

# Elektronenspektroskopie an Übergangsmetallclustern



Dissertation zur Erlangung  
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg

vorgelegt

von

Markus Heßler

aus

Aschaffenburg

Physikalisches Institut der Universität Würzburg

Würzburg 2005

Eingereicht am: 16. Dezember 2005

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Gisela Schütz

2. Gutachter: Prof. Dr. Friedrich Reinert

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Gisela Schütz

2. Prüfer: Prof. Dr. Friedrich Reinert

3. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Honerkamp

im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 24. Mai 2006

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

“So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muß sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das mögliche getan hat.”

*Johann Wolfgang von Goethe, Italienische Reise, 1787*



# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Motivation</b>	<b>1</b>
<b>1 Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1 Magnetismus der 3d-Übergangsmetalle . . . . .	5
1.2 Magnetismus im Cluster . . . . .	6
1.2.1 Freie Cluster . . . . .	6
1.2.2 Deponierter Cluster . . . . .	7
1.3 Superparamagnetismus . . . . .	8
1.4 Spektroskopische Methoden . . . . .	9
1.4.1 Wechselwirkung von Photonen mit Materie . . . . .	9
1.4.2 Oberflächenempfindlichkeit . . . . .	10
1.4.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie - XAS . . . . .	11
1.4.4 XMCD Effekt . . . . .	13
1.4.5 Photo-Elektronen-Spektroskopie - PES . . . . .	19
1.4.6 resonante Photoelektronenspektroskopie (RESPES) . . . . .	21
<b>2 Methodisches</b>	<b>31</b>
2.1 Probenpräparation . . . . .	31
2.1.1 Clusterherstellung . . . . .	31
2.1.2 Massenselektion . . . . .	35
2.1.3 Clusterdeposition - Softlanding . . . . .	38
2.1.4 Kalibrierung der Softlanding-Bedingungen . . . . .	39
2.1.5 Wahl des Substrates . . . . .	44
2.1.6 Präparation des Substrates . . . . .	45

2.1.7	System Metallcluster - HOPG . . . . .	45
2.2	XMCD und XAS Messung . . . . .	47
2.2.1	Magnetsystem . . . . .	47
2.2.2	Strahlrohr PM3 . . . . .	48
2.2.3	Datenaufnahme . . . . .	49
2.2.4	Datenanalyse . . . . .	51
2.2.5	Simulation der Asymmetrie . . . . .	55
2.3	PES Messungen . . . . .	57
2.3.1	RESPES mittels EDC . . . . .	57
2.3.2	RESPES im CIS-Modus . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Vorbereitende Experimente</b>	<b>63</b>
3.1	Einfluss des Substrat/Adsorbat-Systems . . . . .	63
3.1.1	PES-Aufnahmen an HOPG . . . . .	63
3.1.2	LEED-Aufnahmen an Adsorbaten auf HOPG . . . . .	65
3.1.3	PES an Adsorbaten auf HOPG . . . . .	68
3.2	Messungen an Pt Atomen und Clustern auf HOPG . . . . .	71
3.3	Fazit . . . . .	74
<b>4</b>	<b>Experimente an Übergangsmetallclustern</b>	<b>77</b>
4.1	Röntgenabsorptionsexperimente an Clustern . . . . .	77
4.1.1	Fe Cluster . . . . .	78
4.1.2	Ni Cluster . . . . .	82
4.1.3	Co - Atome und Cluster in Argon . . . . .	87
4.1.4	Co - Cluster auf HOPG . . . . .	97
4.2	Photoemissionsexperimente an Clustern . . . . .	100
4.2.1	PES an Fe 3s . . . . .	100
4.2.2	RESPES an Ni 3p . . . . .	102
4.2.3	Untersuchungen an den Ni 2p-Rumpfniveaus . . . . .	105
4.2.4	Untersuchungen am Valenzband . . . . .	111

4.2.5	RESPES an Ni 2p . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>123</b>
5.1	Magnetische Momente in Argon . . . . .	123
5.1.1	Fe-Cluster . . . . .	123
5.1.2	Co-Cluster . . . . .	125
5.1.3	Ni-Cluster . . . . .	126
5.1.4	Fazit der Experimente im Argon . . . . .	127
5.2	XMCD Messungen auf HOPG . . . . .	128
5.3	Diskussion der PES Experimente . . . . .	130
5.3.1	Ni XPS Messungen . . . . .	130
5.3.2	Ni - resonante Photoemission . . . . .	133
5.3.3	Fazit zur resonanten Photoemission . . . . .	135
5.4	Verminderung der Magnetisierung . . . . .	135
5.4.1	Aspekte aus der Theorie . . . . .	136
5.4.2	Einfluss des Argons . . . . .	136
5.4.3	Einfluss des Graphits . . . . .	138
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>143</b>
	<b>Summary</b>	<b>146</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>
	<b>verwendete Akronyme</b>	<b>158</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>161</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>163</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>165</b>





# Einleitung

---

Das Studium der Veränderung der Eigenschaften kleinster Teilchen bei allmählicher Vergrößerung des Systems ist Teil der klassischen Themenstellung der Clusterphysik. Durch die Entwicklung intensiver Cluster-Molekularstrahlquellen wurden in den letzten beiden Jahrzehnten eine Vielzahl von Aspekten des Übergangs vom Atom zum Festkörper experimentell zugänglich. Die magnetischen Momente kleiner Cluster wurden in den vergangenen 10-15 Jahren mit der Methode der Stern-Gerlach-Ablenkung untersucht. Die Experimente von Billas et al. [1, 2] an freien Fe-, Co- und Ni-Clustern waren die ersten, die einen umfassenderen Einblick in die Größenabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der 3d-Übergangsmetallteilchen ermöglichten. Kleine Cluster besitzen durchweg größere atomare magnetische Momente als der Festkörper, der Übergang vollzieht sich im Größenbereich von ca. 500 bis 1000 Atomen/Cluster.

In neueren Experimenten mit atomarer Massenauflösung [3, 4] zeigen elementspezifische Minima und Maxima der magnetischen Momente als Funktion der Clustergröße, dass die Details der elektronischen Struktur für den Magnetismus der 3d-Ferromagnete eine große Rolle spielen.

Die theoretischen Resultate, wie sie mit gängigen Methoden der Elektronentheorie berechnet werden, sind teilweise um 30% kleiner, als die experimentell bestimmten magnetischen Gesamtmomente. Die Rechnungen sind in der Mehrzahl auf den Elektronenspin beschränkt und können somit keine Aussagen über den Anteil von Bahnmomenten an der Magnetisierung der Cluster treffen. Erst neuere Arbeiten der Gruppe Pastor [5] berücksichtigen auch die Zunahme des Bahnmomentes mit abnehmender Clustergröße. An Ni-Clustern aus wenigen Atomen werden darüberhinaus magnetische Momente bestimmt, deren Größe nicht mit dem Spin einer 3d<sup>9</sup>-Konfiguration erklärbar ist.

Der große Oberflächenanteil, die nicht vorhandene Translationssymmetrie in Clustern und die neueren Rechnungen von Pastor legen nun die Vermutung nahe, dass bahnmagnetische Momente einen nicht vernachlässigbaren Anteil der Magnetisierung tragen können.

Bahnmagnetische Momente sind mit dem magnetischen Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) gut zugänglich, da er elementspezifisch die getrennte Bestimmung spin- und bahnartiger Beiträge zu den magnetischen Momenten erlaubt. In Folge der enormen Fortschritte bei den Synchrotronstrahlungsquellen konnte seine Empfindlichkeit auf Oberflächen bis weit in den Submonolagenbereich gesteigert werden [6]. Aus Intensitätsgründen (Targetdichte, Photonenfluß) ist die Anwendung des XMCD auf Cluster im Molekularstrahl zur Zeit noch nicht möglich, und man ist daher darauf angewie-

sen, solche Experimente an deponierten Clustern auf Oberflächen durchzuführen. Hier führt jedoch der hohe Anteil von Oberflächenatomen in Clustern zu einer extremen Empfindlichkeit in Bezug auf Wechselwirkungen mit der Umgebung. Dies kann soweit führen, dass die magnetischen Eigenschaften an Clusteroberflächen beträchtlich verändert werden. Dies wurde übereinstimmend in Theorie [7] und Experiment [8] beobachtet. Die Adsorption von CO - Molekülen auf Nickelclustern beeinflusst die elektronische Struktur so, dass die magnetischen Momente weitgehend unterdrückt werden. Berechnungen der elektronischen Struktur von Übergangsmetallatomen und -dimeren [9, 10, 11] ergeben im Falle von Eisen, Kobalt und Nickel ebenfalls eine Reduktion der magnetischen Spinmomente. Adsorbiert man diese Atome auf einer Cs(111)-Oberfläche, so lassen sich spektroskopische Ergebnisse als Änderung der Besetzung der 3d-Zustände ( $3d^n \rightarrow 3d^{n+1}$ ) deuten [6].

Es stellt sich daher unmittelbar die Frage, ob Experimente an deponierten Clustern überhaupt die Bestimmung ihrer *intrinsischen* Eigenschaften zulassen. Als bestmögliche Annäherung an das Ideal der Untersuchung wechselwirkungsfreier Cluster wird in der vorliegenden Arbeit die Deposition in dünne Edelgasfilme realisiert. Diese Methode ist bereits seit längerem etabliert, um eine fragmentationsfreie Deposition ("soft landing") von Clustern zu gewährleisten. Erste vielversprechende Versuche in der Arbeitsgruppe zur spektroskopischen magnetischen Untersuchung von Übergangsmetallteilchen in diesen Filmen [12] werden hier weiterentwickelt.

Die gewählte Art der Präparation macht es möglich, durch Desorption des Edelgasfilms die Cluster in Wechselwirkung mit dem Substrat zu bringen. Hierdurch eröffnet sich unmittelbar die Vergleichsmöglichkeit der Eigenschaften eines Clusterensembles unter verschiedenen Wechselwirkungsbedingungen. Ein solcher Vergleich konnte in den bislang publizierten Arbeiten über XMCD - Untersuchungen an deponierten Clustern [13, 14, 15] noch nicht vorgenommen werden.

Wenngleich die Ergebnisse dieser Arbeiten durchaus größenspezifische Charakteristika der Cluster zu Tage gefördert haben, zeigen doch die ferromagnetische Ankopplung im Falle von Fe-Clustern auf *Ni/Cu(100)* (Lau [13]) einerseits, sowie die gemessen an den Gasphasenclustern [1] erniedrigten magnetischen Momente größerer Fe-Teilchen (150-550 Atome) auf Graphit [16, 14]) andererseits, den wichtigen Einfluss der Ankopplung der Cluster an das Substrat auf.

Als Modellsystem für die Untersuchung der Substratwechselwirkung wurde die Oberfläche des Graphits gewählt, die aufgrund der einfachen Präparation bereits Gegenstand unzähliger Untersuchungen deponierter Clustern gewesen ist. Sie bietet daher einen geeigneten Ausgangspunkt zum Vergleich der hier gewonnenen Ergebnisse mit der Literatur.

Gegenstand dieser Dissertation ist die Untersuchung der intrinsischen magnetischen Eigenschaften kleiner Übergangsmetallcluster sowie die Charakterisierung der Substratwechselwirkung für den Fall des Graphits. Zur Bestimmung und Charakterisierung der magnetischen Momente nach Spin- und Bahnanteilen werden die Röntgenabsorption (XAS) bzw. der XMCD eingesetzt, deren Informationsgehalt vor allem aus den unbesetzten 3d-Zuständen gewonnen wird. Die direktere Untersuchung der besetzten elektronischen Zustände erfolgt zusätzlich mittels Photoelektronenspektroskopie (PES). Bei Anregung in der Nähe geeigneter Absorptionsschwellen erhält man in der resonanten Photoelektronenspektroskopie (RESPES) eine Verknüpfung beider Aspekte.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach der Darstellung einiger zum Verständnis der magnetischen Cluster notwendigen Grundlagen und der verwendeten spektroskopischen Methoden im folgenden Kapitel, werden in *Kapitel [2]* die präparativen Schritte näher erläutert. Zur Herstellung der Proben wurde eine Laserablationsclusterquelle, die in der Gruppe im Rahmen zweier Diplomarbeiten [12, 17] aufgebaut wurde, weiterentwickelt und optimiert. An die Beschreibung der Clusterquelle schließen sich die verwendeten Mess- und Auswerttechniken zur Absorptions- und Photoelektronenspektroskopie an.

Aufgrund der geringen Menge an deponiertem Material dominieren die Signalbeiträge von Edelgasmatrix und Substrat häufig über das eigentliche Clustersignal. Zur Charakterisierung des spektralen Beitrags von Substrat und Adsorbat dienen die vorbereitende Experimente in *Kapitel [3]* mit deren Hilfe mögliche Fallstricke in der Auswertung der spektroskopischen Daten aufgezeigt werden.

Photoemissionsexperimente an Platinatomen und -clustern in diesem Kapitel geben einen Einblick in die Relaxationsmechanismen auf den Terrassen und an den Defekten des Graphits.

Im ersten Teil von *Kapitel [4]* wird die Magnetisierung von Fe, Co und Ni Clustern sowie von Co-Atomen untersucht und die Fragestellung der Zugänglichkeit intrinsischer Clustereigenschaften in Argon deponierter Teilchen behandelt. Magnetische Bahn- und Spinnmomente der Cluster und Atome im Argon werden bestimmt und eine Abschätzung des Fehlers aus den Beiträgen der quadrupolaren Spindichtevertelung zum Spinnmoment ( $T_z$ -Term) gegeben.

Im zweiten Teil von *Kapitel [4]* werden mit Hilfe der Photoemission die Änderungen in der elektronischen Struktur der Cluster im Kontakt mit dem Graphit näher beleuchtet. Die Diskussion der Ergebnisse der XMCD-Untersuchungen der Cluster im Argon und auf dem Graphit erfolgt in *Kapitel [5]*. In Verbindung mit den Ergebnissen der resonanten Photoemission wird ein Modell für die Wechselwirkung des Graphits mit den Clustern vorgeschlagen.



# 1

## Grundlagen

---

### 1.1 Magnetismus der 3d-Übergangsmetalle

Die magnetischen Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle werden hauptsächlich durch die Besetzung des Valenzbandes mit 3d-Elektronen bestimmt. Für Fe, Co und Ni beträgt der Anteil der 4s- und 4p-artigen Elektronen zur Spinmagnetisierung weniger als 5%. Die Existenz des Bandmagnetismus bei Fe, Co und Ni resultiert aus der geringen Bandbreite und der hohen Zustandsdichte der d-Bänder.

Zur einfachen Beschreibung des itineranten Ferromagnetismus der Übergangsmetalle eignet sich das Stonermodell.

Ähnlich dem Paulimagnetismus für delokalisierte Elektronen, bei dem sich die Spin-up und Spin-down Teilbänder im äußeren Feld bezüglich der Fermienergie verschieben, werden die zu verschiedenen Spins gehörigen d-Teilbänder der Übergangsmetalle durch die Austauschwechselwirkung verschoben. Elektronen "fließen" vom energetisch höheren Spin-up Band zum energetisch tieferen Spin-down Band (Majoritätsband), bis beide Bänder wieder bis zur Fermienergie gefüllt sind. Hieraus resultiert ein Leitungsband mit einem endlichen Spinmoment und erhöhter kinetischer Energie. Die Bedingung für Band-Ferromagnetismus wird durch das Stoner-Kriterium  $U \cdot \rho(E_F) > 1$  beschrieben. Dabei ist  $U$  die Austauschenergie und  $\rho(E_F)$  die Zustandsdichte an der Fermienergie  $E_F$ . Mit Hilfe dieser Ungleichung sind grundlegende Voraussetzungen für den Band-Ferromagnetismus, wie große und positive Austauschenergie sowie hohe Zustandsdichten  $\rho(E_F)$  erkennbar. Die ferromagnetische Spinordnung wird gerade in den Übergangsmetallen durch den großen Abstand zwischen den Atomen und den damit verbundenen schmalen Energiebändern begünstigt. Die Elektronen können ohne großen Aufwand an kinetischer Energie in unbesetzte Energieniveaus übergehen. Es gibt einen kleinen Bereich interatomarer Abstände, in dem Ferromagnetismus auftritt. Das resultierende magnetische Spinmoment eines Übergangsmetalls kann so direkt als Differenz aus Spin-up und Spin-down Zuständen geschrieben werden.

Nur durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist eine bevorzugte Ausrichtung der Gesamtmagnetisierung bezüglich der Kristallachsen möglich, da nur das Bahnmoment mit dem Kristallgitter wechselwirkt. Obwohl der Beitrag des magnetischen Bahnmoments im magnetischen Festkörper meist nur ein zehntel des Gesamtmoments beträgt, ist er für die Entwicklung hartmagnetischer Nanoteilchen von großer Bedeutung. Aufgrund der Kristallsymmetrie ist das magnetische Bahnmoment im Festkörper effektiv nicht vorhanden, es ist "gequencht". Erst die Spin-Bahn Wechselwirkung erzeugt durch Aufhebung der  $|m_l|$ -Entartung eine messbare  $m_l$ -Komponente. Die Kopplung des Bahnmoments mit dem Kristallgitter führt zu seiner festen Orientierung bezüglich der Kristallachsen und über die Spin-Bahnkopplung auch zu einer Orientierung des Spinnoments [18]. Durch die reduzierte Symmetrie aufgrund erniedrigter Koordinationszahlen an Oberflächen ist dort das Bahnmoment weniger unterdrückt.

## 1.2 Magnetismus im Cluster

### 1.2.1 Freie Cluster

Die Struktur der Cluster spielt für die Größe der magnetischen Momente eine entscheidende Rolle, da im Stoner-Kriterium für ferromagnetisches Verhalten die Breite des Valenzbandes über die Zustandsdichte an der Fermikante eingeht. Diese hängt wiederum vom Überlapp der Orbitale, von der Anzahl und dem Abstand der Nachbarnatome ab. Für Cluster besitzen große Teile der Atome durch ihre Position an der Oberfläche verringerte Koordinationszahlen, so dass die effektive Breite des d-Bandes kleiner als im Festkörper ist. Der Verlust an kinetischer Energie durch die Magnetisierung ist für diese Teilchen dann geringer und sie besitzen höhere magnetische Spin- und vor allem auch höhere Bahnmomente. Theoretische Ansätze zum Verhalten der magnetischen Momente von freien Atomen und verschiedenen Clustergrößen wurden von Jensen [19], Pastor [20], Aguilera [21, 22, 23], Andriotis [24] (berücksichtigt Wechselwirkung mit Graphit in [25, 26, 27]) und Rodriguez [28] verfolgt. Eng verknüpft mit der Berechnung der magnetischen Eigenschaften der Cluster ist die Bestimmung ihrer Struktur. Experimentell existieren nur wenige, meist indirekte Methoden [29][30], weshalb in den meisten Fällen die Anordnung der Atome im Cluster nicht bekannt ist.

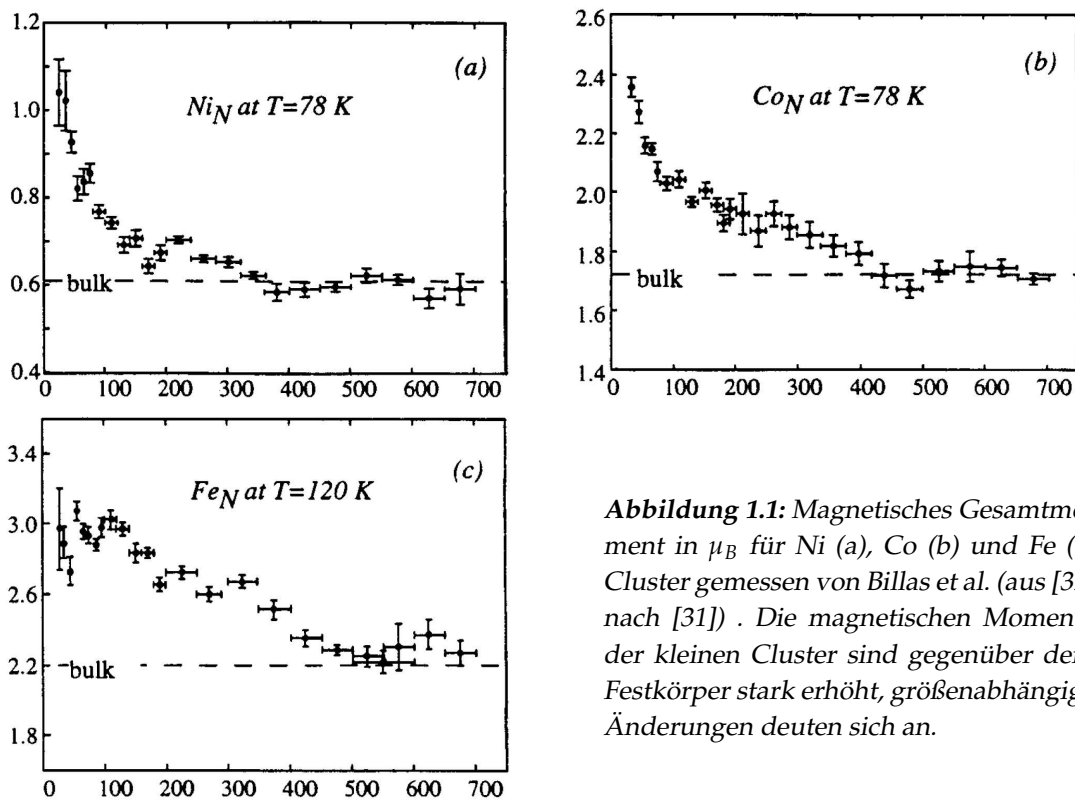
Als Methode zur Untersuchung der Cluster in der Gasphase eignet sich vor allem das Stern-Gerlach Experiment, in dem die Cluster im freien Clusterstrahl auf Grund ihrer unterschiedlichen magnetischen Momente in einem inhomogenen Magnetfeld verschieden stark abgelenkt werden [2, 3, 31, 19].

Erste Veröffentlichungen zu magnetischen Messungen freier Eisen Cluster in der Gasphase findet man bei Cox und Mitarbeitern [32], dabei wird deutlich, dass das magnetische Spinnmoment pro Atom über  $2.2\mu_B$  liegt. Die Bestimmung der Momente freier Cluster wurden von Knickelbein [4] an reinen Mn-Clustern sowie an Ni und Fe mit Adsorbaten durchgeführt. Apsel und Louderback veröffentlichten [3, 33] massenaufgelöste Messungen an Ni-Clustern und konnten ebenso wie Billas [31] an Fe, Co und

Ni zeigen, dass die Magnetisierung kleiner Cluster signifikant über dem Wert des Festkörpers liegt. So findet man z.B. an freien Nickelclustern im Größenbereich von 50 bis 180 Atomen/Cluster magnetische Momente um die  $0.8 - 0.9\mu_B/\text{Atom}$  [33, 34], während der Ni Festkörper im Mittel eine Magnetisierung von  $0.6\mu_B/\text{Atom}$  besitzt.

Die Variation der magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallclustern für die ferromagnetischen 3d Übergangsmetallelemente wurde systematisch von Billas in der Gasphase untersucht. Trotz geringer Massenaufösungen ist es in diesen Experimenten möglich, die prinzipiellen magnetischen Eigenschaften der Cluster, die größenabhängigen Variationen und das für kleine Teilchen über den Festkörper hinaus erhöhte magnetische Moment zu erkennen (Abbildung [1.1]).

Stern-Gerlach Experimente an adsorbatbehafteten Fe und Ni Clustern von Knickelbein [35] schließen die Lücke zwischen freien und deponierten Teilchen. Das magnetische Moment der Fe-Cluster erscheint hierbei nach Adsorption von Wasserstoff erhöht, die Adsorption von CO und  $C_{60}$  an Ni-Clustern [36] hingegen wirkt sich reduzierend auf die festgestellten Momente aus .



**Abbildung 1.1:** Magnetisches Gesamtmoment in  $\mu_B$  für Ni (a), Co (b) und Fe (c) Cluster gemessen von Billas et al. (aus [37] nach [31]). Die magnetischen Momente der kleinen Cluster sind gegenüber dem Festkörper stark erhöht, größenabhängige Änderungen deuten sich an.

### 1.2.2 Deponierter Cluster

Die Untersuchung von deponierten Clustern ist neben der Untersuchung dünner Übergangsmetallschichtsysteme ein weiterer Schritt in der Erforschung des Einflusses be-

nachbarter Fremdatome auf den Magnetismus der Cluster.

Rechnungen zu deponierten  $C_{0N}$ -Clustern auf Pd(111) Clustern von Felix-Medina [38] weisen auf ein bis zu 3-fach erhöhtes magnetisches Bahnmoment  $\mu_l$  sowie ein induziertes Spinnmoment  $\mu_s$  am Pd von  $\approx 20\%$  hin.

Theoretische Untersuchungen des Einflusses von Kohlenstoff als Nachbaratom zu TM-Clustern wurden von Duffy [9] und Pandey [10, 11] mit Fe und Ni Atomen und Dimeren auf Benzolringen durchgeführt. Sie geben Hinweise auf Ladungsumverteilung und Umbesetzungen in den d-Niveaus der Übergangsmetallatome und berechnen dadurch verringerte magnetische Momente. XMCD-Experimente an größeren Fe-Clustern ( $180 < N < 700$ ) auf HOPG (sehr gut orientiertes, pyrolytisch erzeugtes Graphit (*highly ordered pyrolytic graphite*)), wurden von Baker und Binns [39] durchgeführt. Wie auch in Experimenten in der Gasphase finden sie den Übergang der Magnetisierung zum Wert des Festkörpers bereits für Cluster die mehr als 600 Atome besitzen. Die Überhöhung der Magnetisierung über den Wert des Festkörpers beträgt dort lediglich 10% (für  $N \sim 180$ ), das magnetische Bahnmoment ist leicht erhöht. Lau [13] führte XMCD-Untersuchungen an kleinen Fe-Clustern, deponiert auf einem senkrecht magnetisierten Ni/Cu(001)-Substrat durch. Für die beobachteten Clustergrößen von 2-9 Atomen pro Cluster konnte er einen erhöhten Wert für den Anteil des Bahnmomentes bezüglich des Spinnmomentes feststellen, der nichtmonoton mit der Clustergröße variiert. Eine gute Übersicht zu magnetischen Eigenschaften deponierter und in Ag-Matrizen implementierter Übergangsmetallcluster gibt der Artikel von Bannmann [40], detaillierte Untersuchungen zu niedrigdimensionalen, magnetischen Systemen auf Alkalimetallen sind z.B. in den Publikationen von Gambardella [6, 41, 42] zu finden.

### 1.3 Superparamagnetismus

Ein Sonderfall des Para- und des Ferromagnetismus ist der schon 1959 von Bean und Livingston beschriebene Superparamagnetismus [43]. Kleine, ferromagnetische Teilchen (Cluster), die nur aus einer magnetischen Domäne bestehen, also Abmessungen kleiner  $150 \text{ \AA}$  aufweisen [44], verhalten sich wie paramagnetische Atome mit einem erhöhten magnetischen Moment. Im einfachen Modell des Superparamagnetismus wird die magnetische Anisotropie als sehr klein bezüglich  $kT$  angenommen. Das magnetische Moment ist deshalb nur sehr schwach an das Gitter des Teilchens gebunden und die thermische Energie bewirkt, dass das gesamte Moment ohne äußeres Feld alle möglichen Orientierungen auf einer Zeitskala von  $10^{-9}$  Sekunden durchläuft [3]. Durch das Überwiegen der thermischen Energie gegenüber der Anisotropieenergie verschwindet die mittlere Magnetisierung des Teilchens. Liegt ein äußeres Feld an, so wird die Boltzmannverteilung der möglichen Ausrichtungen der Magnetisierung verändert. Es kommt zu einem kleinen, zeitgemittelten Moment in Richtung des Feldes, da das fluktuierende magnetische Gesamtmoment des Clusters paramagnetisch auf das äußere Magnetfeld reagiert. Das dann messbare Moment  $\mu_{eff}$  pro Atom des Teilchens ist gegenüber seinem gesamten inneren Moment  $\mu$  pro Atom (Sättigungsmoment) reduziert. Die Beschreibung der effektiven Magnetisierung des Superparamagnetismus geschieht durch die Brillouinfunktion, ist aber für große Drehimpulsquantenzahlen auch durch die Langevin Funktion  $L(\mu_N, B, T)$  als klassische Nähe-



rung möglich. Die Abhängigkeit der Magnetisierung von Temperatur und äußerem Feld wird damit dargestellt durch:

$$\mu_{eff} = \mu \cdot L \left( \frac{N\mu B}{k_B T} \right) = \mu \cdot \left[ \coth \left( \frac{N\mu B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{N\mu B} \right] \quad (1.1)$$

Wobei  $N$  die Anzahl der Atome pro superparamagnetischem Teilchen,  $B$  die Höhe des angelegten Feldes und  $k_B$  die Boltzmannkonstante ist [3]. Für starke Felder kann man die Langevinfunktion nähern und erhält für das gesamte, magnetische Moment eines Teilchens [31]

$$\mu_{Cluster} = N \cdot \mu_{eff} = \frac{N^2 \mu^2 B}{3kT} \quad (1.2)$$

## 1.4 Spektroskopische Methoden

Die Untersuchung der deponierten Cluster erfolgte durch Spektroskopie mit Röntgenstrahlung am Synchrotron mit linear und zirkular polarisierter Strahlung.

### 1.4.1 Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Dringt Röntgenstrahlung in Materie ein, so ereignen sich verschiedene Prozesse, die zur Absorption der Strahlung im Körper führen. Abhängig von der Energie der einfallenden Strahlung tragen Paarbildung, Comptoneffekt und Photoeffekt mit unterschiedlichen Anteilen zur Verminderung der Intensität bei. In dem hier betrachteten, niederenergetischen Bereich  $\hbar\omega < 2000eV$  dominiert der Photoeffekt. Hertz und Hallwachs [45, 46] legten 1887 mit ihrer Entdeckung des lichtelektrischen Effekts eine wichtigen Grundlage für die Analyse von Grenzflächen, Oberflächen und Kristallen. Lenard [47] zeigte, dass die Energie der ausgelösten Elektronen nur von der Wellenlänge des Lichts und nicht von dessen Intensität abhängt [48].

Zur Beschreibung der Intensität von Photoelektronen- oder Absorptionsspektren ist es nötig, den Photoionisationsquerschnitt  $\sigma$  und somit auch die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Prozess zu kennen. Die Anzahl erzeugter Elektronen pro Zeiteinheit für eine bestimmte einfallende Photonenintensität, der Röntgenabsorptionsquerschnitt, ist definiert als  $\sigma \propto P_{if}/j_0$ , mit  $j_0$  Fluss der auftreffenden Photonen.

Mit zunehmender Photonenenergie nimmt der Absorptionskoeffizient eines Atoms der Kernladungszahl  $Z$  wegen des sich verringernden Wirkungsquerschnitts mit  $\sigma(\hbar\omega) \propto Z^5 \cdot E_{\hbar\omega}^{-7/2}$  ab [49, Kapitel 4]. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom Anfangszustand  $|\psi_i\rangle$  mittels eingestrahelter Photonen zum Endzustand  $|\psi_f\rangle$  kann durch Fermis Goldene Regel beschrieben werden [50]:

$$P_{if} \sim |\langle \Psi_f | H' | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) = |M_{if}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (1.3)$$

mit dem Übergangsmatrixelement  $M_{if}$

$$M_{if} = \langle \Psi_f | H' | \Psi_i \rangle \quad (1.4)$$

Der Störungsoperator  $H'$  für die Wechselwirkung von Elektronen und elektromagnetischer Strahlung lautet:

$$H' = -\frac{e}{2mc}(\hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p}) - e\Phi + \frac{e^2}{2mc^2}|A|^2 \quad (1.5)$$

Wobei  $\hat{p}$  der Impulsoperator des Elektrons,  $\hat{A}(\vec{r}, \vec{t})$  das Vektorpotential und  $\Phi$  das Skalarpotential des einfallenden Lichtes ist. Der Faktor  $\delta(E_f - E_i - h\nu)$  sorgt für die Energieerhaltung und  $E_f, E_i$  sind die Energien des End- bzw. Anfangszustandes. Mit geeigneter Eichung kann  $\Phi = 0$  gewählt werden. Der in  $\hat{A}$  quadratische Term, der zwei-Photonenprozesse beschreibt, ist erst für große Photonenenergien von Bedeutung und kann für die hier betrachteten Experimente vernachlässigt werden. Man erhält somit für  $H'$  die Näherung:

$$H' = -\frac{e}{2mc}(\hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p}) \quad (1.6)$$

Das Vektorpotential  $\hat{A}(\vec{r}, \vec{t})$  kann geschrieben werden als:

$$\hat{A}(\vec{r}, \vec{t}) = \vec{e} \cdot A_0 \cdot e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (1.7)$$

$\vec{e}$  beschreibt hierbei die Polarisationsrichtung des Lichtes. Da der Impuls des auftretenden Photons viel kleiner als der des Elektrons ist, nimmt man  $\hat{A}$  als räumlich konstant an, so dass daraus  $\nabla A = 0$  folgt. In  $H'$  vertauschen somit  $\hat{A} \cdot \hat{p}$  und  $\hat{p} \cdot \hat{A}$  und  $H'$  reduziert sich auf  $2(\hat{A} \cdot \hat{p})$ .

Ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung wesentlich größer als die Abmessungen eines Atoms ist, kann die Dipolnäherung angewendet werden. Entwickelt man  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  in einer Reihe, so erhält man, unter Berücksichtigung des ersten Elements für  $M_{if}$ , folgenden Ausdruck,

$$M_{if} \propto \langle \Psi_f | \vec{e} \cdot \hat{p} | \Psi_i \rangle \quad (1.8)$$

der üblicherweise als Dipolmatrixelement bezeichnet wird.

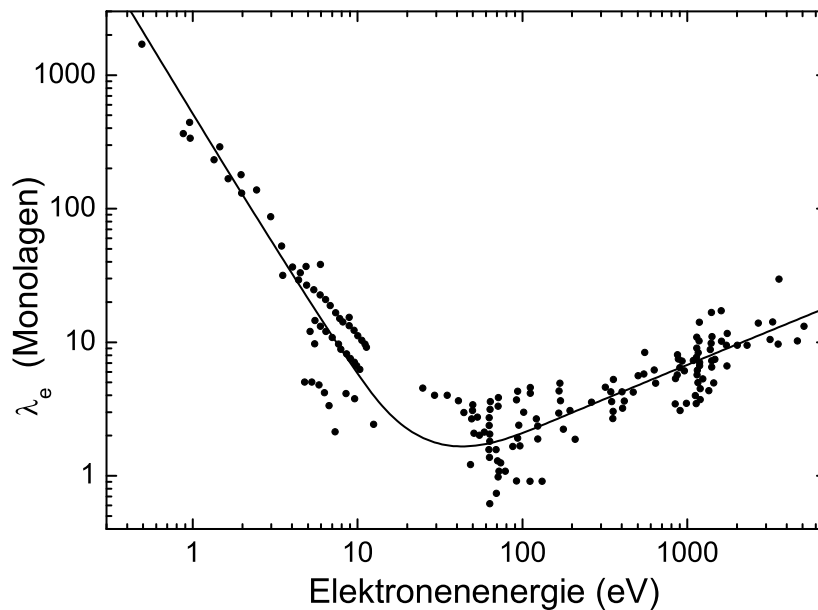
Unter der Annahme atomähnlicher Zustände gelten die Dipolauswahlregeln für die Anregung mit linear bzw zirkular polarisiertem Licht:

$$\begin{array}{l} \Delta l = \pm 1 \quad \Delta s = 0 \quad \Delta j = 0, \pm 1 \\ \text{lineares Licht: } \Delta m = 0 \quad ; \quad \text{zirkulares Licht: } \begin{cases} \Delta m = +1 \text{ (links)} \\ \Delta m = -1 \text{ (rechts)} \end{cases} \end{array} \quad (1.9)$$

## 1.4.2 Oberflächenempfindlichkeit

Ein wichtiger Aspekt bei der Anwendung verschiedener Methoden der Spektroskopie ist die Oberflächensensitivität. Während die Photonen je nach Energie tief in die Probe eindringen können, ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen vergleichsweise gering<sup>1</sup>. Erfährt ein Elektron einen inelastischen Streuprozess, so sind seine Informationen über die Einteilchenbindungsenergie verloren. Wie in *Abbildung [1.2]*

<sup>1</sup>Der Einfluss der stark reduzierten Eindringtiefe von Photonen an der Anregungsschwelle eines Übergangs und die Auswirkung auf die Röntgenabsorptionsspektroskopie werden in *Kapitel [1.4.3]* genauer behandelt.



**Abbildung 1.2:** Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie nach Seah und Dench [51]. Im Energiebereich von 20 eV bis 200 eV findet man ein Minimum der freien Weglänge kleiner  $10\text{\AA}$ .

dargestellt, beträgt die freie Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie im relevanten Bereich zwischen 10 eV und 2000 eV nur wenige  $\text{\AA}$ . Eine Konsequenz aus der geringen freien Weglänge der Elektronen ist die große Oberflächenempfindlichkeit elektronenspektroskopischer Methoden. Damit verbunden sind dann hohe Anforderungen an die Reinheit von Probe und Anlage. Die Probenpräparation und Messung im Ultrahochvakuum (*ultra high vacuum*) (UHV) sind deshalb bei Röntgenabsorptions- und Photoemissionsexperimenten unabdingbar.

### 1.4.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie - XAS

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die Abhängigkeit des Röntgenabsorptionsquerschnitts von der Anregungsenergie gemessen. Elementspezifische Sprünge im Absorptionsquerschnitt treten immer dann auf, wenn die Anregungsenergie gerade ausreicht, um Elektronen einer weiteren Schale in freie Zustände anzuregen. In Experimenten der vorliegenden Arbeit wird vor allem die Anregung der 2p-Niveaus der 3d-Übergangsmetalle untersucht. Besitzen die Rumpfniveaus einen nichtverschwindenden Drehimpuls, so ist eine Spin-Bahn-Aufspaltung der Rumpfniveaus zu beobachten, die für 3d-Übergangsmetalle im Bereich von 5 eV bis 20 eV liegt. Die Voraussetzung zur Anwendbarkeit des TEY zur Bestimmung des XMCD bzw. zur generellen Bestimmung von Absorptionskoeffizienten ist die Proportionalität des Probensignals zum Absorptionsquerschnitt  $I_{TEY} \propto \sigma(\hbar\omega)$ . Sind die untersuchten Proben genügend dünn, so kann die Verminderung der auftreffenden Röntgenstrahlung in einem Transmissionsexperiment festgestellt werden. Für Proben, die von Röntgenstrahlung

nicht durchdrungen werden können, ist die Charakterisierung des Absorptionsverhaltens über die Detektion der Zerfallsprozesse der erzeugten Anregung möglich. Es konkurrieren dabei zwei Zerfallsmechanismen: Der strahlungslose Augerzerfall und der strahlende Fluoreszenzzerfall. Für die hier untersuchten Materialien mit kleiner Ordnungszahl  $Z$  geschieht dies zu über 95 % durch die Emission von Augerelektronen [52]. Deren Nachweis ist zum Beispiel durch die energiewahlige Detektion der Augerelektronen (AEY - auger electron yield) mit einem sehr guten Signal-Rauschverhältnis möglich. Durch verschiedene Streumechanismen verlieren viele der Augerelektronen ihre ursprüngliche Energie und erzeugen ein Elektronenspektrum bestehend aus kleineren kinetischen Energien. Diese emittierten Elektronen können z.B. durch das Messen aller Ladung, die auf die Probe nachfließt, detektiert werden (Messung aller Elektronen (*total electron yield*) (TEY)). Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Cluster werden in dieser Arbeit vor allem die  $2p \rightarrow 3d$  Übergänge, die  $L_3$  (aus  $2p_{3/2}$ )– und  $L_2$  (aus  $2p_{1/2}$ )– Linien, mittels TEY untersucht. Da das TEY-Signal von den niederenergetischen Sekundärelektronen dominiert wird ist im Vergleich mit *Abbildung [1.2]* auch die hohe Oberflächenempfindlichkeit von XAS zu erkennen.

### Selbstabsorption und Sättigung im TEY

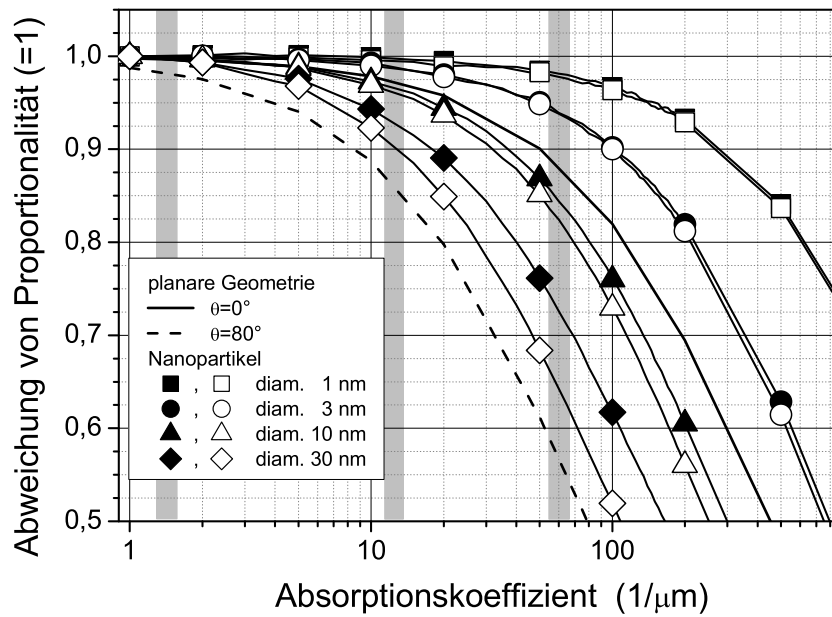
Für einen Film der Dicke  $d$  kann  $I_{TEY}$  beschrieben werden als [53]:

$$I_{TEY}(E) \propto \frac{\sigma(E) \lambda_{\perp}}{\cos \theta + \sigma(E) \lambda_{\perp}} \left( 1 - \exp \left( - \left( \frac{\sigma(E)}{\cos \theta} + \lambda_{\perp}^{-1} \right) d \right) \right) \quad (1.10)$$

wobei  $\theta$  der Einfallswinkel des Röntgenlichts bezüglich der Probenormalen ist. Aus *Gleichung [1.10]* erwartet man, dass die Elektronen, die im Inneren des Films durch Augerzerfall erzeugt werden, exponentiell mit einer charakteristischen Austrittslänge für Elektronen  $\lambda_{\perp}$  entlang der Oberflächennormalen gedämpft werden (z.B für Co  $\lambda_{\perp} = 22 \text{ \AA}$  ). Man erkennt, dass nur für kleine  $\sigma$  oder  $d$  die Forderung  $I_{TEY} \propto \sigma(E)$  erfüllt ist. Die Abweichung vom proportionalen Verhalten entspricht dem Verhältnis der Elektronenausdringtiefe  $\lambda_{\perp}$  zur Lichteindringtiefe. Im "Normalfall" geringer Absorption ist  $\lambda_{\perp} \ll \lambda_{\hbar\omega}$ . Bestrahlt man die Probe unter streifenden Winkeln oder mit Photonenenergien an einer Absorptionskante, wird das TEY-Signal sättigen, da in diesem Grenzfall die Eindringtiefe des Lichts sehr gering ist und alle einfallende Strahlung bereits im Bereich der Elektronenausdringtiefe absorbiert wird.

