläche berücksichtigt.

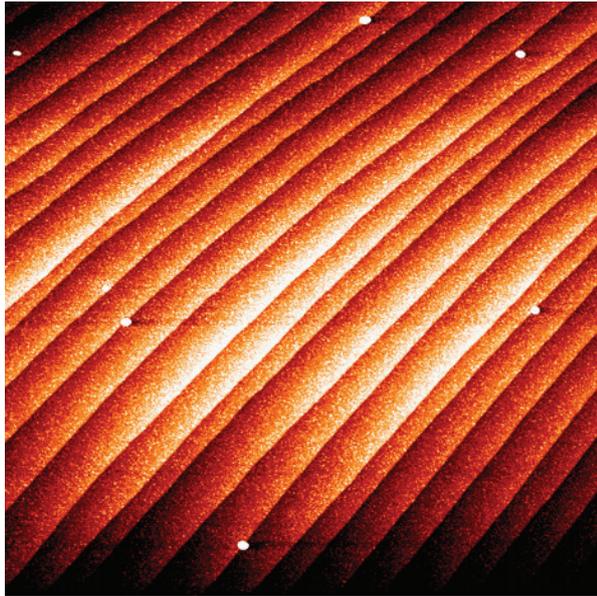


Abbildung 6.22: Eine $1200 \text{ nm} \times 1200 \text{ nm}$ Aufnahme von der getemperten Wolframoberfläche. Bei einer Heizdauer von 1 h bei 923 K sind Cluster auf Terrassen und an Stufenkanten zu finden. Aufgrund des erhöhten Dampfdrucks und der Diffusion der Clusteratome auf die Oberfläche liegt die Höhe der Cluster bei 3 nm bis 4 nm. Vor dem Ausheizen waren die Cluster 7 nm hoch ($U_{gap} = 1 \text{ V}$, $I_T = 0,2 \text{ nA}$).

Diese Beziehung wurde bereits in Gleichung 6.4 dargestellt. Die Grenzflächenenergie γ_{int} kann dabei wie folgt dargestellt werden [100]:

$$\gamma_{int} = \gamma_{chem} + \gamma_{geom} \quad (6.7)$$

wobei der erste Term aus der für die Legierungsbildung nötigen Wärme hergeleitet wird und der zweite Term die mittlere Korngrenzenenergie beider Metalle beschreibt. Der chemische Anteil kann für Fe, Co und W vernachlässigt werden. Liegt auf der anderen Seite keine Epitaxie zwischen zwei Metallen vor, so kann die Spannung zwischen zwei großwinkligen Korngrenzen und somit die Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Cluster mit

$$\gamma_{int} = \gamma_{geom} = 0,15(\gamma_s + \gamma_c) \quad (6.8)$$

ermittelt werden. Setzt man die aus den Flüssigphasen gewonnenen Oberflächenenergien von etwa $2,5 \text{ J/m}^2$ für Eisen und Kobalt und 4 J/m^2 für die W(110)-Oberfläche an, so

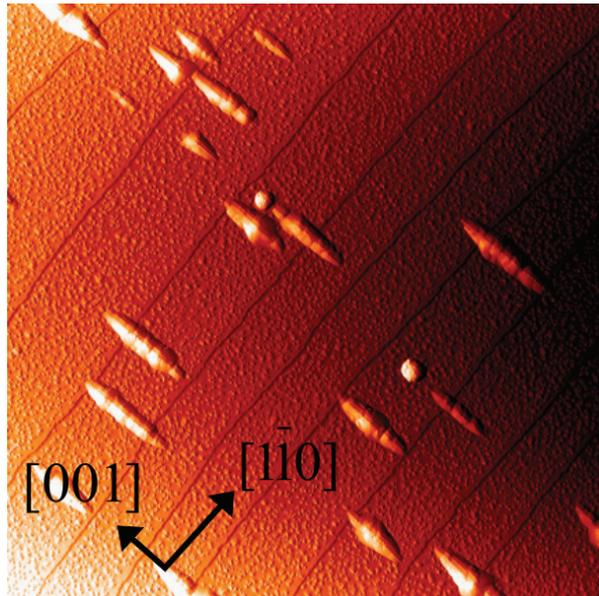


Abbildung 6.23: 400 nm \times 400 nm Bild von Clustern auf W(110) die 1 h bei 1023 K geheizt worden sind. Die Clusteratome diffundieren überwiegend in der [001]-Richtung ($U_{gap} = 1$ V, $I_T = 0,2$ nA).

erhält man eine Grenzflächenenergie von etwa 1 J/m^2 . Daraus erhält man eine Adhäsionsenergie von ungefähr $5,5 \text{ J/m}^2$, die über der Kohäsionsenergie des Clusters liegt. Da die Oberflächenenergie des Substrats über der Summe von der Oberflächenenergie des Clusters und der Grenzflächenenergie liegt, ist der Cluster fester an die W(110)-Oberfläche gebunden als die Clusteratome zueinander. Daher ist bei einer Temperatur, bei der selbst Clusteratome auf die Oberfläche diffundieren, eine Clustermigration auf der Oberfläche ausgeschlossen.

Der Versuch wurde bei 923 K wiederholt. Auf diese Weise wurden die Cluster nach einer halben Stunde kleiner, was mit einem Abdampfen der einzelnen Clusteratome und teilweise mit einem Zerlaufen der Atome auf die Oberfläche begründet werden kann. Der Nachweis von einem Zerlaufen mittels STM unmittelbar in der Nähe des Clusters ist aufgrund des Krümmungsradius der Tunnelspitze nicht möglich. AES und LEED sind in diesem Fall aufgrund der niedrigen Teilchenbedeckung auch nicht einsetzbar. Nach einer zweiten Heizsequenz von 30 min. bei 923 K waren fast alle Cluster in der Größenordnung von 4 nm. Bei Raumtemperatur waren sie noch doppelt so hoch. Auch bei diesen Versuchen konnten wir feststellen, dass die Cluster beliebig auf den Terrassen und an den Stufenkanten zu finden waren.

Einfluss des erhöhten Dampfdrucks

Da die Teilchenbedeckung bei dieser Potentialeinstellung am Quadrupol von 1 kV nicht sehr groß war, haben wir dieselben Versuche auch bei 500 V Quadrupolspannung durchgeführt. Die Probe wurde zunächst eine Stunde bei 923 K geheizt. Genau wie bei der

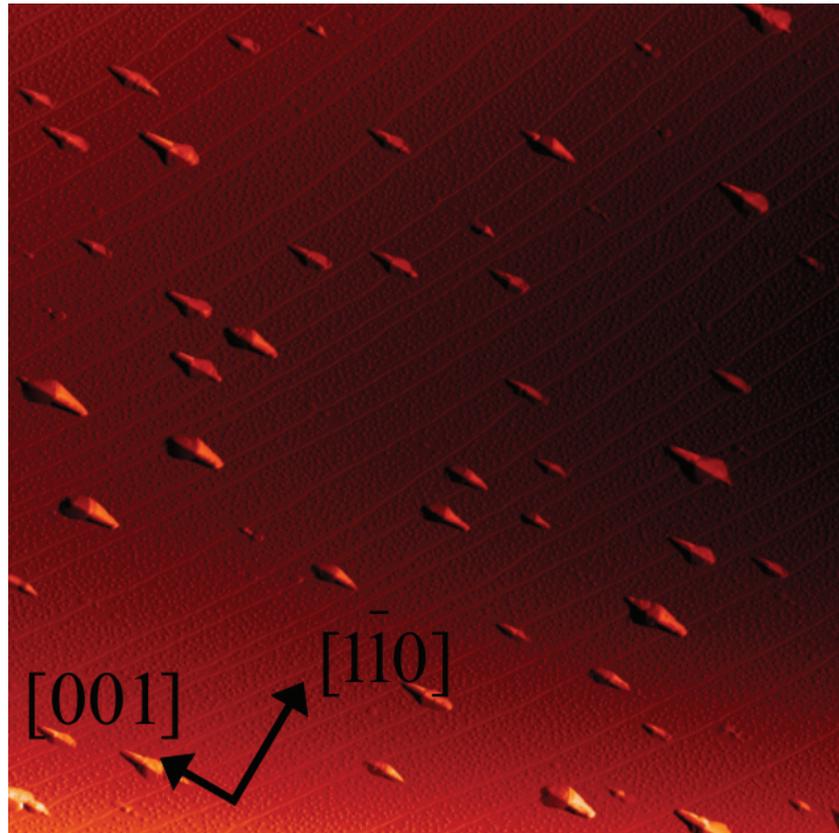


Abbildung 6.24: 1000 nm \times 1000 nm STM-Bild von Clustern auf W(110) getempert bei 1123 K für 1 h. Bei dieser Temperatur waren keine Cluster zu finden, die ihre Form beibehalten haben ($U_{gap} = 1$ V, $I_T = 0,2$ nA).

