
Strukturelle Eigenschaften massenselektierter 3d-Metall-Partikel

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

vorgelegt von

Wolfgang Rosellen

aus Düsseldorf

Düsseldorf, 9. November 2013

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

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

Referent: Prof. Dr. M. Getzlaff
Koreferent: Prof. Dr. K. Schierbaum

Tag der mündlichen Prüfung:

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird das Verhalten deponierter Nanopartikel charakterisiert. Speziell 3d-Metalle wie Eisen, Kobalt und deren Legierung stehen im Mittelpunkt der Untersuchung. Die Partikeldurchmesser liegen zwischen 4 nm und 20 nm. Die jeweiligen Nanopartikel wurden mit einer Bogenentladungsquelle erzeugt, danach durch ein elektrostatisches Quadrupol massengefiltert und auf einer W(110)-Oberfläche deponiert. Die Struktur der Partikel wurde mithilfe eines UHV-tauglichen Rastertunnelmikroskops (engl. *Scanning Tunneling Microscope*, STM) untersucht. Die Target-Oberfläche besteht dabei aus einem wohldefinierten W(110)-Kristall, dessen Qualität und Reinheit jeweils mit LEED und AES kontrolliert wurden. Sowohl Eisen- als auch Kobalt-Partikel zeigen einen größenabhängigen strukturellen Ordnungsübergang. Eisen zeichnet sich aus durch ein komplexes temperaturabhängiges Schmelzverhalten. Speziell bei höheren Temperaturen kommt es beim Aufschmelzen zu einer starken Diffusionsanisotropie auf der W(110)-Ebene. Dies ist auch beim Kobalt zu beobachten. Ein Teil der Untersuchung beschäftigt sich mit dem niederenergetischen Depositionsprozess von Eisen-Kobalt-Legierungspartikeln. Durch Beschleunigung dieser Partikel kann ein Phasenübergang erzwungen werden, der sonst nicht vorkommt.

Abstract

In this thesis the behavior of deposited nanoparticles is characterized through its most remarkable features. Specifically 3d-metals such as iron, cobalt and their alloys are the focus of the investigation. The particle diameters are between 4 nm and 20 nm. The respective nanoparticles were generated with an arc cluster ion source, then mass-filtered by an electrostatic quadrupole and subsequently deposited on a W(110) surface. The structure of the particles was investigated by means of an ultrahigh vacuum compatible scanning tunneling microscope (STM). The substrate surface consists of a well-defined W(110) crystal, whose quality and purity were in each case controlled with LEED and AES. Both the iron and cobalt particles show a size-dependent structural order-disorder phase transition. The temperature behavior of iron is distinguished by a complex melting behavior. Especially at higher temperatures a strong diffusion anisotropy on the W(110) plane occurs during the melting process. An identical behavior is observed for cobalt nanoparticles. Part of the investigation deals with the low-energy deposition process of iron-cobalt alloy particles. By accelerating these particles a phase transition can be induced, which otherwise does not occur.

„Widerstand ist zwecklos“
(Die Borg)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden	13
2.1	Cluster und Nanopartikel	13
2.1.1	Schmelzvorgang bei Nanopartikeln	15
2.1.2	Wulff-Theorem	16
2.1.3	Nanopartikelquellen	17
2.2	Nanopartikel auf Oberflächen	22
2.2.1	Depositionsprozesse	23
2.3	Erzeugung von Nanopartikeln mittels einer Bogenentladung	25
2.3.1	Gasentladung	25
2.3.2	Brennfleck	27
2.3.3	Brennfleckbewegung im Magnetfeld	29
2.3.4	Nanopartikelentstehung in einer Hohlkathode	31
2.4	Rastertunnelmikroskopie	31
2.4.1	Funktionsprinzip und Aufbau	33
2.4.2	Tunneleffekt	34
2.4.3	Tunneleffekt nach Bardeen	37
2.4.4	Abbildungsfehler und Bildentfaltung	40
2.5	Beugung niederenergetischer Elektronen	42
2.6	Transmissionselektronenmikroskop	44
2.7	Ultrahochvakuum (UHV)	45
3	Aufbau der Anlage	47
3.1	Clusterquelle	48
3.2	Präparationskammer	55
3.3	STM-Kammer	56
3.4	Proben-Präparation	58
3.5	Herstellung der STM-Spitzen	61
3.6	Herstellung der TEM-Proben	65
4	Struktur von 3d-Metall-Nanopartikeln	69
4.1	Materialwahl und Eigenschaften	70
4.2	Partikelquelle	72

4.3	Eisen-Nanopartikel	74
4.3.1	Kleine Nanopartikel	76
4.3.2	Mittelgroße Nanopartikel	81
4.3.3	Große Nanopartikel	86
4.4	Kobalt-Nanopartikel	91
4.4.1	Kleine Nanopartikel	92
4.4.2	Mittelgroße Nanopartikel	96
4.4.3	Große Nanopartikel	100
4.5	Vergleich von Eisen- und Kobalt-Partikeln	101
4.6	Eisen- und Kobaltpartikel bei höheren Temperaturen	102
4.6.1	Temperaturabhängiges Verhalten von Fe-Nanopartikeln	103
4.6.2	Aufschmelzen von Kobalt	112
4.6.3	Zusammenfassung der Schmelzvorgänge	113
4.7	Niederenergetische Partikeldeposition	114
4.7.1	Struktur deponierter FeCo-Partikel	116
4.7.2	Deposition abgebremster FeCo-Partikel	118
4.7.3	Deposition beschleunigter FeCo-Partikel	121
4.7.4	Deposition beschleunigter Co-Partikel	124
4.7.5	Resümee	125
5	Zusammenfassung	127

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren ist das allgemeine Interesse an der sogenannten Nanotechnologie stark gewachsen. Auch im Alltag ist der Mensch überall umgeben von Nanotechnologie, ob es sich dabei um Sensoren im Auto, Schmutz und Wasser abweisende Lacke, Sonnencreme oder gar C_{60} -Nanopartikel enthaltende Hustensalbe für Kinder handelt. Dies zeigt schon das große, wenn auch keineswegs risikofreie Potential, das diese äußerst reaktiven Partikel haben.

Die Vielfalt der Anwendungen und Forschungsgebiete hat ihren Grund in der erwünschten Gestaltung von Materialeigenschaften. Zum Beispiel läßt sich die Photolumineszenz von Siliziumpartikeln allein durch deren Größe einstellen [1]. Auch viele andere physikalische Eigenschaften können sich stark ändern, beispielsweise weichen Leitfähigkeit oder Schmelzpunkt des Materials stark von der eines Festkörpers ab [2, 3]. Dies ist unter anderem durch einen hohen Anteil der Partikel an Oberflächenatomen bedingt. Auch chemische Eigenschaften, wie ihre katalytischen Eigenschaften, sind größenabhängig und können maßgeschneidert werden. Dabei spielen freie Partikel keine Rolle, da sowohl in der Natur als auch in industriellen Prozessen diese Partikel hauptsächlich auf Oberflächen abgeschieden werden. So können z. B. Goldpartikel je nach ihrer Größe und in Abhängigkeit vom Substrat unterschiedlich gut Kohlenstoffmonoxid weiter zu Kohlenstoffdioxid oxidieren [4].

Magnetische Nanopartikel sind im Hinblick auf die Datenspeicherung von großem Interesse. Hier ist es von Bedeutung, eine möglichst hohe Speicher-

dichte kostengünstig herzustellen. Das Problem liegt dabei im superparamagnetischen Limit, welches die Größe dieser Partikel begrenzt [5].

Auch bei magnetischen Partikeln spielt das Substrat eine große Rolle. So wurden zum Beispiel magnetische Eigenschaften von 3d-Metall-Partikeln mithilfe der Synchrotronstrahlung (XMCD) untersucht und beschrieben [6–9]. Hieran soll die vorliegende Arbeit anknüpfen und einen Beitrag zur Frage der strukturellen Eigenschaften von magnetischen 3d-Metall-Partikeln leisten.

Die Partikel wurden im Rahmen der Vorarbeiten zu dieser Dissertation mit einer schon vorhandenen Partikelquelle ACIS (engl. *Arc Cluster Ion Source*) erzeugt, mithilfe eines elektrostatischen Quadrupols massenselektiert und schließlich auf Oberflächen deponiert.

Als wichtigste Untersuchungsmethode wurde die Rastertunnelmikroskopie (engl. *Scanning Tunneling Microscopy*, STM) benutzt. Sie ist seit mehr als 20 Jahren zu einer Standard-Untersuchungsmethode in der Oberflächenphysik geworden und sollte in jedem UHV-Labor verfügbar sein. Die Qualität der Substrate, vorwiegend ein W(110)-Kristall, wurde mit anderen oberflächensensitiven Methoden wie *Low Energy Electron Diffraction* (LEED) und *Auger Electron Spectroscopy* (AES) bestimmt.

Diese Arbeit teilt sich in vier Kapitel auf. Zuerst werden in Kapitel 2 einige der Grundlagen erklärt, auf denen die Messmethoden basieren, die in den Experimenten benutzt wurden. Hierzu gibt es eine Fülle von Nachschlagewerken und Veröffentlichungen. Für die Größenordnung der hergestellten Partikel findet man allerdings leider nicht mehr so viel Literatur, da sich der Mainstream der Forschung mit noch kleineren Strukturen z. B. für katalytische Anwendungen beschäftigt.

Kapitel 3 schildert den gesamten Versuchsaufbau, während in Kapitel 4 die einzelnen Experimente beschrieben und ihre Ergebnisse diskutiert werden. Den Schwerpunkt bilden die systematische Charakterisierung größenabhängiger struktureller Eigenschaften von Eisen- und Kobalt-Nanopartikeln, deren Schmelzverhalten und schließlich der Depositionsprozess selbst. Zuletzt wird Kapitel 5 eine Zusammenfassung formulieren mit einem Ausblick auf künftige experimentelle Zielsetzungen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

Dieser Teil der Arbeit bietet die nötigen theoretischen Erläuterungen, um ein besseres Verständnis für die einzelnen Experimente zu ermöglichen. Dazu wird im ersten Abschnitt die Erzeugung der untersuchten Nanopartikel erläutert und deren mögliches Verhalten bei ihrer Deposition auf Oberflächen. Die eigentlichen, hier verwendeten experimentellen Methoden, d. h. sowohl Rastertunnelmikroskopie, *Low Energy Electron Diffraction* und Auger-Spektroskopie als auch die extern durchgeführte Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), werden in den kommenden Kapiteln besprochen.

2.1 Cluster und Nanopartikel

Unter Clustern versteht man eine mesoskopische Gruppierung von 3 bis 100000 Atomen. Ihr Durchmesser liegt damit zwischen 1 nm und 5 nm. Im Allgemeinen sind z. B. ihre elektronischen, magnetischen, katalytischen oder optischen Eigenschaften stark größenabhängig, frei nach dem Motto: „Jedes Atom zählt“. Dazu stellt sich als Erstes die Frage: Wie viele Atome N mit dem Atomradius r sind nach dem Harte-Kugeln-Modell in einem solchen Partikel mit dem Radius R vorhanden? Vernachlässigt man die Packungsdichte

und die Art der Packung, gilt einfach für das Volumen V :

$$V = \frac{4\pi}{3}R^3 = N\frac{4\pi r^3}{3} \quad (2.1)$$

Damit ergibt sich die Anzahl der Atome zu

$$N = \left(\frac{R}{r}\right)^3 \quad (2.2)$$

Die Besonderheit liegt nun darin, dass umso mehr Oberflächenatome N_o vorhanden sind, je kleiner der Partikel bzw. der Cluster ist:

$$\frac{N_o}{N} = 4N^{-\frac{1}{3}} \quad (2.3)$$

Bei 1 nm Partikelradius sind also 80 % aller Atome an der Oberfläche angeordnet. Hingegen halbiert sich dazu die Anzahl der Oberflächenatome bei einer Verdoppelung des Radius. Bei 10 nm Radius sind schließlich nur noch 8 % Oberflächenatome auffindbar. Cluster ab 3 nm Durchmesser sind also eher als Nanopartikel zu bezeichnen. Ihre allgemeinen Eigenschaften weichen zwar immer noch vom Festkörperverhalten ab, zeigen aber kein größenabhängiges oszillierendes Verhalten mehr. Der Grund liegt darin, dass ab einer bestimmten Größe eben **nicht mehr jedes** einzelne dem Partikel hinzugefügte **Atom** die elektronischen, magnetischen oder strukturellen Eigenschaften stark verändert. Die Untersuchungen von Lau et al. [10, 11] zeigen eine starke Fluktuation des Verhältnisses von Spin- und Bahnmoment für kleine Eisenpartikel. Edmonds et al. erkennen ein ähnliches Verhalten von Eisen auf amorphem Kohlenstoff (HOPG) [12], wobei dann für größere Partikel (6 nm) dieses Verhältnis immer noch ausgeprägter als der Bulkwert [13], aber nicht mehr so stark größenabhängig ist [7–9, 14]. Abbildung 2.1 zeigt eine Zusammenfassung verschiedener Depositionsexperimente mit unterschiedlichen Metallpartikelgrößen. Bemerkenswert ist hier, dass für alle Partikelgrößen das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment größer ist als der Bulkwert. Als weitere Beispiele für die Größenabhängigkeit sind der Schmelzpunkt oder die katalytischen Eigenschaften der Nanopartikel zu nennen. Was zusätzlich be-

achtet werden muss, ist der Unterschied zwischen freien und auf Oberflächen deponierten Partikeln.

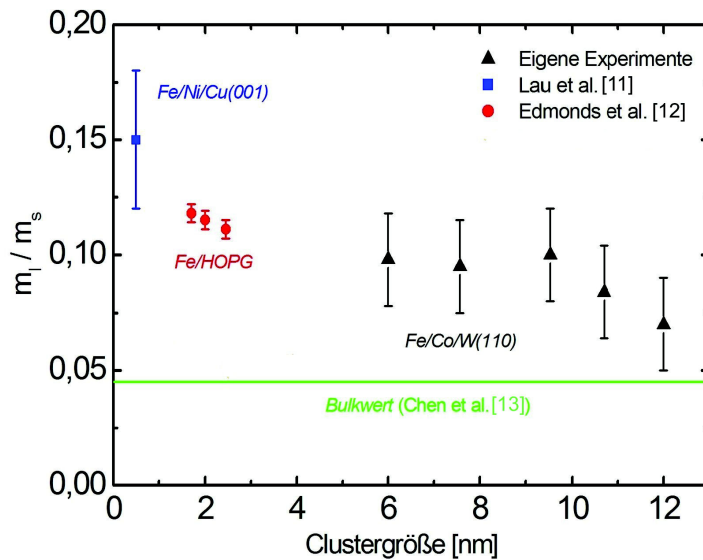


Abbildung 2.1: Größenabhängige magnetische Eigenschaften von Nanopartikeln, die auf verschiedenen Oberflächen deponiert sind (aus [15]).

2.1.1 Schmelzvorgang bei Nanopartikeln

Spricht man über Thermodynamik von Nanopartikeln, muss man Verschiedenes bedenken: Erstens ist der Übergang von der flüssigen in die feste Phase nicht scharf abgegrenzt. Die Konsequenz daraus ist, dass für diverse Temperaturbereiche gleiche kristallographische Strukturen existieren können. Zweitens können die thermodynamischen Eigenschaften stark größenabhängig sein [16].

Für das Schmelzen der Nanopartikel gibt es verschiedene Theorien. Manche Autoren beschreiben einen direkten Übergang von der festen in die flüssige Phase [17, 18]. Andere beziehen eine strukturelle Transformation in ihre Betrachtungen mit ein [19]. Eisen-Nanopartikel nämlich vollziehen die Transformation von einem kubisch-flächenzentrierten Gitter in ein kubisch-raumzentriertes Gitter [20]. Baletto et al. fassen das Schmelzen in einem

Tröpfchenmodell zusammen [17]. Damit ergibt sich formal eine Schmelztemperatur T_m von

$$T_m(N) = T_m(\infty) \left[1 - \frac{c}{N^{1/3}} \right] \quad (2.4)$$

mit der Teilchenanzahl N , der Festkörperschmelztemperatur $T_m(\infty)$ und einer Konstante c . Eine Erweiterung liefert die Betrachtung, dass der Partikel aus einem festen Kern und einer flüssigen Schale besteht. Daraus ergibt sich dann ein größenabhängiger Schmelzpunkt [19]. Ding et al. beschreiben in ihren molekulardynamischen Berechnungen [18] das Schmelzen eines Partikels mit Blick auf den Lindemann-Index, der den mittleren Abstand der Atome vom Mittelpunkt anzeigt, wie folgt: Steigt dieser Index bei Erhöhung der Temperatur, so zeigt sich irgendwann ein Sprung in der Zunahme des Indexes und es liegt eine Schmelze vor. Dabei wird deutlich, dass zunächst die Oberflächenatome eines Partikels schmelzen, danach der Kern. Der Schmelzpunkt dieser Oberflächenatome liegt dabei weit unter dem des Kerns.

2.1.2 Wulff-Theorem

Die Form kristalliner Nanopartikel im thermischen Gleichgewicht wird theoretisch nach Gibbs und Wulff [21] beschrieben. Das Problem wird dadurch gelöst, dass die freie Oberflächenenergie des Kristalls bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen minimiert wird. Für eine vollkommen isotrope Oberflächenenergie ergäbe sich damit eine Kugel. Allerdings ist diese Isotropie in Festkörpern nicht gegeben, vielmehr ist die Oberflächenenergie anisotrop. Die energetisch günstigste Form des Partikels ist durch die Flächen mit den kleinsten Oberflächenenergien bestimmt. Nach Wulff gilt nun für die Oberflächenenergie γ_i der i -ten Facette und ihren mittleren Abstand zum Kristallzentrum h_i :

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{konstant} \quad (2.5)$$

Daraus folgt, dass eine kubisch-flächenzentrierte (engl. *face centered cubic*, fcc) Gleichgewichtsstruktur aus einem gekappten Oktaeder besteht mit acht (111)-Facetten und sechs (100)-artigen Facetten (vgl. Abb. 2.2 (a)). Eine kubisch-raumzentrierte (engl. *body centered cubic*, bcc) Gleichgewichtsstruktur

tur hingegen kristallisiert in einem rhombischen Dodekaeder mit zwölf (110)-Facetten (vgl. Abb. 2.2 (b)). Dies gilt speziell für freie Partikel. Bei deponierten Partikeln geht diese Beziehung (2.5) zum Wulff-Kaischew-Theorem

$$\frac{\Delta h}{h_i} = \frac{E_{\text{adh}}}{\gamma_i} \quad (2.6)$$

über, dem zufolge der Partikel in Abhängigkeit von der Adhäsionsenergie E_{adh} in die Oberfläche um die Strecke Δh einzusinken scheint. Die Gleichgewichtsstruktur wird also zusätzlich um die Höhe Δh gekappt.

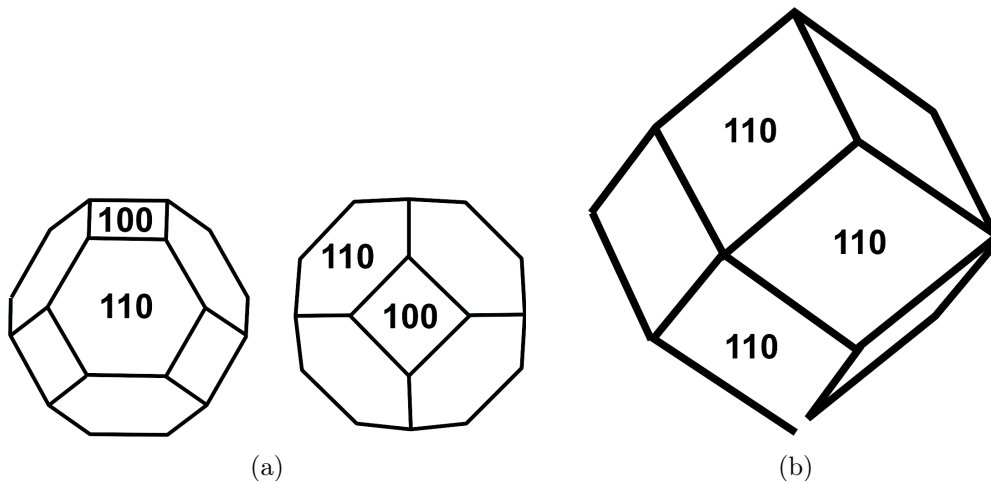


Abbildung 2.2: Wulff-Konstruktion eines (a) fcc- und eines (b) bcc-Kristalls mit den jeweiligen (a) (110)-, (100)- und (b) (110)-Facetten.

2.1.3 Nanopartikelquellen

Seit dem Beginn der Cluster- und Nanopartikelforschung in den 1970er Jahren wurden eine Vielzahl an Partikelquellen entwickelt. Man kann sie in zwei verschiedene Klassen einteilen: die sogenannten Sputter- und die Kondensationsquellen. Bei den umgangssprachlich so genannten Sputterquellen (Kathodenzerstäubungsquellen) werden aus dem Targetmaterial Cluster durch den Beschuss mit hochenergetischen Ionen herausgeschlagen. Bei Kondensationsquellen entsteht das Cluster- bzw. Nanopartikelwachstum durch Verdampfen eines Materials in einer Edelgasatmosphäre. Bei anschließender adiabati-

scher Expansion des Dampf-Edelgas-Gemisches kondensieren dann die Partikel. Wichtige Kriterien für die Verwendbarkeit der Quelle sind zum Beispiel:

- die Größenverteilung,
- die Strahlintensität,
- die Ladung,
- die kinetische Energie

der Cluster oder Nanopartikel. Hier soll kurz ein aktueller Überblick über die verschiedenen Quellen gegeben werden. Weiterführende Literatur kann zum Beispiel in [2, 3] gefunden werden. Auf die von uns eingesetzte Partikelquelle wird später detailliert eingegangen.

Sputterquellen

Der Vorteil dieser Clusterquellen liegt darin, dass sie UHV-kompatibel sind, da das Sputtern selbst im UHV erfolgen muss. Es werden teilweise elektrisch geladene Partikel erzeugt, die mit elektrischen und magnetischen Feldern extrahiert werden können. Diese Art Quellen kann kontinuierlich laufen, was größere Mengen an Clustern bzw. Nanopartikeln zulässt. Die Größe der erzeugten Cluster ist jedoch begrenzt. Sie liegt hier bei $n \leq 20$ Atome [22–24]. Die kinetische Energie der erzeugten Teilchen ist sehr breit verteilt und auch sehr hoch, da der Ionenstrahl mit typischen Energien zwischen 10 keV und 30 keV auf das Target trifft [24–28]. Hier sei kurz das Funktionsprinzip einer Magnetronsputterquelle anhand Abbildung 2.3 erläutert: Ein Helium-Argon-Gemisch wird eingelassen, das Argon direkt am Target, das Helium unmittelbar in den Aggregationsbereich. Hinter dem Target befindet sich eine Magnetronkathode. Sie liegt typischerweise auf einer Hochspannung. Das Feld der Kathode führt nun dazu, dass Argonionen Elektronen aus dem Target heraus schlagen. Das Magnetfeld der Magnetronkathode zwingt die Elektronen auf Kreisbahnen, damit sie weitere Argonatome ionisieren können. Gleichzeitig schlagen die Argonionen weitere Ionen aus dem Target heraus, die dann durch das Helium-Argon-Gemisch kondensieren und Cluster bilden können.

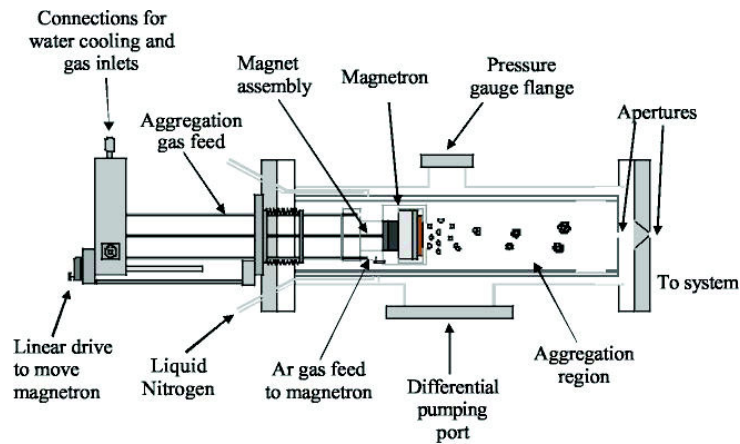


Abbildung 2.3: Aufbau einer Magnetronsputterquelle. Sie besteht aus einem differentiell gepumpten Magnetron mit angeschlossener Expansionskammer. Beschleunigte Elektronen schlagen Material aus dem Target, das zur Clusterbildung dient [25, 26, 28].

Kondensationsquellen

Die Kondensationsquellen unterscheiden sich hauptsächlich in der Art, wie das Material verdampft wird. Darunter fallen z. B.:

Gasaggregationsquellen Dieser Quellentyp wird in Abbildung 2.4 dargestellt. Prinzipiell wird ein Material so weit erhitzt, dass ein genügend hoher Dampfdruck entsteht. Das verdampfte Material, vermischt mit einem inerten Gas (Edelgas), kann durch Stöße mit den Edelgasatomen abkühlen und zu Clustern kondensieren. Durch eine darauf folgende adiabatische Expansion gelingt nun eine erneute Abkühlung des Dampf/Gas/Cluster-Gemisches, so dass es zu einer weiteren Kondensation mit dem Ergebnis größerer Cluster kommen kann. Die Größe liegt dann bei bis zu ca. 500 Atomen pro Cluster mit kinetischen Energien zwischen 25 eV und 800 eV [29, 30].

Laserverdampfungsquellen Eine Laserverdampfungsquelle, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, hat einen entscheidenden Vorteil gegenüber anderen Cluster- und Nanopartikelquellen: sie kann durch die hohe Energiedichte des Laserpulses nahezu alle Materialien verdampfen. Sie hat aber auch Nachteile. So ist

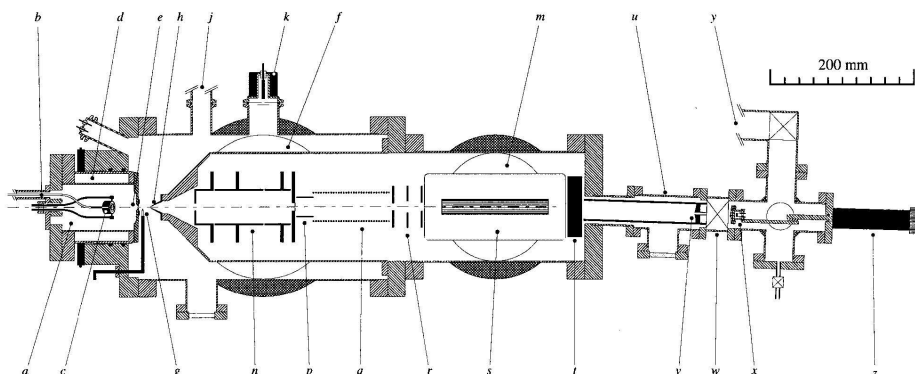


Abbildung 2.4: Aufbau einer Kondensationsquelle nach [29, 30]: (a) Kondensationskammer, (b) Heliumeinlass, (c) Tiegel, (d) Wasserkühlung, (e) Düse, (f) Diffusionspumpe, (g) Ionenquelle, (h) Skimmerbleche, (j) Pumpe, (k) Penning-Röhre, (m) Diffusionspumpe, (n) Beschleunigungslinse, (p) x-y-Deflektor, (q) Strahlführung, (r) Linsen, (s) Wien-Filter, (t) y-Deflektor, (u) Driftrohr, (v) Massenselektion, (w) Ventil, (x) Probenhalter, (y) Pumpe, (z) Probenmanipulator

zum Beispiel die Ausbeute an Partikeln, die mehr als 30 Atome enthalten, im Allgemeinen sehr gering [31, 32]. Damit ist diese Quelle kaum für Depositionsexperimente mit größeren Partikeln geeignet. Ihre Anwendung liegt mehr in der Untersuchung freier Cluster, wie am Beispiel von Aluminium-Clustern in [33] demonstriert, oder in der Untersuchung sehr kleiner deponierter Cluster, wie in [31, 34, 35] anhand von Silberpartikeln vorgeführt wird.

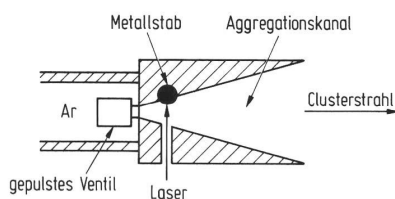


Abbildung 2.5: Aufbau einer Laserverdampfungsquelle nach [2]. Das Partikelmaterial wird mithilfe eines Laserpulses verdampft.

PACIS Die *Pulsed Arc Cluster Ion Source* in Abbildung 2.6 verdampft das Material, aus dem die Cluster bestehen, im Brennfleck einer gepulsten

Bogenentladung [36–38]. Dazu wird eine Lichtbogenentladung in einer Edelgasatmosphäre gezündet; das Kathodenmaterial verdampft und dient als Cluster-Nanopartikel-Material. Wie bei allen Gasaggregationsquellen kondensieren die Partikel dann durch eine adiabatische Expansion und kühlen ab. Die Pulse der Bogenentladung entstehen durch zwei konstruktionsbedingte Umstände. Zum einen wird das Trägergas über ein Ventil in die Kammer mit Anode und Kathode geblasen. Dadurch wird die Gasmenge, die anschließend abgepumpt werden muss, derart stark reduziert, dass die Partikel in ein Ultrahochvakuum übergeführt werden können. Zum anderen besteht die Strom- und Spannungsversorgung im Wesentlichen aus einem Kondensator, der sich synchron mit dem Gaseinlassventil entlädt. Die Pulszeiten sind demnach zusätzlich durch das Lade- und Entladeverhalten der Kondensatorschaltung bestimmt. Die Pulsfrequenz liegt dabei je nach Ausführung der Quelle und Kathodenmaterial bei 20-1000 Hz. Die Spannungen liegen bei ca. 960 V bei einem Entladestrom von bis zu 2000 A [39, 40]. Ein Nachteil der PACIS besteht darin, dass nur elektrisch leitendes Kathodenmaterial verwendet werden kann. Die Intensität und Größenverteilung ist ähnlich einer Laserverdampfungsquelle. Sie kann aber, wie an Blei-Clustern gezeigt, auch Partikel mit bis zu 1000 Atomen erzeugen [37].

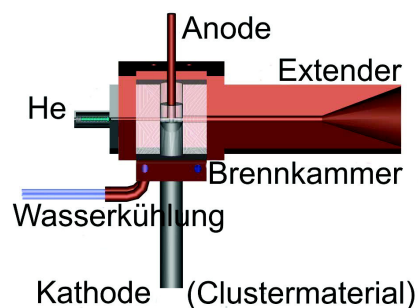


Abbildung 2.6: Aufbau einer *Pulsed Arc Cluster Ion Source* nach [36]. Das Partikelmaterial wird im Gegensatz zur Laserverdampfungsquelle mithilfe einer Bogenentladung verdampft.

ACIS Die *Arc Cluster Ion Source* ist eine Erweiterung der PACIS (s. Abb. 2.7). Hier wird in einer Hohlkathode, gefüllt mit einem Edelgas, eine

kontinuierlich laufende Bogenentladung gezündet [6]. Ein Pulsen des Lichtbogens, wie bei der PACIS, ist nicht nötig. Das auch hier entstehende Gas-Metaldampf-Gemisch kondensiert und expandiert wieder adiabatisch mit darauf folgender Kondensation. Prinzipiell sind mit der ACIS Partikelgrößen zwischen 3 nm und 15 nm generierbar, also wesentlich größere Cluster bzw. dann Nanopartikel. Die Intensität des Partikelstrahles ist so hoch, dass Partikelfilme in Sekunden generiert werden könnten. Ausführlicher wird diese auch von unserer Arbeitsgruppe verwendete Partikelquelle in Kapitel 3.1 erläutert.

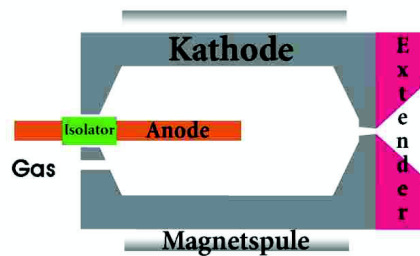


Abbildung 2.7: Aufbau einer *Arc Cluster Ion Source* nach [6]. Das Material wird ähnlich wie bei der PACIS durch eine Bogenentladung verdampft.

2.2 Nanopartikel auf Oberflächen

Grundlegend bei der Betrachtung der Eigenschaften deponierter Nanopartikel sind auch noch der Einfluss des Substrats, der Schnittstelle zwischen Partikel und Oberfläche (s. Abb. 2.8) sowie die morphologische Struktur und die Form der Nanopartikel nach der Deposition. Für freie Partikel gibt es diesen Einfluss durch eine Substratoberfläche nicht. Ein weiterer Aspekt in den Betrachtungen ist die Art der Deposition auf dem Substrat. Darunter fällt auch die Partikeldichte, sei sie bezogen auf

1. einzelne Partikel,
2. kollektive Strukturen wie z. B. Gitter [16, 41]

3. oder ganze, aus Nanopartikeln aufgebaute Filmstrukturen [42, 43].



Abbildung 2.8: Beispiel für mögliche Benetzungen der Oberfläche durch Partikel.

2.2.1 Depositionsprozesse

Um die Deposition von Nanopartikeln genau zu charakterisieren, bedarf es genauer Kenntnisse über mögliche Depositionsszenarien. Für die Partikel bestehen verschiedene Möglichkeiten, mit der Oberfläche zu reagieren:

1. plastische Deformation des Partikels,
2. Zertrümmerung des Partikels in einzelne Fragmente,
3. Implantation in die Target-Oberfläche,
4. Reflexion von der Oberfläche,
5. Kraterformung,
6. oder die ursprüngliche Form der Partikel bleibt erhalten.

Das Verhalten von Nanopartikel und Target-Oberfläche beim Aufschlag hängt im Wesentlichen ab von der kinetischen Energie des Partikels, von seiner Beschaffenheit und dem Material der Oberfläche, mit der er kollidiert. Die ersten molekulardynamischen Rechnungen z. B. von Haberland et al. [42] demonstrieren die Existenz einer charakteristischen Energiebarriere, bei der ein Nanopartikel nahezu unverformt auf einer Oberfläche deponiert werden kann. Eine Übersicht dreier simulierter Aufschläge ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Das Ergebnis zeigt, dass die Grenze bei ca. 0,1 eV pro Atom des Partikels liegt. Man spricht in diesem Fall von „Softlanding“. Bei größeren Energien treten plastische Deformation (1 eV pro Atom) und Fragmentierung (10 eV pro Atom) auf, ähnlich wie bei einem Meteoriteneinschlag.

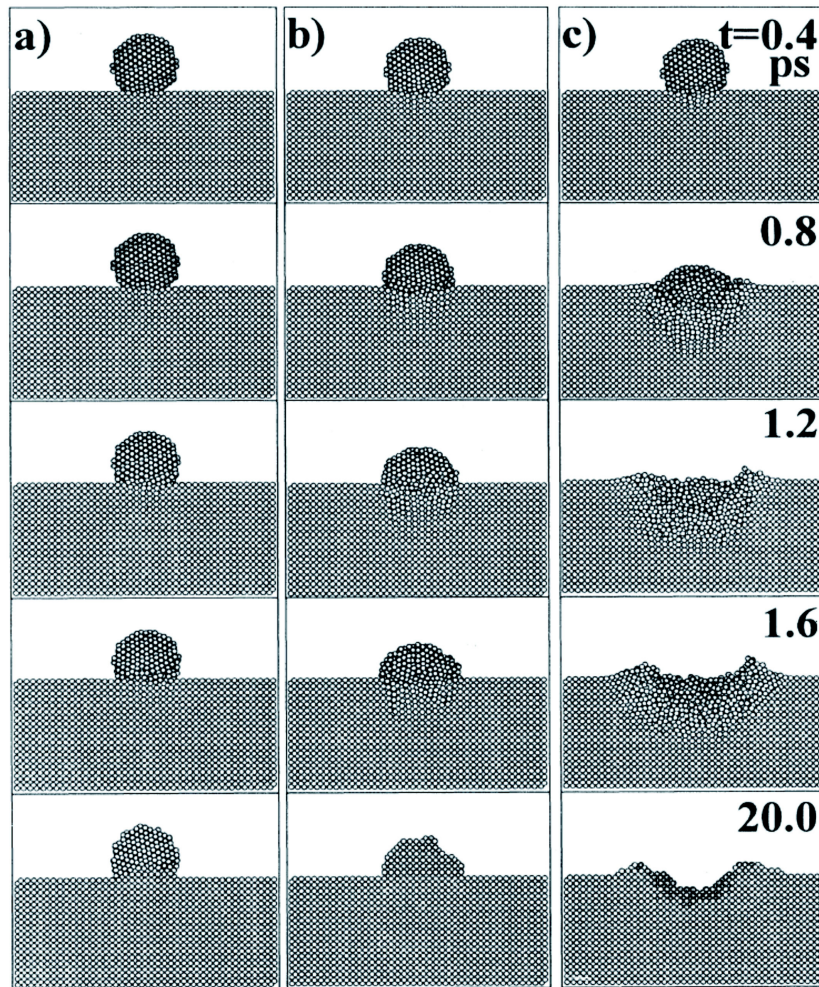


Abbildung 2.9: Darstellung eines simulierten zeitlichen Ablaufs eines Mo_{1043} -Partikelaufschlags auf eine Mo -Oberfläche in Abhängigkeit von seiner kinetischen Energie. (a) 0,1 eV, (b) 1 eV und (c) 10 eV pro Atom [42].

Was genau geschieht nun mit dem Partikel, seiner Oberfläche und der Target-Oberfläche? Einen Einstieg bieten Haberland et al. [42], wie zuvor erläutert, für die Struktur des Partikels und der Oberfläche. Wie sieht es nun aber mit der Temperatur der aufeinanderprallenden Oberflächen aus? Eine Antwort geben G. Betz et al. [44]. Hier werden die Temperaturen des Partikels und der Target-Oberfläche kalkuliert. Die Simulationen liefern für die verschiedenen Szenarien von „Softlanding“ bis Fragmentierung die gleichen Ergebnisse. Es wird aber auch die Temperatur der Partikel und der Target-

Oberfläche in den ersten 50 ps des Aufschlags berechnet. Ein Ergebnis: Die durchschnittliche Temperatur der Target-Oberfläche ist nicht abhängig von der Größe des Partikels, sondern nur von seiner kinetischen Energie pro Atom. Dies ist nicht weiter verwunderlich, zumal die kinetische Energie bei gleicher Geschwindigkeit mit der Masse skaliert. Aber: die Abkühlzeit der Oberfläche ist abhängig von der Partikelgröße. Je größer der Nanopartikel oder Cluster, umso länger bleibt die Oberfläche heiß. Durch diese Wärme kann nun der Partikel aufschmelzen, zerfließen und somit seine Form ändern. Es besteht aber ebenfalls die Möglichkeit, dass ein Nanopartikel vollständig aufschmilzt und rekristallisiert. Dabei kann es auch zu einer Legierungsbildung zwischen Partikel und Oberfläche kommen.

2.3 Erzeugung von Nanopartikeln mittels einer Bogenentladung

In den folgenden Abschnitten soll die Entstehung von Clustern und Nanopartikeln durch eine Bogenentladung erläutert werden. Dabei ist es unumgänglich, auf diverse Aspekte der Partikelerzeugung einzugehen, wie z. B. die Bogenentladung, den Brennfleck und seine Bewegung im Magnetfeld sowie die Partikelkondensation in einer Überschallexpansion.

2.3.1 Gasentladung

Bei einer Gasentladung wird in einem gasgefüllten Medium zwischen einer Anode und einer Kathode eine leitende Strecke hergestellt. Der Übergang von einem Isolator in einen Leiter wird dabei als elektrischer Durchschlag bezeichnet. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Anode und Kathode werden freie Ladungsträger im Gas beschleunigt. Dabei können diese Ladungsträger entweder schon vorhanden sein, oder sie entstehen z. B. bei der Ionisation des Gases durch Höhenstrahlung, Radioaktivität oder UV-Licht. Der prinzipielle Strom-Spannungsverlauf einer Gasentladung ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Sie kann in acht Bereiche eingeteilt werden. Bereich I wird dabei als unselbständige Entladung bezeichnet. Hier entstehen nur gelegentlich

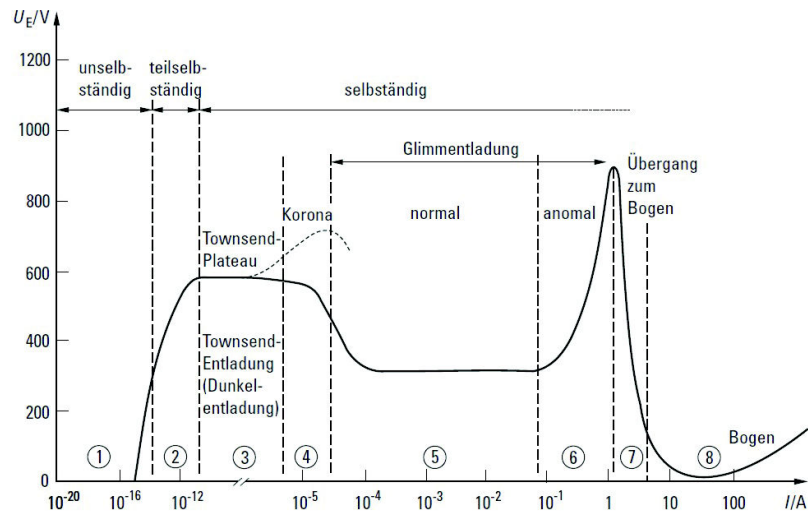


Abbildung 2.10: U-I-Kennlinie einer Gleichstromgasentladung. Die nummerierten Bereiche (1-8) kennzeichnen unterschiedliche Verhaltensformen der Gasentladung [2].

durch umweltbedingte Ionisation (z. B. Höhenstrahlung) Ladungsträger (Ionen und Elektronen), die zum Stromfluss beitragen. Durch weitere Vergrößerung der Spannung (Bereich II) werden die Ladungsträger beschleunigt. Ein vorhandenes Elektron nimmt zwischen zwei Stößen genug Energie auf, um so ein weiteres Ladungsträgerpaar zu erzeugen (Primärionisation). Diese durch Primärionisation erzeugten Elektronen werden wiederum beschleunigt und verursachen dadurch eine Ladungsträgerlawine mit der Folge eines Stromanstiegs. Dieser Bereich II wird als teilselbständige Entladung bezeichnet. Sie wird beendet, sobald keine Fremdionisation mehr stattfindet. Die Entladung im Bereich III wird als Townsend- oder Dunkelentladung bezeichnet und ist eine selbständige Entladung. D. h., es sind keine externen Mechanismen zur Ladungsträgererzeugung nötig. Ein bei der Kathode startendes Elektron erzeugt anschaulich wiederum im gesamten Stromkreis genau ein Elektron, welches wieder in den Prozess eingebracht wird. Die Gesamtheit aller Einzellawinen führt zu einem Stromanstieg und einem Spannungsabfall. Bereich IV charakterisiert die selbständige Koronarentladung, die auf einer inhomogenen Verteilung des elektrischen Feldes beruht. Die Glimmentladung beschreiben die Bereiche V und VI. Die Glimmentladung besteht aus drei sichtba-

ren Bereichen: einer positiven Säule, Dunkelräumen und Kathoden/Anoden-Glimmlicht. Im Bereich VI der anomalen Glimmentladung wird die Kathode aufgeheizt und verändert ihre Emissionseigenschaften. Ebenso wird das Füllgas der Gasentladung merklich aufgeheizt und verändert dadurch sein Dichteprofil. Diese Entladung ist deutlich heller und es entstehen die sog. Brennflecken auf der Kathode. Ab einer Stromdichte von 10^6 A/m^2 (Bereich VII/VIII) findet eine sog. Bogenentladung statt. Die Entladung wird in einem Punkt, dem Brennfleck, konzentriert. Je nach verwendetem Gas und Kathodenmaterial können bei einem Spannungsabfall auf 10-50 V die Stromstärken bis zu einigen 100 kA betragen [2].