Dieser Effekt wirkt sich besonders stark auf die Teile des Spektrums aus, an denen der Absorptionskoeffizient sehr groß wird, wie etwa an den  $2p$  Kanten der  $3d$ -Übergangsmetalle. Da gerade aus den Intensitätsänderungen im TEY-Signal, wie im nachfolgenden Kapitel beschrieben, die magnetischen Momente der Cluster bestimmt werden sollen, muss geprüft werden, ob eine Korrektur des Absorptionssignals bezüglich Sättigung erforderlich ist. Durch den Sättigungseffekt wird die Größe der magnetischen Momente unterschätzt und insbesondere das magnetische Bahnmoment zu klein bestimmt.

Monte-Carlo Simulationen an sphärischen Nanoteilchen, die auf einem Substrat deponiert sind, zeigen, dass für die Größe der in dieser Arbeit behandelten Cluster



**Abbildung 1.3:** Abweichung des TEY vom linearen Verhalten für Cluster verschiedener Größen sowie für eine unendlich dicke Probe unter normalem (—) und streifendem (- - -) Einfall des Lichts mit  $\lambda_{\perp} = 22 \text{ \AA}$ . Die gefüllten Symbole stehen für Simulationen unter  $0^{\circ}$ , die offenen Symbole für Simulationen unter  $80^{\circ}$  Lichteinfall. Die grau schattierten Bereiche entsprechen den Absorptionskoeffizienten im Vor- und Nachkantenbereich sowie in der  $L_3$  Resonanz [aus [54]]

$d < 1 \text{ nm}$  der Einfluss der Sättigungseffekte aus dem TEY für  $\mu_s$  unter einem Prozent liegt und somit im Vergleich zu den Unsicherheiten der Messung vernachlässigbar klein ist, für die Unterschätzung des magnetischen Bahnmoments  $\mu_l$  hingegen ist die Obergrenze bei 4% [54].

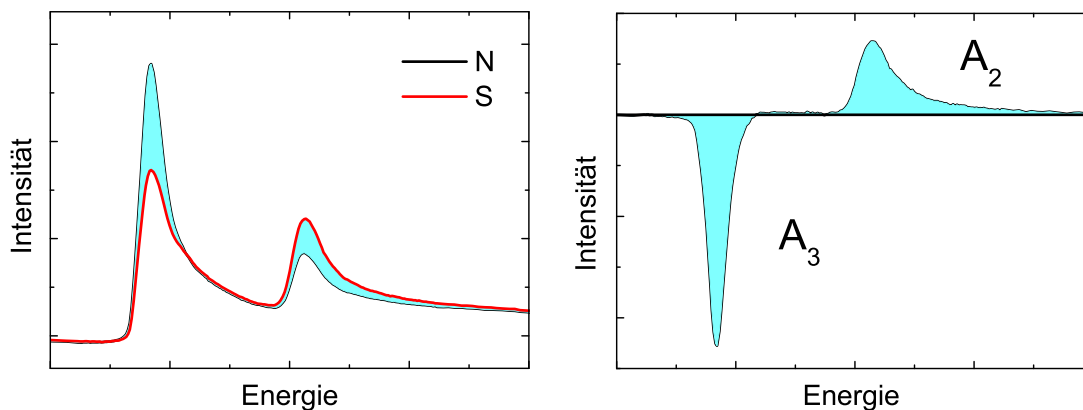
#### 1.4.4 XMCD Effekt

In der Optik bezieht sich die Bezeichnung *Dichroismus* auf Änderungen in der Absorption von polarisiertem Licht beim Durchgang durch ein Material unter verschiedenen Blickwinkeln. Da Materie aus dem Spektrum des weißen Lichtes meist eine Farbe besonders gut absorbiert, erscheint das Material in zwei verschiedenen Farben für die verschiedenen Beleuchtungsrichtungen, das Material ist dichroitisch (zweifärbig).

Im Jahre 1845 entdeckte Faraday, dass der Polarisationsvektor von linear polarisiertem Licht beim Durchgang durch optisch aktive Materialien gedreht wird, wenn man ein magnetisches Feld in Lichtausbreitungsrichtung anlegt [55]. Den gleichen Effekt für reflektiertes Licht fand Kerr 31 Jahre später. Seither wurden viele weitere magneto-optische Effekte entdeckt, wie die magnetisch induzierte Doppelbrechung, den Voigt Effekt, den Moutton-Cotton Effekt, und den Zeeman Effekt. Eine direkte Anwendung des Kerr-Effektes findet in sogenannten MOKE-Apparaturen statt, ein Art Auflicht-

Polarisationsmikroskop meist mit einem Laser als Lichtquelle betrieben, das den Magneto Optischen Kerr-Effekt zur Abbildung von magnetischen Domänen, zur Beobachtung von Ummagnetisierungsvorgängen an dünnen Schichten und zur magnetischen Spektroskopie an der Valenzbandkante nutzt. Makroskopisch betrachtet liegen die magnetooptischen Effekte in der Magnetfeldabhängigkeit des Dieletrizitätstensors begründet. In mikroskopischer Theorie werden die Effekte durch elektronische Dipolübergänge zwischen besetzten Anfangs- und unbesetzten Endzuständen, innerhalb der spinpolarisierten Bandstruktur des magnetischen Materials, über die Dipolwahlregeln bestimmt. Die Absorption der beiden zirkularen Komponenten des linear polarisierten Lichts in die austauschufgespaltenen Zustände des Valenzbandes ist deshalb verschieden. Das reflektierte Licht ist somit elliptisch polarisiert und diese Kerr-Rotation ein Maß für die Magnetisierung der Probe. Die Übertragung dieses Effektes vom sichtbaren Licht in den Bereich der Röntgenstrahlung und damit von Anregungen im Valenzband hin zu Anregungen aus den Rumpfniveaus wurde in den 70er Jahren von Erskine und Stern in der Vorhersage des magnetooptischen Effekts an den Ni  $M_{23}$  Kanten versucht[56]. Es dauerte mehrere Jahre, bis schließlich der erste experimentelle Beweis des XMCD durch K-Kanten Absorption an einer Eisenfolie 1987 erbracht wurde [57].

Der magnetische Röntgendifferenzismus mit zirkularem Licht (XMCD - X-ray Magnetic

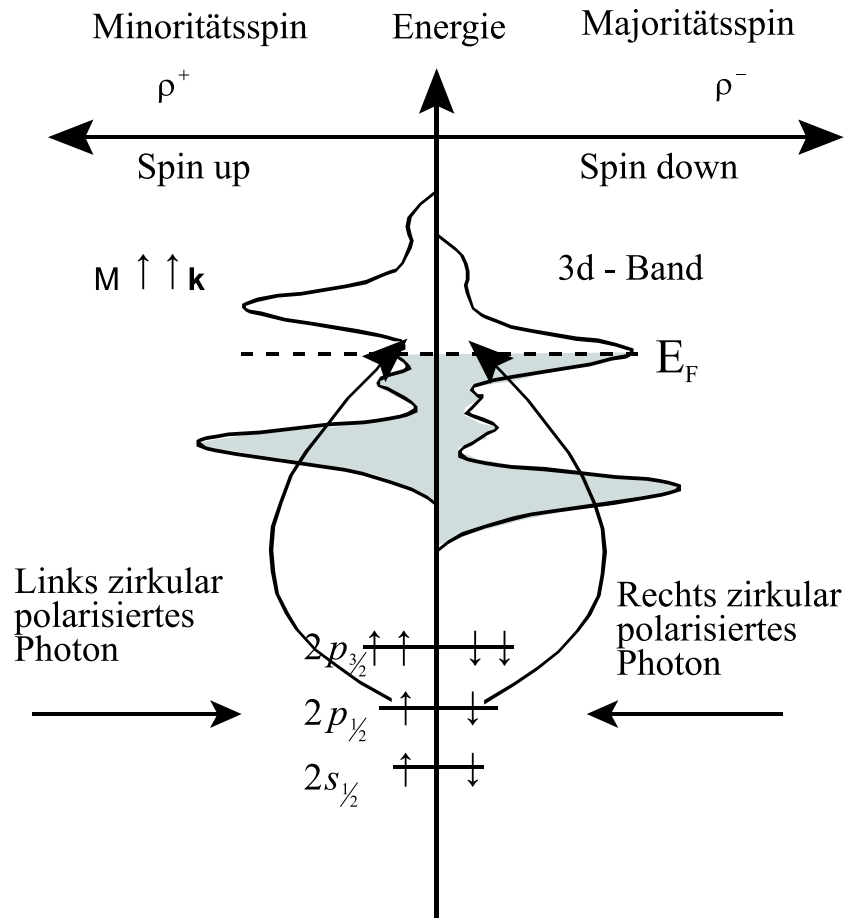


**Abbildung 1.4:** Absorptionskurven im TEY; die Differenz von Nord- und Südspektrum ergibt die Asymmetrie, das dichroitische Spektrum, mit deren Hilfe die magnetischen Momente des untersuchten Elements bestimmt werden können.

Circular Dichroism) stellt sich im Experiment als ein Unterschied in den Absorptionsspektrum einer Probe für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht dar. Die Probe muss dabei z.B. durch ein statisches Magnetfeld entlang der Photonenausbreitung magnetisiert sein. Hierbei ist linkszirkular polarisiertes Licht (positive Helizität) so definiert, dass sich von der Probe aus gesehen der E-Vektor des Lichtes gegen den Uhrzeigersinn (linksherum) bewegt [58]. Sind Ausbreitungsrichtung der zirkularpolarisierten Strahlung und Magnetfeld am Ort der Probe parallel ausgerichtet, so wird im weiteren Verlauf von Nord-Spektrum (N), bei antiparalleler Ausrichtung von Süd-Spektrum (S) gesprochen. In Absorptionsmessungen an den 3d Übergangsmetallen äußert sich der Zirkulardichroismus als eine Asymmetrie der gemessenen Intensität an der  $L_3$  und  $L_2$  Kanten zwischen Nord und Süd-Spektrum, was in der Differenz beider Kurven besonders deutlich zu erkennen ist (Abbildung [1.4] rechts).

### Zweistufenmodell

Das Prinzip des XMCD Effektes kann in einem Zweistufenmodell beschrieben werden. Im ersten Schritt werden Photoelektronen aus ihren Anfangszuständen  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  angeregt. Diese Zustände sind durch ihre Quantenzahlen  $j$  und  $m$  charakterisiert. Der Drehimpuls des anregenden Photons, der Spin, ist parallel oder antiparallel zum Wellenvektor der Ausbreitung  $\mathbf{k}$ . Da der Dipoloperator nicht auf den Spin wirkt, kann man das Matrixelement bezüglich  $l$  und  $m_l$  schreiben. Gemäß den Dipol-



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung der Spinpolarisation der Photoelektronen und der Spindetektion im Valenzband

auswahlregeln (Gleichung [1.9]) sind Übergänge aus den  $2p$  Zuständen  $|l, m_l\rangle$  in die  $3d$  Zustände  $|l + 1, m_l \pm 1\rangle$  erlaubt. Die Darstellung des Dipoloperators in Kugelflächenfunktionen zur Berechnung des Matrixelements erlaubt die Separation in Winkel- und Radialanteil, wobei der Radialanteil näherungsweise als konstant angenommen werden kann. Mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten kann man berechnen, dass durch die Spin-Bahn-Kopplung (siehe Abbildung [1.5]) z.B. vom  $2p_{3/2}$  Zustand mit linkszirkularem Licht vorzugsweise Spin-up Photoelektronen, mit rechtszirkularem Licht hingegen die Anregung von Spin-down Photoelektronen favorisiert wird. Für die Anregung aus  $2p_{1/2}$  kehrt sich die bevorzugte Polarisation der Photoelektronen

aufgrund des Vorzeichenwechsels der Spin-Bahn Koppelung  $j = l - s$  um. Somit wurden im ersten Schritt des Zweistufenmodells in Abhängigkeit der Polarisation der Röntgenstrahlung bevorzugt spinpolarisierte Photoelektronen erzeugt.

Die magnetischen Eigenschaften der Probe kommen im zweiten Schritt des Modells zum Tragen. Hier wirkt das spinaufgespaltene Valenzband als Detektor für das Photoelektron. Durch ein äußeres magnetisches Feld richtet sich die Magnetisierung des d-Bandes parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes aus und bestimmt damit die Achse der Quantisierung für den Detektor. Das Minoritätsband (Spin-down) bietet durch seine Verschiebung eine erhöhte Anzahl an freien Endzuständen (Löchern) an. Wie oben schon dargelegt, sind bei der Absorption von linkszirkular polarisierten Photonen in einem  $2p_{3/2}$  Zustand 75% der angeregten Photoelektronen positiv spinpolarisiert. Ist das magnetische Moment des Absorberatoms ebenfalls in Strahlrichtung orientiert, so stehen durch die Anhebung des Minoritätsbandes eine große Anzahl freier Zustände zur Verfügung, in die diese Photoelektronen angeregt werden können. Im Gegensatz dazu werden bei Absorption eines rechtszirkular polarisierten Photons überwiegend die Spin-down Zustände besetzt, die weniger freie Plätze aufweisen. Aus diesem Unterschied im Absorptionskoeffizienten für rechts und links zirkular polarisierter Strahlung kann wiederum auf die Besetzung von Minoritäts- und Majoritätsspinband und damit auf die magnetischen Momente der Probe geschlossen werden.

Den Unterschied im Absorptionskoeffizienten  $\Delta\mu^\pm(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E)$  unter Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht in Abhängigkeit der Magnetisierung der Probe bezeichnet man als XMCD-Effekt.

## Summenregeln

Um die zirkulardichroitischen Messungen für quantitative Aussagen über die magnetischen Spin- und Bahnmomente nutzen zu können, bedarf es jedoch einer genaueren, theoretischen Beschreibung, die Thole und Carra entwickelt [59, 60] und daraus die sogenannten Summenregeln für den XMCD-Effekt formuliert haben. Die Summenregeln ermöglichen es, aus der Kenntnis der Nord- und Südspektren der  $L_2$  und  $L_3$  - Kante, sowie der Anzahl der unbesetzten Plätze der L-Schale ( $n_{hole}$ ), die magnetischen Momente von Spin und Bahn separat zu bestimmen (Abbildung [1.6]):

$$\mu_l = -\frac{4}{3}\mu_B \frac{\Delta A_{L_3} + \Delta A_{L_2}}{A_{nondic}} \cdot n_{hole} \quad (1.11)$$

$$\mu_s = 2\mu_B \frac{\Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2}}{A_{nondic}} \cdot n_{hole} \cdot \left(1 + \frac{7}{2} \cdot \frac{\langle T_z \rangle}{\langle S_z \rangle}\right)^{-1} \quad (1.12)$$

mit  $A_{L_x}$  = Fläche unter der jeweiligen Absorptionskante,

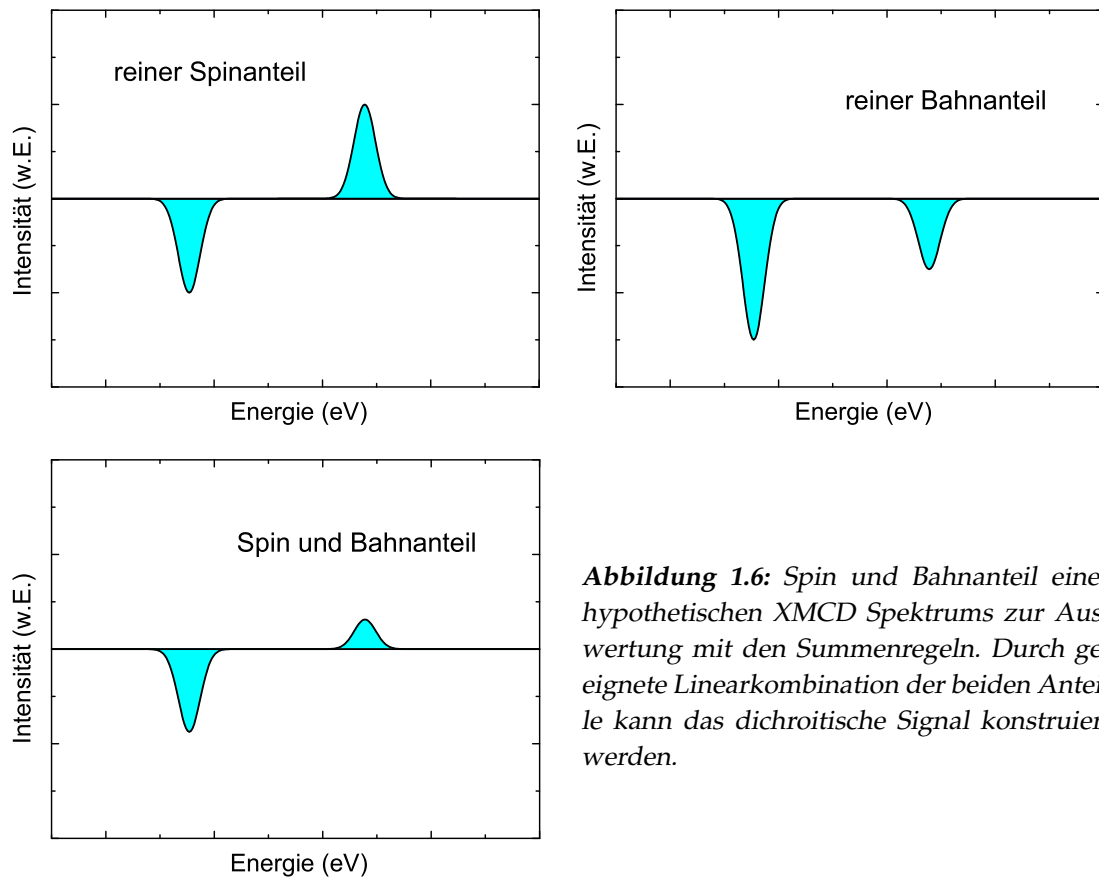
$\Delta A_{L_x}$  = die dichroitische Flächen unter der Kanten ( $A_{L_xN} - A_{L_xS}$ ),

$A_{nondic}$  = die Summe der beiden Flächen von Nord und Südspektrum  $A_N + A_S \approx 2 \cdot A_{isotrop}$ ,

$n_{hole}$  = die Anzahl der freien Zustände pro Atom.

Während man das magnetische Bahnmoment mit Hilfe der Summenregeln direkt aus dem dichroitischen Signal erhalten kann, wird die Auswertung des Spinnmoments durch die Anwesenheit des, nicht ohne weiteres bestimmbar, magnetischen Dipol-





**Abbildung 1.6:** Spin und Bahnanteil eines hypothetischen XMCD Spektrums zur Auswertung mit den Summenregeln. Durch geeignete Linearkombination der beiden Anteile kann das dichroitische Signal konstruiert werden.

terms  $\langle T_z \rangle$  erschwert. Dieser Beitrag ist der zweite Term einer Multipolentwicklung der Spindichte, er trägt zwar zur gemessenen Asymmetrie in seiner spektralen Form wie ein Spinmoment bei, entspricht aber keinem messbaren magnetischen Moment [61]. Er repräsentiert die quadrupolare Asymmetrie in der Spindichteverteilung [62]. Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung ist der Einfluss des Dipolterms in Systemen mit kubischer Symmetrie klein. In Systemen mit reduzierter Symmetrie, wie an Oberflächen oder Grenzflächen kann er jedoch einen nicht vernachlässigbaren Beitrag (ca. 10 %) am gemessenen Spinmoment haben und muss deshalb berücksichtigt werden [63]. Stöhr und König [64] haben gezeigt, dass es mit Hilfe einer weiteren, winkelmittelnden Summenregel für den Spinanteil möglich ist, Spinmoment und Dipolterm auch für sehr dünne Schichten getrennt zu untersuchen (noch immer unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung). Hier ist allerdings noch zu beachten, dass in Systemen mit reduzierter Symmetrie das Bahnmoment nicht mehr vollständig "gequencht" ist, einen deutlich größeren Anteil am Gesamtmoment haben kann und die Spin-Bahn Kopplungseffekte deshalb keineswegs vernachlässigbar sein müssen. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Cluster wird davon ausgegangen, dass sich durch die Messung des XMCD-Signals aus vielen zufällig orientierten Clustern der Teil des  $\langle T_z \rangle$  Terms, der durch den Bruch der kubischen Symmetrie in den Clustern bewirkt wird, herausmittelt. Der durch die Spin-Bahn Kopplung induzierte Teil des  $T_z$ -Terms tritt jedoch für die kleinen Cluster weiterhin auf und verfälscht die Berechnung des magnetischen Spinmoments mit Hilfe der Summenregeln. Die Verwendung von zwei unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der magne-

tischen Momente der Cluster in dieser Arbeit erlauben es, Aussagen über die Höhe des verbleibenden Beitrags von  $\langle T_z \rangle$  in den Clustern zu treffen.

### Grenzen der Summenregeln

Die Summenregeln stellen, wie schon aus den Erläuterungen über den  $T_z$ -Term im vorherigen Kapitel zu sehen ist, keine exakte Beschreibung des dichroitischen Effekts dar. Ihre Gültigkeit beruht auf mehreren Annahmen. Zum einen nimmt man an, dass der Übergang vom Rumpfniveau zum Valenzband nur durch Dipolübergänge geschieht. Zum Anderen werden die Radialmatrixelemente als unabhängig von der Photonenenergie der einfallenden Strahlung dargestellt, was nur in sehr kleinen Energieintervallen zutrifft. Die Entwicklung der relativ einfachen aber sehr wertvollen Summenregeln zur Bestimmung des magnetischen Bahn  $\langle L_z \rangle$  und Spinmoments  $\langle S_z \rangle$  geschah ausgehend vom Modell eines einzelnen Ions. Ihre Gültigkeit für komplexe, itinerante Systeme mit Hybridisierungen mehrerer Schalen ist deshalb nicht sofort einzusehen. Die Gültigkeit der Summenregeln für reale Materialien wurde von Wu [65] für Eisen mit lediglich 10% Abweichung experimentell bestätigt. In der Bestimmung der Gültigkeit der Summenregeln des magnetischen Spinmoments tritt jedoch zu Tage, dass z.B. für Ni (001) Oberflächen der Einfluss der s,p Zustände bis zu 50% betragen kann [63]. Aus diesem Grund schlagen die Autoren vor, für diese Fälle zumindest das Verhältnis von Spin zu Bahnmoment zu nutzen. Dessen Genauigkeit beträgt trotz der Vernachlässigung des  $T_z$ -Terms in der Formel für das Spinmoment noch 10% , was in entsprechenden Experimenten [66] auch bestätigt wurde. In der hier verwendete Notation zu Berechnung von  $\mu_l$  und  $\mu_s$  bedeutet das:

$$\frac{\mu_l}{\mu_s} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta A_{L_3} + \Delta A_{L_2}}{\Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2}} \quad (1.13)$$

Bei der Ableitung der Summenregeln wurden weiterhin die  $2p \rightarrow 4s$  erlaubten Übergänge für die Übergangsmetalle vernachlässigt. Die Absorption in diese Zustände kann zu zusätzlicher Intensität an den Absorptionskanten führen und somit die Flächenbestimmung verfälschen. Im Vergleich der Matrixelemente für beide Übergänge wird jedoch deutlich, dass die Übergänge in die d-Zustände 98 % betragen.

Die Anzahl der unbesetzten Zustände  $n_h$  ("Löcher") in den Summenregeln ist gerade für niedrigdimensionale Systeme und Cluster nur schwer zu bestimmen, so dass eine Angabe der magnetischen Momente meist nur pro Loch und pro Atom erfolgen kann. Oft ist es jedoch möglich die physikalisch sinnvollen Grenzen der Anzahl der unbesetzten d-Zustände pro Atom auszuloten und somit obere und untere Grenzen für die magnetischen Momente anzugeben.

Der bereits erwähnte Dipolterm  $T_z$  ist in der Bestimmung des Spinmoments immer als Fehler mit enthalten und trägt zusätzlich zu einer Verfälschung des Verhältnisses von Bahn zu Spinmoment bei.

Neben den Einschränkungen in der Gültigkeit der Summenregeln aus theoretischen Näherungen existieren auch experimentelle und durch die Auswertung bedingte Grenzen in der Anwendung der Summenregeln.

Um alle Endzustände, die in den Summenregeln enthalten sind, zu messen, dürfte es

keine Beschränkung im Energieintervall zur Messung der Spektren geben. Die Integrationsgrenzen müssen deshalb zumindest so gewählt werden, dass die Asymmetrie der XMCD-Spektren vor und nach den Absorptionskanten auf Null gefallen ist.

In der Auswertung ist gerade bei den leichteren Übergangsmetallelementen die Unterscheidung zwischen den Beiträgen der  $L_3$  und der  $L_2$  Kante aufgrund der geringeren Spin-Bahn-Aufspaltung nicht ohne weiteres möglich. Für Fe, Co und Ni andererseits ist die Spinbahnaufspaltung so hoch, dass es einfacher ist, eine reproduzierbare und zur Magnetisierung des Festkörpers kompatible Unterteilung des  $L_3 - L_2$  Signals in  $L_3$  und  $L_2$  Anteile zu treffen.

Zur Bestimmung der absoluten magnetischen Momente wird die Intensität unter der  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante ohne den zirkulardichroitischen Effekt benötigt. Streng genommen sollte diese Fläche aus den gemittelten Spektren mit linearem Licht, gemessen über alle drei Raumrichtungen, bestimmt sein. In der Auswertung hier wird das Signal der so genannten "weißen Linie" angenähert als Summe aus Nord- und Südspektrum gebildet.

#### 1.4.5 Photo-Elektronen-Spektroskopie - PES

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) hat sich als die Methode der Wahl zur Untersuchung der besetzten elektronischen Zustände eines Festkörpers etabliert. Sie liefert oberflächenempfindliche Informationen über chemische Zusammensetzungen und elektronische Strukturen von Rumpf- und Valenzniveaus.

Durch Bestrahlen der Probe mit Photonen aus einer möglichst monochromatischen Lichtquelle werden Elektronen aufgrund des Photoeffekts aus Rumpf- oder Valenzzuständen ausgelöst und verlassen die Probe mit einer festen kinetischen Energie  $E_{kin}$ . Diese Photoelektronen können mit Hilfe eines Analysators energieaufgelöst detektiert werden. Im einfachsten Fall betrachtet man diesen Prozess im Einteilchenbild.

Eine erste Näherung zur Beschreibung des Photoemissionsprozesses ist die Annahme, dass nur die Energie des Anfangszustandes  $E_i$ , aus dem das ausgesendete Elektron kommt, die gemessene Bindungsenergie bestimmt (Koopmans Theorem [67]). Somit erhält man in dieser Näherung ein Abbild der besetzten Zustandsdichte der Probe. Zur präzisen Beschreibung der Energiebilanz des Photoeffektes müssen allerdings die Vielteilchenenergien des Anfangs- und des Endzustand berücksichtigt werden.

Die gemessene kinetische Energie  $E_{kin}$  des emittierten Elektrons steht mit der Anregungsenergie  $h\nu$  der einfallenden Photonen und der Bindungsenergie  $E_B$  des Elektrons in folgender Relation:

$$E_{kin} = E_B + h\nu - \phi \quad (1.14)$$

$\phi$  ist hierbei eine charakteristische Konstante des Systems und wird als Austrittsarbeit bezeichnet. Sie ist eine materialabhängige Konstante, die sich durch die Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbaten ändern kann. Die typische Darstellung eines Photoelektronenspektrums ist die Auftragung der Zählrate über die, durch Gleichung [1.14] definierte, Bindungsenergie.

### Ni 6 eV-Satellit

Die Emission eines Elektrons nach der Anregung des Systems durch Photonen führt durch die Kopplung der Elektronen im Atom, Molekül oder Festkörper mittels Coulomb- und Austauschwechselwirkung zu einer Anregung des verbleibenden Systems. Diese Anregung benötigt Energie, die die kinetische Energie des emittierten Elektrons reduziert. In manchen Materialien existieren mehrere, energetisch verschiedene, Abschirmkanäle für das angeregte System, die zu so genannten Satellitenlinien im Photoelektronenspektrum führen.

Der 6 eV Satellit des Nickels ist ein mittlerweile gut verstandenes und ausführlich

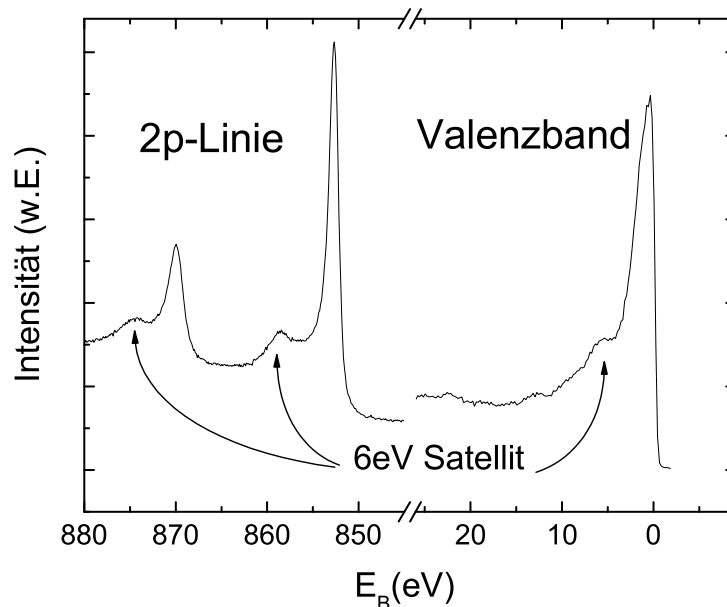


Abbildung 1.7: Der Ni-6eV Satellit an der 2p-Schwelle und am Valenzband

untersuchtes Beispiel für Satelliten in TM-Spektren [50] und kann in allen Innerschalenpektren mit Bindungsenergien unter 1000 eV gefunden werden. Neben Nickel wurden in den letzten Jahren auch für Eisen und Chrom Spektren mit Satelliten gemessen und interpretiert [68].

Zur Abschirmung des Rumpflochs aus der Photoemission gibt es verschiedene Möglichkeiten: Die d-Elektronen des Leitungsbandes können durch die zusätzliche Coulomb Anziehung des Lochs so weit unter die Fermienergie gezogen werden, dass ein abschirmendes Elektron in das d-Band gelangt und eine quasi  $3d^{10}$  Konfiguration entsteht.

Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass der Abschirmprozess, im breiten 4s-Band stattfindet. Effektiv entsteht so ein Zwei-Loch Endzustand mit einem Loch durch Photoemission in den Rumpfniveaus und einem stärker lokalisierten Loch im unvollständig besetzten d-Band. Die Abschirmung durch die lokalisierten d-Elektronen geschieht effektiver als die Abschirmung durch das 4s Band. Die kinetische Energie eines Photoelektrons in der Hauptlinie ist deshalb größer, die Bindungsenergie kleiner als die des Satelliten. Der zweite Abschirmmechanismus ist kein Grundzustand, sondern

ein angeregter Zustand, für dessen Erzeugung ca. 6 eV aufgebracht werden müssen. Der Ni-6 eV Satellit am Valenzband hat in atomarer Bezeichnung einen  $3d^9 4s$  Anfangszustand, die möglichen Endzustände sind  $3d^8 4s^2$  (Satellitenlinie) und  $3d^9 4s$  (Hauptlinie) [50].

#### 1.4.6 resonante Photoelektronenspektroskopie (RESPES)

Die resonante Photoelektronenspektroskopie (RESPES) hat sich in den letzten Jahren durch die Entwicklung von energetisch durchstimmbaren Strahlungsquellen und verbesserten, hochauflösenden Detektoren zu einem mächtigen Werkzeug in der Untersuchung von elektronischen Eigenschaften entwickelt. Phänomenologisch betrachtet basiert sie wie viele andere Methoden auf der Variation des Photoionisationsquerschnittes bei bestimmten Photonenenergien. In diesem Fall entstehen diese Variationen durch Interferenz und Überlagerung von mehreren Zuständen:

- Ein Kontinuum von Endzuständen, die für das austretende Photoelektron bei Variation der Anregungsenergie zur Verfügung steht
- Ein diskreter Zwischenzustand, der aus Rumpfloch und angeregten Atom besteht und dessen Zerfall bei einer Anregungsenergie zu dem Photoemissionsprozess beiträgt

Das einfachste Modell zur Beschreibung der Fanoresonanz ist exakt lösbar und wurde 1930 von Weisskopf und Wigner zur Erklärung von Linienbreiten benutzt. In diesem Modell ist lediglich eine Kopplung  $\mathbf{V} = \int d\epsilon (V_\epsilon |\varphi_0\rangle \langle \varphi_\epsilon| + V_\epsilon^* |\varphi_\epsilon\rangle \langle \varphi_0|)$  zwischen einem diskreten Zustand  $\varphi_0$  und einem überlappenden Kontinuumszustand  $\varphi_\epsilon$  berücksichtigt. Das Matrixelement, welches den Übergang zwischen Anfangs  $\psi_i$  und Endzustand  $\psi_\epsilon$  über den Dipoloperator  $\mathbf{T}$  beschreibt, lautet für diesen einfachen Fall [69]:

$$\langle \psi_\epsilon | \mathbf{T} | \psi_i \rangle = \langle \varphi_\epsilon | \mathbf{T} | \psi_i \rangle + \frac{\langle \varphi_\epsilon | \mathbf{V} | \varphi_0 \rangle}{\epsilon - \epsilon_0 - \Sigma^*} \langle \varphi_0 | \mathbf{T} | \psi_i \rangle + \quad (1.15)$$

$$\int d\epsilon' \frac{\langle \varphi_\epsilon | \mathbf{V} | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | \mathbf{V} | \varphi_{\epsilon'} \rangle}{\epsilon - \epsilon_0 - \Sigma^* \epsilon - \epsilon' - i\delta} \langle \varphi_{\epsilon'} | \mathbf{T} | \psi_i \rangle \quad (1.16)$$

Der erste Term steht hierbei für den direkten Übergang vom Anfangszustand in das Kontinuum. Die restlichen Summanden, aus denen das Übergangselement besteht, können als eine Anregung in den Zwischenzustand  $\varphi_0$  mit nachfolgender Relaxation in das Kontinuum  $\varphi_\epsilon$  gesehen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Zwischenzustände bereits durch die Kopplung mit dem Zwischenzustand modifiziert sind (3. Term, Beitrag von  $\mathbf{V}$  in 2. Ordnung).

Mit den geeigneten Substitutionen  $\langle \varphi_\epsilon | \mathbf{T} | \psi_i \rangle = T_\epsilon$ ,  $\langle \varphi_0 | \mathbf{T} | \psi_i \rangle = T_0$  und der Aufteilung der  $\epsilon'$ -Integration in Real- und Imaginärteil, erhält man für das Matrixelement

$\langle \psi_\epsilon | \mathbf{T} | \psi_i \rangle$ :

$$\langle \psi_\epsilon | \mathbf{T} | \psi_i \rangle = T_\epsilon \left( 1 + \pi i \frac{|V_\epsilon|}{\epsilon - \epsilon_0 - \Sigma^*} \right) + \frac{V_\epsilon^* T'_0}{\epsilon - \epsilon_0 - \Sigma^*} \quad (1.17)$$

Mit  $(\epsilon - \epsilon' - i\delta)^{-1} = P/(\epsilon - \epsilon') + i\pi\delta(\epsilon - \epsilon')$  und  $T'_0 = T_0 + P \int d\epsilon' \langle \varphi_\epsilon | \mathbf{V} | \varphi_0 \rangle / (\epsilon - \epsilon')$

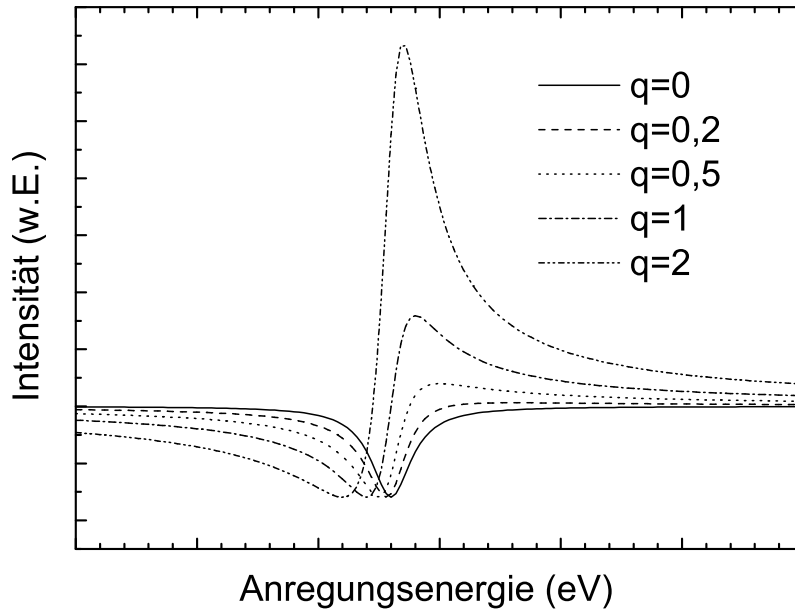
Unter Verwendung der Definitionen für die Selbstenergie

$\Sigma = \Delta - i\Gamma$ ,  $\Delta(\epsilon) = P \int d\epsilon' |V_{\epsilon'}|^2 / (\epsilon - \epsilon')$  und  $\Gamma = \pi |V_\epsilon|^2$  erhält man für das Betragsquadrat des Matrixelements die bekannte Fanoformel der Intensität der resonanten Überhöhung als Funktion der Photonenenergie:

$$|\langle \psi_\epsilon | \mathbf{T} | \psi_i \rangle|^2 = |T_\epsilon|^2 \frac{(\tilde{\epsilon} + q)^2}{\tilde{\epsilon}^2 + 1} \quad (1.18)$$

Wobei  $q = V_\epsilon^* T'_0 / \Gamma T_\epsilon$  und  $\tilde{\epsilon} = (\epsilon - \epsilon_0 - \Delta) / \Gamma$  ist.

$\epsilon$  ist die reduzierte Energie, das Quadrat des Asymmetriefaktors  $q$  ist proportional



**Abbildung 1.8:** Anschauliche Darstellung des Fanoprofils für verschiedene Werte des Asymmetrieparameters  $q$

zum Verhältnis der Stärke des Autoionisationsprozesses (über die Rekombination des Rumpflochs) zur Stärke des direkten Photoemissionsprozess in das Kontinuum.

Gewöhnlich erzeugt die Interferenz eine Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit vor der Resonanz und führt zu einer starken Überhöhung danach. Große  $q$ -Werte repräsentieren eine lorentzförmige Überhöhung des Signals mit dem Maximum an der Resonanzenergie. Für  $q = 1$  wird ein asymmetrisches Fanoprofil erzeugt mit Minimum/Maximum bei  $\pm\tilde{\epsilon}$  und Nulldurchgang an der Resonanzenergie. Sehr kleine  $q$ -Werte ( $q \ll 1$ ) äußern sich im Spektrum als Verminderung der Intensität, die durch ein Lorentzprofil mit negativer Amplitude beschrieben werden kann (Abbildung [1.8]).

Während in dieser Beschreibung der resonanten Photoemission nach Almladh und Hedin [69] die Wechselwirkung eines diskreten Zustandes mit nur einem Kontinuum berücksichtigt wird, was prinzipiell für den Effekt der Fanoresonanz ausreicht, bestimmen in der Realität Augerendzustände und die Wechselwirkung mit Substratzuständen als zusätzliche Zerfallskanäle die Linienform der Resonanz. Verallgemeinert man den Hamiltonoperator in der Beschreibung von Almladh und Hedin deshalb um weitere Wechselwirkungsterme ( $V^{(2)}, V^{(3)}$ ) so kann man damit den Zerfall des in Photoemission erzeugten Rumpflochs über nichtresonante Augerkanäle sowie dessen Delokalisierung in die Beschreibung der Linienform mit aufnehmen. Die Bestimmung der Lösung der Lippmann-Schwinger-Gleichung mittels der Greensfunktion  $G_o = (\epsilon - H_o + i\delta)^{-1}$  und ihrer Wirkung auf die Eigenzustände  $|\phi_o\rangle$  des Resonanzzustandes und des Kontinuums  $|\phi_\epsilon\rangle$  zeigt, dass die Selbstenergie  $\Sigma^{V^{(1,2,3)}}$  des erweiterten Zustandes bei äquivalenter Definition  $\Sigma = \Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)$  aus der Summe der Selbstenergien der unabhängig betrachteten Wechselwirkungen zusammengesetzt ist  $\Sigma_V = \Sigma_{V^1} + \Sigma_{V^2} + \Sigma_{V^3}$ .

$$\Sigma^{V^{(1,2,3)}} = \int d\epsilon' \frac{|V_{\epsilon'}^{(1)}|^2 + |V_{\epsilon'}^{(2)}|^2 + |V_{\epsilon'}^{(3)}|^2}{\epsilon - \epsilon' + i\delta} \quad (1.19)$$

Die gemessene Breite  $\Gamma$  der Resonanz ergibt sich somit auch aus den Breiten der einzelnen Beiträge:

$$\Gamma = \Gamma_{Fano}^{(1)} + \Gamma_{Rumpf}^{(2)} + \Gamma_{deloc}^{(3)} \quad (1.20)$$

Wobei

$\Gamma_{Fano}^1 = \pi |V_{\epsilon'}^{(1)}|^2$  die Energiebreite der reinen Fano Linie in Kopplung zwischen der Photoemission ins Valenzband und dem lokalisierten Zwischenzustand,

$\Gamma_{Rumpf}^2 = \pi |V_{\epsilon'}^{(2)}|^2$  die Energiebreite des Rumpfloches (2p oder 3p) und

$\Gamma_{deloc}^3 = \pi |V_{\epsilon'}^{(3)}|^2$  der Beitrag zur Energiebreite durch die Delokalisierung des Rumpfloches (2p oder 3p)

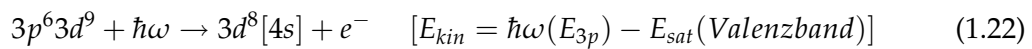
ist.

Die Lebensdauer des Zwischenzustandes wird hierbei von der Stärke der Kopplung zwischen d- und  $\pi$ -Elektronen sowie durch den Grad der Anregung des Systems charakterisiert. Da zu berücksichtigen ist, dass die direkten Anregungen in die zusätzlichen Kontinua über den Dipoloperator  $T$  nicht möglich sind,  $T_\epsilon^{2,3} = \langle \phi_\epsilon^{2,3} | T | \Psi_i \rangle = 0$ , ergibt sich nur für den Erwartungswert des Übergangsmatrixelements  $\langle \Psi_\epsilon^{(1)} | T | \Psi_i \rangle$  ein Fanoprofil, die Erwartungswerte von  $\langle \Psi_\epsilon^{(2)} | T | \Psi_i \rangle$  und  $\langle \Psi_\epsilon^{(3)} | T | \Psi_i \rangle$  tragen lediglich als Lorentzlinien zur Intensität bei.

$$|\langle \Psi_\epsilon^{(1)} | T | \Psi_i \rangle|^2 = |T_\epsilon|^2 \cdot \frac{(\tilde{\epsilon} + q)^2 + \left( \frac{\Gamma^{(2)} + \Gamma^{(3)}}{\Gamma} \right)^2}{\tilde{\epsilon}^2 + 1} \quad (1.21)$$

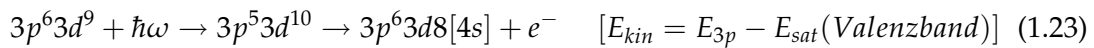
In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass sowohl die Breite aus der Rumpflochlebensdauer, als auch die Breite aus der Delokalisierung des Zwischenzustandes Einfluss auf das Resonanzprofil haben. Für sehr kleine Beiträge aus der Delokalisierung des Zwischenzustandes und unter Vernachlässigung der inkohärenten Augerprozesse erhält man die bekannte Form der Fanoformel wie in Gleichung [1.18].