vorherigen Probe wurden die Cluster kleiner und schrumpften auf eine Höhe von etwa 3 nm. Typischer Wert für die Höhe bei dieser Einstellung liegt bei 7 nm. Eine Agglomeration oder Migration der Cluster wurde nicht beobachtet. Cluster waren auf Terrassen und Stufenkanten zu finden (Abb. 6.22). Der erhöhte Dampfdruck wird mit der Gibbs-Thomsonschen Gleichung für einen Kristall mit einem Durchmesser von etwa 10 nm folgendermaßen ermittelt:

$$\ln \frac{p_c}{p_{bulk}} = \frac{2\sigma V_M}{RT \times 10 \text{ nm}} \quad (6.9)$$

mit p_c dem erhöhten Dampfdruck des Eisenclusters, p_{bulk} dem eigentlichen Dampfdruck und R der molaren Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Der Dampfdruck für den kugelförmigen 10 nm großen Cluster bei 923 K liegt etwa 50% über dem eines makroskopischen Eisenkristalls. Daher dampfen selbst bei dieser Temperatur von der Clusteroberfläche Clusteratome ab. Das Tempern der Cluster auf über 1023 K soll Aufschluss

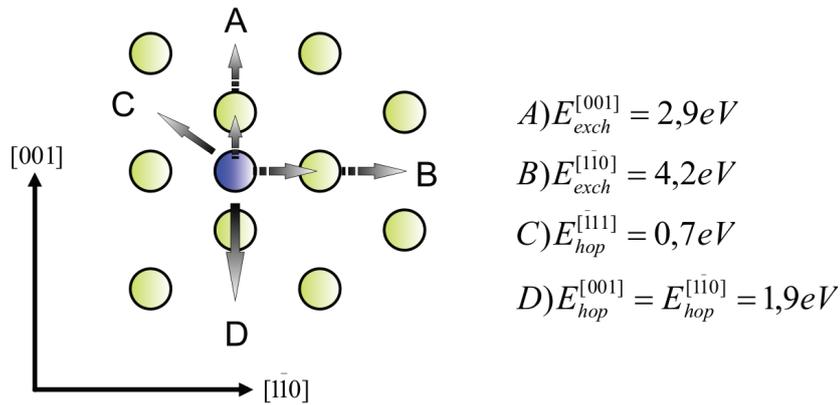


Abbildung 6.25: Aktivierungsenergien von Eisenatomen auf W(110) nach [101] und die möglichen Diffusionswege nach [102].

darüber geben, ob ein Zerlaufen der Clusteratome auf die Wolframoberfläche auch mit STM beobachtet werden kann.

Tempern oberhalb 1023 K

Nach der Reinigung der Probe wurden wieder FeCo-Cluster bei $U_{Quad} = 500$ V auf der Wolframoberfläche deponiert. Diesmal wurde die Probe 1 Std. lang bei 1023 K geheizt und nach dem Heizen mittels STM untersucht. Auf Abb. 6.23 erkennen wir, dass die Cluster auf der Oberfläche zerlaufen sind. Bemerkenswert ist dabei, dass die Diffusion stark anisotrop ist und die Cluster entlang der [001]-Richtung gestreckt sind. Die Bildung anisotroper Strukturen für das System Eisen auf Wolfram ist ein bekanntes Phänomen. Vereinzelt sind noch Cluster zu erkennen, die noch ihre Form behalten haben. Anscheinend ist die Diffusion bei kleineren Clustern so gering, dass sie mit dem STM nicht festgestellt werden kann.

Dieselben Ergebnisse wurden auch beim Tempern für 1 Std. bei 1123 K erzielt (Abb. 6.24). Damit liegen wir knapp unterhalb der theoretischen Schmelztemperatur für FeCo-Cluster mit einem Durchmesser von 10 nm. Bei dieser Temperatur scheinen alle Cluster zerlaufen zu sein, im Gegensatz zum Versuch bei 1023 K.

6.6.3 Anisotrope Diffusion auf W(110)

Die anisotrope Diffusion soll anhand des Beispiels ultradünner Eisenfilm auf der (110)-Oberfläche von Wolfram erklärt werden. Dieses Modell eignet sich aufgrund zahlreicher Literatur besonders gut für eine Erklärung.

Bei der Bildung eines dünnen Films aus Eisen auf der Wolframoberfläche wächst die erste Monolage pseudomorph auf der Oberfläche. Es handelt sich dabei um eine bcc-Struktur von Eisen mit höherem Gitterparameter aufgrund der Gitterfehlanspassung. Benutzt man die Bulkwerte für Gitterparameter von Eisen und Wolfram mit $a_W =$

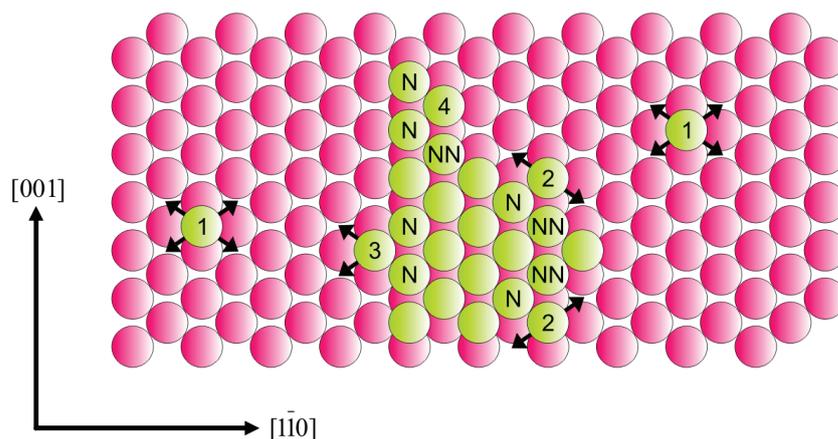


Abbildung 6.26: Die möglichen Diffusionswege um eine Monolage nach [102].

3,165 Å und $a_{\text{Fe}} = 2,867$ Å, so erhält man mit

$$f = \frac{a_{\text{W}} - a_{\text{Fe}}}{a_{\text{W}}} \quad (6.10)$$

eine Gitterfehlanspassung von etwa 9,4%.