2.3.2 Brennfleck

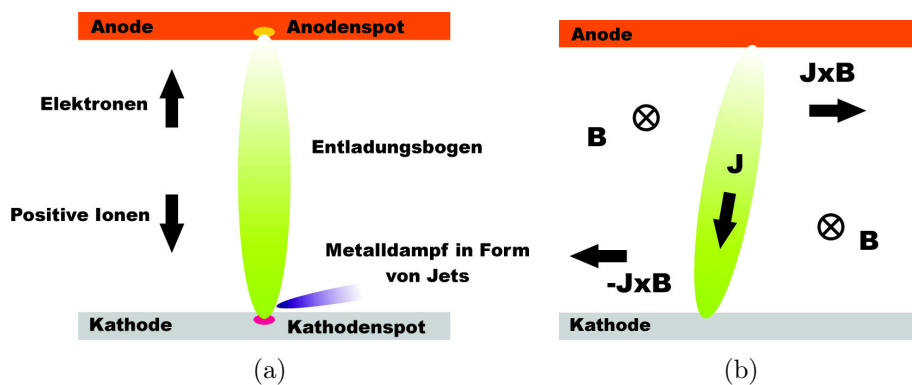


Abbildung 2.11: (a) Übersicht der Bewegung geladener Partikel in einer Bogenentladung (nach [45] aus [15]). (b) Die retrograde Bewegung des Kathodenspots verläuft entgegengesetzt zum Anodenspot, welcher der Lorentz-Kraft $\vec{j} \times \vec{B}$ folgt [15].

Prinzipiell sind Brennflecke für Niederdruckentladungen Plasmaquellen. Das Plasma wird bei diesem Ereignis aus ionisiertem Metalldampf gebildet (s. Abb. 2.11 (a)), welcher durch Evaporation von Mikrostrukturen auf der Kathode entsteht. Dieser Vorgang hat eine Lebensdauer von 1 ns bis zu $1 \mu\text{s}$ und ist stark lokalisiert. Das auf der Kathodenoberfläche entstehende Plasma hat dabei einen Durchmesser von bis zu $100 \mu\text{m}$ [46]. Ein zweiter Prozess, der im Folgenden beschrieben wird, wirkt sich zusätzlich auf die entstehende Bo-

genentladung aus. Dabei werden positiv geladene Metaldampfen in dem elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode beschleunigt und schlagen ihrerseits erneut Material aus der Kathode heraus. Dieses Plasma hat eine geringere Dichte als das Brennfleckplasma und kann den Raum zwischen Anode und Kathode ausfüllen und somit die Bogenentladung beeinflussen. Ein weiteres Phänomen des Brennflecks sind sog. „vapor jets“, die aus dem Kathodenspot austreten. Dabei handelt es sich um Metaldampf, der die Bogenentladung beeinflusst, z. B. hinsichtlich ihrer Bewegung über die Oberfläche [46–49]. Dabei bewegt sich der Brennfleck der Bogenentladung ständig in zufälliger Weise über die Kathodenoberfläche. Eine weitere Besonderheit liegt darin, dass ein Brennfleck Makropartikel („Droplet“) erzeugen kann. Dabei handelt es sich um Tropfen aus flüssigem Kathodenmaterial. Ihr Radius variiert dabei im Bereich von $0,1 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ [50–54].

Der Brennfleck läßt sich rein phänomenologisch in zwei Klassen unterteilen: Typ 1 und Typ 2. Dabei werden Brennflecken des Typs 1 auf kontaminierten oder oxidierten Oberflächen beobachtet, während Typ 2 sich eher auf sauberen Metalloberflächen zeigt [55].

Einige Parameter, die den Brennfleck charakterisieren, sind Kathodenfall, Stromstärke und Stromdichte. Dabei beträgt z. B. der Kathodenfall des Brennflecks Typ 1 ca. 11 V bis 16 V und ist damit kleiner als beim Typ 2. Dieser Größenunterschied betrifft auch andere Parameter des Brennflecks, wie z. B. die erreichbaren Stromdichten, den maximalen Strom, der fließen kann, und die Kratergröße, die ein Brennfleck durch das Vaporisieren des Kathodenmaterials erzeugt. Tabelle 2.1 demonstriert hierzu wesentliche Eigenschaften

	Typ 1	Typ 2
Kathodenfall	11...16 V	20...25 V
Kratergröße	0,2...2 μm	5...100 μm
Maximalstrom I	3,5...20 A	75...100 A
Stromdichte j	$10^8...10^9 \text{ A/m}^2$	$10^{10}...10^{12} \text{ A/m}^2$
Brennfleckgeschwindigkeit v	10...500 m/s	0,5...10 m/s

Tabelle 2.1: Zusammenfassung ausgewählter Brennfleckcharakteristika aus [56]

und Unterschiede dieser Brennflecktypen. Eine detaillierte Zusammenstellung der Parameter kann z. B. in [55, 56] gefunden werden. Wesentlich ist der Unterschied der Geschwindigkeiten, mit denen sich ein Brennfleck je nach Typ über die Kathodenoberfläche bewegt. Die Geschwindigkeit ist beim Typ 1 um eine Größenordnung höher (10 m/s bis 500 m/s) als beim Typ 2. Dies kommt hauptsächlich dadurch zustande, dass Typ 1 einen größeren Abstand zwischen den einzelnen Erosionskratern hat, während bei Typ 2 eine kontinuierliche Spur von sich überlappenden Kratern gebildet wird [57].

2.3.3 Brennfleckbewegung im Magnetfeld

Die Steuerung der Brennfleckbewegung ist ein weiterer Bestandteil der experimentellen Versuchsanordnung. Die von uns benutzte Clusterquelle (s. Kap. 3.1) benutzt ein Magnetfeld, um den Brennfleck so zu steuern, dass dieser sich möglichst homogen innerhalb der Hohlkathode bewegt. Dadurch wird die Lebensdauer der Kathode wesentlich erhöht. Um nun die Bewegung zu beschreiben, sind zwei Phänomene zu betrachten: die retrograde Bewegung und die Robson-Drift. Abbildung 2.11 (b) zeigt die elektrischen und magnetischen Feldverhältnisse einer Bogenentladung innerhalb der Kathode (mit extern zugeführtem Magnetfeld \vec{B} und einer Stromdichte der Entladung \vec{j}). Für die Lorentz-Kraft \vec{F} gilt nun:

$$\vec{F} = -q/(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.7)$$

mit der Ladung q , der Partikelgeschwindigkeit \vec{v} und dem externen Magnetfeld \vec{B} . Der Betrachter sieht nun nicht, dass sich die Plasmasäule entsprechend der Lorentz-Kraft senkrecht zu Stromdichte und Magnetfeld bewegt. Stattdessen wandern Anoden- und Kathodenspot in entgegengesetzte Richtungen. Dieses Phänomen, die entgegengesetzte Bewegung des Kathodenspots, wird als retrograde Bewegung bezeichnet. Untersucht wurde diese Erscheinung z. B. von Robson [58, 59] und Ecker et al. [48] in den 50er Jahren; sie ist bis heute noch von Interesse (s. Kleberg [46] und Jüttner et al. [49]), um eine Steuerung des Bogens zu erzielen. Kleberg liefert eine Zusammenfassung zusätzlicher Parameter, die einen Einfluss auf die Bewegung haben. Darunter

fallen z. B. Kathodentemperatur, Magnetfeldrichtungen und Druckabhängigkeit [46]. Als Ursache für diese retrograde Bewegung werden von ihm sog. „vapor jets“ angegeben. Diese Jets entstehen innerhalb des Kathodenspots und expandieren sehr schnell (Nanosekundenskala) quer zum Magnetfeld B . Sie verbessern die Zündbedingungen auf der Kathode und ein neuer Spot kann bis zu $300 \mu\text{m}$ in Jetrichtung erneut zünden [46].

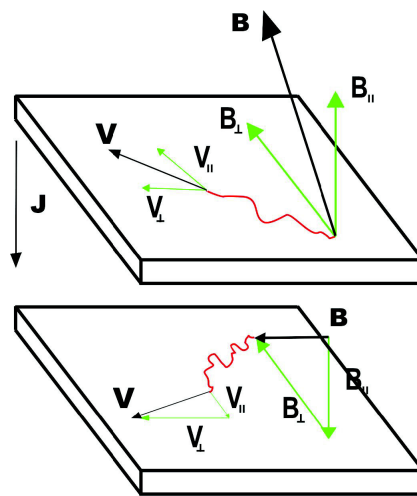


Abbildung 2.12: Graphische Darstellung der Robson-Drift. Das Magnetfeld senkrecht zum Stromfluss wird durch eine axiale Komponente überlagert. Daraus resultiert eine Driftbewegung.

Die Robson-Drift wurde eingehend in der Literatur beschrieben [46, 58, 59] und wird im Folgenden skizziert. Abbildung 2.12 zeigt den Vorgang dieses Driftverhaltens der Bogenentladung bzw. des Kathodenspots. Die Robson-Drift tritt in dem Moment auf, wo es nicht nur eine zur Stromrichtung \vec{j} senkrechte Magnetfeldkomponente, sondern zusätzlich auch eine axiale Komponente gibt. Die zur Stromrichtung \vec{j} senkrechte Magnetfeldkomponente B_{\perp} bewirkt nach Lorentz eine senkrechte Bewegung v_{\perp} zur Stromrichtung. Tritt nun eine parallele Magnetfeldkomponente B_{\parallel} auf, driftet der Spot, der Lorentz-Kraft folgend, in Richtung v_{\parallel} . Durch diese Überlagerung besteht dann die Möglichkeit, den Kathodenspot gezielt in Richtung \vec{v} zu bewegen.

2.3.4 Nanopartikelentstehung in einer Hohlkathode

Die Entstehung der Metallcluster und Partikel wird von verschiedenen experimentellen Faktoren beeinflusst. Darunter fallen zum Beispiel die Materialart, die Treibgasart und die Kühlrate für die Metallpartikel. Prinzipiell läuft die Cluster- bzw. Nanopartikelentstehung durch Mehrkörper-Stoßprozesse ab. Diese Stoßprozesse sind in allen Teilen der Clusterquelle (Innenraum, Expansionskanal, Extenderwand) für die Partikelbildung zuständig. Zuerst bilden sich Metallkeime im Metaldampfplasma durch Stöße mit den vorhandenen Edelgasatomen. Je nach Edelgassorte erfolgt bei dem Stoß ein größerer oder kleinerer Impuls- und Energieübertrag von den Metallatomen und Clustern auf die Edelgasatome. Kann dieser Prozess die Cluster/Partikel schnell genug kühlen, so können immer größere Partikel kondensieren. Die maximale Nanopartikelgröße hängt dabei von der Gassorte ab. Mit schwerem Argon lassen sich größere Partikel erzeugen als mit Helium, da Argon das Metaldampf/Plasma-Gemisch effektiver kühlt. Zusätzlich entstehen die Partikel auch bei der adiabatischen Expansion des Trägergases durch einen Extender, und/oder es wachsen vorhandene Partikelkeime zu immer größeren Partikeln. Hier unterstützt die aus der adiabatischen Expansion resultierende Gasabkühlung die Partikelbildung. Die Gasexpansion gibt zusätzlich die Geschwindigkeitsverteilung des entstehenden Partikelstrahls vor. Die Partikelgeschwindigkeiten folgen für eine nicht kritische Expansion der Maxwell-Verteilung. Im Falle einer Überschall-expansion wird diese Geschwindigkeitsverteilung jedoch mit steigender Machzahl schmalbandiger [60].

2.4 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop wurde 1981 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer erfunden. Wie entscheidend diese Erfindung unter anderem für die Oberflächenphysik ist, zeigt sich durch die Würdigung mit dem Nobelpreis für Physik 1986. Wie der Name schon andeutet, nutzt dieses Mikroskop den Tunneleffekt von Elektronen aus, misst grob ausgedrückt den Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Probenhöhe und kann dabei atomare Auflösung

erreichen. Warum kann dies überhaupt funktionieren? Die Energie der Elektronen, ca. 1 eV, würde aufgrund der Beugung nicht ausreichen, atomare Auflösung zu erzielen. Dem muss aber entgegengehalten werden, dass sich die Mess-Sonde nur wenige Ångström über der zu vermessenden Oberfläche befindet. Dadurch ist der Abstand kleiner als die begrenzende Wellenlänge der Tunnelelektronen. Die Beugung spielt also keine Rolle bei diesem Prozess. Im Folgenden wird das allgemeine Funktionsprinzip der Messapparatur besprochen. Anschließend wird der elastische Tunneleffekt, also ohne Energieverlust, mit verschiedenen Lösungsansätzen erläutert, des Weiteren der Einfluss der Spitzengeometrie auf den Tunnelprozess. Schließlich muss noch die Bildinterpretation vor dem Hintergrund der Bildentstehung besprochen werden.

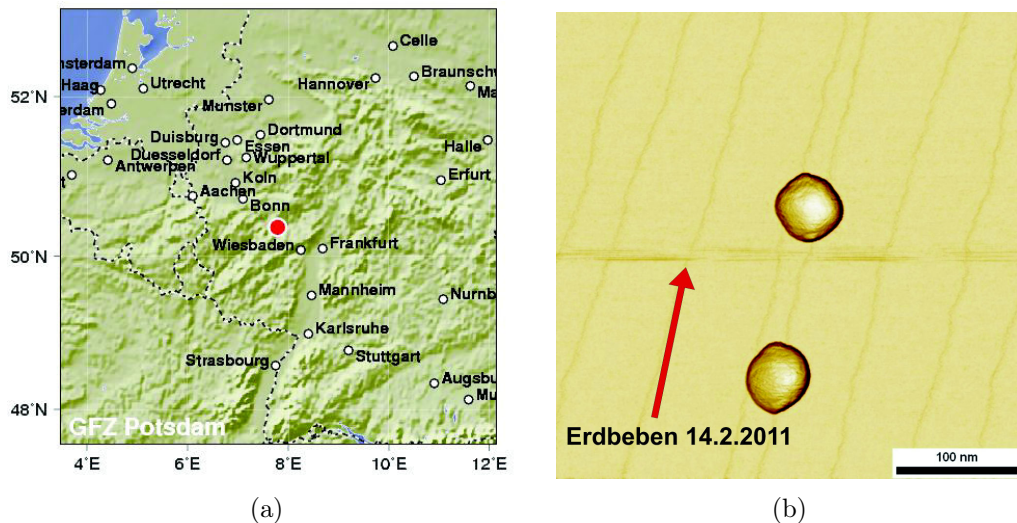


Abbildung 2.13: (a) Epizentrum des Erdbebens (GFZ Potsdam). (b) Messung bei eben diesem gleichzeitig sich ereignenden Erdbeben am 14. Februar 2011 in Nassau.

Doch vorher soll noch kurz anhand eines Beispiels demonstriert werden, wie empfindlich und höhensensitiv die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Messmethode ist. Am 14. Februar 2011 um 12:43 Uhr ereignete sich in Nassau (Rheinland-Pfalz) ein Erdbeben mit der Stärke 4.0 auf der Richterskala. Rein zufällig wurde zur selben Zeit von uns eine Probe vermessen. Das

eher leichte Erdbeben, dessen Epizentrum immerhin 150 km weit von dem benutzten STM entfernt lag (Abb. 2.13 (a)), störte die Messung dennoch erheblich. Zu sehen ist dies an den Streifen des Bildes, die exakt zu dem angegebenen Zeitpunkt auftraten. Die Schwingungen des Erdbebens konnten hier nicht von dem System gedämpft werden und resultierten in einem temporären Spitzencrash (Abb. 2.13 (b)). Dies bedeutet, dass die Tunnelspitze direkten Kontakt mit der Probenoberfläche hatte und eher über die Oberfläche kratzte als darüber im Schwebezustand zu verharren.

2.4.1 Funktionsprinzip und Aufbau

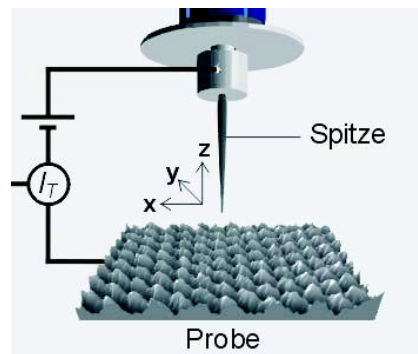


Abbildung 2.14: Prinzip der Rastertunnelmikroskopie: Eine elektrisch leitende Spitze wird nahe an die Probe gefahren. Dabei wird der Tunnelstrom gemessen. Durch Abrastern entsteht eine Karte der Oberflächenpotentiale [61].

Mithilfe der Rastertunnelmikroskopie ist es nun möglich, dreidimensionale Bilder einer Oberfläche zerstörungsfrei aufzunehmen. Sie sind Abbildungen im Realraum und nicht, wie bei anderen Oberflächenuntersuchungsmethoden (LEED, RHEED), Abbildungen im reziproken Raum. Dadurch können auch nichtperiodische, lokale Strukturen, wie z. B. Oberflächendefekte, dargestellt werden. Das Mikroskop besteht im Wesentlichen aus einer freien Wolframspitze, an deren Ende idealerweise ein einzelnes Atom sitzt. Diese Wolframspitze wird so nahe an eine Probe herangefahren, bis die Wellenfunktion der Spitze sich mit derjenigen der Probenoberfläche überlappt. Bei Anlegen einer geeigneten Bias-Spannung können nun Elektronen aus den besetzten Zuständen

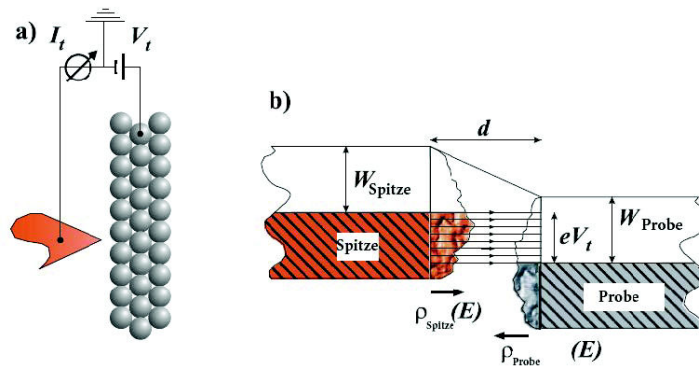


Abbildung 2.15: (a) Spitze rastert bei fester Bias-Spannung über eine Oberfläche. (b) Bändermodell des Tunnels von Spitze zu Probe mit den Zustandsdichten der Probe ρ_{Probe} und der Spitze ρ_{Spitze} . Es muss die Bias-Spannung V_t angelegt sein, damit Elektronen von der Spitze zur Probe tunneln können.

der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe tunneln; beim Wechseln der Bias-Spannung nehmen sie die umgekehrte Richtung an (Abb. 2.15).

Diese Tunnelströme werden gemessen und sind im Wesentlichen abhängig von der Distanz zwischen Spitzenspitze und Probenoberfläche. Die Stromstärke hängt dabei exponentiell vom Abstand der Spitze zur Oberfläche ab [62–64]. So bewirkt eine kleine Änderung des Abstandes eine große Änderung des gemessenen Tunnelstroms. Weiterhin besteht eine Abhängigkeit von der elektronischen und geometrischen Struktur der verwendeten Spitze [65]. Mithilfe einer Scannermechanik, die in drei Dimensionen verschoben werden kann, wird die Spitze über die Probe gerastert und der Tunnelstrom in jedem Punkt gemessen (Abb. 2.14) [66, 67]. So ist es möglich, eine Oberfläche in einer Ebene Zeile für Zeile darzustellen. Das entstehende Bild zeigt nicht die geometrische Oberfläche, sondern eine Fläche konstanter elektronischer Zustandsdichte auf der Probe.

2.4.2 Tunneleffekt

Der Tunneleffekt beschreibt, wie der Name andeutet, das Phänomen, dass atomare Teilchen die Möglichkeit besitzen, trotz zu geringer Eigenenergie ei-

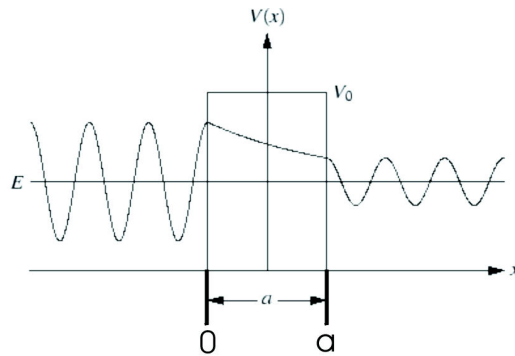


Abbildung 2.16: Einlaufende, auslaufende und transmittierte Welle am endlich hohen Kastenpotential.

ne endlich hohe Potentialbarriere zu überwinden oder eben zu durchtunneln. Erstmals wurde dieser Effekt von R. Wood bei Experimenten zur Feldemission von Elektronen aus einer Kathode beobachtet [68]. Die ersten quantenmechanischen Beschreibungen erfolgten gut dreißig Jahre später von G. Wentzel, H. Kramers und L. Brillouin (WKB-Methode) [69–71]. Hier sollen nun verschiedene Ansätze diskutiert werden, um das Verständnis für den Tunneleffekt zu vertiefen.

Am einfachsten lässt sich der Tunneleffekt von Elektronen eindimensional beschreiben. Abbildung 2.16 zeigt schematisch das Grundprinzip des Tunneleffekts. Eine Teilchenwelle läuft von links auf eine Potentialbarriere $V(x)$ der Höhe V_0 zu. Es besteht klassisch nur dann die Möglichkeit, die Barriere zu überwinden, wenn die Energie des Teilchens größer ist als die Barrierehöhe; sonst wird es reflektiert. Quantenmechanisch jedoch besteht eine endliche Transmissionswahrscheinlichkeit, die wie folgt abgeleitet werden kann: Für die drei Teilbereiche der Tunnelbarriere

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0, \\ V_0 & \text{für } 0 < x < a, \\ 0 & \text{für } x > a \end{cases} \quad (2.8)$$

wird jeweils die Schrödinger-Gleichung angewendet

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^2}{\partial x^2}(x) + [E - V(x)] \psi(x) \quad (2.9)$$

mit dem allgemeinen Lösungsansatz durch eine Superposition von einlaufender und auslaufender Welle ψ_j ($j = 1 \dots 3$).

$$\psi_j = A_j \exp(ikx) - B_j \exp(-ikx) \quad (2.10)$$

Der Wellenvektor k ist dabei definiert durch $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ mit der Energie E und der Masse m des Teilchens.

Das eigentlich Interessante ist das Verhältnis der Stromdichten zwischen einlaufender Teilchenwelle und der transmittierten Welle. Die Stromdichte ist dabei definiert als

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m} [\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi] \quad (2.11)$$

Für die transmittierte Welle beträgt die Stromdichte j_t

$$j_t = \frac{\hbar k}{m} \|D\|^2 \quad (2.12)$$

und für die einlaufende Welle gilt gerade

$$j_i = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.13)$$

Damit beträgt der Transmissionskoeffizient T

$$T = \frac{j_t}{j_i} = \|D\|^2 \quad (2.14)$$

Durch Koeffizientenvergleich der Wellenfunktionen in den Punkten $x = 0$ und $x = a$ lässt sich der Koeffizient D und damit der Transmissionskoeffizient exakt berechnen zu

$$T = \frac{1}{1 + (k^2 + \kappa^2)} / (4k^2 \kappa^2) \sinh^2(\kappa a) \quad (2.15)$$

Für kleine Tunnelbarrieren vereinfacht sich dies zu

$$T = \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} \exp(-2\kappa a) \quad (2.16)$$

mit $\kappa = [2m(V_0 - E)]^{1/2} / \hbar$. (Die ausführliche Rechnung dazu wird in [62, 72] behandelt.) Dies bedeutet nun, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit **exponentiell** von der Breite a der Tunnelbarriere **abhängt**. Eine kleine Änderung der Barrierenbreite zieht also eine Transmissionsänderung um einige Größenordnungen nach sich.

2.4.3 Tunneleffekt nach Bardeen

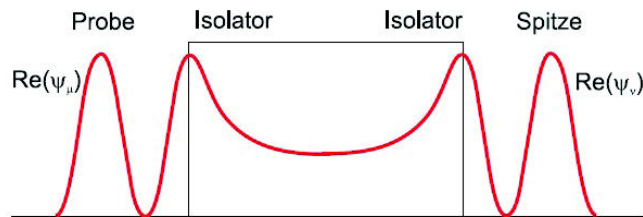


Abbildung 2.17: Tunneleffekt nach Bardeen; dargestellt sind die Realteile der ungestörten stationären Wellenfunktionen von Spitze und Probe.

Bardeen beschreibt den Tunnelvorgang an einem Metall-Isolator-Metall-System mithilfe eines zeitabhängigen, störungstheoretischen Ansatzes. Das vorliegende System wird in zwei Teilsysteme (Spitze/Probe) unterteilt und die jeweils zugehörige stationäre Schrödinger-Gleichung gelöst (Abb. 2.17). Der Tunnelprozess wird als zeitliche Störung betrachtet, bei der ein Elektron von seinem Anfangszustand in der Probe in seinen Endzustand in der Spitze übergeht. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems H_0 lautet dann

$$H_0 = H_s + H_p + H_i \quad (2.17)$$

mit den Operatoren H_s der Spitze, H_p der Probe und H_i der Störung. Der

Tunnelstrom I kann dann nach Bardeen [73] bestimmt werden zu

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \|M_{ij}\|^2 \rho(E_i) \quad (2.18)$$

mit $\rho(E_i)$ als Zustandsdichte im Endzustand, dem Planckschen Wirkungsquantum \hbar und dem Tunnelmatrixelement

$$M_{ij} = \langle \psi_i \| H \| \psi_j \rangle \quad (2.19)$$

Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass er nicht auf eindimensionale Systeme beschränkt ist. Die Schwierigkeit liegt hier in der Bestimmung des Matrixelements M_{ij} .

Darauf aufbauend entwickeln Tersoff und Hamann eine Möglichkeit, den Tunnelvorgang mithilfe einer dreidimensionalen Spitzengeometrie zu beschreiben. Sie zeigen, dass man mit einer einfachen Spitzengeometrie Tunnelbilder für Au(110) berechnen kann [74]. Dazu nehmen sie an, dass es keinen Unterschied macht, in welche Richtung der Tunnelstrom fließt. Der Gesamtstrom ist also eine Faltung der Zustandsdichten von Spitze und Oberfläche. Sie setzen dazu Folgendes voraus: das Mikroskop soll die höchstmögliche Auflösung haben, und es misst nur die intrinsischen Eigenschaften der Oberfläche. Dies wird am ehesten durch eine Spitze mit delokalisierten Wellenfunktionen erreicht [65, 74–76].

Sie ersetzen in ihren Berechnungen die Spitzengeometrie durch ein kugelsym-

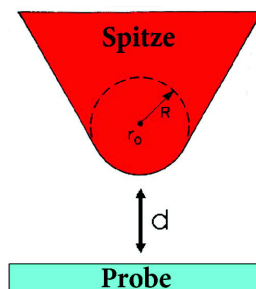


Abbildung 2.18: Kugelsymmetrisches Potential einer Spitze mit dem Radius R nach dem Modell von Tersoff und Hamann. Dabei ist d der Abstand zwischen Probe und Spitze.

metrisches Potential, wie in Abbildung 2.18 gezeigt. Dadurch haben nur s-Wellenfunktionen einen Einfluss auf den Tunnelvorgang. Das Matricelement nach Bardeen lässt sich dann für niedrige Tunnelspannungen und Temperaturen annähern als

$$M_{ij} = \frac{\hbar}{2m} 4\pi k^{-1} \Omega_t^{-1/2} k R \exp(kR) \Psi(\vec{r}_0) \quad (2.20)$$

wobei $k = \hbar^{-1} \sqrt{2m/\phi}$ die Abklinglänge, ϕ die Austrittsarbeit, R der Radius, Ω_t das Volumen der Spitze und \vec{r}_0 der Mittelpunkt der Spitze ist. Der Tunnelstrom I lässt sich dann durch

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) \sigma \quad (2.21)$$

wiedergeben. Dabei steckt die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms zwischen Spitze und Probe in der Leitfähigkeit σ bzw. in der Ladungsdichte $\rho(\vec{r}_0, E)$

$$\sigma \approx 0.1 R^2 \exp(2kR) \rho(\vec{r}_0, E) \quad (2.22)$$

$$\rho \propto \exp(-2kd) \quad (2.23)$$

Größere Spannungen und höhere Temperaturen lassen sich mit anderen Theorien zur Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze beschreiben (z. B. [77–79]), sollen aber hier nicht weiter diskutiert werden. Genauso gibt es andere Ansätze, die Wellenfunktion der Spitze zu berechnen, wie z. B. Lang [80] es mithilfe des Jellium-Modells getan hat. Die ersten Ansätze, echte Spitzengeometrien zu berechnen, zeigen sich in den Arbeiten von Tsukada et al. [81, 82]. Sie beschreiben die verschiedenen Anordnungen der Spitzenatome als Cluster mit bis zu 20 Atomen und berechnen damit erfolgreich Tunneltopographie und Tunnelspektroskopie an Graphit- und Silizium-Oberflächen. Eines der wichtigen Ergebnisse: ca. 90 % des Tunnelstroms fließen durch das vorderste Atom einer Tunnelspitze.

2.4.4 Abbildungsfehler und Bildentfaltung

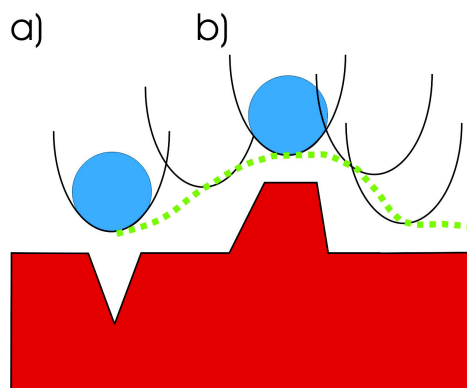
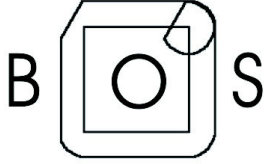


Abbildung 2.19: Bildentstehung beim Abrastern einer Oberfläche mit einer Spitze. Das entstehende Bild ist die Dilation zwischen Spitzen- und Oberflächenmorphologie. Die Tunnelspitze ist zu stumpf, um in alle Vertiefungen zu gelangen (a), oder die Nachregelung ist wegen ihrer Ausdehnung zu groß (b), so dass ein verbreitertes Bild entsteht.

Die entstehenden Rastertunnelbilder hängen nicht nur exponentiell vom Tunnelstrom ab, es treten auch noch andere Effekte aufgrund der realen Spitzengeometrie auf. Die Spitze ist nicht einatomar, sondern ein Cluster aus mehreren Atomen. Dies führt z. B. dazu, dass beim Rastern über eine Oberfläche nicht alle Punkte der Probe erreicht werden können (s. Abb. 2.19 (a)). Ein anderer Abbildungsfehler entsteht dann, wenn die Spitze ein Objekt von gleich großer Ausdehnung abrasiert (s. Abb. 2.19 (b)). Es wird ein Tunnelstrom über die Seitenatome gemessen und die Spitze also zu früh nachgeregelt. Somit ist immer das Spitzenprofil im entstehenden Bild eingebettet. Morphologisch heißt dies: Dilation. Es besteht nun die Möglichkeit, den Bildgebungsprozess mathematisch-morphologisch zu beschreiben und dadurch die Überlagerung der Spitzengeometrie herauszurechnen. So kann eine bestmögliche Übereinstimmung mit der realen Oberfläche erzielt werden. Die morphologische Beschreibung findet sich bei Villarrubia [83, 84] in folgender Weise:



$$B = O \oplus S = \bigcup_{p \in S} (O + p) \quad (2.24)$$

Demnach werden alle Bildpunkte der Oberfläche S um den Vektor p (einen Bildpunkt der Spitze) verschoben. Die Menge aller neuen Bildpunkte bestimmt dann das neue Bild B , wie in der Abbildung links gezeigt. Die neue Einhüllende B besteht aus einer Aufsummierung der Konturlinien von S und O . Nun ist die wahre Oberfläche O in derjenigen der Bildmenge B enthalten, aber sie kann nicht ohne Kenntnis der Spitze bestimmt werden. Es ist nun durch Erosion

$$O_r = B \ominus S = \bigcap_{p \in S} (O - p) \quad (2.25)$$

möglich, eine optimale Rekonstruktion O_r der Oberfläche zu finden (sie ist also die Umkehroperation zur Dilation). Dazu muss die Spitze die größte Eindringtiefe haben, um bestmöglich die Oberfläche darzustellen. Demzufolge gibt es eine wiederum bestmögliche Spitze S_r , für die gilt

$$S_r = B \ominus O \quad (2.26)$$

Das heißt, hat man ein bekanntes Testobjekt in der zum Beispiel ebenen Oberfläche O (idealerweise eine Kugel), dann kann eine optimale Spitze S_r bestimmt werden und damit letztlich eine Oberfläche O_r , die der realen Oberfläche schlechthin am nächsten kommt. Praktisch existiert jedoch im Normalfall *kein* bekanntes Testobjekt. Dann kann man sich mit der blinden Rekonstruktion der Spitze behelfen (engl. *Blind Tip Reconstruction*) [83–85]. Hierzu wird die unbekannte Spitze ähnlich wie das rekonstruierte Bild iterativ durch markante Punkte im Bild angenähert. Zum Beispiel können der höchste Punkt des Datensatzes und seine Umgebung dazu dienen, die Spitze zu formen. Wäre der Spitzenapex größer als der Radius dieses isolierten Maximums, könnte die Spitze dieses Bildfeature nicht abbilden. Dieses Verfahren wird an verschiedenen Stellen im Bild angewandt. Somit muss die wahre bzw. bestmögliche Spitze T_r in der Menge aller dieser Spitzen vorhanden sein. Nun

werden alle Spitzen iterativ so geformt, dass alle Punkte der Spitze dieses Bild optimal rekonstruieren. Die mit der besten Übereinstimmung entspricht dann der gesuchten Spitze. Wie gut dies gelingt, zeigt Abbildung 2.20. Die Oberfläche in 2.20 (a) wurde mit einer Spitze simuliert und anschließend rekonstruiert. Die Übereinstimmung der durch Anpassen erstellten Spitze mit der wahren Spitze gemäß 2.20 (b) ist signifikant. Weiterführende Beispiele und Erweiterungen dieses Algorithmus sollen hier nicht diskutiert werden, finden sich aber z. B. in [85–87].

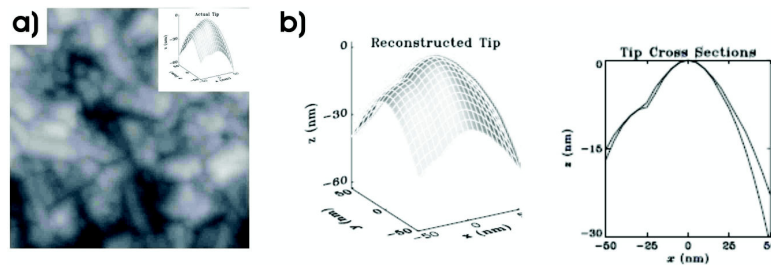


Abbildung 2.20: *Blind Tip Reconstruction:* (a) Simuliertes Bild der im Inset dargestellten Spitze; (b) 3D-Darstellung der berechneten Spitze im Vergleich zur originalen Spitze [84].

2.5 Beugung niederenergetischer Elektronen

Zur Charakterisierung der kristallographischen Probenstruktur wird die Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. *Low Energy Electron Diffraction*, LEED) benutzt. Sie wurde erstmals 1927 von Davisson und Germer erprobt [88] und basiert auf de Broglies Arbeiten über die Wellennatur von Elektronen [89],

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.27)$$

in der jedem Teilchen mit dem Impuls p eine Wellenlänge λ zugeordnet werden kann. Bei nicht-relativistischen Teilchengeschwindigkeiten kann somit die

de-Broglie-Wellenlänge (2.27) zu

$$\lambda [\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150.4}{E [\text{eV}]}} \quad (2.28)$$

abgeschätzt werden. Bei den typischen Energien zwischen 30 eV und 200 eV entspricht das einer Wellenlänge zwischen 2 Å und 0,8 Å. Diese Wellenlängen liegen damit im Bereich atomarer Abstände und ermöglichen eine Beschreibung der Oberfläche durch ihre Beugung nach Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.29)$$

(d Netzebenenabstand, θ Glanzwinkel, λ Wellenlänge, $n = 1, 2, 3 \dots$ Ordnung der Beugungsmaxima). Die Eindringtiefe bzw. die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper hängt dabei im Wesentlichen nur von der Elektronenenergie ab. Abbildung 2.21 verdeutlicht, dass das Minimum der Eindringtiefe gerade im Bereich zwischen 20 eV und 200 eV liegt und hier ungefähr zwischen 0,3 nm und 1 nm; es handelt sich also um eine sehr oberflächensensitive Methode. Die nach Bragg entstehenden Reflexe geben damit eine Information über die kristallographische Ordnung der Oberfläche. Die theore-

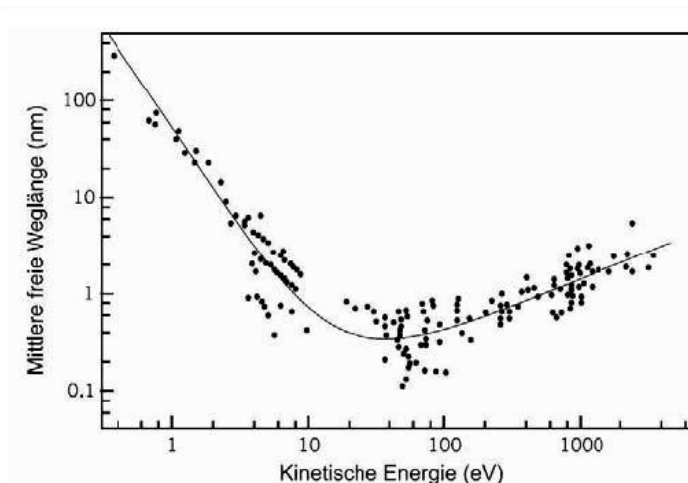


Abbildung 2.21: Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie [90].

tische Beschreibung kann durch verschiedene Ansätze erfolgen [90, 91]. Zum einen kann die grundlegende Idee mit der sogenannten kinetischen Theorie erklärt werden. Hier sind nur einfache Streuprozesse berücksichtigt, so dass sich die periodische Oberflächenstruktur beschreiben lässt. In der dynamischen LEED-Theorie wird auch die Mehrfachstreuung der Elektronen in der Oberfläche bedacht. Dadurch sind weitere Informationen wie z. B. die Atompositionen zugänglich.

Eine detaillierte Erläuterung soll hier nicht erfolgen, kann aber z. B. in [90–93] nachgeschlagen werden. Diese Methode dient in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich dazu, einen Target-Kristall in seiner Oberflächenstruktur und kristallographischen Ausrichtung zu charakterisieren.

2.6 Transmissionselektronenmikroskop

Dieses Transmissionselektronenmikroskop (TEM) arbeitet, wie der Name schon sagt, in Transmission. Es ist vergleichbar aufgebaut wie ein Lichtmikroskop, nur dass hier magnetische Linsen benutzt werden, da Elektronen zur Abbildung des Objektes verwendet werden. Diese Elektronen werden durch Feldemission oder thermisch aus einer Kathode erzeugt und auf die zu durchleuchtende Probe beschleunigt. Dabei durchlaufen sie verschiedene Kondensatorlinsen, die Probe und anschließend ein weiteres Linsensystem, bis sie auf einen Schirm oder eine CCD-Kamera treffen und dort die Abbildung der Probe projizieren [94]. Entwickelt wurde es von Ernst Ruska 1930, der dafür zusammen mit Binnig und Rohrer den Nobelpreis erhielt [95]. Wie bei einem Lichtmikroskop ist die Auflösung beugungsbegrenzt, das heißt, je kleiner die Wellenlänge der Elektronen, umso größer die Auflösung. Dies kann analog zum LEED nach de Broglie (2.27) abgeschätzt werden, nur dass hier keine niederenergetischen Elektronen verwendet werden. Die Beschleunigungsspannungen liegen bei 100 kV bis 300 kV. Man erhält also für diese Spannungen Auflösungen von 3,8 pm bis 2,2 pm. Somit ist es möglich, bei geeigneter Probendicke atomare Auflösung zur Bestimmung kristallographischer Gitternetzebenen in Objekten zu erreichen.