**RESPES an Nickel 3p** Nickel ist eines der bekanntesten Systeme, an denen resonante Photoemission gemessen wurde. Guillot [70] beobachtete die große Verstärkung des 6eV Satelliten des Valenzbandes an der 3p-Schwelle. Dieses Ergebnis kann erklärt werden als ein Anregung von 3p nach 3d, gefolgt von einem Super-Coster-Kronig Zerfall in den gleichen Endzustand wie die 6 eV Satellitenlinie. Am Valenzband wurde ebenfalls resonantes Verhalten nachgewiesen [71], wobei hier allerdings eine Verminderung der gemessenen Intensität bei der Resonanzenergie auftritt. Zusätzlich existieren Untersuchungen der resonanten 3p Photoemission an NiO und anderen Nickelverbindungen [72, 73] für die Bindungsenergie des Satelliten und des Valenzbands. Man kann versuchen, die Resonanz des Nickels an der 3p Schwelle anschaulich zu formulieren, indem man zwei Anregungskanäle betrachtet: Einerseits besteht die Möglichkeit ein Elektron aus dem Valenzband zu emittieren,



wobei [4s] ein abschirmendes Elektron für den 6eV Satelliten bezeichnet.

Andererseits kann bei geeigneter Wahl der Photonenenergie auch aus dem 3p-Niveau ein Elektron in das 3d-Band gehoben werden. Dieser angeregte Zustand zerfällt über einen Augerprozess und führt dann zu dem gleichen  $3d^8 [4s]$  Endzustand wie bei der direkten Photoemission:



Die Augerelektronen aus dem Zerfall dieses angeregten Zustandes besitzen die gleiche kinetische Energie wie die Elektronen aus der direkten Photoemission, die zu dem Endzustand des Satelliten führen. Eine kohärente Überlagerung dieser beiden Prozesse an der 3p Schwelle führt zur resonanten Verstärkung des 6eV Satelliten.

**RESPES an Nickel 2p** Während an der Nickel 3p-Schwelle die RESPES sehr gut nachzuweisen ist, findet man an der 2p-Schwelle zwar eine Überhöhung der Intensität, es war jedoch lange Zeit umstritten, ob es sich hierbei lediglich um eine Addition von Intensitätsüberhöhungen handelt oder ob Signalanteile vorliegen, die durch die Addition nicht erklärt werden können. Probleme in der Interpretation der Daten entstehen durch die Überlagerungen von resonanter Photoemission mit inkohärenten Auger Signalen, die eine eindeutige Zuordnung der resonanten Endzustände an den 2p Niveaus erschweren. Weinelt und Mitarbeitern [74] gelang es unter Ausnutzung der Winkelabhängigkeit des Photoemissionskanals zu zeigen, dass der resonante Prozess am Valenzband und für den 6eV Satelliten der Ni 2p Schwelle, wenn auch nicht sehr stark ausgeprägt, vorhanden ist.

Das resonante Verhalten der Intensität im Sinne von konstruktiver und destruktiver Interferenz an der Schwelle existiert an der 2p Schwelle neben der sehr intensiven, lorentzförmigen Überhöhung der inkohärenten Augerzerfälle. Diese Zerfälle sind in der bis jetzt skizzierten Herleitung des Fanoprofils noch nicht enthalten. Es wird sich aber zeigen (*Kapitel [5.3.2]*), dass die Kopplung des Zwischenzustandes an weitere Kontinua nötig ist, um die resonanten Spektren an der 2p-Schwelle deuten zu können. Das einfache Modell zur Beschreibung des Kurvenverlaufs als reine Fanoresonanz ist in der vorliegenden Form nicht mehr anwendbar.

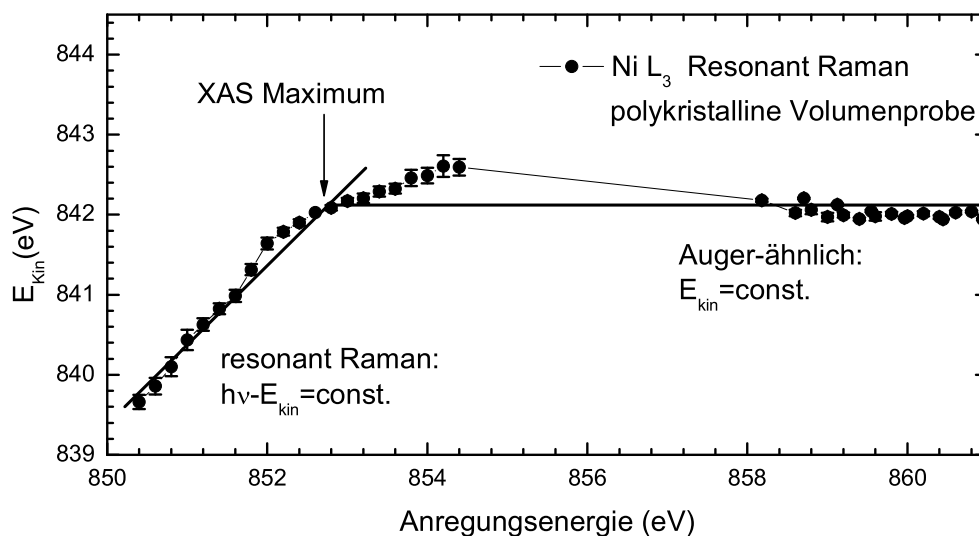
Bezüglich des resonanten Verhaltens scheint der Zwischenzustand der 2p-Anregung



im Nickel nicht sehr stark lokalisiert zu sein und einiges deutet darauf hin, dass Nickel kein Sonderfall ist und folglich ähnliche Resonanzphänomene auch für Systeme mit stärker delokalisierten Anregungszuständen zu beobachten sein sollten[75].

### Auger-Resonant-Raman Effekt

Die Bezeichnung "Auger-Resonant-Raman-Effekt" (ARR) ist abgeleitet aus dem Namen des gleichartigen Phänomens in der Röntgenstreuung, welches Mitte der 70'er Jahre beschrieben wurde, der resonanten Raman Streuung von Röntgenstrahlen [76, 77, 78]. Ein ähnlicher Effekt ist beim Zerfall eines Rumpflochs zu beobachten. Die Zer-



**Abbildung 1.9:** Die kinetische Energie der Maxima aus EDC-Kurven von Nickel zeigt für  $h\nu < E_{2p-Schwelle}$  Auger resonant Raman und  $h\nu > E_{2p-Schwelle}$  normales Augerverhalten

fallsdynamik eines, unter anderem durch Photoemission geschaffenen Rumpfloches, lässt sich in strahlungslose und strahlende Zerfallskanäle aufteilen. Für die hier untersuchten Systeme dominieren die strahlungslosen Kanäle.

Ist die Energie der anregende Photonen groß genug, um das am Photoemissionsprozess beteiligte Atom zu ionisieren, so findet man als Relaxationskanal den normalen, inkohärenten Augerzerfall, in dem die kinetische Energie des emittierten Augerelektrons unabhängig von der Photonenenergie ist. Im Falle des resonanten Augerzerfalls wird das Rumpfelektron lediglich in die ersten unbesetzten Zustände des Atoms angehoben. Je nachdem, ob dieses Elektron am weiteren Augerprozess teilnimmt oder nur als "Zuschauer" beiwohnt, unterscheidet man zwischen Spectator- und Participantzerfällen.

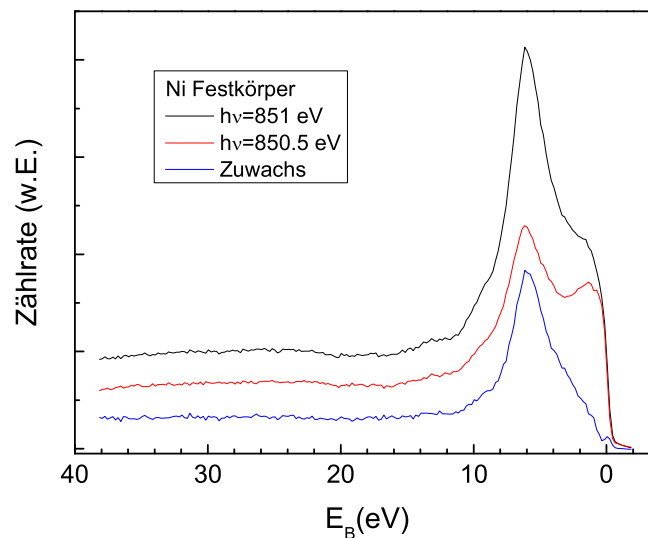
Der Unterschied zum normalen Augerzerfall liegt in der Natur des Zwischenzustandes. Während normale Augerlinien auch erscheinen, wenn die einfallende Photonenenergie über der Ionisationschwelle ist, sind die resonanten Raman-Auger-Signale nur beobachtbar, wenn die Energie der anregenden Strahlung in der Nähe einer be-

stimmten Resonanz liegt. Im Unterschied zum resonanten Augerzerfall, bei dem die Linienbreite der anregenden Strahlung in der Größenordnung der Lebensdauer des Rumpfniveaus ist, wählt man zur Beobachtung des resonanten Auger-Raman-Zerfalls die energetische Breite der anregenden Strahlung deutlich schmaler als die Rumpfniveaulbensdauer. In einem begrenzten Bereich der Anregungsenergie dispergiert dann die Energie des emittierten Elektrons linear mit der Energie der einfallenden Photonen. Wird die Ionisationsschwelle erreicht, wechselt der Charakter des emittierten Elektrons von "resonant Raman Auger artig" mit konstanter Bindungsenergie zu "augerartig" mit konstanter kinetischer Energie.

Diese idealisierte Beschreibung des Zerfalls eines isolierten Systems ist bei Cluster- und Festkörperproben durch die Wechselwirkung mit dem Substrat und den nächsten Nachbarn zu einfach. Es existieren dort zusätzliche Relaxationskanäle, die unter anderem durch Ladungstransfer dazu führen, dass der Anteil der resonanten Zerfälle verringert wird.

Die Überlagerung aller drei Effekte, resonante Raman-Augerzerfälle, Augerzerfälle und resonante Photoemission sind im Experiment um die Ni 2p Schwelle zu beobachten.

Zur Untersuchung des Auger-resonant-Raman Verhaltens trägt man gewöhnlich die Maxima aus ED-Kurven über den Anregungsenergien auf, mit denen sie erzeugt wurden. Um diese Information aus den CIS-Kurven zu erhalten, ist es nötig, die Messpunkte in ED-Kurven umzurechnen. Durch Differenzbildung von ED-Kurven, die bei



**Abbildung 1.10:** Bestimmung der Linienform des Zuwachses im Auger- resonant-Raman-Bereich

zwei nahe zusammen liegenden Photonenenergien aufgenommen sind, erhält man eine Vorstellung über die spektrale Form des Zuwachses beim Annähern an die 2p-Schwelle (Abbildung [1.10]). Die Linienform des Zuwachses entspricht der Form der inkohärenten Augerlinie. Das Anpassen der Maxima mit dieser Linie erlaubt dann deren energetische Lage zu bestimmen. Während beim Nickel Festkörper das Verfol-

gen des ARR-Verhaltens für Anregungsenergien ab 850 eV bereits möglich ist, kann man aufgrund der geringen Menge der Cluster und des relativ hohen Untergrundes von Substrat und Argon deren ARRS-Verlauf erst sehr spät, ab  $\approx 852$  eV zuverlässig erkennen. In diesem Bereich ergibt die Anpassung der Augerlinie an die gemessenen Spektren eine Abweichung vom idealen resonant Raman Verhalten mit Steigung eins in der Auftragung der kinetischen Energie der Augerlinie über der Anregungsenergie.

Für Anregungsenergien oberhalb der Schwelle hingegen ist in den ED-Kurven die Augerlinie der Cluster im Argon nicht mehr auszumachen, die Messungen als Funktion der Anregungsenergie (CIS) erlaubt es jedoch noch sehr gut, das reguläre Verhalten der Augerlinie mit  $E_{kin} = \text{konstant}$  zu beobachten (Abbildung [1.9]). Die Abweichungen der Positionen der Maxima von den Linien für einen idealen Verlauf können anschaulich verstanden werden. Ein idealisierter Übergang vom resonant-Ramanverhalten zum "normalen" Augerverhalten würde bedeuten, dass für  $E_{photon} < E_{Schwelle2p}$  nur kohärente Übergänge und für  $E_{photon} > E_{Schwelle2p}$  nur inkohärente Übergänge möglich sind. Im Experiment sind jedoch bereits für  $E_{photon} < E_{Schwelle2p}$  aufgrund der vorhandenen Breiten von Anregungsenergie und Rumpfloch Augerübergänge mit konstanter kinetischer Energie möglich. Ebenso existiert auch eine Wahrscheinlichkeit für kohärente Übergänge oberhalb der Anregungsenergie. Da beide Linien nur bei einer Anregungsenergie, die hier sehr nahe an der Anregungsenergie der Schwelle liegt, die gleichen kinetischen Energien besitzen, verschiebt sich das Maximum der resultierenden Linie entsprechend der Intensität der beitragenden Augerübergänge.

### Resonante Photoemission und Lokalisierung von Orbitalen

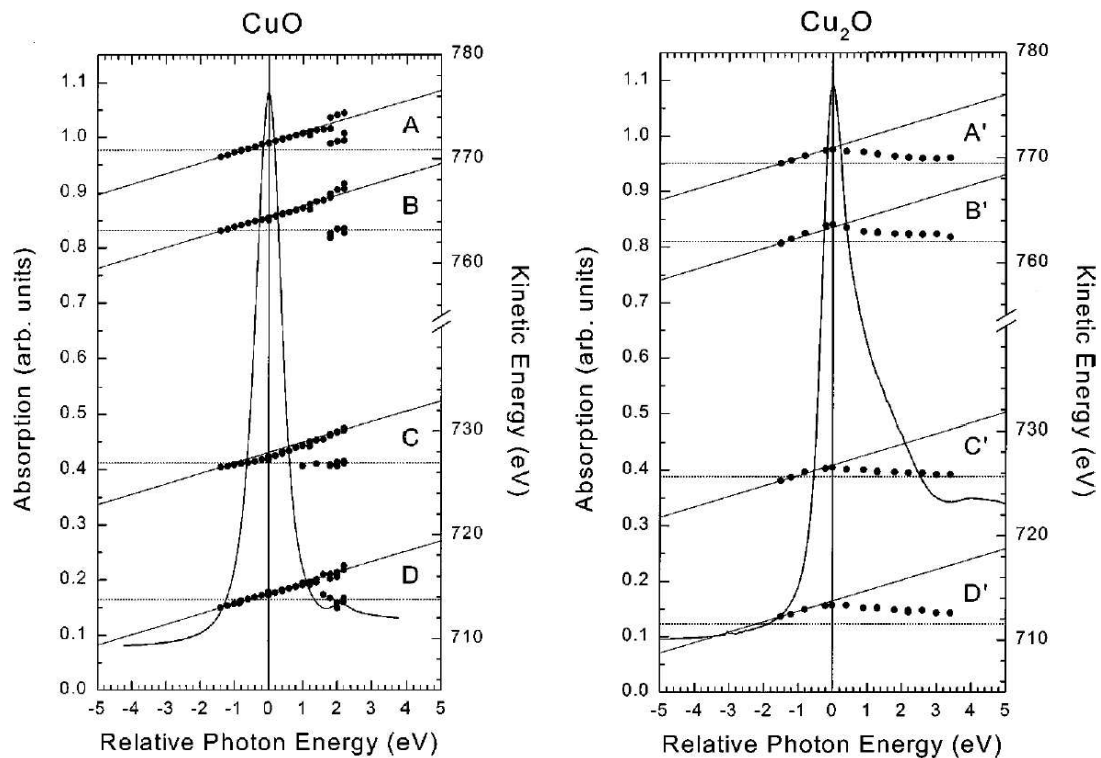
RESPES ist ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung der elektronischen Struktur wie z.B. des Nickel 6eV Satelliten. Die Grundlage der RESPES ist die Öffnung des Auger Resonant Raman Zerfallskanals an der energetischen Schwelle der Rumpfniveaus, die es erlaubt, den gleichen Endzustand unter Interferenz der beiden Kanäle, Auger Resonant Raman Streuung (ARRS) und direkte Photoelektronenspektroskopie (PES), zu erreichen. Bei der ARRS müssen die Absorptions- und Zerfallsprozesse als ein einziger Schritt, ein kohärentes Ereignis, betrachtet werden, ganz im Gegensatz zu normalen Augerzerfällen, in denen die Emission des Augerelektrons üblicherweise als unabhängig von dem vorausgegangenen Absorptionsprozess ist. Im Experiment ist die Streuung in einen lokalisierten Zwischenzustand durch eine lineare Verschiebung der Spektren mit der anregenden Photonenenergie zu beobachten, wobei die Linienbreite der anregenden Strahlung erhalten bleibt und sich in der Breite der gemessenen Linien, die dann deutlich schmaler als die natürliche Linienbreite des Zwischenzustandes sind, widerspiegelt. Ein noch diskutiertes Thema ist die Frage, ob der ARRS Effekt eine stark lokalisierten Anregungszustand benötigt und in welchem Maße das Auftreten des ARRS als experimentelle Größe zur Bestimmung der Lokalisierung von Elektronen verwendet werden kann.

Neuere Untersuchungen [79] deuten darauf hin, dass das Phänomen des ARRS zu

Teilen von itineranten Kontinuumszuständen getragen wird und dass sowohl ARRS als auch RESPES grundlegende Eigenschaften des Photoemissionsprozesses und somit unabhängig vom Grad der Lokalisierung der Elektronen im untersuchten System sind.

Untersuchungen von Karis [80] an Argon, adsorbiert auf Pt(111), zeigen eindrucksvoll die Unterschiede in den Spektren für Zwischenzustände in lokalisierten und delokalisierten Orbitalen. In diesen Experimenten an einem schwach wechselwirkenden Adsorbat-Substrat System werden gleichzeitig Auger- und resonant-Raman-Augerzerfälle bei Anregungsenergien um die  $Ar\ 2p_{3/2} \rightarrow 4s$  Resonanz registriert und identifiziert.

Die normalen Augerlinien stammen hierbei von einem  $L_3M_{2,3}, M_{2,3}$  Auger Zerfall



**Abbildung 1.11:** Darstellung des Auger resonant Raman Verhaltens der  $2p3p3p$  und  $2p3s3p$  Augers von  $CuO$ . Erst wenn die Anregungsenergie größer als die Lücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen ist, ist auch das Augersignal mit  $E_{kin} = const$  zu beobachten [81].

**Abbildung 1.12:** Auger resonant Raman Verhalten von  $Cu_2O$ . Um die Anregungsschwellen herum sind gleichzeitig beide Arten von Augerlinien zu finden. Das Maximum der resultierenden Kurve ist bei höheren kinetischen Energien zu finden [81].

in einen  $2p^63p^4$  Endzustand, die resonant Raman Übergänge entstehen unter Beteiligung eines  $4s$  Elektrons in einen  $2p^63p^44s^1$  Spectator-Endzustand.

Möglich werden diese beiden Übergänge durch zwei verschiedene Zwischenzustände, in die das Photoelektron angeregt werden kann: In atomare, lokalisierte Orbitale am Argon oder in delokalisierte Orbitale des Substrates, das Leitungsband des Platin.

Die Lebensdauer eines Rumpfloches kann so als Referenzzeit benutzt werden, um die Entwicklung dynamischer Prozesse zu untersuchen. Dazu studiert man die Relaxation eines resonant angeregten Elektrons aus seinem Zwischenzustandes in seine Zerfallskanäle. Das Verhältnis von resonant-Raman-Auger-artigen Zerfällen zu Augerzerfällen bei konstanter kinetischer Energie steht in Bezug zum Grad der Lokalisierung im angeregten Zustand auf der Zeitskala der Rumpflochlebensdauer [82]. Durch die Betrachtung von Rumpflochanregungen, die aufgrund von Coster-Kronig-Zerfällen sehr kurze Lebensdauern besitzen, ist es mit solchen Messungen möglich ein dynamisches Bild des angeregten Elektrons zu erhalten und eine mittlere Verweildauer des Elektrons bis zur Delokalisierung über das Substrat zu bestimmen.

Systeme, in denen der Wechsel zwischen resonant Raman Auger und Auger nicht an der Schwellenenergie möglich ist, da das untersuchte Material ein Lücke zwischen den besetzten und freien Niveaus aufweist [83], sind im Hinblick auf die Wechselwirkung von Clustern mit dem Substrat interessante Grenzfälle. Proben des Isolators CuO mit einer Lücke von 1.2eV sind im Grundzustand eine Mischung aus  $Cu\ 2p^63d^9$  und  $Cu\ 2p^63d^{10}\underline{L}$  ( $\underline{L}$  ist ein Loch im Valenzband des Sauerstoffs), so dass der Zwischenzustand  $2p^53d^{10}$ -artig ist. Der resonant-Raman-Auger zu Auger Übergang wird deshalb nur dann beobachtet, wenn die Anregungsenergie groß genug ist, um Elektronen-Loch Paare oberhalb der Lücke zu erzeugen (*Abbildung [1.11]* und *Abbildung [1.12]*). Im Vergleich dazu liegen im  $Cu_2O$  die freien Zustände stark hybridisiert mit dem 4sp-Band vor, und die inkohärenten Augerzustände sind zusammen mit kohärenten Ereignissen ab der Schwellenenergie zu beobachten. Für Cluster-Substrat-Systeme in denen die Hybridisierung mit dem Substrat einen Bereiches mit sehr geringer Zustandsdichte ober und unterhalb der Fermienergie erzeugt, wäre zumindest ein verminderter Anteils der inkohärenten Augerlinie für Anregungsenergien kurz über der Anregungsschwelle des Rumpfniveaus zu erwarten.



# 2

## Methodisches

---

Sowohl XAS- als auch PES-Experimente erfordern die Durchführung der Untersuchungen im UHV. Dies wird im Falle von XAS vor allem durch die verwendete weiche Röntgenstrahlung, für die PES- Messungen wegen der geringen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen gefordert. Zudem erlaubt die Elementselektivität der beiden Techniken neben der Charakterisierung und Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Systeme, bereits geringe Mengen an Clustern zu spektroskopieren.

Das Messen von hochverdünnten Systemen schließt eine statistische Agglomeration der Cluster während der Deposition in Argon nahezu aus und man kann, soweit es das Probensystem erlaubt, in bester Näherung wechselwirkungsfreie Systeme erzeugen und vermessen.

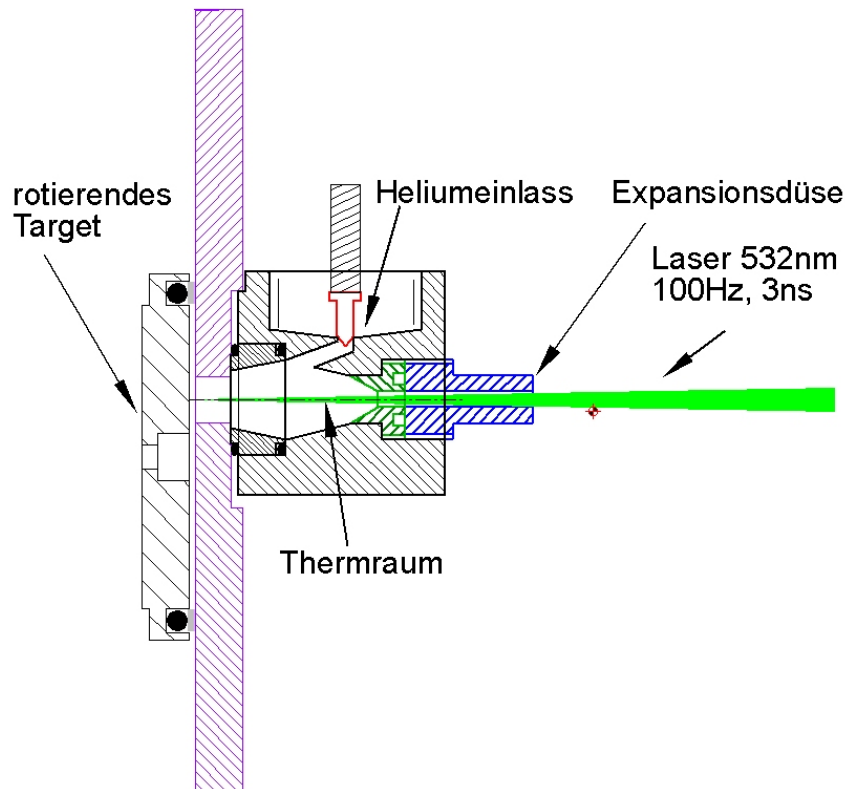
### 2.1 Probenpräparation

#### 2.1.1 Clusterherstellung

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Methoden zur Erzeugung von Clustern in allen Größenbereichen entwickelt. Neben nasschemischen Methoden [84], Sputtern mit Edelgasionen [85] und Clustererzeugung mit gepulster Lichtbogenentladung (PACIS) [86, 87] hat sich die Methode der Clustererzeugung durch Laserverdampfen oder Laserablation [88, 89] als Standardtechnik etabliert. Die in dieser Arbeit verwendete Clusterquelle ist die Kombination einer Laserablationsquelle mit einem nachgeschalteten Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Massenselektion und einem Oktopol, der primär zur Ionenführung mit hoher Transmission dient (*Kapitel [2.2]*).

In der Laserablationsquelle wird intensive Laserstrahlung eines Nd:YAG Lasers (frequenzverdoppelt zu 532nm, 3ns Pulslänge, max 300mJ pro Puls [90]) über eine Linse in die UHV Kammer und durch die spätere Austrittsöffnung der Cluster zusammen mit einem Gaspuls auf das Targetmaterial fokussiert (*Abbildung [2.1]*). Die Funkti-

onsweise der Quelle entspricht im wesentlichen den Quellen vom Smalley-Typ [88] und ist einem Aufbau von U. Heiz [91] nachempfunden, wobei die Abmessungen der Clusterapparatur beträchtlich verkleinert wurden. Im Unterschied zur Smalley-Quelle treten hierbei das einfallende Licht und die austretenden Cluster koaxial durch die gleiche Öffnung, die Düse, ein und aus. Clusterverluste durch zusätzliche Öffnungen werden dadurch reduziert und die Leistungsfähigkeit der Quelle erhöht. Der



**Abbildung 2.1:** Die koaxial Anordnung von Gas- und Laserstrahl in der Laserablationsquelle. Ein Planetengetriebe dreht das Target vor dem fokussierten Laserstrahl und sorgt für eine möglichst homogene Abtragung von der Targetscheibe

Prozeß der Clusterbildung ist bei Milani [92] ausführlich beschrieben und soll hier nur kurz anhand der *Abbildung [2.1]* skizziert werden. Der Laser erzeugt beim Auftreffen auf das rotierende Ablationstarget in kürzester Zeit ein heißes Plasma von ca.  $10^4$  K. Die Eigenschaften des Plasmas werden zum Großteil durch die Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem Target und damit von der Leistungsdichte des Lasers, der Pulsdauer, der verwendeten Wellenlänge sowie den thermodynamischen und optischen Eigenschaften wie spezifische Wärme, thermische Leitfähigkeit und Emissivität des Clustermaterials bestimmt [92, 93].

Für das Verdampfen von Metallen mit ns-Laserpulsen werden materialabhängig Leistungsdichten größer  $10^9 \text{ W/cm}^{-2}$  benötigt. Der Vorgang der Clusterbildung aus dem Plasma hängt von der Menge des ablatierten Materials und der Temperatur des Plasmas ab. Die Kondensation des Plasmas zu Clustern wird durch Helium als Trägergas



unterstützt. Über 2-Teilchenstöße mit den Heliumatomen kühlen sich die Atome im Plasma ab und gelangen im sogenannten Thermalisierungsraum, der so ausgelegt ist, dass sich Gas und Cluster möglichst gut mischen, ins thermische Gleichgewicht. Während der adiabatischen Expansion des Gemisches durch die Expansionsdüse bilden sich dann größere Cluster. Abhängig von der zeitlichen Anordnung von Gaspuls zu Laserpuls, den Druckverhältnissen im Thermraum und der Länge der Düse ändern sich die bevorzugt gebildeten Clustergrößen. Das verwendete QMS erlaubt neben seinem Haupteinsatz zur Selektion positiv geladener Teilchen auch die Auswahl und Detektion negativer Cluster. Für die hier beschriebene Clusterquelle konnten positiv und negativ geladene Cluster zu etwa gleichen Anteilen nachgewiesen werden. Ein hoher Anteil an neutralen Clustern konnte ebenso festgestellt werden.

### Clusteranlage

Das Hauptaugenmerk bei der Konstruktion der Clusteranlage wurde auf eine kompakte Bauweise und einen mobilen Aufbau gelegt, da das Grundkonzept der Anlage Messungen am Synchrotron an verschiedenen Strahlplätzen und mit unterschiedlichen Methoden vorsieht. Die nachfolgende Beschreibung der Clusterquelle orientiert sich an *Abbildung [2.2]*, in der die im Folgenden erwähnten Komponenten nummeriert sind.

Ein gepulster Laserstrahl eines Nd-Yag-Laser (1) wird auf ein exzentrisch rotierendes Target (2) fokussiert, wodurch Atome aus dem Target herausgelöst werden. Gleichzeitig wird Helium mit Überdruck (1-7 bar) durch ein Ventil für wenige  $\mu\text{s}$  eingelassen. Das Gemisch aus Helium und Clustern verlässt den Thermalisierungsraum (3) durch die Düse in einer adiabatischen Expansion. Der Gasstrahl besitzt durch die Düsengeometrie eine Divergenz von  $\geq 60^\circ$ , die positiven geladenen Teilchen werden durch ein Netz (4), das auf positiver Spannung liegt, fokussiert, damit ein größerer Anteil des Clusterstrahls den Skimmer (5) passieren kann. Die nachfolgende elektrostatische Einzellinse (5) fokussiert den Strahl auf den Eingang des massenselektiven Quadrupols (8), den die Cluster nach Passieren des Ionisators ((6) für die Restgasanalyse) und eines elektrostatischen Umlenkers (7) erreichen.

Im Quadrupol werden die Cluster massenselektiert und gelangen zu einem zweiten Umlenker (9). Hier ist es möglich, die Cluster entweder auf den Detektorflansch (10) oder in einen nicht massenselektiven Oktopol (11) zu lenken. Am Detektorflansch kann der Clusterstrom verstärkt mittels Dynode und Channeltron oder direkt über ein Faradaycup nachgewiesen werden. Der Oktopol schließt mit einer weiteren elektrostatischen Einzellinse (12) ab, mit deren Hilfe die Cluster auf das Substrat (13) fokussiert werden können. Je nach Entfernung des Manipulators, auf dem man die Cluster deponiert, kann eine weitere Einzellinse und wenn nötig ein dritter Umlenker montiert werden.

Die Verwendung eines gepulsten Lasers unterstützt das Konzept des gepulsten Betriebs der Clusterquelle. Der Aufbau erlaubt das Einstellen von Staudrücken des Heliumgases vor dem Ventil in einem großen Bereich ( $0.1\text{bar} < p_{\text{Stau}} < 7\text{bar}$ ) und ermöglicht somit relativ hohe Drücke zum Zeitpunkt der Clusterbildung im Thermalisierungsraum von ca. 20-80 mbar, bei dennoch geringer Gaslast für die Anlage.

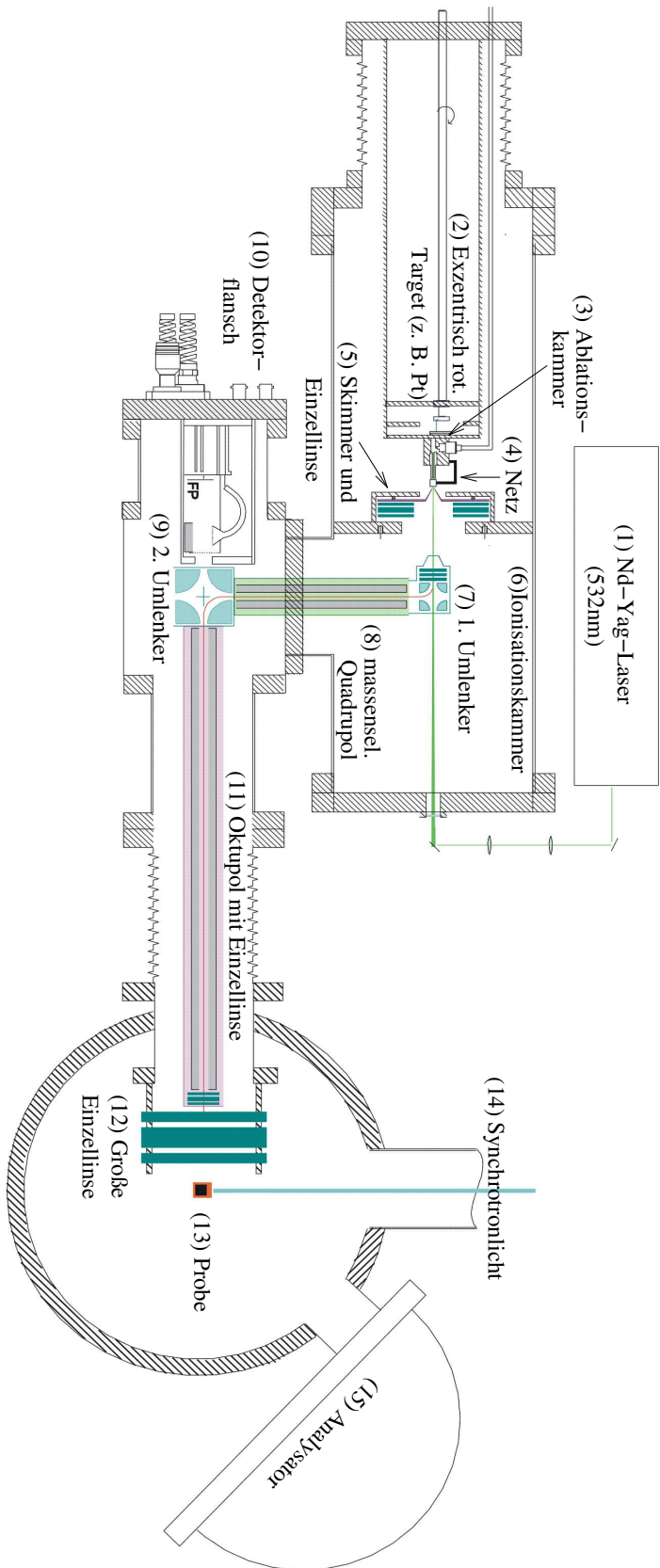
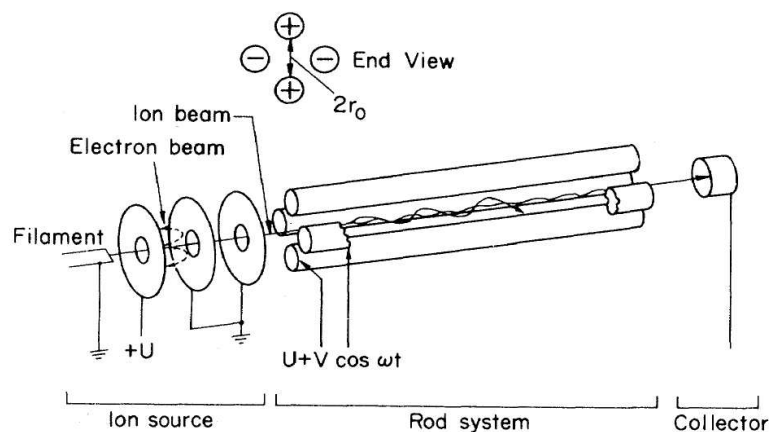


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der Clusterquelle, hier für Messungen an PES-Kammer HIREs (BESSY)

Die Unterteilung der Clusterquelle in drei differentielle Pumpstufen bewirkt, trotz des relativ hohen Druckes von ( $\approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ ) durch katalytisch gereinigtes Helium im ersten Abschnitt der Quelle, im Anlagenteil der Deposition Drücke um  $10^{-7} \text{ mbar}$ , bei einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ . Neben den Einstellungen von Intensität und Timing des Laserpulses bezüglich des Gaspulses, dem Staudruck des Heliumgases und der Länge des Heliumpulses ist die Ausbeute der Clusterquelle stark von der korrekten Ausrichtung der Clusterquelle zum Quadrupolmassenspektrometer und dem davor befindlichen Skimmer abhängig. Ein von außen bedienbarer Verschlussmechanismus des Skimmers mit einer Kappe erlaubt den Wechsel der zu untersuchenden Clusterelemente in kürzester Zeit durch den Austausch der Ablationsscheiben. Dabei werden 2/3 der Clusterquelle unter UHV belassen und nur der Teil des Vakuumrezipienten, der das Ablationstarget beinhaltet, belüftet.

### 2.1.2 Massenselektion



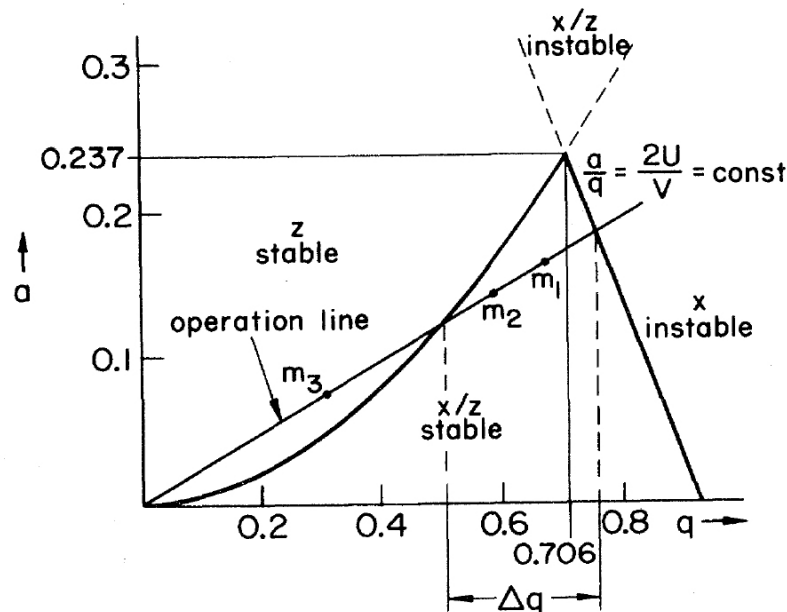
**Abbildung 2.3:** Prinzipieller Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers [94] mit Ionisator zur Restgasanalyse. Die aus den theoretischen Rechnungen als hyperbolisch angenommenen Stäbe werden aus Gründen der einfacheren Fertigung meist durch runde Stangen angenähert.

Die Konzeption des QMS erlaubt sowohl die Verwendung als Restgasanalysator im Hauptteil der Clusterquelle, durch Ionisation des Restgases, als auch eine atommassengenaue Bestimmung der Clustergrößenverteilung der geladenen Cluster. Das QMS wird vor der eigentlichen Deposition der Cluster auf das Substrat vor allem dazu benutzt, die Clusterintensität für die gewünschte Teilchengröße zu optimieren und eventuell vorkommende Verunreinigungen oder oxidierte Anteile in den Clustern zu erkennen. Zum Einbau in Clusterquelle stehen zwei Quadrupolelemente mit unterschiedlichen Massenbereichen und verschiedenen Transmissionsfaktoren zur Verfügung: Eine Anordnung für 1-4000 amu, die eine größere Transmission und gute Massenauflösung aufweist und ein Quadrupol für den Bereich von 1-10000 amu, der, be-

dingt durch den Bedarf an höherer Feldstärke, geringere Durchmesser der Quadropolstäbe und einen geringeren Öffnungsquerschnitt besitzt.

Der Funktionsweise des Quadropol-Massenspektrometers liegt das von Paul beschriebene Prinzip der Überlagerung von elektrischen Gleich- und Wechselfeldern in quadropolarer Anordnung zugrunde [95, 96, 97, 94].

Nur geladene Teilchen mit dem richtigen Verhältnis  $e/m$  besitzen eine stabile Trajektorie im Durchflug des Spektrometers entlang der Stäbe. Andere geladene Teilchen werden durch die elektrischen Felder so stark abgelenkt, dass sie seitlich aus der Quadropolanordnung herausgelenkt werden. Ausführliche, anschauliche Inter-



**Abbildung 2.4:** Stabilitätsdiagramm eines Quadropol-Massenspektrometers. Schneidet die Arbeitsgerade  $a/q$  den dreieckförmigen Bereich des Stabilitätsdiagramms, so finden teilchen mit dem richtigen  $e/m$  eine stabile Flugbahn durch das Spektrometer, andere Massen oszillieren senkrecht zur Flugrichtung so stark, dass sie auf die Stäbe treffen oder seitlich aus dem QMS austreten (nach [94])

pretationen des Stabilitätsdiagramms sind z.B. bei Peddern zu finden [98, 99, 100, 94]. Im Stabilitätsdiagramm (Abbildung [2.4]), das man aus der Lösung der Bewegungsgleichung der geladenen Teilchen im elektrischen Feld nach geeigneter Substitution ( $a = 4eU/mr_0^2\omega^2$  und  $q = 2eV/mr_0^2\omega^2$ ) aus den Matthieu'schen Differenzialgleichungen erhält, gibt es für ein festes Verhältnis von Gleich- zu Wechselspannung  $a/q = 2U/V$  nur einen schmalen Bereich an Massen, für die stabile Bedingungen existieren. In Abbildung [2.4] existieren z.B. für  $m_1$  und  $m_2$  stabile Flugbahnen im Spektrometer, die größere Masse  $m_3$  befindet sich außerhalb des stabilen Bereiches. Die Stabilitätsbedingungen im Quadropol sind unabhängig von der anfänglichen Position und Geschwindigkeit der Ionen und auch die Phasenlage der Hochfrequenz bezüglich des Eintrittszeitpunktes beeinflusst die Stabilität der Flugbahnen nicht.

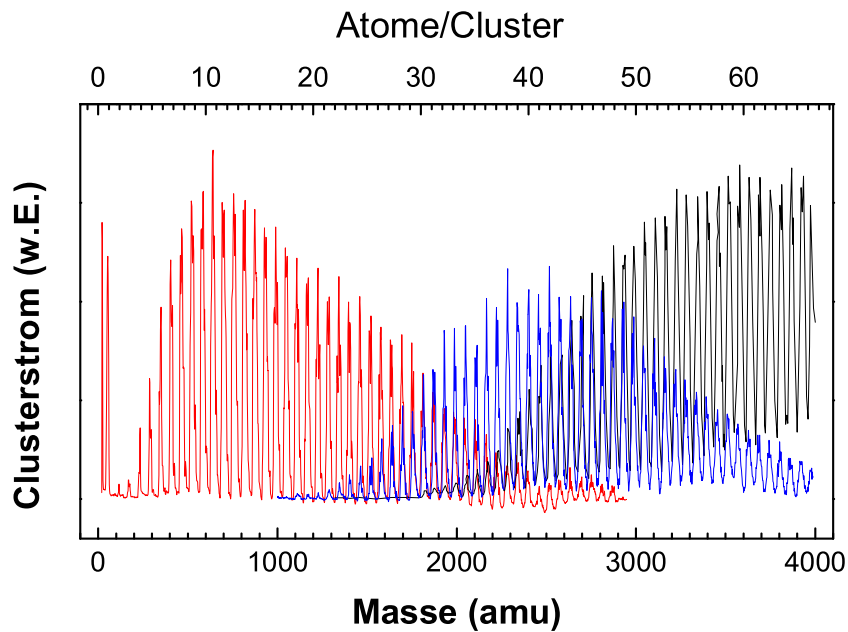


Abbildung 2.5: Massenspektrum von Co-Clustern optimiert auf verschiedene Clustergrößen

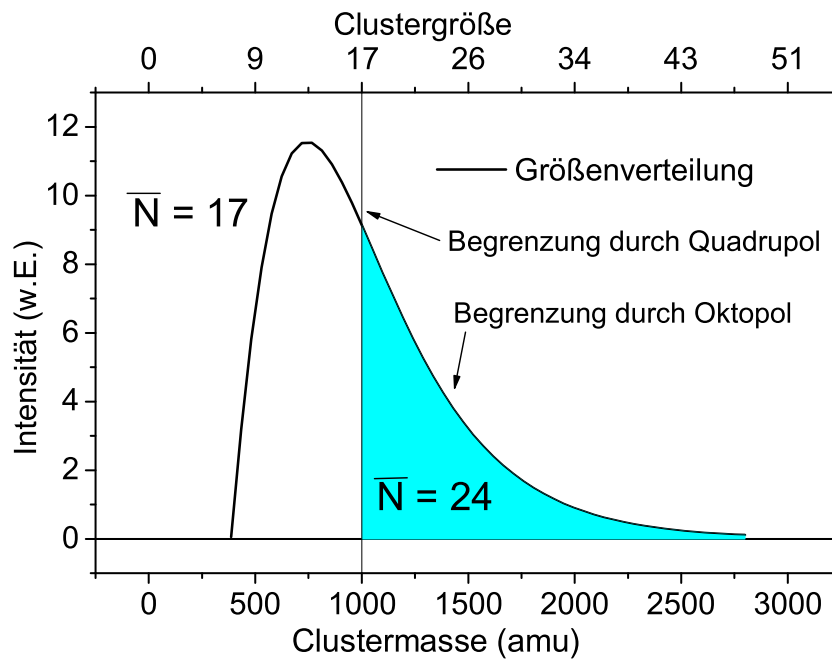


Abbildung 2.6: Hüllkurve der Intensitätsverteilung der Clusterquelle optimiert auf kleine Cluster. Durch Schalten des Quadrupols als Hochpass und Nutzung des Oktopols als Tiefpass können Clustergrößenverteilungen anstelle einzelner Größen deponiert werden.