Die Bilder 6.25 und 6.26 geben Aufschluss über die Aktivierungsenergien bei Diffusionsprozessen eines Fe-Atoms auf W(110) und die möglichen Diffusionswege um eine Fe-Monolage und damit über die gestreckte Inselbildung auf dieser Oberfläche. Die kleinste Aktivierungsenergie für eine Diffusion ist entlang der $[\bar{1}11]$ -Richtung und liegt bei $\Delta E_{\text{hop}}^{(\bar{1}11)} = 0,7$ eV (Abb. 6.25). Das Hüpfen der Atome über benachbarte Atome und Austauschprozesse (*engl. exchange processes, exch*) zwischen Wolfram- und Eisenatomen sind sehr unwahrscheinlich. Die Diffusionen entlang der $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtungen sind Kombinationen simultaner $[\bar{1}11]$ -Sprünge (*engl. hopping*). Daher sind die Aktivierungsenergien $\Delta E_{\text{hop}}^{(1\bar{1}0)}$ und $\Delta E_{\text{hop}}^{(001)}$ gleich und liegen bei 1,9 eV [101]. Abbildung 6.26 zeigt die möglichen Diffusionswege einzelner Eisenatome auf W(110) [102]. Eine Ansammlung von adsorbierten Atomen haben bereits eine kleine Lage gebildet, um die die neu adsorbierten Atome diffundieren können. Ein isoliertes Atom 1 kann in vier mögliche Gitterplätze diffundieren, wobei die direkte Diffusion über ein Atom weitgehend gehemmt ist. Das Atom 2 an der diagonalen Seite der Monolage diffundiert solange, bis es das Atom 4 erreicht. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Atom in einer Umgebung mit nächsten (N) und übernächsten Nachbarn (NN) auch bleibt und nicht mehr weiter diffundiert, ist sehr hoch. Atom 3 dagegen auf der Seite parallel zur $[001]$ -Richtung wird sich von der Insel eher trennen, als dass es sich entlang dieser Seite bewegt. Köhler et al. haben anhand kinetischer Monte-Carlo-Simulation gezeigt, dass gerade die Unterdrückung der Diffusion direkt über die Atome eine anisotrope Streckung verursacht.

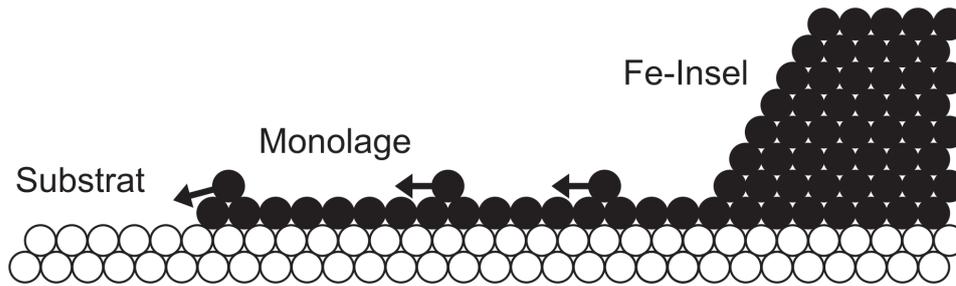


Abbildung 6.27: Das „unrolling carpet behavior“, bei dem die Insel Lage für Lage wie ein Teppich abgerollt wird [103]. Die Atome sind auf der Wolframoberfläche relativ unbeweglich und weiten sich über eine bereits abgerollte erste Lage aus.

6.6.4 „Unrolling carpet behavior“

Dass bei einem Zerlaufen auf einer Wolframoberfläche eine Anisotropie auftreten kann, zeigt die Arbeit von Reuter et al. [103]. Dabei wurde eine etwa 25 Monolagen dicke Eiseninsel auf einer W(110)-Oberfläche bei 970 K geheizt. Diese Insel wurde über eine Maske auf die Oberfläche thermisch aufgedampft. Nach dem Heizen war die Insel auf dem Kristall in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung gestreckt, sodass die Fe-Atome hauptsächlich in die $[1\bar{1}0]$ -Richtung diffundieren. Die schnellere Diffusion auf dieser Achse ist unabhängig von der Position der Insel auf der W(110)-Oberfläche. Beim Zerlaufen wird zunächst eine Monolage um die Partikel gebildet, wobei die erste Lage auf dem Wolframsubstrat relativ stabil ist. Die Monolage vergrößert sich, indem die Atome auf dem Partikel auf die erste Monolage fallen, bis zum Rand diffundieren und dort einen festen Platz einnehmen. Dieser Vorgang wird in Abbildung 6.27 dargestellt. Das Partikel wird also wie ein Teppich abgerollt (engl. „unrolling carpet behavior“). Der Grund für dieses Verhalten ist die kleine Bindungsenergie der Atome auf der Monolage.

Die Diffusionsanisotropie lässt sich mit der geometrischen Gegebenheit der (110)-Oberfläche und anhand der Beziehung für die Diffusionslänge X mit

$$X = \sqrt{2D \times c \times t} \quad (6.11)$$

erklären. Dabei ist D die Diffusionskonstante, c eine isotrop angenommene Konstante, die das Konzentrationsgefälle während der Diffusion beschreibt, und t die Diffusionszeit. Wie bereits erwähnt wurde, diffundiert ein Atom auf der Wolframoberfläche entlang der $[\bar{1}11]$ -Richtung. Zwei aufeinander folgende $[\bar{1}11]$ -Sprünge sorgen insgesamt für eine Veränderung in der $[1\bar{1}0]$ - oder $[001]$ -Richtung (Abb. 6.28). Dabei erkennt man, dass das Atom in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung eine um den Faktor $\sqrt{2}$ längere Strecke zurücklegt, als es sich in der $[001]$ -Richtung bewegt. Damit ist die Streckung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung etwa 1,4 mal größer als in der $[001]$ -Richtung und die Diffusionskonstante D ist doppelt so groß.

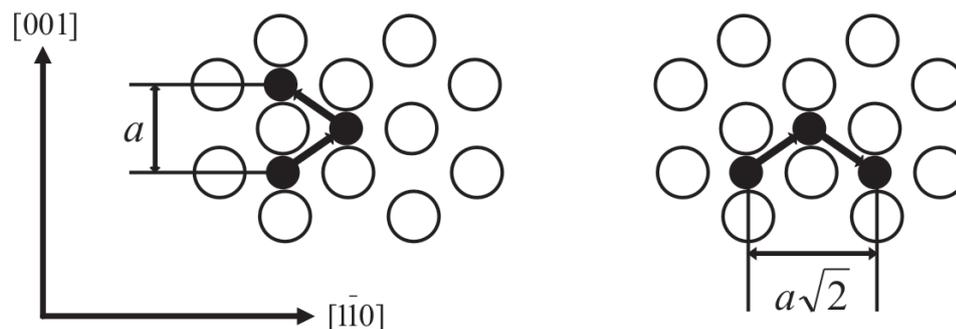


Abbildung 6.28: Dieses Bild erklärt die unterschiedliche Diffusionslänge auf W(110) [105]. Da beide Prozesse simultane Sprünge in der $[\bar{1}11]$ -Richtung darstellen, wird die Streckung aus geometrischen Gründen in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung um einen Faktor $\sqrt{2}$ größer sein als in der $[001]$ -Richtung.

Die Veränderung dieses Verhältnisses kann gegen die Temperatur aufgetragen werden, wenn man von einer festen Aktivierungsenergie für die Atome auf der ersten zerlaufenen Monolage ausgeht. Diese liegt z.B. bei etwa $E = 1,2$ eV für Eisen. Unter Verwendung der Beziehung

$$\ln \frac{X}{\sqrt{t}} = -\frac{E}{2kT} \quad (6.12)$$

findet man, dass sich das Verhältnis zwischen den Diffusionslängen entlang $[1\bar{1}0]$ und $[001]$ bei gegebener Temperatur in einem Bereich zwischen 700 K und 1100 K innerhalb der Werte 1,3 und 1,5 befindet. Dabei wird $\ln(X/t^{1/2})$ gegen $1/kT$ aufgetragen („Arrhenius plot“). Die Energie E ist eine Kombination aus der Aktivierungsenergie der Atome auf der ersten Monolage um die Insel und der Atome auf der Insel.