2.7 Ultrahochvakuum (UHV)

Um erfolgreich Oberflächen und ihre Eigenschaften in nahezu atomaren Auflösungen charakterisieren zu können, ist es unumgänglich, **atomar sauber** zu arbeiten. Die zu untersuchende Oberfläche muss also für die Dauer des Experiments frei von Kontaminationen bleiben. Nach der kinetischen Gastheorie gilt, dass eine Oberfläche bei einem Druck $p = 1 * 10^{-6}$ mbar innerhalb einer Sekunde von einer Monolage eines reaktiven Gases bedeckt ist. Dabei wird angenommen, dass alle auf die Oberfläche treffenden Gasatome adsorbieren. Um ein sinnvolles Zeitfenster für ein Experiment zu bekommen, d. h. Minuten oder mehrere Stunden, ist es daher nötig, bei kleineren Drücken unter 10^{-9} mbar zu arbeiten. Hier liegt die Bedeckungszeit für eine Monolage schon bei ca. einer Stunde. Der experimentelle Vorteil bei Drücken unter 10^{-9} mbar ist offensichtlich. Jedoch verkompliziert sich das Experiment insofern, als eine genau darauf zugeschnittene Anlage vorhanden sein oder aufgebaut werden muss. Auch sollte man tunlichst die Möglichkeit haben, Proben im Ultrahochvakuum (UHV) zu reinigen, um überhaupt erst einmal Zugang zu einer atomar sauberen Oberfläche zu bekommen. Weitergehende Erläuterungen zur kinetischen Gastheorie oder zur Herstellung eines Ultrahochvakuums sollen hier nicht gegeben werden. Sie können in der Standardfachliteratur nachgelesen werden [96–99].

Kapitel 3

Aufbau der Anlage

In diesem Kapitel werden die experimentellen Anordnungen und der gesamte Anlagenaufbau beschrieben. Alle Experimente, bis auf die morphologischen Untersuchungen mithilfe des Transmissionselektronenmikroskops, sind *in-situ* unter Ultrahochvakuumbedingungen erfolgt. Dadurch ist die Sauberkeit der Probenoberflächen über einen langen Zeitraum garantiert. Unterteilt ist die Vakuumkammer in drei Bereiche: die Clusterquelle, die Präparationskammer und die STM-Kammer. Die genaue Beschreibung findet sich in den jeweiligen Unterkapiteln.

STM- und Präparationskammer stehen auf pneumatischen Dämpfern, so dass eine Schwingungsentkopplung (von z. B. Gebäudeschwingungen) möglich ist. Für beide Kammern gibt es je eine Turbomolekularpumpe TMP520 der Firma Pfeiffer/Balzers (Saugvermögen 480 l/s) mit Vorpumpe DUO20M (Saugvermögen ca. 5 l/s) von Pfeiffer Vacuum. Der damit erreichbare Druck liegt bei ca. $5,0 * 10^{-11}$ mbar. Je Kammer sind zusätzlich noch eine Ionengetterpumpe vom Typ StarCellTM der Firma Variaa (Saugvermögen ca. 240 l/s) und eine Titansublimationspumpe vorhanden. So kann auch im Standby, d. h. ohne Turbomolekularpumpen, ein Druck von $\leq 1,0 * 10^{-10}$ mbar und noch kleiner gewährleistet werden. Dies ermöglicht über einen langen Zeitraum eine Probencharakterisierung ohne Kontamination durch Sauerstoff oder andere Restgasbestandteile.

3.1 Clusterquelle

Die Clusterquelle bzw. Partikelquelle ist eine Modifikation der ursprünglichen *Arc Cluster Ion Source* (ACIS), welche seinerzeit von Ralph Methling in der Arbeitsgruppe um Prof. K.-H. Meiwes-Broer (Universität Rostock) entwickelt wurde [6]. Dabei handelt es sich um eine ultrahochvakuumtaugliche, kontinuierlich laufende Bogenentladungsquelle. Die schematische Darstellung der gesamten Quelle ist in Abbildung 3.1 (a) gegeben. Die Quelle besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: Hohlkathode, Skimmer und 90°-Deflektor zur Massenseparation und Strahlumlenkung geladener Teilchen. Die einzelnen Elemente und ihr Funktionsprinzip sollen im Folgenden etwas detaillierter dargestellt werden.

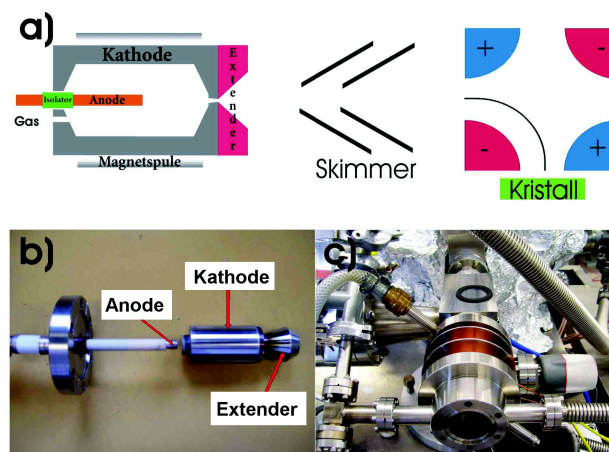


Abbildung 3.1: (a) Schematischer Aufbau der *Arc Cluster Ion Source*, bestehend aus einer metallischen Hohlkathode, einer wassergekühlten Kupferanode und einem Edelstahlxtender. Weitere Elemente sind die Skimmer zur Strahlausdünnung und das folgende elektrostatische Quadrupol zur Massentrennung und 90°-Umlenkung. (b) Darstellung der ACIS, bestehend aus Kupferanode, Hohlkathode und Extender. (c) Wassergekühlter Rotationskörper, der im Betrieb die Kathode enthält.

Die eigentliche Clusterquelle besteht unter anderem aus einer wassergekühlten Kupferanode, einer leitfähigen Metall-Hohlkathode und einem Extender. Abbildung 3.1 (b) zeigt die ausgebaute Anoden/Kathoden-Anordnung. Diese Anordnung ist im Betrieb in einen wasserkühlbaren Rotationskörper

gemäß Abbildung 3.1 (c) eingebettet. Im Wesentlichen wird in einer Edelgasatmosphäre eine Niederdruck-Bogenentladung zwischen Anode und Kathode gezündet. Im Brennfleck des Lichtbogens verdampft dann das Material der Hohlkathode, aus dem nachher die Nanopartikel bestehen. Das Metaldampf/Edelgas-Gemisch strömt nun durch den Extender und expandiert in einer Überschall-expansion in das Ultrahochvakuum. Dabei kommt es durch das Zusammenwirken mehrerer Prozesse zur Formung von Nanopartikeln:

1. Abkühlung des Metaldampfes durch Stöße mit dem Edelgas,
2. Kondensation einzelner Atome zu Clustern,
3. adiabatische Expansion der Cluster und des Edelgases durch den Extender mit weitergehender Abkühlung und Kondensation zu Nanopartikeln.

Dabei ist die Partikelstrahlgeschwindigkeit an die Geschwindigkeit der Gasexpansion gekoppelt. Diese Expansion wird wiederum durch die Bohrung des Extenders und dessen Öffnungsverhältnis beeinflusst.

Des Weiteren hat die Trägergasart einen Einfluss auf die Größe der entstehenden Nanopartikel, da die Partikelkühlung gasartabhängig ist. Bei leichteren Gasen entstehen kleinere Partikel, da die effektive Kühlung der Partikel und die damit verbundene Möglichkeit zu kondensieren schwächer ist (s. Kapitel 2.3.4).

Der Partikelstrahl durchläuft hinter dem Extender eine kleine Expansionskammer, in der ein Paar Skimmerbleche angebracht ist. Sinn und Zweck der Skimmerbleche ist es, den Partikelstrahl auszudünnen, also das Edelgas zu entfernen, und den Strahl weiter zu kühlen.

Diese Kammer (s. Abb. 3.2) wird dazu in zwei Pumpstufen ständig abgepumpt, so dass eine Überführung des Clusterstrahls in ein Ultrahochvakuum möglich ist. Die erste Pumpstufe basiert auf dem Zusammenspiel einer Scroll- und einer Wälzkolbenpumpe (Fa. BOCEdwards, Saugvermögen 70 l/s und Fa. Leybold, Saugvermögen 40 l/s). Die zweite Pumpstufe besteht aus einer Turbomolekularpumpe TMP240 (Balzers) mit einem Saugvermögen von

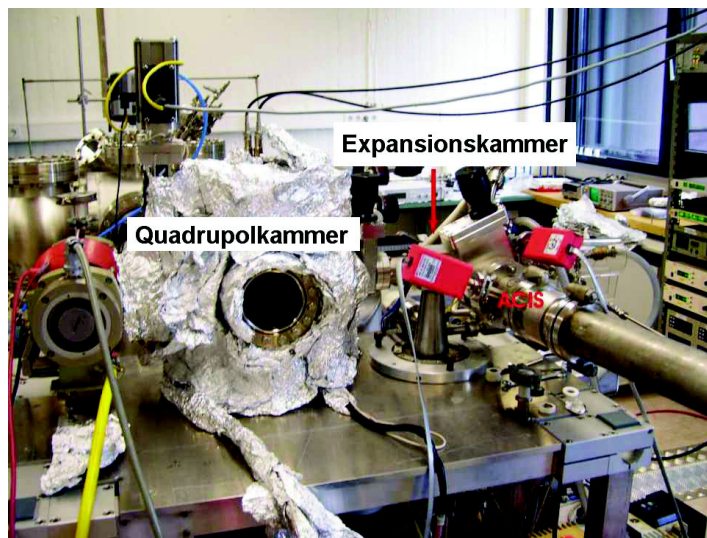


Abbildung 3.2: Foto der gesamten Quelle. In der Expansionskammer sind die Skimmer eingebaut, des Weiteren zwei Pumpstufen, eine nach rechts und eine nach unten geführt. Links ist die Quadrupolkammer mit dem elektrostatischen Quadrupol zu sehen.

240 l/s und dazugehöriger Drehschieberpumpe DUO16 (Balzers). Die Partikelquelle ist außerdem über ein Ventil mit der Quadrupolkammer verbunden, in der der Strahl dann massenselektiert werden kann.

Die Zündspannung des Gases beträgt ungefähr 960 V, abhängig von Kathodenmaterial und Gasdruck, und geht dann in eine kontinuierliche Bogenentladung (ca. 20 V) über. Dabei fließt ein Strom von 40 A durch die Bogenentladung. Das heißt, im Betrieb muss eine Wärmeleistung von bis zu 800 W abgeführt werden. Dies wird durch eine permanente Wasserkühlung des Rotationskörpers erreicht. Für die nötige Spannung zwischen Anode und Kathode steht ein FUG2000-Netzteil zur Verfügung. Die Stromquelle ist ein handelsüblicher Schweißtrafo der Firma Rehm. Um einen Hochspannungsimpuls in den Trafo zu vermeiden, ist dieser mit einer Hochleistungsdiode vom Typ T85HFL100S05 in Sperr-Richtung geschützt.

Das Treibgas wird mittels eines Flussreglers der Firma MKS vom Typ PR4000 über einen Bypass in die Kathode geleitet. Dadurch kann zum einen der Druck der Gasentladung geregelt werden, zum anderen ist es auch mög-

lich, ein Gasgemisch einzuleiten (z. B. 50 % Helium, 50 % Argon etc.), was allerdings in dieser Arbeit nicht untersucht wird. Hier wird nur Argon als Treibgas benutzt bei einem Druck zwischen 8 mbar und 12 mbar.

Die Kühlung der Kathode wird durch den Rotationskörper bewirkt, in dem die Kathode liegt (s. Abb. 3.1 (c)). Er ist ein doppelwandiger Hohlzylinder, in den die Kathode mit Extender passgenau eingeschoben werden kann. Dies ist äußerst wichtig, da ein guter Massekontakt für die Gasentladung vorhanden sein muss, andererseits nur die exakte Anpassung von Innendurchmesser des wassergekühlten Rotationskörpers und Außendurchmesser der Kathode eine ideale Wärmeableitung garantiert. Hierbei ist auch die Wärmeausdehnung des Kathodenmaterials zu berücksichtigen. Sollte eine effektive Kühlung nicht gewährleistet sein, kann es zur Verformung der Kathode kommen. Diese wäre dann im schlimmsten Fall nicht mehr entfernbar. Auch wäre ein Durchschmelzen der Kathode denkbar mit anschließender Beschädigung des wassergekühlten Rotationskörpers.

Die Hohlkathode (s. Abb. 3.1 (b)) hat einen Durchmesser von 32 mm und eine Länge von 50 mm. Es wurden verschiedene Innenwandstärken und Wandabschlussstärken getestet, welche die Lebensdauer der Kathode und ihre Zündeigenschaften stark beeinflussen. Es hat sich als Vorteil erwiesen, einen dicken Wandabschluss aus Sicherheitsgründen zu bevorzugen. Auch die Lebensdauer einer Kathode läßt sich so erheblich, wenn nicht nahezu unendlich verlängern. Der Grund hierfür ist, dass der Lichtbogen ab und zu ausreißt und nicht, wie vorgesehen, das Material der Innenwand verdampft, sondern das Material der Abschlusswand.

Die Anode ragt ca. 30 mm in die Kathode hinein und ist bis auf ihre Spitze vollständig durch eine Aluminiumoxidkeramik isoliert. Lediglich ein Teil der Anodenspitze sieht das Potential der Kathode. So wird garantiert, dass der Lichtbogen mittig in der Kathode gezündet wird. Der gegenüber der Anode angeschraubte Extender ist durch einen Expansionskanal mit einem Durchmesser von 1 mm und einer Länge von 3 mm mit der Kathode verbunden. Dieser Abstand ist nötig, um einen Überschlag des Bogens in den Extender (Edelstahl) zu vermeiden.

Die Kühlung des Extenders erfolgt dabei nur über die Kontaktfläche zur

Hohlkathode. Diese Kontaktfläche ist möglichst groß zu wählen. Der Kanaldurchmesser und der Extender beeinflussen erstens stark die Größenverteilung der Partikel und zweitens die Flussgeschwindigkeit des Treibgases und damit auch die Geschwindigkeit der Partikel [60]. Um vergleichende Experimente mit verschiedenen Materialien durchzuführen, müssen also sowohl die Kathode als auch der Extender und die Kanaldimensionen in ihren Bauformen identisch sein.

Die Anode wird an einen CF35-Flansch im Rotationskörper mit einer Vitondichtung angeflanscht. Gegenüber liegt die Expansionskammer mit den Pumpstufen und den Skimmern, die kupfergedichtet angebracht sind.

Durch diesen modularen Aufbau ist eine einfache Zerlegung des Anoden/Kathoden-Systems möglich. Dies ist nach jedem Schuss des Experiments nötig, da die Dauer eines Schusses durch die Pumpleistung der STM-Kammer und der Quadrupolkammer begrenzt ist. Auch zeigen sich in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser hin und wieder Verstopfungen.

Des Weiteren läßt sich durch eine Feldspule ein Magnetfeld innerhalb der Kathode erzeugen. Dies beeinflusst das Verhalten des Lichtbogens innerhalb der Kathode (s. Kap. 2.3.3). Die hier anlegbaren Magnetfelder verlaufen an den Kathodenenden aufgrund der Materialneigung nicht mehr parallel zur Kathodenebene. Die entstehende axiale Magnetfeldkomponente sorgt für die Robson-Drift mit der Konsequenz, dass sich der Lichtbogen in die Mitte der Kathode zurückbewegt. Damit ist die Bewegung des Bogens auf den mittleren Teil der Kathode beschränkt. Dieser Vorgang verhindert eine Beschädigung der Clusterquelle (z. B. durch Austreten des Lichtbogens in den Extender). Außerdem sorgt das Magnetfeld zusammen mit der retrograden Bewegung des Bogens um die Anodenachse für eine gleichmäßige Erosion des Kathodenmaterials.

Die Partikelquelle ist direkt mit einer kleinen Vakuumkammer verbunden, in der die Massenseparation und gleichzeitig die Strahlumlenkung erfolgt. Im Betrieb herrscht in dieser Kammer ein Druck von $p = 2,8 * 10^{-10}$ mbar. Erreicht wird dies durch ein Pumpsystem mit einer Kombination von Turbomolekularpumpe TMP320, Ionengetterpumpe (StarCellTM) und Titansublimationspumpe. Im Innern der Kammer befindet sich lediglich ein Deflektor,

um den Partikelstrahl um 90° abzulenken. Dieser Deflektor besteht aus einem elektrostatischen Quadrupol (Abb. 3.3), aufgebaut aus vier kreisausechnittenden Stäben. Jeweils paarweise kann eine Spannung zwischen 20 V und 2000 V angelegt werden. Abgeschirmt werden sowohl die Eintritts- und Austrittsöffnung als auch das gesamte Quadrupol durch ein geerdetes Gitter nach Farley [100], um Streufelder und dadurch größere Aberrationen im Strahlprofil zu vermeiden. Der Partikelstrahl läuft nun durch die Schnittebene (x, y-Ebene) dieser Anordnung. Dadurch fliegen die Teilchen nach Zeman [101] auf den Trajektorien

$$x(t) = \frac{D}{2} \sqrt{\frac{4V_0}{KD^2}} \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \sinh\left(\sqrt{\frac{2eK}{m}}t\right) \quad (3.1)$$

$$y(t) = \frac{D}{2} \sqrt{\frac{4V_0}{KD^2}} \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) \sin\left(\sqrt{\frac{2eK}{m}}t\right) \quad (3.2)$$

die über das Potential

$$\frac{V - V_0}{K} = x^2 - y^2 \quad (3.3)$$

miteinander verknüpft sind. (e Elementarladung, m Teilchenmasse, D Seitenlänge des Quadrupols, V_0 Eintrittsenergie der Teilchen, V Potential am Quadrupol, K systemabhängiger Parameter)

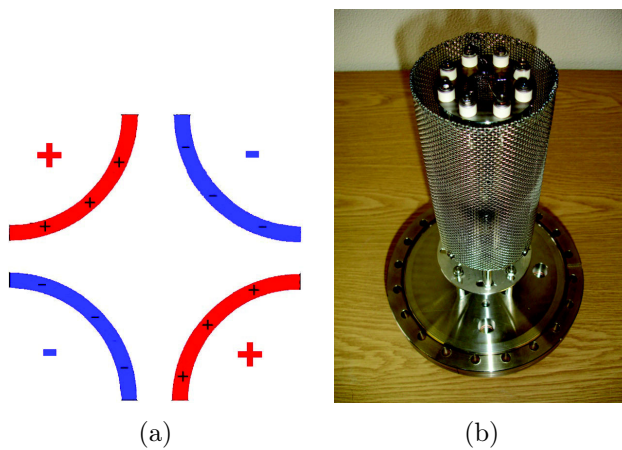


Abbildung 3.3: (a) Schematischer Aufbau des elektrostatischen Quadrupols; (b) Aufbau des Quadrupols nach [100].

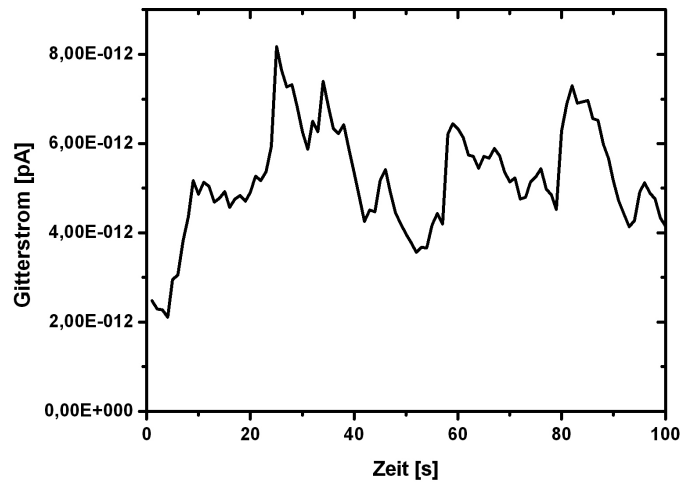


Abbildung 3.4: Echtzeitverlauf des Partikelstroms.

Teilchen gleicher Masse und Geschwindigkeit werden dann auf Bahnen mit passendem e/m -Verhältnis abgelenkt. Größere oder schnellere Teilchen oder auch mehrfach geladene werden im Idealfall dann nicht durch die Austrittsöffnung abgelenkt. So ist durch Einstellen des elektrostatischen Potentials eine Massenselektion der Partikel möglich. Diese Selektion hat eine ungefähre Massenaufösung $\Delta m/m$ von ca. 10 %, was für die Untersuchungen an Partikeln in dieser Arbeit völlig ausreicht.

Die Intensität des geladenen Clusterstrahls kann mithilfe eines einfachen Detektors gemessen werden. Er besteht aus einem feinmaschigen, gut leitenden Drahtgitter, welches in der Verbindung zwischen Quadrupolkammer und STM-Kammer angebracht ist. Der Strom, der an diesem isoliert befestigten Gitter gemessen wird, ist ein Maß für die Anzahl der im Strahl befindlichen Partikel. Gemessen wird dieser Strom mithilfe eines Elektrometers Modell 6514 der Firma Keithly. Berücksichtigt man noch die Transparenz des Gitters von 86 %, dann gilt für den Teilchenfluss, wenn man annimmt, dass jeder Partikel nur einfach geladen ist:

$$\Phi = \frac{I}{F} \times 0.86 = n \times \frac{e}{F} \times 0.86 \quad (3.4)$$

mit Φ als Flächenstromdichte, I dem gemessenen Teilchenstrom und der

Strahlquerschnittsfläche F . Die Teilchenanzahl, welche auch auf das Target trifft, wäre exakt bestimmbar durch

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \quad (3.5)$$

Damit ergibt sich die absolute Teilchenanzahl n zu

$$n = \frac{\int \Phi dt}{e} = \frac{\int I dt}{F \times e} \times 0.86 \quad (3.6)$$

Die Abbildung 3.4 zeigt ein Beispiel für den Teilchenfluss, der in Echtzeit gemessen wurde. Das ergibt eine gut geschätzte Gesamtteilchendichte von drei Teilchen pro 1000 nm^2 , die auf die Probe treffen sollten. Außerdem ist durch eine kleine Erweiterung mit einem z-Hub auch eine relativ genaue Strahllokalisierung und damit Positionierung möglich.

3.2 Präparationskammer

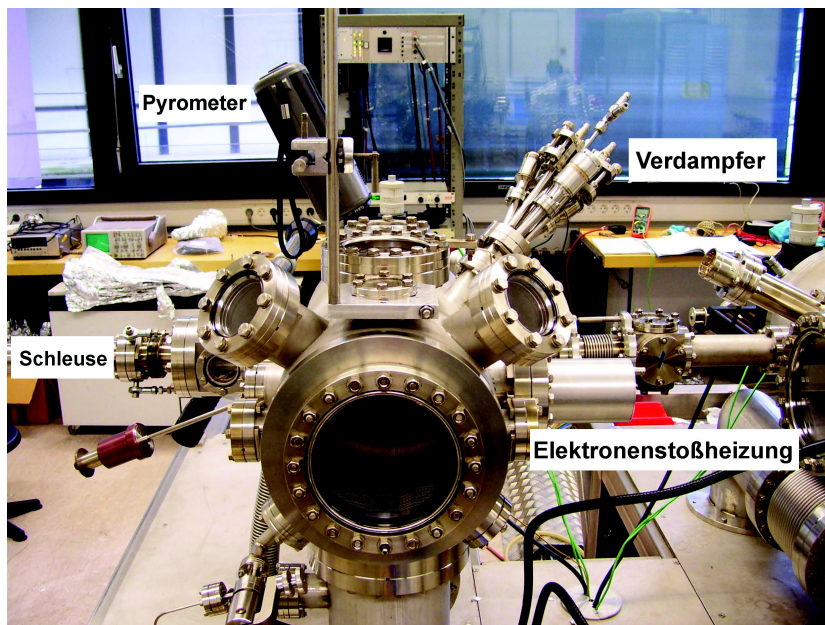


Abbildung 3.5: Aufbau der Präparationskammer mit Dreifachverdampfer, Stoßheizung, Spitzen-Heizstation und Probenheizung.

In dieser Kammer, dargestellt in Abbildung 3.5, werden die Oberflächen, auf denen dann Nanopartikel deponiert werden, präpariert. Die Kammer ist direkt mit der STM-Kammer verbunden und über ein Zwischenventil von dieser trennbar. Somit werden Verunreinigungen der STM-Kammer vermieden, wie sie z. B. in Form von Metaldämpfen beim Herstellen ultradünner Schichten entstehen können. Eingebaut sind: ein Dreifachverdampfer EFM3T der Firma Omicron zur Herstellung epitaxischer Schichten; eine Elektronenstoßheizung zum Reinigen und ggf. Heizen der Proben auf Temperaturen über 2500 K. Zudem besteht die Möglichkeit, aus Wolfram bestehende STM-Spitzen auf einer weiteren Heizstation kurzzeitig zu erhitzen. Diese Station wurde als Erweiterung des Manipulators entwickelt, da gewährleistet sein muss, dass nur die Spitze und nicht die Spitzentransporthalterung erwärmt wird. Diese Halterung enthält einen Magneten, der die STM-Spitzen fixiert. Bei zu hoher Erwärmung der Halterung wird möglicherweise die Klebestelle des Magneten zerstört, schlimmstenfalls der Magnet selbst, sollte seine Curie-Temperatur erreicht oder gar überschritten werden.

3.3 STM-Kammer

In dieser Kammer, dargestellt in Abbildung 3.6, befinden sich ein LEED/AES-System des Typs SpectaLEED und das MicroSPM, beide jeweils hergestellt von der Firma Omicron. Das SpectaLEED mit integriertem Auger-Spektrometer ist ein sog. *Rear-View*-LEED (Abb. 3.7 (a)), das heißt, das LEED-Bild kann von vorne ohne zusätzliche Fenster in der Anlage betrachtet werden. Das SpectaLEED besteht aus einer Elektronenkanone, die einen Elektronenstrahl bis zu 3,5 keV erzeugen kann, einem Vier-Gitter-Analysator und einem Leuchtschirm, auf dem das LEED-Bild entsteht. Über die Spannungen am Wehnelt-Zylinder und das Linsensystem kann der Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert werden. Die dort gestreuten Elektronen werden durch den Gitteranalysator nach der Größe ihrer Energie gefiltert (für Auger-Spektroskopie). Für LEED werden die ankommenden Elektronen nochmals beschleunigt, so dass sie einen Reflex auf dem Leuchtschirm erzeugen [102].

Das MicroSPM besitzt einen Röhren-Scanner mit einer maximalen Ras-

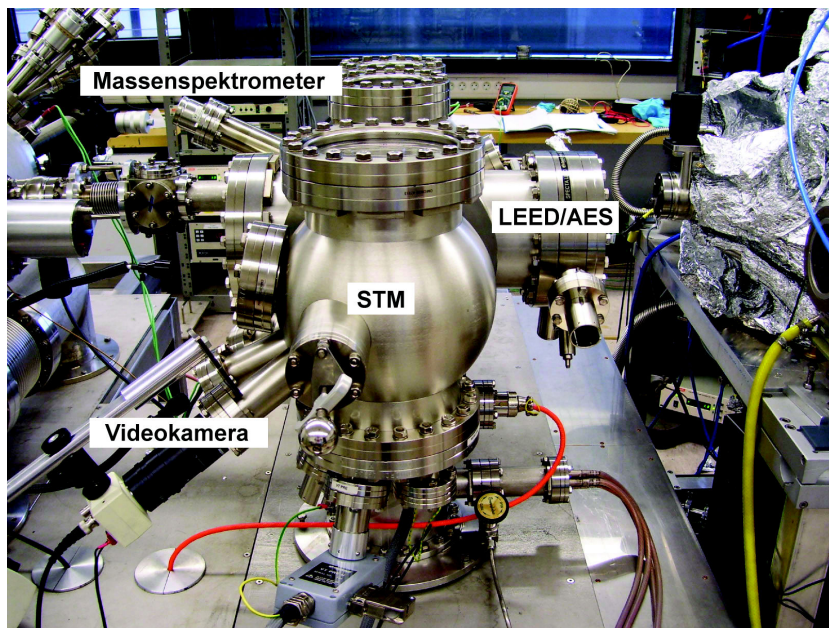


Abbildung 3.6: Aufbau der STM-Kammer mit MOKE-Erweiterung. Bestandteile: LEED/AES-System, STM, Probenheizung, Massenspektrometer

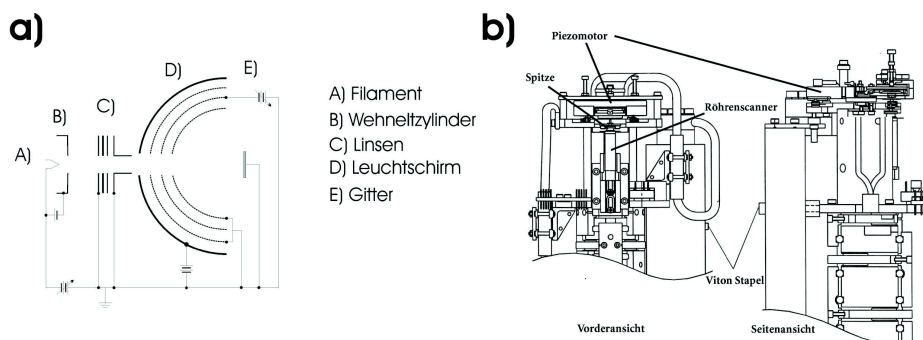


Abbildung 3.7: (a) Prinzipieller LEED/AES-Aufbau. Elektronen werden aus einem Filament emittiert und in einem Linsensystem auf die Probe beschleunigt und fokussiert. Die gestreuten Elektronen werden im Vier-Gitter-Analysator und im Leuchtschirm detektiert. (b) Aufbau des MicroSPM von Omicron (aus [103]). Die gesamte Einheit, bestehend aus Scanner, Spitze und R/Φ -Piezomotor, steht auf einem Vitonstapel.

terfläche von $15 \mu\text{m} * 15 \mu\text{m}$ und einem z-Hub von $2 \mu\text{m}$. Die erreichbare z-Auflösung beträgt weniger als $0,01 \text{ nm}$. Das MicroSPM (Abb. 3.7 (b)) besteht im Wesentlichen aus einer auf einem Viton-Stapel gelagerten Scannereinheit.

Hierdurch werden hochfrequente, z. B. akustische Schwingungen gedämpft. Die Grobpositionierung der Probenhalterung erfolgt in einer Ebene durch einen R/Φ -Piezomotor.

Zusätzlich befindet sich hier ein Massenspektrometer des Typs QMS200A von Pfeiffer Vacuum und eine resistive Manipulatorheizung. Die damit erreichbaren Temperaturen liegen bei ca. 1200 K auf einer Wolframkristalloberfläche. Für Temperaturen über 540 °C werden diese pyrometrisch bestimmt, ansonsten mit zwei kalibrierten Thermoelementen (Typ J), die sich in der Probenhalterung befinden. Erweitert wurde dieser Linearmanipulator mit einem Detektorplättchen zur Positionsfindung des Partikelstrahls. Dazu wird lediglich die Ladung der Partikel und der somit entstehende Strom mit einem Elektrometer Modell 6514 der Firma Keithly gemessen. Die hierbei ermittelten Ströme liegen zwischen 1 pA und 100 pA. Abermals eine Ergänzung stellt die MOKE-Erweiterung der Kammer dar. Hier besteht die Möglichkeit, eine weitere Probe zu parken oder, wie vorgesehen, magnetische Proben mithilfe des transversalen magneto-optischen Kerr-Effekts (T-MOKE) zu charakterisieren.

Zur Partikeldeposition wird diese STM-Kammer über einen Anschlussport plus Ventil mit der Quadrupolkammer verbunden. Aus dem Verbindungsstück zwischen beiden Kammern wird die Luft über einen Bypass zur Clusterquelle abgepumpt. Dabei liegt der Druck bei ca. $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar im Verbindungsstück ohne Ausheizen. Nach dem Öffnen des Ventils zur Quadrupolkammer wird nach kurzem Druckanstieg ein Druck von $3,0 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Somit ist der Übergang zur STM-Kammer und die Partikeldeposition problemlos durchführbar. Für die Rastertunnelmikroskopie muss die Quadrupolkammer wieder von der STM-Kammer entkoppelt werden, da sie nicht pneumatisch schwingungsgedämpft ist.

3.4 Proben-Präparation

Um immer vergleichbare Proben herzustellen, ist es wichtig, den Herstellungsprozess genauer zu untersuchen. Die Partikeldeposition benötigt eine klar definierte Targetoberfläche. Der in diesen Experimenten verwandte W(110)-

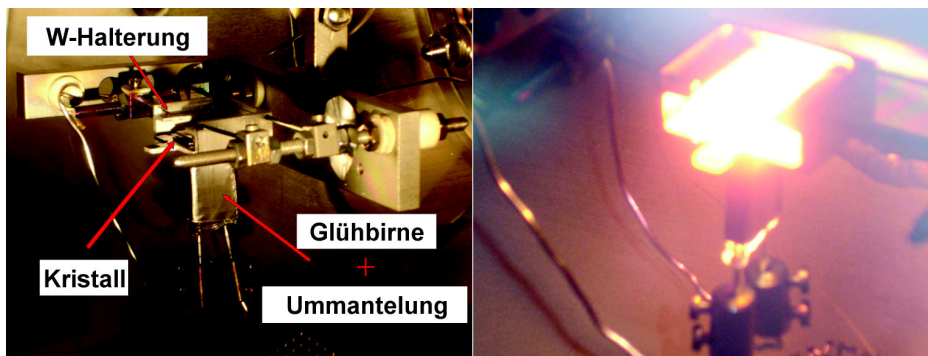


Abbildung 3.8: Einfacher Aufbau der Elektronenstoßheizung aus Glühbirnenfilament und einer auf Hochspannung gelegten Schublade für die Wolframprobe.

Einkristall eignet sich aus verschiedenen Gründen besonders gut dafür:

1. er ist ein einkristallines Substrat;
2. Schichten haften gut aufgrund der hohen Oberflächenenergie von $4,007 \text{ J/m}^2$ [104];
3. er ist einfach zu reinigen [105–107];
4. er ist wiederverwendbar;
5. Wolfram ist ein nichtmagnetisches Material.

Die Reinigungsprozedur erfolgt z. B. nach Bode et al. [107]. Dazu sind sehr hohe Temperaturen notwendig. Auf der vorhandenen Elektronenstoßheizung können diese nötigen Temperaturen (bis zu 2500 K) erreicht werden. Im Prinzip werden nur Elektronen aus einem Filament durch Glühemission emittiert und durch eine Hochspannung auf die Probe beschleunigt, wo sie im Moment des Auftreffens die Probe erhitzen. Abbildung 3.8 zeigt die Elektronenstoßheizung im Ruhezustand und im Betrieb. Diese Heizstation besteht aus einer kommerziell erhältlichen Halogenlampe (100 W, 12 V), deren Glasummantelung entfernt wurde, und einer Wolframschublade, die an Wolframstäben aufgehängt ist. Grund für die Materialwahl ist der hohe Schmelzpunkt von Wolfram, der bei ca. 3695 K liegt. Die Schublade und damit auch eine dort

liegende Probe kann auf Hochspannung gelegt werden. Eine Tantalummantelung des Lampenfilaments dient zur Fokussierung und als Hitzeschild. Das Filament schwebt dabei ca. 1 mm unter der Probenhalterung. Bei einem Filamentstrom von 3,6 A und einer Hochspannung von 2 kV kann so ein Emissionsstrom bis zu 300 mA fließen. Das heißt, es wird eine Heizleistung von 600 W erzielt.

Der Kristall wird für die Reinigung in mehreren Zyklen Sauerstoff ge-
glüht und in kurzer Zeit (3 s - 4 s) ultrahoch erhitzt (geflasht). Das Glühen erfolgt bei einem Druck von 10^{-7} mbar bei ca. 1600 K. Dadurch werden Kohlenstoffverunreinigungen der Oberfläche in Kohlenstoffmonoxid und -dioxid überführt, die beide gasförmig sind und abgepumpt werden können. Geflasht wird bei einer Temperatur von mindestens 2300 K. Dies hat zur Folge, dass das auch beim Glühen entstehende Wolframoxid von der Oberfläche desorbiert. Charakterisiert wird die Wolframoberfläche dann mit LEED und AES. Abbildung 3.9 (a) zeigt ein LEED-Bild einer sauberen W(110)-Oberfläche und eine dazugehörige STM-Aufnahme (b). Es sind keine Überstrukturen von Kohlenstoff oder Sauerstoff im LEED-Bild zu erkennen. Die Defektdichte der Oberfläche kann durch verschiedene Parameter wie z. B. den Sauerstoffdruck beim Glühen weiter reduziert werden [107].

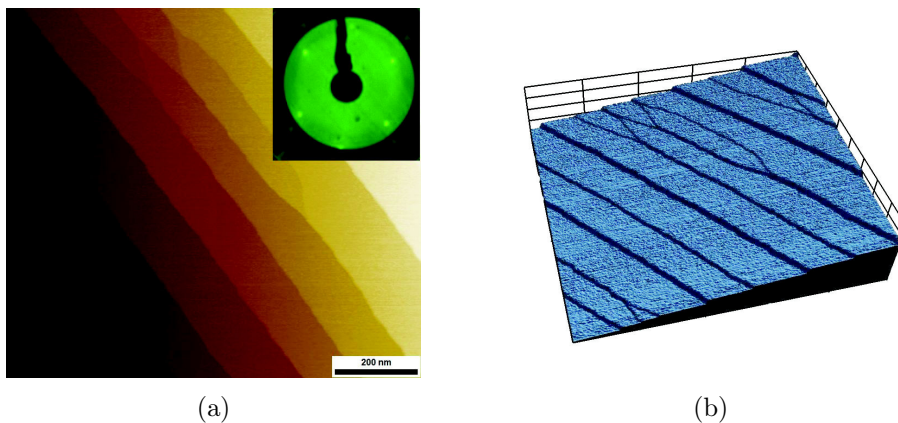


Abbildung 3.9: (a) LEED-Bild (im Inset) und STM-Aufnahme eines zy-
klisch ge-
glühten und geflashten W(110)-Kristalls. (b) Die 3D-Ansicht zeigt
deutlich den Stufenverlauf, der zur exakten z-Kalibrierung des z-Piezos dient.

3.5 Herstellung der STM-Spitzen

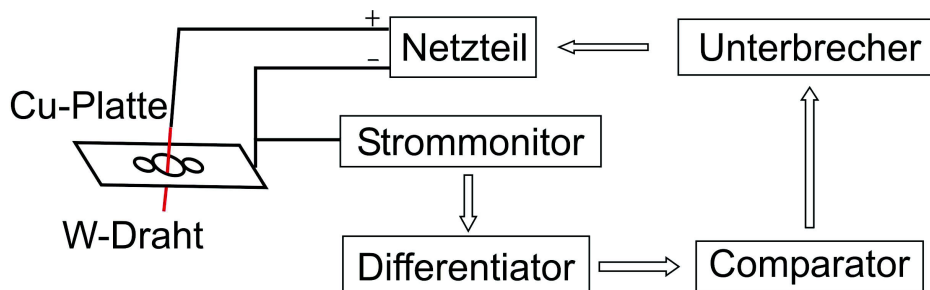
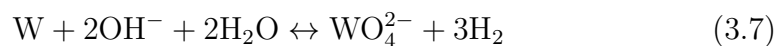


Abbildung 3.10: Der schematische Aufbau des Spitzenätzstandes mit Abschaltautomatik.

Die für das Rastertunnelmikroskop benötigten Spitzen wurden alle selbst hergestellt. Um einheitliche Spitzen zu erhalten, wurden verschiedene, meist nicht zufriedenstellende Verfahren ausgetestet und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dazu wurde ein polykristalliner Wolframdraht in Natrium- oder Kaliumhydroxid-Lösungen elektrochemisch geätzt. Vereinfacht läuft folgende Redox-Reaktion ab:



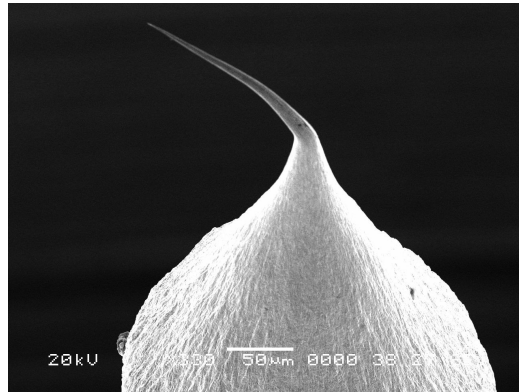
Wolfram wird dabei im anodischen Prozess zu WO_4^{2-} oxidiert und geht dann in die Lösung über [108]. Dabei soll das Ätzen möglichst nur in einem wohldefinierten Bereich des Drahtes stattfinden; bei zu starker Wasserstoff-Bildung entstehen Blasen, die den Ätzfilm aufweiten oder zerstören. Die eigentliche STM-Spitze entsteht dann beim Abreißen oder Durchätzen des Drahtes. Wie in [109, 110] gezeigt, hängt der Radius der Spitzen unter anderem von der Abschaltdauer des Ätzvorgangs ab. Je schneller der Ätzprozess beendet wird, umso eher vermeidet man ein Über- und damit Rundätzen der Tunnelspitze. Diverse Abschaltautomatiken, die durch Monitoring der Ätzströme und Spannungen eben dies verhindern sollen, können z. B. nach Anwei et al. [111] und Nakamura et al. [109] gebaut werden. Es gibt etliche Ätzstandaufbauten, wie z. B. in [112] eine einfache Platinschleife mit einem Film aus Ätzflüssigkeit, der als Ätzbad dient. Andere Autoren tauchen den Draht ganz in die

Ätzflüssigkeit und verhindern durch eine PFTE-Isolierung des Wolframdrahtes eine vollständige Benetzung des Drahtes [113]. So wird nur im Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche geätzt. Wieder andere Verfahren benutzen Wechselspannung statt Gleichspannung oder auch beides nacheinander [114–117].