Im massenselektiven Betrieb ist es möglich, das QMS auf den schmalen Bereich in der Spitze des Stabilitätsdiagrammes einzustellen, Cluster der gewünschten Masse mit dem Quadrupol zu selektieren und über den Oktopol auf einem Substrat zu deponie-

ren.

Verwendet man den Quadrupol im Pole DC-off Modus (ohne Gleichspannungsanteil an den Stäben) als Hochpass und nutzt die Tiefpasseigenschaften des Oktopol, so können Clusterverteilungen deponiert werden. Wie in *Abbildung [2.6]* dargestellt, ist es so möglich, aus der typischen Größenverteilung am Detektorflansch der Clusterquelle (Hüllkurve aus *Abbildung [2.5]*), einen Clustergrößenbereich auszuwählen.

### 2.1.3 Clusterdeposition - Softlanding

Um die Monodispersität eines Teilchenstrahls auch nach der Deposition der Cluster auf die Probe noch zu gewährleisten, muss verhindert werden, dass die Cluster fragmentieren oder auf dem Substrat aufgrund ihrer hohen inneren Energie wandern und zu größeren Clustern agglomerieren.

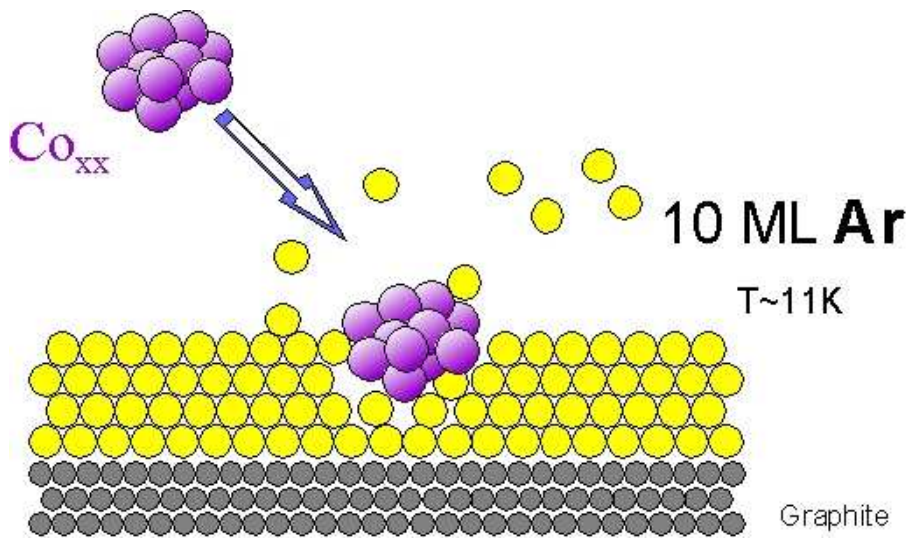
Neben der anfänglichen kinetischen Energie die die Cluster nach der Thermalisierung mit dem Trägergas und dem Austritt aus der Clusterquelle besitzen, führt auch, je nach Substrat und Cluster, die Anziehung zwischen dem geladenen Cluster und einer induzierten Bildladung zu einer nicht vernachlässigbaren Beschleunigung.

Molekulardynamische Rechnungen sind eine Methode, um Zugang zu den Abbremsprozessen zu erlangen. Theoretische Arbeiten zur Deposition von Kupferclustern in Argon- und Xenonlagen von Cheng u. Landman [101, 102] für kinetische Energien bis 5eV/Atom zeigen, dass während der Deposition auf der Zeitskala von etwa einer Picosekunde, je nach verwendetem Edelgas, Temperaturen von 2000K(Ar) bis 4000K(Xe) erreicht werden. Die Wärmeleitung über umgebende Atome sowie die Desorption von Edelgasatomen kühlen die Cluster in der 10 bis 100 fachen Zeit wieder ab.

Leichte Cluster zeigen aufgrund ihrer geringeren Anzahl an Schwingungsmoden eine höhere Fragmentationsneigung. Kann man für kleine Cluster eine Methode entwickeln, die Cluster sanft auf dem Substrat zu deponieren, so sollten auch schwerere Cluster bei der Deposition nicht zerbrechen.

Die Deposition auf Substraten, die mit Edelgas gepuffert sind, ist mittlerweile zu einer Standardtechnik geworden [103, 104]. Es hat sich hierbei als ausreichend erwiesen, die Cluster in ca 10-15 ML Argon zu deponieren, um ein Zerbrechen zu verhindern. Durch vorsichtiges Erwärmen über die Hafttemperatur der Multi- bzw. Monolage (für Argon ca. 23K/55K) können die Edelgasatome der Matrix desorbiert werden und die Cluster werden quasi im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung auf das Substrat gezwungen. Die Cluster verlassen zusammen mit dem Heliumgas in einer Überschallexpansion die Clusterquelle. Alle Teilchen des Strahls sollten somit unabhängig von der Größe die gleiche Geschwindigkeit aufweisen. Die Tatsache, dass schwerere Cluster trotzdem noch geringere Geschwindigkeiten als leichte Cluster aufweisen, der so genannte "velocity slip"[105][93], ist ein Zeichen dafür, dass die Expansions des Gases durch die Düse nicht lange genug andauerte, um auch die schweren Cluster auf ihre Endgeschwindigkeit zu beschleunigen.

Typischerweise treffen die Cluster mit kinetischen Energien von  $0,5 \text{ eV} - 10 \text{ eV}$  pro



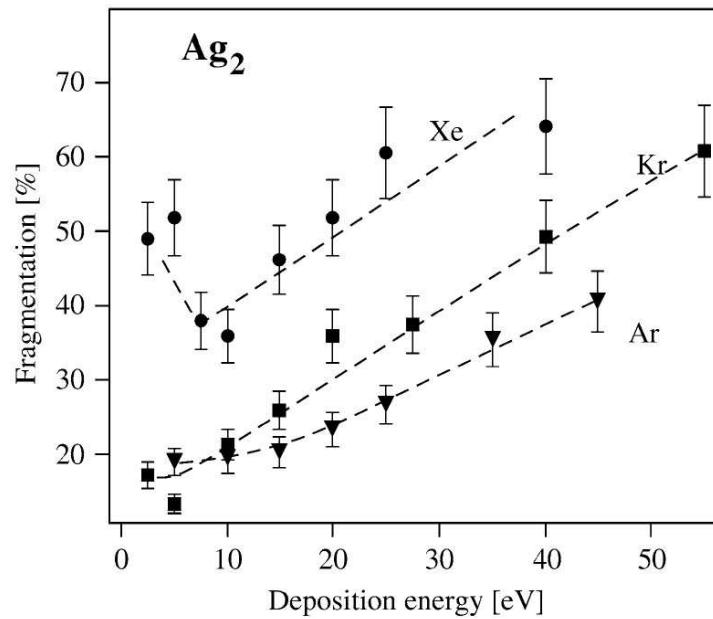
**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung des Softlandings von Clustern auf dem mit Argon bedeckten HOPG Substrat.

Cluster auf das Substrat. Ein elektrostatisches Abbremsen der Cluster mit Hilfe von retardierenden Potenzialen führt nur teilweise zum Erfolg, da damit auch die elektrostatischen Feldverläufe zwischen Oktopol und Probe, die zur Fokussierung der Cluster nötig sind, verändert werden. Die kinetische Energie der Cluster wird beim Kontakt mit dem Substrat in Form von Gitterschwingungen in Cluster und Substrat frei. Es ist deshalb zum einen auf Grund des "velocity slips" zu erwarten, dass gerade kleine Cluster die höchsten kinetischen Energien besitzen und für sie das Problem des Zerbrechens bei der Deposition eher auftritt. Zum Anderen ist die Beobachtung des "velocity slips" ein Hinweis darauf, dass die Cluster möglicherweise nicht die gleiche Temperatur wie das expandierte Heliumgas, sondern eine höhere Temperatur besitzen.

Eine Edelgasmatrix zwischen Substrat und Cluster ermöglicht selbst bei Depositionsenergien von 20eV eine sanfte Landung der Teilchen [104]. Je weicher die "Matratze", je leichter die Atome der Matrix sind, in der die Cluster abgebremst werden, umso niedriger ist die Fragmentierungsrate der Teilchen. Für Silber Dimere  $Ag_2$ , die aufgrund des einen Bindungspartners sehr zerbrechlich sind, konnte Harbich [104] (Abbildung [2.8]) den Einfluß von verschiedenen Edelgasschichten, mittels optischer Absorptionsspektroskopie, zeigen, Rechnungen von Cheng [102] kommen zu ähnlichen Ergebnissen.

#### 2.1.4 Kalibrierung der Softlanding-Bedingungen

Die Präparation einer Argonmatrix zur fragmentationsfreien Deposition der Cluster sollte sowohl an den experimentellen Aufbauten, an denen mit XPS gemessen wird, als auch an den Anlagen, an denen man die Absorptionsspektroskopie einsetzt, möglich sein.



**Abbildung 2.8:** Anteil der zerbrochenen Ag-Dimere als Funktion der Energie vor dem Auftreffen in Ar, Kr und Xe Multilagen (aus [104]).

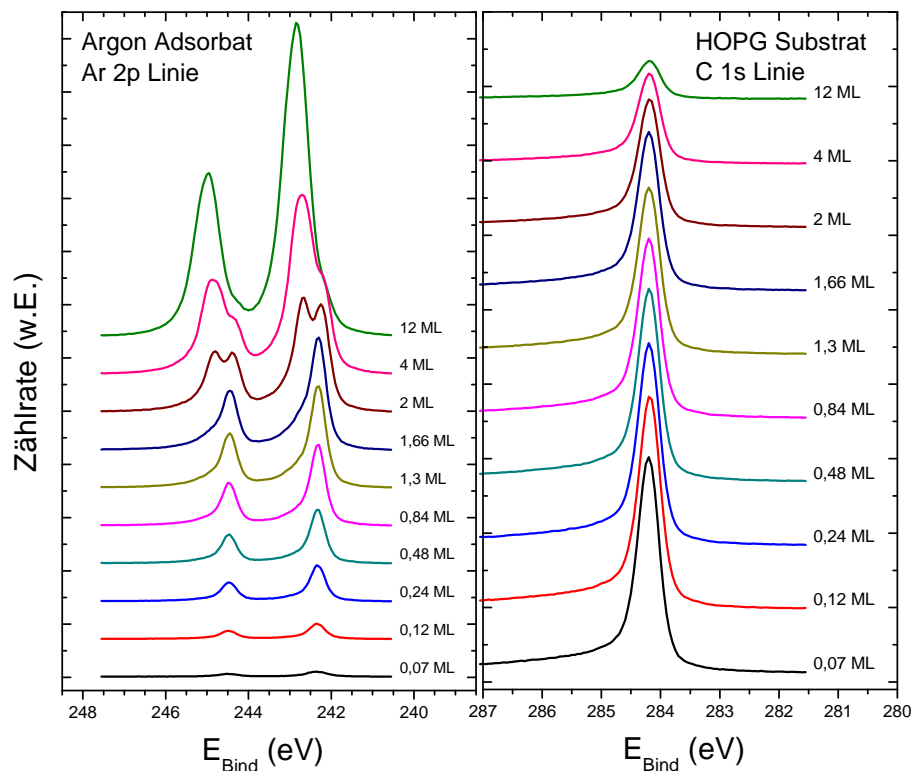
Um reproduzierbare Schichtdicken des Argons herzustellen, ist es an jeder Anlage nötig, XAS oder XPS Spektren an einer charakteristischen Linie der Edelgase bei verschiedenen Bedeckungen zu messen und daraus ein Präparationsrezept für den jeweiligen experimentellen Aufbau zu erstellen. Aus experimenteller Sicht ist es weder möglich immer die gleiche Methode (PES, XAS) zu verwenden, noch kann man zur Charakterisierung der Schichtdicke immer die Anregungen an der gleichen Photonenenergie bzw. Linie benutzen. Die Randbedingung, welche Wellenlänge der Synchrotronstrahlung zur Untersuchung des Argons verwendet werden kann, ist durch den verfügbaren Energiebereich des Monochromators, dessen Auflösung und die Auflösung des Detektors gegeben.

In Photoemission wurden je nach Strahlrohr und Experiment die Argon 3s- oder 2p-Linien, in XAS die Anregungen an der 2p-Schwelle benutzt, um Beiträge aus Monolage und Multilage zu separieren und diese über die angebotene Gasmenge darzustellen. Daraus wird die Adsorptionsrate des Gases in Lagen pro Langmuir für die jeweilige Apparatur und Adsorptionsgeometrie bestimmt.



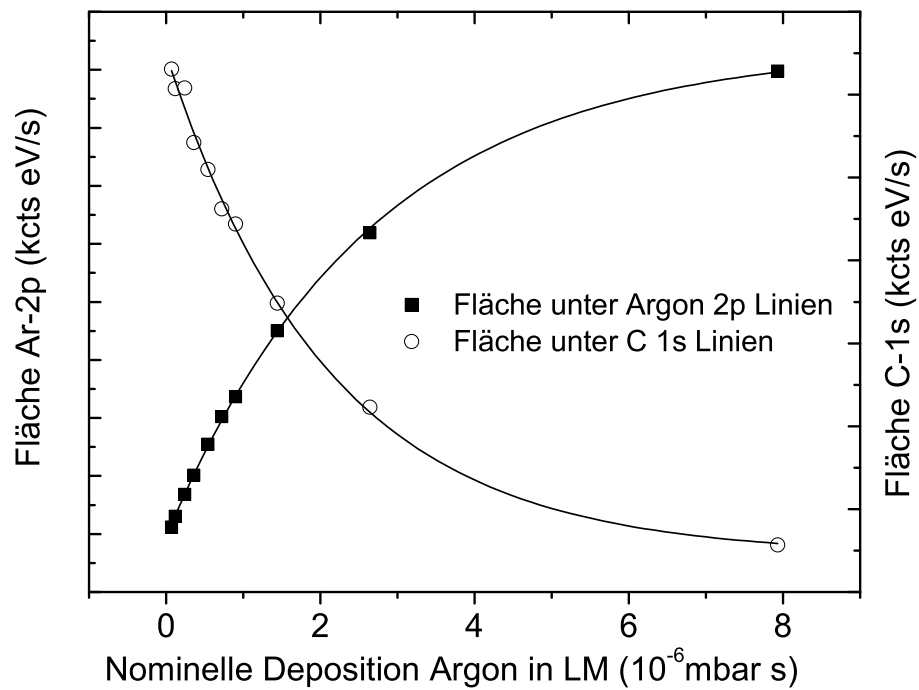
### Bestimmung der Bedeckung mit PES

Zur Bestimmung der Bedeckung in Photoemissionsexperimenten macht man sich zunutze, dass die elektronische Abschirmung der Endzustände für die unterste Lage des Adsorbates am größten. Deshalb treten die Elektronen aus diesen Schichten bei kleineren Bindungsenergien auf [106], wie in *Abbildung [2.9]* an den Argon 2p-Niveaus dargestellt. Durch die PES-Messung der 2p Linie ist es zunächst schon möglich, eine Unterscheidung in der Bedeckung zwischen einer und zwei Monolagen Argon zu treffen. Zur Bestimmung der Menge an adsorbiertem Argon für die Präparation



**Abbildung 2.9:** Argon 2p Linien zur Bestimmung der Bedeckung des Substrates und Dämpfung der C1s Linie vom Substrat durch Bedeckung mit Argon

der Proben wurden bei zunehmendem Angebot an Argon im Wechsel Ar 2p und C 1s Spektren gemessen und über die angebotene Menge Argon in Langmuir aufgetragen. Das beginnende Wachstum des Argonsignals der zweiten Monolage sowie die annähernd gleiche Höhe beider Linien sind gute Indizien dafür, wieviele Langmuir einer bzw. zwei Lagen Argon auf dem Substrat entsprechen. Da bei zunehmender Bedeckung mit Argon das 2p-Signal selbst schon wieder gedämpft wird, skaliert für Bedeckungen über drei Monolagen die Fläche unter der Linie nicht mehr linear mit der Menge an deponiertem Argon (*Abbildung [2.10]*). Unter der Annahme eines konstanten Haftfaktors bei dickeren Schichten kann aber leicht auf die tatsächliche Schichtdicke zurückgerechnet werden. Genauso kann auch an der Argon 3s-Linie zur Schichtdickenbestimmung verfahren werden.



**Abbildung 2.10:** Diagramm zur Bestimmung der vorhandenen Argon Menge auf dem Substrat aus der Fläche unter den Ar-2p Linien aus Abbildung [2.9]. Für Schichtdicken über drei Lagen Argon, ist das Signal von den 2p Linien des Argons selbst bereits wieder gedämpft. Zusätzlich ist noch die Verminderung der C 1s Intensität des Substrates dargestellt und ebenfalls mit einer einfachen Exponentialfunktion angepasst.

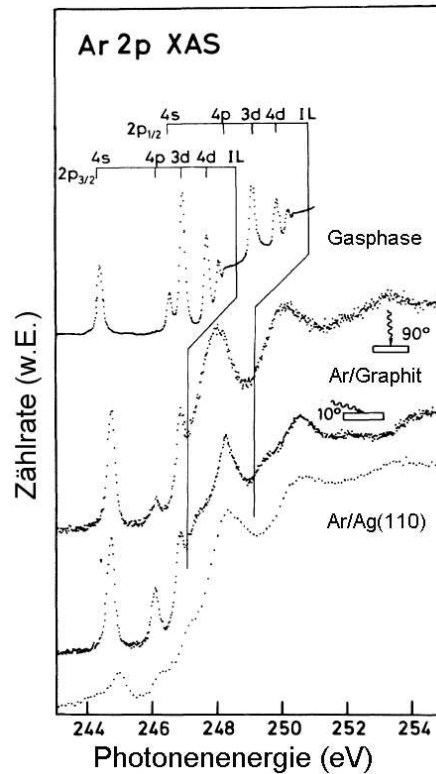
### Bestimmung der Bedeckung mit XAS

In den XAS-Experimenten werden zur Beurteilung der Bedeckung des Argons dessen  $2p \rightarrow 4s$  Übergänge betrachtet. Aus der Untersuchung der exzitonischen Übergänge des Argons an der  $2p$  Kante [106, 108, 107, 109, 110, 111] ist die starke Abhängigkeit der benötigten Anregungsenergie von der lokalen Koordination bekannt. Mit zunehmender Anzahl an Nachbarn sind die Maxima der Resonanzen bei immer höheren Anregungsenergien zu finden.

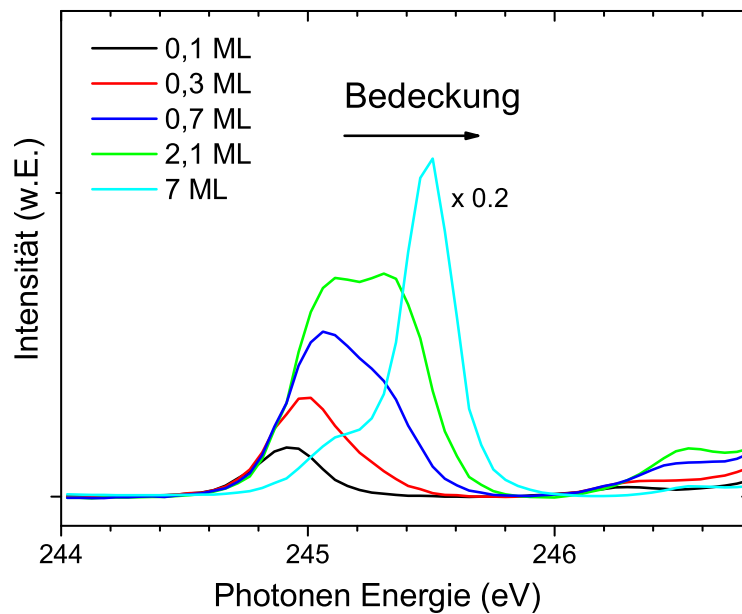
In den Gasphasenspektren von Björnholm *Abbildung [2.11]* ist das strukturierte Spektrum aus den Spin-Bahn-aufgespaltenen Argon  $2p$ -Übergängen des Nickels in die höheren Niveaus bis hin zum Ionisationslimit deutlich zu erkennen. Wird Argon, auf Graphit adsorbiert, spektroskopiert, so werden die atomaren Linien für die Übergänge nach  $3d$  und  $4d$  durch Ausbildung einer Bandstruktur unschärfer und lediglich der Übergang von  $2p_{3/2} \rightarrow 4s$  ist, in seiner Auflösung kaum verändert, zu beobachten [107]). Die in der Gasphase durch die Dipolauswahlregeln verbotene Anregung in die  $4p$ -Niveaus hingegen wird am adsorbierten Argon erst durch die Hybridisierung der  $4p$ - mit den  $3d$ -Zuständen beobachtbar.

Ähnlich zur Photoelektronenspektroskopie findet man auch in der Röntgenabsorptionsspektroskopie einen Unterschied zwischen dem Spektrum von Mono-, Bi- und Multilage. Ursache für die Unterschiede in den Anregungsenergien des Argons, physisorbiert auf Graphit, ist hier jedoch die repulsive Wechselwirkung der umgebenden Elektronen mit den  $4s$  artigen Orbitalen des Argons. In einem einfachen Bild bewirkt die räumliche Einschränkung der  $4s$ -Zustände durch Orbitale benachbarter Argonatome ihre energetische Anhebung. So führt die Adsorption einer zweiten Lage Argon auf die bereits adsorbierte Monolage zu einer Verschiebung der benötigten Anregungsenergie von  $2p$  in die  $4s$  Zustände der überdeckten Argonschicht um  $0.2$  eV, was sich in den hochaufgelösten Absorptionsspektren als ein zusätzliches Absorptionssignal äußert.

Die energetische Verschiebung der  $Ar\ 2p_{3/2} \rightarrow 4s$  Absorptionslinie auf HOPG für zunehmende Bedeckung ist in *Abbildung [2.12]* gezeigt. Während die Bilage in dieser Messung gut getroffen ist, findet man in der Kurve mit  $0,7$  Lagen Bedeckung bereits Anteile der zweiten Schicht, die erste Lage ist noch nicht vollständig geschlossen. Der Anteil des Signals der obersten Lage zu den darunter liegenden, dient zur Kontrolle der Bedeckung der Probe mit Argon vor und zwischen den Clusterexperimenten.



**Abbildung 2.11:** Anregungen des Argons gemessen mit XAS in der Gasphase und auf Graphit [107]



**Abbildung 2.12:** Die Verschiebung der Absorptionsenergie für den  $2p_{3/2} \rightarrow 4s$ -Übergang des Argons von niedrigen Bedeckungen bis hin zu 7 Lagern auf HOPG-Substrat.

Detaillierte Untersuchungen der Bedeckung im Submonolagenbereich erlauben außerdem die Beobachtung der Bildung von flachen Inseln, deren An-, Zusammen- und Überwachsen. Diese Experimente zeigen, dass sich anfangs flache Argoninseln auf dem HOPG bilden, die mit zunehmender Bedeckung sich zu größeren Flächen verbinden. Für die Experimente an den deponierten Clustern sind diese Ergebnisse von geringer Bedeutung und werden deshalb in der vorliegenden Arbeit nicht weiter ausgeführt.

### 2.1.5 Wahl des Substrates

Mehrere Anforderungen sind für das Substrat, auf dem die Cluster deponiert werden, maßgebend:

Eine einfache und schnelle Präparation muss mit dem gewählten Substrat durchführbar sein, um wiederholt saubere, UHV kompatible Proben herstellen zu können.

Da die Deposition von Clustern auf einer Oberfläche zu Veränderungen in der elektronischen und geometrischen Struktur führen, wird weiterhin ein Material benötigt, welches sich durch geringe Wechselwirkung zwischen Cluster und Substrat auszeichnet.

Zur spektroskopischen Verwendung sollte die reine Probe geringe Intensitäten und keine scharfen Strukturen im interessanten, zu untersuchenden Energiebereich, in der Nähe der Fermi- und Absorptionskanten der verschiedenen Clustermaterialien besitzen. Außerdem soll das Substrat im Hinblick auf den Nachweis von Elektronen und die Messung von Probenströmen leitfähig und unmagnetisch sein und relativ gute thermische Ankopplung an ein Kühl/Heizsystem ermöglichen. Graphit bzw. HOPG

(Highly oriented Pyrolytical Graphite) scheint für die meisten dieser Anforderungen der richtige Kandidat zu sein.

Graphitkristalle kommen in der Natur relativ selten vor, es werden deshalb meist industriell gefertigte Kristalle verwendet. Diese werden durch thermische Zersetzung und Tempern von Kohlenwasserstoffen an einer Oberfläche und anschließendem Pressen bei sehr hohen Drücken hergestellt. Das so erzeugte HOPG besteht aus Kristalliten, die eine Ausdehnung von einigen Mikrometern in der Ebene und nur wenige Nanometer senkrecht dazu besitzen [112]. Die Flächennormalen der Kristallite sind parallel geordnet, eine feste azimuthale Orientierung besteht allerdings nicht. LEED Aufnahmen zeigen deshalb nur in Ausnahmen scharfe Spots, meist erscheint das Streubild lediglich als Ring (vgl. *Abbildung [3.4]*, Seite 67).

### 2.1.6 Präparation des Substrates

Die Clusterexperimente benötigen saubere und glatte Graphitoberflächen. Durch die Kombination mehrerer Schleusen und ausschließlichem Belüften der Anlage mit Stickstoff ist es in den meisten zur Verfügung gestellten Präparationskammern möglich, im Abstand von ca. 10 Stunden neue Proben in das System einzubringen, ohne den Enddruck der Meßkammer zu sehr zu verschlechtern. Die Graphitkristalle werden im UHV durch Abziehen einer kleinen Rolle aus durchsichtigem Klebefilm gespalten. Diese Rollen werden vor dem Einschleusen der Proben vorsichtig mit Wattestäbchen auf den Kristall gedrückt. Der Spaltvorgang wird in der jeweiligen Präparationskammer vollzogen, die einen Basisdruck von  $6 - 7 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  aufweist. An den Transfer des frisch gespaltenen Kristalls auf den kühlbaren Manipulator in der Experimentierkammer schliessen sich Übersichtsmessungen mit der jeweilig verfügbaren Messmethode (XPS/XAS) an, um die Reinheit der Probe nach der Spaltung zu bestätigen.

Sobald der Graphitkristalls mit Hilfe des Kryostaten auf ca 12K gekühlt ist, kann mit der Vorbereitung des Softlandings durch Adsorption von Argon auf dem HOPG begonnen werden. Dies geschieht durch einen gerichteten Strahl Argon unter Verwendung einer Art "capillary dosers" [113, 114, 115] aus Teilen eines Microchannelplates. Das HOPG-Substrat wird solange einem Druck von  $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$  Argon ausgesetzt, bis die gewünschte Bedeckung für das jeweilige Experiment erreicht wird. Kontrollmessungen mit den jeweils zur Verfügung stehenden Techniken gewährleisten die Argonmatrizen reproduzierbar zu präparieren.

### 2.1.7 System Metallcluster - HOPG

Das Deponieren intakter Cluster auf der Oberfläche garantiert jedoch noch nicht eine wohldefinierte Probe. Das Wechselspiel zwischen Kohäsion und Adhäsion bestimmt darüber, ob die Teilchen auch bei tiefen Temperaturen ihre Form auf dem Substrat behalten.

Im Hinblick auf die Mobilität von Clustern auf HOPG findet man z.B. Ag-Cluster mit  $N \geq 50$  auf der Oberfläche mobil genug, um mit weiteren Clustern größere Inseln zu

bilden[116] oder sich an Stufenkanten anzulagern [117]. Molekulardynamische Rechnungen von Neuendorf [118] zur Struktur und Form von  $Si_N$  Clustern auf HOPG deuten an, dass kleine, sanft gelandete Si-Cluster das Substrat benetzen und unabhängig von der Struktur des freien Clusters eine kkommensurable Überstruktur bilden. Es wird davon ausgegangen, dass diese flachen, 2-dimensionalen Gebilde gegen Diffusion beständig sind. Große Si-Cluster ( $N > 50$ ) hingegen erhalten ihre dreidimensionale Struktur beim Deponieren, nähern sich jedoch mit zunehmender kinetischen Energie ( $\approx 400eV$ ) einer flacheren Form an. Ursprünglich runde Cluster (hier  $N \approx 200$ ) werden dann zu Teilchen, die nur noch eine Höhe von 20% ihres Durchmessers besitzen ( $\frac{d_{gas-h}}{d_{gas}} \approx 20\%$ ) [119].

Es wird deutlich, dass das Verhalten von Clustern verschiedener Elemente sich stark unterscheiden kann, so dass a priori keine Vorhersagen über die Beweglichkeit der Cluster der Übergangsmetalle auf dem HOPG getroffen werden können. Zur Stabilität und Mobilität von Übergangsmetallclustern auf HOPG wurden bis jetzt noch sehr wenige Studien durchgeführt. Aus den Messungen der magnetischen Eigenschaften der Cluster konnte nicht auf eine bevorzugte Magnetisierung in der Ebene, wie man sie bei ausgeprägter Formanisotropie von z.B. oblaten Clustern erwarten würde, geschlossen werden. Wir gehen momentan davon aus, dass die in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetalle auf Graphit nicht benetzen. Darüber hinaus zeigen die PES-Untersuchungen die in Kapitel [4.2.3] vorgestellt werden, dass die Cluster auch bei tiefen Temperaturen auf dem HOPG durchaus noch beweglich sind.

Einen großen Einfluss auf die Mobilität der Cluster hat in den hier vorgestellten Experimenten die Synchrotronstrahlung. Strahlungs- und Elektronenstimulierte Mobilität wurde in dieser Arbeit sowohl für die Adsorbatschichten selbst wie auch für deponierte Cluster in den Edelgasschichten festgestellt. Dabei erweisen sich die Flußdichten an Undulatorstrahlrohren als so stark, dass längere Experimente an Clustern in der Edelgasmatrix, aufgrund von Desorption des Edelgases und erhöhter Mobilität der Cluster, nicht unter stabilen Bedingungen durchgeführt werden können. Eine Möglichkeit zur Einschränkung der Mobilität der Cluster auf dem Graphit ist die Deposition und Messungen in nur einer Monolage Argon. Die Teilchen sind dabei sicher im Kontakt mit dem Substrat, werden aber in der Mobilität durch das Edelgas gehemmt. Damit wird die Diffusion der Cluster zwar nicht vollständig unterbunden, es wird jedoch mit Hilfe des Edelgases als Diffusionsbarriere die Beweglichkeit der Cluster soweit reduziert, dass die Anlagerung der Cluster an Stufenkanten des HOPGs in wiederholten Messungen spektroskopisch verfolgt werden kann. Diese Methode ist jedoch nur bei der Deposition von Atomen ohne weiteres anwendbar. Bei der Deposition von größeren Clustern in die Monolage muss mit Hilfe von Retardierungspotentialen sichergestellt werden, dass die Fragmentation der Cluster beim Auftreffen auf das HOPG verhindert wird.

## 2.2 XMCD und XAS Messung

Alle Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften der Cluster wurden an einer in der Arbeitsgruppe entwickelten UHV-Kammer durchgeführt. Das Kernstück der Anlage ist ein supraleitender Magnet, mit einer Maximalinduktion von 3 Tesla, in dessen homogenen Feldbereich im Vakuum die Synchrotronstrahlung auf die Probe trifft. Die Experimente wurden mit Röntgenlicht des Synchrotrons BESSY (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) am Strahlplatz "PM3" durchgeführt.

### 2.2.1 Magnetsystem

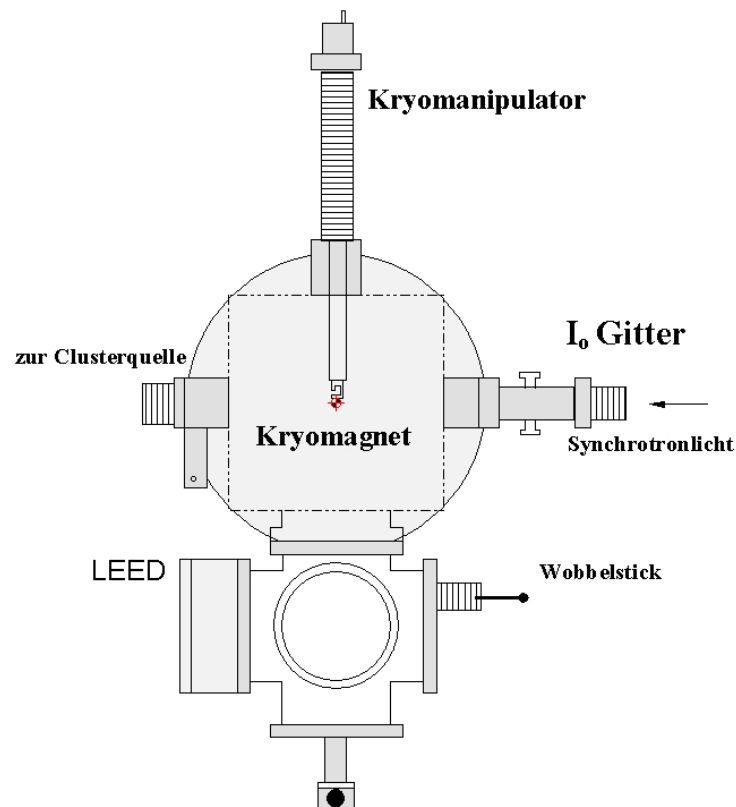


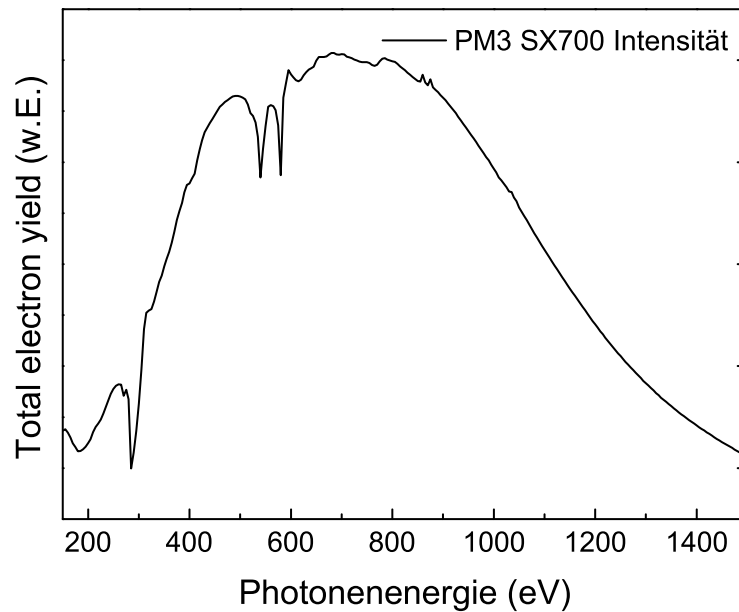
Abbildung 2.13: Schematische Zeichnung der XMCD Messapparatur

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Cluster wird der in Kapitel [1.4.4] beschriebene XMCD-Effekt benutzt. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten der Nord- und Südspektren (Magnetisierung  $\uparrow\uparrow$  bzw.  $\uparrow\downarrow$  Helizität) geschieht durch Messung des Probenstroms aller Elektronen, die die Probe verlassen. (Total Electron-Yield, TEY). Die magnetischen Momente der Probe werden parallel und antiparallel zur einfallenden zirkularen Röntgenstrahlung durch einen supraleitenden, Helium gekühlten Magneten mit Feldern bis 3 Tesla ausgerichtet. Die Probe befindet sich auf

einem mit Helium gekühlten Manipulator (drehbar um  $360^\circ$ , kühlbar bis 11K), der in der Arbeitsgruppe entwickelt wurde. Ein Teil des einfallenden Synchrotronlichts wird vor der eigentlichen Messkammer an einem mit  $\mu$ -Metall geschirmten Goldgitter als Referenz für die Intensität der Strahlung ( $I_0$ ) ebenfalls im TEY-Modus registriert. Durch Normieren des Probenstroms auf  $I_0$  ist es in der Auswertung dann möglich, Intensitätsschwankungen gut zu korrigieren.

### 2.2.2 Strahlrohr PM3

Zur Durchführung der XMCD-Experimente an den Cluster wird zirkularpolarisierte Synchrotronstrahlung an einem Strahlrohr benötigt, das es zugleich erlaubt, einen weiten Energiebereich mit guter Auflösung zu untersuchen. Aufgrund des hohen Po-



**Abbildung 2.14:** Flusskurve des Monochromators SX700 am Strahlrohr PM3/BESSY, gemessen mit einem Goldgitter.

larisationsgrades für zirkular polarisierte Strahlung, einem Energiebereich von 60 eV bis 2000 eV, der nicht zu großen Flußdichte und der hohen Auflösung eignet sich deshalb die Beamline PM3 gut für die XMCD-Experimente. Das Strahlrohr am Ende eines Umlenkmagneten ist ausgestattet mit einem SX700 Monochromator, der neben linear polarisiertem auch zirkular polarisiertes Licht beider Helizitäten zur Verfügung stellt. Die Auflösung des Monochromators beträgt bei den hier genutzten Einstellungen ( $c_{ff} = 2.25$ ) bei 250 eV  $\approx 20$  meV und bei 800 eV  $\approx 100$ meV [120]. In den vorgestellten Experimenten für Ni und Co wird die Polarisation des zirkularen Lichtes auf 95 % festgehalten und für XMCD-Messungen die Richtung des Magnetfeldes und somit die Magnetisierung der Probe um  $180^\circ$  gedreht. Die Experimente an Eisen wurden zwar am selben Monochromator, jedoch in einer früheren Ausbaustufe, mit einer zirkularen Polarisation von 76% durchgeführt. Wie in *Abbildung [2.14]* zu erkennen,



variiert die Intensität des Lichtes stark über der Energie, was später bei der Auswertung der Absorptionsspektren berücksichtigt und korrigiert werden muss.

### 2.2.3 Datenaufnahme

Die Aufnahme der XAS und XMCD Spektren erfolgt über einen Messrechner und ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes Steuerungsprogramm. Die Einstellung des Monochromators übernimmt der zugehörige Steuerrechner des Strahlrohres, der die geforderten Energiepositionen über eine serielle Verbindung vom Messrechner erhält. Nach erfolgter Einstellung der Photonenenergie meldet der Steuerrechner die gesetzte Energieposition an den Messrechner zurück. Zur Aufzeichnung des TEY-Signals von Proben- und  $I_0$ -Signal werden empfindliche Picoamperemeter mit integrierter Spannungsquelle verwendet. Um die aus der Probe ausgelösten Elektronen auch in den starken Magnetfeldern der XMCD-Messungen von der Probe fernzuhalten, werden Probe und  $I_0$ -Gitter auf negative Vorspannungen um die 100V gelegt.

Um den XMCD-Effekt zu erhalten, misst man an jeder Anregungsenergie das TEY-Signal mit dem äußeren Magnetfeld parallel und antiparallel zur Helizität der zirkularen Synchrotronstrahlung. Dabei sind im Programm Wartezeiten bis zum Beginn der Datenaufnahme implementiert, die gewährleisten, dass der Monochromator und das Magnetfeld die geforderten Werte angefahren und die durch den Wechsel des Magnetfeldes gestörten TEY-Signale sich beruhigt haben. Das Messprogramm fragt dann gleichzeitig Probenstrom und  $I_0$ -Strom über mehrere Messwerte gemittelt an jeder Energie ab und zeichnet diese zusammen mit der eingestellten Photonenenergie, dem Zeitpunkt der Messung des Datenpunktes, dem Strom der Elektronen im Speicherring und der Proben temperatur auf.

Die XAS-Spektren zur Bestimmung der Probenreinheit, sowie der Dicke der Argonschicht in den Softlandingexperimenten, werden ohne äußeres, an jedem Punkt wechselndes Magnetfeld aufgezeichnet. Die Messdauer einer einfachen XAS-Kurve ist deshalb wesentlich geringer.

### Aufnahme von Magnetisierungskurven

Für die hier untersuchten kleinen Cluster ist es mit dem zur Verfügung stehenden Magneteten zum Teil nicht möglich, die Proben vollständig zu sättigen. Da die Ergebnisse der Summenregeln nur für magnetisch gesättigte Proben gelten, ist die Bestimmung der Magnetisierungskurven für die untersuchten Cluster wichtig, um aus deren asymptotischen Verhalten einen Korrekturfaktor auf Sättigungsmagnetisierung für das dichroitische Signal zu erhalten.

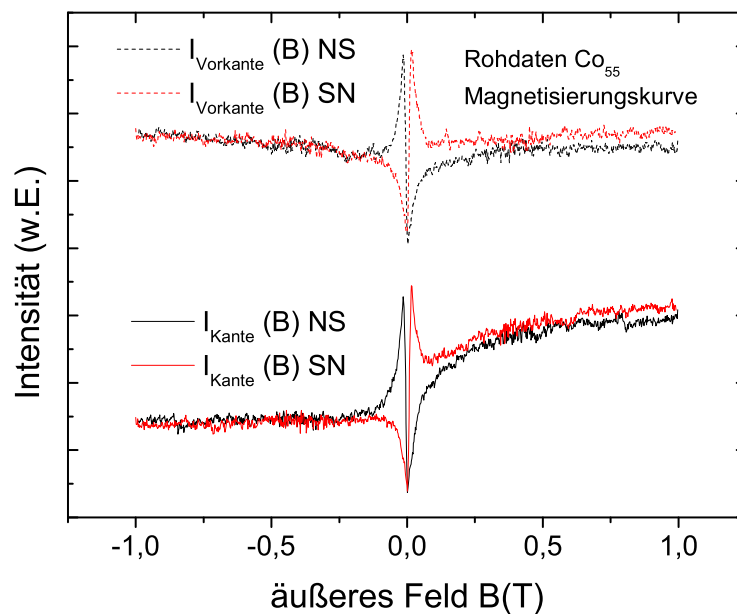
Um die Hysterese- bzw. Magnetisierungskurven einer Probe zu erfassen, gibt es mehrere Messmodi.