6.6.5 Veränderung der Diffusionsanisotropie

Bei unseren Versuchen haben wir aber festgestellt, dass die Cluster bevorzugt in die $[001]$ -Richtung zerlaufen sind. Sie zeigen eine längliche Struktur parallel zu dieser Richtung. Das steht jedoch in Widerspruch mit den Überlegungen, die wir in diesem Abschnitt diskutiert haben. Demnach sollten die Cluster genau senkrecht zu dieser Richtung, nämlich in die $[1\bar{1}0]$ -Richtung gestreckt sein. Der Grund hierfür ist noch nicht genau verstanden. Eine mögliche Erklärung dafür wäre die Bildung einer ersten Lage um den Cluster, die die Oberflächenanisotropie verändert. Reuter et al. haben z.B. auch gezeigt, dass 2 Monolagen Kupfer die anisotropische Diffusion von Eisen auf W(110) verändert [104]. Aufgrund einer sehr starken Gitterfehlpassung entstehen entlang der $[001]$ -Richtung Kanäle, die die Diffusion in dieser Richtung auch begünstigt. Diese nun bevorzugte Diffusionsrichtung mit der Kupfer-Monolage wäre ohne diese die energetisch ungünstigere.

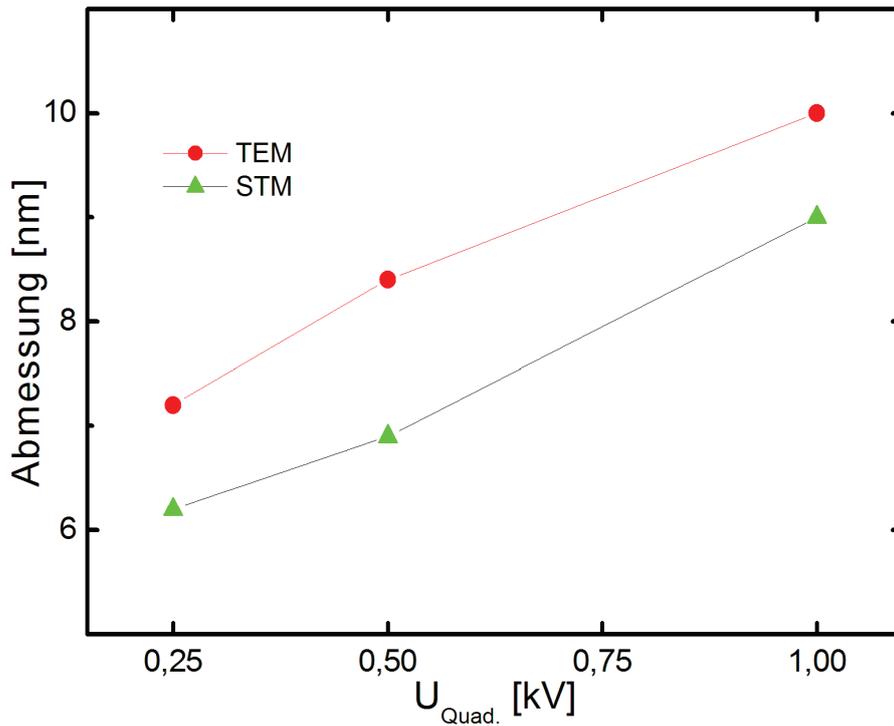


Abbildung 6.29: Der Vergleich zwischen STM- und TEM-Messungen zeigt, dass die Cluster aufgrund einer Wechselwirkung mit der W(110)-Oberfläche ungefähr 1 nm abgeflacht sind.

Das heißt, dass die zuerst gebildete atomare Lage um den Cluster bei dem Zerlaufen der Clusteratome in eine bevorzugte Richtung von entscheidender Bedeutung ist. Da sich in unserem Fall in den Eisen-Kobalt-Clustern in gleichem Anteil auch Kobaltatome befinden, könnte gerade dieser Kobaltanteil bei der unterschiedlichen Diffusion eine wichtige Rolle spielen. Das Zerlaufen von Kobalt ist im Gegensatz zu Eisen u.a. auch von der Position auf der Wolframoberfläche abhängig. Reines Kobalt diffundiert bevorzugt entlang der Stufenkanten. Ein wesentlicher Unterschied zum Zerlaufen der Eiseninsel ist die viel geringere Größe der hier untersuchten Cluster. Die in den Beispielen bezüglich des Zerlaufens erwähnten Eiseninsel haben eine Größe von $100 \mu\text{m}$. Es wäre daher falsch anzunehmen, dass die besprochenen Phänomene auch exakt für 10 nm große Cluster gelten.

Fazit

In diesem Kapitel haben wir strukturelle Eigenschaften von quasi-freien und auf Oberflächen deponierten Eisen-Kobalt-Legierungsclustern mit jeweils hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie untersucht. Bei den Clustern auf den TEM-Grids handelte es sich dabei um Teilchen in Form eines abgestumpften rhombischen Dodekaeders mit $\{110\}$ - und $\{100\}$ -Seiten. Die rundliche Form könnte durch eine

zusätzlichen Abstumpfung ($\{111\}$ -Facetten) begründet werden. Bei den Fe-Clustern, die auch eine bcc-Struktur aufweisen, konnte ich $\{111\}$ -Facetten direkt beobachten. Der Gitterparameter der erzeugten Cluster stimmt gut mit dem Bulk-Gitterparameter für FeCo-Legierungsmaterial mit 50%-igem Co-Anteil überein. Die Verlässlichkeit dieser Messungen wurde anhand von reinen Fe- und Co-Clustern überprüft.

Die STM-Untersuchungen statistisch verteilter Cluster ergaben, dass diese nach der Wechselwirkung mit der Oberfläche um fast 1 nm abgeflacht waren. Verglichen wurden diese Aufnahmen mit den im vierten Kapitel vorgestellten TEM-Bildern (Abb. 6.29). Diese leichte Abflachung ist auf die nicht vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen Substrat und Cluster zurückzuführen, da die Stoßenergie von etwa 0,1 eV pro Clusteratom alleine keine bedeutende Veränderung verursachen kann. Weiterhin konnte ich auch keine Beschädigung auf dem Wolframkristall beobachten.

Die Mobilität der Cluster auf der Oberfläche ist vernachlässigbar klein. Es gibt daher keine bevorzugten Stellen auf dem Kristall wie z.B. Stufenkanten zwischen Terrassen, auf denen sich die Cluster bevorzugt bewegen würden. Die Cluster sind gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt.

Wir stellten fest, dass bei erhöhter Temperatur die Clusterhöhe, aufgrund des Diffundierens der Clusteratome auf die Oberfläche, stark abnahm. Selbst bei hohen Temperaturen bleiben die Cluster auf der Wolframoberfläche unbeweglich. Bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes stellten wir ein Zerlaufen der Clusteratome auf die Wolframoberfläche fest. Die Diffusion ist aufgrund der Oberflächenanisotropie der (110)-Oberfläche, bezogen auf die kristallographische Richtung, unterschiedlich bevorzugt. Daher erscheinen die Cluster nach dem Zerlaufen auf der Oberfläche bei Heizzyklen mit 1023 K und 1123 K nicht mehr symmetrisch. Die Cluster haben eine elliptische Form mit der längeren Achse parallel zur $[001]$ -Richtung. Bei der Ausbreitung der Atome ist die Bewegung der Atome auf der ersten zerlaufenen Monolage von entscheidender Bedeutung, da die Atome der ersten Lage relativ unbeweglich an die Kristalloberfläche gebunden sind.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen meiner Promotion habe ich strukturelle und magnetische Eigenschaften von Eisen-Kobalt-Legierungsclustern untersucht. Die Cluster wurden in einer Metaldampfphase erzeugt und auf Wolframoberflächen deponiert. Bei den magnetischen Untersuchungen wurde auf die Wolframoberfläche vor der größenselektierten Clusterdeposition ein Nickelfilm von einigen Monolagen aufgebracht. Bei der Benetzung der Oberfläche mit einem Dünnsfilm eignet sich die (110)-Oberfläche des Wolframs wegen der hohen Oberflächenenergie besonders gut. Alle Experimente wurden in situ unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Nur TEM-Untersuchungen mussten ex situ durchgeführt werden. Zur Verfügung gestellt wurden Anlagen in der AG Farle (Universität Duisburg-Essen) und in der AG Mader (Universität Bonn).