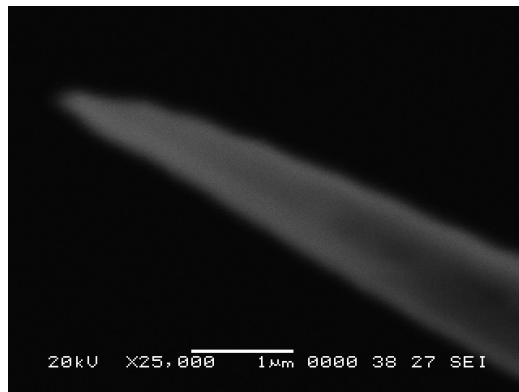
Hier dient als Ätzbad nach Kazinczi et al. [108] eine Kupferplatte, wie in Abbildung 3.10 dargestellt. In den drei Bohrungen befindet sich ein dünner Film, bestehend aus einer Ätzlösung, die bei Bedarf nachtitriert werden kann. Der zu ätzende Wolframdraht liegt innerhalb der mittleren Bohrung, ohne die Kupferplatte zu berühren (Kurzschluss). Die zwei übrigen Bohrungen dienen als Reservoir für die Ätzlösung. Die geätzte Spitze reißt nach kurzem Ätzen ab, wird durch einen Seifenschaum aufgefangen und anschließend sofort mit demineralisiertem Wasser von Lösungsresten gereinigt. Getestet wurde dies für verschiedene Ätzgeschwindigkeiten und -lösungen mit dem Rasterelektronenmikroskop. Beispielhaft ist in Abbildung 3.11 eine mit diesem Ätzverfahren hergestellte Wolframspitze zu sehen.

Vertieft wurde die Untersuchung dieses Verfahrens in einer Bachelorarbeit [118]. Dabei wurde eine spezielle Abschaltautomatik entworfen, die theoretisch in ca. 20 ns den Stromfluss unterbrechen könnte. Die Abschaltzeit hat, wie zuvor erwähnt [109, 110], Auswirkungen auf Form und Qualität der STM-Spitze. Die Schwierigkeit liegt darin, die Schaltschwelle zu finden, bei der die Automatik den Ätzvorgang unterbricht. Abbildung 3.12 zeigt diese Schwierigkeit anhand eines Beispiels. Hier sind zwei Messungen des Spannungsverlaufs in verschiedenen Ätzprozessen dargestellt. Beim Abreißen der Spitze fällt hier die Spannung schnell ab. Dieser Moment ist zu detektieren und erfordert eine entsprechende Reaktion der Abschaltautomatik. Die erwähnte Arbeit [118] zeigt, dass dieses Vorgehen prinzipiell geeignet ist, die Spitzen zu charakterisieren, wenn eine passende zeitliche Auflösung vorhanden ist.

Es hat sich herausgestellt, dass eine vier-molare Kaliumhydroxidlösung bei einer Spannung von ca. 5 V relativ gut reproduzierbare Spitzen erzeugt. Dabei können auch beide Seiten des Wolframdrahtes als STM-Spitze benutzt werden. Die Wolframoxidschicht der STM-Spitzen wurde nicht durch Flashen der Tunnelspitze entfernt, da es hier zu starken Verformungen der Spitze



(a)



(b)

Abbildung 3.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines selbst geätzten W-Drahtes. (a) 1000-fache Vergrößerung, (b) 25000-fache Vergrößerung der Spitze.

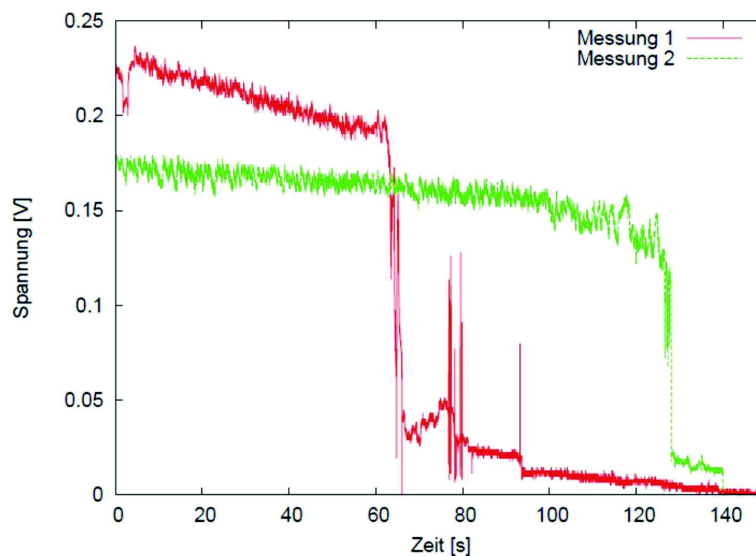


Abbildung 3.12: U/t-Kennlinie der Abschaltautomatik. Deutlich ist der Schaltprozess der Elektronik zu erkennen.

kommt. Dennoch ist es möglich, gute Abbildungen einer Oberfläche zu erzielen. Abbildung 3.13 demonstriert hier die erreichbare Auflösung mit einer selbsthergestellten Spitze. Die Aufnahme zeigt einen ungefilterten Scannausschnitt von $1,2 \text{ nm} \times 1,2 \text{ nm}$ ($I = 30 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$) mit 100 Messpunkten pro Zeile bei Raumtemperatur. Die W(110)-Oberfläche ist deutlich zu erkennen.

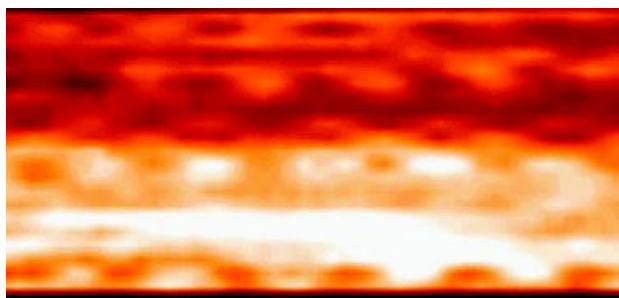


Abbildung 3.13: Bei Raumtemperatur aufgenommenes STM-Bild einer atomar aufgelösten W(110)-Oberfläche ($I = 30 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$).

3.6 Herstellung der TEM-Proben



Abbildung 3.14: Bild der TEM-Halterungen mit dem links dargestellten TEM-Gridhalter, der auf die rechte Probenplatte aufgeschraubt wird.

Für die Charakterisierung der Proben wurden zusätzlich Untersuchungen mithilfe eines Transmissionselektronenmikroskops durchgeführt, wie es in Kapitel 2.6 vorgestellt wurde. Diese TEM-Aufnahmen wurden in der Arbeitsgruppe um Prof. K.-H. Meiwes-Broer von Dr. Viola von Oeynhausen hergestellt. Für diese TEM-Bilder mussten Nanopartikel auf spezielle TEM-Grids aufgebracht werden. Die dazu nötige Halterung ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Sie besteht aus einem modifizierten Stahlprobenhalter, auf dem durch ein Schraubgewinde eine Standard-TEM/REM-Halterung aufgebracht wurde. Die Problematik, die sich ergibt, liegt darin, die Nanopartikelstrahlführung so zu justieren, dass der Strahl die 2 mm große Öffnung genau trifft. Dabei ist zusätzlich sicherzustellen, dass der Partikelstrahl senkrecht auf das TEM-Grid trifft. Die Länge des Strahlarms beträgt dabei, bevor er um 90° von dem Quadrupol abgelenkt wird, ca. 40 cm, nach der Deflektion ca. 100 cm. Das heißt, eine geringe Dejustage z. B. durch den täglichen Betrieb verändert stark die Position des Partikelstrahls. Um dies einzugrenzen, wurden sowohl im Strahlengang als auch auf dem Probenhalter in der STM-Kammer Metallplättchen als Detektoren platziert. Diese sind elektrisch von der Kammer isoliert, so dass die Möglichkeit besteht, mit einem empfindlichen Elektro-

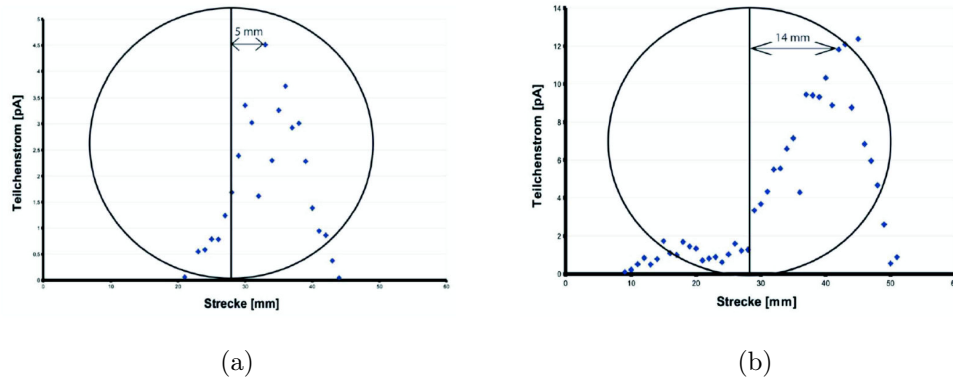


Abbildung 3.15: Ein Beispiel für eine Profilvermessung des Partikelstrahls (aus [119]). (a) Horizontales Profil, (b) vertikales Profil.

meter die aufgrund der Partikelladung entstehenden Ströme zu messen. Der Detektor im Strahlengang ist auf einem z-Hub befestigt, so dass er in eine Richtung durch den Nanopartikelstrahl gefahren werden kann. Wiederholt man dies 90° senkrecht dazu, ergeben sich ein relativ genaues Strahlprofil und eine relativ genaue Lokalisierung. Ein Beispiel für ein solches Profil zeigt Abbildung 3.15. Zusätzlich kann ein zweiter Detektor auf der Probenhalterung die Position des Strahls innerhalb der Probenkammer bestimmen. So kann sichergestellt werden, dass bei optimalen Bedingungen genügend Partikel das Grid oder die Probe treffen. Trotzdem erweist es sich als schwierig, die TEM-Halterung genau senkrecht zu treffen, da zwar die Position des Strahls, nicht aber der nötige Rotationswinkel von Probe zu Partikelstrahl vermessen werden kann. Eine genaue Vermessung des Strahls ist wiederum Gegenstand einer Bachelorarbeit [119]. Die TEM-Grids wurden, nachdem sie eingeschleust waren, direkt mit Partikeln beladen. Dazu wurde im Laufe eines Herstellungszyklus die Partikelquelle ca. 30-40 Minuten abgepumpt. Danach wurden über einen Gesamtzeitraum von 10 Minuten Partikel deponiert. Je nach Quellenzustand, z. B. bei Verstopfung der Extenderdüse, ist dieser Zyklus öfter zu wiederholen, bis ca. 10 Minuten Depositionszeit vorhanden sind. Danach wird die Probe direkt ausgeschleust und in einem Gefäß mit Schutzgas (Stickstoff) aufbewahrt, bis TEM-Untersuchungen möglich sind. Um eine

starke Oxidierung der Nanopartikel zu vermeiden, ist diese Zeit so gering wie möglich gehalten worden.

Kapitel 4

Struktur von 3d-Metall-Nanopartikeln

In diesem Kapitel sollen verschiedene Eigenschaften von deponierten FeCo-, Fe- und Co-Nanopartikeln vorgestellt werden. Die Deposition der Partikel erfolgte auf einer reinen W(110)-Oberfläche mit der in Kapitel 3 vorgestellten ACIS. Die strukturellen Untersuchungen mithilfe des Rastertunnelmikroskops sind *in-situ* im Ultrahochvakuum durchgeführt worden, also ohne den Einfluss von Oxidation auf den strukturellen Zustand der Nanopartikel und der Oberfläche.

Die daraus gewonnenen Informationen, soweit sie Form, Höhe und auch die atomare Struktur der Partikel betreffen, wurden mithilfe extern ausgeführter Transmissionselektronenmikroskopie ergänzt. Verschiedene Aspekte sind dabei zu hinterfragen, weil von großem Interesse:

1. Ist die Struktur dieser Nanopartikel größenabhängig?
2. Wie verhalten sich die Partikel bei höheren Temperaturen?
3. Werden die Partikel nach der Landung nur durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche deformiert?
4. Gibt es eine durch den Depositionsprozess induzierte Strukturänderung?

5. Gibt es einen Unterschied zwischen der Legierung und den reinen Materialien?

Das Kapitel ist daher wie folgt unterteilt: Zuerst werden die strukturellen Materialeigenschaften von Eisen, Kobalt und deren Legierung besprochen, um einen Überblick über diese (Nano-) Materialien zu bekommen. Ein wichtiges Material ist das gewählte Substrat, auf dem dann die Partikel deponiert werden. Dieses Thema wurde schon in Kapitel 3.4 vorgestellt. Es müssen die Größenverteilung und die Quelleneigenschaften neu diskutiert werden, wobei auch die damit verbundene Geschwindigkeitsänderung des Partikelstrahls zu berücksichtigen ist. Es folgt die größenabhängige Charakterisierung der Nanopartikel und ihres Schmelzverhaltens mit Schwerpunkt auf dem Eisen. Hierzu wird auch die Problematik der Nanopartikel-Thermodynamik erörtert. Zuletzt wird dann der Depositionsprozess selbst untersucht.

4.1 Materialwahl und Eigenschaften

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Materialwahl ergibt sich aus vorangegangenen Arbeiten. Zuvor wurden Eisen-Kobalt-Legierungspartikel strukturell und morphologisch untersucht. Einer der Gründe dafür waren die Ergebnisse magnetischer Untersuchungen anhand von XMCD-Messungen (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*) [6–9]. Dort führt die unterschiedliche Besetzungsdichte der Minoritäts- und Majoritätsladungsträger zu unterschiedlicher Absorption von links und rechts zirkular polarisiertem Licht. Entsprechend lassen sich Spin- und Bahnmomente der Probe äußerst sensitiv und elementspezifisch untersuchen [13]. Eisen-Kobalt-Legierungen zeigen nach Pauling und Slater (s. Abb. 4.1) die höchsten magnetischen Momente, die sogar größer sind als die für reine Materialien [120, 121].

Ausgehend davon wurden für verschiedene Systeme wie Fe-, FeCo- und Co-Partikel magnetische Untersuchungen auf unmagnetischem Wolfram-Substrat durchgeführt [7, 9], um jeden Einfluss des Substrats auszuschließen. Ebenso sind diverse magnetische Schichten aufgetragen worden. Die Ergebnisse zeigen, dass auch noch Partikel mit über 100000 Atomen ein größeres ma-

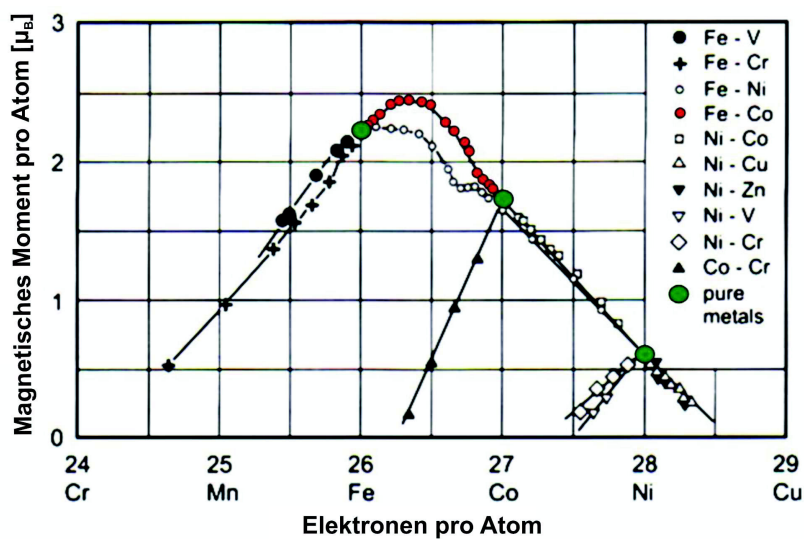


Abbildung 4.1: Magnetisches Moment pro Atom in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung bzw. Elektronenverteilung von 3d-Metallen (aus [120, 121]).

netisches Moment haben als ein Festkörper, wenn sie auf einer Oberfläche deponiert werden [7]. Weitere Untersuchungen mit der in Kapitel 3 beschriebenen Clusterquelle wurden an Fe-Partikeln durchgeführt, um ihre magnetischen Eigenschaften zu charakterisieren. Die untersuchten massenselektierten Nanopartikel (4 nm bis 20 nm) sind auf einem W(110)-Substrat deponiert und mithilfe von XMCD untersucht worden. Die mit dieser Technik aufgenommenen Magnetisierungskurven zeigen, dass für 10 nm große Partikel die leichte Magnetisierungsrichtung in der Oberfläche liegt (*in-plane*), während die harte Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Oberfläche (*out-of-plane*) steht. Zum Vergleich wurden Eisenpartikel gleicher Größe während der Deposition in eine Aluminiummatrix eingebettet. Somit ist sichergestellt, dass keine Wechselwirkungen zwischen Substrat und Partikel vorhanden sind. Dadurch behalten die Fe-Partikel ihre ursprüngliche Form bei. Die mit XMCD aufgenommenen Magnetisierungskurven haben dabei gezeigt, dass diese eingebetteten Eisen-Partikel eine uniaxiale magnetische Anisotropie besitzen [122]. Es sind aber keine Daten darüber vorhanden, wie sich diese Partikel auf Oberflächen verhalten oder was bei der Deposition mit den Partikeln

genau geschieht. Die strukturellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sollen die obigen Ergebnisse erweitern.

Es wird angenommen, dass Eisenpartikel in einer bcc-Struktur kristallisieren. Der Literaturwert der Gitterkonstanten für Eisen beträgt 0,2867 nm (α -Eisen). Eisen kann je nach Temperatur verschiedene Ordnungsphasen mit verschiedenen Gitterkonstanten besitzen. Zum Beispiel kommt auch γ -Eisen vor, welches mit der größten Gitterkonstante von 0,381 nm in einer fcc-Struktur kristallisiert. Weitere Hochdruckphasen seien hier nicht mehr erwähnt. Für eine bcc-Struktur ergibt sich nach dem Wulff-Theorem (s. Kap. 2.1.2) ein Dodekaeder mit zwölf (110)-Facetten, sechs (100)-Facetten und acht (111)-Facetten im thermodynamischen Gleichgewicht.

Für Co-Partikel mit Durchmessern bis zu 20 nm erwartet man nach Kitakami et al. [123] eine fcc-Struktur. Das bedeutet, ihre Gleichgewichtsstruktur ist nach Wulff ein abgestumpftes Oktaeder aus acht (111)-Facetten und sechs (100)-Facetten.

Die Legierung aus beiden Materialien kristallisiert abhängig von den prozentualen Anteilen von Eisen und Kobalt. Für eine Legierung aus $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ erwartet man eine bcc-Struktur bis zu einem Kobaltanteil von 80 %, für einen höheren Kobaltanteil ($x > 0,8$) eine fcc-Struktur [124].

Darüber hinaus erwartet man bei der Deposition auf einer Oberfläche unter Softlanding-Bedingungen eine leichte Abflachung der Partikel. Dies wurde zum Beispiel anhand von Eisenpartikeln auf W(110) [125] bzw. anhand von FeCo-Nanopartikeln auf Wolfram [126] gezeigt. Die Wechselwirkung mit den verschiedenen Oberflächen zieht Auswirkungen auf Höhe und Form der Partikel nach sich. So sind z. B. auf Ni(111) deponierte FeCo-Partikel höher als diejenigen, die auf W(110) deponiert wurden [127].

4.2 Partikelquelle

Um die Partikelquelle genau charakterisieren zu können, muss eine Studie über die Größenabhängigkeit der Partikel durchgeführt werden. Die genaue Größenabhängigkeit ist für jede Kathodenbauform und Extenderkombination anders. Für alle Experimente wurde deshalb jeweils dieselbe Bauform gewählt

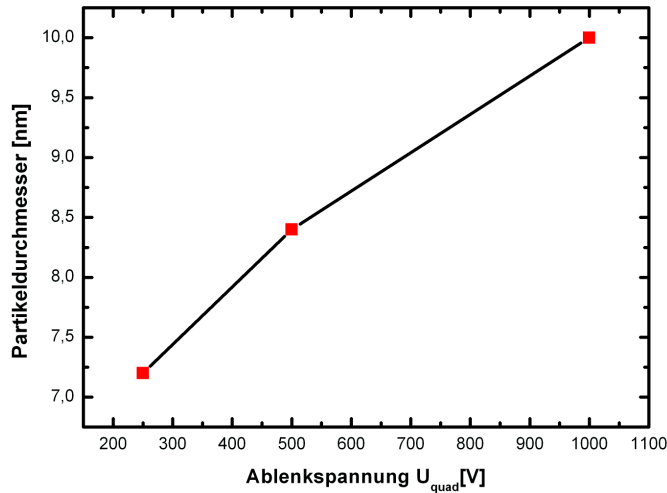


Abbildung 4.2: Durchmesser von quasifreien FeCo-Partikeln, deponiert auf amorphem Kohlenstoff bei verschiedenen Ablenkspannungen U_{quad} [15].

bei immer gleichbleibendem Extender.

Der Einfluss des Extenders wird anhand eines Beispiels in einer Vergleichsmessung für eine Kathode aus einer Eisen-Kobalt-Legierung gezeigt. Dazu wurde eine baugleiche FeCo-Kathode nach Vorgaben von Bulut et al. [15, 126] angefertigt. Die Extenderöffnung wurde allerdings von einem ursprünglichen Durchmesser von 1 mm auf 2 mm verdoppelt, um ein ständiges Verstopfen von Kathode und Extender zu vermeiden. Die daraus resultierende Gasgeschwindigkeitsänderung kann mittels der Simulationen mit SimIon aus [15] verglichen werden. Hier wird die Ablenkung von ein- und mehrfach geladenen Partikeln durch das vorhandene elektrostatische Quadrupol simuliert. Die dabei angenommene Teilchengeschwindigkeit liegt bei ca. 540 m/s [15]. Das dadurch abschätzbare Ablenkverhalten des Quadrupols ist in Abbildung 4.2 dargestellt; es gilt: $E_{\text{kin}} = 1,7 e U_{\text{quad}}$. Durch die Veränderung des Extenders ergeben sich bei wesentlich niedrigeren Ablenkspannungen gleiche Teilchengrößen. Eine Partikelhöhe von 7 nm kann nun schon bei einer Ablenkspannung von 80 V erreicht werden. Dadurch wird die Bandbreite der Partikelgrößen erhöht. Es sind dann sowohl größere als auch kleinere Partikel

mit dieser Partikelquelle zugänglich. Bei gleicher Partikelhöhe kann nun die Strahlgeschwindigkeit mit ca. 340 m/s abgeschätzt werden.

Die Messpunkte im Falle von FeCo-Nanopartikeln in Abbildung 4.2 (aus [15]) suggerieren weiterhin einen linearen Verlauf der Partikeldurchmesser. Berücksichtigt man die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Massen- und Volumenzunahme, muss sich ein quadratischer Verlauf ergeben bei der Annahme, dass die Partikel Würfel sind. Dies wird unter anderem im folgenden Abschnitt gezeigt.

4.3 Eisen-Nanopartikel

Die Charakterisierung der Partikel erfolgt mittels Rastertunnelmikroskopie. Hier wird das Höhenprofil vieler Partikel statistisch ausgewertet und verglichen. Aufgrund der Partikelstrahlgeschwindigkeitsverteilung sind die Partikelgrößen nach der Massenselektion mit dem elektrostatischen Quadrupol folgendermaßen Log-Normal (f) verteilt:

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

mit dem Partikeldurchmesser d und der Halbwertsbreite σ .

Abbildung 4.3 zeigt die Höhenverteilung von Fe-Nanopartikeln, deponiert auf einer W(110)-Oberfläche. Die der Massen- und damit Größenselektion entsprechende Fit-Funktion lautet:

$$y = y_0 + 2 * a_1 * (1 - \exp(-U_{\text{quad}}/t_1)) \quad (4.2)$$

Bei gleicher Kathodenbauform und Extenderkombination lassen sich damit sehr exakt für eine angelegte Spannung U_{quad} am elektrostatischen Quadrupol die Größen der Partikel selektieren. Auch die mittleren Massen der jeweiligen Materialien spielen hierbei eine große Rolle. Eine Vergleichsmessung zwischen Eisen- und Kobalt-Nanopartikeln bei gleicher Ablenkspannung U_{quad} zeigt die Auswirkungen eines geringen Massenunterschiedes. Eisen mit der Masse von

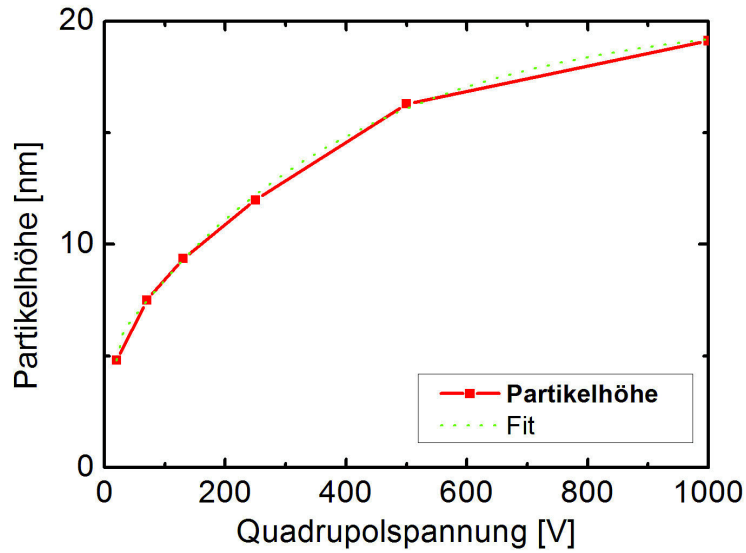


Abbildung 4.3: Höhenabhängigkeit von Fe-Partikeln, deponiert auf einer sauberen W(110)-Oberfläche bei verschiedenen Ablenkspannungen U_{quad} .

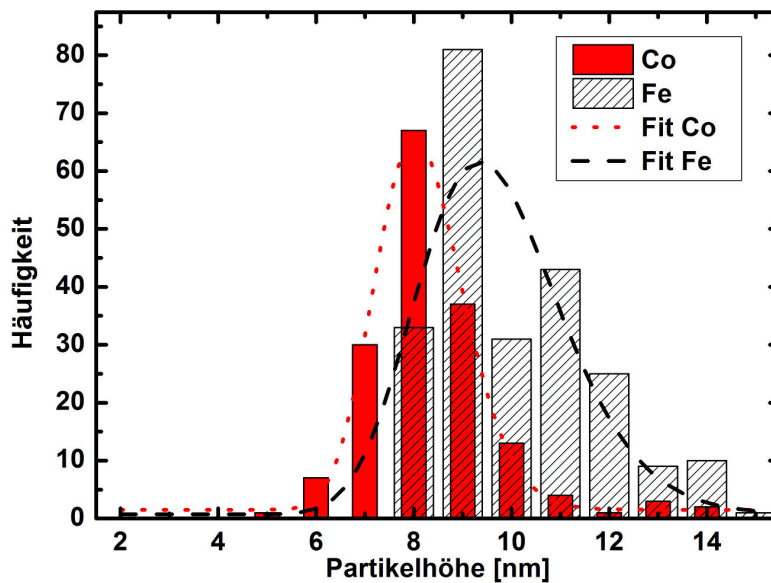


Abbildung 4.4: Vergleich der Höhen von Eisen- und Kobalt-Nanopartikeln auf einem reinen W(110)-Kristall bei einer Quadrupolspannung von 500 V. Die Eisenpartikel sind ca. 1,5 nm höher.

55,847 u und einer Dichte von $\rho = 7,87 \text{ g/cm}^3$ ^{<1>} hat bei einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 500 \text{ V}$ eine Höhenverteilung nach Abbildung 4.4 (schwarz dargestellt). Das Maximum liegt hier bei $(9,5 \pm 1,5) \text{ nm}$. Die gemessene Höhenverteilung von Kobalt (Masse 58,933 u, Dichte $\rho = 8,89 \text{ g/cm}^3$ ^{<2>}) ist hierzu im Vergleich rot eingetragen. Das Maximum der Partikelverteilung liegt bei $(8,0 \pm 1,0) \text{ nm}$. Deutlich sind der Höhenunterschied von ca. 1,5 nm und die Verschiebung des Höhenprofils zu erkennen. Des Weiteren hat Kobalt als Nanopartikel eine fcc-Struktur, während Eisen-Nanopartikel ein bcc-Metall sind [8]. Dies macht einen großen Unterschied in der Stapelung der Atomlagen. Berücksichtigt man die kristallographische Struktur und nimmt an, dass es sphärische Partikel sind, dann entspricht ein Kobaltpartikel mit einem Durchmesser von 8,5 nm der gleichen Masse wie ein Eisen-Nanopartikel mit 10 nm Durchmesser.

Für alle Partikelgrößen und Materialien wurden TEM-Aufnahmen gemacht. Diese *ex-situ* gemachten Untersuchungen sind nur teilweise erfolgreich gewesen. Ein großes Problem besteht nämlich darin, dass die Metallpartikel durchoxidieren bzw. wegoxidieren und so keinerlei Aussagen mehr über ihre Struktur zulassen.

In den folgenden Abschnitten werden nun die strukturellen Eigenschaften von Eisen- und anschließend Kobalt-Nanopartikeln systematisch in Abhängigkeit von der Partikelgröße bzw. Partikelhöhe untersucht und beschrieben.

4.3.1 Kleine Nanopartikel

Die Partikelquelle wurde für die Herstellung auf einen Druck von $p = 1,0 * 10^{-6} \text{ mbar}$ abgepumpt und ca. 10 Minuten lang betrieben. Die Ausbeute an Eisen-Nanopartikeln entspricht einem gemessenen Partikelstrom von 10 pA bis 25 pA. Der Druck innerhalb der STM-Kammer und der Quadrupolkammer betrug kurz nach der Deposition $p = 2,0 * 10^{-10} \text{ mbar}$, so dass eine Verunreinigung der Wolfram-Oberfläche durch Restgase und eine Oxidation der Nanopartikel ausgeschlossen werden konnten.

^{<1>}Die Dichte bezieht sich auf fcc-Eisen.

^{<2>}Die Dichte bezieht sich auf hcp-Kobalt.

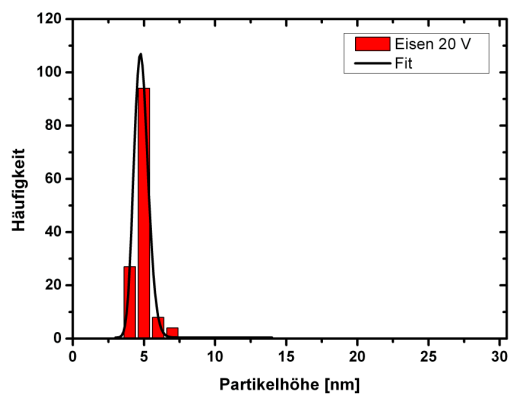
In Abbildung 4.5 ist die Höhenverteilung der Eisenpartikel nach der Deposition auf einer W(110)-Oberfläche exemplarisch dargestellt. Die Graphik (a) zeigt die Log-Normal-Höhenverteilung nach (4.1) bei einer Ablenkspannung am elektrostatischen Quadrupol von $U_{\text{quad}} = 20$ V. Die Partikelhöhe liegt bei $(4,84 \pm 0,02)$ nm. Ein typisches STM-Bild dazu ist Aufnahme (b), welche einen Bereich von $1000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$ zeigt. Alle Übersichtsbilder sind zur Kontrastverbesserung entlang ihrer x-Achse belichtet worden. Die vorher mit LEED (s. Kap. 3.4) überprüften kristallographischen Achsen des W(110)-Kristalls entsprechen dabei den Bildachsen, d. h., die [001]-Richtung des Kristalls entspricht der x-Bildachse und die $[1\bar{1}0]$ -Richtung der y-Bildachse. Alle STM-Messungen sind im sog. *constant current mode* durchgeführt worden, so dass bei konstantem Tunnelstrom nur die z-Position der Spitze verändert wurde. Es fallen zwei wichtige Eigenschaften der Deposition auf.

Zum einen sind die Nanopartikel statistisch auf der Oberfläche verteilt. Sie liegen auf Kanten und gleichermaßen auf Terrassen. Es gibt also keine bevorzugten Absorptionsplätze wie z. B. die energetisch günstigeren Stufenkanten.

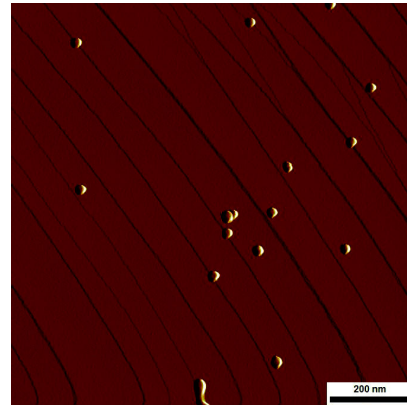
Zum anderen gibt es keine größeren Ballungen von Nanopartikeln. Damit ist auszuschließen, dass diese Partikel in der Düse der Quelle „verklumpen“ oder im Partikelstrahl zu noch größeren Objekten nukleieren. Weiterhin ist der Abstand zwischen den einzelnen Partikeln bei diesem Bedeckungsgrad groß genug, so dass keine Partikelwechselwirkung, wie z. B. Koaleszenz durch Oswald-Reifung, stattfindet. Die Stabilität der Partikel auf der Oberfläche ist über den gesamten Messzeitraum gewährleistet.

Ein Übersichtsbild ist nochmals in Abbildung 4.6 gegeben. Der Grund liegt in der deutlicheren Sichtbarkeit eines Details der Eisen-Nanopartikel dieser Größenverteilung: Ein großer Anteil der Partikel ist rechteckig. Dies entspricht einer (100)-Facette. Sie kann also direkt mit dem STM beobachtet werden. Je kleiner die Partikelgröße bzw. -höhe wird, umso ausgeprägter tritt dieses Verhalten in Erscheinung. Da es letztlich nicht möglich ist, mit der Partikelquelle noch kleinere Partikel herzustellen, kann dies nicht mehr systematisch untersucht werden.

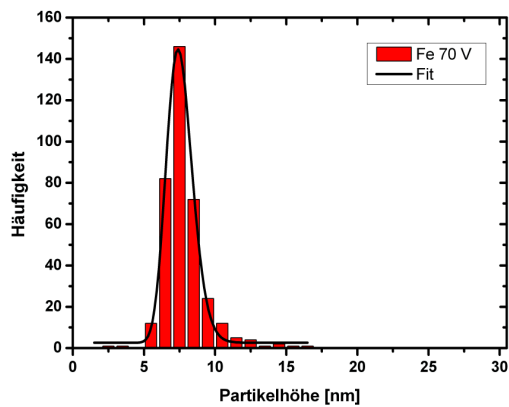
Partikel, die trotz der Verteilungscharakteristik niedriger als 4 nm sind,



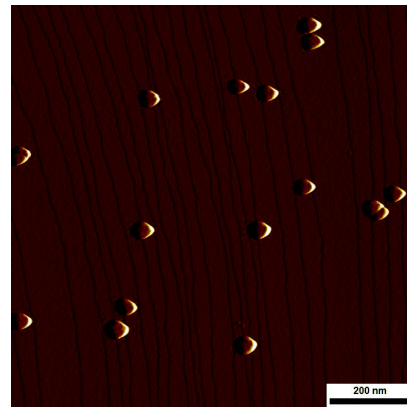
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.5: Die Höhenverteilung auf W(110)-Oberflächen deponierter Eisen-Nanopartikel bei einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 20 \text{ V}$ (a), (b) und $U_{\text{quad}} = 70 \text{ V}$ (c), (d). Die Höhe entspricht in (a) $(4,84 \pm 0,02) \text{ nm}$ und in (c) $(7,47 \pm 0,03) \text{ nm}$. Als Beispiel dazu sind jeweils rechts die STM-Bilder der Verteilungen gezeigt ($I = 0,3 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$, $1000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$). Die STM-Bilder sind zur Kontrastverbesserung entlang der x-Achse belichtet.

lassen sich nur zufällig aufspüren, zeigen aber wie in Abbildung 4.7 (a) in jedem Fall (100)-Facetten. Neben dem hochaufgelösten Bild des Partikels sieht man sein Höhenprofil (s. Abb. 4.7 (b)). Die Höhe beträgt $3,2 \text{ nm}$, das Profil zeigt eine fast ebene Top-Facetten.

Abbildung 4.8 zeigt unter (a) das hochaufgelöste Bild eines einzelnen Eisenpartikels ($29 \text{ nm} * 29 \text{ nm}$) und seine dreidimensionale Darstellung unter (b). Generiert wurden diese Partikel bei einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} =$

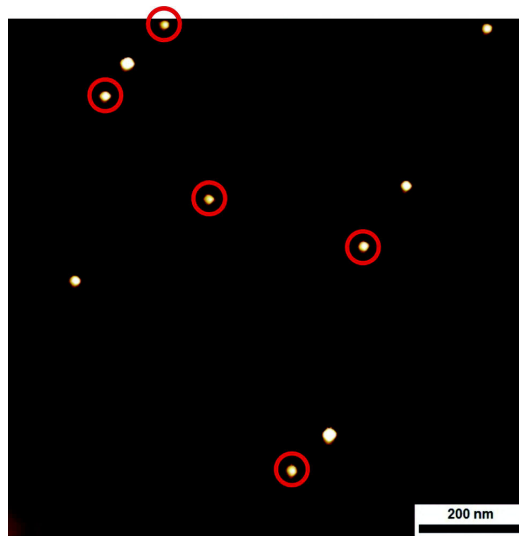
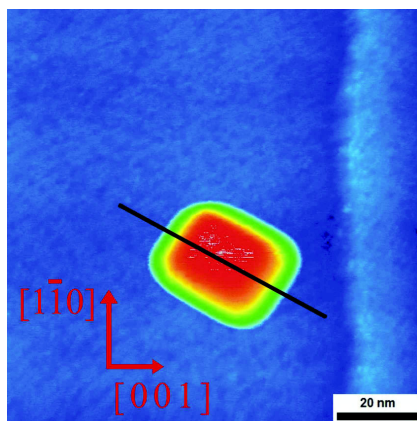
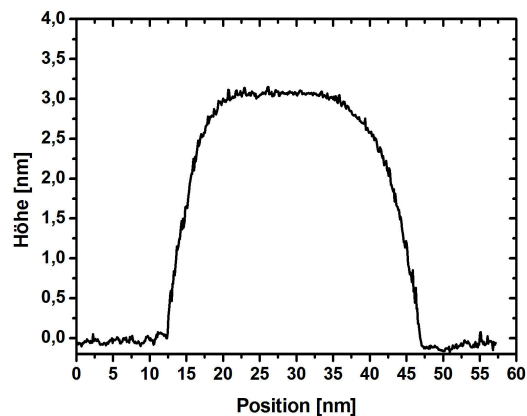


Abbildung 4.6: Übersichtsbild von kleinen Eisen-Nanopartikeln ($U_{\text{quad}} = 20 \text{ V}$). Markiert sind Partikel, die eine (100)-Facette ausbilden und eine Vorzugsorientierung aufweisen ($I = 0,3 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$, $1000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$).



(a)



(b)

Abbildung 4.7: Detail (a) zeigt einen entlang der [111]-Richtung des Wolframsubstrats orientierten Fe-Partikel ($I = 0,5 \text{ nA}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $100 \text{ nm} * 100 \text{ nm}$). Das zugehörige Höhenprofil ist in (b) gezeigt. Der Partikel ist nahezu eben auf der Top-(100)-Facette.

20 V. Dieser Spannung entspricht eine typische mittlere Höhe von $(4,84 \pm 0,02) \text{ nm}$. Seine tatsächliche Höhe beträgt 4,6 nm. Dieser Partikelzoom zeigt die Empfindlichkeit des Rastertunnelmikroskops. Es ist zwar keine atomare

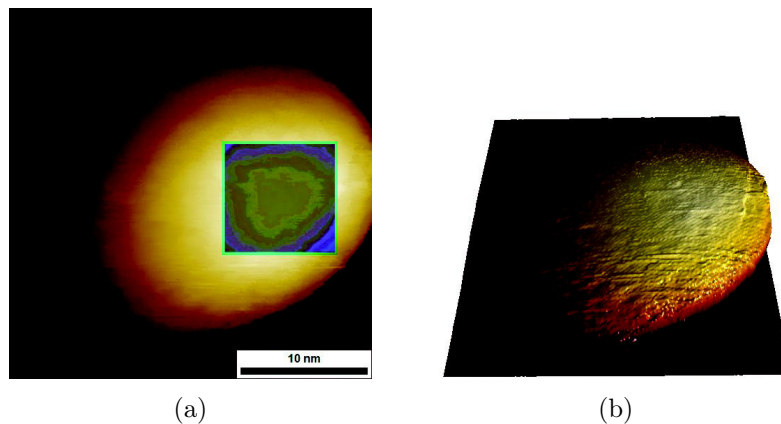
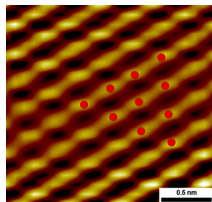


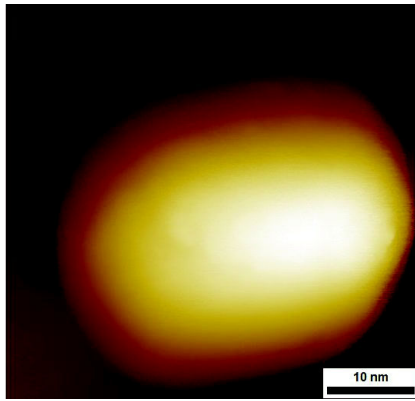
Abbildung 4.8: (a) STM-Bild eines Eisenpartikels bei $U_{\text{quad}} = 20 \text{ V}$. Die Höhe beträgt ca. $4,6 \text{ nm}$ ($I = 0,3 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$, $29 \text{ nm} * 29 \text{ nm}$). Auf einen Bereich wurde eine XOR-Funktion gelegt, um die Top-Facette darzustellen. Detail (b) zeigt eine 3D-Darstellung dieses Partikels.