Eine in der Arbeitsgruppe häufig eingesetzte Methode ist die magnetfeldabhängige Erfassung des TEY-Signals auf der  $L_3$  Kante. Dort addieren sich die spektralen Beiträge von Spin-, Bahnmoment und  $T_2$ -Term, so dass ein Zuwachs der Intensität des TEY-Signals in erster Näherung proportional zu einem Zuwachs der Magnetisierung

des Elements ist, auf dessen charakteristische Linie der Monochromator eingestellt ist. Um die Veränderung des TEY-Stroms zu kompensieren, der allein auf dem variierenden externen Magnetfeld beruht, wird das gleiche Spektrum an einer Anregungsenergie gemessen, an der sich keine magnetische Signatur in den XMCD-Spektren finden lässt.

Um Hysteresekurven aufzuzeichnen ist es nötig, jeweils zwei Messungen (vor und auf der Kante) für die Änderung des externen Feldes von Nord nach Süd und von Süd nach Nord zu messen. Mittels Division der Messungen auf der entsprechenden Kante durch die Messungen ohne XMCD-Effekt erhält man Magnetisierungskurven des untersuchten Elements. Die typische Dauer, um Magnetisierungskurven auf diese Art zu erhalten, beträgt je nach Rampengeschwindigkeit  $dH/dt$  und Stärke des angelegten Feldes ca 30 Minuten.<sup>1</sup> Vergleich

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Magnetisierungskurven für paramagne-



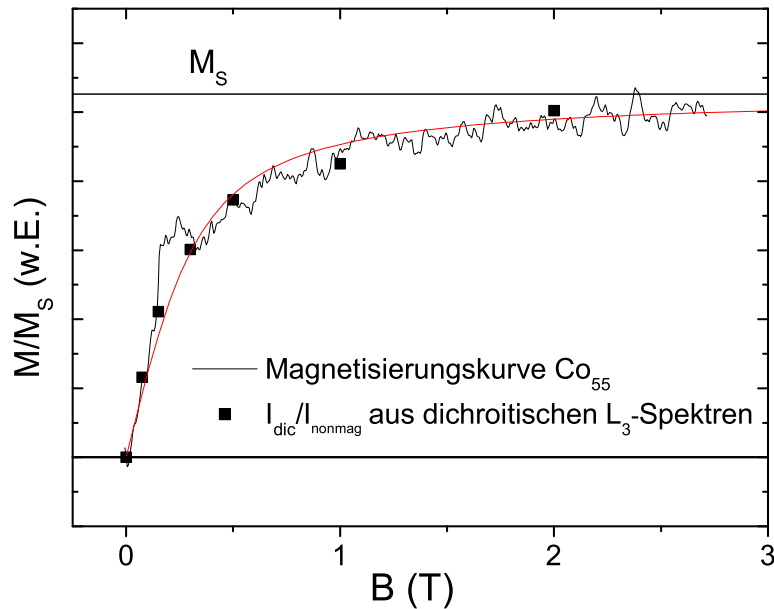
**Abbildung 2.15:** Rohdaten von Magnetisierungskurven von  $Co_{55}$ . Bei höheren positiven Magnetfeldern zeigen sich deutlich die Unterschiede im Probensignal zwischen NS und SN Richtung in den Vor- und Aufkantenspektren, die durch die Normierung auf die Vorkantensignale korrigiert werden können.

tische Proben, bei denen man keine Hysterese erwartet, ist das Messen einer Reihe von dichroitischen Spektren der  $L_3$  Kante bei mehreren Feldern. Nach dem Normieren der Kurven auf die Intensität der unmagnetischen gemessenen  $L_3$  Linien und die Intensität des zirkularpolarisierten Lichts trägt man die Amplituden des dichroitischen Effekts in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes auf.

Die Magnetisierungskurven werden mit der Langevinformel unter der Annahme superparamagnetischer Teilchen angepasst. Aus Probentemperatur und der Anzahl der

<sup>1</sup>Unsicherheit bestand bei dieser Methode in der Extrapolation der Sättigungsmagnetisierung für große Felder. Durch die Messungen an den superparamagnetischen Clustern bekannter Größe konnte das Verfahren jedoch bestätigt werden.

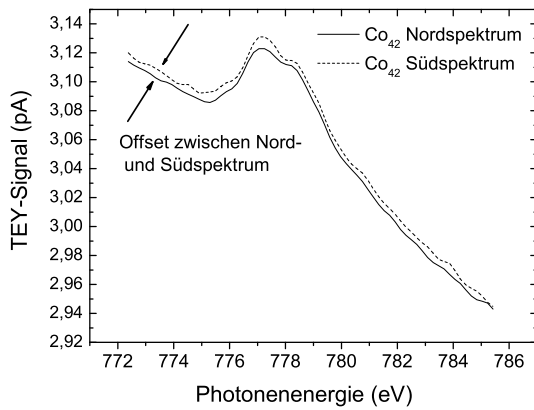
Atome pro Cluster erhält man so zum einen direkt einen Wert für das magnetische Gesamtmoment  $\mu_{total} = \mu_s + \mu_l$  der Cluster, zum anderen erhält man die Information über den Grad der magnetischen Sättigung der Cluster bei den jeweiligen Feldern. Die gute Übereinstimmung der Magnetisierungskurven beider Methoden sind in *Abbildung [2.16]* dargestellt.



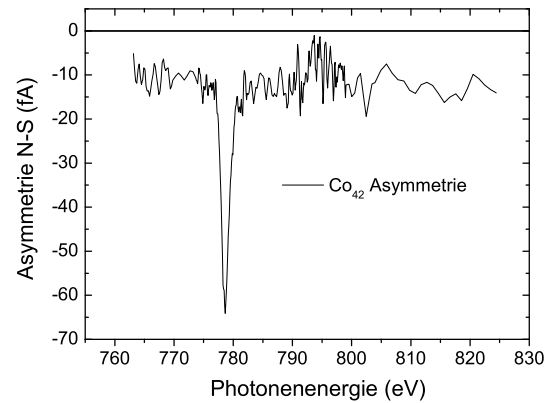
**Abbildung 2.16:** Magnetisierungskurven aus der direkten Messung des Feldabhängigkeit des TEY-Signals und Messpunkte aus an der  $\text{Co } L_3$ -Kante aufgenommenen XMCD-Spektren bei unterschiedlich starken, äußeren Magnetfeldern .

## 2.2.4 Datenanalyse

Wie in *Kapitel [1.4.4]* beschrieben, benötigt man zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Clustern neben dem dichroitischen Spektrum das Absorptionsspektrum mit linear polarisiertem Licht, sowie Informationen über die Anzahl der freien Zustände im d-Band der Proben. Mit Hilfe dieser Daten und den Formeln [1.11] und [1.12] berechnet man absolute magnetische Spin- und Bahnmomente der untersuchten Materialien. Um die unmagnetischen Absorptionsspektren und die dichroitischen Kurven mit den Summenregeln auswerten zu können, müssen in einigen Auswerteschritten Artefakte und Signalanteile, die nicht in den Summenregeln enthalten sind (Untergrund), entfernt werden. Bei einem Teil der Proben existiert ein Offset zwischen Nord- und Südspektrum auch an Photonenenergien, die keiner speziellen Resonanz zugeordnet sind (*Abbildung [2.17]* und *Abbildung [2.18]*). Die Auswirkung auf die Flächenbestimmung der Asymmetrie sowie der weißen Linie verfälschen die Ergebnisse der Summenregeln beträchtlich. Dieses Artefakt entsteht durch Elektronen, welche die Probe verlassen aber je nach Orientierung des äußeren Magnetfeldes



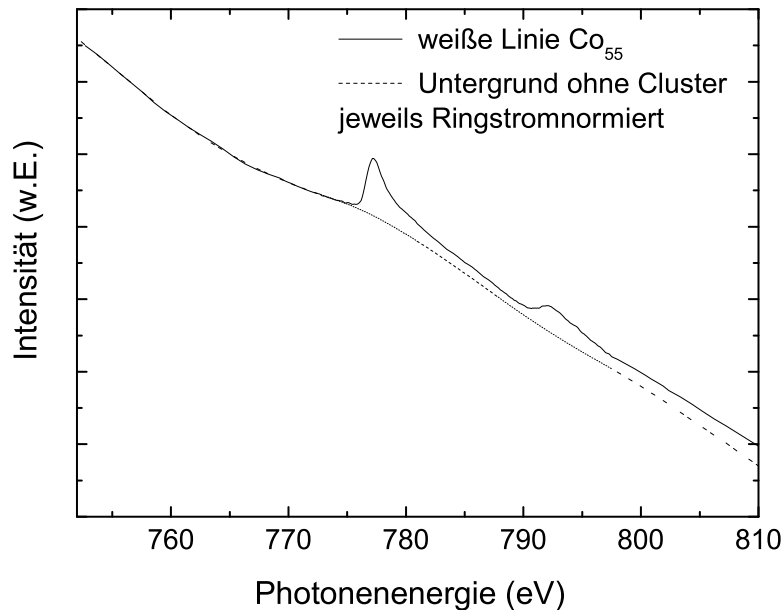
**Abbildung 2.17:** Unterschiede im TEY-Signal für Nord und Südspektren sind für einige Proben zu beobachten.



**Abbildung 2.18:** Der Offset für  $Co_{13}$  Cluster beträgt zwar nur ca. 10 fA, beeinflusst aber das Ergebnis der Summenregeln stark.

in unterschiedlicher Anzahl wieder zurückkehren. Um dies zu korrigieren, wird zu Beginn der Auswertung ein Multiplikator durch Anpassen von  $I_S$  auf  $I_N$  ermittelt, der die Kurven im nichtresonanten Bereich zur Deckung bringt.

Während bei Absorptionsmessungen von Festkörperproben die Intensitätsabhängig-

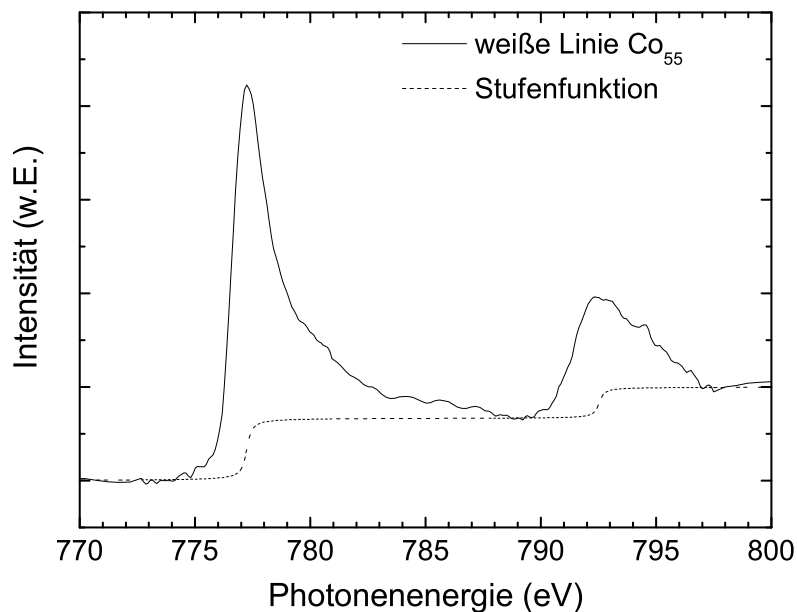


**Abbildung 2.19:** Kleinste Variationen im Untergrund stören bei den untersuchten geringen Cluster Mengen die Auswertung der Spektren nach den Summenregeln. Sie müssen deshalb aus Referenzmessung bestimmt und subtrahiert werden

keit der Röntgenstrahlung von der gewählten Wellenlänge sehr gut durch Division der Spektren mit dem  $I_0$  Signal zu korrigieren ist, ist dies für die hochverdünnten Clusterproben nicht ausreichend. Messungen an metallischen Festkörperproben sind an den Absorptionsschwellen meist um 100% gegenüber dem nichtresonanten Un-

tergrund vor der Kante überhöht. Typischerweise misst man Ströme von 100pA und mehr in der Resonanz von Fe- oder Co- Festkörpern im gleichen Versuchsaufbau. In den Messungen der hochverdünnten Cluster hingegen wird der Verlauf des Probenstroms vor allem durch das Substrat und die energieabhängige Intensität des Monochromators bestimmt. Die Intensitätserhöhung an der 2p- Schwelle der Cluster beträgt in etwa 2% des Gesamtsignals, die Variationen aus dem XMCD-Effekt z.B. an der  $L_2$ -Kante von Kobalt lediglich 0.25 %. Die energieabhängigen Signaturen des  $I_0$ -Goldnetzes sind auf der Skala der kleinen Clustersignale so verschieden vom Untergrund, dass es nur gelingt, XAS-Kurven der Cluster auswertbar zu machen, wenn am gleichen Strahlrohr gemessene Absorptionskurven des reinen Substrats verwendet werden. An das Spektrum der weißen Linie einer XMCD-Messung wird deshalb eine zuvor gemessene Substratkurve so angepasst, dass man durch deren Subtraktion den Beitrag des Clustersignals erhält (Abbildung [2.19]).

Da die Summenregeln nur die  $2p \rightarrow 3d$  und nicht z.B die  $2p \rightarrow 4s$  Zustände berück-



**Abbildung 2.20:** Nach der Subtraktion des nichtlinearen Untergrundes werden die Kurven im Vorkantenbereich auf null und im Nachkantenbereich auf eins gesetzt und Beiträge aus Anregungen in andere Niveaus als Stufenfunktion subtrahiert.

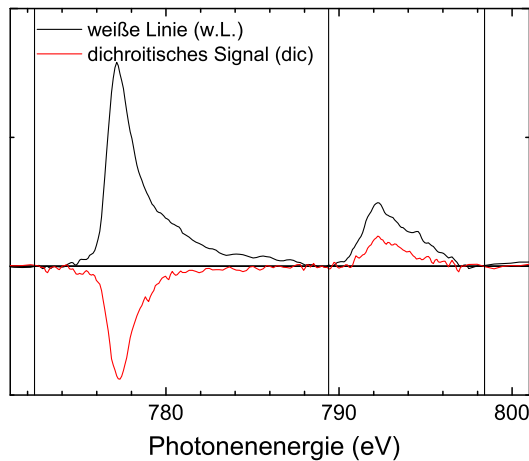
sichtigen, ist eine Korrektur auch dieser Beiträge nötig. Dies geschieht durch Subtraktion einer Stufenfunktion an den Anregungsenergien von  $L_3$  und  $L_2$  im Verhältnis von 2 : 1 (Abbildung [2.20]).

Vor dem Einsetzen in die Summenregeln werden die dichroitischen Spektren auf 100% zirkularpolarisiertes Licht und auf Sättigungsmagnetisierung korrigiert. Beide Korrekturen wirken sich in erster Näherung nur auf das Asymmetrieverhältnis aus und nicht auf die weiße Linie. Die Anpassung der Asymmetrien auf 100 % zirkular polarisiertes Licht ergibt sich sofort aus den gewählten Parametern an dem jeweiligen Strahlrohr.

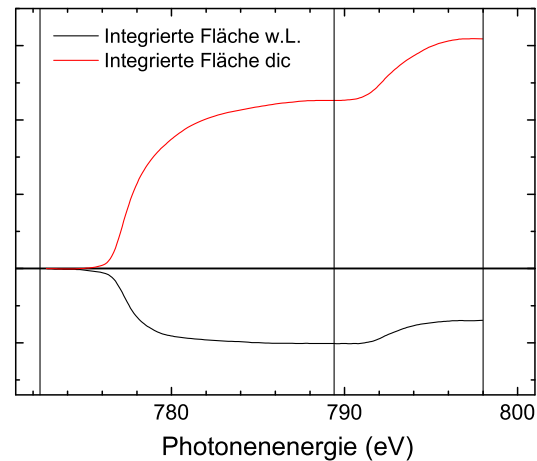
Den Faktor zur Korrektur der Magnetisierung der untersuchten Clusterproben auf ihre Sättigungsmagnetisierung, erhält man aus dem asymptotischen Verhalten der Ma-

gnetisierungskurven.

Zur Auswertung der Spektren mit Hilfe der Summenregeln müssen die Flächen unter dem nichtmagnetisch gemessenen Spektrum und der Asymmetrie bestimmt werden. Die Wahl der Integrationsgrenzen wird durch die Plateaus in den Kurven der integrierten Fläche vorgegeben. Das Einsetzen der Flächen aus den wie oben beschriebenen behandelten Messkurven in die Summenregel ergibt Werte für  $\mu_{Bahn}$  (Gleichung [1.11]) und  $\mu_{Spin}$  (Gleichung [1.12]) sowie das Verhältnis  $\mu_{Bahn}/\mu_{Spin}$  (Abbildung [2.22]).



**Abbildung 2.21:** Weiße Linie und Asymmetrie nach Subtraktion des Untergrundes und Stufenfunktion

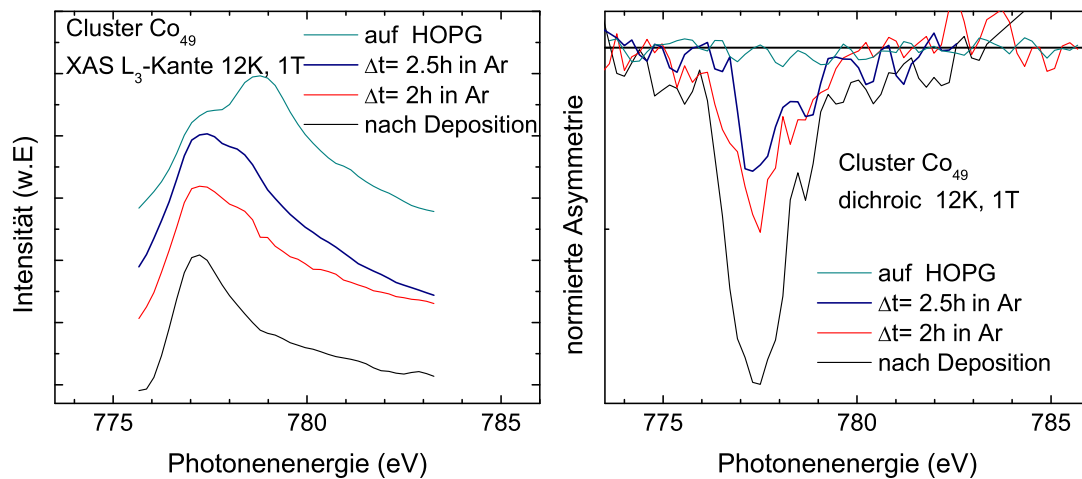


**Abbildung 2.22:** Bestimmung der Flächen unter der weißen Linie und der Asymmetrie; Die Wahl der Integrationsgrenzen wird durch die Plateaus in den Kurven der integrierten Fläche vorgegeben.

### Limitierung der Datenanalyse

Aufgrund der geringen Intensität des Clustersignals stößt die Analyse der XMCD-Daten schneller an Grenzen, als es für die Messung der gleichen Substanz in höherer Konzentration der Fall wäre. So existieren einige XMCD-Messungen der Cluster, bei denen die Untergrundbereinigung nicht möglich ist. Ursache dafür sind Abweichungen von Vor- und Nachkantenbereich vom gemessenen Untergrundsignal, die z.B. aus der Normierung mit Referenzsignalen, aus Veränderungen in der Proben temperatur oder aus Schwankungen in der Probenposition resultieren. Dadurch wird die Subtraktion der Stufenfunktion und die Bestimmung der Fläche der weißen Linie nicht mehr möglich.

Da die Untergrundvariation in Nord- und Südspektrum gleichermaßen vorhanden sind, fallen sie bei der Bestimmung der Asymmetrie aus der Differenzbildung von Nord- und Südspektrum heraus, was in detaillierten Fehlerrechnungen gut nachzuvollziehen ist [121]. So kann zumindest das Verhältnis  $\mu_{Bahn}/\mu_{Spin}$  wie in Gleichung [1.13] beschrieben, berechnet werden. Für solche Proben entfällt neben der Untergrundkorrektur des Absorptionssignals auch die Subtraktion der Stufenfunktion. Die Korrektur der Spektren auf Sättigungsmagnetisierung und 100% Polarisati-



**Abbildung 2.23:** links: Veränderung der spektralen Form der Absorptionslinie der  $Co_{49}$ -Cluster durch Temperaturschwankungen und Strahlenschäden.

rechts: Die zirkulardichroitische Asymmetrie ist trotz weiterhin vorhandener Argonmatrix nach zwei Stunden Messung stark vermindert und im Kontakt mit HOPG nicht mehr vorhanden

on ist dann ebenfalls nicht erforderlich. Ein generelles, experimentelles Problem für die Untersuchung der Cluster mittels Röntgenstrahlung ist die Mobilität der Cluster während der Messungen in der Argon Matrix. Selbst bei den Spektren der  $L_3$  Kanten mit kurzer Messdauer ist teilweise ein Abnehmen der Stärke der Magnetisierung mit zunehmender Messzeit erkennbar. Ein Extremfall solcher Messungen ist für  $Co_{49}$  gezeigt (Abbildung [2.23]), bei dieser Präparation traten zusätzlich Probleme mit der Probenkühlung auf.

Die Magnetisierungskurven, wie in Kapitel [2.2.3] beschrieben, punktweise abzumessen, erscheint bei diesen Probensystemen deshalb wenig verlässlich. Abbildung [2.23] ist zusätzlich ein Indiz dafür, dass für vollständige XMCD-Spektren über  $L_3$  und  $L_2$  Kante nach 2 Stunden Messungen die höherenergetischen Teile des Spektrums möglicherweise geringere Momente aufweisen als zu Beginn der Messung. Betrachtet man die Summenregel und wie aus diesen  $\mu_{Bahn(l)}$  und  $\mu_{Spin(s)}$  bestimmt wird (Kapitel [1.6]), so erkennt man, dass die Verminderung des dichroitischen Effekts an der  $L_2$  Kante das Bahnmoment größer und somit auch das Verhältnis  $\mu_l/\mu_s$  größer erscheinen lässt. Bei der Bestimmung von  $\mu_l/\mu_s$  geht deshalb in die Abschätzung des Fehlers auch der zeitliche Verlauf von Proben temperatur und Bestrahlungsdauer mit ein.

## 2.2.5 Simulation der Asymmetrie

Es hat sich gezeigt, dass die Veränderungen im Probensignal aufgrund der langen Dauer der Messungen der XMCD-Spektren ( $\approx 2 h$ ) häufiger und intensiver auftreten als bei den XAS-Spektren ohne äußeres Magnetfeld (Dauer  $\approx 10 min$ ). Es ergibt sich dadurch die Möglichkeit z.B. mit der Magnetisierung des Festkörpers zu vergleichen, wenn man die Fläche der "weißen Linie" aus zeitnah gemessenen XAS-Kurven der gleichen Probe bestimmt und zusammen mit der Gesamtmagnetisierung  $m_{total}$ , der

Anzahl der unbesetzten d-Zustände/Atom des Festkörpers sowie einem geschätzten oder gemessen Wert von  $\mu_l/\mu_s$  eine entsprechende Asymmetrie für die  $L_3$ -Kante simuliert.

In der Formulierung der Summenregel Gleichung [1.11],[1.12],[1.13] bedeutet das, die Gesamtmagnetisierung unter Vernachlässigung des  $T_z$ -Beitrags durch  $n_{hole}$ ,  $\Delta A_{L_3}$ ,  $A_{nondic}$  und  $\mu_l/\mu_s$  zu bestimmen und die Größe der Asymmetrie an der  $L_3$ -Kante abzuschätzen. Dabei wird der, für diese Fälle nicht messbare magnetische Anteil  $\Delta A_{L_2}$  mit Hilfe von  $\Delta A_{L_3}$  und  $\mu_l/\mu_s$  ausgedrückt.

$$m_{tot} = \frac{-n_{hole} \cdot \Delta A_{L_3}}{A_{nondic}} \cdot \frac{3 + 3\mu_l/\mu_s}{1 + 3\mu_l/\mu_s} \quad (2.1)$$

Die Fläche der Asymmetrie der  $L_3$ -Kante ist somit in Abhängigkeit der Fläche der "weißen Linien"  $A_{nondic}$  berechenbar.

$$\Delta A_{L_3} = \frac{-A_{nondic} \cdot m_{tot}}{n_{hole}} \cdot \frac{1 + 3\mu_l/\mu_s}{3 + 3\mu_l/\mu_s} \quad (2.2)$$

Stimmt in den XMCD-Kurven der kurze Bereich der  $L_3$ -Kante in seiner Form mit den XAS-Kurven überein, so können die weißen Linien in diesem Bereich aufeinander skaliert werden. Die Asymmetrien der gemessenen XMCD-Kurve und die der simulierten Kurve kommen dann bei richtiger Wahl der Parameter zur Deckung.

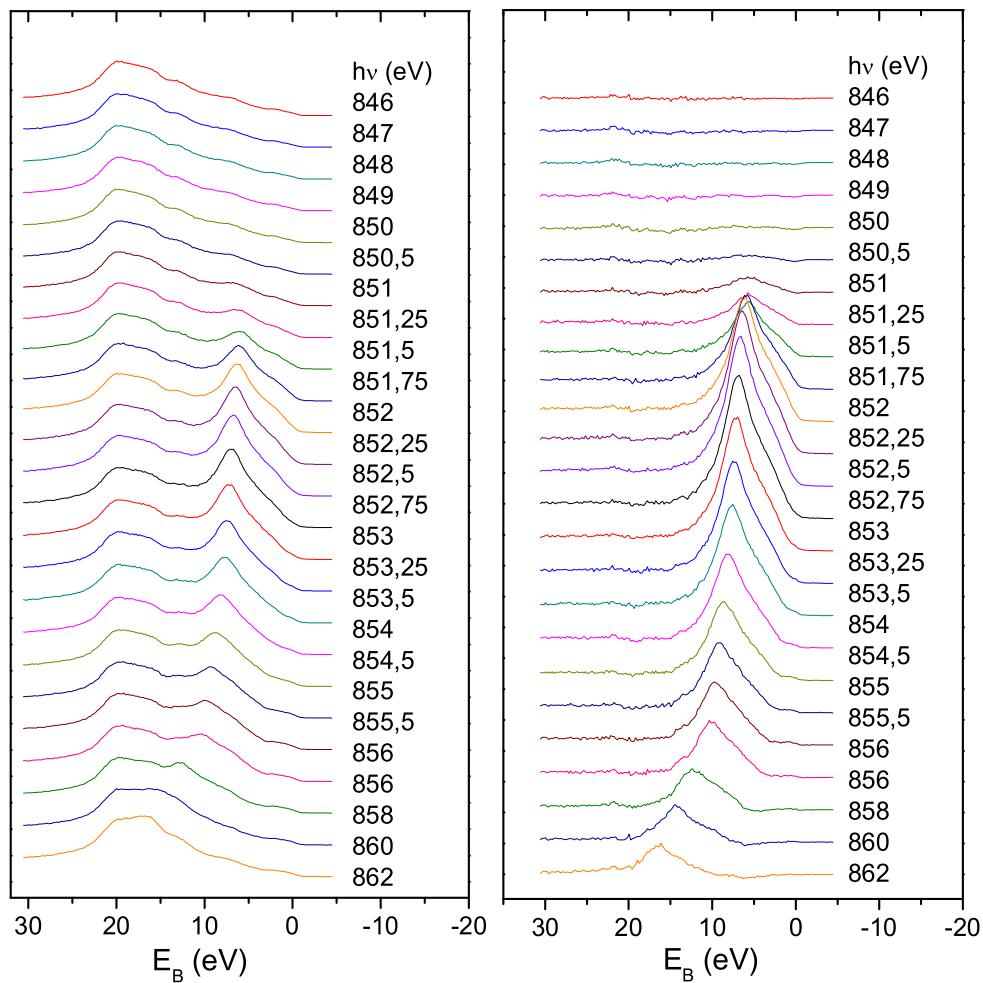


## 2.3 PES Messungen

Der Großteil der PES-Untersuchungen wurde am Synchrotron Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) durchgeführt. Die Experimente zur Photoemission an den Clustern wurden an den Strahlrohren U125/SGM und U49/PGM in Berlin in mehreren Messzeiten mit vier verschiedenen Photoemissionsanlagen durchgeführt. Experimente zum Verhalten der Adsorbate auf dem Substrat und deren Einfluss auf die spektrale Form am Valenzband wurde an einer UPS-Apparatur im Labor realisiert. Auf den Aufbau der einzelnen Photoemissionsanlagen wird hier im Detail nicht näher eingegangen. Alle Anlagen sind mit kommerziell erhältlichen Halbkugelanalysatoren ausgestattet. Die jeweiligen Anlagen wurden so modifiziert, dass ein Tieftemperaturmanipulator, der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, verwendet werden konnte. Weiterhin war es nötig, die Voraussetzungen zu schaffen, um an die jeweiligen Präparationskammern die mobile Laserablations-Clusterquelle anzukoppeln. Zur Vorbereitung des Substrats wurden die vorhandenen Präparationskammern so modifiziert, dass eigenes experimentelles Zubehör wie Kryomanipulator und Probenschleuse verwendet und die Spaltung der HOPG-Kristalle, der Probentransfer auf den Kryomanipulator und die Clusterdeposition zügig durchgeführt werden konnten. Um den Einfluss der winkelabhängigen Intensitäten aus Orbitalen mit unterschiedlichen Symmetrien zu minimieren, wurde soweit möglich als Winkel zwischen der horizontalen Polarisation der Synchrotronstrahlung und der Detektionsrichtung der magische Winkel von  $54,7^\circ$  gewählt. Um das Resonanzverhalten des Nickels an der 3p und 2p Schwelle zu erhalten, wurden zwei Methoden angewandt: Die Messung von Energieverteilungs-Kurven (energy distribution curve, EDC bzw. ED-Kurven) bei mehreren Anregungsenergien und die Messung von CIS-Kurven (Spektroskopie mit konstantem Anfangszustand (*constant initial state spectroscopy*)) bei mehreren Bindungsenergien.

### 2.3.1 RESPES mittels EDC

Die Bestimmung des resonanten Verhaltens mittels ED-Kurven erfolgt durch die Aufnahme von Photoelektronenspektren, angeregt mit verschiedenen Anregungsenergien, um die zu untersuchende Schwelle. Die Intensitätsvariation an einer Bindungsenergie in Abhängigkeit der anregenden Röntgenstrahlung ergibt das Resonanzprofil für einen Anfangszustand. Um das resonante Verhalten des Nickels auswerten zu können, muss bei diesen Experimenten der Beitrag des Graphits vom Spektrum entfernt werden. Eine Energieabhängigkeit der Form der ED-Kurven des Graphits ist für die hohen Anregungsenergien von 850 eV kaum vorhanden, so dass eine EDC-Messung des reinen Graphits, die vor der Deposition der Cluster gemessen wurde, zur Subtraktion des Untergrundes verwendet werden kann, wenn die Intensität des Graphitsignals nur linear mit den verwendeten Photonenenergien variiert. Ein Nachteil dieser Methode für die untersuchten Cluster ist der hohe Zeitaufwand, der aus der großen Anzahl an benötigten EDC-Kurven für ein Resonanzprofil resultiert. Die Erfassung der Resonanz mittels ED-Kurven ist gut geeignet, um das Auger-resonant-Raman Verhalten zusammen mit der resonanten Photoemission zu untersuchen. In

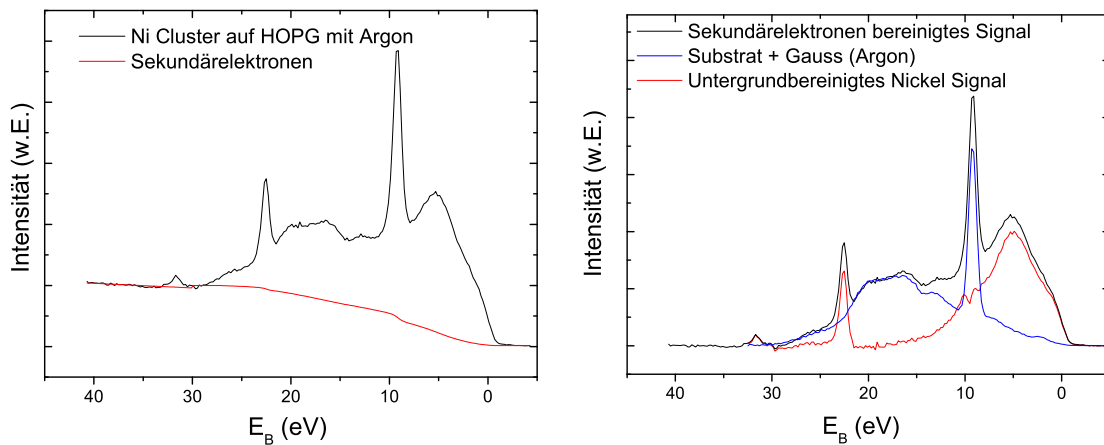


**Abbildung 2.24:** Nickelcluster auf dem Graphit, vor (links) und nach (rechts) Untergrundreinigung. Rechts ist der ARRS Anteil gut zu erkennen, der von kleinen Photonenergien kommend bis 852.75eV mit  $E_B = \text{const}$  anwächst und nach der Resonanzenergie als Augersignal bei konstanter kinetischer Energie vorliegt.

Abbildung [2.24](rechts) ist das ARRS Verhalten als stetige Zunahme der Intensität an der Bindungsenergie des Satelliten und für  $E_B \geq E_{Res}$  das Augersignal im Spektrum bei konstanter kinetischer Energie, also steigender Bindungsenergie in dieser Auftragung, zu sehen. (Abbildung [2.24]).

Werden die Cluster auch in der Argonmatrix gemessen, so sind im Valenzbandspektrum zusätzlich noch intensive Linien von Ar 3s und Ar 3p zu erkennen, von denen zumindest die Ar-3p Linien um  $E_B = 9.2 \text{ eV}$  aus dem Spektrum entfernt werden. Zu diesem Zweck wird nach Subtraktion des Sekundärelektronenuntergrundes eine Kombination von Substratspektrum und Gaußlinie an die Spektren angepasst. Die Höhe und Breite des Gaußlinie wird hierbei genutzt, um das Argon 3p-Signal, welches relativ nahe an der Position des 6eV Satelliten liegt, zu modellieren (Abbildung [2.25]).

Das Resonanzverhalten der Cluster wird letztlich durch Integration über die zwei Be-



**Abbildung 2.25:** Untergrundbereinigung eines XPS-Spektrums von Ni-Clustern in Argon auf HOPG. Nach Abzug der Sekundärelektronen wird eine Kurve des reinen HOPG zusammen mit einer Gaußkurve für die Ar 3p-Linien angepasst und subtrahiert.

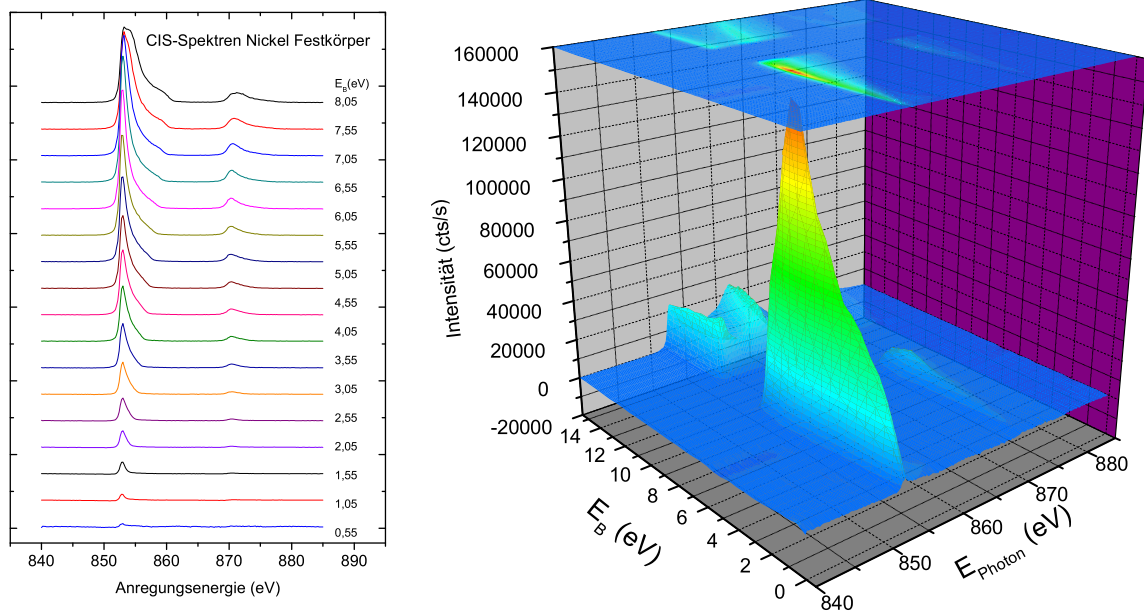
reiche im untergrundbereinigten Bindungsenergiespektrum, Nahe der Fermienergie und am Satelliten bestimmt. Die lange Meß- und Beleuchtungsdauer in dieser Methode begünstigen, dass sich die Probe im Verlauf des Experimentes aufgrund von Adsorbatbedeckung und Clustermobilität ändert, wie in Kapitel [3.1] noch gezeigt werden wird.

### 2.3.2 RESPES im CIS-Modus

Im Gegensatz zu den RESPES Messung aus ED-Kurven variiert man im CIS-Modus die Anregungsenergie und die zu detektierende Energie der Photoelektronen synchron zu jedem Messpunkt, so dass der Anfangszustand, aus dem die Elektronen starten, während des ganzen Spektrums gleich bleibt. Als geeignetes Mittel zur Erfassung von resonanten Vorgängen ermöglicht es die CIS-Spektroskopie damit, die Änderungen im Ionisationsquerschnitt bzw. im Emissionsverhalten im gewünschten Anregungsenergiebereich schnell zu erfassen.

Nimmt man für mehrere Bindungsenergien CIS-Spektren auf und stellt sie in einem dreidimensionalen Graphen dar (Abbildung [2.26]), so erkennt man die Äquivalenz dieser Messungen zu einer Schar von PES Kurven mit unterschiedlicher Anregungsenergie.

Zur Untersuchung der Resonanten Photomission an der Ni 2p Schwelle wurde ein Elektronenanalysator von Specs (Phoibos) mit neun Channeltrons als Detektoren verwendet. Das Ziel der Experimente an der 2p-Schwelle sollte eine schnelle Erfassung möglichst vieler Resonanzkurven sein, um den Bindungsenergiebereich von der Fermienergie über den 6 eV Satelliten hinaus zu untersuchen, ohne dass die Proben zu lange bestrahlt werden. In herkömmlichen Halbkugelanalysatoren mit mehreren Channeltrons werden die bekannten Energieverschiebungen der einzelnen Kanäle über die Messsoftware kompensiert und aus den neun Kanälen ein gemitteltetes Messsignal berechnet.



**Abbildung 2.26:** CIS- und 3D-Darstellung der CIS-Spektren von Nickel. Die Spektren für Bindungsenergien zwischen 8 und 11 eV wurden aufgrund des starken Ar 3p Signals nicht gemessen.

In den hier vorgestellten Messungen wurde die Passenergie so gewählt, dass der mittlere energetische Abstand von Elektronen, die in benachbarte Channeltrons treffen, 0,5 eV beträgt. Die Mittelung über die neun Kanäle wurde deaktiviert und die Spektren jedes Kanals einzeln gespeichert. Normiert man die Intensitäten der neun Kanäle mittels Referenzmessungen aufeinander, so ist es möglich, gleichzeitig CIS Messungen an neun verschiedenen, äquidistanten Bindungsenergien zu erhalten. Der Bindungsenergiebereich von 0 eV bis 15,5 eV kann so (mit einer Lücke zwischen 8 eV und 11 eV aufgrund des dort vorhandenen Argon 3p-Signals) mit nur 3 Messungen bei nominell 2,05 eV, 6,05 eV und 13,55 eV Bindungsenergie und einer Dauer von jeweils acht Minuten aufgezeichnet werden. Damit ergeben sich 26 Spektren mit 200meV Schritten Photonenenergie gemessen, zwischen 0 und 15,5eV Bindungsenergie. Die Austrittsarbeit des Systems wurde mit einer gesputterten Silberprobe zu 4,45 eV bestimmt. Die Spektren sind, bedingt durch das Anfahren der einzelnen Photonenenergien mit dem Monochromator des Strahlrohres, mit einer Genauigkeit von  $\pm 100\text{meV}$  reproduzierbar.

Die Aufzeichnung des resonanten Verhaltens mit der CIS-Methode in dem vorgestellten Aufbau erlaubt ohne weitere Datenbearbeitung die Änderungen im Photoemissionsquerschnitt für verschiedene Bindungsenergien zu beobachten. Die Anregungsenergie, bei der das resonante Signal am stärksten ist, kann mit dieser Methode zuverlässig gefunden werden und das resonante Verhalten in einem weiten Bindungsenergiebereich gleichzeitig untersucht werden. Eine Subtraktion nichtresonanter Beiträge im Spektrum von Substrat, Matrix und Probenmaterial ist in dieser Auftragung sehr einfach, da diese in guter Näherung nur als linearer Untergrund zum Spektrum beitragen.

Die Wahl der Passenergie in den hier vorgestellten Experimenten ist jedoch trotzdem ein Kompromiss zwischen Auflösung (in  $E_B$ ; Kanalabstand der Channeltrons) und

der Dauer des Experiments. Die Darstellung der Daten aus den CIS-Spektren in ED-Kurven ist deshalb mit  $0,5 \text{ eV}$  zwar nicht optimal aufgelöst, die XPS-Messungen an dem System werden aber zeigen, dass es vor allem notwendig ist, die Messdauer so kurz wie möglich zu gestalten.



# 3

## Vorbereitende Experimente

---

Die Beherrschung verlässlicher Methoden, Argonschichten zu präparieren und zu charakterisieren ist ebenso wichtig, wie die Fähigkeit Beiträge von Clustern und Substrat unterscheiden zu können. Während in Experimenten an dünnen Schichten und deponierten Clustern mit Durchmessern von einigen Nanometern das Signal der Cluster am Valenzband klar zu erkennen ist und gegenüber Beiträgen des Substrats und des Adsorbats hervorsticht, dominieren bei den hier spektroskopierten, geringen Mengen an Clustermaterial die Signalanteile des Substrats.

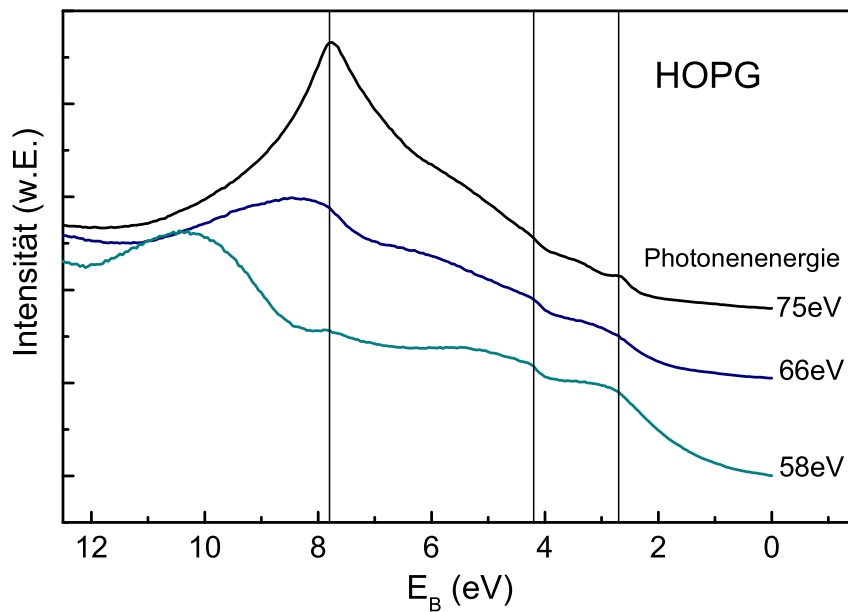
Es muss deshalb im Vorfeld des eigentlichen Clusterexperimentes geklärt werden, welchen Beitrag zum Spektrum Substrat und Adsorbat leisten und wie sich die verwendete Anordnung von Detektor und Probe auf die Spektren auswirkt.