Hergestellt wurden die Cluster mit einer Quelle, die nach dem Prototyp Arc Cluster Ion Source gebaut wurde. Die ACIS wurde erstmals an der Universität Rostock in der AG Meiwes-Broer gebaut. Hierbei werden die Cluster mit einer Bogenentladung erzeugt, bei der sie direkt aus dem Metaldampfplasma kondensieren. Als Target dient eine Eisen-Kobalt-Kathode, die aus gleichen Anteilen an Kobalt und Eisen besteht. Eingesetzt wurden auch reine Eisen- und Kobaltkathoden. Als Prozessgas wird Argon verwendet. Durch Stöße mit den Argonatomen werden durch Mehrteilchenstöße Cluster erzeugt, wobei die überschüssige Energie an das Argon abgegeben wird. Die Größe der Atome des Prozessgases und die Abgabe der Stoßwärme an diese ist entscheidend bei der Einstellung einer bestimmten Clustergröße.

Das Argon dient nicht nur der Entstehung der Cluster, sondern auch der Expansion der Cluster mit diesem Trägergas. Das bei einem Druck von 10 mbar befindliche Gas wird durch eine 1 mm große Öffnung durchgepresst (Extender), wodurch es über zwei Pumpstufen in die Quadrupolkammer gelangt. Die durch zwei Skimmer abgetrennten Pumpstufen ermöglichen einen differentiellen Druckabfall.

Die Überschallexpansion sorgt für eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung, die auch von den Clustern angenommen wird. Da die Cluster eine nahezu einheitliche Geschwindigkeit besitzen, entfällt die Einbeziehung der kinetischen Energie im Ablenkverfahren und können somit in einem elektrischen Quadrupolfeld in Abhängigkeit von ihrer Ladung und Masse gefiltert werden. Die Massenverteilung der selektierten Cluster liegt innerhalb eines Bereichs von 10 bis 15%. Mit einer Ionenoptik hinter dem Quadrupol-ausgang soll dieser Bereich für die abgelenkten Cluster verbessert werden.

Die Cluster wurden zunächst mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Diese Methode gewährt einen Einblick in die laterale Größe der Cluster, die durch

STM-Messungen nicht ermittelt werden kann. Grund dafür ist die vergleichbare Dimension der Cluster mit dem Krümmungsradius der Tunnelspitze. Die ex situ Untersuchungen ergaben eine Abhängigkeit der Clustergröße von der angelegten Spannung am Quadrupol. Bei Spannungen von 250, 500 und 1000 V produzierten wir jeweils 7,2 nm, 8,4 nm und 10,0 nm große Cluster. Die Flugbahn der Cluster wurde vorher mit einem Flugbahnsimulator berechnet. Demnach beträgt die kinetische Energie der Cluster weniger als 0,1 eV/Atom. Zur Berechnung der gesamten kinetischen Energie muss die Ablenkspannung mit dem Faktor 1,7e multipliziert werden.

Mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie haben wir auch die kristalline Struktur der Cluster bestimmt. Wir haben festgestellt, dass Eisen-Kobalt-Cluster bei dieser Konstellation eine geordnete bcc-Struktur besitzen. Die Zuverlässigkeit dieser Messungen wurden zuerst mit reinen Materialien ermittelt. Die ermittelten Gitterparameter waren in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten für bcc-Eisen und fcc-Kobalt. Dass es sich um fcc-Kobalt handelt, konnten wir mit Beugungsversuchen nachweisen.

Weiterhin wurden STM-Experimente an deponierten Eisen-Kobalt-Clustern auf der (110)-Oberfläche von Wolfram durchgeführt. Der Wolframkristall wurde vorher in der Präparationskammer behandelt. Mit einer Elektronenstoßheizung wurde die Probe gereinigt und mit LEED untersucht. Auch mit AES-Untersuchungen konnten wir nachweisen, dass mit dieser Methode reproduzierbar saubere W(110)-Oberflächen hergestellt werden können.

Die Cluster wurden wieder mit denselben Ablenkpotentialen hergestellt, so dass sie mit den TEM-Versuchen verglichen werden können. Die Höhe der Cluster war im Vergleich zu ihrer lateralen Abmessung 1 nm kleiner. Das kann aufgrund der geringen kinetischen Energie der Cluster nicht an dem Aufprall auf die harte W(110)-Oberfläche liegen. Die leichte Abflachung ist auf eine Cluster-Oberflächen-Wechselwirkung zurückzuführen. Die W(110)-Oberfläche besitzt, verglichen mit den Clusterfacetten, eine hohe Oberflächenenergie. Dadurch wird eine leichte Benetzung der Kristalloberfläche verursacht, die eine Abnahme in der Clusterhöhe nach sich zieht.

Weiterhin konnte ich mit den STM-Messungen feststellen, dass die Cluster auf der W(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur nicht mobil waren. Eine Agglomeration der Cluster zu größeren Strukturen ist ausgeschlossen. Die Cluster bevorzugen auch keine Stufenkanten oder andere energetisch günstigere Stellen und waren gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt.

Die deponierten Eisen-Kobalt-Cluster wurden samt Kristall bei hohen Temperaturen geheizt. Untersucht wurde dabei das Diffusionsverhalten der Cluster auf W(110). Nanopartikel besitzen aufgrund ihrer hohen Oberflächenanteile einen erhöhten Dampfdruck und eine viel geringere Schmelztemperatur als makroskopische Partikel. Wir konnten daher schon bei 1023 K eine hohe Mobilität der Clusteratome beobachten. Die Cluster selbst haben allerdings ihre ursprüngliche Position beibehalten. Die Clusteratome begannen nachweisbar bei 1023 K auf die Oberfläche zu diffundieren. Vermutlich beginnt dieses Diffundieren schon bei 870 K, da ich bei dieser Temperatur eine Abnahme in der

Clusterhöhe festgestellt habe. Aber mit dem STM ist es nicht möglich, in unmittelbarer Umgebung der relativ großen Cluster eine Diffusion zu beobachten.

Bemerkenswert bei diesen Diffusionsexperimenten war das anisotrope Verhalten. Die Cluster waren länglich in die $[001]$ -Richtung gezogen. Das ist auf die Anisotropie der $W(110)$ -Oberfläche zurückzuführen. Bei gleicher Aktivierungsenergie in $[1\bar{1}0]$ und $[001]$ -Richtung, bei der die Diffusion über simultane $[\bar{1}11]$ -Sprünge erfolgt, erhält man unterschiedliche Diffusionskoeffizienten aufgrund geometrischer Faktoren. Weshalb Eisen-Kobalt-Cluster im Gegensatz zu (relativ großen) Eisen-Partikeln in diese Richtung überwiegend diffundieren, muss noch geklärt werden. Als Ausblick möchte ich hier erwähnen, dass Experimente mit reinen Fe- und Co-Clustern bei hohen Temperaturen zum Verständnis der Diffusion der FeCo-Cluster beitragen würde. Das Zerlaufen des Kobalts ist im Gegensatz zu Eisen von der Position des Partikels auf der Oberfläche abhängig [103].