Auflösung des Partikels oder der obersten Facette möglich, doch ist in beiden Aufnahmen der Abbildung 4.8 deutlich ein heller, viereckiger, periodisch strukturierter Bereich zu erkennen.

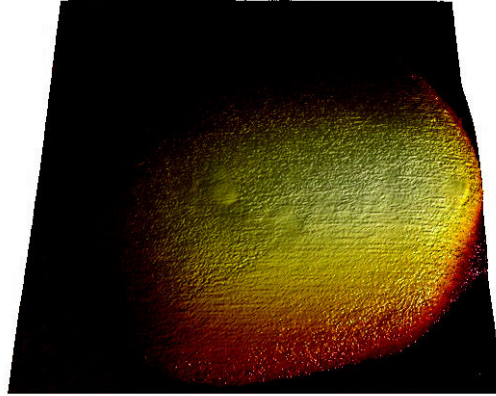


Die links abgebildete FFT-Analyse (*Fast-Fourier-Transformation*) mit Bildfilterung in diesem Bereich zeigt diese periodische Struktur. Die Analyse dieser Struktur offenbart eine dreizählige Symmetrie. Es handelt sich dabei um eine fcc(111)-Fläche mit einer gemessenen Gitterkonstante $a = (0,42 \pm 0,01) \text{ nm}$. Zum Vergleich: die Gitterkonstante von γ -Eisen (fcc) beträgt $a = 0,365 \text{ nm}$. Handelt es sich tatsächlich um eine fcc-Struktur, dann kann die große Abweichung z. B. mit Drift-Effekten des Piezos erklärt werden, da die Partikeloberfläche bei Raumtemperatur vermessen wurde. Eine weitere Möglichkeit liegt darin, dass diese Struktur eine fct-Phase (*face centered tetragonal*) des Eisens darstellt.

Um systematisch strukturelle Änderungen zu erkennen, werden die Partikelgrößen langsam erhöht. Bei einem weiteren Versuch sind Eisenpartikel bei einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 70 \text{ V}$ auf einem zuvor gereinigten Wolframkristall (s. Kap. 3.4) deponiert worden. Die Depositionszeit betrug 11 Minuten bei einem Probenstrom von 20 pA . Die Quelle lief hierbei nicht



(a)



(b)

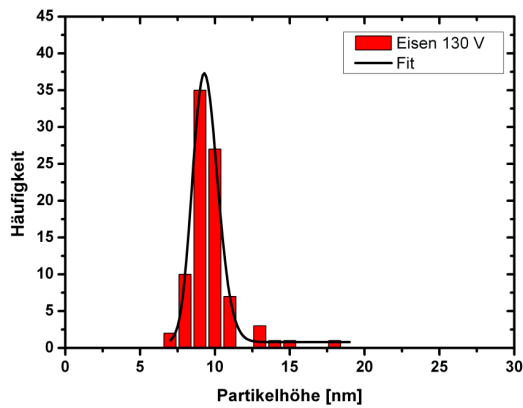
Abbildung 4.9: (a) STM-Bild eines Eisenpartikels bei $U_{\text{quad}} = 70$ V. Die Höhe beträgt ca. 6,5 nm ($I = 0,3$ nA, $U = 0,3$ V, 47 nm * 47 nm). Detail (b) zeigt eine 3D-Darstellung des Partikels.

kontinuierlich und musste mehrmals gereinigt werden. Dabei wurde die Quelle jedesmal bis auf einen Druck von $p = 1,0 * 10^{-6}$ mbar abgepumpt. Der Druck innerhalb der Quadrupol- und STM-Kammer lag kurze Zeit nach jeder Deposition bei $p = 3,2 * 10^{-10}$ mbar. Abbildung 4.5 (c) zeigt die gemessene Höhenverteilung und 4.5 (d) eine belichtete STM-Aufnahme der Messreihe. Die mittlere Höhe entspricht $(7,47 \pm 0,03)$ nm. Wie auch in diesem Übersichtsbild zu sehen ist, sind keine bevorzugten Absorptionsplätze feststellbar. Im Gegensatz zu sehr kleinen Nanopartikeln mit Höhen um 4,5 nm gibt es **keine** ausgezeichnete **Orientierung** der Partikel mehr. Auch sind **keine Facetten** mehr beobachtbar, weder direkt, noch durch Bildentfaltung. Eine detaillierte, hochaufgelöste Ansicht eines ca. 6,5 nm hohen Partikels zeigt Abbildung 4.9. Es sind prinzipiell keine Besonderheiten an diesem Partikel erkennbar. Ebenso wenig ist eine Top-Facette ausgeprägt und erkennbar.

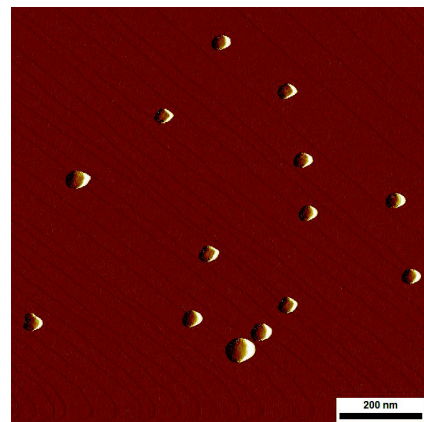
4.3.2 Mittelgroße Nanopartikel

Die nächsten untersuchten Partikelgrößen bzw. -höhen sind durch die Ablenkspannungen des Quadrupols $U_{\text{quad}} = 130$ V und $U_{\text{quad}} = 250$ V gegeben.

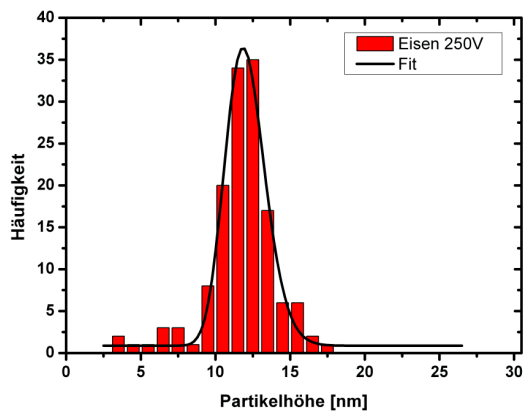
Die Experimente wurden auch hier wieder auf einem jeweils zuvor gereinigten W(110)-Kristall durchgeführt. Die Depositionszeiten der zwei Versuche lagen bei 13 Minuten, die gemessenen Partikelströme zwischen 20 pA und 30 pA. Die Drücke in den UHV-Kammern lagen nach der Deposition bei $p = 3,0 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Übersicht der Messungen ist in Abbildung 4.10 (a) bis (d) gezeigt. Die mittleren Höhen betragen $(9,36 \pm 0,03)$ nm für eine Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 130$ V und $(11,99 \pm 0,05)$ nm für $U_{\text{quad}} = 250$ V.



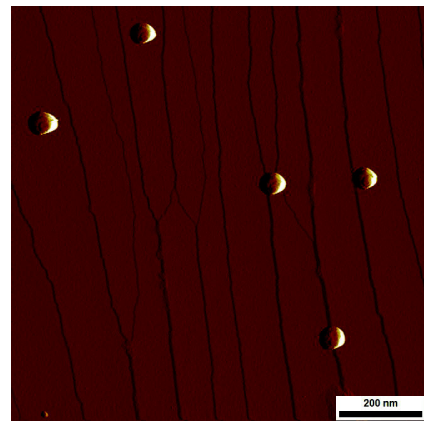
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.10: Die Höhenverteilung auf W(110)-Oberflächen deponierter Eisen-Nanopartikel bei einer Ablenkspannung (a) $U_{\text{quad}} = 130$ V und (c) $U_{\text{quad}} = 250$ V. Die Höhe entspricht in (a) $(9,36 \pm 0,03)$ nm und in (c) $(11,99 \pm 0,05)$ nm. Als Beispiel sind dazu jeweils rechts die STM-Bilder der Verteilungen gezeigt ($I = 0,5$ nA, $U = 1,0$ V, 1000 nm * 1000 nm).

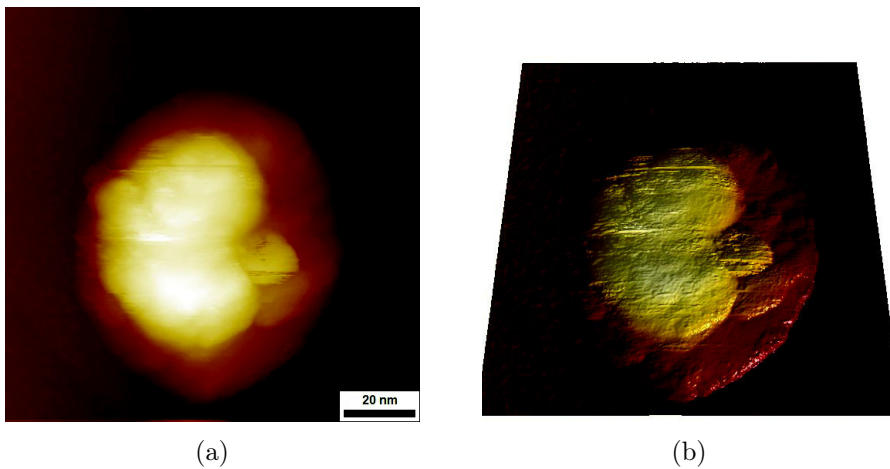


Abbildung 4.11: (a) STM-Bild eines Eisenpartikels bei $U_{\text{quad}} = 130 \text{ V}$. Die Höhe beträgt ca. $8,3 \text{ nm}$ ($I = 0,3 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$, $116 \text{ nm} * 116 \text{ nm}$). Detail (b) zeigt eine 3D-Darstellung des Partikels. Es ist keine deutliche Struktur erkennbar.

Bemerkenswert sind die strukturellen Veränderungen, die wieder bei einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 130 \text{ V}$ vorhanden sind. Als Beispiel ist ein $8,3 \text{ nm}$ hoher Eisen-Nanopartikel in Abbildung 4.11 dargestellt. Es gibt, ähnlich wie bei kleineren Nanopartikeln mit einer Höhe von $6,5 \text{ nm}$, keine regelmäßige Struktur auf der Partikeloberseite. Die hier vorhandene Partikelstruktur ist eher einer Faltung aus Spitze und Partikel zuzuordnen.

Die Gesamtheit aller STM-Bilder und noch deutlicher deren Entfaltung zeigt ein etwas anderes Bild (s. Abb. 4.12). Die Partikel nehmen wieder mehr geordnete Strukturen an. In dem entfalten Bild sind die prägnanten Partikel markiert. Deutlich sind die viereckigen (100)-Facetten sichtbar. Das Inset demonstriert dies noch einmal an einem herausgezoomten Eisenpartikel.

Partikel bei einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 250 \text{ V}$ zeigen wiederum **keinerlei Struktur**. Das Übersichtsbild in Abbildung 4.10 (d) stellt einen Bildausschnitt von $1000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$ dar. Die Partikeldichte ist relativ gering. Alle Partikel erscheinen nahezu rund. Eine Bildentfaltung liefert keine zusätzliche Information über die Partikel. Eine hochaufgelöste Vergrößerung bietet der Vollständigkeit halber die Abbildung 4.13 mit der dazugehörigen dreidimensionalen Darstellung.

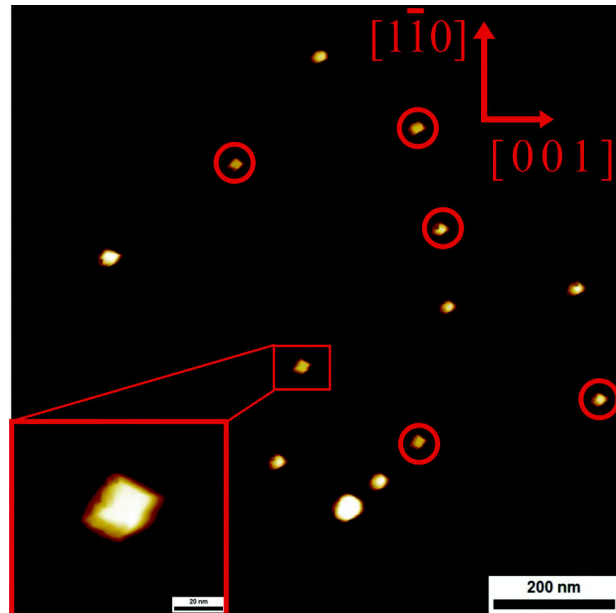


Abbildung 4.12: Entfaltetes STM-Bild von $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$. Die markierten Partikel haben (100) -Facetten. Das Inset zeigt eine Bildausschnittsvergrößerung.

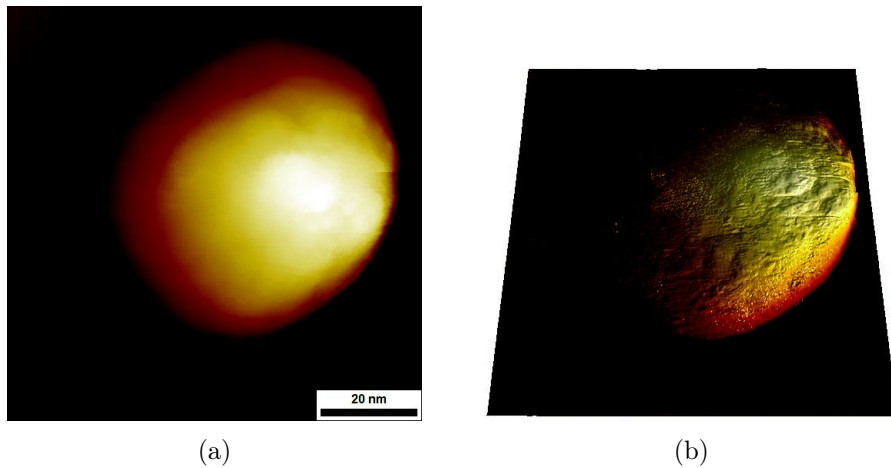


Abbildung 4.13: Detail (a) zeigt das STM-Bild eines Eisenpartikels bei $U_{\text{quad}} = 250 \text{ V}$. Die Höhe beträgt ca. $10,5 \text{ nm}$ ($I = 0,3 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$, $85 \text{ nm} \times 85 \text{ nm}$). Detail (b) zeigt eine 3D-Darstellung des Eisenpartikels.

Für diese Größe konnten erfolgreich TEM-Aufnahmen gemacht und statistisch untersucht werden. Dazu wurden die Eisenpartikel unter identischen Umständen generiert, aber lediglich auf amorphen Kohlenstoffgittern deponiert. Hier lassen sich die Partikeldurchmesser bestimmen und in Relation zur Partikelhöhe bringen. Diese Vermessung ist in dem Histogramm der Abbildung 4.14 gezeigt. Der korrigierte Durchmesser der Teilchen beträgt $13,3 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$. Korrigiert werden müssen die Messdaten deshalb, weil die TEM-Aufnahmen *ex-situ* gemacht worden sind und diese Teilchen damit oxidieren. Für Eisenpartikel zwischen 7 nm und 20 nm ist nach Signorini et al. [128] die Oxidhülle von konstanter Dicke und beträgt ca. 2,5 nm. Damit und mit der Oxid-Zusammensetzung, bestehend aus Magnetit (Fe_3O_4) und Maghemite ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$), kann der Partikeldurchmesser des nicht oxidierten Partikels bestimmt werden. Das Partikelvolumen V_{Partikel} lässt sich aus dem gemessenen Oxidvolumen V_{Oxid} und dem Core-Volumen V_{Core} nach

$$V_{\text{Partikel}} = (V_{\text{Oxid}} - V_{\text{Core}}) * 0,7 + V_{\text{Core}} \quad (4.3)$$

berechnen. Dabei wird nach Signorini et al. [128] eine konstant dicke Oxidhülle von 2,5 nm angenommen. Der Faktor von 0,7 ergibt sich aus dem mittleren Eisenanteil von Maghemite und Magnetit der Oxidhülle. Für Partikeldurchmesser von 4 nm bis 20 nm ergibt sich somit ein Korrekturfaktor von ca. 2 nm, der zu dem gemessenen Core-Durchmesser hinzugerechnet werden muss. Mit dieser Korrektur beträgt das Verhältnis von Höhe zu Breite ca. 0,79. Das bedeutet, dass die Partikel abgeflacht sind. Dies entspricht ungefähr den Rechnungen von Kleibert et al. [129], welche ein Verhältnis von 0,85 ausweisen. Auffällig ist die Form der Partikel, die auch viereckige (100)-Facetten exponieren (hier nicht gezeigt). Dabei ist beim TEM zu berücksichtigen, dass die deponierten Partikel oxidiert sind und auf einer kohlenstoffreichen Oberfläche liegen. Diese Faktoren können die Form der Eisenpartikel beeinflussen.

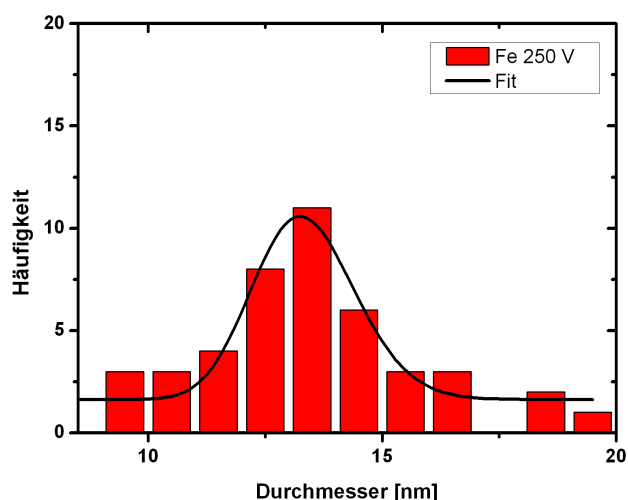


Abbildung 4.14: TEM-Verteilung von Eisenpartikeln bei einer Ablenkspannung $U_{\text{quad}} = 250$ V. Die Durchmesser betragen nach Korrektur der Oxidhülle gemäß [128] $13,3 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$. Das Höhen-zu-Seiten-Verhältnis entspricht 0,79.

4.3.3 Große Nanopartikel

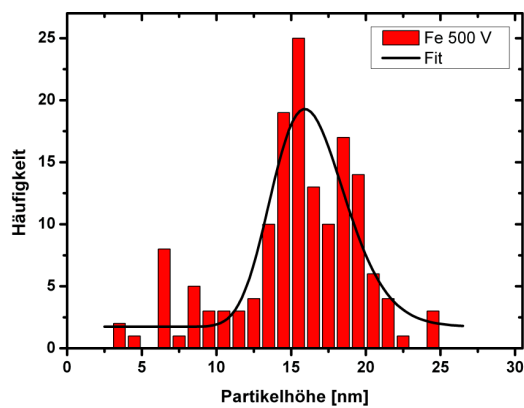
In zwei weiteren Experimenten wurde nun der Schritt zu sehr großen Nanopartikeln vollzogen. Die Übersicht in Abbildung 4.15 zeigt die Verteilung dieser sehr großen Partikel nach der Deposition auf einer jeweils zuvor gereinigten W(110)-Oberfläche. Das Problem bei diesen großen Partikeln liegt im Höhenprofil des W(110)-Kristalls.

Sollte die Höhendifferenz innerhalb des Substrats sehr groß sein, reicht teilweise der Hub des z-Piezos nicht aus, um über einen Partikel zu fahren. Dies endet dann mit einem Spitzencrash, der seinerseits wieder dazu führt, dass innerhalb eines Bildes mehrere Bereiche existieren, die unterschiedlich interpretiert werden müssen. Die Nivellierung des Bildes ist in allen Teilbereichen zu vollziehen.

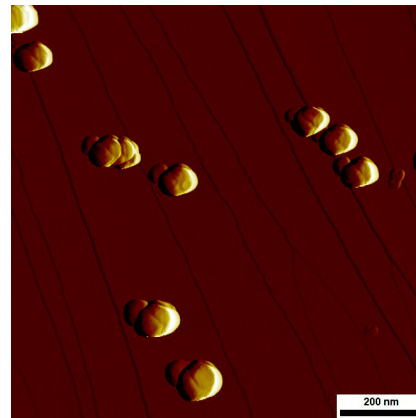
Ebenso sind für jeden Teilbereich eine Spitzenberechnung und anschließende Entfaltung durchzuführen. Ein weiteres Problem stellt die Spitze während des Messvorgangs dar. Durch einen Crash mit einem Partikel kommt es oft vor, dass sich die Tunnelspitze derartig verändert, dass sie gereinigt werden muss. Dem kann man entgegenwirken, indem nur sehr kleine Bildbereiche von

500 nm * 500 nm sehr langsam gescannt werden. Diese Problematik führt zu sehr vielen Bildern und langen Messzeiten.

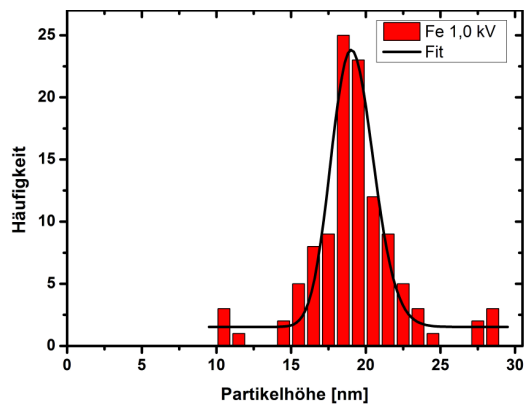
In der ersten der beiden Messungen betrug die Ablenkspannung für die in Abbildung 4.15 (a) dargestellte Höhenverteilung $U_{\text{quad}} = 500$ V. Die Partikelquelle lief dafür 14 Minuten bei einem Partikelstrom um die 30 pA. Die damit erreichbare mittlere Höhe liegt bei $(16,3 \pm 0,1)$ nm. Als Erstes ist zu beobachten, dass die Verteilung der Partikelhöhen deutlich breiter als für



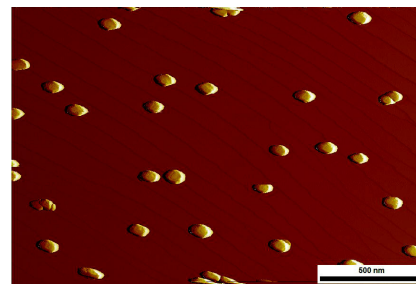
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.15: Die Höhenverteilung auf W(110)-Oberflächen deponierter Eisen-Nanopartikel bei einer Ablenkspannung von (a) $U_{\text{quad}} = 500$ V und (c) $U_{\text{quad}} = 1,0$ kV. Die Höhe entspricht in (a) $(16,3 \pm 0,1)$ nm und in (c) $(19,0 \pm 0,1)$ nm. Beispielhaft sind dazu jeweils rechts die STM-Bilder der Verteilungen dargestellt.

kleinere Eisenpartikel ist. Das STM-Bild der Verteilung (s. Abb. 4.15 (b)) zeigt einen Bildausschnitt von $1000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$. Die Partikeldichte ist sehr gering. Dennoch lassen sich einige Aussagen über das Partikelverhalten auf der W(110)-Oberfläche machen. Erstens: Eisenpartikel dieser Größe sind während der gesamten Messzeit stabil. Es kommt trotz direkter Nachbarschaft nicht zur Koaleszenz zweier oder mehrerer Partikel. Zweitens gibt es keine bevorzugte Orientierung und drittens auch keine sichtbare Form der Partikel, die einer der Wulff-Projektionen zugeordnet werden können.

Die Detailansicht eines 12 nm hohen Eisenpartikels, der mit dieser Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 500 \text{ V}$ hergestellt wurde, liefert Abbildung 4.16. Sowohl im dreidimensionalen Bild (s. Abb. 4.16 (b)) als auch in seinem Höhenprofil ist deutlich ein Bereich zu erkennen, in dem die Oberfläche des Partikels nahezu eben ist. Dies kann bei vielen Partikeln dieser Größe konstatiert werden.

Im letzten Experiment wird die Größe der Partikel durch eine Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 1,0 \text{ kV}$ am elektrostatischen Quadrupol auf 20 nm eingestellt. Die Partikel verhalten sich genauso wie die im Experiment zuvor mit einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 500 \text{ V}$. Die Höhenverteilung ist in Abbildung 4.15 (c) gegeben. Als Beispiel ist ein $2000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$ grosser STM-Bildausschnitt (s. Abb. 4.15 (d)) dargestellt. Auch bei dieser Partikelgröße existieren auf der Oberfläche Bereiche, die nahezu eben sind. Des Weiteren erscheinen Partikel dieser Größe bei langsamem Rastern und bei kleineren driftfreien Bildausschnitten nahezu rund.

Die hochaufgelöste Nahaufnahme in Abbildung 4.17 zeigt zusätzlich vereinzelte Strukturen auf dem Partikel selbst. Diese sind im Inset nochmals durch Belichtung des Bildes entlang der x-Richtung hervorgehoben. Hier ist zu bedenken, dass durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Partikel immer auch die Spitze mit abgebildet werden kann.

TEM-Aufnahmen wurden hier durchgeführt unter identischen Bedingungen bei der Partikelerzeugung. Die Partikeldurchmesser wurden bestimmt und in Relation zur Partikelhöhe gebracht. Diese Vermessung ist in dem Histogramm der Abbildung 4.18 gezeigt. Der korrigierte Durchmesser der Teilchen beträgt $(22,7 \pm 0,3) \text{ nm}$. Korrigiert wurden die Daten auch hier auf-

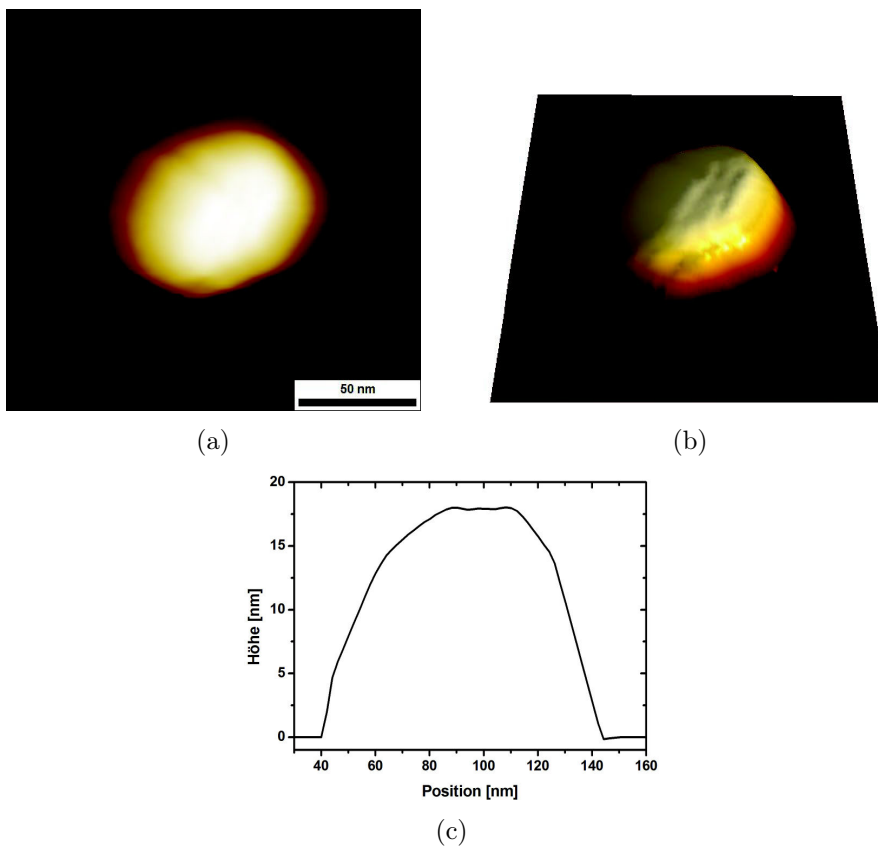


Abbildung 4.16: (a) STM-Bild eines Eisenpartikels bei $U_{\text{quad}} = 500$ V. Die Höhe beträgt ca. 17 nm ($I = 0,3$ nA, $U = 0,3$ V, 176 nm * 170 nm). Detail (b) zeigt eine 3D-Darstellung und (c) das Höhenprofil des Eisenpartikels. Es gibt einen Bereich, der nahezu eben ist.

grund der entstehenden Oxidhülle. Damit ergibt sich ein Aspektverhältnis von 0,84. Auch hier ist die deutliche Verbreiterung der Verteilung zu erkennen. Dies liegt daran, dass die Partikelquelle kaum noch größere Partikel erzeugen kann.

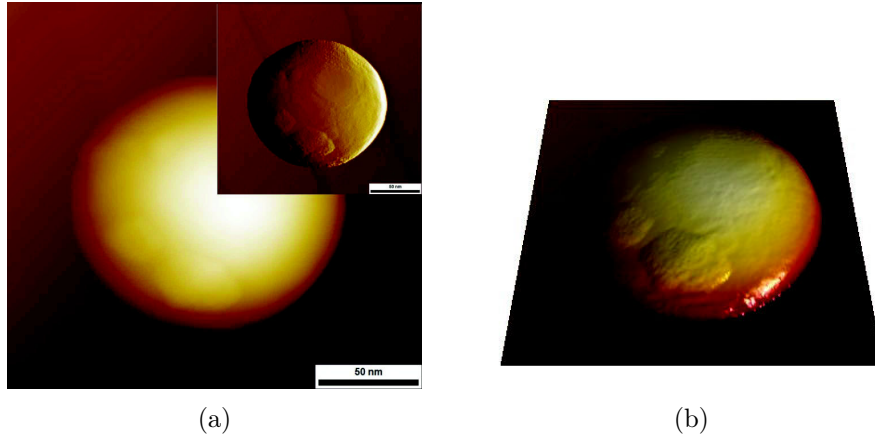


Abbildung 4.17: (a) STM-Bild eines Eisenpartikels bei $U_{\text{quad}} = 1 \text{ kV}$. Die Höhe beträgt ca. 21 nm ($I = 0,5 \text{ nA}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $180 \text{ nm} * 166 \text{ nm}$). Das Inset zeigt ein in x-Richtung abgeleitetes Bild zur Kontrastverbesserung. Deutliche Strukturen sind auf dem großen Partikel wie auch bei seiner 3D-Darstellung (b) zu erkennen.

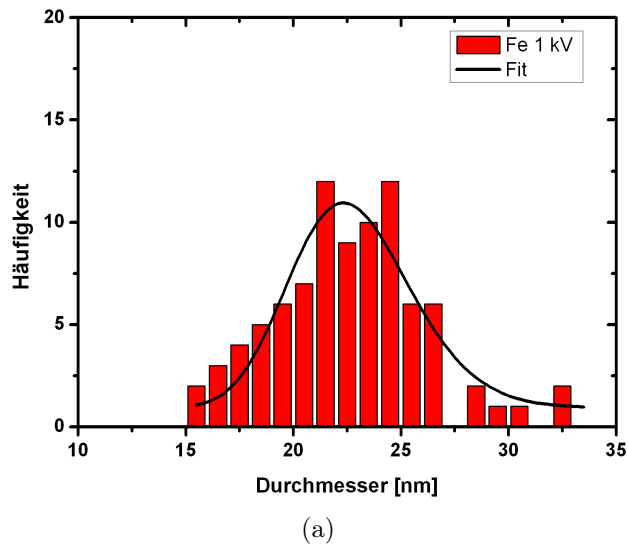


Abbildung 4.18: TEM-Verteilung von Eisenpartikeln bei einer Ablenkspannung $U_{\text{quad}} = 1 \text{ kV}$. Die Durchmesser betragen nach Korrektur der Oxidhülle gemäß [128] $(22,7 \pm 0,3) \text{ nm}$. Das Höhen-zu-Seiten-Verhältnis entspricht 0,84.

4.4 Kobalt-Nanopartikel

Analog zu den Eisenpartikeln wurden nun auch massen- und damit größenselektierte Kobalt-Nanopartikel untersucht. Dabei wurde wie im Abschnitt zuvor die Partikelgröße in jedem Experiment sukzessiv erhöht und mithilfe des Rastertunnelmikroskops untersucht. Es sollte eine Antwort darauf gefunden werden, ob ein Einrasten auch bei Kobalt zu beobachten ist oder nicht. Die Fragestellung hat ihren Grund in den erwähnten Untersuchungen an FeCo-Partikeln und deren Aufschmelzverhalten [126]. Die entstehende Elongation der Partikel in eine nicht erwartete Kristallrichtung kann, da es sich um eine Legierung handelt, sowohl vom Eisen angetrieben werden als auch vom Kobalt. Dazu wurde die Partikelquellen-Charakteristik nicht geändert.

Sowohl die Extender- als auch die Kathodenbauform sind identisch mit denjenigen, die bei den vorausgegangenen und im Abschnitt 4.3 beschriebenen Messungen an Eisen-Nanopartikeln Verwendung fanden. Die Zusammen-

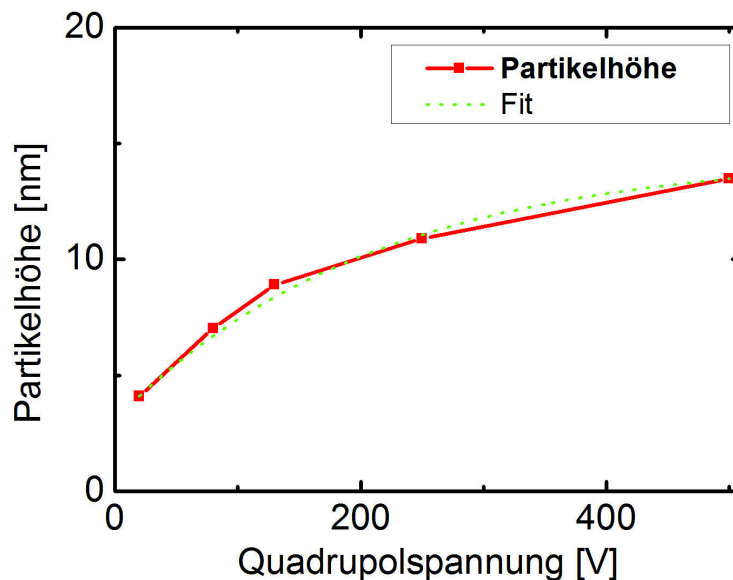


Abbildung 4.19: Höhenabhängigkeit von Co-Partikeln, deponiert auf einer sauberen W(110)-Oberfläche bei verschiedenen Ablenkspannungen U_{quad} .

fassung aller Messwerte zeigt Abbildung 4.19. Analog zu den Eisen-Partikeln kann auch hier, eine gleichbleibende Kathodenbauform und Extenderkombination vorausgesetzt, die Massen- und damit Größenselektion mit der gleichen Fit-Funktion angepasst werden:

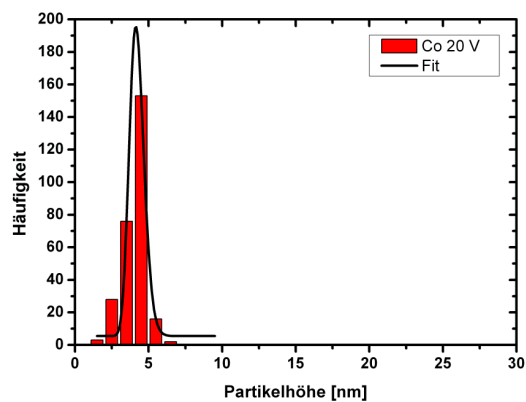
$$y = y_0 + 2 * a_1 * (1 - \exp(-U_{\text{quad}}/t_1)) \quad (4.4)$$

Bei gleicher Kathodenbauform und Extenderkombination lassen sich wieder sehr exakt für eine angelegte Spannung U_{quad} am elektrostatischen Quadrupol die Größen der Partikel selektieren.

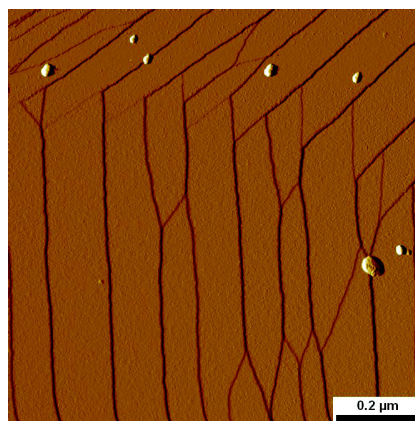
In den Experimenten wurden wieder die Partikelhöhen und -formen untersucht, um direkte Vergleiche zwischen Kobalt- und Eisenstrukturen ziehen zu können. Deswegen wurden die Partikel bei vergleichbaren Ablenkspannungen massenselektiert. Im Folgenden soll detailliert auf die einzelnen Größen eingegangen werden, beginnend mit den kleinsten Partikeln.

4.4.1 Kleine Nanopartikel

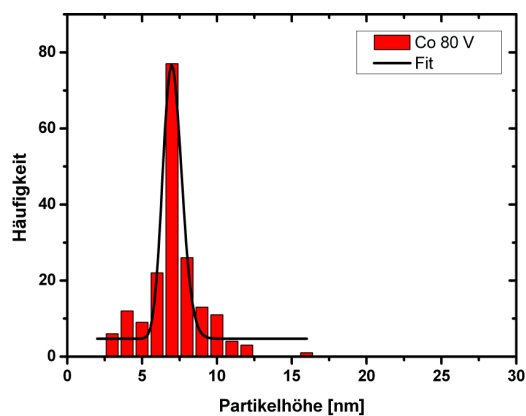
Für die Erzeugung kleiner Kobaltpartikel wird die ACIS-Partikelquelle ca. 11 Minuten betrieben. Die Ablenkspannung des elektrostatischen Quadrupols beträgt, vergleichbar zu den Eisenpartikeln, $U_{\text{quad}} = 20 \text{ V}$. Der Partikelstrom liegt bei ca. 40 pA bis 70 pA. Da die Quelle verstopft, wird sie nach der halben Depositionszeit gereinigt. Anschließend wird die Quelle abgepumpt bis zu einem Druck von $p = 1,0 * 10^{-6} \text{ mbar}$. Der Druck innerhalb der Quadrupol- und STM-Kammer liegt bei $p = 4,0 * 10^{-10} \text{ mbar}$.



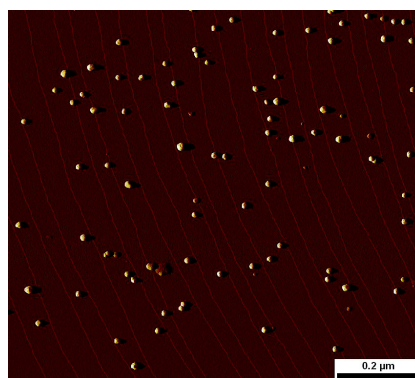
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.20: Die Höhenverteilung auf W(110)-Oberflächen deponierter Kobalt-Nanopartikel bei einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 20 \text{ V}$ (a) und $U_{\text{quad}} = 80 \text{ V}$ (c). Die Höhe entspricht in (a) $(4,19 \pm 0,08) \text{ nm}$ und in (c) $(7,03 \pm 0,06) \text{ nm}$. Beispielhaft sind dazu jeweils rechts die STM-Bilder der Verteilungen dargestellt ($I = 0,3 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$, $1000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$).

Abbildung 4.20 (a) zeigt die extrem schmale Höhenverteilung von Kobaltpartikeln bei einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 20 \text{ V}$. Hier beträgt die Größe der Partikel $(4,19 \pm 0,08) \text{ nm}$. Das dazugehörige STM-Bild zeigt die danebenstehende Abbildung 4.20 (b) eines $1000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$ großen Bereiches des Wolframkristalls. Dieses wie auch alle folgenden Übersichtsbilder sind entlang der x-Achse belichtet worden, um den Kontrast zu verbessern. Es ist festzustellen, dass die Bedeckung trotz der hohen Partikelströme äußerst gering ist. Das liegt an einer nicht genauen Justierung des Partikelstrahls auf die Probe. Die Folge sind sehr viele Bilder, um statistisch relevante Partikelmengen zu vermessen. Um dies bei zukünftigen Messungen zu verhindern, wurde ein variables Faraday-Cup-System in den Partikelstrahl eingebaut.

So kann der Partikelstrahl künftig exakt positioniert werden. Die Auswertung der Übersichtsbilder zeigt keinerlei Ausrichtung der Nanopartikel. Im Gegensatz zu Eisenpartikeln sind keine markanten Facetten vergleichbarer Größe sichtbar. Die Höhenprofile sind konkav, nahezu rund und weisen keine ebenen Flächen auf.

Die Detailaufnahmen (Abb. 4.21 (a) und (b)) zeigen keine Struktur auf der Oberfläche. Die Ausrichtung dieses Partikels ist nicht typisch für Kobaltpartikel dieser Größenverteilung, sondern eher Drifteffekten beim Heranzoomen zuzuschreiben.