### 3.1 Einfluss des Substrat/Adsorbat-Systems

#### 3.1.1 PES-Aufnahmen an HOPG

Das Resonanzprofil des untersuchten Materials erhält man durch die Auswertung der Photoemissionspektren, nachdem die Variationen der Intensität des Nickelsignals von denen des Substrats getrennt sind. Bedingt durch die geringe Menge an Clustermaterial und des kleinen Wirkungsquerschnitts bei Anregung an der 3p-Schwelle, dominiert das Substratsignal in den meisten Fällen das EDC-Spektrum. Für die Messungen der Resonanz an der 3p Schwelle ließen die experimentellen Randbedingungen keine Messung unter Normalenemission zu. Die Deposition der Cluster wurde in diesem Experiment mit einem Probenhalter durchgeführt, der die Detektion der Photoemission nur unter  $38^\circ$  zur Probennormalen erlaubte. Die Form der EDC-Kurven des Graphits für 3 Anregungsenergien um die 3p-Schwelle unter  $38^\circ$  Emissionsrichtung sind in *Abbildung [3.1]* zu sehen. Aufgrund der großen Energieabhängigkeit des Graphitsignals müssen die ED-Kurven des Graphits mit und ohne Argon vor der Clusterdeposition gemessen und in der Auswertung abgezogen werden.

Betrachtet man die gerechnete Bandstruktur des Graphits für die zwei Richtungen

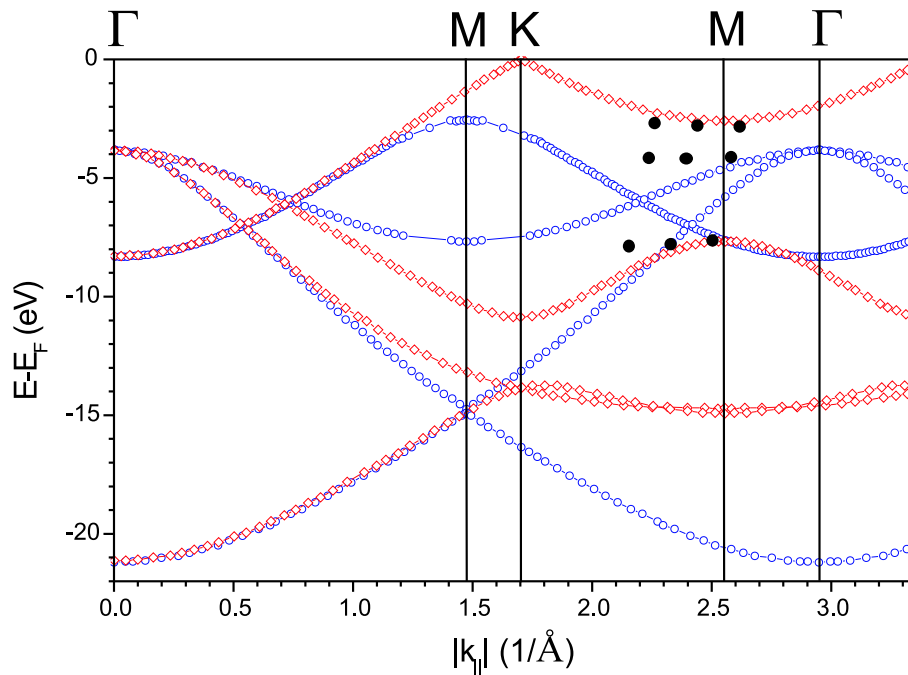


**Abbildung 3.1:** Messung in  $38^\circ$  Emissionswinkel zur Flächennormalen führen zu starken Variationen im Signal des reinen HOPG-Untergrunds für verschiedene Anregungsenergien (Wiesner [122]).

$\Gamma - M - \Gamma$  (rot) und  $\Gamma - K - M - \Gamma$  (blau) in *Abbildung [3.2]* [123], so ist die Ursache dafür leicht zu verstehen. Die verwendeten Anregungsenergien zwischen 58 eV und 75 eV entsprechen  $k_{\parallel}$  Werten zwischen  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$  und  $2.6 \text{ \AA}^{-1}$  an den markanten Bindungsenergien von *Abbildung [3.1]*, die mit vertikalen Linien markiert sind. In *Abbildung [3.2]* sind die  $k_{\parallel}$  Werte für Anregungen mit 58 eV, 66 eV und 75 eV für Detektion unter  $38^\circ$  als schwarze Punkte in die Bandstruktur eingetragen. Bereits kleine Variationen im Winkel und somit in  $k_{\parallel}$  führen in diesem Bereich mit starker Banddispersion zu deutlichen Änderungen der Spektren.

Zusätzlich ist es in diesem Aufbau sehr schwer, reproduzierbare Spektren des Substrates für die gleichen Probenpositionen zu messen. Ein Versuch, kleine Veränderungen in der Probenposition zu simulieren, ist in *Abbildung [3.3]* gezeigt. In diesem Experiment wurde die Position des Manipulators unter dem Detektor in einem kleinen Bereich von der Form eines Rechtecks bewegt und dann auf den nominellen Ausgangspunkt zurückgestellt. Das Bewegen des Manipulators simuliert in diesem Fall die Messungen des reinen HOPG ohne Cluster und die Messungen an der Probe, nachdem der Manipulator vor der Clusterquelle stand und die Cluster deponiert wurden. Trotz gleicher Einstellung des Manipulators unterscheiden sich die gemessenen Spektren besonders im Bereich des 6 eV Satelliten stark. Offensichtlich ist es mit der Messanordnung nur schwer möglich, die gleiche Position des HOPG-Kristalls bezüglich Analysator und Synchrotronlicht wieder zu finden.





**Abbildung 3.2:** Bandstruktur nach [123] in  $\Gamma - M$  (blau) und  $\Gamma - K$  (rot) Richtung. Als schwarze Punkte sind die  $k_{\parallel}$  des Photoelektrons für Anregung mit 58 eV, 66 eV und 75 eV an drei Bindungsenergien eingetragen. Die Intensitätserhöhung aus Abbildung [3.1] bei  $\hbar\omega = 75\text{eV}$  und  $E - E_F = 7.8\text{eV}$  ist in dieser Darstellung leicht einzusehen (Wiesner [122])

### 3.1.2 LEED-Aufnahmen an Adsorbaten auf HOPG

Im vorigen Abschnitt wurde dargelegt, dass die Form der Substratspektren stark mit der Anregungsenergie variiert, wenn nicht in Normalenmission gemessen werden kann. Doch auch bei den Messungen in Normalenmission sind Einflüsse des Substrats und des Adsorbats festzustellen. So äußert sich die Ausbildung einer Überstruktur auf dem HOPG zunächst in zusätzlichem Signal in LEED-Aufnahmen an einer Monolage des Edelgases. Durch diese Überstruktur wird auch in UPS Intensität aus Bereichen, die normalerweise nicht in Normalenmission erfassbar sind, detektiert. Im Folgenden sind Messungen an Xenon- und Argonadsorbaten auf dem HOPG dargestellt. Obwohl in dieser Arbeit hauptsächlich Argon zur Präparation der Softlanding-Bedingungen benutzt wurde, wurden einige Untersuchungen an Xenon, adsorbiert auf HOPG, durchgeführt. Es zeigte sich, dass eigentlich Xenon für längere Messungen besser geeignet ist, da es unter Bestrahlung mit Synchrotronlicht auf dem Graphit beständiger ist.

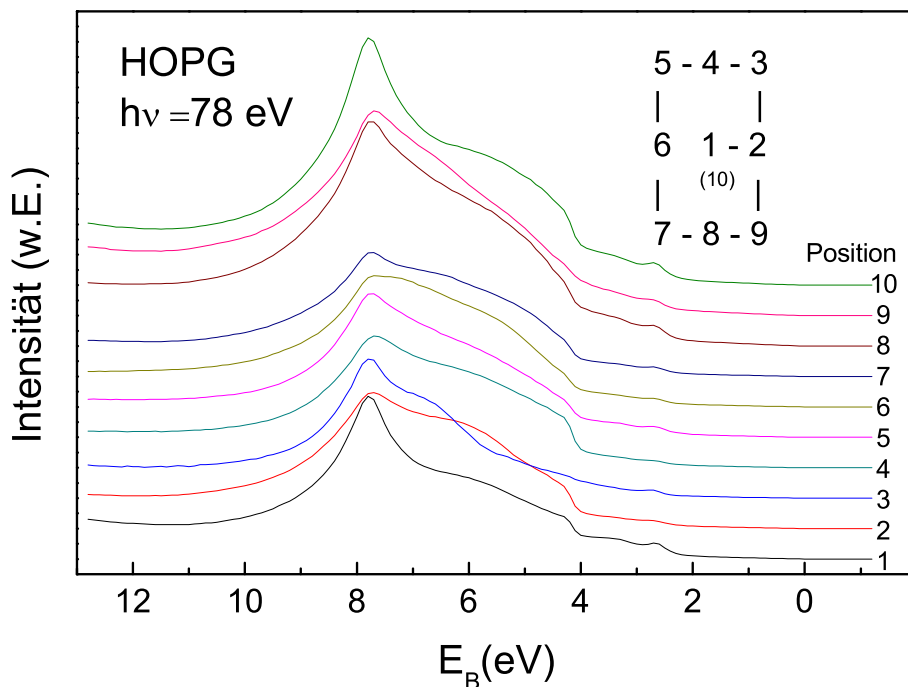
Bei niedrigen Bedeckungen von HOPG mit Edelgasen (Xe, Ar, Kr) entsteht eine geordnete Überstruktur des Adsorbates, angepasst an die Bindungslängen an der Oberfläche des Substrats. Da die HOPG Oberfläche hexagonale Ordnung aufweist, ist diese auch in den Adsorbaten wiederzufinden.

Xenonatome minimieren ihren Abstand zu den Kohlenstoffatomen, indem sie sich

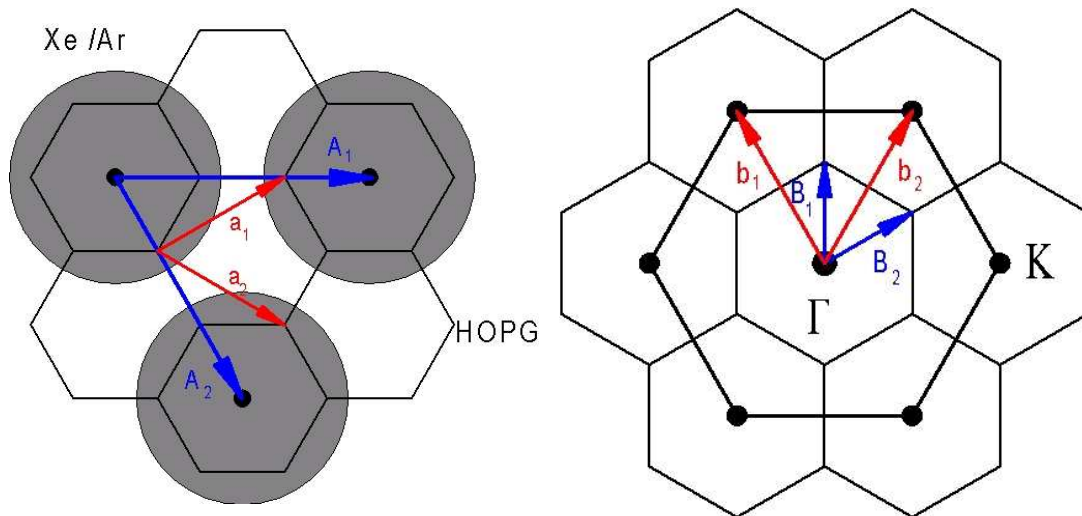
in die Mitten der C-Ringe setzen. Es bildet sich eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  kommensurable Überstruktur (Abbildung [3.4]) mit einer Gitterkonstante von  $\sqrt{3} \cdot d_{\text{HOPG}} = 4.26 \text{ \AA}$ , die im Vergleich zu einem festem Xenonkristall mit  $d_{\text{Xe,Bulk}} = 4,37 \text{ \AA}$  leicht komprimiert ist [124].

Für Argon zeigen LEED [125] und Neutronenstreuexperimente eine Bedeckung des Graphits mit Gitterkonstanten  $d$  zwischen  $3,82 \text{ \AA}$  und  $3,95 \text{ \AA}$  [126, 127]. Ein Anpassen an das hexagonale Substrat wird durch lokale Verdrehungen der Argon Ordnung weg von der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Orientierung um  $\pm 3,5^\circ$  erreicht. Durch stehende Wellen solcher Verwindungen an der Oberfläche gelingt es, die Gesamtenergie des Systems zu minimieren.

In Abbildung [3.5] sind LEED Aufnahmen einzelner Monolagen von Argon und Xenon auf frisch gespaltenem Graphit bei 15K Substrattemperatur zu sehen. Die Darstellung einzelner Reflexe ist meist an Graphit-Einkristallen zu beobachten und aufgrund der Mosaizität im HOPG und der verwendeten Größe des Elektronenstrahls hier nicht zu erkennen. Im rechten LEED-Bild von Abbildung [3.5] (Argon) deutet die Segmentierung der Intensität des äußeren Ringes (Graphit) in sechs helle Bereiche auf eine gut gespaltene Probe und einen großen geordneten Bereich des HOPG hin. Das Verhältnis der Durchmesser der Ringe von Graphit zu Xenon(Argon) erlaubt auf die Gitterkonstanten der Edelgasschicht zu schließen. Für eine perfekte Überstruktur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  des Xenon erwartet man ein Verhältnis der gemessenen Radien der ge-

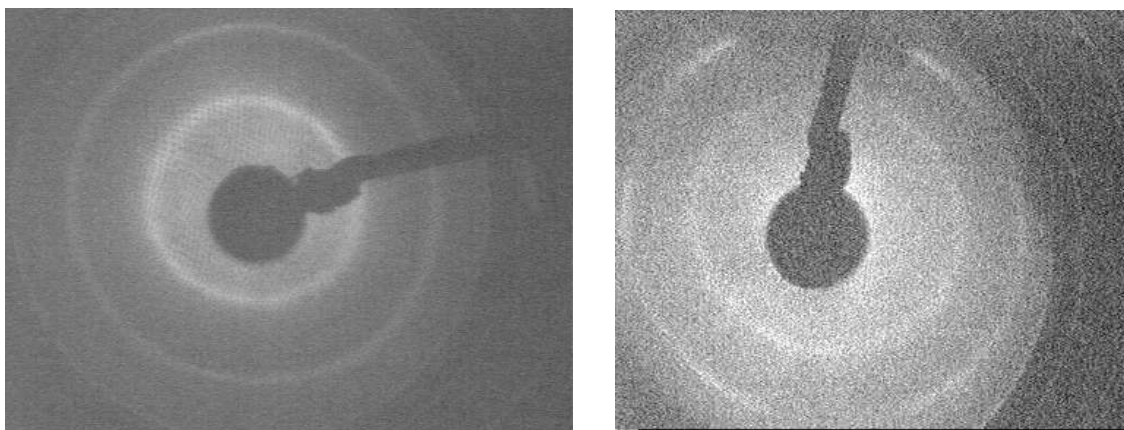


**Abbildung 3.3:** Die Substratspektren zu den rechts stehende Positionen können nach Ab-rastern eines Rechtecks nicht mehr zur Deckung gebracht werden. Zwischen den Messungen am reinen Substrat und den Messungen am Graphit wird der Manipulator in ähnlicher Weise bewegt.



**Abbildung 3.4:** Realraumdarstellung und reziproker Raum einer ML Xenon auf HOPG.

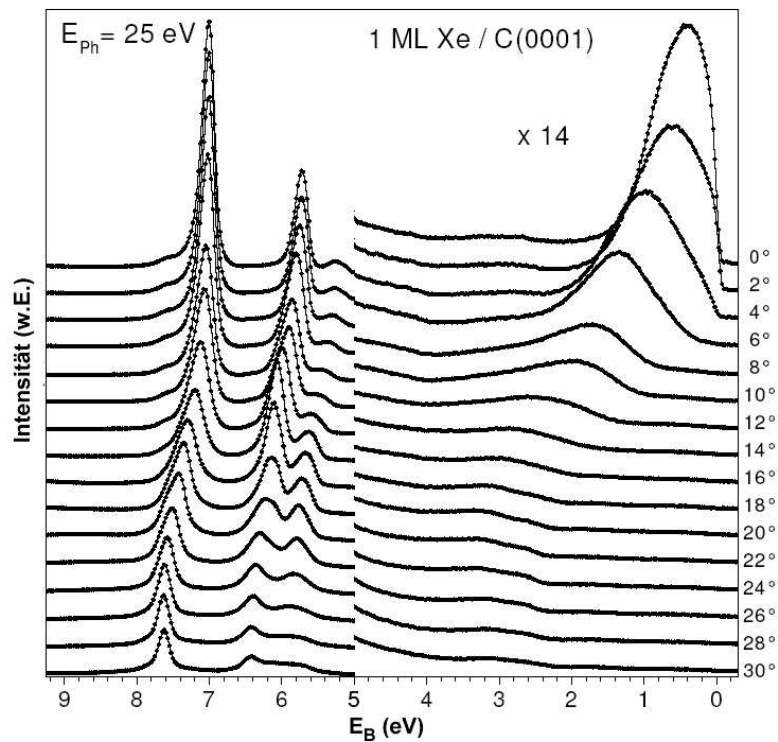
streuten Elektronen im LEED  $R_{HOPG}/R_{Xenon}$  von  $\sqrt{3} = 1,73$ . Für Xenon ergibt sich mit  $R_{HOPG}/R_{Xenon} = 1,72$  eine sehr gute Übereinstimmung. Die geringe Gitterkonstante der Argonbedeckung spiegelt sich in dem geringen Verhältnis  $R_{HOPG}/R_{Argon}$  wieder und entspricht mit  $R_{HOPG}/R_{Argon} = 1,55$  einer Gitterkonstanten von  $3,82 \text{ \AA}$ . LEED Aufnahmen mit einer präparierten Monolage über mehrere Minuten hinweg waren nur durch wiederholtes Verschieben der Probe unter dem Elektronenstrahl des LEED möglich. Offensichtlich führt elektroneninduzierte Desorption und Mobilität des Adsorbates zur Verminderung des Kontrastes in den LEED-Aufnahmen mit zunehmender Beleuchtungsdauer.



**Abbildung 3.5:** LEED Aufnahme von einer ML Xenon (links) und Argon (rechts) auf HOPG. Durch die geringe Fernordnung sind je nach Substrat statt scharfen Reflexen mehr oder weniger stark modulierte Kreise zu erkennen.

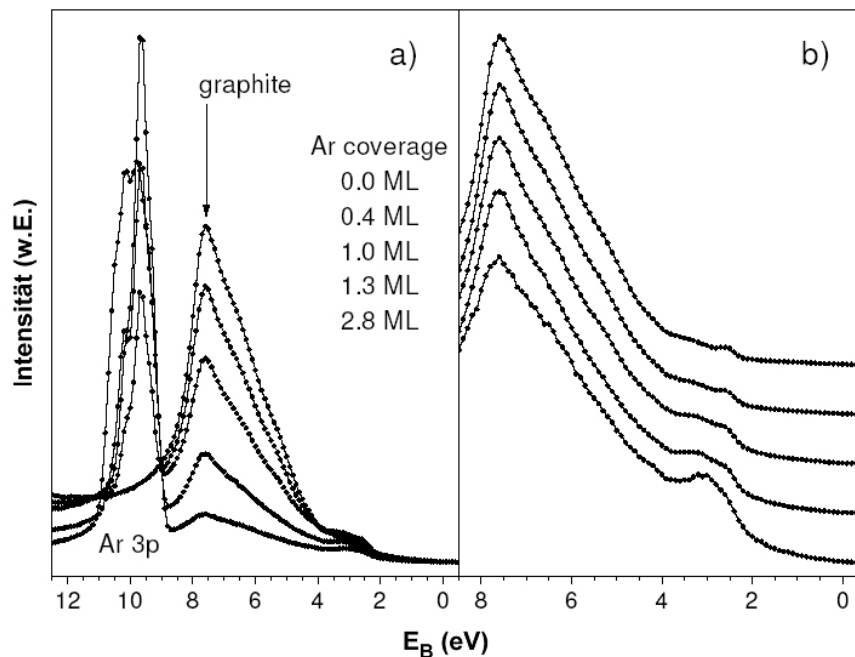
### 3.1.3 PES an Adsorbaten auf HOPG

Die mit LEED-beobachteten Monolagen Edelgas auf dem HOPG führen in der Photoelektronenspektroskopie zu einer starken Zunahme an Intensität in der Nähe der Fermikante. Zu erklären ist dies durch die Addition eines reziproken Gittervektors der Überstruktur. Der reziproke Gittervektor  $\vec{G}_{\parallel} \Gamma\Gamma$  des Adsorbates stimmt gut mit dem  $\Gamma K$  Vektor der Brillouinzone des Graphits überein, so dass es zu einer Koppelung von  $K$ -Punkt-Elektronen mit  $\Gamma$ -Punkt-Elektronen führt. Dadurch werden die Zustände mit



**Abbildung 3.6:** Winkelabhängige PES von Xenon auf HOPG bei einer Bedeckung von einer Monolage. Aufgenommen am Spektrometer des Strahlrohres U125/1 SGM. Nur in einem schmalen Emissionswinkelbereich um  $0^\circ$  ist die starke Überhöhung an der Fermikante zu beobachten. Die Xenon 5p-Linien zeigen, wie auch die Intensität an der Fermienergie, eine starke Abhängigkeit vom Detektionswinkel.

einem Wellenvektor um den  $K$ -Punkt des ungestörten Graphits unter Normalenemission sichtbar [128, 129]. Winkelabhängige Untersuchungen bei einer Bedeckung von einer Monolage Xenon wurden in dieser Arbeit ebenfalls aufgenommen und sind in *Abbildung 3.6* gezeigt. Die Xenon 4p-Linien zeigen eine winkelabhängige Dispersion gemäß der Bandstruktur der Monolage [124]. Das Signal nahe der Fermikante ist stark winkelabhängig und wird bei zunehmender Abweichung des Emissionswinkels von der Normalen gleichzeitig breiter und schwächer. In Abhängigkeit der eingestellten Winkelakzeptanz des verwendeten Analysators tritt die Intensitätserhöhung unterschiedlich starker in Erscheinung [130].



**Abbildung 3.7:** Photoelektronen Spektrum von Ar/HOPg als Funktion der Argon-Bedeckung ( $\hbar\omega = 75\text{eV}$ ,  $\theta = 38^\circ$ ). **Links:** HOPG und Ar- Niveaus, wie gemessen, die Abschwächung des Substratsignals ist zu erkennen. **Rechts:** Spektren auf gleiche Intensität bei  $E_B = 7.5\text{eV}$  normiert, der Zuwachs des Signals in der Nähe der Fermikante tritt hervor.

In den Experimenten an Xenon auf HOPG konnten auch für die Bedeckung des HOPGs mit zwei Monolagen Xe die Intensitätserhöhung an  $E_F$  durch Rückfaltung beobachtet werden. Die zweite Lage Xenon wächst offensichtlich sehr geordnet und die Addition von  $\vec{G}_{\parallel}$  zum Photoelektron ist auch über die Monolage hinaus noch möglich [130]. Die Intensitätserhöhung für kleine Bindungsenergien in Normalenmission wurde für Argon im Zusammenhang mit Untersuchungen an Platinclustern auf Graphit festgestellt [129], auf die in Kapitel [3.2] näher eingegangen wird.

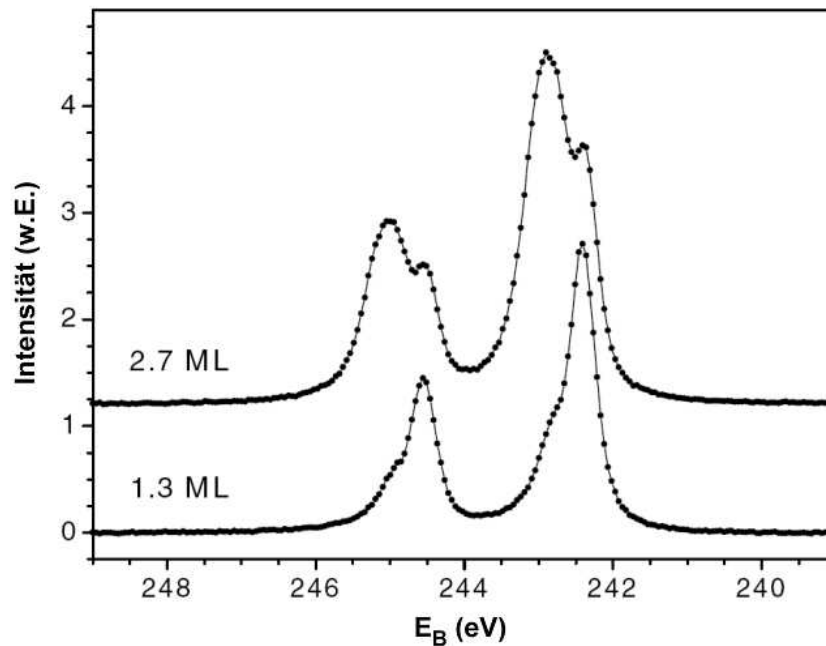
Ein analoger Effekt für die Detektion der Photoelektronen unter  $38^\circ$  wurde in der vorliegenden Arbeit am Argon-HOPG System gefunden. Die Experimente hierzu fanden am Strahlrohr U125/SGM des Synchrotrons BESSY in Berlin statt. Dabei wurde eine Photonenenergien von 75 eV benutzt und Spektren des Valenzbandes an dem Messaufbau, wie er zur Untersuchung der 3p Resonanz des Nickels vorlag (die Probe unter  $45^\circ$  zum Synchrotronstrahl und unter  $38^\circ$  zum Analysator ausgerichtet), aufgenommen. An dem frisch gespaltenen Graphit wurden zu mehreren Bedeckungen mit Argon Photoemissionsspektren über einen Bereich von der Fermikante bis über die Bindungsenergie des Argon 3s Signals ( $E_B \approx 23\text{eV}$ ) hinaus aufgezeichnet.

Die Messungen am reinen HOPG zeigen unter diesem Winkel keine Intensität an der Fermikante. In den unbehandelten Spektren (Abbildung [3.7]) ist mit zunehmender

Bedeckung und mit steigender Intensität des Ar 3p Signals deutlich das Abnehmen des HOPG Signals zu erkennen. Die Bestimmung der Dicke des Adsorbates [106, 131] wurde an den Argon 3s-Linien der gleichen Kurven durchgeführt. Normiert man alle Spektren auf gleiche Intensität bei 7.5 eV Bindungsenergie (Abbildung[ 3.7], rechte Seite) kann man die Zunahme der Intensität im Bereich von  $E_B = 3eV$  mit steigender Bedeckung feststellen. Der relative Anstieg des zusätzlichen Signals bezüglich der Intensität des Graphits weist auf ein anderes Abschwächungsverhalten als das des Substrats hin. Dieses Verhalten erinnert stark an die Effekte, die am Xenon auf Graphit beobachtet wurden und wird ebenfalls als Addition eines zusätzlichen Gittervektors interpretiert. Es ist jedoch bei dieser Geometrie schwieriger als in Normalenemission an Xe [132], die genauen Anteile aus der Brillouinzone zuzuordnen, da sie bei der vorliegenden Probengeometrie sowohl von der Photonenenergie als auch vom Emissionswinkel abhängen. Das gezeigte Phänomen ist ein wichtiger Befund, da in der Spektroskopie matrixisolierter Cluster Variationen in der Dicke der Edelgasmatrix unvermeidbar sind und deshalb auf solche Veränderungen in den Bindungsenergiespektren geachtet werden muss.

### 3.2 Messungen an Pt Atomen und Clustern auf HOPG

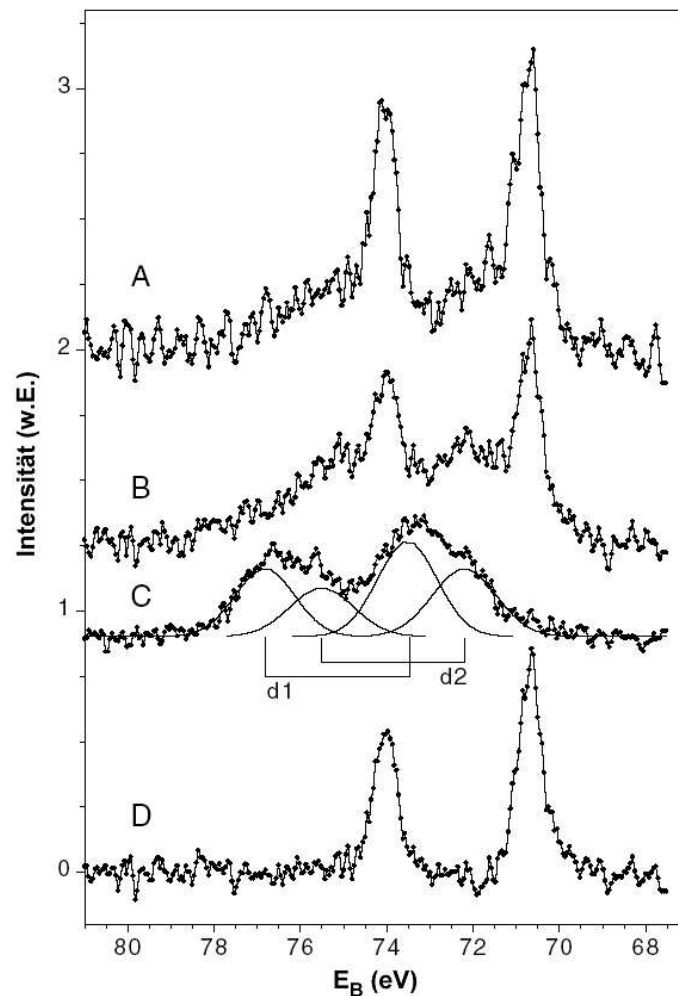
Um den Einfluss des Graphitsubstrats auf Lage und Form der Clusterphotoemissionslinien einzuschätzen, wurden auch Untersuchungen an Platinatomen und Platinclustern, deponiert in eine/drei Monolage(n) Argon, durchgeführt [133]. Vor der Clusterdeposition wurden die Proben auf ca. 15K abgekühlt und einem Druck von  $5 \times 10^{-8}$  mbar Argon ( $\approx 6$  L/LM) so lange ausgesetzt, dass eine nominelle atomare Bedeckung von 1ML im Falle des  $Pt^+$  und 3ML für  $Pt_8^+$  erreicht wird. Für die  $Pt_8^+$  Cluster sichert



**Abbildung 3.8:** Argon 2p Photoemissionsspektren bei 400 eV Photonenenergie aufgenommen nach der Adsorption von Argon aus einem Dosierventil auf dem kalten Graphit ( $\approx 15$ K), um 1 und 3ML Bedeckung zu erreichen [133].

die Wahl der Bedeckung eine fragmentationsfreie Deposition der Cluster, gewährleistet aber dennoch, dass die Cluster das Substrat erreichen [102]. In *Abbildung [3.8]* sind die Photoemissionsaufnahmen der 2p Niveaus der Argon Schichten für die beiden Bedeckungen nach der Deposition der Cluster dargestellt. Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits erwähnt, ermöglichen die Spektren die Kalibrierung der Dicke der Edelgasschicht durch die Position der Ar 2p Linie. Die Bedeckung mit Platin wurde mit  $4.4 \cdot 10^{13}$  Atome/cm<sup>2</sup> bzw  $4.1 \times 10^{12}$  Cluster/cm<sup>2</sup> so niedrig gehalten, dass eine Agglomeration von Atomen und Clustern während der Deposition weitgehend zu vernachlässigen ist. Eine Veränderung in den Spektren der Edelgasschichten durch das Platin konnte nicht festgestellt werden.

In *Abbildung [3.9]* sind die Pt 4f Spektren der Platin Atome in drei Messungen an der selben Probe zu sehen. In Kurve A, gemessen gleich nach der Deposition der Cluster und dem Beginn der Beleuchtung der Probe mit Synchrotronstrahlung, sind zwei scharfe Linien zu erkennen, die als Pt-4f<sub>5/2, 7/2</sub> Signal von atomarem Platin, welches



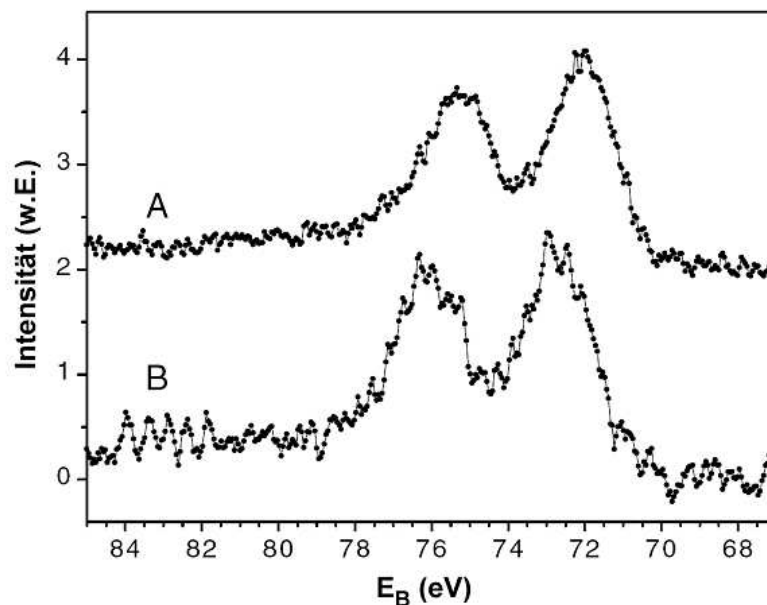
**Abbildung 3.9:** *Pt 4f Photoemissionsspektren an Atomen in einer Monolage Argon zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Deposition gemessen; Kurve A wurde sofort nach der Deposition aufgenommen, Kurve B nach ca. 7 Minuten. Die Linien werden breiter und die scharfen Strukturen verschwinden. Nach Desorption des Argons (Kurve C) sind die scharfen Linien nicht länger zu beobachten. In Kurve D wurden die atomaren Anteile der Pt-Linie durch Subtraktion zweier gaußförmiger, Spin-Bahn aufgespaltener Gaußlinien (1.6eV FWHM) d1 und d2 (aus Kurve C) herausgearbeitet [133].*

durch Argon immobilisiert ist, zu identifizieren. Zusätzliches spektrales Gewicht ist bei höheren Bindungsenergien zu finden, das sich in Kurve B nach etwa sieben Minuten beständiger Beleuchtung mit Synchrotronlicht bei gleichzeitigem Rückgang der scharfen Linien noch verstärkt. Schließlich wurde die Proben temperatur kurzzeitig über die Hafttemperatur der Monolage auf ca. 55K erhöht, um das Argon zu desorbieren. In der anschließenden Messung (Kurve C) befindet sich alle spektrale Intensität in der breiten Linie bei höheren Bindungsenergien. Dieses Spektrum kann in zwei Beiträge zerlegt werden, die hier mit *d1* und *d2* bezeichnet sind. Die Verschiebung der Bindungsenergie der beiden Anteile bezüglich der scharfen Linien in Kurve A beträgt 1,5 eV und 2,8 eV. Das gleiche Verhalten der Platinatome konnte auch in Xenon be-



obachten werden, nur geschieht hier die Verminderung der Intensität der atomaren Linie deutlich langsamer.

Durch Subtraktion der Gaußlinien  $d1$  und  $d2$  wurde die atomare Pt 4f Linien in Kurve D aus Kurve A aus Kurve C berechnet. Die Breite der atomaren Platin XPS-Spektren ist annähernd so schmal wie die von Platinoberflächen (Baetzold et al [134]) oder von Platin mit geringer Bedeckung auf Silber deponiert ( von Roy et al [135]). Eine Analyse der Breite der 4f Linien unter der Annahme einer instrumentellen Verbreiterung von  $200 \text{ meV}$  ergibt für die Breite der 4f-Linie als Lorentzkurve eine FWHM von  $500 \pm 25 \text{ meV}$ , was sehr gut mit hochauflösenden Messungen von Engelhard et al. [136] übereinstimmt. Es gibt keine Hinweise auf weitere Verbreiterungsmechanismen die starken Einfluss auf die Linienform der Pt4f ausüben, außer der Rumpflochlebensdauer und der instrumentellen Auflösung. Somit sind die elektronischen Anfangs- und Endzustände des Platins auch in den Atomen auf dem Graphit gut definiert. Die Bindungsenergie der Adatome auf dem Graphit entspricht derjenigen der Pt(111)-Oberfläche und weist eine negative Verschiebung auf. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu früheren Messungen an Platin auf HOPG [137]. Nach Desorption des Argons findet man die Bindungsenergie der Adatome um mehr als  $2 \text{ eV}$  erhöht und verbreitert vor. Dieses Spektren sind den üblicherweise gefundenen Linien wesentlich ähnlicher [137][138]. Die Anbindung des Platins an das Substrat spielt offensichtlich eine große Rolle für die Energie und Form der Photoemissionsspektren. Ähnliche



**Abbildung 3.10:** Spektren der Pt 4f-Linie von massenselektierten  $Pt_8$ -Clustern in eine Dreifachlage Argon deponiert. Kurve A zeigt das Spektrum der Cluster in Argon, Kurve B die Cluster mit um  $+0,75 \text{ eV}$  verschobenen Linien nach Entfernen des Argons.

Messungen wurden auch an  $Pt_8$  Clustern durchgeführt. Hier zeigen jedoch bereits die im Argon deponierten Cluster eine gegenüber dem Festkörper verbreiterte Linie. Die 4f-Linien besitzen eine FWHM von  $1,4 \text{ eV}$  und sind gegenüber den scharfen Linien in Kurve A von *Abbildung [3.9]* stark verschoben. Eine Ursache für die Verbreiterung der Spektren können z.B. verschiedene Isomere sein.

Nach der Desorption des Argons findet man auch an  $Pt_8$  eine Verschiebung der Linien um  $0,75 \text{ eV}$ . Die Spektren der Pt Cluster befinden sich somit zwischen den beiden breiten Linien, die in den Spektren der Pt-Atome ohne Argon zu messen sind.

Wir interpretieren diese Ergebnisse folgendermaßen: Cluster und Atome diffundieren nach der Desorption der Matrix zu Stufenkanten des Graphits und lagern sich dort an. Die starke Verschiebung der 4f-Linien ist ein Hinweis darauf, dass eine große Wechselwirkung mit Defekten des HOPG stattfindet. Die Anteile  $d1$  und  $d2$  in den Spektren der Atome resultieren aus zwei Arten von Platin bzw. Platin in zwei verschiedenen Konfigurationen. Das Fehlen des höherenergetischen Beitrags  $d1$  in den  $Pt_8$ -Spektren weist darauf hin, dass der Beitrag  $d2$  Platinclustern bzw. Platinatomen, die sich an den Stufenkanten zu Clustern gesammelt haben, zuzuordnen ist. Demzufolge stammen die Linien  $d1$ , die nur an den atomaren Proben beobachtet werden, von einzelnen Platinatomen, die an verschiedenen Stellen und Kanten des Graphits angelagert sind.

### 3.3 Fazit

Durch die Untersuchungen von Substrat, Adsorbat und kleinen Clustern auf Graphit wurde deutlich, dass durch die relativ geringe spektrale Intensität der Cluster im Verhältnis zu den Beiträgen und Variationen von Substrat- und Adsorbatsignal ein großes Risiko besteht, Veränderungen in den Spektren fälschlicherweise den Clustern zuzuschreiben. Eine notwendige Voraussetzung zur Durchführung erfolgreicher PES-Experimente ist deshalb, vorab Referenzmessungen am gleichen System ohne Cluster durchzuführen. Die Detektion in Normalenmission ist am Graphit bei Anregung mit Photonen aus dem VUV-Bereich sinnvoll um die Abhängigkeit des Substratsignals von der Anregungsenergie zu reduzieren. Selbst dann kann es vorkommen, dass durch Veränderungen in der Bedeckung mit Adsorbaten, wie z.B. Argon, zusätzliche Intensität in den UPS Spektren erzeugt wird. Die Auswertung der Spektren muss solche Veränderungen erkennen und berücksichtigen.

Die Photoemissionsergebnisse der Pt-Atome und Cluster zeigen, dass in erster Linie nicht eine größenabhängige Coulombenergie geladener Cluster, im Endzustand der Photoemission, für die Verbreiterung und Verschiebung der Linien zu höheren Bindungsenergien verantwortlich ist. Vielmehr ist die Ankopplung der Atome und Cluster an Defekte der Oberfläche die Ursache für die beobachtete Verschiebung und Verbreiterung. Die Messungen an den Platinatomen und Clustern auf der Graphitoberfläche betonen die Abhängigkeit der spektralen Form der ED-Kurven vom Adsorptionsplatz der Cluster.

Die Messung der Atome/Cluster in einer Monolage Argon ist eine geeignete Methode, die Mobilität auf dem HOPG zu reduzieren. Wie in *Kapitel [2.2.4]* in der Beschreibung der Limitierung der XMCD-Messungen bereits erwähnt wurde, existiert jedoch trotz einer sorgfältigen Deposition der Cluster in das Argon die Möglichkeit, dass während längerer Messungen die Cluster ihre Lage im Argon verändern und in Kontakt mit dem Substrat und dessen Defekten geraten.

Die Kontrolle der Dicke der Argonschicht und der Position der Photoemissions/ Absorptionslinien der Cluster sind deshalb neben kurzen Mess- und Bestrahlzeiten not-

wendig, um über die Qualität der Proben für die Dauer des Experimentes sicher zu sein.

Die gute Übereinstimmung der Bindungsenergien der Spektren der Platinatome zu den Spektren der Platinoberfläche [134] bestätigt die korrekte Wahl des Fermi-niveaus des Graphits als Referenz für die Bindungsenergie der Pt-Teilchen.



# 4

## Experimente an Übergangsmetallclustern

---

In diesem Kapitel werden die Experimente an Atomen und Clustern der Übergangsmetalle Fe, Co und Ni, die an verschiedenen Strahlrohren des Synchrotrons BESSY-I und BESSY-II durchgeführt wurden, behandelt. Im Abschnitt [4.1] werden dabei die Messungen mit Röntgenabsorption, im Abschnitt [4.2] die Experimente zur resonanten und nichtresonanten Photoelektronenspektroskopie erläutert. Durch die in Abschnitt [2.1.3] bereits beschriebenen Präparationsmethoden ist es möglich, die deponierten Atome und Cluster zuerst in der Argonmatrix und anschließend die gleiche Deposition in Wechselwirkung mit dem Graphit zu untersuchen. Dabei spiegeln die Untersuchungen in Argon am ehesten die intrinsischen Eigenschaften der Teilchen wieder.