Als ein interessantes Experiment wäre die Beobachtung einer Deposition bei angewinkeltem Aufprall der Cluster auf die $W(110)$ -Oberfläche zu empfehlen. M. Moseler berechnete in seiner Arbeit anhand molekulardynamischer Simulation den Aufprall eines Kupferclusters auf eine Kupferoberfläche, wobei die Oberfläche gegenüber der Depositionsrichtung etwa 7° geneigt war [96]. Es handelte sich dabei um einen Cluster mit 2000 Atomen und eine $Cu(100)$ -Ebene. Er stellte fest, dass die einzelnen Atome viel mehr auf der dem Cluster, kurz vor dem Aufprall, abgeneigten Seite angesammelt waren. Aufgrund des Aufpralls findet ein nach unten gerichteter Massentransport statt. Ein derartiger Memory-Effekt könnte u.U. auch bei dem in Kapitel 6.4 beschriebenen Depositionsverfahren zu beobachten sein.

Magnetische Eigenschaften wurden mit Hilfe zirkular polarisierten Röntgenstrahlen ermittelt. Die Messungen wurden an dem Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die Anregung der Rumpfniveauelektronen an den $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ -Kanten über die Fermikante mittels Röntgenstrahlung gibt Hinweise über die magnetischen Momente der Cluster. Entscheidend ist dabei die Polarisation oder bei fester Polarisation die Magnetisierungsrichtung der Cluster. Aus experimentellen Gründen wurde die zweite Möglichkeit herangezogen.

Die magnetischen Momente der Cluster wiesen im Vergleich zu reinen Eisenclustern keine Erhöhung auf, wie man sie ausgehend von der Slater-Pauling-Kurve erwartet hätte. Die Werte waren aber vergleichbar mit den Momenten des Volumenmaterials mit ähnlicher Zusammensetzung. Wir vermuten, dass es u.a. auch daran liegt, dass bei den Eisenclustern als Unterlage ein Kobaltfilm verwendet wurde. Bei den Eisen-Kobalt-Clustern wurde ein Nickelfilm verwendet, da ansonsten die Absorptionsspektren des Clustermaterials vom Filmspektrum nicht zu unterscheiden wäre. Ein ferromagnetischer Film sorgt für die Sättigung der Cluster bei Remanenz. Ein äußeres Magnetfeld würde die Messung stören, da die von der Probe entfernten Elektronen die Probe evtl. bei zu hohen Feldstärken nicht verlassen könnten. Auf der anderen Seite könnte der Nickelfilm die Ursache für die nicht-erhöhten Momente sein. Bei dünnen Filmen ist die Magnetisierung viel geringer als beim Volumenmaterial. Diese Abnahme in der relativen Magnetisierung ist viel stärker bei Nickelfilmen als bei Kobalt- oder Eisenfilmen. Daher könnte es sein, dass

die Eisen-Kobalt-Cluster auf Nickelfilmen nicht hinreichend aufmagnetisiert werden wie Eisencluster auf Kobaltfilmen. Weitere Gründe könnten z.B. unterschiedliche Morphologien der Cluster auf den Filmen sein, da diese unterschiedliche Oberflächenspannungen aufweisen. In situ STM-Untersuchungen sollen Aufschluss über die Struktur der Cluster auf unterschiedlichen dünnen Filmen geben.

Die makroskopischen Untersuchungen an einer Ansammlung von Clustern soll mit in situ spinpolarisiertem STM (SP-STM) unterstützt werden. Dazu muss die nicht magnetische Wolfram-Tunnelspitze mit ferromagnetischem Material beschichtet werden. Stellt sich auf dieser idealerweise aus einigen Monolagen bestehende Schicht eine bestimmte Spinrichtung ein, so wird die Tunnelwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Spin der Elektronen variieren. So können Informationen über die magnetischen Eigenschaften von einzelnen Clustern gewonnen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Raith [Hrsg.], *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimental Physik - Vielteilchen Systeme*, Walter de Gruyter (1992).
- [2] K.-H. Meiwes-Broer [Hrsg.], *Metal clusters at surfaces*, Springer series in cluster physics (2000).
- [3] S. N. Khanna und A. W. Castleman, *Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures*, Springer Series in Cluster Physics (2003).
- [4] W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Reviews of Modern Physics **65**, 611 (1993).
- [5] Y. Sun und Y. Xia, *Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles*, Science **298**, 2176 (2002).
- [6] J. Kraft, O. Rattunde, O. Rusu, A. Hafele und H. Haberland, *Thin films from fast clusters: golden Tin layers on a room temperature substrate*, Surface and Coatings Technology **158**, 131 (2002).
- [7] H. Haberland, M. Moseler, Y. Qiang, O. Rattunde, Th. Reiners und Y. Thurner, *Energetic Cluster Impact (ECI): a new method for thin-film formation*, Surface Review and Letters **3**, 887 (1996).
- [8] Y. Qiang, Y. Thurner, Th. Reiners, O. Rattunde und H. Haberland, *Hard coatings deposited at room temperature by energetic cluster impact*, Surface and Coatings Technology **100**, 27 (1998).
- [9] K. D. Krantzman, D. B. Kingsbury und B. J. Garrison, *Bombardment induced surface chemistry on Si under keV C60 impact*, Applied Surface Science **252**, 6463 (2006).
- [10] M. Akizuki, J. Matsuo, I. Yamada, M. Harada, S. Ogasawara und A. Doi, *SiO₂ film formation at room temperature by gas cluster ion beam oxidation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **112**, 83 (1996).
- [11] S. A. Kloplic und M. F. Jarrold, *Surface reactions driven by cluster impact: Oxidation of Si(111) by (O₂)ⁿ⁺ (n ~ 1600)*, Journal of Chemical Physics **106**, 8855 (1997).
- [12] C. Binns, *Nanoclusters deposited on surfaces*, Surface Science Reports **44**, 1 (2001).

- [13] H. Hsieh, R. S. Averback, H. Sellers und C. P. Flynn, *Molecular-dynamics simulations of collisions between energetic clusters of atoms and metal substrates*, Physical Review B **45**, 4417 (1997).
- [14] W. Harbich in [2].
- [15] H. Haberland, Z. Insepov und M. Moseler, *Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact*, Physical Review B **51**, 11061 (1995).
- [16] S. J. Carroll, R. E. Palmer, P. A. Mulheran, S. Hobday und R. Smith, *Deposition and diffusion of size-selected (Ag_{400}) clusters on a stepped graphite surface*, Applied Physics A **67**, 613 (1998).
- [17] H. Haberland, Z. Insepov, M. Kurrais, M. Mall, M. Moseler und Y. Thurner, *Thin films from energetic cluster impact; experiment and molecular dynamics simulations*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **80/81**, 1320 (1993).
- [18] G. Betz und W. Husinsky, *Cluster bombardment of solids: A molecular dynamics study*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **122**, 311 (1997).
- [19] G. Binnig und H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, Surface Science **126**, 236 (1983).
- [20] G. Gamow, *Zur Quantentheorie des Atomkernes*, Zeitschrift für Physik **51**, 204 (1928).
- [21] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press (1994).
- [22] R. L. Liboff, *Introductory Quantum Mechanics*, Addison Wesley (1998).
- [23] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*, John Wiley & Sons (1996).
- [24] D. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, John Wiley & Sons (2001)
- [25] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Verlag (1997).
- [26] M. Knoll und E. Ruska, *Das Elektronenmikroskop*, Zeitschrift für Physik **78**, 318 (1932).
- [27] F. L. Pedrotti und L. S. Pedrotti, *Introduction to Optics*, Prentice-Hall International (1993).
- [28] W. Raith, *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik - Elektromagnetismus*, Walter de Gruyter (1999).
- [29] F. M. Penning, *Elektrische Gasentladungen*, Philips' Technische Bibliothek (1957).