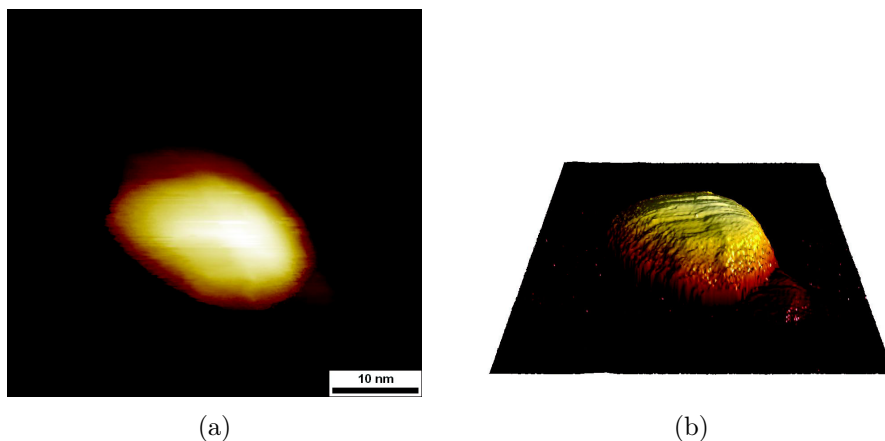


Abbildung 4.21: (a) Darstellung eines $3,7 \text{ nm}$ hohen Kobaltpartikels und (b) seine 3D-Darstellung ($I = 0,3 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$, $48 \text{ nm} * 44 \text{ nm}$).

Analog dazu sind in einem weiteren Experiment Kobalt-Partikel auf den zuvor durch Flashen gereinigten W(110)-Kristall aufgebracht worden. Die Ablenkspannung am elektrostatischen Quadrupol beträgt $U_{\text{quad}} = 80$ V. Die Partikelströme am Messgitter lagen wiederum bei ca. 60 pA. Deponiert wurde für 8 Minuten. Die Quellen- und Kammerdrücke entsprechen den vorherigen Experimenten. Die Auswertung der Messung ist in 4.20 (c) dargestellt. Die Höhe der Partikel liegt bei $(7,03 \pm 0,06)$ nm. Das Maximum der Verteilung ist relativ scharf ausgeprägt und kaum verbreitert. Als Beispiel eines Übersichtsbildes sei auf Abbildung 4.20 (d) verwiesen.

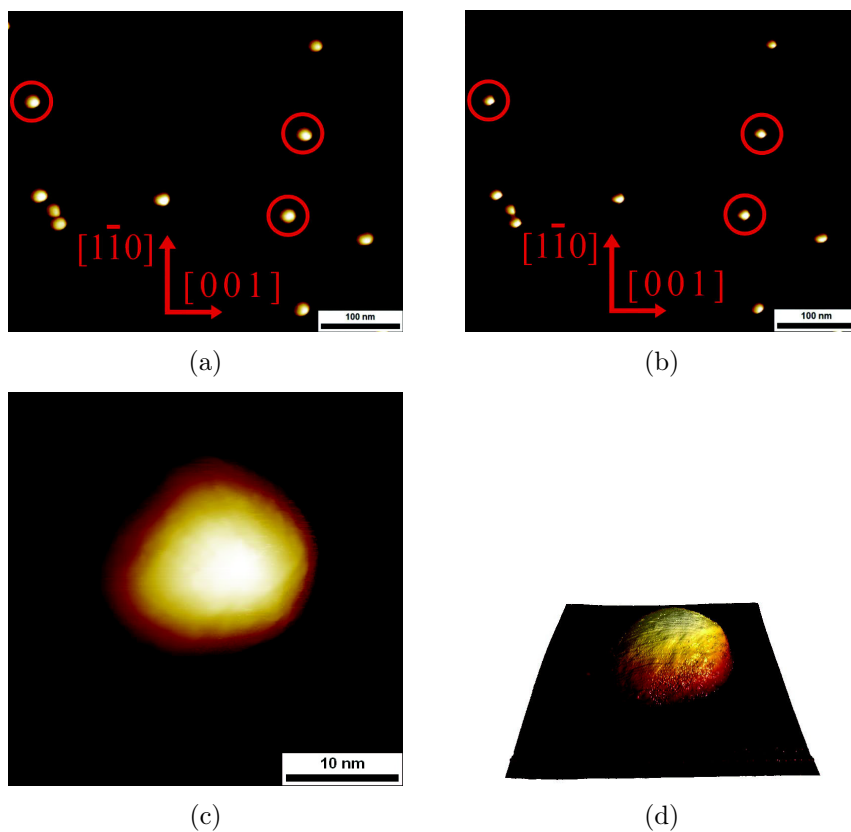


Abbildung 4.22: (a) STM-Bild einer Kobaltprobe mit einer mittleren Höhe von $(7,03 \pm 0,06)$ nm und (b) das entfaltete Bild. Deutlich sind in den markierten Bereichen die Veränderungen zu orientierten, rechteckigen Partikeln zu erkennen. (c) Darstellung eines ca. 7,8 nm hohen Kobaltpartikels und (d) seine 3D-Darstellung ($I = 0,5$ nA, $U = 1,0$ V, 34 nm * 34 nm).

Als Erstes fällt auf, dass die erreichte Partikeldichte sich im Hinblick auf das vorausgegangene Experiment extrem verbessert hat, wodurch die Messzeit erheblich reduziert wurde.

Zweitens zeigt die Profilvermessung zur Höhenbestimmung schon in den Übersichtsbildern deutlich, was auch in den Nahaufnahmen (s. Abb 4.22 (b)) zu erkennen ist: Die nicht entfalteten Höhenprofile sind konkav, nahezu rund und weisen keine ebenen Flächen auf.

Drittens sind zunächst keine Besonderheiten an den Partikeln zu erkennen. Erst nach der Bildentfaltung zeigen sich Hinweise auf eine Orientierung oder Facettierung der Partikel, wie es in Abbildung 4.22 (a) und (b) in den markierten Bereichen zu sehen ist.

4.4.2 Mittelgroße Nanopartikel

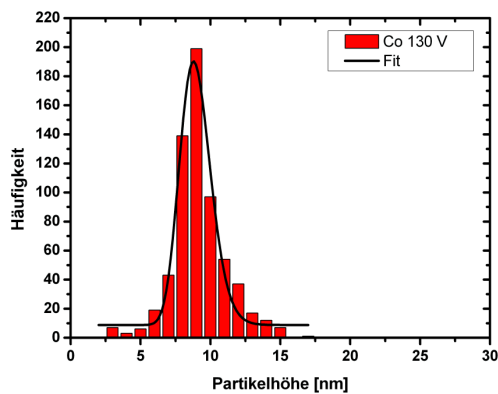
Bei der Herstellung der Kobaltpartikel lief die Partikelquelle lediglich 4,5 Minuten bei einem Partikelstrom von 100 pA. Wegen dieses hohen Stroms wurde die Partikelgenerierung frühzeitig abgebrochen, da sonst die Partikelmenge zu groß geworden wäre und ein undefinierter Partikelfilm hätte entstehen können.

Die Ablenkspannung, mit der hierbei gearbeitet wurde, betrug $U_{\text{quad}} = 130$ V. Der Druck in der STM-Kammer lag kurze Zeit nach der Deposition bei $p = 2,0 * 10^{-10}$ mbar.

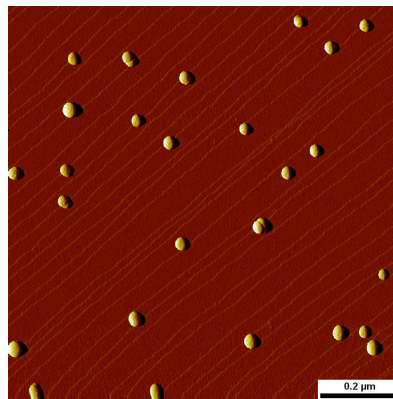
Die Probe ist, wie Abbildung 4.23 (b) belegt, zwar flächendeckend mit Partikeln besiedelt, jedoch nicht so dicht, wie bei diesem hohen Strom zu erwarten gewesen wäre. Eine entsprechende Messung (s. Abb. 4.23 (a)) ergab eine mittlere Höhe von $(8,92 \pm 0,06)$ nm.

Abbildung 4.24 zeigt in vier Teilbildern sehr bemerkenswerte Eigenschaften von Kobaltpartikeln dieser Größe $(8,92 \pm 0,06)$ nm. Es wurde mithilfe von LEED wie vor jedem Experiment erst einmal die Ausrichtung des Wolfram(110)-Kristalls auf seiner Probenhalterung bestimmt, um anschließend die kristallographischen Achsen für die STM-Messungen kenntlich zu machen.

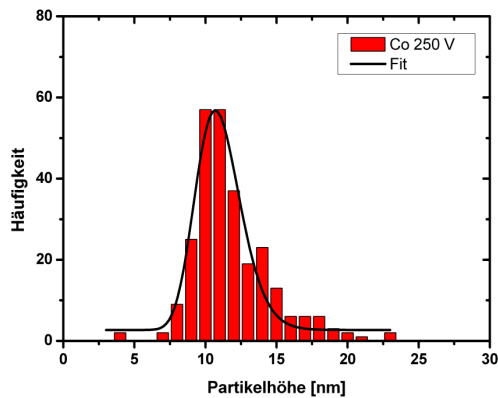
Wie Abbildung 4.24 (d) zeigt, liegt der Kristall leicht geneigt in der Pro-



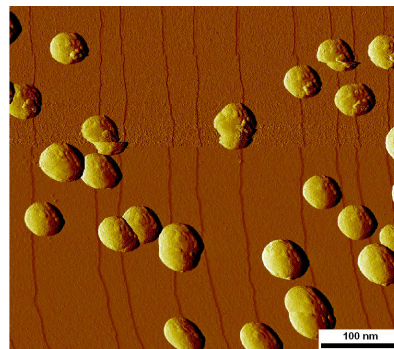
(a)



(b) 1000 nm * 1000 nm



(c)



(d) 500 nm * 430 nm

Abbildung 4.23: Die Höhenverteilung auf W(110)-Oberflächen deponierter Kobalt-Nanopartikel bei einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 130 \text{ V}$ (a) und $U_{\text{quad}} = 250 \text{ V}$ (c). Die Höhe entspricht in (a) $(8,92 \pm 0,06) \text{ nm}$ und in (c) $(10,9 \pm 0,1) \text{ nm}$. Beispielhaft sind dazu jeweils rechts die STM-Bilder der Verteilungen gezeigt ($I = 0,5 \text{ nA}$, $U = 1,0 \text{ V}$).

benhalterung. Der Winkel zur Probenplatte und damit zur Rasterrichtung des Tunnelmikroskops liegt bei ca. 3° . Das rot markierte Viereck entspricht den kristallographischen Achsen im reziproken Raum. Die längere Seite ist die $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Achse und die kürzere entspricht der $[001]$ -Achse des Wolframkristalls. Sieht man sich nun die Tunnelbilder an, fällt schon bei unmittelbarer Betrachtung auf, dass alle Partikel eine Vorzugsorientierung aufweisen und nahezu quadratisch sind (s. Abb. 4.24 (a)). In der dazugehörigen Entfaltung (s. Abb. 4.24 (b)) wird dies nochmals deutlicher herausgearbeitet.

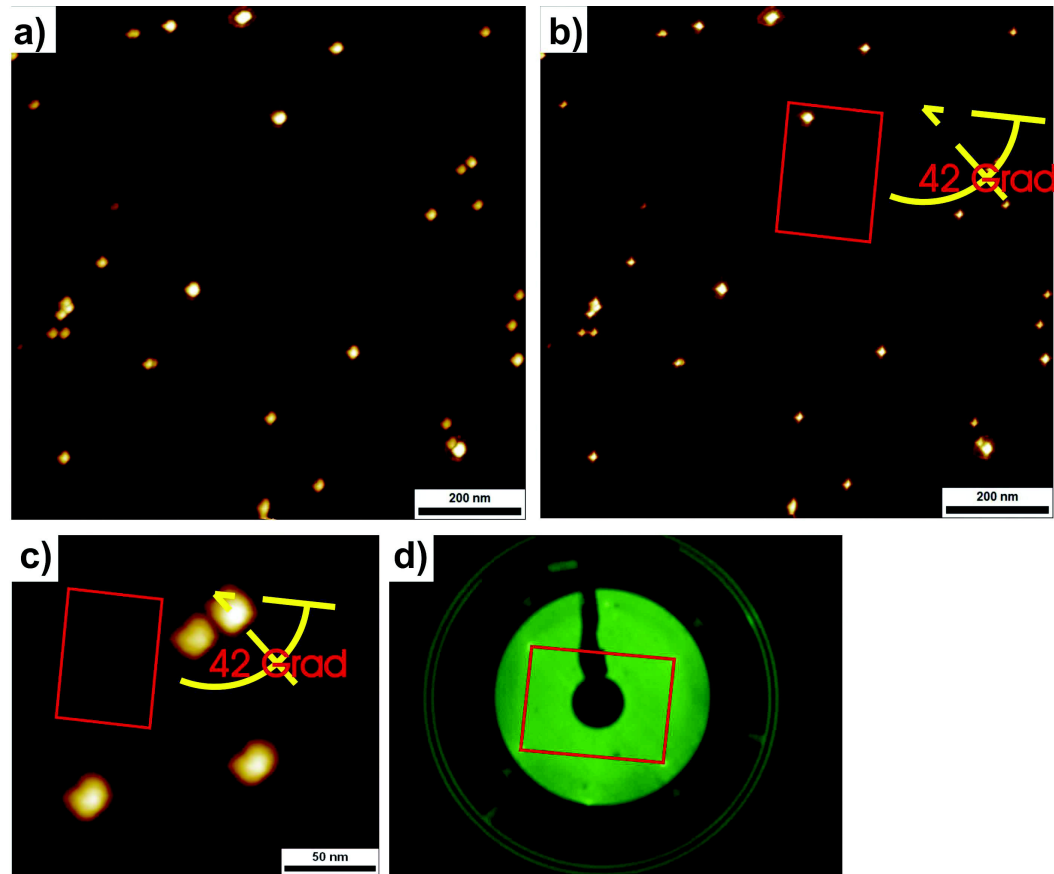


Abbildung 4.24: Co-Partikel, deponiert auf einer sauberen W(110)-Oberfläche bei einer Ablenkspannung $U_{\text{quad}} = 130$ V. (a) Originalbild ($I = 0,5$ nA, $U = 1,0$ V, 1000 nm * 926 nm), (b) entfaltetes Bild, (c) Bildausschnitt, (d) LEED-Bild des W(110)-Kristalls. Deutlich ist die Orientierung und Ausrichtung aller Kobaltpartikel zu erkennen. Der Winkel beträgt ca. 42° zur $[110]$ -Achse des Kristalls. Dies entspricht einer $[111]$ -artigen Richtung.

Der Winkel, um den alle Partikel orientiert sind, beträgt 42° zur horizontalen Scannrichtung des STMs.

Dies bedeutet nun unter Berücksichtigung der Probenverkipfung, dass alle Partikel um 45° zu einer Kristallachse orientiert sind. Das rote Viereck markiert wiederum die kristallographische Orientierung. Es ist zu beachten, dass dies der Realraum ist und deswegen die mit LEED bestimmten Achsen um 90° gedreht werden müssen. Vergegenwärtigt man sich dies, dann sind alle Kobaltpartikel entlang einer $[111]$ -artigen Richtung orientiert. Abbildung 4.24 (c) zeigt eine Bildausschnittsvergrößerung, in der deutlich die Ausrichtung und die rechteckige Form der Nanopartikel zu sehen ist.

Um zu größeren Partikeln überzugehen, wird eine Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 250 \text{ V}$ am elektrostatischen Quadrupol angelegt. Wie in den Experimenten zuvor wurden die Kristallrichtungen bestimmt und das Wolframsubstrat gereinigt. Die Quelle lief ca. 9 Minuten bei einem Partikelstrom von $I = 40 \text{ pA}$. Der Druck in der STM-Kammer lag nach der Deposition bei ca. $p = 2,7 * 10^{-10} \text{ mbar}$. Die mittlere Höhe ist in Abbildung 4.23 (c) dargestellt. Sie beträgt $(10,9 \pm 0,1) \text{ nm}$. Eine Übersicht zeigt 4.23 (d). Es ist, im Gegensatz zu dem vorhergegangenen Experiment, keine Ausrichtung oder Orientierung der Partikel auf dem W(110)-Substrat zu finden. Auch nach der

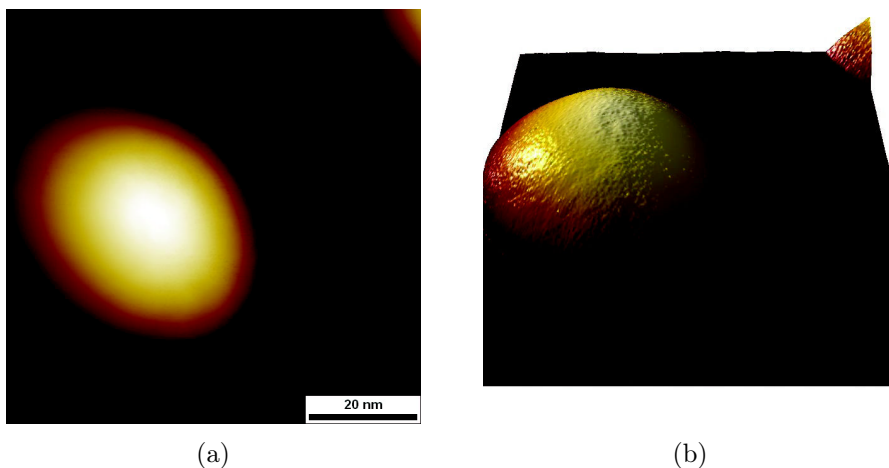


Abbildung 4.25: (a) Darstellung eines ca. 9,5 nm hohen Kobaltpartikels und (b) seine 3D-Darstellung ($I = 0,5 \text{ nA}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $76 \text{ nm} * 76 \text{ nm}$).

Bildbearbeitung mittels Bildentfaltung gibt es keine Anzeichen dafür.

Ein hochaufgelöster Partikelzoom (s. Abb. 4.25 (a)) zeigt keine Besonderheiten. Die Höhenprofile weisen, ähnlich wie bei den kleinen Co-Partikeln, keine Facettierungen oder Ebenen auf. Dies ist deutlich in der dreidimensionalen Darstellung (s. Abb. 4.25 (b)) des Partikels als Vertreter dieser Größenverteilung zu sehen.

4.4.3 Große Nanopartikel

Um sehr große Nanopartikel zu erzeugen, wird in diesem Experiment mit einer Ablenkspannung von $U_{\text{quad}} = 500 \text{ V}$ gearbeitet. Die Ausbeute, charakterisiert durch den Partikelstrom, ist relativ gering. Bei ca. 10 Minuten Depositionszeit sind nur noch Partikelströme um die 10 pA zu erreichen. Dennoch wäre die in Abbildung 4.26 (b) gezeigte Partikeldichte ausreichend für die statistischen Untersuchungen. Es gibt aber große Schwierigkeiten aufgrund vieler Spitzencrashes. Die Auszählung und Vermessung der Höhen ergibt die Verteilung, die in Abbildung 4.26 (a) gezeigt ist. Die Höhe liegt bei $(13,4 \pm 0,1) \text{ nm}$.

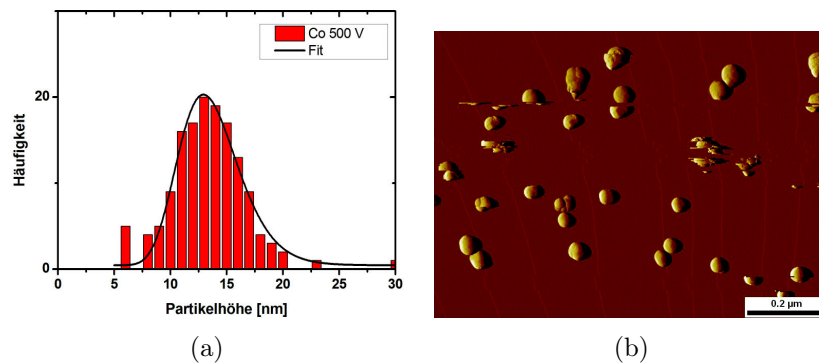


Abbildung 4.26: $(13,4 \pm 0,1) \text{ nm}$ hohe Kobalt-Nanopartikel, deponiert auf einer W(110)-Oberfläche bei einer Ablenkspannung $U_{\text{quad}} = 500 \text{ V}$. Detail (a) zeigt die Höhenverteilung und (b) eine entlang der x-Achse belichtete Übersicht ($I = 0,5 \text{ nA}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $1000 \text{ nm} * 600 \text{ nm}$). Es sind deutlich ständige Spitzencrashes zu erkennen.

Hier ist eine Charakterisierung einzelner Partikel aufgrund enorm vieler Spitzencrashes nicht erfolgt. Tendenziell zeigen aber alle Partikel eine annähernd kreisrunde Form.

4.5 Vergleich von Eisen- und Kobalt-Partikeln

An dieser Stelle sollen noch Teilergebnisse eines Experiments von Kleibert et al. [130] zusammengefasst werden, da dort im Zusammenhang mit der hier vorgelegten Arbeit interessante Aspekte belichtet werden. Kleibert et al. arbeiten mit der gleichen Partikelquelle (ACIS). Sie untersuchen mithilfe der sog. *Reflection High-Energy Electron Diffraction* (RHEED), wie sich Eisenpartikel auf einer W(110)-Oberfläche ausrichten. Es lassen sich folgende Aussagen machen:

1. Große Eisenpartikel mit Durchmessern über 13 nm zeigen sowohl (110)- als auch (100)-Facetten, die in dem Beugungsmuster erkennbar sind. Dies entspricht den beiden Facetten, die in der Wulff-Konstruktion eines bcc-Partikels, ein abgeschnittenes Oktaeder, vorkommen.
2. Eisen-Nanopartikel kleiner als 4 nm richten sich spontan auf dem Substrat aus. Dabei liegt die (110)-Ebene des Eisens parallel zur (110)-Ebene des Wolframsubstrats. Die Ausrichtung der Eisenpartikel ist so beschaffen, dass die [001]-Richtung des Eisens parallel zur [001]-Richtung des Wolframs liegt. Größere Partikel zeigen dieses Verhalten nicht.

Durch die in dieser Arbeit vorgelegte STM-Studie kann die spontane, größenabhängige Ausrichtung von Eisenpartikeln nun bestätigt werden. Für die Eisenpartikel kleiner als 4 nm **zeigt sich direkt** dieses Einrastverhalten in den Rastertunnelbildern. Es sind jedoch hier hauptsächlich (100)-artige Facetten zu beobachten. Ein regelmäßiges Sechseck einer (110)-Facette wäre auch aufgrund der Wechselwirkung zwischen Partikel und Spitze nur schwer nachweisbar. Diese Faltung ist auch bei der Interpretation der hochauflösten Nahaufnahmen zu beachten. Bei diesen Nahaufnahmen ist eine Entfal-

tung aufgrund des geringen Vertrauensbereiches des Entfaltungs-Algorithmus nicht möglich.

Es existiert nämlich kein bekanntes Testobjekt, wie zum Beispiel eine ausgedehnte Kristallstufe. Dennoch kann ein Strukturwandel der Partikel nachgewiesen werden. Es gibt vier größenabhängige Ordnungsphasen mit zwei Übergängen

1. geordnet, ausgerichtet und viereckig für Partikelhöhen unter 4 nm;
2. ungeordnet und rund für Partikelhöhen von 6,5 nm;
3. geordnet, ausgerichtet und viereckig für 9,36 nm hohe Partikel; jedoch ist auch ein großer Anteil runder Partikel auffindbar;
4. ungeordnet und rund für Partikelhöhen größer als 12 nm.

Die Kobaltpartikel zeigen im Gegensatz zu den Eisen-Nanopartikeln keine auffällige Facettierung an der Oberfläche oder ebene Bereiche, die Aufschluss über ihre Kristallstruktur geben könnten. Ihre Oberfläche ist eher rund und konvex. Bemerkenswerterweise existieren hier erneut Ordnungsphasen, wenn auch mit einem Unterschied: lediglich Partikel einer bestimmten Höhe ($8,92 \pm 0,06$) nm und damit Größe verfügen über eine starke Ordnung und Ausrichtung entlang einer [111]-Achse des W(110)-Substrats. Größere oder kleinere Partikel **tun dies nicht**. Die Ordnung selbst ist stärker ausgeprägt als beim Eisen, da hier ausnahmslos alle Partikel sich so verhalten. Hier könnte eine RHEED-Studie mit Co-Partikeln interessante Beiträge zum Vergleich liefern.

4.6 Eisen- und Kobaltpartikel bei höheren Temperaturen

Das Temperaturverhalten von Eisen und Kobalt wird in den nächsten Kapiteln besprochen. Die Motivation dazu rührt von zwei verschiedenen Experimenten her. Im ersten Experiment wurden von Bulut et al. Eisen-Kobalt-

Legierungspartikel verdampft bzw. aufgeschmolzen. Dabei wurde eine anisotrope Diffusion der Legierungspartikel beobachtet. Die Partikel zerlaufen bevorzugt in [001]-Richtung des W(110)-Substrats [15, 126]. Erwartet wird aber eine Diffusion senkrecht dazu in die [110]-Richtung.

Das zweite Experiment ist die Erweiterung der in Kapitel 4.5 vorgestellten RHEED-Untersuchungen an Eisen-Nanopartikeln durch Kleibert et al. [130], in deren zweitem Teil die deponierten Eisenpartikel erhitzt wurden mit der Konsequenz, dass auch größere Partikel (> 4 nm), die vorher zufällig zum W(110)-Substrat orientiert waren, sich parallel ausrichteten. Auch hier liegt die [001]-Richtung des Eisens parallel zur [001]-Richtung des Wolframs. Bemerkenswert ist, dass dies bei einer kritischen Temperatur von 640 K stattfindet.

Zuvor müssen jedoch noch einige theoretische Einschübe gemacht werden, um überhaupt den Schmelzvorgang an Nanopartikeln beschreiben zu können, ohne dass sich Wiederholungen einstellen. Danach wird in den folgenden Kapiteln das temperaturabhängige Verhalten von Eisen- und Kobalt-Nanopartikeln besprochen, und zwar mit Schwerpunkt auf dem Eisen.

4.6.1 Temperaturabhängiges Verhalten von Fe-Nanopartikeln

Der Sinn und Zweck war, das Aufschmelzverhalten von Eisen-Nanopartikeln zu studieren. Wie zuvor erwähnt, gibt es eine kritische Temperatur $T_{krit} = 640$ K, bei der es bei größeren Eisenpartikeln zu einer Umstrukturierung mit anschließender Ausrichtung kommt. Um dieses Temperaturverhalten genau zu charakterisieren, wurden drei Temperaturbereiche gewählt:

1. $T < T_{krit}$
2. $T = T_{krit}$
3. $T > T_{krit}$

Eisen unterhalb der kritischen Temperatur

Die Zielsetzung dieses Experiments bestand darin, wesentlich kleinere Eisen-Nanostrukturen herzustellen, als es mit der ACIS möglich ist. Die Grenze liegt hier bei ca. 4 nm bis 5 nm. Partikel, die unter 4 nm hoch sind, sollten dann spontan einrasten, das heißt, es müsste direkt beobachtbar sein, wie sich die Partikel entlang der [110]-Achse orientieren. Für dieses Experiment wurden Eisenpartikel erzeugt, die mit einer Ablenkspannung von 20 V am elektrostatischen Quadrupol massenselektiert und schließlich auf dem zuvor gereinigten W(110)-Kristall deponiert wurden. Die mittlere Größe sollte nach Kapitel 4.3.1 bei 4,7 nm liegen. Zur Überprüfung wurde eine erneute Auszählung durchgeführt. Ergebnis: die Höhe liegt exakt bei $(4,8 \pm 0,04)$ nm. Anschließend wurden die Partikel sukzessiv abgedampft, das heißt in mehreren Zyklen, bestehend aus 15-minütigem Erhitzen auf 600 K, Abkühlen auf Raumtemperatur mit anschließender Tunnelmikroskopie. Dadurch soll es möglich sein, kleine Partikel zu erzeugen, ohne sie zu verflüssigen. Nach der Gibbs-Thomson-Gleichung

$$\ln \frac{p_c}{p_\infty} = \frac{2\sigma V}{rk_B T} \quad (4.5)$$

(p_c Dampfdruck des Tröpfchens, p_∞ Festkörperdampfdruck, V atomares Volumen, k_B Boltzmann-Konstante, T Schmelztemperatur, σ Oberflächenenergie, r Tröpfchenradius) führt der erhöhte Dampfdruck des Tröpfchens schon bei kleineren Temperaturen zu einer Evaporation. Das heißt, diese kleinen Eisenpartikel verdampfen bei einem Umgebungsdruck von 10^{-10} mbar schon bei Temperaturen um die 600 K.

Die Ergebnisse der Höhenausmessungen sind in Abbildung 4.27 gezeigt. Hier ist die normierte relative Häufigkeit gegenüber der Partikelhöhe dargestellt. Das erste wichtige Ergebnis liegt darin, dass sich die Partikelhöhe sukzessiv verkleinert. Die Höhe betrug ursprünglich $(4,8 \pm 0,04)$ nm (schwarz), nach dem ersten Heizzyklus $(2,98 \pm 0,07)$ nm (rot), nach dem zweiten Heizzyklus $(2,44 \pm 0,03)$ nm (grün). Ein dritter Heizzyklus ergab nur noch eine geringe Veränderung der Partikelhöhe, die bei ca. $(2,42 \pm 0,01)$ nm (blau) lag.

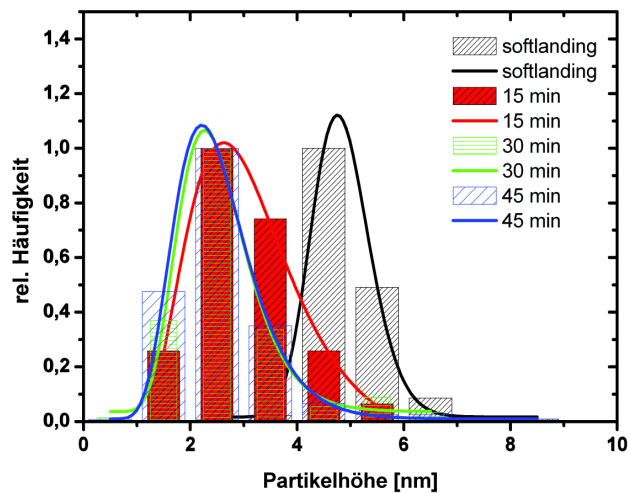
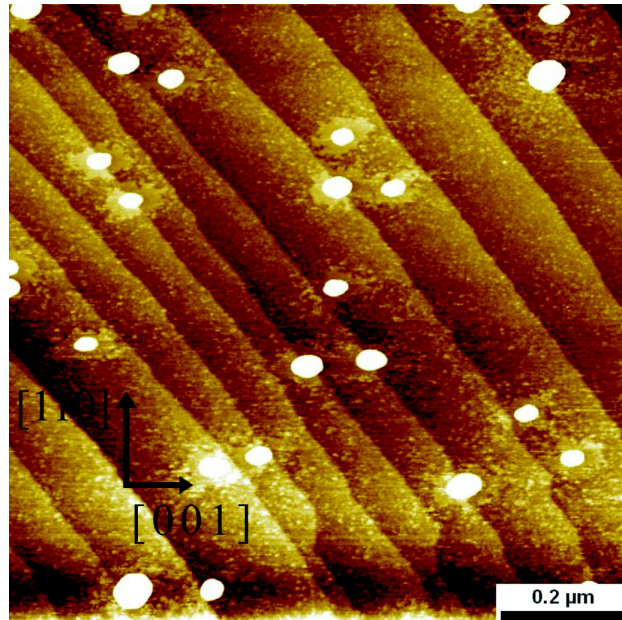


Abbildung 4.27: Höhenmessungen von Fe-Nanopartikeln nach mehreren Heizzyklen bei einer Temperatur von 600 K. Die Höhe der Partikel reduziert sich, bis sie bei $(2,42 \pm 0,01)$ nm stabil bleibt.

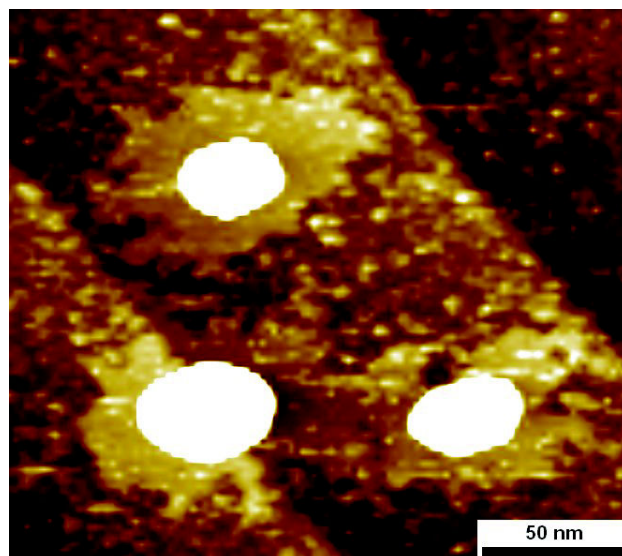
Das zweite wichtige Ergebnis ist, dass sich die Partikel nicht mehr durch weiteres Heizen verkleinern lassen. Sie bleiben bei dieser Temperatur von 600 K stabil und ihre Höhe lässt sich bei dieser Temperatur nicht mehr verringern. Ebenso wenig konnte eine Reorientierung der Partikel bei abnehmender Größe festgestellt werden. Die Partikel rasten wie in der RHEED-Studie von Kleibert et al. [130] beschrieben auf ihrer aktuellen Landeposition ein.

Eisen bei der kritischen Temperatur

Dieser Versuch will herausfinden, ob es direkt im STM nachweisbar ist, dass Partikel >4 nm ihre Struktur beim Aufheizen auf $T = T_{krit}$ ändern und sich dann entlang einer kristallographischen Richtung des Wolframsubstrats ausrichten. Dazu werden ca. 9 nm hohe Eisenpartikel erzeugt und auf dem Substrat deponiert. Die Partikel werden anschließend 10 Minuten bei der kritischen Temperatur $T_{krit} = 640$ K geheizt. Ein erstes Ergebnis zeigt Abbildung 4.28: Um die Partikel entsteht eine Eisenschicht mit anisotroper Ausdehnung und einer Höhe von genau einer Monolage. Die bevorzugte **Diffusionsrichtung** ist hier **parallel** zur [001]-Richtung des Wolframsubstrats.



(a) $I = 0,5 \text{ nA}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $1000 \text{ nm} * 980 \text{ nm}$



(b) $I = 0,5 \text{ nA}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $210 \text{ nm} * 190 \text{ nm}$

Abbildung 4.28: Eisen-Nanopartikel nach 10-minütigem Heizen bei einer Temperatur $T_{krit} = 640 \text{ K}$. Um die Partikel entsteht ein elliptischer Bereich, der sich entlang der [001]-Richtung ausdehnt.

Diese Beobachtung widerspricht der Diffusion von Eisen auf Wolfram(110), denn Eisen müsste eigentlich in einer dazu **senkrechten** [110]-Richtung schneller diffundieren.

Das Zerlaufen von Eisen- und Kobalt-„Nanodots“ auf einer W(110)-Oberfläche wurde schon von Reuter et al. untersucht [131]. Dort wurden 20 Monolagen dicke Eiseninseln (ca. 0,1 μm Radius) epitaxisch durch eine Maske auf ein W(110)-Substrat aufgedampft und anschließend auf 970 K erhitzt. Dabei stellte sich heraus, dass die Diffusion vorzugsweise entlang der [110]-Richtung des Wolframkristalls verlief. Des Weiteren befindet sich eine stabile Monolage Eisen um die Eiseninsel herum. Der Diffusionsprozess läuft dabei wie folgt ab: Atome brechen aus dem Partikel aus, diffundieren über die stabile Monolage Eisen, um am Rand der Eiseninsel wieder gebunden zu werden. So dehnt sich die Monolage Eisen immer weiter aus, während gleichzeitig die Höhe der Insel abnimmt [131]. Die Elongation entlang der [110]-Richtung kann mit einem einfachen Hopping-Modell erklärt werden:

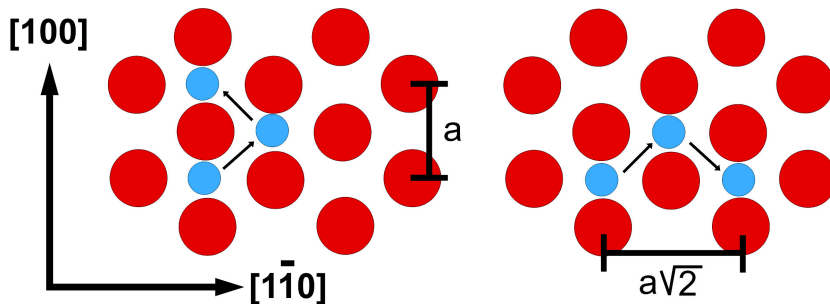


Abbildung 4.29: Diffusion auf einer W(110)-Oberfläche. Die Adsorbate (blau) können nur entlang der [111]-Richtungen springen. Die Sprungdistanz entlang der [110]-Richtung ist bei gleicher Energie um $\sqrt{2}$ größer als in [001]-Richtung.

Die Diffusionslänge x ist nach der Formel

$$x = \sqrt{2D \cdot c \cdot t} \quad (4.6)$$

gegeben durch die Diffusionskonstante D , eine Konstante c und die Diffusionszeit t . Nun kann ein Adsorbat (s. Abb. 4.29) auf einer bcc(110)-Oberfläche nur in eine [111]-artige Richtung springen. Um einen Platz in [001]- oder in

[110]-Richtung zu erreichen, sind je zwei Sprünge entlang einer [111]-Richtung nötig. Die dafür erforderliche Aktivierungsenergie ist jedesmal gleich, die am Ende zurückgelegte Distanz ist in [110]-Richtung aber um den Faktor $\sqrt{2}$ größer. Damit ist der Diffusionskoeffizient D richtungsabhängig und dann doppelt so groß.

Ein weiterer Aufheizzyklus sollte also diese Diffusion deutlicher machen. Nach nochmaligem Heizen auf $T_{krit} = 640$ K verändert sich die Größe der Diffusionszone. Das heißt, es diffundiert Material vom Partikel über die Monolage Eisen, um die Diffusionszone zu erweitern. Dabei bleibt die Diffusion anisotrop. Des Weiteren nimmt die Höhe der Eisenpartikel ab, zumal Material natürlich in den Diffusionsprozess eingeht und ein Teil der Partikeloberfläche verdampft. Eine Ausrichtung der Partikel kann nicht beobachtet werden.

Nochmaliges 10-minütiges Heizen bewirkt eine weitere Reduktion der Partikelhöhe. Ursprünglich eher kleine Partikel sind verdampft oder vollständig in eine Monolage Eisen übergegangen, die sich entlang der [001]-Richtung schneller ausdehnt als senkrecht dazu. Die Abbildung 4.30 (a) zeigt einen typischen Bereich auf der Probe. Die kleineren Partikel sind nahezu verdampft oder haben ihr Material für die erste Monolage Eisen zur Verfügung gestellt. Eine Bildvergrößerung (s. Abb. 4.30 (b)) zeigt deutlich die Monolage Eisen, auf welcher der Eisenpartikel liegt. Die Höhe des Partikels beträgt nur noch wenige Monolagen (vgl. 4.30 (a)). Die Form des Partikels entspricht der eines Hexagons, welches der (110)-Facette eines Eisenpartikels nahekäme. Diese Form wird öfter bei Partikelhöhen um die 2 nm beobachtet. Prinzipiell ist es also möglich, die Höhe der Partikel durch Tempern zu beeinflussen und zu steuern. Eine exakte Ausrichtung kann aber bei dieser Temperatur, ausgehend von großen Eisen-Nanopartikeln, nicht beobachtet werden.

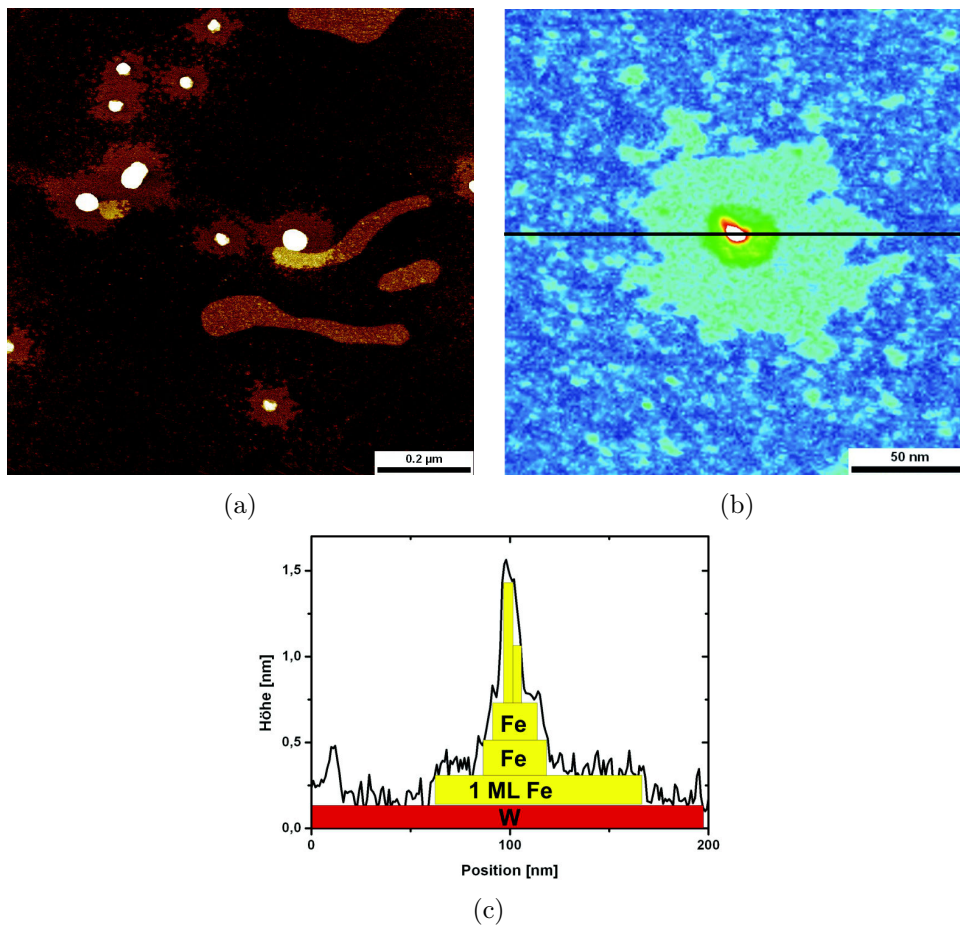


Abbildung 4.30: Eisen-Nanopartikel nach 40-minütigem Heizen bei einer Temperatur $T_{krit} = 640$ K (a). Um die Partikel entsteht ein elliptischer Bereich, der sich entlang der [001]-Richtung ausdehnt. Detail (b) zeigt eine Ausschnittsvergrößerung. In dem Höhenprofil (c) ist deutlich die Monolage Eisen erkennbar.