### 4.1 Röntgenabsorptionsexperimente an Clustern

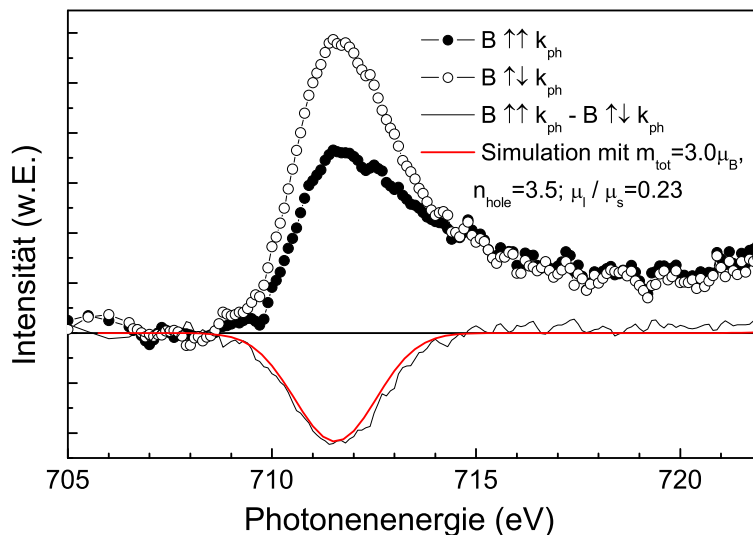
Zur Bestimmung der Magnetisierung der Cluster wird der XMCD-Effekt in Röntgenabsorption wie in Kapitel [1.4.4] beschrieben mittels TEY (*total electron yield*, Messung des Probenstroms) verwendet. Es werden die magnetischen Momente von Fe, Co und Ni Atomen, Clustern und Clustergrößenverteilungen bestimmt. Soweit möglich, wurden für massenselektierte Cluster getrennt Spin- und Bahnmomente, zum Teil lediglich das Verhältnis  $\mu_l/\mu_s$  bestimmt. Die Messungen der Magnetisierung der Teilchen fand sowohl im Argon, als auch ohne Argon auf dem Graphit statt. Der Einfluss des Argons und der des Graphitsubstrats, ist bei den späten Übergangsmetallen, besonders bei Nickel, stärker als vermutet.

### 4.1.1 Fe Cluster

Motiviert durch Gasphasenmessungen an Fe-Clustern [2, 31], in denen für Clustergrößen unterhalb von 150 Atomen/Cluster die magnetischen Momente  $\approx 3\mu_B/\text{Atom}$  aufweisen sollen, wurden erste Experimente zur Bestimmung der magnetischen Momente von TM-Clustern an Größenverteilungen  $7 > N > 100$  Atomen durchgeführt [139]. Die mittlere Größe der deponierten Cluster beträgt  $\approx 70$  Atome. Die XMCD-Messungen der Cluster in der Argon Matrix wurden mit einem äußeren Feld von  $\pm 0,5 \text{ Tesla}(T)$  durchgeführt.

#### Fe Cluster in Argon

Die Messungen an Clustern *in* der Argonmatrix zeigen aufgrund der wiederholt gemessenen, großen Asymmetrie an der  $L_3$ -Kante, dass die magnetischen Momente der Cluster in der Größenordnung des Festkörpers und darüber hinaus liegen. Da die



**Abbildung 4.1:**  $L_3$  Absorptionsspektrum von Fe-Clustern in einer Argonmatrix deponiert. Die Differenz der Absorptionsspektrum für parallele und antiparallele Orientierung des angelegten Magnetfeldes ist ein Maß für die Größe der magnetischen Momente der Cluster. In rot ist die Simulation der Asymmetrie an der  $L_3$ -Kante unter Verwendung von  $\mu_l / \mu_s = 0,23$ ,  $n_{\text{hole}} = 3,5$  und  $m_{\text{total}} = 3\mu_B/\text{Atom}$  dargestellt.

spektrale Form der gesamten Absorptionslinie im Vor- und Nachkantenbereich starke Abweichung vom typischen Absorptionsspektrum des Eisens zeigt, ist eine Bestimmung der unmagnetischen Absorptionslinie, welche zur Berechnung der absoluten Momente nötig ist, nicht möglich. Daher kann die getrennte Bestimmung der magnetischen Momente  $\mu_l$  und  $\mu_s$  an diesen Proben nicht durchgeführt werden.

### Verhältnis von magnetischem Spin- zu Bahnmoment

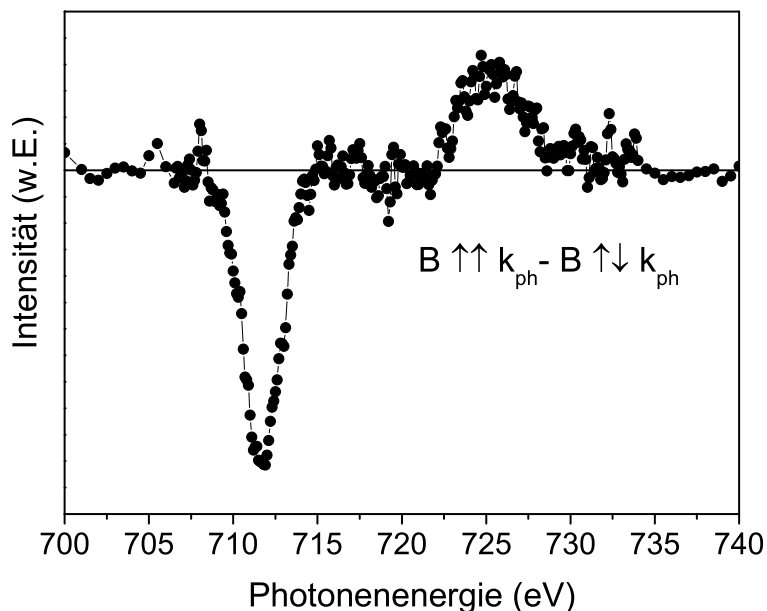
Das Verhältnis von magnetischem Bahn- zu Spinmoment kann, wie an Hand von *Formel [1.13]* erklärt wurde, auch ohne das unmagnetisch gemessene Spektrum, die weiße Linie, bestimmt werden. Für die untersuchten Cluster *im Argon* ist  $\mu_l/\mu_s$  mit einem mittleren Wert von 23% fast einen Faktor vier über dem berechneten Wert für den Anteil  $\mu_l/\mu_s$  einer Fe-Oberfläche von 6.3% [140] und beträgt das fünffache dessen, was im Volumen mit 4.3% zu finden ist [66]. Die Ergebnisse für  $\mu_l/\mu_s$  sind ähnlich wie in den Messungen von Lau et al [13] an kleinen  $Fe_N$ -Clustern ( $N=2,3\dots9$ ) auf Ni/Cu(001) erhöht. Dort wurden Werte für  $\mu_l/\mu_s$  zwischen 0,07 ( $Fe_3$ ) und 0,27 ( $Fe_6$ ) gemessen, die starken Variationen werden dort als Koordinations-, Größen- und Strukturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der Cluster im Kontakt mit dem Ni/Cu(100)-Substrat interpretiert. In *Abbildung [4.2]* ist die Kurve der Asymmetrie für einen Da-

Messung	1	2	3
$\mu_l/\mu_s$	$0.20 \pm 0.04$	$0.23 \pm 0.04$	$0.24 \pm 0.05$

**Tabelle 4.1:** Verhältnis von magnetischem Bahn zu Spinmoment für drei Messungen an den Fe- Größenverteilungen. Der experimentelle Fehler resultiert aus der Unsicherheit der Flächenbestimmung und wurde zu 20% abgeschätzt

tensatz gezeigt, in *Tabelle [4.1]* sind die Ergebnisse für drei Messungen an Fe-Clustern dargestellt. Der relativ große Fehlerbalken beruht hier auf der Unsicherheit in der Auswertung der Spektren mit den Summenregeln für  $\mu_l/\mu_s$ .

Ein Ansatz, um die Größe der Asymmetrie einer solchen Probe trotzdem in Ergebnis-

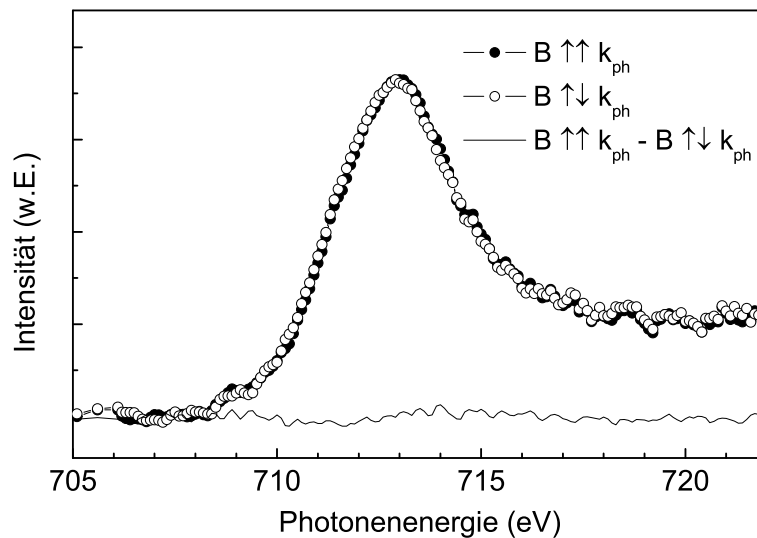


**Abbildung 4.2:** Magnetische Asymmetrie der Fe-Cluster, gemessen mit 0,5 T bei 76 % zirkular Polarisation des Synchrotronlichts

se anderer Untersuchungen einzuordnen, ist die in Kapitel [2.2.5] vorgestellte Simulation der dichroitischen Linienform anhand von realistischen Parametern wie z.B. den Parametern des Festkörpers. In Abbildung [4.1] ist diese Simulation unter Verwendung des experimentell bestimmten Wertes für  $\mu_l/\mu_s = 0,23$ , der Anzahl der unbesetzten  $d$ -Zustände des Festkörpers pro Atom  $n_{hole} = 3,5$  und einem magnetischen Gesamtmoment von  $m_{total} = 3\mu_B$  gezeigt. Die Simulation stimmt gut mit der gemessenen Asymmetrie überein, das verwendete magnetische Gesamtmoment ist gegenüber dem Festkörper mit  $2,18 \mu_B$  um 36% erhöht und stimmt mit den Gasphasenmessungen von Billas an kleinen Clustern [31] überein. Anschaulich ist anhand der angenommenen Momente der Simulation zu sehen, was bereits aus Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment aus den Summenregeln bestimmt wurde: Das Spinmoment der Cluster ist gegenüber seinem Wert im Festkörper ( $2,09 \mu_B$ ) lediglich um 16% erhöht, das Bahnmoment aber, entsprechend dem großen  $\mu_l/\mu_s$  Wert um 500% ( $\approx 0,56\mu_B/0,09\mu_B$ ) verstärkt gemessen wird.

### Fe Cluster auf HOPG

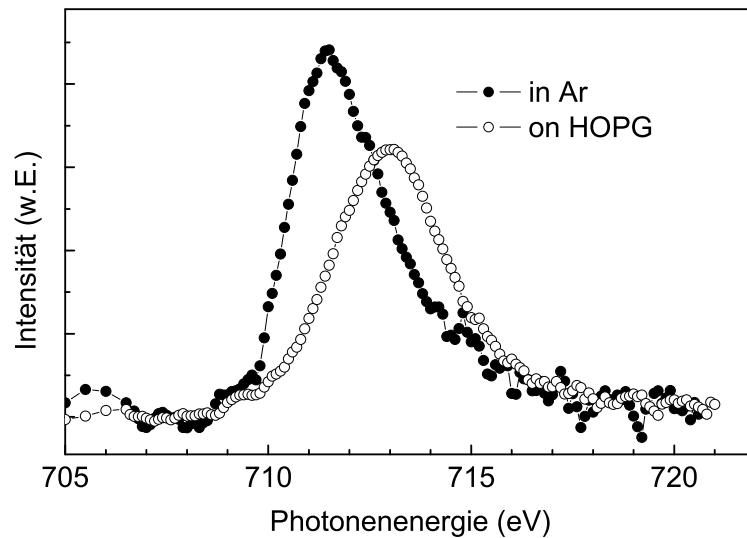
Nach Erwärmen der Probe auf ca. 50K zur Desorption der Argonmatrix wurde die XMCD-Messung wiederholt. Die geringe Asymmetrie in den XMCD-Spektrum bedeutet eine Nettomagnetisierung der Cluster nahe null (Abbildung [4.3]). Bei höheren äußeren Magnetfeldern ( $\approx 1.7 T$ ) konnte nur noch eine sehr geringe magnetische Asymmetrie in den Spektren gefunden werden. An einer weiteren, mit gleichen Para-



**Abbildung 4.3:**  $L_3$  Absorptionsspektrum der Fe-Cluster auf Graphit ohne Argon; Das dichroitische Signal, die Asymmetrie ist nicht mehr zu erkennen.

metern präparierten Probe wurden Messungen unter einem Neigungswinkel von  $50^\circ$  zum einfallenden Strahl durchgeführt. Diese Messgeometrie kann inplane-Anteile der Magnetisierung, welche für eine Abflachung der Cluster auf dem Graphit favorisiert wird, nachweisen. Die Messungen erbrachten keine Hinweise auf magnetische Mo-





**Abbildung 4.4:** Vergleich der nichtmagnetischen XAS Kurven für Fe-Cluster in Argon und auf HOPG. Nach Desorption der Argonmatrix schiebt das Maximum der  $L_3$ -XAS-Kurve um  $\approx 1.5\text{eV}$ .

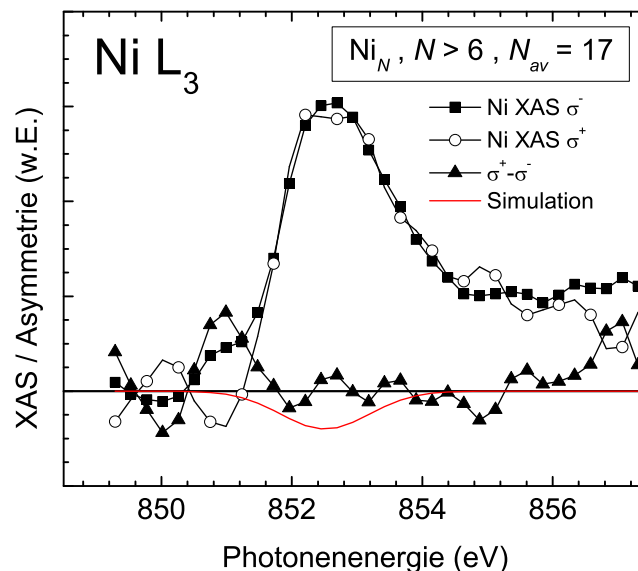
mente in der Probe, die durch Anisotropien parallel zur Substratoberfläche gehalten werden. Ein Vergleich zwischen den nichtmagnetischen XAS-Spektren im Argon und auf dem HOPG zeigt die Verschiebung des Maximums der  $L_3$ -Absorptionslinie in *Abbildung [4.4]*. Dazu wurden die Spektren bezüglich ihres Kantenhubs aufeinander normiert, bevor der Untergrund subtrahiert wurde. Die Verschiebung des Maximums der Absorptionslinie zu höheren Anregungsenergien beträgt  $\Delta(E) \approx 1.4\text{eV}$  und tritt zusammen mit einer Reduktion der integrierten Stärke der Absorption um 20% auf. An einer weiteren, mit den gleichen Parametern präparierten Probe, wurden Messungen unter einem Neigungswinkel von  $50^\circ$  zum einfallenden Strahl durchgeführt. Diese Messgeometrie kann inplane-Anteile der Magnetisierung, welche für eine Abflachung der Cluster auf dem Graphit favorisiert wird, nachweisen. Die Messungen erbrachten jedoch ebenfalls keine Hinweise auf ausgerichtete magnetische Momente in der Probe. Die Unterdrückung der magnetischen Asymmetrie und die Verschiebung der Absorptionslinie weisen darauf hin, dass eine starke Wechselwirkung zwischen den Clustern und dem Graphit existiert, die in *Kapitel [5.4]* noch diskutiert wird.

### 4.1.2 Ni Cluster

An mehreren Größenverteilungen von Nickel Clustern wurden XMCD-Kurven im Argon und nach dem Desorbieren des Argons auf der Graphitoberfläche aufgenommen. Die Qualität der XMCD Kurven lässt wiederum eine detaillierte Auswertung von Spin und Bahnmoment auf Grund einer sehr geringen Signalintensität an der  $L_2$ -Kante nicht zu, jedoch sind die Tendenzen im Verhalten der Magnetisierung klar zu erkennen. Die Größenverteilung wurden wie schon für das Eisen durch die Verwendung von Oktopol und Quadrupol als Hoch- und Tiefpaß eingestellt. Für die Probe mit den größten Clustern  $\bar{N} \approx 150$  ist eine höhere mittlere Clustergröße aufgrund der Extrapolation des deponierten Massenbereichs über den technisch messbaren Bereich hinaus möglich.

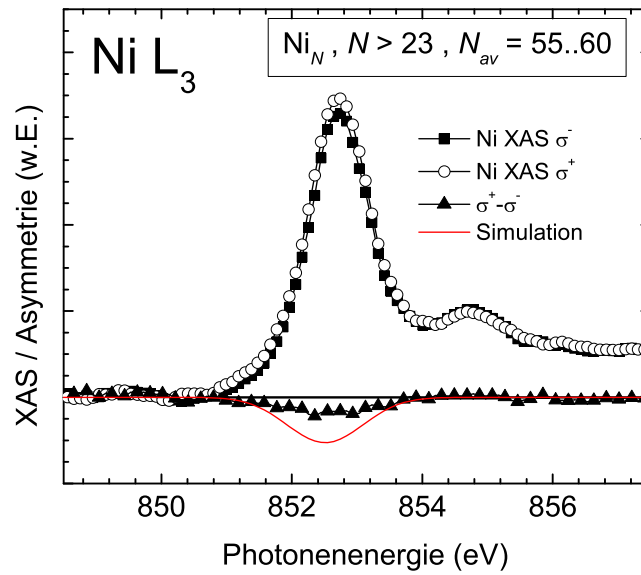
#### Ni-Cluster in Argon

Für Größenverteilungen mit einer mittleren Clustergröße von  $\bar{N} \approx 17$ ,  $\bar{N} \approx 55$  und  $\bar{N} > 150$  sind die Spektren für zirkular polarisiertes Licht und einem äußeren Magnetfeld von 1T bzw 2T (für  $\bar{N} \approx 17$ ) in den Abbildungen[4.5], [4.6] und [4.7] dargestellt.

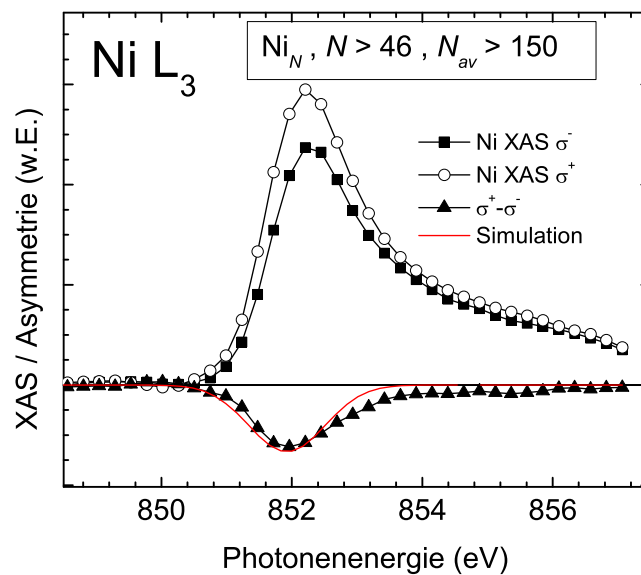


**Abbildung 4.5:** XMCD-Kurven an Nickel Verteilung mit  $\bar{N} \approx 17$  und  $B = 2T$  gemessen. Um einen Vergleich für die zu erwartende Größe der Asymmetrie zu geben, wurden ausgehend vom nichtmagnetischen Spektrum mit den Werten des Festkörpers die zu erwartende Asymmetrie berechnet.

Bereits die im Argon festgestellten magnetischen Momente der Ni-Cluster erscheinen geringer als im Festkörper. Um diese Aussage treffen zu können, werden die Asymmetrien der gemessenen Kurven mit berechneten Kurven für eine Magnetisierung wie im Festkörper verglichen. Dazu benötigt man die Fläche unter der "weißen Linie", eine mittlere Clustergröße sowie eine Abschätzung über den Grad der Sättigung der



**Abbildung 4.6:** XMCD-Kurven an Nickel Verteilung mit  $\bar{N} \approx 55$  und  $B = 1T$  gemessen. Um die Unterdrückung des Magnetismus deutlich zu machen, wurden ausgehend vom nichtmagnetischen Spektrum der zu erwartende Beitrag zum XMCD-Signal, unter Annahme von magnetischen Momenten gleich dem Festkörper, berechnet.



**Abbildung 4.7:** XMCD-Kurven an Nickel Verteilung mit  $\bar{N} > 150$  und  $B = 1T$  gemessen. Der zu erwartende Beitrag zum XMCD-Signal befindet sich für diese Cluster in Argon im Bereich der magnetischen Momente des Festkörpers.

Probe im äußeren Feld. Unter der Annahme superparamagnetischer Teilchen, einer relativ geringen Anzahl freier d-Zustände/Atom  $n_{hole} = 1$ , einem magnetischem Gesamtmoment der Cluster von  $0,7\mu_B$  und einem Verhältnis  $\mu_l/\mu_s$  wie im Festkörper, wurden diese Asymmetrien erzeugt.

Für die kleinste Größenverteilung mit  $\bar{N} \approx 17$  ist zu erkennen, dass die Cluster in der Argon-Matrix keinen detektierbaren magnetischen Kontrast aufweisen. Die mittlere Größenverteilung  $\bar{N} \approx 55$  zeigt zwar eine deutliche Asymmetrie, jedoch erreicht diese nicht die Größe der konservativen Abschätzung für die Parameter des Festkörpers. Nur die größte Verteilung mit  $\bar{N} > 150$  erreicht die Intensität, die für Cluster mit magnetischen Momenten einer Probe des Festkörpers zu erwarten sind.

Diese Ergebnisse stehen auf den ersten Blick im Widerspruch zu den Erwartungen, die man an die magnetischen Momente so kleiner Cluster stellen würde: Theoretische Rechnungen, wie auch die Gasphasenmessungen von Billas [31], zeigen eine Zunahme der Momente mit abnehmender Clustergröße über den Wert des Festkörpers hinaus.

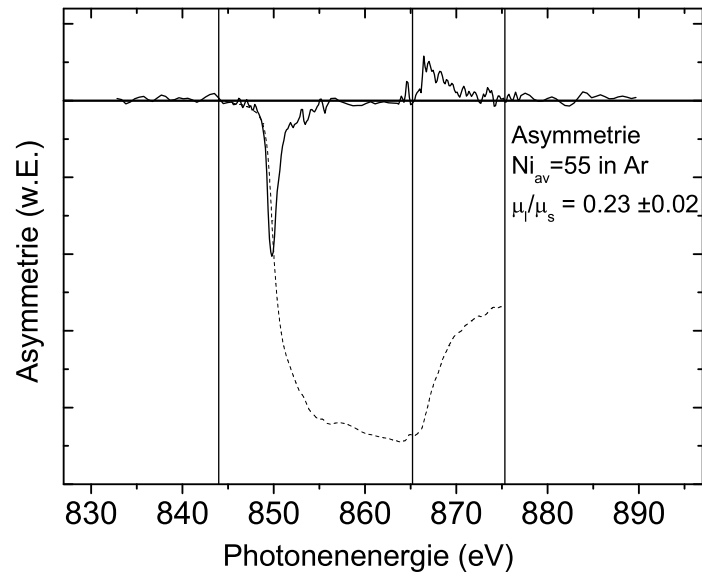
Offensichtlich existieren im Argon bereits Mechanismen zur Unterdrückung der magnetischen Momente der Ni-Atome an der Grenzschicht, so dass nur an den größten Clustern die magnetische Asymmetrie der Atome im Volumen zu messen ist.

### Verhältnis von magnetischem Spin- zu Bahnmoment

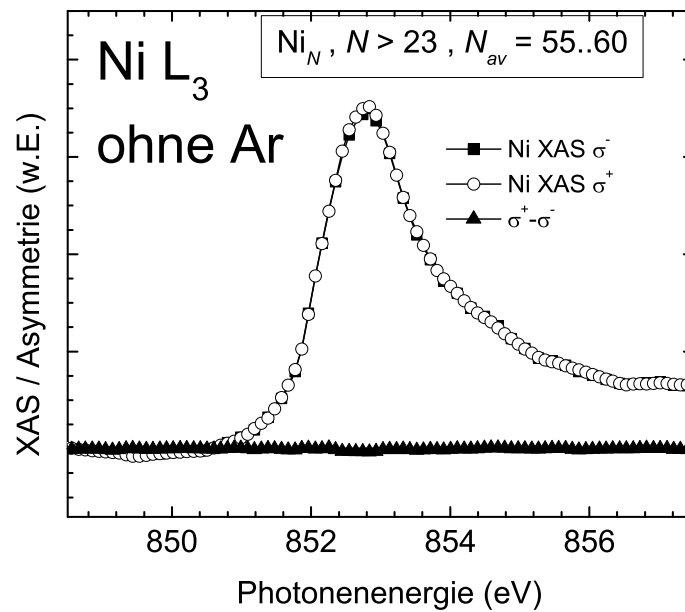
Die Bestimmung des Verhältnisses von magnetischem Bahnmoment zu Spinmoment ist in *Abbildung [4.8]* dargestellt und ergibt für die einzige auswertbare Clustergrößenverteilung Nickel mit  $\bar{N} \approx 55$  ein Verhältnis von  $0.23 \pm 0.02$ . Dieser Wert liegt höher als die Ergebnisse für ultradünne Nickelschichten auf Cu(100) von Lau [103] ( $\approx 0.18 \pm 0.1$ ) und ist im Vergleich zum Verhältnis im Volumen ( $\mu_l/\mu_s = 0.11$  [141]) doppelt so groß.

### Ni-Cluster auf HOPG (ohne Argon)

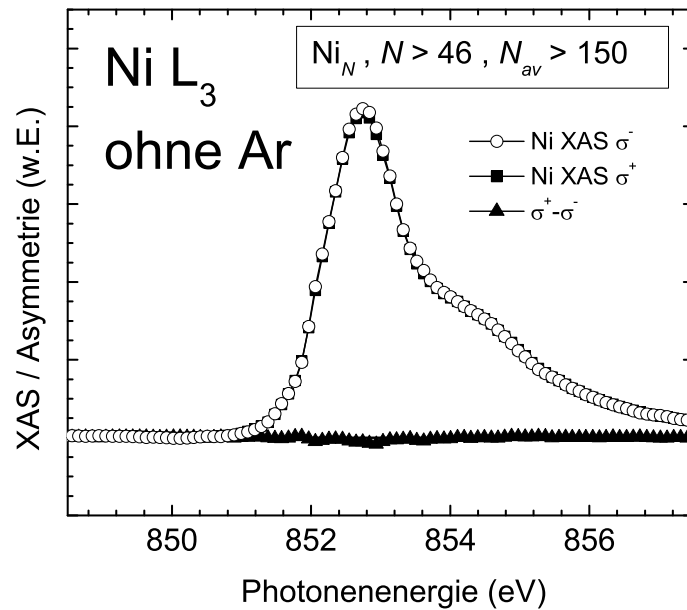
Nach der Desorption des Argons werden die XMCD-Messungen an den gleichen Proben wiederholt. Das Ablassen der Cluster auf das Graphit führt selbst für die großen Größenverteilungen zu einer weiteren Unterdrückung der Asymmetrie bis an die Nachweisgrenze (*Abbildung [4.9]*, *Abbildung [4.10]*). Die Form der XAS-Spektren ändert sich für die großen Cluster stark, ein systematisches Verhalten ist für die drei Clustergrößen jedoch nicht zu erkennen (*Abbildung [4.11]*). Die energetische Position des Schwerpunktes der  $L_3$ -Kanten der Cluster im Argon verschiebt mit zunehmender mittlerer Clustergröße zu höheren Anregungsenergien. Der Schwerpunkt der XAS-Kurven auf dem HOPG ist für alle Größenverteilungen identisch, bei  $852,75 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  zu finden. Für die Probe mit  $\bar{N} \approx 17$  beträgt die Verschiebung  $280 \pm 40 \text{ meV}$ , für die Cluster mit  $\bar{N} \approx 55$  beträgt sie  $350 \pm 30 \text{ meV}$  und für  $\bar{N} > 150$  wächst die Verschiebung auf  $450 \pm 40 \text{ meV}$  an. Die Größe des Fehlers in der Bestimmung der Verschiebung wird durch die Qualität der Spektren bestimmt.



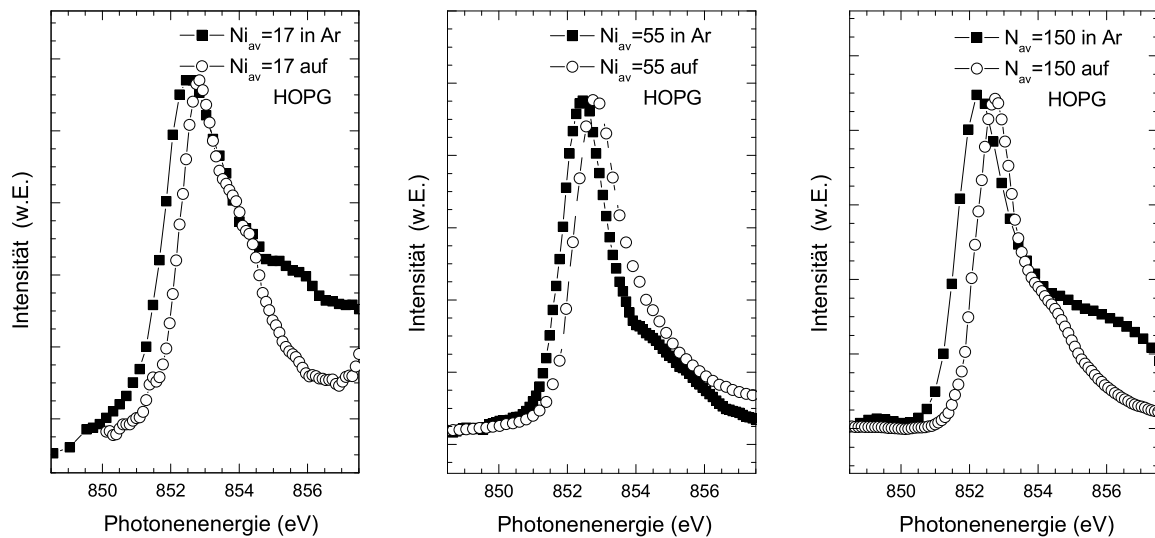
**Abbildung 4.8:** Magnetische Asymmetrie von Ni-Clustern ( $\bar{N} > 55$ );  $\mu_l/\mu_s$  bestimmt sich hieraus zu  $0.23 \pm 0.02$  ( $\mu_l/\mu_{s_{\text{Festkörper}}} = 0.11$  [141])



**Abbildung 4.9:** XMCD-Kurven an Nickel Verteilung mit  $\bar{N} \approx 55$  und  $B = 1T$  gemessen. Die magnetische Asymmetrie der Cluster im Argon ist nach der Desorption des Argons fast vollständig unterdrückt.



**Abbildung 4.10:** XMCD-Kurven an Nickel Verteilung mit  $\bar{N} > 150$  und  $B = 1T$  gemessen. Die noch deutlich vorhandene Asymmetrie der Cluster im Argon ist nach Ablassen auf das HOPG fast vollständig unterdrückt.



**Abbildung 4.11:** XAS-Kurven an Nickel Verteilungen mit  $\bar{N} \approx 17$ ,  $\bar{N} \approx 55$  und  $\bar{N} > 150$  in Argon und auf HOPG. Um die energetische Verschiebung der Maxima der Linien deutlich zu machen, wurden die Höhen der  $L_3$ -Resonanz aufeinander skaliert. Die Verschiebung beträgt  $280 \pm 40$  meV,  $350 \pm 30$  meV und  $450 \pm 40$  meV für die Proben mit  $\bar{N} \approx 17$ ,  $\bar{N} \approx 55$  und  $\bar{N} > 150$

### 4.1.3 Co - Atome und Cluster in Argon

Nachdem in den Messungen der vorhergehenden Abschnitte die Magnetisierung in Argon und auf HOPG für Fe-Cluster sowie für verschiedene Größenverteilungen von Ni-Clustern bestimmt wurden, werden im folgenden Abschnitt Untersuchungen an massenselektierten Kobaltteilchen vorgestellt.

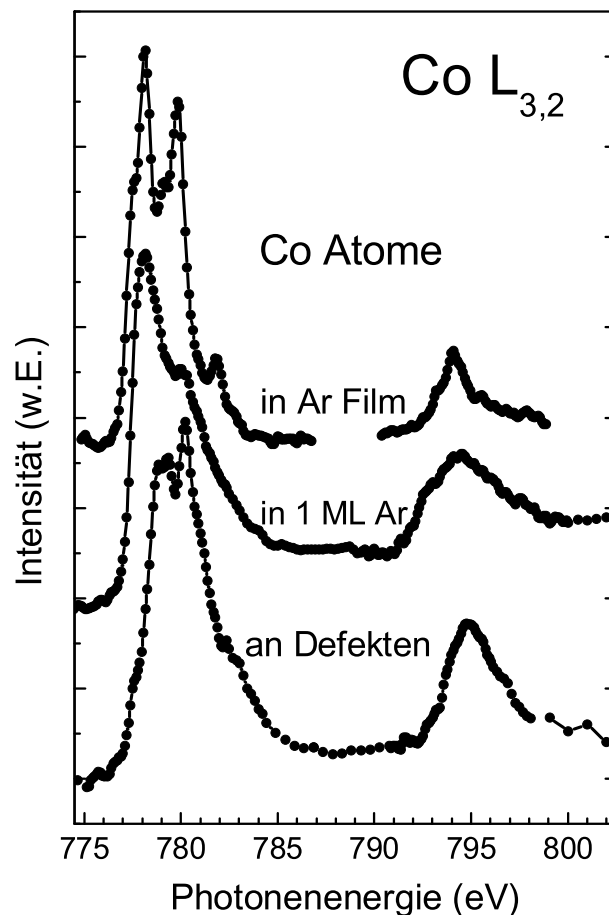
#### Co Atome

Die Experimente an Co-Atomen [142] erfolgten wiederum am Strahlrohr PM3 bei BESSY-II. Neben Messungen der Atome in der Multilage Argon und auf dem reinen Substrat wurden Proben präpariert, in denen die Atome durch eine Schicht Argon in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt und trotzdem im Kontakt mit dem Graphit sind. Die Spektren in der Ar-Matrix (*Abbildung [4.12]* oben) stimmen gut mit Spektren, die für atomares Kobalt in einem  $^4F_{9/2}$  Grundzustand zu erwarten sind, überein. Ähnliche Experimente wurden von Martins und Godehusen [143] an Atomen in der Gasphase durchgeführt. Während die Energiepositionen des Multipletts beider Experimente sehr ähnlich sind, weichen die Intensitäten der einzelnen Strukturen davon ab. Die Ursache hierfür ist in den unterschiedlichen Ensembletemperaturen zu finden. Die Atome in der Gasphase wurden bei  $\approx 1800\text{K}$  erzeugt, deshalb liegt ein Teil der Anfangszustände als angeregte Zustände vor. Für diese ist die Anregung bestimmter Übergänge auf Grund der Auswahlregeln nicht mehr möglich und die Gewichtung der fünf beobachteten Linien des Multipletts ändert sich. Dahingegen befinden sich die deponierten Co Atome in Argon auf einem Substrat mit einer Temperatur von  $12 \pm 1\text{ K}$  annähernd im Grundzustand.

Für einzelne Atome ist durch den Kontakt zu weiteren Atomen der größte Einfluss auf die elektronische und magnetische Struktur zu erwarten. Die qualitative Reproduktion der Gasphasenspektren durch die im Argon deponierten Cluster rechtfertigt die Annahme, in dieser Konfiguration die intrinsischen Clustereigenschaften zu großen Teilen wiederzufinden.

Werden die Co-Atome statt in die Argonmultilage in eine Monolage Argon deponiert, so ändert sich die Form der Co-Spektren drastisch (*Abbildung [4.12]* Mitte). Der Startpunkt des Spektrums ist leicht zu höheren Anregungsenergien verschoben und die Form der  $L_3$  Absorption ändert sich zu einer breiteren Hauptlinie mit einer hochenergetischen Schulter geringer Intensität. Die Form dieses eher festkörperartigen Spektrums steht in Kontrast zu Messungen an Kobalt auf Alkalimetallen [6] in denen atomartige  $d^{n+1}$  Multiplettstrukturen beobachtet wurden. Die Hybridisierung zwischen Co und Substrat, die auf Alkalimetaloberflächen aufgrund der Inkompatibilität der Symmetrien sehr gering ausfällt, scheint auf dem Graphit sehr gut zu funktionieren, wie auch entsprechende Rechnungen zeigen [9, 10, 11]. Zusätzlich verändert sich die Form des  $L_3$ -Spektrums über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Die Intensität des Signalbeitrags um 782 eV nimmt auf Kosten der Hauptlinie zu. Aus der Position des Spektrums liegt der Schluss nahe, dass die Atome ähnlich wie beim Platin auch in der Monolage Argon durch den Einfluss der Synchrotronstrahlung noch beweglich sind und sich im Laufe der Zeit an Defekten des Substrats anlagern.

Ein weiter verändertes Absorptionsspektrum (*Abbildung [4.12]* unten) ist zu beob-



**Abbildung 4.12:** Absorptionsspektren von Co Atomen. Matrix isoliert, mit einer ML Argon immobilisiert und an Defekte des Graphit angelagert nach Desorbtion des Argons

achten, nachdem das Edelgas durch kurzes Erwärmen der Probe über die Hafttemperatur der Argonmonolage entfernt wurde. Aufgrund der höheren Temperatur und der Abwesenheit des Argons werden die Co-Atome mobiler und können auf den Terrassen des HOPG diffundieren, bis sie sich an Defektplätzen wie etwa Stufenkanten festsetzen. Die XAS-Kurve von L<sub>3</sub> zeigt nun wieder mehrere Strukturen und besitzt unter anderem ein prominentes Maximum an der Anregungsenergie der Schulter der Monolagendeposition. Die neue Struktur der Absorptionslinien wird vermutlich durch eine stärkere kovalente Bindung der Atome an den Defekten hervorgerufen, als sie auf den Terrassen des HOPGs existiert.

Die magnetische Asymmetrie der XMCD-Kurven der Atome kann durch das äußeres Feld und die Temperatur der Probe in unseren Experimenten nicht vollständig gesättigt werden. Trotzdem findet man in der magnetischen Asymmetrie der Atome in der Argonschicht die Multiplettstruktur gut ausgebildet vor (*Abbildung [4.13]*). Wie in den Absorptionsspektren verliert das dichroitische Signal diese Feinstruktur, wenn es in Kontakt mit dem HOPG gerät. An der L<sub>2</sub>-Kante ist ein schwaches positives Signal im Dichroismus zu sehen, das auf ein großes magnetisches Bahnmoment hinweist. Für die Co-Atome in einer Lage Argon auf HOPG wurde mit Hilfe der Summenregeln



das Verhältnis  $\mu_l/\mu_s = 0,4 \pm 0,1$  bestimmt. Das ungesättigte magnetische Spinmoment ergibt sich zu  $\mu_s = 0,11\mu_B/\text{Loch}$  und  $\mu_l = 0,04\mu_B/\text{Loch}$  für das Bahnmoment. Dieses Ergebnis stimmt gut mit folgender Abschätzung des magnetischen Spinmoments der Co-Atome aus der Spinmultiplizität überein:

Nimmt man, wie von Pandey [10] und Duffy [9] vorgeschlagen, für das Co-Atom auf dem HOPG eine  $3d^9$  Konfiguration und eine Spinmultiplizität  $2s + 1 = 2$  an, so kann man die paramagnetische Magnetisierungskurve der Brillouinfunktion für Spin  $1/2$  Systeme (Gleichung [4.1]) verwenden.

$$B_{1/2} = \frac{m_{\parallel}(B, T)}{m_s} = \tanh\left(\frac{(\mu_s + \mu_l)B}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

Der Anteil des magnetischen Spinmoments an der Sättigungsmagnetisierung  $m_s$  ergibt sich aus der Brillouinfunktion für die verwendeten Parameter:

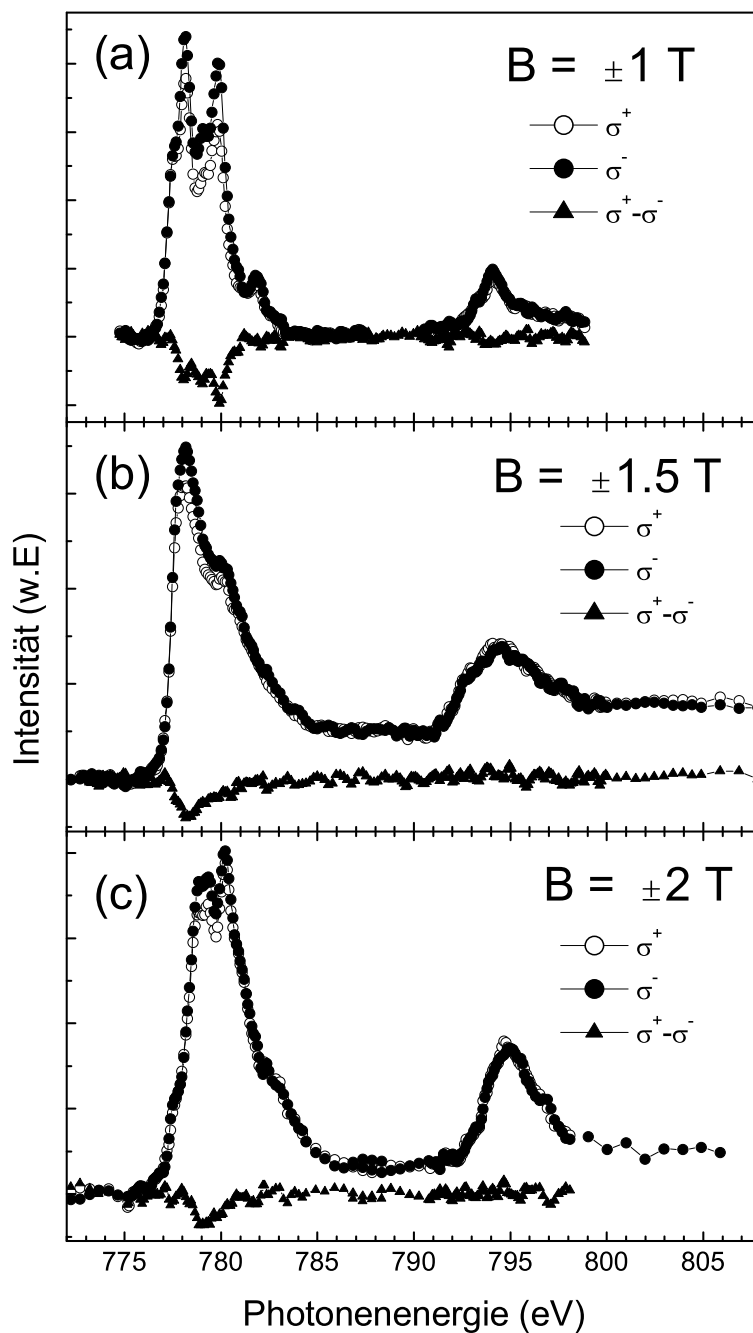
$$m_{\parallel(B,T)}/m_s = 0,12 \quad (4.2)$$

(äußeres Feld  $B$  von 1.5 Tesla und Probertemperatur  $T \approx 12K$ )

Dazu nimmt man an, dass das Bahnmoment fest an das Spinmoment gekoppelt ist und wählt  $\mu_s + \mu_l = 1,4\mu_s$ . Unter der Annahme eines ungepaarten Elektrons bzw. eines Lochs im  $3d$ -Band werden damit die experimentell ermittelten Werte für  $\mu_l/\mu_s$  bzw.  $\mu_s$  und  $\mu_l$  bestätigt.

Durch den Kontakt mit der Graphitoberfläche ändert sich somit die Besetzung des Valenzbandes des Co-Atoms vom Zustand des freien Atoms mit  $3d^7$ - zu einer  $3d^9$ -Konfiguration. Spektroskopisch ist die Verminderung der Anzahl der ungepaarten Spins in der Größe der Asymmetrie in den XMCD Messungen der drei unterschiedlichen Konfiguration in *Abbildung [4.13]* zu erkennen. Trotz zunehmender Stärke des äußeren Feldes vermindert sich der Anteil der magnetischen Asymmetrie wenn die Co-Atome die Möglichkeit erhalten in Kontakt mit dem Graphit zu kommen (b) und sich zusätzlich noch an Defekte anlagern können (c).