- [30] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer Verlag (2006).
- [31] A. A. Kruithoff, *Townsend´s Ionization Coefficients for Neon, Argon, Krypton and Xenon*, *Physica* **7**, 519 (1940).
- [32] H. Hess, *Der elektrische Durchschlag in Gasen*, Vieweg (1976).
- [33] J. M. Lafferty, *VACUUM ARCS Theory and Application*, John Wiley & Sons (1980)
- [34] M. F. Hoyaux, *Arc Physics*, Springer Verlag (1968).
- [35] R. Papoular, *Electrical Phenomena in Gases*, Iliffe Books LTD (1965).
- [36] G. Ecker und K. G. Müller, *Theorie der „Retrograde Motion“*, *Zeitschrift für Physik A* **151**, 577 (1958).
- [37] B. Jüttner und I. Kleberg, *The retrograde motion of arc cathode spots in vacuum*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, 2025 (2000).
- [38] I. Kleberg, *Die Dynamik von kathodischen Brennflecken im externen Magnetfeld*, Dissertation, Berlin (2001).
- [39] A. E. Robson und A. von Engel, *Origin of Retrograde Motion of Arc Cathode Spots*, *Physical Review* **93**, 1121(1954).
- [40] A. E. Robson und A. E. von Engel, *Motion of a Short Arc in a Magnetic Field*, *Physical Review* **104**, 15 (1956).
- [41] J. Passig, *Charakterisierung und Optimierung der Nanoteilchenemission aus der Clusterquelle ACIS*, Diplomarbeit, Rostock (2005).
- [42] R.-P. Methling, V. Senz, E.-D. Klinkenberg, Th. Diederich, J. Tiggesbäumker, G. Holzhüter, J. Bansmann und K.-H. Meiwes-Broer, *Magnetic studies on mass-selected iron particles*, *Eur. Phys. J. D* **16**, 173 (2001).
- [43] C. Edelmann und H. G. Schneider, *Vakuumphysik und -Technik*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig (1978).
- [44] M. Wutz, H. Adam und W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Vieweg (1992).
- [45] *Omicron Micro SPM User´s Guide*, Version 1.0 (1999).
- [46] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*, Springer Verlag (1993).
- [47] M. Prutton, *Surface physics*, Clarendon Press Oxford (1983).

- [48] L. Signorini, L. Pasquini, L. Savini, R. Carboni, F. Boscherini, E. Bonetti, A. Giglia, M. Pedio, N. Mahne und S. Nannarone, *Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles*, Physical Review B **68**, 195423 (2003).
- [49] M. R. Andrews, *X-Ray Analysis of Three Series of Alloys*, Physical Review **18**, 245 (1921).
- [50] J. T. Lau, A. Föhlisch, M. Martins, R. Nietubyc, M. Reif und W. Wurth, *Spin and orbital magnetic moments of deposited small iron clusters studied by x-ray magnetic circular dichroism spectroscopy*, New Journal of Physics **4**, 98 (2002).
- [51] K. W. Edmonds, C. Binns, S. H. Baker, M. J. Maher, S. C. Thornton, O. Tjernberg und N. B. Brookes, *Size dependence of the magnetic moments of exposed nanoscale iron particles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **231**, 113 (2001).
- [52] I. M. L. Billas, A. Châtelain und W. A. de Heer, *Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters*, Science **265**, 1682 (1994).
- [53] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin und F. Sette, *Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt*, Physical Review Letters **75**, 152 (1995).
- [54] C. W. Chen, *Magnetism and Metallurgy of soft magnetic materials*, Northholland Publishing Company (1977).
- [55] G. Andersson, T. Burkert, P. Warnicke, M. Björck, B. Sanyal, C. Chacon, C. Zlottea, L. Nordström, P. Nordblad und O. Eriksson, *Perpendicular Magnetocrystalline Anisotropy in Tetragonally Distorted Fe-Co Alloys*, Physical Review Letters **96**, 037205 (2006).
- [56] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag (1980).
- [57] J. C. Slater, *Electronic Structure of Alloys*, Journal of Applied Physics **8**, 385 (1937).
- [58] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, John Wiley & Sons (2003).
- [59] T. Sourmail, *Near equiatomic FeCo alloys: constitution, mechanical and magnetic properties*, Progress in Materials Science **50**, 816 (2005).
- [60] R. Drautz, A. Díaz-Ortiz, M. Fähnle und H. Dosch, *Ordering and Magnetism in Fe-Co: Dense Sequence of Ground-State Structures*, Physical Review Letters **93**, 067202 (2004).
- [61] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain und W. A. de Heer, *Magnetic properties of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperatur*, Physical Review Letters **71**, 4067 (1993).

- [62] J. P. Bucher, D. C. Douglass und L. A. Bloomfield, *Magnetic properties of free cobalt clusters*, Physical Review Letters **66**, 3052 (1991).
- [63] J. P. Bucher und L. A. Bloomfield, *Magnetism of free transition metal and rare earth clusters*, International Journal of Modern Physics B **7**, 1079 (1993).
- [64] J. Bansmann, S. H. Baker, C. Binns, J. A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G. M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K. N. Trohidou, J. Tuaille and Y. Xie *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*, Surface Science Reports **56**, 189 (2005).
- [65] S. H. Baker, C. Binns, K. W. Edmonds, M. J. Maher, S. C. Thornton, S. Louch und S. S. Dhesi, *Enhancements in magnetic moments of exposed and Co-coated Fe nano-clusters as a function of cluster size*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **247**, 19 (2002).
- [66] T. Burkert, L. Nordström, O. Eriksson und O. Heinonen, *Giant Magnetic Anisotropy in Tetragonal FeCo Alloys*, Physical Review Letters **93**, 027203 (2004).
- [67] J. L. Erskine und E. A. Stern, *Calculation of the M23 magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel*, Physical Review B **12**, 5016 (1975).
- [68] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm und G. Materlik, *Absorption of circularly polarized X rays in iron*, Physical Review Letters **58**, 737 (1987).
- [69] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma and S. Modesti, *Soft x-ray magnetic circular dichroism at the L_{2,3} edges of nickel*, Physical Review B **42**, 7262 (1990).
- [70] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan, *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*, Physical Review Letters **68**, 1943 (1992).
- [71] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und X. Wang, *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*, Physical Review Letters **70**, 694 (1993).
- [72] M. Getzlaff, A. Kleibert, R.-P. Methling, J. Bansmann und K.-H. Meiwes-Broer, *Mass-filtered ferromagnetic alloy clusters on surfaces*, Surface Science **566-568**, 332 (2004).
- [73] R.-P. Methling, *Erzeugung und Untersuchung von Nanoteilchen aus der Clusterquelle ACIS*, Dissertation, Rostock (2004).
- [74] A. Kleibert, *Massengefilterte Eisennanopartikel auf ultradünnen Kobaltfilmen - eine in situ Studie mit weicher Röntgenstrahlung*, Dissertation, Rostock (2005).
- [75] J. A. C. Bland und B. Heinrich, *Ultrathin Magnetic Structures*, Springer Verlag (1994).

- [76] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer Verlag (2008).
- [77] P. J. Grundy und G. A. Jones, *Electron Microscopy in the Study of Materials*, Edward Arnold Ltd. (1976).
- [78] N. A. Besley, R. L. Johnston, A. J. Stace und J. Uppenbrink, *Theoretical study of the structure and stabilities of iron clusters*, Journal of Molecular Structures **341**, 75 (1995).
- [79] A. N. Andriotis und M. Menon, *Tight-binding molecular-dynamics study of ferromagnetic clusters*, Physical Review B **57**, 10069 (1998).
- [80] G. Wulff, *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen*, Zeitschrift für Kristallographie **34**, 449 (1901).
- [81] C. R. Henry, *Morphology of supported nanoparticles*, Progress in Surface Science **80**, 92 (2005).
- [82] E. Hornbogen, *Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie fester Stoffe*, Verlag Chemie GmbH (1971).
- [83] D. E. Gray et al., *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill Book Company (1972).
- [84] K. W. Andrews, D.J. Dyson, und S.R. Keown, *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, Adam Hilger Limited (1967).
- [85] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver und J. Kollár, *The surface energy of metals*, Surface Science **411**, 186 (1998).
- [86] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings & Structures of Metals and Alloys*, International series of monographs on metal physics and physical metallurgy **4** (1958).
- [87] A. Kleibert. Persönliche Mitteilung.
- [88] H. Moumeni, S. Alleg, C. Djebbari, F. Z. Bentayeb und J. M. Grenèche, *Synthesis and characterisation of nanostructured FeCo alloys*, Journal of Materials Science **39**, 5441 (2004).
- [89] R. W. Joyner, J. Rickman und M. W. Roberts, *A study of the preparation of atomically clean tungsten surfaces by auger electron spectroscopy*, Surface Science **39**, 445 (1973).
- [90] M. Bode, *Strukturelle und elektronische Eigenschaften ultradünner Eisenfilme auf W(110)*, Dissertation, Hamburg (1996).