Eisen oberhalb der kritischen Temperatur

Oberhalb der kritischen Temperatur ist ein ähnliches Aufschmelzen wie bei Eisen-Kobalt-Legierungspartikeln zu erwarten [15, 126]. Hierzu wurden ca. 9,5 nm hohe Eisenpartikel mit der ACIS erzeugt, deponiert und mit dem STM vermessen. Anschließend wurde der Kristall 30 Minuten lang auf einer Manipulatorheizung bei einer Temperatur von 1125 K erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden erneut STM-Aufnahmen gemacht.

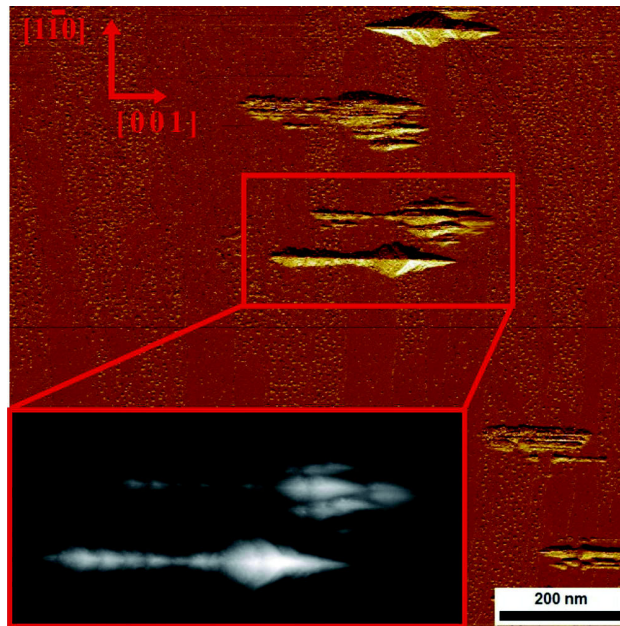


Abbildung 4.31: Fe-Partikel nach dem Aufschmelzen bei einer Temperatur von 1125 K. Die Höhe der Partikel hat sich reduziert. Deutlich ist eine Elongation der Partikel in die [001]-Richtung zu erkennen. Das Inset zeigt nochmals eine Vergrößerung ($I = 0,5 \text{ nA}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $1000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$).

Die ursprünglich runden Partikel (nicht gezeigt) sind nach dem Heizvorgang, wie in Abbildung 4.31 zu sehen, entlang einer Vorzugsrichtung auseinandergeraten. Diese Vorzugsrichtung entspricht der [001]-Richtung des Wolframkristalls. Die Höhe der Partikel hat sich etwas mehr als halbiert. Es gibt wegen der geringen Teilchendichte keine Koaleszenz der Partikel. Die Verteilung hat sich gegenüber der zufälligen Platzierung auf Stufenkanten und Terrassen vor dem Aufschmelzen nicht geändert.

In molekulardynamischen Rechnungen nach Wu et al. [20] wurde die energetische und strukturelle Entwicklung freier, nicht deponierter Eisenpartikel beim Heizprozess untersucht. Bevor der Partikel schmolz, wurde ein Übergang von einer fcc- in eine bcc-Phase des Eisens beobachtet. Interessant ist die zweite Beobachtung, dass der Partikel bei diesem Phasenübergang nämlich seine ursprüngliche Kugelform in ein Ellipsoid transformiert. Außerdem lässt sich feststellen, dass die Temperatur, bei der dieser Phasenübergang stattfindet, abhängig von der Partikelgröße ist. Und zwar verläuft diese Tem-

peratur linear zu dem inversen Partikeldurchmesser. Die Partikelgrößen bei besagter Berechnung liegen im Bereich von 2 nm bis 8 nm Durchmesser und sind damit vergleichbar den in diesen Experimenten verwendeten Partikelgrößen.

In Kapitel 4.5 wurde gezeigt, dass für Eisenpartikel dieser Größe (9,5 nm) eine geordnete Phase existiert, in der große Teile der Nanopartikel eine Vorzugsrichtung in der Orientierung aufweisen und eine Gleichgewichtsform annehmen. Des Weiteren ergab sich aus den vorher erläuterten RHEED-Messungen von Kleibert et al. (s. Einführung in Kap. 4.6), dass sich bei einer Temperatur von 640 K die Partikel reorientieren. Damit kann das Aufschmelzen in zwei bis drei Teilschritte zerlegt werden.

Die Abbildung 4.32 demonstriert diesen Sachverhalt schematisch. Im ersten Schritt wird der unorientierte Partikel (4.32 (a)) aufgeschmolzen und seine Orientierung ändert sich; darauf folgt eine strukturelle Änderung, die sich in seiner rechteckigen Form, einer (110)-Facette, äußert (4.32 (b)). In einem anschließenden zweiten Schritt zerfließt der Partikel (4.32 (c)). Das heißt also,

1. ein Teil der Partikel ist in $[111]$ -Richtung vororientiert;
2. bei 640 K findet eine Reorientierung aller Partikel statt;
3. die Partikel werden aufgeschmolzen und zerlaufen entlang der $[001]$ -Richtung.

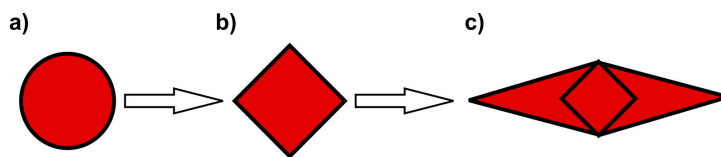


Abbildung 4.32: Schematische Elongation eines Fe-Partikels auf einer $W(110)$ -Oberfläche.

Die vororientierte Facette kann z. B. direkt in dem STM-Bild 4.31 beobachtet werden. Die Frage, warum die Elongation nicht entlang der auf $W(110)$ bevorzugten $[110]$ -Richtung verläuft, sondern senkrecht dazu, kann

hier nicht geklärt werden. Nach Reuter et al. [131] kann die anisotrope Diffusion gesteuert werden, indem zwei Monolagen Kupfer zwischengeschoben werden. Dadurch entstehen Kanäle, die die Diffusion in [001]-Richtung des Wolframs begünstigen.

Das bedeutet, die Struktur der untersten Lage des Partikels hätte Einfluss auf sein Diffusionsverhalten. Ein weiterer Unterschied besteht in der Größe der betrachteten „Nanodots“; sie liegt bei $0,1 \mu\text{m}$ und ist damit nicht 100 %ig übertragbar auf dieses Phänomen.

4.6.2 Aufschmelzen von Kobalt

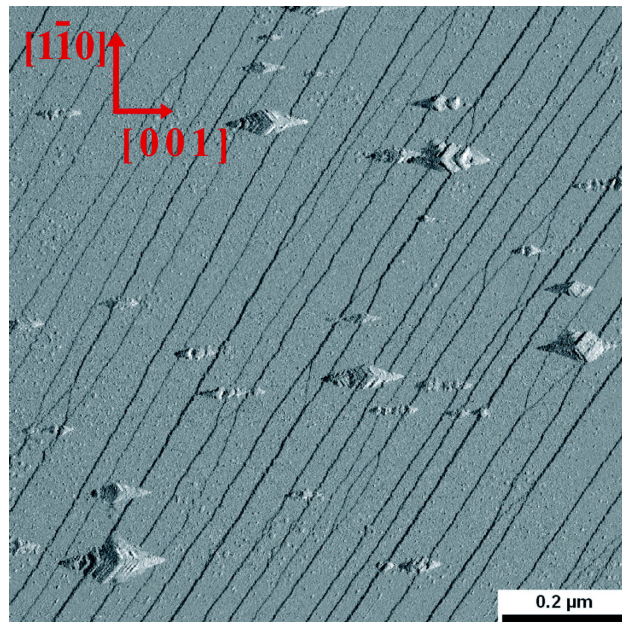


Abbildung 4.33: Co-Partikel nach dem Aufschmelzen bei einer Temperatur von 1125 K. Die Höhe der Partikel hat sich reduziert. Deutlich ist eine Elongation der Partikel in die [001]-Richtung analog zu Fe-Partikeln zu erkennen ($I = 0,1 \text{ nA}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $1000 \text{ nm} * 1000 \text{ nm}$).

Da dieses Aufschmelzen bei hohen Temperaturen ursprünglich bei FeCo beobachtet wurde, ist es auch nötig, dieses Verhalten anhand identisch großer Kobaltpartikel zu untersuchen. Hierzu wurden wieder ca. 9,5 nm hohe Kobaltpartikel auf W(110) deponiert und mit dem STM vermessen. Anschließend

wurde die Probe 30 Minuten lang auf einer Manipulatorheizung bei einer Temperatur von 1125 K erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden erneut STM-Aufnahmen gemacht. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.33.

Auch hier ist eine bevorzugte Diffusion entlang der [001]-Richtung zu verzeichnen, obwohl analog zu Kapitel 4.6.1 die schnelle Diffusion von Kobalt auf W(110) in die [110]-Richtung ablaufen sollte.

4.6.3 Zusammenfassung der Schmelzvorgänge

Insgesamt ist das Schmelzverhalten von Eisen und Kobalt und ihrer Legierung sehr komplex. Speziell Eisen verhält sich anders als erwartet.

1. Beim Abdampfen können kleine Eisenpartikel sukzessiv weiter verkleinert werden, so dass ihre Größe nach der Deposition sich manipulieren lässt.
2. Bei einer kritischen Temperatur $T_{krit} = 640$ K existiert um die Partikel eine stabile Monolage Eisen. Durch wiederholtes Heizen lässt sich die Partikelhöhe Lage für Lage abdampfen. Die unterste Diffusionszone vergrößert sich dabei anisotrop entlang der auch von ihr bevorzugten [001]-Richtung des Substrats.
3. Bei hohen Temperaturen verhalten sich Eisen und Kobalt gleich. Es gibt eine bevorzugte Diffusion entlang der [001]-Richtung des W(110)-Substrats, was im Widerspruch zu den Beobachtungen von Reuter et al. steht. Nun ist auch klar, dass bei FeCo die anisotrope Diffusion von beiden Materialien angetrieben wird. Die Diffusion folgt auf eine vorherige Umstrukturierung und Ausrichtung der Partikel.

4.7 Niederenergetische Partikeldeposition

Eine Untersuchung des in Kapitel 2.2 beschriebenen und durch den Partikel-aufschlag induzierten Aufschmelzens wurde nun anhand von Nanopartikeln für verschiedene Landungsszenarien durchgeführt. Die normale Geschwindigkeit der Partikel liegt je nach dem verwendeten Extender zwischen 300 m/s und 600 m/s. Dies entspricht einer kinetischen Energie von weit unter 0,1 eV pro Atom, wie in Abbildung 4.34 dargestellt.

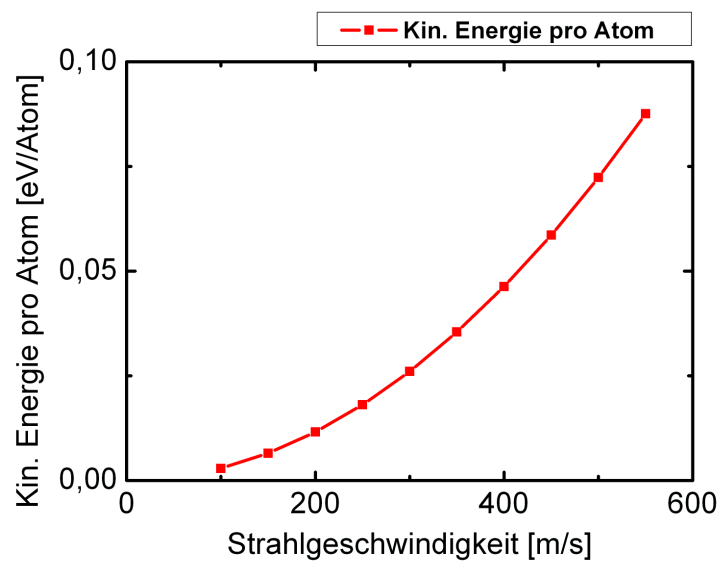


Abbildung 4.34: Kinetische Energie von Partikeln in Abhängigkeit von der Gasstrahlgeschwindigkeit.

Im Experiment wurden die geladenen Partikel mit unterschiedlich starken elektrischen Feldern beschleunigt oder abgebremst. Dazu wurde jeweils die Targetfläche, ein W(110)-Kristall, auf Hochspannung gelegt. Tabelle 4.1 enthält die berechneten größenabhängigen kinetischen Energien der Partikel in eV/Atom je nach Beschleunigung durch ein elektrisches Feld. Allen Berechnungen wurden einfach geladene, kubische Nanopartikel mit einer bcc-Struktur zugrunde gelegt und eine Gitterkonstante von 2,86 Å. Es ist deutlich zu erkennen, dass die kinetischen Energien im Allgemeinen nicht ausreichen, um die oben beschriebenen Szenarien der Deformierung oder gar Fragmentierung nachzuvollziehen. Partikel größer als 6 nm sind viel zu groß,

	5 nm	6 nm	7 nm	8 nm	9 nm	10 nm
1000 V	0,189	0,109	0,068	0,046	0,032	0,023
2500 V	0,472	0,273	0,172	0,115	0,081	0,059
10000 V	1,891	1,094	0,689	0,461	0,324	0,236

Tabelle 4.1: Berechnete größenabhängige kinetische Energie der Partikel in eV/Atom bei Beschleunigung im elektrischen Feld.

und kleinere Partikel sind aufgrund von Instabilitäten der Quelle (ACIS) nur schwer herstellbar. Erst für eine Spannung ab 10 kV sind deutliche Effekte zu erwarten. Dennoch kann man, bei geeigneter Wahl der Partikelgröße, das Softlanding-Regime verlassen. Schon bei 2,5 kV Beschleunigungsspannung und einer Strahlgeschwindigkeit von 300 m/s (s. Tab. 4.2) erfüllen die Partikel nicht mehr das Softlanding-Kriterium von 0,1 eV/Atom, welches den Übergang vom Softlanding zur Deformation beschreibt.

	5 nm	6 nm	7 nm	8 nm	9 nm	10 nm
100 m/s	0,476	0,277	0,175	0,118	0,084	0,062
200 m/s	0,484	0,285	0,184	0,127	0,093	0,071
300 m/s	0,499	0,300	0,198	0,141	0,107	0,085
400 m/s	0,519	0,320	0,219	0,162	0,127	0,105
500 m/s	0,545	0,346	0,245	0,188	0,153	0,131

Tabelle 4.2: Größenabhängige kinetische Energie der Partikel in eV/Atom in Abhängigkeit von der Strahlgeschwindigkeit bei einem angelegten elektrischen Potential von 2,5 kV.

Hier wird nun das Verhalten von Nanopartikeln bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen studiert. Ausgewählte Spannungen sind 1 kV und 2,5 kV, da die Probenhalterung das Anlegen einer höheren Spannung nicht erlaubt (Spannungsüberschläge). Des Weiteren erfolgt zum Vergleich eine Referenzmessung der Partikelhöhen und -formen sowie der Orientierung der Partikel zur Substratoberfläche. Wenn die Partikel beschleunigt werden, ist es auch sinnvoll, zusätzliche Messungen mit einem entgegengesetzten elektrischen Feld zu machen, so dass die Partikel in der Umkehr abgebremst werden. Insgesamt werden systematisch die folgenden Beschleunigungsspan-

nungen bei der Deposition angelegt:

1. 0 kV Referenzmessung
2. 1 kV Beschleunigung
3. 2,5 kV Beschleunigung
4. -1 kV Bremsfeld
5. -2,5 kV Bremsfeld
6. -10 kV Bremsfeld

Die statistischen Auszählungen der Partikelhöhen für verschiedene Beschleunigungsspannungen sind in den Abbildungen 4.38 (a) bis (d) gezeigt. Dort ist jeweils die absolute Häufigkeit in Abhängigkeit von der Partikelhöhe dargestellt.

4.7.1 Struktur deponierter FeCo-Partikel

Als Material für die Partikel wurde eine FeCo-Legierung gewählt, da hier, ausgehend von verschiedenen Partikelgrößen, das Verhalten unter Softlanding-Bedingungen bereits untersucht wurde. Es wurde eine Ablenkspannung des Quadrupols von 80 V gewählt. Für diese Spannung werden nach Kapitel 4.2 Partikel mit einer durchschnittlichen Höhe von ca. 7 nm erwartet. Es gibt verschiedene Gründe für die Wahl dieser Höhe.

Erstens wurde die Struktur von FeCo auf einer W(110)-Oberfläche ausgiebig von Bulut et al. [15, 126] untersucht. Danach kristallisieren FeCo-Nanopartikel dieser Höhe unter Softlanding-Bedingungen in einer bcc-CsCl-Struktur mit einem Gitterparameter von $a = 2,08 \text{ \AA}$. Des Weiteren ist bekannt, dass diese Nanopartikel aus einem abgeschnittenen Oktaeder mit (110)- und (100)-Flächen bestehen [8, 129]. Der Einfluss der Wolframunterlage nach der Deposition resultiert in einer leichten Abflachung der Partikel [126, 129] aufgrund der hohen Oberflächenenergie des Wolframs ($4,005 \text{ J/m}^2$ [104]). Die Stärke der Partikelabflachung ist im übrigen auch substratabhängig [127].

Zweitens kann die kinetische Energie dieser einfach geladenen Partikel durch ein elektrisches Feld mit moderaten Spannungen (bis 2,5 kV) manipuliert werden.

Ein Ausschlusskriterium für kleinere Partikel liegt darin, dass nach den oben erwähnten Ergebnissen von Kleibert et al. [130] eine Veränderung der Kristallstruktur und der Form von Eisenpartikeln nach der Deposition stattfindet. Folglich soll dies hier in den Messungen ausgeschlossen werden. Die Abbildung 4.35 zeigt ein Rastertunnelbild des typischen Depositionsszenariums. Die FeCo-Partikel sind mit einer kinetischen Energie von weniger als 0,1 eV pro Atom auf eine (110)-Wolframoberfläche aufgebracht worden. Für einen besseren Kontrast wurde das Bild durch Differenzierung entlang der x-Achse belichtet und über das Originalbild gelegt. Bei der geringen Partikeldichte können dann Effekte zwischen den Partikeln, wie z. B. Koaleszenzen, ausgeschlossen werden. Eine weiterführende Analyse der Partikelformen (z. B. durch Bildentfaltung), der Orientierung etc. führt zu keinerlei Ergebnissen.

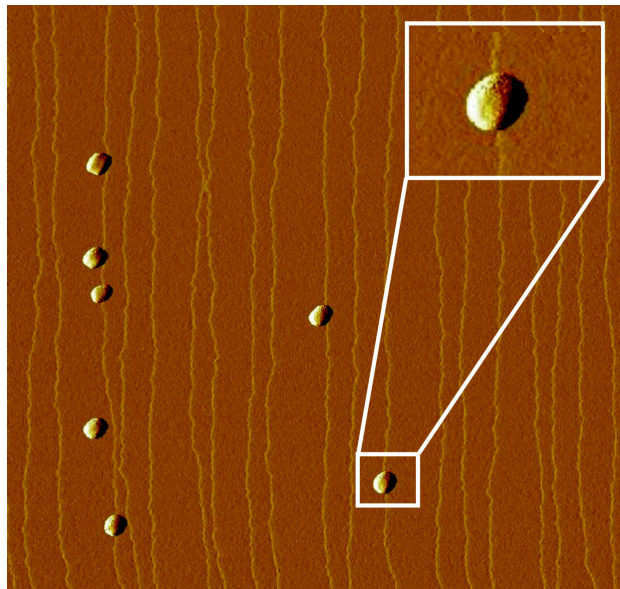


Abbildung 4.35: Ein Beispiel für die Referenzmessung des Nanopartikeleinschlags. Das Bild wurde von links nach rechts belichtet ($I = 0,7$ nA, $U = 0,3$ V, 1000 nm * 900 nm). Das Inset zeigt den markierten Partikel in höherer Auflösung.

Es sind nahezu runde FeCo-Nanopartikel, deren Höhenverteilung in Abbildung 4.36 (rote Linie) dargestellt ist. Die mittlere Teilchenhöhe beträgt hier $(7,45 \pm 0,08)$ nm.

4.7.2 Deposition abgebremster FeCo-Partikel

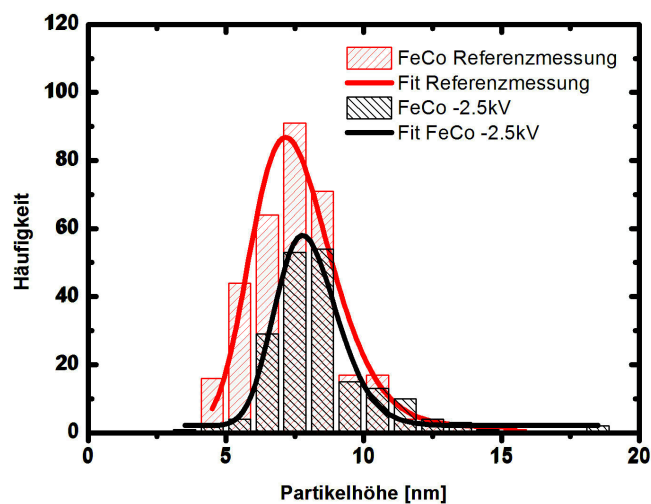


Abbildung 4.36: Vergleich der absoluten Höhen von abgebremsten FeCo-Nanopartikeln (schwarz) und sanft gelandeten („softlanded“) Nanopartikeln (rot). Die Höhendifferenz beträgt $(0,5 \pm 0,03)$ nm.

Die FeCo-Legierungspartikel wurden in elektrischen Feldern bis zu -10 kV abgebremst. Bei dieser hohen Spannung sind keine Partikel auf die Oberfläche getroffen; sie wurden im Gegenteil alle von der Oberfläche abgelenkt. Erst bei kleineren Spannungen kommen diese geladenen Partikel überhaupt erst auf der Wolframoberfläche an.

Bis zu einer Spannung von -1 kV auf dem Substrat gibt es keine mit dem Rastertunnelmikroskop messbaren Höhenunterschiede im Vergleich zu den Messungen an nicht abgebremsten FeCo-Partikeln. Abbildung 4.38 (a) zeigt die Höhenverteilung der Nanopartikel mit einem Mittelwert von $(7,46 \pm 0,03)$ nm. Dies entspricht in etwa der Höhenverteilung der Referenzmessung.

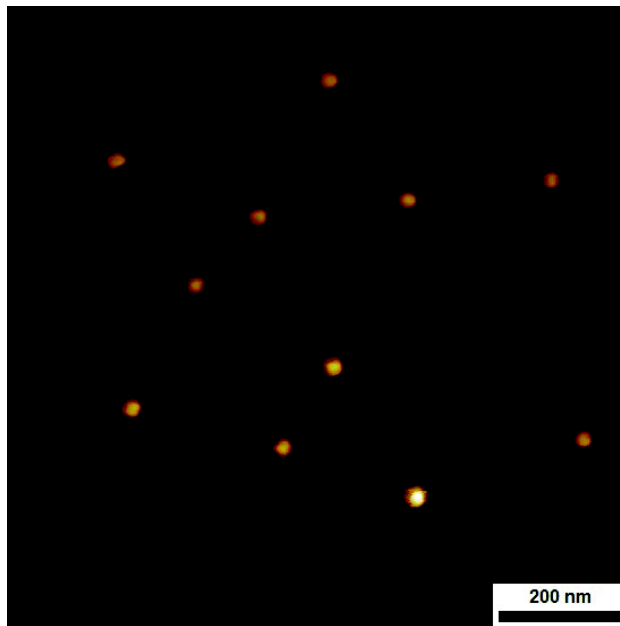


Abbildung 4.37: FeCo-Nanopartikel, abgebremst mit einer auf der Probe angelegten Spannung von $-2,5$ kV. Die Höhenverteilung beträgt $(7,94 \pm 0,08)$ nm ($I = 0,5$ nA, $U = 0,3$ V, 1000 nm * 1000 nm).

Abbildung 4.37 stellt ein Übersichtsbild von FeCo-Nanopartikeln dar, die mit einer Spannung von $-2,5$ kV abgebremst wurden. Es sind keine strukturellen Unterschiede oder Auffälligkeiten gegenüber der Referenzmessung (s. Abb. 4.35) zu erkennen. Die Auszählung und Vermessung der Partikelhöhen (Abb. 4.38 (b)) im Vergleich zur Referenz (s. Abb. 4.36) ergibt, dass sich die Partikelhöhen dennoch unterscheiden. Die Höhendifferenz beträgt $(0,5 \pm 0,03)$ nm. Sie ist gering, aber aufgrund der extremen Höhensensibilität des Rastertunnelmikroskops und der großen Partikelanzahl **signifikant**.

Dies bedeutet zum einen, dass trotz der großen Partikelmasse und Partikelgröße das Softlanding-Kriterium von $0,1$ eV/Atom erfüllt ist. Form und Höhe der Nanoteilchen werden dabei hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche bestimmt; dementsprechend herrscht ein fixes Seitenverhältnis von Höhe zu Breite vor. Zum anderen kann die Höhe dieser Partikel durch weiteres Abbremsen beeinflusst werden. Dies führt dann zu einer kleineren Oberflächenbenetzung und zu einem Seitenverhältnis von fast 1:1.

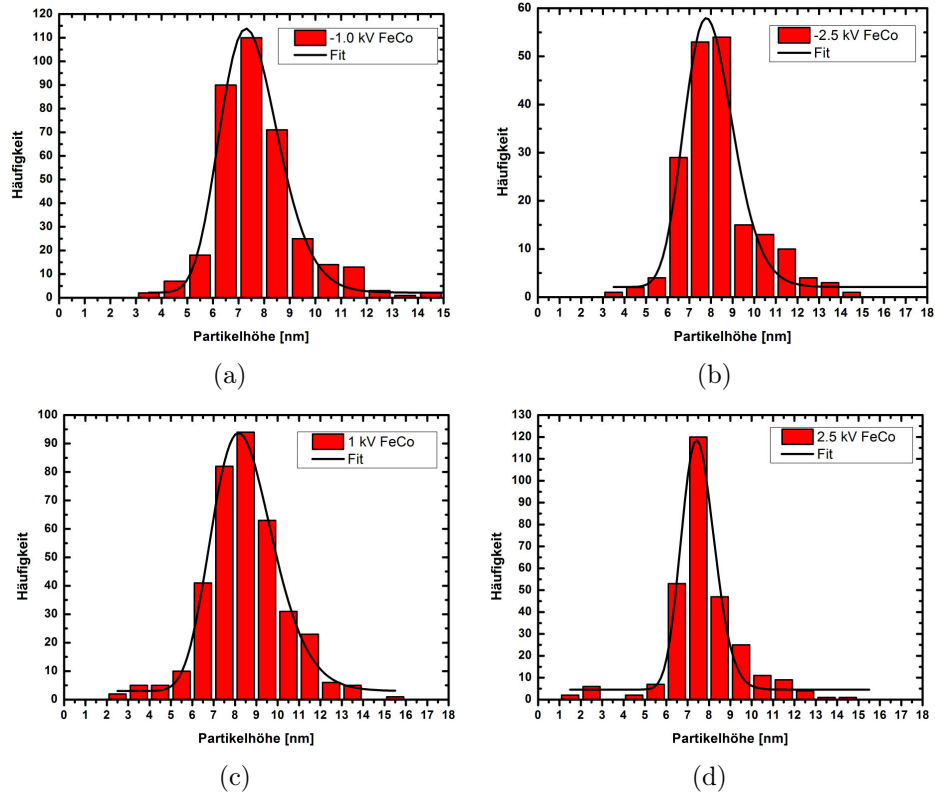


Abbildung 4.38: Die verschiedenen statistischen Höhenverteilungen für den niederenergetischen Partikelauflschlag am Beispiel von FeCo-Nanopartikeln:

- (a) mit 1,0 kV gebremst: $(7,46 \pm 0,15)$ nm
- (b) mit 2,5 kV gebremst: $(7,94 \pm 0,08)$ nm
- (c) mit 1,0 kV beschleunigt: $(8,4 \pm 0,04)$ nm
- (d) mit 2,5 kV beschleunigt: $(7,46 \pm 0,04)$ nm

4.7.3 Deposition beschleunigter FeCo-Partikel

Um nun den Depositionsprozess genauer zu charakterisieren, müssen auch beschleunigte Nanopartikel berücksichtigt werden. Erwartungsgemäß sollten die Partikel sich durch ihre starke Beschleunigung gegenteilig verhalten und flacher werden. Die Beschleunigung könnte aber auch zur Zerstörung der Partikel führen. Um diesen Zusammenhang aufzuklären, wurden die FeCo-Nanopartikel in einem elektrostatischen Feld auf die W(110)-Probe beschleunigt, indem dort eine Spannung bis zu 2,5 kV angelegt wurde. Dies bewirkt nur eine kleine Änderung der kinetischen Energie (ca. 0,2 eV/Atom, s. Tab. 4.2). Man erwartet also keine starken Wechselwirkungseffekte des Partikels mit der Probe, wie vorher in Kapitel 2.2 erwähnt. Bei diesem Szenarium mit 7 nm großen Partikeln, die bis zu 50000 Atome umfassen, ist damit das Softlanding-Kriterium von 0,1 eV/Atom nur leicht überschritten. Die statistischen Auszählungen für beschleunigte FeCo-Nanopartikel sind in den Histogrammen der Abbildungen 4.38 (c) und 4.38 (d) für jeweils 1 kV und 2,5 kV angegeben. Die Partikelhöhen liegen hier bei $(8,4 \pm 0,04)$ nm und $(7,46 \pm 0,04)$ nm.

Abbildung 4.39 (a) demonstriert das Landeverhalten von FeCo-Partikeln bei einer Beschleunigungsspannung von 2,5 kV. Abbildung 4.39 (b) zeigt das mit SPIPTM-Software nach den Algorithmen von Villarrubia [84] entfaltete Bild. Dadurch sind deutlich mehr Partikel- und Bildfeatures zugänglich. Als Erstes ist deutlich zu erkennen, dass sich Orientierung und Form der Partikel geändert haben.

Vergleicht man nun statistisch die Partikelorientierungen bei den jeweiligen Beschleunigungsspannungen von -2,5 kV bis 2,5 kV, erkennt man eine starke Änderung in der Orientierung. Während sowohl abgebremste Partikel als auch FeCo-Nanopartikel ohne ein externes elektrisches Feld keine bzw. eine nur zufällige Orientierung aufzeigen, findet man bei einer Beschleunigungsspannung von 2,5 kV eine strukturelle Formänderung der Partikel. Diese Form geht in regelmäßige (100)-Facetten über, die bei einer Softlanding-Deposition **nicht** existieren (s. Referenzmessung). Die Orientierung dieser Partikel ist nun nicht mehr zufällig, sondern, wie in Abbildung 4.40 gezeigt,

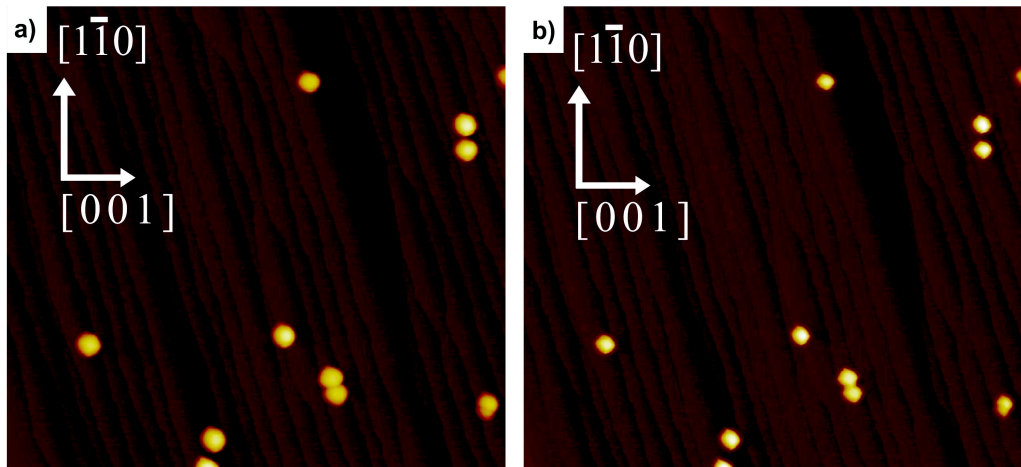


Abbildung 4.39: Deponierte 7,4 nm hohe FeCo-Partikel, beschleunigt in einem elektrischen Feld von 2,5 kV. (a) Originalbild, (b) entfaltetes Bild. Beide Bilder zeigen deutlich, dass die Partikel nach der Deposition eine reguläre Form und Vorzugsorientierung besitzen ($I = 0,7 \text{ nA}$, $U = 0,3 \text{ V}$, $1000 \text{ nm} * 980 \text{ nm}$).

entlang einer $[111]$ -artigen Richtung des $W(110)$ -Substrats ausgerichtet.

Eine plausible Erklärung dafür ist ein thermisch induzierter Phasenübergang der Nanopartikel nach dem Aufprall auf der Oberfläche. Nach den Simulationen von Betz et al. [44] kann das Substrat Temperaturen bis über 1000 K bei Partikeln dieser Größe erreichen. Dies bedeutet, dass die kinetische Energie bei einem solchen Aufprall des Partikels ausreicht, um ihn

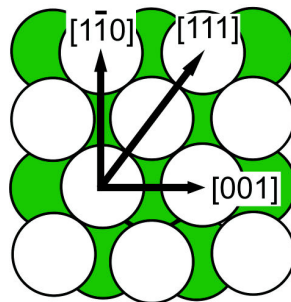


Abbildung 4.40: Aufsicht einer $bcc(110)$ -Fläche mit den kristallographischen Achsen. Die Orientierung der bei 2,5 kV beschleunigten FeCo-Partikel entspricht einer $[111]$ -artigen Richtung.

vollständig aufzuschmelzen und zu rekristallisieren, so dass eine Strukturänderung des gesamten Partikels stattfindet. Sollte der Partikel langsam aufschmelzen, würde man ein wie in Kapitel 4.6 besprochenes Schmelzverhalten erwarten, nämlich eine Höhenreduktion mit gleichzeitiger Elongation entlang einer [001]-Vorzugsrichtung.

Der Schmelzpunkt zwischen ca. 1000 K und 1100 K wird auch von anderen Autoren, z. B. Ding et al. [18], für Fe-Nanopartikel berechnet. Ebenso kennt man den bei ca. 1000 K sich vollziehenden Übergang von einer ungeordneten (α' -CsCl(B2)-Struktur) in eine geordnete Phase (α -bcc(A1)-Struktur) bei FeCo-Nanokristallen von 50 nm Durchmesser [132].

Die früher erwähnte Vorzugsausrichtung und auch (100)-Facetten konnten bei den RHEED-Experimenten anhand von Fe-Nanopartikeln gefunden werden (s. Kap. 4.7). Trotz ständiger Softlanding-Bedingungen war der Übergang zu einer Orientierung der [100]-Richtung zur Unterlage größenabhängig.

Bemerkenswert ist die Höhenänderung der Partikel bei einer leichten Beschleunigung im elektrischen Feld von 1 kV. Die Partikelhöhe ändert sich nach der Deposition von 7,45 nm in der Referenzmessung auf 8,4 nm. Übersichtsbilder (hier nicht gezeigt) enthüllen keinerlei Besonderheiten und ähneln der Referenzmessung. Diese starke Abweichung in der Partikelhöhe lässt sich mit der Arbeit von Wu et al. [133] erklären. Für Eisenpartikel wurde von Wu et al. in molekulardynamischen Simulationen dargelegt, dass ein Aufheizen von 300 K auf 2000 K und anschließendes Abkühlen auf die Ausgangstemperatur von 300 K zu einer lamellenartigen Struktur des Partikels führen kann. Die Ausgangsstruktur war hierbei ein kubisch-raumzentrierter Fe-Partikel von 6 nm Durchmesser, der innerhalb von 100 ps vollständig aufgeschmolzen und anschließend langsam in 6800 ps abgekühlt wurde. Die dabei entstehende Struktur hat nach den Berechnungen von Wu et al. eine abwechselnde Folge von fcc- und hcp-Schichten [133]. Überträgt man diese Betrachtungsweise auf Eisen-Kobalt-Legierungspartikel, so kann sie die gemessene Partikelerhöhung erklären. Das Verhältnis H_{mess} der Partikelhöhen von beschleunigten Partikeln (1 kV) zur Referenzmessung beträgt ca. $H_{\text{mess}} = 1,12$. Eine Änderung der Stapelfolge mit 50 % bcc- (Gitterkonstante α -Fe: 2,86 nm) und 50 % fcc-Schichten (Gitterkonstante γ -Fe: 3,67 nm) würde zu einem sehr ähnlichen

Verhältnis der Partikelhöhen, nämlich $H_{\text{theo}} = 1,14$ führen.

4.7.4 Deposition beschleunigter Co-Partikel

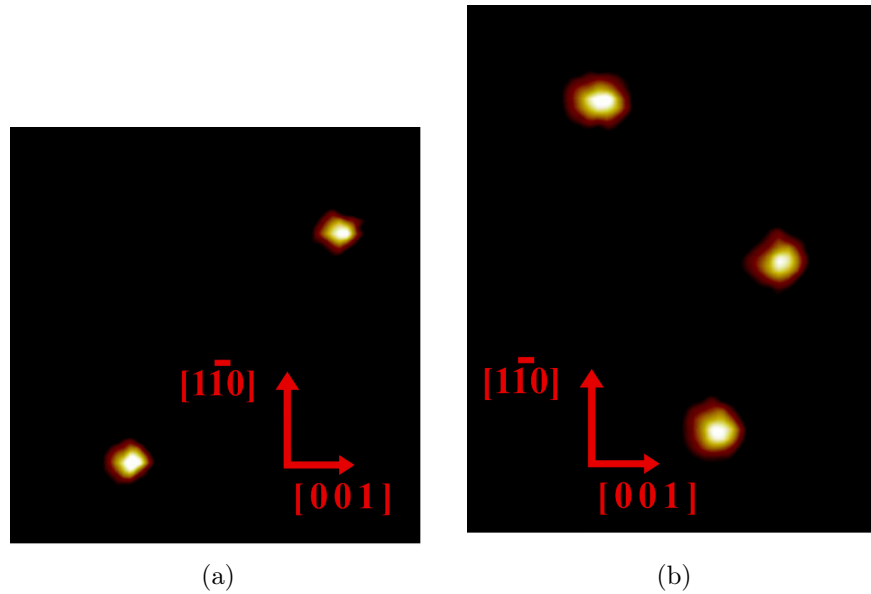


Abbildung 4.41: Zwei Ausschnittsvergrößerungen eines Aufschlags von mit 2,5 kV beschleunigten, größenselektierten Co-Nanopartikeln auf einer W(110)-Oberfläche. Die Bilder wurden entfaltet. Deutlich ist die viereckige Struktur zu erkennen.

Zum Abschluss sollen hier noch einmal Kobalt-Partikel auf eine Wolfram-(110)-Oberfläche beschleunigt werden. Die Größenauswahl der Partikel ergibt sich aus den in Kapitel 4.4.2 geschilderten Ergebnissen. Hier wurde gezeigt, dass Partikel einer Größe um die $(8,92 \pm 0,06)$ nm im Gegensatz zu kleineren oder größeren Partikeln eine Vorzugsorientierung und auch Vorzugsform aufweisen.

Daraus ergibt sich die Frage, ob auch für Co-Partikel durch Erhöhung ihrer kinetischen Energie dieser ungeordnet-geordnet-Phasenübergang erzwungen werden kann. Für größere Partikel reicht die zur Verfügung stehende Beschleunigungsspannung von 2,5 kV nach Tabelle 4.1 nicht aus. Deshalb werden kleinere Partikel mit einer Ablenkspannung des Quadrupols von $U_{\text{quad}} = 80$ V generiert, die nach Kapitel 4.4.1 in einer ungeordneten Phase auf der

Oberfläche liegen. Abbildung 4.41 bietet zwei entfaltete Bilder zur Demonstration der Beobachtungen. Ein großer Anteil der Partikel zeigt nun auch ein ähnliches Verhalten wie die nicht beschleunigten Co-Partikel, die etwas größer sind. Sie sind wieder geordnet und folgen einer Ausrichtung von ca. 45° zur [001]-Orientierung des Substrats, also entlang einer [111]-artigen Richtung.

Durch eine leichte Erhöhung der kinetischen Energie kann auch bei diesen kleineren Kobaltpartikeln ein Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Phase induziert werden. Die kurzzeitig entstehende Wärme beim Aufschlag reicht auch hier aus, um eine Umkristallisation mit Ausrichtung zu erzwingen. Dass nicht alle Partikel diese Ausrichtung zeigen, liegt zum einen daran, dass immer eine gewisse Breite der Verteilung durch das elektrostatische Quadrupol gegeben ist ($\Delta m/m \approx 10\%$) und so vor allem große Partikel nicht genügend kinetische Energie erhalten. Eine andere Tatsache ist, dass nach Reuter et al. [131] die Ausrichtung von Kobalt auf Wolfram von der Position auf dem Substrat abhängt. Es sind sowohl eine Ausrichtung bzw. Elongation in der [110]-Richtung als auch eine um 25° davon abweichende Orientierung beobachtet worden.

4.7.5 Resümee

	Beschleunigt			Abgebremst	
	2.5 kV	1.0 kV	0 kV	1 kV	2.5 kV
Höhe [nm]	$7,46 \pm 0,04$	$8,4 \pm 0,04$	$7,45 \pm 0,1$	$7,46 \pm 0,03$	$7,94 \pm 0,08$

Tabelle 4.3: Gemessene Höhen von FeCo-Nanopartikeln deponiert bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen eines elektrischen Feldes.