- [91] R. Nakajima, J. Stöhr und Y. U. Idzerda, *Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni*, Physical Review B **59**, 6421 (1999).
- [92] M. Getzlaff, J. Bansmann, F. Bulut, R. K. Gebhardt, A. Kleibert und K.-H. Meiwes-Broer, *Structure, composition and magnetic properties of size-selected Fe-Co alloy clusters on surfaces*, Applied Physics A **82**, 95 (2006).
- [93] K. Sell. Persönliche Mitteilung.
- [94] A. La Magna, *Nanoisland shape relaxation mechanism*, Surface Science **601**, 308 (2007).
- [95] P. Valentini und T. Dumitrica, *Molecular Dynamics Simulations of Nanoparticle-Surface Collisions in Crystalline Silicon*, Journal of Nano Reserach **1**, 31 (2008).
- [96] M. Moseler, *Stochastische Differentialgleichung zur Beschreibung des Schichtwachstums durch die Deposition energetischer Cluster*, Dissertation, Universität Freiburg (1998).
- [97] K. Meyer, *Physikalisch chemische Kristallographie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1968).
- [98] I. Shyjumon, M. Gopinadhan, O. Ivanova, M. Quaas, H. Wulff, C. A. Helm und R. Hippler, *Structural deformation, melting point and lattice parameter studies of size selected silver clusters*, European Physical Journal D **37**, 409 (2006).
- [99] F. Ding, K. Bolton und A. Rosén, *Molecular dynamics study of the surface melting of iron clusters*, European Physical Journal D **34**, 275 (2005).
- [100] M. Wuttig und X. Liu, *Ultrathin Metal Films: Magnetic and Structural Properties*, Springer Verlag (2005).
- [101] D. Spišák und J. Hafner, *Diffusion mechanisms for iron on tungsten*, Surface Science **584**, 55 (2005).
- [102] U. Köhler, C. Jensen, C. Wolf, A. C. Schindler, L. Brendel und D. E. Wolf, *Investigation of homoepitaxial growth on bcc surfaces with STM and kinetic Monte Carlo simulation*, Surface Science **454-456**, 676 (2000).
- [103] D. Reuter, G. Gerth und J. Kirschner, *Anisotropic diffusion of 3d metals on W(110): Competition between crystalline structure and surface steps*, Physical Review B **57**, 2520 (1997).
- [104] D. Reuter, G. Gerth und J. Kirschner, *Modifying diffusion anisotropies: Cap layer induced changes in spreading anisotropies* J. Appl. Phys. **82**, 5374 (1997).
- [105] D. Reuter, *Diffusion von 3d-Metallen auf W(110)*, Dissertation, Halle-Wittenberg (1997).

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und in der vorgelegten oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht habe.

Ort, Datum:

.....

Furkan Bulut

Liste der Publikationen

1. M. Getzlaff, J. Bansmann, F. Bulut, R. K. Gebhardt, A. Kleibert und K.-H. Meiwes-Broer, *Structure, Composition and Magnetic Properties of Size-Selected FeCo Alloy Clusters on Surfaces*, Applied Physics A **82**, 95 (2006).
2. J. Bansmann, M. Getzlaff, A. Kleibert, F. Bulut, R. K. Gebhardt und K.-H. Meiwes-Broer, *Mass-filtered cobalt clusters in contact with epitaxially ordered metal surfaces*, Applied Physics A **82**, 73 (2006).
3. J. Bansmann, A. Kleibert, F. Bulut, M. Getzlaff, P. Imperia, C. Boeglin und K.-H. Meiwes-Broer, *Temperature dependent magnetic spin and orbital moments of mass-filtered cobalt clusters on Au(111)*, European Physical Journal D **45**, 521 (2007).
4. A. Kleibert, F. Bulut, R. K. Gebhardt, W. Rosellen, D. Sudfeld, J. Passig, J. Bansmann, K.-H. Meiwes-Broer und M. Getzlaff, *Correlation of structure and magnetic properties of mass-filtered Fe and FeCo alloy nanoparticles on W(110)*, in Vorbereitung.
5. F. Bulut, W. Rosellen und M. Getzlaff, *Structure of supported FeCo nanoparticles on W(110)*, in Vorbereitung.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Mathias Getzlaff bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Ich fand es sehr motivierend, dass er im Gegensatz zum klassischen Doktorvater die Leidenschaft im Labor mit Hand anzulegen nie verloren hat. Selbst an den Wochenenden war er anwesend, falls es wieder mal eine Probe zu transferieren gab, was man alleine, ohne den Wolframkristall kaputt zu machen, nur mit Mühe bewerkstelligen konnte :-).

Weiterhin möchte ich mich bei Joachim „Jo“ Bansmann und Armin Kleibert bedanken, mit denen ich am BESSY einige sehr produktive Messzeiten verbracht habe. Ich konnte von Jo während dieser Zeit einiges an experimenteller Diversität abgucken, was für den Aufbau und dem Betrieb der Clusterquelle in Düsseldorf sehr bedeutend war. In dem heißen Sommer 2003 am BESSY die Nachtschicht zu Übernehmen, wäre ohne Armin und „Krupuk“ sicherlich sehr langweilig gewesen.

Ich danke Elizabeta Holub-Krappe, Detlef Schmitz und Prof. Hansjörg Maletta für die Ermöglichung der XMCD-Messungen (am BESSY) an der Beamline des Hahn-Meitner-Instituts Berlin.

Ein ganz besonderer Dank gilt unserem Techniker Stefan Manderla. Ohne seine Hilfe wäre die Anlage niemals entstanden, da ein großer Teil der Anlage in der institutseigenen Werkstatt gefertigt wurde.

Johannes Passig und Ralf-Peter Methling danke ich für die sehr hilfreichen Ratschläge, die sie mir bei der Instandsetzung der ACIS gegeben haben.

Auch bei Renate Kerstin Gebhardt und ganz besonders bei meinem Diplomanden Wolfgang Rosellen möchte ich mich für die Zusammenarbeit bedanken. Die besten Ideen mit Wolfgang, bezüglich der experimentellen Anordnung, haben wir im Irish Pub ausgearbeitet :-).

Bei Wilfried Assenmacher aus der Universität Bonn (AG Mader), Daniela Sudfeld und Marina Spasova aus der Universität Duisburg-Essen (AG Farle) bedanke ich mich für die zeitaufwendigen TEM-Untersuchungen.

Besonders möchte ich mich bei Hildegard Hammer bedanken, die bei manchen experimentell unlösbaren Aufgaben eine Anlaufstelle war. Ich möchte hier auch Herrn Prof. Erhard Kisker, Miroslava Dramba, Ulrich Rosowski, Wilfried Gjungjek-Schützek und Claudius Möhrle danken, die für eine angenehme Arbeitsklima gesorgt haben.

Bei meinen Eltern und meinen beiden Schwestern Tuki und Nuki bedanke ich mich für die jahrelange Unterstützung während meiner Promotion. Meiner Freundin Zeynep gilt ein besonderer Dank, da sie während dieser Zeit meine schönste Motivation war.