Es wurden in diesem Kapitel zwei wichtige Aspekte der Partikeldeposition anhand von FeCo-Legierungspartikeln gezeigt. Einerseits ist das Softlanding-Kriterium von $0,1 \text{ eV/Atom}$ für diese Partikelgrößen nicht 100% ig erfüllt. Höhe und Form der Partikel (Aspektverhältnis) können durch Abbremsen im elektrischen Feld feinabgestimmt werden. Die zweite Beobachtung demonstriert, wie eine Organisation von größenselektierten Partikeln auf einer

Oberfläche möglich ist. Durch Verlassen des Softlanding-Regimes, z. B. durch leichte Beschleunigung und damit Erhöhung der kinetischen Energie, kann bei einem Zusammenstoß mit einer Oberfläche ein thermisch induzierter Phasenübergang der Partikel erzwungen werden. Dabei richten sich diese Partikel entlang einer [111]-artigen Richtung aus. Eine Zusammenfassung dazu zeigt Tabelle 4.3 für verschiedene Szenarien von -2,5 kV bis 2,5 kV.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden strukturelle Aspekte von Nanopartikeln systematisch untersucht. Das Hauptgewicht lag dabei auf der Untersuchung des Depositionsprozesses, des Schmelzverhaltens und des im weiteren Sinne materialabhängigen Verhaltens dieser Partikel. Die Nanopartikel wurden dazu mithilfe einer sog. *Arc Cluster Ion Source* aus einer Metaldampfphase erzeugt und auf einer atomar sauberen Wolframoberfläche deponiert. Alle Experimente fanden dabei *in-situ*, also unter Ultrahochvakuumbedingungen statt. Lediglich die mittels Transmissionselektronenmikroskop vorgenommenen Untersuchungen wurden extern in der Gruppe von Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer (Universität Rostock) durchgeführt.

Die Partikelherstellung erfolgte mit einem modifizierten Nachbau der oben erwähnten, in der Universität Rostock entwickelten ACIS. Hierbei wird Metaldampf mit einer Bogenentladung erzeugt und durch eine Düse adiabatisch ins Ultrahochvakuum expandiert. Bei diesem Vorgang kondensiert der Metaldampf zu Clustern und weiter zu Nanopartikeln.

Als Trägergas diente hierzu Argon. Das Metaldampfplasma wird durch Stöße mit dem Gas gekühlt, so dass der Kondensationsprozess einsetzen kann. Gleichzeitig expandiert das Edelgas bei einem Druck um die 10 mbar durch eine Düse ins Ultrahochvakuum. Durch diese Überschallexpansion des Gases besitzen alle Nanopartikel eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung. Dies führt dazu, dass alle Partikel, gleich welcher Größe, nahezu die gleiche

kinetische Energie besitzen. Da ein großer Anteil an Partikeln geladen ist, können sie dann in einem elektrostatischen Quadrupolfeld abgelenkt und so in Abhängigkeit von ihrem e/m -Verhältnis massen- bzw. größengefiltert werden. Die kinetische Energie der Partikel ist kleiner als 0,1 eV/Atom; damit können sie unter Softlanding-Bedingungen, also ohne Deformation, auf einer Oberfläche deponiert werden.

Die Deposition erfolgt dann auf einer wohldefinierten, sauberen W(110)-Oberfläche. Für die Charakterisierung wurden unter anderem LEED und AES benutzt. Die Reinigung wurde mit einer Elektronenstoßheizung bei Temperaturen bis zu 2300 K vorgenommen.

Die deponierten Partikel wurden hauptsächlich mithilfe des Rastertunnelmikroskops bei Raumtemperatur untersucht. Dabei ist es wichtig zu beachten, dass zwar die exakte Höhe der Partikel bestimmt werden kann, die Form der Partikel aber aufgrund ihrer Höhe schwierig einzuordnen ist. Des Weiteren ist in den entstehenden Bildern immer eine Faltung zwischen Spitze und Probe vorhanden, die man durch bestimmte Bildrekonstruktionsalgorithmen herausarbeiten kann.

Betrachtet wurde die größenabhängige Struktur von Eisen- und Kobalt-Nanopartikeln auf einer W(110)-Oberfläche. Dazu wurden sowohl Eisen- als auch Kobaltpartikel systematisch von 4 nm bis 15 nm erzeugt, deponiert und mittels STM untersucht. Es wurde eine nahezu exakte Größeneinstellbarkeit der Partikel erreicht.

Das direkte Einrasten der (100)-Facette kleiner Eisenpartikel (< 4 nm) entlang einer [111]-Richtung konnte analog zu den RHEED-Beobachtungen [134] gezeigt werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass dieser strukturelle Ordnungsübergang größenabhängig ist. Er zeigt sich auch bei Eisenpartikeln mit einer Höhe von 4 nm und 9 nm, tritt hingegen bei Kobalt nur bei einer Partikelgröße von 9 nm in Erscheinung. Für andere Größen ist er nicht zu beobachten.

Für beide Materialien ist kein bevorzugter Absorptionsplatz festzustellen. Die Untersuchung von hochaufgelösten Nahaufnahmen enthüllt einen wesentlichen Unterschied zwischen Kobalt- und Eisenpartikeln: Eisen zeigt flache Top-Facettenprofile, während Kobalt zu einer konvexen Oberfläche neigt.

Interessant könnte nun die Erzeugung kleiner Partikel werden, um herauszufinden, ob sich dieses Verhalten bestätigt. Da die ACIS jedoch bei 4 nm großen Partikeln an ihrer unteren Grenze arbeitet, wäre eine zusätzliche Magnetronsputterquelle eine Option, um zu kleineren Partikeln vorzudringen. Auch eine gezielte Strukturierung z. B. durch hohe Partikeldichten wäre eine wichtige Erweiterung im Hinblick auf die Selbstorganisation dieser Nanopartikel.

Für die gleichen Größen wurden TEM-Untersuchungen von Eisen- und Kobaltpartikeln gemacht. Die Gitterkonstanten konnten nicht bestimmt werden. Eisen zeigt hauptsächlich viereckige (100)-Facetten, während für Kobalt verschiedene Gleichgewichtsstrukturen ausgemacht werden konnten. Die Durchmesser von Eisenpartikeln konnten mit der im STM gemessenen Höhe verglichen werden. Unter Berücksichtigung der Oxidhülle ergibt sich in Übereinstimmung mit den Rechnungen nach Kleibert et al. [129] ein gemessenes Höhen-zu-Durchmesser-Verhältnis von ca. 0,85.

Das Temperaturverhalten von Eisen wurde kritisch untersucht. Es zeichnet sich durch ein komplexes, je nach Temperatur unterschiedliches Verhalten aus. Dabei sind 640 K als eine kritische Temperatur definiert worden. Nach Kleibert et al. [134] zeigt sich dann ein Einrasten großer Nanopartikel (> 4 nm). Die STM-Untersuchungen wurden für drei Temperaturbereiche durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass Eisen bei Temperaturen unter 640 K verdampft und man so die Höhe bzw. Größe der Partikel einstellen kann. Es kommt hier nicht zur Diffusion der Partikel. Bei 640 K werden die Partikel auch Lage für Lage abdampfen. Des Weiteren findet sich eine unterste Diffusionszone von einer Monolage, die sich anisotrop in Richtung [001] des Substrats vergrößert. Dagegen ist in anderen Befunden anhand von epitaxial gewachsenen Nanodots die [110]-Richtung bevorzugt.

Bei Nanodots ist dies durch den anisotropen Diffusionskoeffizienten des W(110)-Substrats erklärbar (s. [131]). Bei sehr hohen Temperaturen (1100 K) zeigt sich ein anisotropes Diffusionsverhalten der Eisenpartikel entlang der [001]-Richtung des Substrats. Dies konnte hier auch bei Kobalt nachgewiesen werden. Damit ist sowohl Eisen als auch Kobalt gleichermaßen für das Zerlaufen der Legierungspartikel verantwortlich. Eine genaue Erklärung da-

zu könnten molekulardynamische Rechnungen liefern, die auch das Substrat mit einbeziehen. Aufgrund der Systemgröße von über 100000 Atomen liegen solche Berechnungen bisher nicht vor.

Die Untersuchungen der Partikeldeposition ergaben zwei wichtige Ergebnisse. Erstens ist es möglich, das Softlanding (0,1 eV/Atom) weiter zu manipulieren. Durch Abbremsen der Partikel in einem elektrischen Feld nimmt ihre mit STM gemessene Höhe nach der Deposition signifikant zu. Zweitens zeigen nur ganz leicht beschleunigte FeCo-Partikel (0,2 eV/Atom) einen Phasenübergang nach dem Aufschlag auf der Oberfläche. Sie orientieren sich wie kleine Eisenpartikel entlang der [111]-Richtung des Substrats und bilden eine viereckige Struktur aus, welche einer (100)-Facette des Eisens entspricht.

Auch bei Kobalt-Partikeln konnte ein Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Phase durch eine leichte Erhöhung der kinetischen Energie induziert werden.

Einen interessanten Ausblick hinsichtlich des Depositionsprozesses könnten sicherlich Untersuchungen des Aufpralls auf einer geneigten Oberfläche eröffnen. Hier sollten sich nach Moseler et al. [135] deutliche Partikeldeformationen zeigen. Er berechnete für einen Cu_{1000} -Partikel den Massentransport des Partikels auf der Oberfläche. Auch eine Kraterbildung oder Fragmentierung der Partikel könnte untersucht werden, sofern die Partikelgrößen kleiner werden würden und/oder die Beschleunigungsspannungen höher.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard, *Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size*, Physical Review B **62**, 15942 (2000).
- [2] Bergmann, Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik - Vielteilchen Systeme*, 2. Auflage (de Gruyter, 2006).
- [3] K.-H. Meiwes-Broer, *Metal Clusters at Surfaces* (Springer Verlag, 2000).
- [4] B. R. Cuenya, *Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects*, Thin Solid Films **518**, 3127 (2010).
- [5] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Beating the superparamagnetic limit with exchange bias*, Nature **423**, 850 (2003).
- [6] R.-P. Methling, V. Senz, E.-D. Klinkenberg, Th. Diederich, J. Tiggesbäumker, G. Holzhüter, J. Bansmann, K.-H. Meiwes-Broer, *Magnetic studies on mass-selected iron particles*, The European Physical Journal D **16**, 173 (2001).
- [7] M. Getzlaff, J. Bansmann, F. Bulut, R. K. Gebhardt, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, *Structure, composition and magnetic properties of size-selected FeCo alloy clusters on surfaces*, Applied Physics A **82**, 95 (2005).
- [8] A. Kleibert, J. Passig, K.-H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff, J. Bansmann, *Structure and magnetic moments of mass-filtered deposited nanoparticles*, Journal of Applied Physics **101**, 114318 (2007).
- [9] J. Bansmann, M. Getzlaff, A. Kleibert, F. Bulut, R. K. Gebhardt, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, *Mass-filtered cobalt clusters in con-*

- tact with epitaxially ordered metal surfaces*, Applied Physics A **82**, 73 (2006).
- [10] J. T. Lau, A. Achleitner, W. Wurth, *X-ray absorption spectroscopy of size-selected, deposited small chromium clusters*, Chemical Physics Letters **317**, 269 (2000).
- [11] J. T. Lau, A. Föhlich, M. Martins, R. Nietubyc, M. Reif, 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).
- [12] K. W. Edmonds, C. Binns, S. H. Baker, M. J. Maher, S. C. Thornton, O. Tjernberg, N. B. Brookes, *Size dependence of the magnetic moments of exposed nanoscale iron particles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **231**, 113 (2001).
- [13] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette, *Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt*, Physical Review Letters **75**, 152 (1995).
- [14] M. Getzlaff, A. Kleibert, R.-P. Methling, J. Bansmann, K.-H. Meiwes-Broer, *Mass-filtered ferromagnetic alloy clusters on surfaces*, Surface Science **556**, 332 (2004).
- [15] F. Bulut, *Massenselektierte Eisen-Kobalt-Legierungscluster*, Dissertation, Düsseldorf, Universität, 2008.
- [16] C. Binns, *Nanoclusters deposited on surfaces*, Surface Science Reports **44**, 1 (2001).
- [17] F. Baletto, R. Ferrando, *Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects*, Reviews of Modern Physics **77**, 371 (2005).
- [18] F. Ding, K. Bolton, A. Rosen, *Molecular dynamics study of the surface melting of iron clusters*, The European Physical Journal D **34**, 275 (2005).
- [19] A. C. Levi, R. Mazzarello, *Solidification of hydrogen clusters*, Journal of Low Temperature Physics **122**, 75 (2001).

- [20] L. Wu, Y. Zhang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun, *Molecular dynamics investigation of structural evolution of fcc Fe nanoparticles under heating process*, Chemical Physics Letters **502**, 207 (2011).
- [21] G. Wulff, *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen*, Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie **34**, 449 (1901).
- [22] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura, J. Murakami, *Non-destructive deposition and diffusion–aggregation of size-selected silver nanoclusters on glassy carbon substrates as probed by real-time X-ray photoelectron spectroscopy*, Chemical Physics Letters **311**, 415 (1999).
- [23] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura, J. Murakami, *Energy-controlled depositions of size-selected silver nanoparticles on HOPG substrates*, Chemical Physics Letters **311**, 341 (1999).
- [24] S. G. Hall, M. B. Nielsen, A. W. Robinson, R. E. Palmer, *Compact sputter source for deposition of small size-selected clusters*, Review of Scientific Instruments **68**, 3335–3339 (1997).
- [25] S. Krause, *Massenselektierte Cluster deponiert auf Oberflächen*, Dissertation, Dortmund, Universität, 2006.
- [26] T. Richter, *Untersuchung von deponierten und gewachsenen Silberclustern auf Fullerenschichten mittels Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation, Konstanz, Universität, 2007.
- [27] B. Klipp, *Deposition massenselektierter Aluminiumcluster*, Dissertation, Konstanz, Universität, 2000.
- [28] O. Fiess, *Entwicklung und Charakterisierung einer neuen Clusterquelle für die Herstellung dünner Schichten*, Dissertation, Freiburg, Universität, 2003.
- [29] I. M. Goldby, L. Kuipers, B. von Issendorff, R. E. Palmer, *Diffusion and aggregation of size-selected silver clusters on a graphite surface*, Applied Physics Letters **69**, 2819 (1996).
- [30] I. M. Goldby, B. von Issendorff, L. Kuipers, R. E. Palmer, *Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters*, Review of Scientific Instruments **68**, 3327 (1997).

- [31] Y. Kuk, M. F. Jarrold, P. J. Silverman, J. E. Bower, W. L. Brown, *Preparation and observation of Si_{10} clusters on a Au(001) surface*, Physical Review B **39**, 11168 (1989).
- [32] U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento, W.-D. Schneider, *Chemical reactivity of size-selected supported clusters: An experimental setup*, Review of Scientific Instruments **68**, 1986 (1997).
- [33] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *Laser production of supersonic metal cluster beams*, The Journal of Chemical Physics **74**, 6511 (1981).
- [34] U. Heiz, F. Vanolli, A. Sanchez, W.-D. Schneider, *Size-Dependent Molecular Dissociation on Mass-Selected, Supported Metal Clusters*, Journal of the American Chemical Society **120**, 9668 (1998).
- [35] U. Heiz, *Size-selected, supported clusters: the interaction of carbon monoxide with nickel clusters*, Applied Physics A **67**, 621 (1998).
- [36] G. Ganteför, H. R. Siekmann, H. O. Lutz, K.-H. Meiwes-Broer, *Pure metal and metal-doped rare-gas clusters grown in a pulsed ARC cluster ion source*, Chemical Physics Letters **165**, 293 (1990).
- [37] H. Siekmann, E. Holub-Krappe, Bu. Wrenger, Ch. Pettenkofer, K.-H. Meiwes-Broer, *VUV-photoelectron spectroscopy on lead clusters deposited from the pulsed arc cluster ion source (PACIS)*, Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter **90**, 201 (1993).
- [38] H. Siekmann, Ch. Lüder, J. Fährmann, H. O. Lutz, K.-H. Meiwes-Broer, *The pulsed arc cluster ion source (PACIS)*, Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters **20**, 417 (1991).
- [39] B. Klipp, M. Grass, J. Müller, D. Stolcic, U. Lutz, G. Ganteför, T. Schlenker, J. Boneberg, P. Leiderer, *Deposition of mass-selected cluster ions using a pulsed arc cluster-ion source*, Applied Physics A **547**, 417 (2001).
- [40] C. Cha, G. Ganteför, W. Eberhardt, *New experimental setup for photoelectron spectroscopy on cluster anions*, Review of Scientific Instruments **63**, 5661 (1992).
- [41] R. E. Palmer, S. Pratontep, H.-G. Boyen, *Nanostructured surfaces from size-selected clusters*, Nature Materials **2**, 443 (2003).

- [42] H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler, *Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact*, Physical Review B **51**, 51 (1995).
- [43] G. Palasantzas, S. A. Koch, T. Vystavel, J. Th. M. De Hosson, *Nanosized iron clusters investigated with in situ transmission electron microscopy*, Advanced Engineering Materials **7**, 21 (2005).
- [44] G. Betz, W. Husinsky, *Cluster bombardment of solids: A molecular dynamics study*, Physical Review B **122**, 311 (1997).
- [45] B. Jüttner, V. F. Puchkarev, *Vacuum Arcs Theory and Application* (John Wiley & Sons, 1980).
- [46] I. Kleberg, *Die Dynamik von kathodischen Brennecken im externen Magnetfeld*, Dissertation, Berlin, Humboldt-Universität, 2001.
- [47] M. F. Hoyaux, *Arc Physics* (Springer Verlag, 1968).
- [48] G. Ecker, K. G. Müller, *Theorie der „Retrograde Motion“*, Zeitschrift für Physik A **151**, 577 (1958).
- [49] B. Jüttner, I. Kleberg, *The retrograde motion of arc cathode spots in vacuum*, Journal of Physics D: Applied Physics **33**, 2025 (2000).
- [50] R. L. Boxman, S. Goldsmith, S. Shalev, *Velocities and emission rates of cathode-produced molybdenum macroparticles in a vacuum arc*, Journal of Applied Physics **58**, 2503 (1985).
- [51] A. Bugaev, V. Gushenets, A. Nikolaev, E. Oks, A. Anders, I. Brown, G. Yushkov, *Recent study of ion charge state distribution in vacuum arc sources*, International Symposia on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum **1**, 256 (1998).
- [52] Zou Jiyan, Cheng Zhongyouan, Wang Hao, Wang Hai, *Analysis on behaviour of macroparticles in vacuum arc deposition with magnetic field*, International Symposia on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum **2**, 867 (1996).
- [53] M. Kandah, J.-L. Meunier, *Study of microdroplet generation from vacuum arcs on graphite cathodes*, Journal of Vacuum Science and Technology A **13**, 2444 (1995).

- [54] T. Utsumi, J. H. English, *Study of electrode products emitted by vacuum arcs in form of molten metal particles*, Journal of Applied Physics **46**, 126 (1975).
- [55] G. A. Lyubimov, V. I. Rakhovsky, *The cathode spot of a vacuum arc*, Soviet Physics Uspekhi **21**, 693 (1978).
- [56] B. Jüttner, V. F. Puchkarev, *Phenomenology of Cathode Spots* (Noyes Publications, 1995).
- [57] B. Jüttner, *Erosion craters and arc cathode spots in vacuum*, Beiträge aus der Plasmaphysik **19**, 25 (1979).
- [58] A. E. Robson, A. von Engel, *Origin of Retrograde Motion of Arc Cathode Spots*, Physical Review **93**, 1121 (1954).
- [59] A. E. Robson, A. von Engel, *Motion of a Short Arc in a Magnetic Field*, Physical Review **104**, 15 (1956).
- [60] J. Passig, *Charakterisierung und Optimierung der Nanoteilchenemission aus der Clusterquelle ACIS*, Diplomarbeit, Rostock, Universität, 2005.
- [61] Unbekannt, *Internet-Bildquelle* (unbekannt, 2008).
- [62] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, 2. Auflage (Cambridge University Press, 1998).
- [63] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy*, 1. Auflage (Springer-Verlag, 1998).
- [64] R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy 1-3*, 1. Auflage (Springer-Verlag, 1994).
- [65] J. Tersoff, *Role of tip electronic structure in scanning tunneling microscope images*, Physical Review B **41**, 1235 (1990).
- [66] G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, Helvetica Physica Acta **55**, 726 (1982).
- [67] G. Binnig, D. P. E. Smith, *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*, Review of Scientific Instruments **57**, 1688 (1986).
- [68] R. Wood, *A new form of Cathode Discharge and the Production of X-Rays*, Physical Review **5**, 1 (1897).

- [69] G. Wentzel, *Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik*, Zeitschrift für Physik **38**, 518 (1926).
- [70] H. Kramers, *Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung*, Zeitschrift für Physik **39**, 828 (1926).
- [71] L. Brillouin, *La mécanique ondulatoire de Schrödinger: une méthode générale de résolution par approximations successives*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences **138**, 24 (1926).
- [72] R. L. Liboff, *Introductory Quantum Mechanics* (Addison Wesley, 1998).
- [73] J. Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Physical Review Letters **6**, 2 (1961).
- [74] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review Letters **50**, 1998 (1983).
- [75] P. K. Hansma, J. Tersoff, *Scanning tunneling microscopy*, Journal of Applied Physics **61**, R1 (1987).
- [76] J. Tersoff, *Method for the calculation of scanning tunneling microscope images and spectra*, Physical Review B **40**, 11990 (1989).
- [77] T. E. Hartman, *Tunneling Through Asymmetric Barriers*, Journal of Applied Physics **35**, 3283 (1964).
- [78] R. García, J. J. Sáenz, J. M. Soler, N. García, *Tunneling current through localized surface states*, Surface Science **181**, 69 (1987).
- [79] J. G. Simmons, *Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film*, Journal of Applied Physics **34**, 1793 (1963).
- [80] N. D. Lang, *Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review Letters **56**, 1164 (1986).
- [81] M. Tsukada, K. Kobayashi, S. Ohnishi, *First-principles theory of the scanning tunneling microscopy simulation*, Journal of Vacuum Science and Technology A **8**, 160 (1990).
- [82] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, H. Kageshima, *First-principles theory of scanning tunneling microscopy*, Surface Science Reports **13**, 265 (1991).

- [83] J. S. Villarrubia, *Morphological estimation of tip geometry for scanned probe microscopy*, *Surface Science* **321**, 287 (1994).
- [84] J. S. Villarrubia, *Algorithms for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation*, *Journal of Research of NIST* **102**, 102 (1997).
- [85] F. Tian, X. Qian, J. S. Villarrubia, *Blind estimation of general tip shape in AFM imaging*, *Ultramicroscopy* **109**, 44 (2008).
- [86] X. Qian, J. S. Villarrubia, *General three-dimensional image simulation and surface reconstruction in scanning probe microscopy using a dixel representation*, *Ultramicroscopy* **108**, 29 (2007).
- [87] L. S. Dongmo, J. S. Villarrubia, S. N. Jones, T. B. Renegar, M. T. Postek, J. F. Song, *Experimental test of blind tip reconstruction for scanning probe microscopy*, *Ultramicroscopy* **85**, 141 (2000).
- [88] C. J. Davisson, *Diffraction of electrons by a crystal of nickel*, *Physical Review* **30**, 705 (1927).
- [89] C. Gerthsen, *Gerthsen Physik*, 1. Auflage (Springer-Lehrbuch, 2003).
- [90] M. Seah, W. A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979).
- [91] H. Lüth, *Surface and Interfaces of Solid Materials* (Springer Verlag, 1995).
- [92] K. Oura, *Surface Science* (Springer Verlag, 2003).
- [93] M. Henzler, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner Studienbücher, 1991).
- [94] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy* (Springer Verlag, 1997).
- [95] M. Knoll, E. Ruska, *Das Elektronenmikroskop*, *Zeitschrift für Physik* **78**, 318 (1932).
- [96] M. Wutz, K. Jousten, *Handbuch Vakuumtechnik*, 10. Auflage (Vieweg, 2010).
- [97] C. Edelmann, *Vakuumphysik*, 10. Auflage (Spektrum, 1998).

- [98] T. A. Delchar, *Vacuum physics and techniques*, 1. Auflage (Chapman and Hall, 1993).
- [99] W. H. Kohl, *Handbook of materials and techniques for vacuum devices*, 1. Auflage (AIP Press, 1995).
- [100] J. W. Farley, *Simple electrostatic quadrupole ion beam deflector*, Review of Scientific Instruments **56**, 1834 (1985).
- [101] H. D. Zeman, *Deflection of an ion beam in the two-dimensional electrostatic quadrupole field*, Review of Scientific Instruments **48**, 1079 (1977).
- [102] Omicron, Taunusstein, *SpectaLEED User's Guide*, 4. Auflage, 2003.
- [103] Omicron, Taunusstein, *Micro SPM User's Guide*, 1. Auflage, 1999.
- [104] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, *The surface energy of metals*, Surface Science **411**, 186 (1998).
- [105] R. W. Joyner, J. Rickman, M. W. Roberts, *A study of the preparation of atomically clean tungsten surfaces by Auger electron spectroscopy*, Surface Science **39**, 445 (1973).
- [106] M. Bode, R. Pascal, M. Dreyer, R. Wiesendanger, *Nanostructural and local electronic properties of Fe/W(110) correlated by scanning tunneling spectroscopy*, Physical Review B **54**, 8385 (1996).
- [107] M. Bode, S. Krause, L. Berbil-Bautista, S. Heinze, R. Wiesendanger, *On the preparation and electronic properties of clean W(110) surfaces*, Surface Science **601**, 3308 (2007).
- [108] R. Kazinczi, E. Szos, E. Kalman, P. Nagy, *Novel methods for preparing EC STM tips*, Applied Physics A **66**, S535 (1998).
- [109] Y. Nakamura, Y. Mera, K. Maeda, *A reproducible method to fabricate atomically sharp tips for scanning tunneling microscopy*, Review of Scientific Instruments **70**, 3373 (1999).
- [110] U. J. Quaade, L. Oddershede, *Electrochemical etching of sharp tips for STM reveals singularity*, Europhysics Letters **57**, 611 (2002).
- [111] L. Anwei, H. Xiaotang, L. Wenhui, J. Guijun, *An improved control technique for the electrochemical fabrication of scanning tunneling microscopy microtips*, Review of Scientific Instruments **68**, 3811 (1997).

- [112] M. Cavallini, F. Biscarini, *Electrochemically etched nickel tips for spin polarized scanning tunneling microscopy*, Review of Scientific Instruments **71**, 4457 (2000).
- [113] S. F. Ceballos, G. Mariotto, N. Berdunov, S. Murphy, K. Jordan, I. V. Shvets, *Fabrication of Magnetic Probes for Spin-Polarized STM Studies of the $Fe_3O_4(001)$ and (111) Surfaces*, AIP Conference Proceedings **696**, 298 (2003).
- [114] A. J. Melmed, *The art and science and other aspects of making sharp tips*, Journal of Vacuum Science and Technology B **9**, 601 (1991).
- [115] C. Albonetti, I. Bergenti, M. Cavallini, V. Dediu, M. Massi, J.-F. Moulain, F. Biscarini, *Electrochemical preparation of cobalt tips for scanning tunneling microscopy*, Review of Scientific Instruments **73**, 4254 (2002).
- [116] B. L. Rogers, J. G. Shapter, W. M. Skinner, K. Gascoigne, *A method for production of cheap, reliable PtIr tips*, Review of Scientific Instruments **71**, 1702 (2000).
- [117] J. P. Song, N. H. Pryds, K. Glejböl, K. A. Mörch, A. R. Thölen, L. N. Christensen, *A development in the preparation of sharp scanning tunneling microscopy tips*, Review of Scientific Instruments **64**, 900 (1993).
- [118] V. Heß, *Elektronische Regelung für den Ätzprozess von STM-Spitzen*, Bachelorarbeit, Düsseldorf, Universität, 2010.
- [119] T. Veltum, *Aufbau eines Detektors zur räumlichen Charakterisierung eines massen-selektierten Clusterstrahls*, Bachelorarbeit, Düsseldorf, Universität, 2010.
- [120] J. C. Slater, *Electronic Structure of Alloys*, Journal of Applied Physics **8**, 385 (1937).
- [121] L. Pauling, *The Nature of the Interatomic Forces in Metals*, Physical Review **54**, 899 (1938).
- [122] A. Kleibert, F. Bulut, W. Rosellen, K.-H. Meiwes-Broer, J. Bansmann, M. Getzlaff, *Supported and embedded Fe nanoparticles: Influence of the environment on shape and interface contributions to the magnetic anisotropy*, Journal of Physics: Conference Series **211**, 012017 (2010).

- [123] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, *Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles*, Physical Review B **56**, 13849 (1997).
- [124] M. R. Andrews, *X-Ray Analysis of Three Series of Alloys*, Physical Review **18**, 245 (1921).
- [125] A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, J. Bansmann, *Size-dependent magnetic spin and orbital moments of Fe nanoparticles deposited onto Co/W(110)*, Physical Review B **79**, 125423 (2009).
- [126] F. Bulut, W. Rosellen, M. Getzlaff, *Structural properties of size-selected FeCo nanoparticles deposited on W(110)*, Applied Physics A **97**, 185 (2009).
- [127] W. Rosellen, Ch. Kleinhans, V. Hüchelkamp, F. Bulut, A. Kleibert, J. Bansmann, M. Getzlaff, *Influence of substrate and temperature on the shape of deposited nanoparticles*, physica status solidi (b) **247**, 1032 (2010).
- [128] L. Signorini, L. Pasquini, L. Savini, R. Carboni, F. Boscherini, E. Bonetti, A. Giglia, M. Pedio, N. Mahne, S. Nannarone, *Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles*, Physical Review B **68**, 195423 (2003).
- [129] A. Kleibert, F. Bulut, R. K. Gebhardt, W. Rosellen, D. Sudfeld, J. Passig, J. Bansmann, K.-H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff, *Correlation of shape and magnetic anisotropy of supported mass-filtered Fe and FeCo alloy nanoparticles on W(110)*, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 445005 (2008).
- [130] A. Kleibert, A. Voitkans, K.-H. Meiwes-Broer, *Size-dependent alignment of Fe nanoparticles upon deposition onto W(110)*, Physical Review B **81**, 073412 (2010).
- [131] D. Reuter, G. Gerth, J. Kirschner, *Anisotropic diffusion of 3d metals on W(110): Competition between crystalline structure and surface steps*, Physical Review B **57**, 2520 (1998).
- [132] Z. Turgut, M.-Q. Huang, K. Gallagher, M. E. McHenry, S. A. Majetich, *Magnetic evidence for structural-phase transformations in Fe-Co alloy nanocrystals produced by a carbon arc*, Journal of Applied Physics **81**, 4039 (1997).

- [133] Y. Wu, T. Shen, X. Lu, *Evolutions of lamellar structure during melting and solidification of Fe₉₅₇₇ nanoparticle from molecular dynamics simulations*, Chemical Physics Letters **564**, 41 (2013).
- [134] A. Kleibert, W. Rosellen, M. Getzlaff, J. Bansmann, *Structure, morphology, and magnetic properties of Fe nanoparticles deposited onto single-crystalline surfaces*, Beilstein Journal of Nanotechnology **2**, 47 (2011).
- [135] M. Moseler, O. Rattunde, J. Nordiek, H. Haberland, *On the origin of surface smoothing by energetic cluster impact: Molecular dynamics simulation and mesoscopic modeling*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B **164**, 522 (2000).

Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Neuss, den 9. November 2013

Publikationen

- [1] A. Kleibert, F. Bulut, R. K. Gebhardt, W. Rosellen, D. Sudfeld, J. Passig, J. Bansmann, K.-H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff, *Correlation of shape and magnetic anisotropy of supported mass-filtered Fe and FeCo alloy nanoparticles on W(110)*, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 445005 (2008).
- [2] F. Bulut, W. Rosellen, M. Getzlaff, *Structural properties of size-selected FeCo nanoparticles deposited on W(110)*, Applied Physics A **97**, 185 (2009).
- [3] A. Kleibert, F. Bulut, W. Rosellen, K.-H. Meiwes-Broer, J. Bansmann, M. Getzlaff, *Supported and embedded Fe nanoparticles: Influence of the environment on shape and interface contributions to the magnetic anisotropy*, Journal of Physics: Conference Series **211**, 012017 (2010).
- [4] A. Kleibert, W. Rosellen, M. Getzlaff, J. Bansmann, *Structure, morphology, and magnetic properties of Fe nanoparticles deposited onto single-crystalline surfaces*, Beilstein Journal of Nanotechnology **2**, 47 (2011).
- [5] W. Rosellen, H. Bettermann, T. Veltum, M. Getzlaff, *Low energy impact of size selected FeCo nanoparticles with a W(110) surface*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **44**, 1683 (2012).

Tagungsbeiträge

- [1] F. Bulut, W. Rosellen, J. Bansmann, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, K. Gebhardt, M. Getzlaff, *Magnetic and structural properties of size-selected Fe₅₀Co₅₀-clusters on surfaces*, DPG-Tagung, 2008.
- [2] W. Rosellen, F. Bulut, K. Gebhardt, M. Getzlaff, *Structure and properties of deposited size selected Fe₅₀Co₅₀ alloy clusters*, DPG-Tagung, 2008.
- [3] M. Getzlaff, F. Bulut, W. Rosellen, R. K. Gebhardt, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, J. Bansmann, *Correlation of structural and magnetic properties of size-selected FeCo alloy nanoparticles on surfaces*, CMD22, 2008.
- [4] M. Getzlaff, F. Bulut, W. Rosellen, R. K. Gebhardt, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, J. Bansmann, *Comparison of the structure of nearly free and supported FeCo nanoparticles on W(110)*, ICCS, 2008.
- [5] M. Getzlaff, F. Bulut, W. Rosellen, R. K. Gebhardt, *Size-selected ferromagnetic nanoparticles on surfaces*, III. Baikal International Conference: Magnetic material and new technologies, 2008.
- [6] M. Getzlaff, F. Bulut, W. Rosellen, R. K. Gebhardt, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, J. Bansmann, *Correlation of structural and magnetic properties of size-selected FeCo alloy nanoparticles on surfaces*, M-SNOWS 2008, 2008.
- [7] Ch. Kleinhans, W. Rosellen, F. Bulut, K. Gebhardt, M. Getzlaff, *Influence of supporting substrate on the shape of deposited size-selected nanoparticles*, DPG-Tagung, 2009.
- [8] W. Rosellen, F. Bulut, Ch. Kleinhans, K. Gebhardt, J. Bansmann, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff, *Size-selected supported ferromagnetic clusters: correlation of structural and magnetic properties*, DPG-Tagung, 2009.

- [9] A. Kleibert, F. Bulut, K. Gebhardt, W. Rosellen, D. Sudfeld, J. Passig, J. Bansmann, K.-H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff, *Correlation of shape and magnetic anisotropy of mass-filtered Fe and FeCo alloy nanoparticles supported by W(110)*, DPG-Tagung, 2009.
- [10] F. Bulut, A. Kleibert, W. Rosellen, Ch. Kleinhans, V. Hüchelkamp, J. Bansmann, M. Getzlaff, *Size-selected magnetic nanoparticles on surfaces: correlation of shape and magnetic anisotropy*, ICM09, 2009.
- [11] F. Bulut, A. Kleibert, W. Rosellen, Ch. Kleinhans, V. Hüchelkamp, J. Bansmann, M. Getzlaff, *Mass-filtered magnetic nanoparticles on surfaces: correlation of shape and magnetic anisotropy*, PNSXM 2009, 2009.
- [12] M. Getzlaff, W. Rosellen, Ch. Kleinhans, V. Hüchelkamp, F. Bulut, A. Kleibert, J. Bansmann, *Correlating shape and magnetic anisotropy of size-selected magnetic nanoparticles deposited on surfaces*, ECOSS26, 2009.
- [13] Ch. Kleinhans, W. Rosellen, V. Hüchelkamp, F. Bulut, J. Bansmann, A. Kleibert, M. Getzlaff, *MOKE investigation of ferromagnetic nanoparticles deposited on a W(110) surface*, DPG-Tagung, 2010.
- [14] W. Rosellen, Ch. Kleinhans, V. Hüchelkamp, F. Bulut, J. Bansmann, A. Kleibert, M. Getzlaff, *Structural properties of individual mass-filtered 3d-metal nanoparticles deposited on W(110)*, DPG-Tagung, 2010.
- [15] W. Rosellen, Ch. Kleinhans, V. Hüchelkamp, F. Bulut, J. Bansmann, A. Kleibert, M. Getzlaff, *Influence of temperature on the shape of deposited nanoparticles*, DPG-Tagung, 2010.
- [16] V. Hüchelkamp, W. Rosellen, Ch. Kleinhans, F. Bulut, J. Bansmann, A. Kleibert, M. Getzlaff, *Deposition of Fe nanoparticles on thin Co(0001) films*, DPG-Tagung, 2010.
- [17] W. Rosellen, Ch. Kleinhans, V. Hüchelkamp, F. Bulut, J. Bansmann, A. Kleibert, M. Getzlaff, *Structural and magnetic properties of individual mass-filtered 3d-metal nanoparticles deposited on W(110)*, European Conference on Surface Science 27, 2010.
- [18] M. Getzlaff, A. Kleibert, W. Rosellen, F. Bulut, J. Bansmann, *Magnetic nanoparticles on surfaces*, CMD23, 2010.

- [19] M. Getzlaff, A. Kleibert, W. Rosellen, F. Bulut, J. Bansmann, *Magnetic nanoparticles on surfaces*, MML2010, 2010.
- [20] V. Hess, W. Rosellen, M. Getzlaff, *Electronic regulation in the etching process for STM-tips*, DPG-Tagung, 2011.
- [21] W. Rosellen, H. Bettermann, M. Getzlaff, *Nanoparticle impact on a W(110) surface*, DPG-Tagung, 2011.
- [22] H. Bettermann, W. Rosellen, M. Getzlaff, *Characterisation of magnetic thin films on MgO(100)*, DPG-Tagung, 2011.
- [23] W. Rosellen, F. Bulut, J. Bansmann, A. Kleibert, M. Getzlaff, *Structural properties of mass-filtered 3d-metal nanoparticles deposited on W(110) at elevated temperatures*, Symposium on Size Selected Clusters 2011, 2011.
- [24] W. Rosellen, J. Bansmann, A. Kleibert, M. Getzlaff, *Structural properties of mass-filtered nanoparticles at elevated temperatures*, ECOSS28, 2011.
- [25] W. Rosellen, H. Bettermann, T. Veltum, M. Getzlaff, *Behavior of Co, Fe and FeCo alloy nanoparticles deposited on W(110)*, DPG-Tagung, 2012.
- [26] S. Schleicher, W. Rosellen, M. Getzlaff, *Low cost low noise amplifier for charged nanoparticle beam detection*, DPG-Tagung, 2012.
- [27] T. Veltum, W. Rosellen, H. Bettermann, M. Getzlaff, *Graphene as a supporting layer for nanoparticles*, DPG-Tagung, 2012.
- [28] H. Bettermann, W. Rosellen, T. Veltum, M. Getzlaff, *Growth and characterisation of Fe thin films on MgO(100)*, DPG-Tagung, 2012.
- [29] W. Rosellen, F. Bulut, J. Bansmann, A. Kleibert, M. Getzlaff, *Structural properties of mass filtered 3d-metal nanoparticles deposited on W(110)*, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters XVI, 2012.
- [30] W. Rosellen, H. Bettermann, T. Veltum, M. Getzlaff, *Low-energy nanoparticle impact*, ICN+T 2012, 2012.
- [31] W. Rosellen, H. Bettermann, T. Veltum, M. Getzlaff, *Nanoparticles on surfaces: Low-energy impact*, ICMD-24, 2012.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Vornehmlich habe ich meinem Betreuer und *Spiritus rector*, Herrn Prof. Dr. Mathias Getzlaff, zu danken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren und auf vielen Tagungen Erfahrung zu sammeln. Die Mitarbeit in der von ihm geleiteten, mittlerweile nicht mehr so kleinen aber immer noch feinen Arbeitsgruppe hat mir sehr viel Freude bereitet. Auch für seine Geduld angesichts des Umstandes, dass die vorliegende Arbeit mit einiger Verspätung abgegeben wurde, stehe ich in seiner Schuld.

Ein besonderer Dank gilt unserer Sekretärin Frau Christiane Braun, die trotz der Anstellung an drei verschiedenen Instituten immer zur Verfügung stand.

Meiner Kollegin Frau Sara Wanjelic danke ich für die vielen unterhaltsamen und anregenden Fachgespräche.

Bei Frau Dr. Hildegard Hammer muss ich mich für Rat, Tat und Kaffee bedanken. Ich möchte hier auch Herrn Prof. Dr. Erhard Kisker sowie den Herren Ulrich Rosowski, Wilfried Gjungjek-Schützek und Claudius Möhrle danken, die für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben.

Frau Dr. von Oeynhausen bin ich für die TEM-Aufnahmen der Nanopartikel zu Dank verpflichtet.

Ein Dank geht an die vielen Diplomanden für manch einen trockenen Institutsabend. Den sich hinter galaktischen Kürzeln verbergenden Masterstudenten [Spidy2806] und [HBeta] danke ich für ihre Unterstützung bei der täglichen Arbeit und den vielen abendlichen Treffen. Den [APH]s verdanke ich mancherlei Zerstreuung.

Speziell im Wortsinn weiß ich Dank meinem Schwiegervater für seine hilfreiche redaktionelle Unterstützung in der Endphase dieser Arbeit.

Last but not least gilt mein Dank meiner Familie: zuvörderst meiner Frau, die mir eine ständige Ermutigung und immer zur Stelle war, wenn ich sie brauchte; sodann meiner Tochter Pia, die mich auch in verzweifelten Situationen stets zum Lachen gebracht hat, und ganz zum Schluss unsrem neuen Glücksbringer Richard, der 2012 das Licht der Welt erblickte.