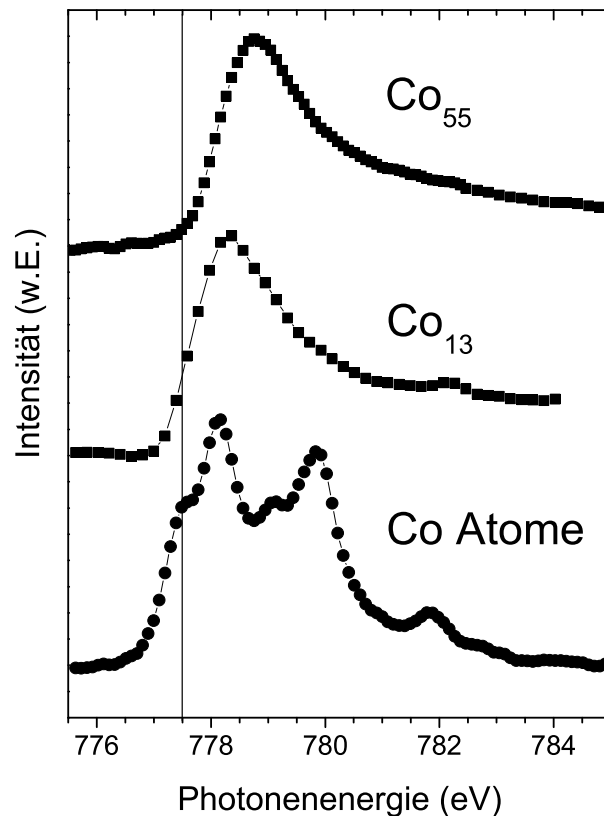
Die Besetzung der d-Niveaus der Cluster erscheint im Kontakt mit dem HOPG ohne stabilisierende Matrix über  $3d^9$  hinaus erhöht. Eine Ursache für diesen Effekt können neben der Bildung von kleinen Clustern oder Inseln vor allem Hybridisierungseffekte mit dem Graphit sein. Eine tiefergehende Diskussion der Wechselwirkung mit dem Graphit erfolgt in *Kapitel [5.4]*.



**Abbildung 4.13:** XMCD-Spektren von Co Atomen. Matrix isoliert, mit einer ML Argon immobilisiert und nach Desorption des Argons an Defekten des Graphit angelagert. Die Größe des dichroitischen Signals verringert sich deutlich, wenn die Atome die Möglichkeit erhalten, in Kontakt mit der Graphitfläche (b) und mit Defekten (c) zu treten. Obwohl das äußere Magnetfeld in letztem Fall doppelt so hoch gewählt wurde wie für die Atome im Argon, ist die Asymmetrie geringer.

### Co Cluster

Die magnetischen Eigenschaften von massenselektiv deponierten Clustern im Bereich von  $Co_{13}$  bis  $Co_{60}$  Atomen/Cluster wurde ebenfalls mit XMCD untersucht. Die Absorptionskurven der Co-Cluster unterscheiden sich deutlich in ihrer Form und Energie von den zuvor gezeigten Co-Atomen. Anstelle der Multiplettstrukturen, in den Spektren der Atome im Argon, sind nun festkörperartige Linienformen zu finden. Die Schwelle der Absorption der  $L_3$ -Kante verschiebt zu höheren Anregungsenergien mit zunehmender Clustergröße. Dieser Trend ist in *Abbildung [4.14]* für Co-Atome,  $Co_{13}$  und  $Co_{55}$  dargestellt.



**Abbildung 4.14:** XAS Aufnahmen von Co-Teilchen in Argon. Die Verschiebung des Startpunktes des Absorptionssignals zu höheren Anregungsenergien ist für Co-Atome,  $Co_{13}$  und  $Co_{55}$  gut zu erkennen.

### Das magnetische Gesamtmoment

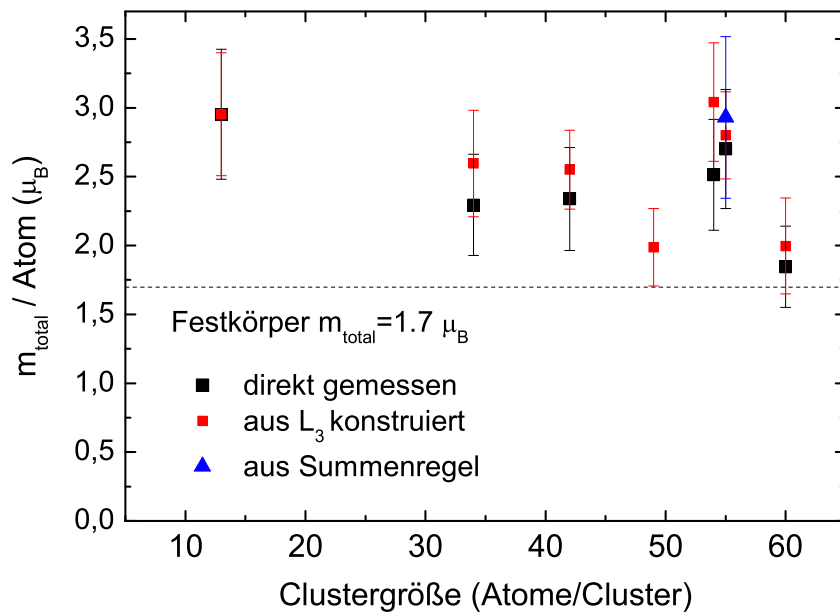
Das magnetische Gesamtmoment der Cluster  $\mu_{total}$  kann durch zwei voneinander unabhängigen Mess- und Auswertemethoden bestimmt werden.

Die Anwendung der Summenregeln auf die XMCD-Kurven und die Bestimmung der Momente der Cluster durch das Anpassen von Langevinkurven an die Magnetisierungskurven der superparamagnetischen Cluster führen unter Berücksichtigung der verwendeten Näherungen zum gleichen Ergebnis.

Um die Summenregeln auf die untergrundbereinigten XMCD-Spektren anwenden zu können, ist die Kenntnis der unbesetzten d-Zustände pro Atom nötig, damit man absolute magnetische Momente pro Atom erhält. Limitierend für die Auswertung und dominant für die Fehlerbalken ist dort vor allem die Bestimmung der Fläche des unmagnetischen Absorptionsspektrums. Der Beitrag des Dipolterms  $T_z$  ist in diesen Messungen unbekannt und in den Spin,- bzw Gesamtmomenten enthalten. Diese Methode der Auswertung war nur an  $Co_{55}$  möglich.

Unter der Annahme einer fehlenden Anisotropie der Cluster in der Argonmatrix kann das magnetische Moment  $\mu_{total}$  mit Hilfe der Langevingleichung für para- beziehungsweise superparamagnetisches Verhalten der Cluster anhand ihrer Magnetisierungskurven gewonnen werden.

Die Magnetisierungskurven wiederum wurden in dieser Arbeit auch durch zwei Methoden bestimmt. Zum einen wurde die Absorption bei festgehaltener Photonenenergie und variierendem äußeren Feld gemessen, zum anderen wurden aus kurzen, schnellen, dichroitischen Messungen der, auf die Höhe der weißen Linie normierten  $L_3$ -Kante, Magnetisierungskurven konstruiert. Zur Bestimmung der Fehlerbalken wurden hier die Unsicherheiten aus der Fitroutine und der Temperaturmessung verwendet. Die Übereinstimmungen der beiden Messmethoden ist in *Tabelle [4.2]* gut zu

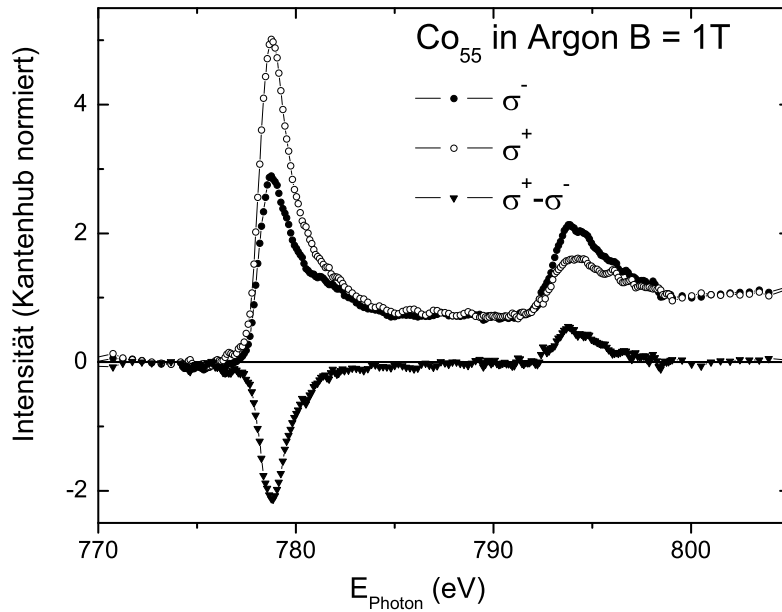


**Abbildung 4.15:** Gesättigtes magnetisches Gesamtmoment der Cluster aus Langevinfits der Magnetisierungskurven. Die Magnetisierungskurven wurden sowohl direkt gemessen (schwarz) als auch aus Asymmetrien der  $L_3$ -Kante konstruiert (rot). Die Größe der Fehler wird vor allem durch die Bestimmung der Fläche der untergrundbereinigten, "weißen Linie" bestimmt.

erkennen. Mit Ausnahme des 54'er Clusters dessen zur Auswertung benötigte Spektren insgesamt von schlechter Qualität sind, stimmen die ermittelten Momente recht gut überein.

Cluster	Co <sub>13</sub>	Co <sub>34</sub>	Co <sub>42</sub>	Co <sub>49</sub>	Co <sub>54</sub>	Co <sub>55</sub>	Co <sub>60</sub>
Magn direkt $\mu_{ges}(\mu_B/Atom)$	2.95	2.30	2.34	–	2.51	2.70	1.85
Magn konstr. $\mu_{ges}(\mu_B/Atom)$	2.95	2.60	2.55	1.98	3.04	2.80	2.0

**Tabelle 4.2:** Magnetisches Gesamtmoment der Cluster aus Langevinfits von direkt gemessenen (Zeile1) und aus dichroitischen Spektren konstruierten Magnetisierungskurven (Zeile2).



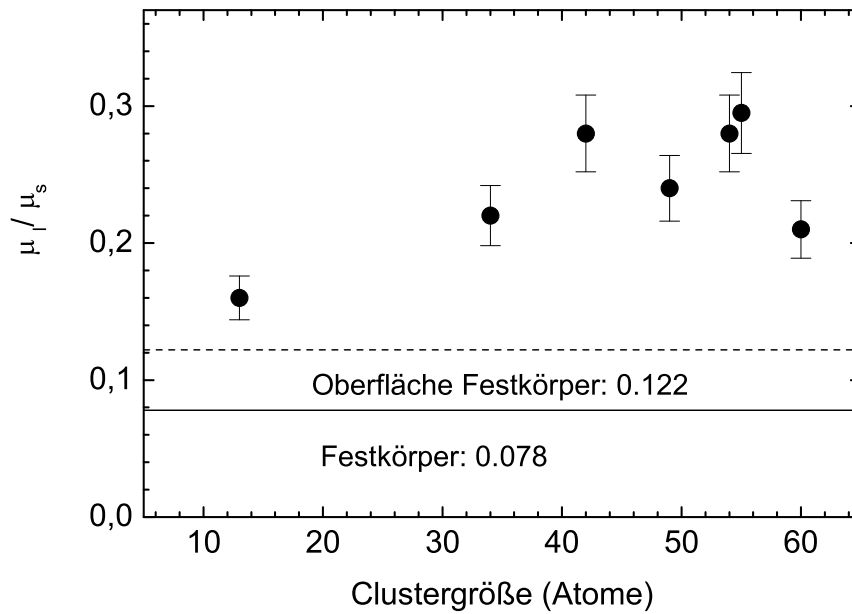
**Abbildung 4.16:** Bestimmung der magnetischen Momente aus den zirkulardichroitischen Spektren an L3 und L2 Kante des Co<sub>55</sub>

### Die magnetischen Momente $\mu_l$ und $\mu_s$ :

Die getrennte Bestimmung von  $\mu_l$  und  $\mu_s$  ist aufgrund der Signalqualität und auftretenden Drifts des Untergrundsignals während der Messungen nur an Co<sub>55</sub> Clustern und Co-Atomen möglich. Die Bestimmung der kantenhubbereinigten Spektren erweist sich dabei als relativ schwierig. Für Co<sub>55</sub> ergeben die Auswertungen für das Bahnmoment  $\mu_l = 0.67\mu_B$  und das Spinmoment  $\mu_s = 2.28\mu_B$  und damit ein magnetisches Gesamtmoment von  $\mu_{ges} = 2.95\mu_B$ , was gut mit den Ergebnissen aus den Magnetisierungskurven übereinstimmt. Für die Anzahl der Löcher im 3d-Band/Atom wurde dabei der Wert des Festkörpers von 2.49 verwendet.

### Das Bahn zu Spin Verhältnis $\mu_l/\mu_s$

Für die untersuchten Cluster wurde aus der magnetischen Asymmetrie das Verhältnis von Bahn-Moment zu Spin-Moment bestimmt. An der Oberfläche von großen Clustern und bei sehr kleinen Clustern im gesamten Teilchen liegen andere Symmetrien und Besetzungen der Bänder vor, als im Festkörper. Man stellt ein gegenüber dem Volumen erhöhtes magnetisches Spinmoment fest. Zusätzlich wird das Bahnmoment



**Abbildung 4.17:** Verhältnis von magnetischem Bahn zu Spinmoment. Für alle untersuchten Cluster ist das Verhältnis  $\mu_l/\mu_s$  deutlich über dem Wert für die Oberfläche des Festkörpers. Der experimentelle Fehler beträgt in etwa 10%

durch das Kristallfeld nicht mehr vollständig unterdrückt und man findet deutlich höhere magnetische Bahnmomente, und damit ein anderes Verhältnis  $\mu_l/\mu_s$  als im Festkörper (0.078) und an der Oberfläche des Festkörpers (0.122) [144] vor [145]. Die

Cluster	$Co_1$	$Co_{13}$	$Co_{34}$	$Co_{42}$	$Co_{49}$	$Co_{54}$	$Co_{55}$	$Co_{60}$
$\mu_l/\mu_s$	0.4	0.16	0.22	0.28	0.24	0.28	0.30	0.21

**Tabelle 4.3:** Verhältnis von magnetischem Bahn zu Spinmoment.

Bestimmung von  $\mu_l/\mu_s$  erfolgte mit Hilfe der Summenregeln aus Gleichung [1.13] und ist wie in Abschnitt[1.4.4] dargelegt, mit einem geringeren relativen Fehler als für  $\mu_l$  oder  $\mu_s$  /behaftet, da weder die Kenntnis der Lochzahl, noch Informationen über den genauen Polarisationsgrad des zirkularpolarisierten Lichts, die vollständige Sättigung der Probe und die Stärke der Magnetisierung der Cluster dazu verwendet werden. Diese Daten werden zwar bei der separaten Bestimmung von  $\mu_l$  und  $\mu_s$  benutzt, tauchen aber wie auch die Fläche der unmagnetischen Absorptionslinie in der Formel von  $\mu_l/\mu_s$  nicht auf. In Tabelle [4.3] sind die berechneten Werte  $\mu_l/\mu_s$  dargestellt, in Abbildung [4.17] als Funktion der Clustergröße aufgetragen. Für alle untersuchten Cluster ist das Verhältnis  $\mu_l/\mu_s$  deutlich über dem Wert für die Oberfläche des Festkörpers.

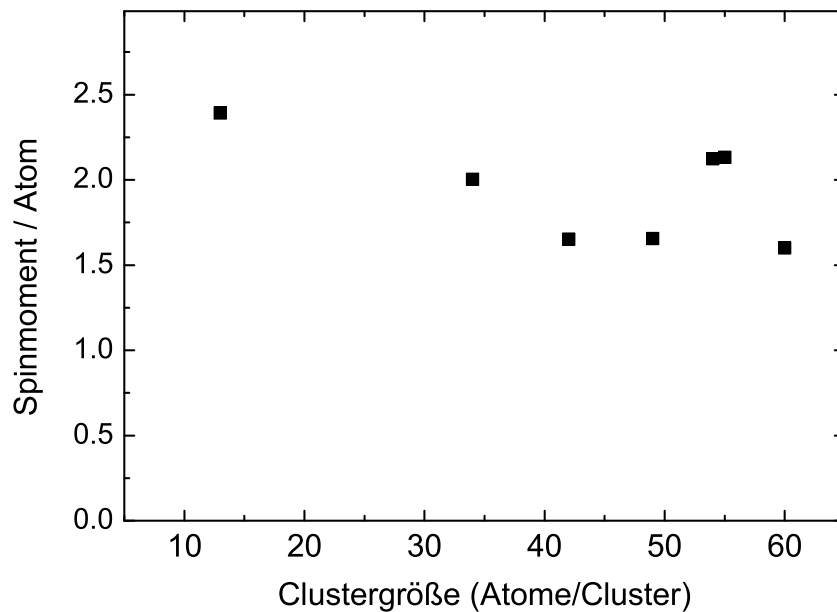
### Spinmoment und Anzahl der Löcher

Betrachtet man die Messungen der Verhältnisse  $\mu_l/\mu_s$  und die magnetischen Momente aus den Langevinfits der beiden vorherigen Abschnitte zusammen, so kann daraus

Cluster	$Co_{13}$	$Co_{34}$	$Co_{42}$	$Co_{49}$	$Co_{54}$	$Co_{55}$	$Co_{60}$
$\mu_s / Atom$	2.55	1.99	1.97	1.66	2.11	2.14	1.60

**Tabelle 4.4:** Größe des magnetischen Spinmoments pro Atom im 3d-Band bestimmt aus  $\mu_l / \mu_s$  der XMCD-Messungen und  $\mu_{ges}$  der Langevinfits.

eine obere und untere Grenze für die Anzahl der Löcher pro Clustergröße abgeschätzt werden. Während die Summenregel für  $\mu_l / \mu_s$ , wie auch die Langevin Gleichung ohne die Angabe der atomaren Lochzahl  $n_{hole,3d}$  der Cluster und ohne vollständige magnetische Sättigung der Probe auskommen, ist aus der einfachen Annahme  $\mu_l + \mu_s = \mu_{ges}$  das gesättigte magnetische Spinmoment und die Anzahl der Löcher zu bestimmen. Von Messungen an Festkörperproben und aus Rechnungen ist bekannt, dass von den 2.49 Löchern pro Atom [66] im d-Band des Festkörpers jedes im Mittel mit  $0.64\mu_B$  zur Spinmagnetisierung beiträgt. Die physikalisch sinnvolle Obergrenze des magnetischen Spinbeitrages pro Loch hingegen liegt bei  $1\mu_B / n_{hole,3d}$ . Nimmt man vereinfacht an, dass die Anzahl der freien d-Zustände pro Atom im Cluster gleich oder größer als die des Festkörpers ist, so sollte auch das Spinmoment zwischen  $1.59\mu_B / Atom$  und  $2.49\mu_B / Atom$  zu finden sein. Wie in *Abbildung [4.18]* zu erkennen, variiert die Größe des Spinmomentes pro Atom von  $1.6\mu_B$  bis  $2.55\mu_B$ , der Beitrag des Spinmomentes liegt damit für alle Cluster innerhalb der physikalischen sinnvollen Grenzen, in jedem Fall jedoch über dem Wert für den Festkörper [66].



**Abbildung 4.18:** Größe des magnetischen Spinmoments pro Atom im 3d-Band bestimmt aus den  $\mu_l / \mu_s$  der XMCD-Messungen und den  $\mu_{ges}$  der Langevinfits.

### Der $T_z$ -Term

Die qualitativ guten Messungen an den  $C_{055}$  Clustern ermöglichen es, die Größe des  $T_z$ -Terms durch den Vergleich des magnetischen Gesamtmoments aus den Langevin-Kurven mit den Ergebnissen der Summenregeln abzuschätzen. Mit den Summenregeln findet man  $\mu_l = 0.67 \mu_B / Atom$  und  $\mu_s = 2.28 \mu_B / Atom$  und damit ein magnetisches Gesamtmoment von  $2.95 \mu_B / Atom$ . Aus den Anpassungen der Langevinfunktion an die Magnetisierungskurven erhält man ein magnetisches Gesamtmoment von  $2.75 \pm 0.25 \mu_B$ . Da der  $T_z$ -Term nur die Summenregel des Spinmoments betrifft, ist es in dieser Abschätzung vertretbar, den Wert  $\mu_l$  als korrekt anzunehmen, und damit aus dem Ergebnis der paramagnetischen Anpassung das Spinmoment zu berechnen. Man erhält somit für das Spinmoment  $\mu_s = 2.08 \mu_B$  und der Beitrag des  $T_z$  Terms kann zu  $\approx 0.2 \mu_B / Atom$  abgeschätzt werden. Der Fehler in der Bestimmung von  $\mu_s$  durch  $T_z$  beträgt damit für die untersuchten  $C_{055}$  Cluster  $\approx 10\%$ . Die Abweichung in der Bestimmung des Gesamtmoments der paramagnetischen von der dichroitischen Methode liegt somit im Bereich des Einzelfehlers der beiden Meßmethoden. Verglichen mit der Genauigkeit der Summenregel, die häufig einen Fehler von 20% oder mehr aufweist, äußert sich der  $T_z$  Term hier als eine, zwar nicht vollständig vernachlässigbare, aber keinesfalls dominierende Größe in der Bestimmung der magnetischen Spinmomente der untersuchten Cluster.

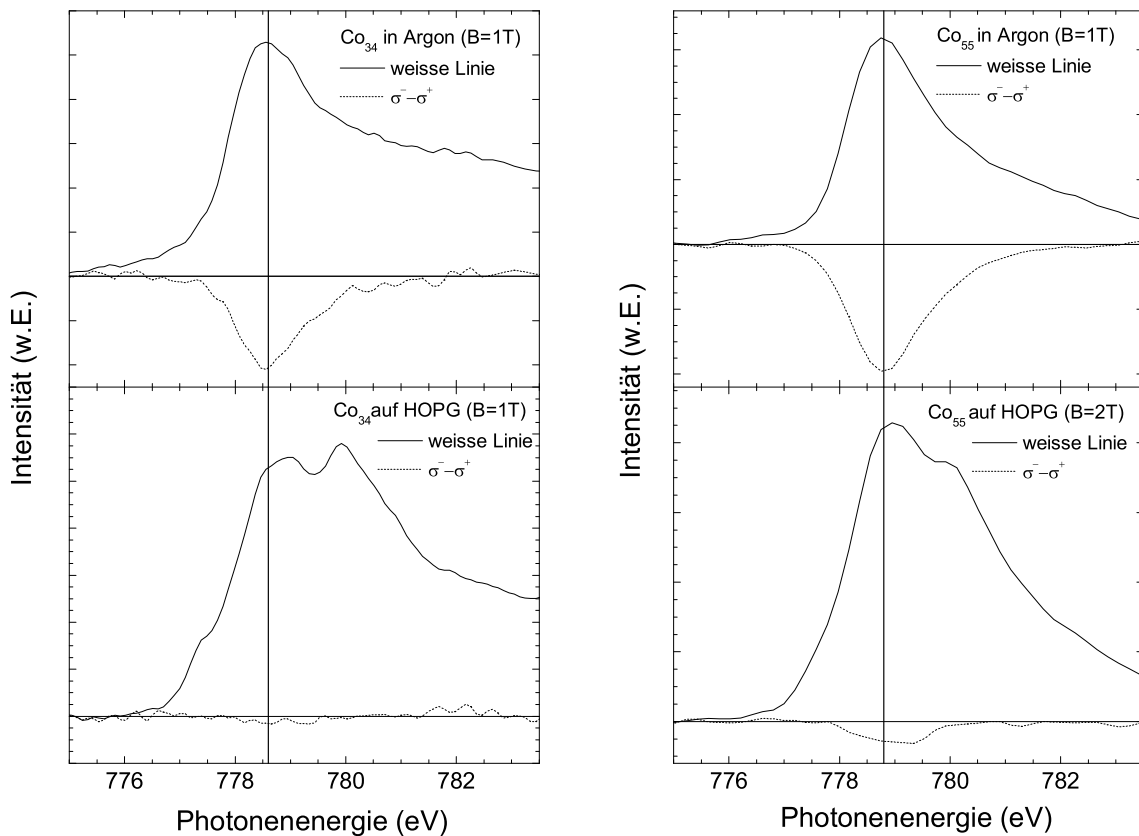


#### 4.1.4 Co - Cluster auf HOPG

Wie in den Experimenten an Fe- und Ni-Clustern, wurden auch die Co-Cluster nach Desorption der Argonmatrix auf Veränderungen in den magnetischen Momenten pro Atom untersucht.

#### Magnetische Eigenschaften auf HOPG

Aus Kapitel [2.2.4] ist am Beispiel der  $Co_{49}$ -Cluster verdeutlicht worden, dass die Asymmetrie der dichroitischen Spektren der Cluster allein durch lange Mess- und Bestrahlzeiten im Synchrotronlicht an Intensität verlieren. Die gleichen Veränderungen



**Abbildung 4.19:** Unterschiede in den Absorptionsspektren und den magnetischen Asymmetrien für  $Co_{34}$  und  $Co_{55}$  bei  $B = 1T$  für die Messungen im Argon und  $B = 2T$  für die Experimente auf dem HOPG. Sind die Cluster im Kontakt mit dem Graphit ist die magnetische Asymmetrie der Cluster nur noch vermindert zu beobachten. Die Stärke der Wechselwirkung mit dem Substrat ist neben der verminderten Asymmetrie im Intensitätsverhältnis von Haupt- zu Nebenlinie zu erkennen.

treten nach Erwärmen der Probe auf ca. 50K und dadurch stimulierter Desorption der Argonschicht auf. Die, gegenüber dem Festkörper erhöhten, magnetischen Momente

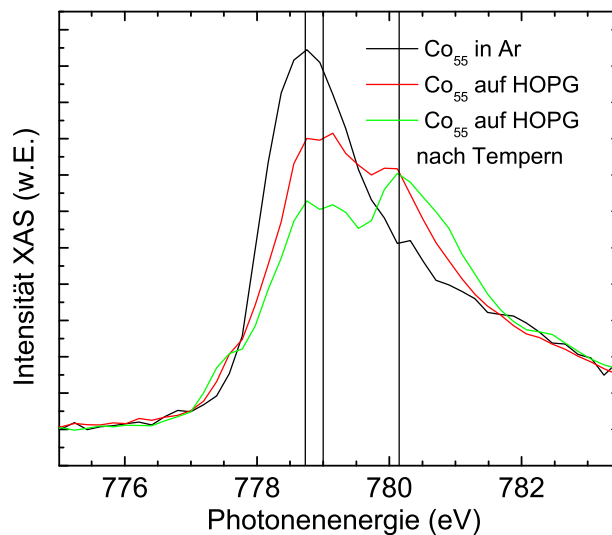
der Co-Cluster sind reduziert, sobald die Cluster in Wechselwirkung mit dem Graphit treten. Der Kontakt mit dem Graphit und zusätzliches Anlagern der Teilchen an Stufenkanten und Defekten spiegelt sich in der Verminderung der Asymmetrie und Änderungen in der Form der Absorptionslinie wieder.

Ein vollständiges Unterdrücken der Asymmetrie ist nicht bei allen untersuchten Co-Clustern zu finden. Bei den größeren Clustern ( $C_{055}$ ) lässt sich, ähnlich zu den Ni-Clustern, noch eine Restmagnetisierung ausmachen (Abbildung [4.19]). Gleichzeitig weisen die Absorptionsspektren deutliche Veränderungen in der spektralen Form auf.

### Spektrale Form der $L_3$ -Kante

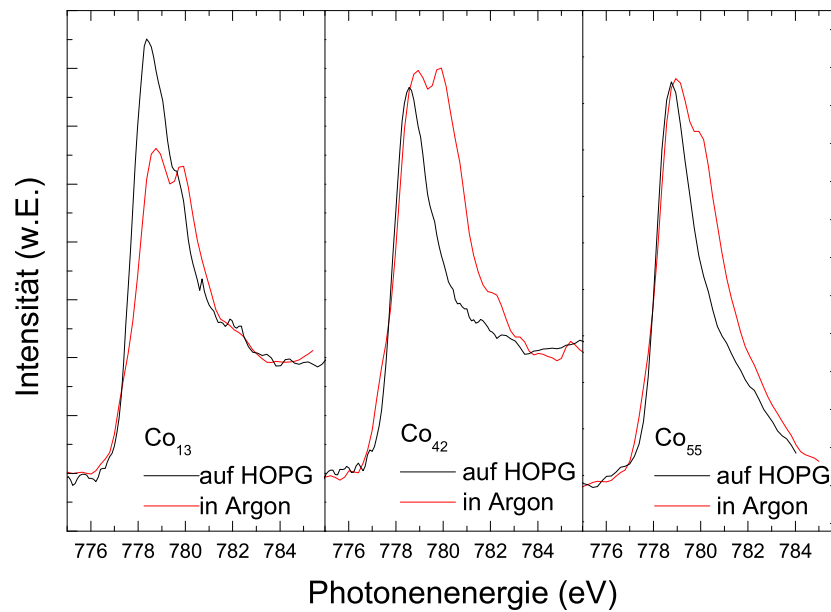
Während die Spektren der Co-Atome relativ scharfe Strukturen in der Argonmatrix und auf dem Graphit aufweisen, sind die Spektren der Co-Cluster den Spektren des Festkörpers bereits recht ähnlich. Der Kontakt mit dem HOPG führt wie bei den Co-Atomen zu einer zusätzlichen Signatur bei höheren Anregungsenergien.

Ein Vergleich der spektralen Form der  $L_3$ -Spektren im Argon und auf dem HOPG zeigt, dass sich beim Kontakt mit dem HOPG die  $L_3$  Hauptlinie um  $\approx 0.25\text{eV}$  zu höheren Photonenenergien verschiebt. Eine zweite Struktur im  $L_3$ -Spektrum erscheint bei einer Photonenenergie, die  $1.1\text{ eV}$  höher als die Anregungsenergie der verschobenen Hauptlinien auf dem Graphit ist. Spektrales Gewicht geht von der Hauptlinie auf die höherenergetische Komponente über, nachdem die Cluster durch Anwärmen der Probe kurzzeitig mobil geworden sind (Abbildung [4.20]). Im Gegensatz zu den



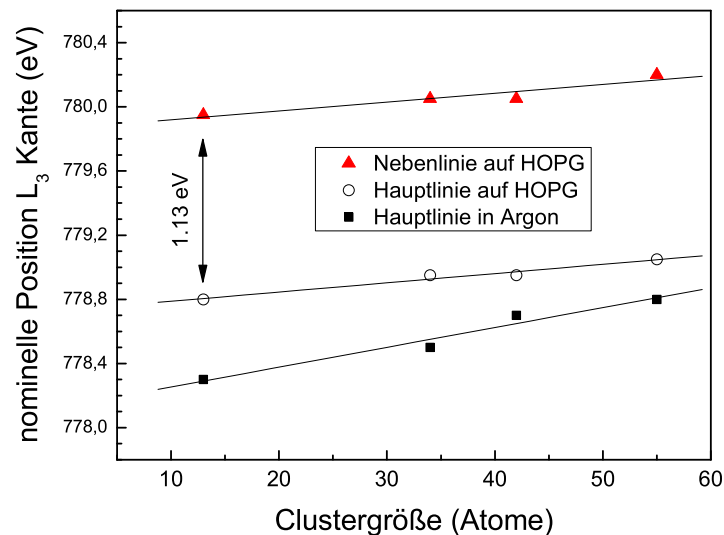
**Abbildung 4.20:** Verschiebung des Maximums der  $L_3$ -Linie der Cluster nach Übergang vom Argon aufs Graphit und Erwärmen der Probe auf ca. 90K. Durch das Erwärmen verringert sich die Intensität der Hauptlinie zugunsten der Nebenlinie bei höheren Photonenenergien.

Experimenten an den Ni-Clustern, findet man für Co-Cluster die Maxima der Absorption für kleine Teilchen bei größeren Bindungsenergien als für große. Im Kontakt mit dem Graphit ist das Maximum nicht, wie im Fall des Nickels, bei der gleichen Ener-



**Abbildung 4.21:** Verschiebung des Maximums der  $L_3$ -Linie bezüglich ihrer energetischen Position für Cluster in Argon. Die zweite Struktur, die beim Kontakt mit dem Graphit im Absorptionsspektrum erscheint, ist dazu um  $1.1\text{eV}$  verschoben.

gie zu finden, sondern verschiebt mit der Größe der untersuchten Cluster zu höheren Anregungsenergien. Die größenabhängige Verschiebung des Maximums der  $L_3$ -Linie ist für die Cluster im Argon stärker zu beobachten als auf dem Graphit.



**Abbildung 4.22:** Größenabhängige Verschiebung des Maximums der  $L_3$ -Linie für Cluster in Argon und auf HOPG. Die zweite Struktur in den Spektren auf Graphit wird hier als Nebenlinie bezeichnet. Die größenabhängige Verschiebung des Maximums ist für die Cluster im Argon größer als auf dem HOPG.

## 4.2 Photoemissionsexperimente an Clustern

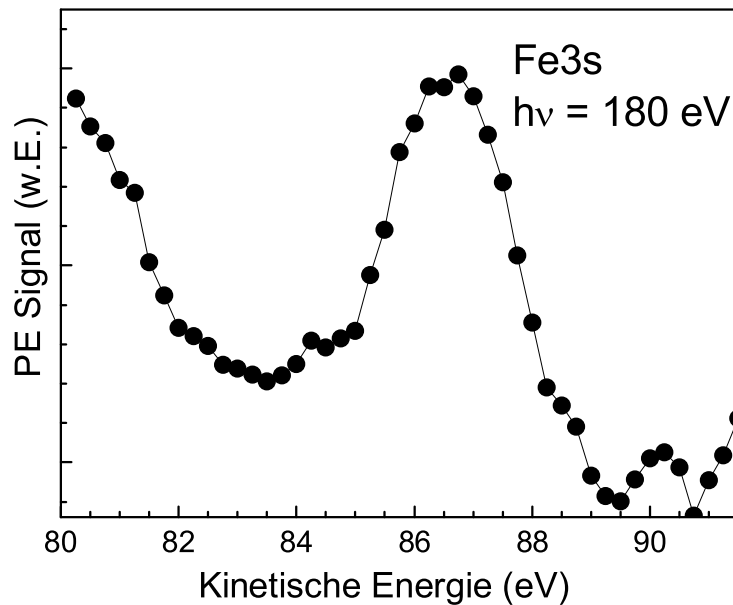
Die in XMCD gemessene, reduzierte und teilweise vollständig unterdrückte magnetische Asymmetrie der Cluster und Atome im Kontakt mit dem Graphit liefert noch keine Hinweise darauf, welcher Mechanismus hinter diesem Effekt steht. Rechnungen für Adatome auf Benzol[9] deuten an, dass die d-artige Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-niveaus unterdrückt wird und sich damit ein Lücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen bildet. Bei genügend großer Aufspaltung wird so ein unmagnetischer Grundzustand eingenommen. Andererseits gibt es Hinweise darauf, dass speziell für das Eisen eine strukturelle Phasenumwandlung in eine nichtmagnetische Hochdruckphase stattfinden kann. Für diese Phase ist es momentan umstritten, ob das Eisen vollkommen unmagnetisch [146] oder lediglich in einer energetisch günstigeren, effektiv antiferromagnetischen, komplexen nichtkollinearen Spinstruktur vorliegt [147, 148]. Um Aussagen über die magnetische Ordnung der Teilchen treffen zu können, wurden Untersuchungen an Fe 3s Niveaus [139] sowie resonante Photoemissionsexperimente an den 3p- und 2p-Niveaus von Nickel vorgenommen.

### 4.2.1 PES an Fe 3s

Neben der Größe der magnetischen Momente beeinflusst die Besetzung der 3d-Niveaus der Übergangsmetalle auch die Austauschspaltung der zugehörigen 3s Spektren in Photoemission, welche aus der Kopplung zwischen dem Spin des durch Photoemission angeregten Rumpfloches mit dem Gesamtspin  $S$  des 3d Valenzbandes im Endzustand resultiert [149]. Man erwartet in diesem einfachsten Fall Endzustände in high-spin ( $S + \frac{1}{2}$ ) und low-spin ( $S - \frac{1}{2}$ ) Konfiguration [150].

Die Aufspaltung der 3s Linie ist in erster Näherung proportional zum Gesamtspin  $S$  des d-Bandes, wobei das Intensitätsverhältnis der high-spin zu den low-spin Linien über die Spinmultiplizität mit  $S/(S + 1)$  [152] gegeben ist. Für die frühen unmagnetischen Übergangsmetallverbindungen mit formal leerer d-Schale  $d^0$  wird keine Aufspaltung der 3s Linie beobachtet [153], obwohl tatsächlich besetzte d-artige Zustände durch die Bindungen mit den Liganden vorliegen. Das kann als Bestätigung dafür gesehen werden, dass in diamagnetischen Systemen der Gesamtspin  $S=0$  der 3d Valenzschale trotz des Einflusses der kovalenten Bindung zwischen den 3d-Orbitalen und denen der Liganden erhalten bleibt. Es muss wohl zwischen dem lokalen magnetischen Moment als Eigenschaft des zu untersuchenden Clusters, bestehend aus dem Übergangsmetallion und seiner Ligandenhülle und einem echten lokalen Spin der 3d-artigen Elektronen, welchen das 3s Rumpfniveau beim Photoemissionsprozess spürt, unterschieden werden.

Es existieren in der Literatur [154] mehrere Beispiele für Verbindungen der späten Übergangsmetalle, in denen die Multiplettaufspaltung der 3s Niveaus mit dem magnetischen Moment der Probe skaliert. Die Aufspaltung der 3s-Linie beträgt typischerweise 4-5 Elektronenvolt. Auch für einige paramagnetische Eisenverbindungen wurden Spektren mit einer Austauschspaltung gemessen, es wurden jedoch für Verbindungen mit einem geordneten magnetischen Grundzustand keine Singlettspektren gemessen [154].



**Abbildung 4.23:** Fe 3s Photoemissionsspektren bei 180eV Photonenenergie einer Clustergrößenverteilung mit  $\bar{N} \approx 67$ , aufgenommen nach Softlanding in Argon und anschließender Desorption des Edelgases [151]. Eine Aufspaltung der 3s Linie, wie sie für magnetische Fe-Verbindungen gemessen wird, kann an dem unmagnetischen Fe auf HOPG nicht beobachtet werden.

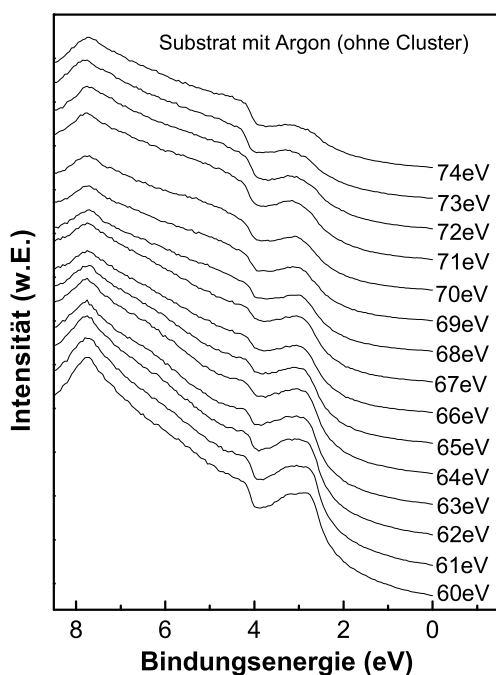
Die hier vorgestellten Photoelektronenspektren des Fe 3s Niveaus stammen von einer Massenverteilung von Fe-Clustern im Bereich von  $7 < N < 100$  Atomen, ähnlich wie in den XAS-Experimenten. Die mittlere Clustergröße liegt auch hier wieder in etwa bei  $\approx 65 - 70$  Atomen. Die Bedeckung der Graphitprobe mit Fe-Clustern entspricht 5 % einer Monolage von Fe-Atomen. Die Photoemissionsmessungen wurden an der Beamline U49 am Synchrotron BESSY-II in Berlin aufgenommen.

Das Fehlen einer 3s-Aufspaltung in den Spektren der Fe-Cluster legt den Schluss nahe, dass die magnetischen Momente in den kleinen Clustern vollständig unterdrückt werden und bei größeren Clustern sich an der Grenzfläche von Substrat Cluster eine magnetisch tote Schicht Eisen befindet. Edmonds und Mitarbeiter finden an Fe-Clustern mit 300 und mehr Atomen magnetische Momente für auf Graphit deponierte Teilchen die mit denen des Festkörpers vergleichbar sind [15]. Durch die XMCD- und PES-Experimente ist jetzt verständlich, warum diese Experimente nicht so hohe magnetische Momente für die Cluster feststellen konnten wie von Billas [31] in der Gasphase gemessen wurde. Mögliche Ursachen die diese Unterdrückung der Magnetisierung erklären, werden in Kapitel [5.4] diskutiert.

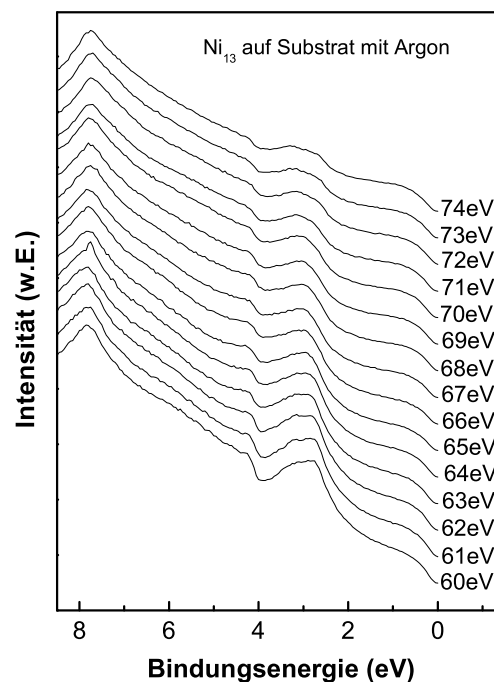
### 4.2.2 RESPES an Ni 3p

Wie bereits in den XMCD Experimenten an den Nickelclustern zu erkennen ist, zeigen die Ni-Cluster bereits in der Edelgasumgebung gegenüber dem Ni-Festkörper eine verminderte magnetische Momente. Rechnungen von Pacchioni [7] geben Hinweise auf eine repulsive Wechselwirkung des Argons mit den 4s-artigen Elektronen des Nickels, wodurch diese destabilisiert werden und eine Höherbesetzung der 3d-Niveaus ermöglichen. Diese Umbesetzung führt jedoch nicht zu einem vollständigen Auffüllen der 3d-Niveaus, weshalb die 2p- Absorptionsresonanz auch weiterhin beobachtbar ist. Durch den Kontakt der Cluster mit dem HOPG erfährt das Gesamtmoment eine weitere Reduktion. Intuitiv ist anzunehmen, dass die Wechselwirkung mit dem HOPG zu einem weiteren Auffüllen der 3d-artigen Zustände führt. Zur Aufklärung eines möglichen Ladungstransfers in die d-Niveaus der Cluster und der damit verbundenen Verminderung ihrer Magnetisierung wurden Photoelektronenspektroskopie und resonante Photoelektronenspektroskopie Experimente an Nickelverteilungen in Argon auf HOPG gemessen. Die Experimente wurden am Strahlrohr U125/1 SGM des Max-Born-Institutes bei BESSYII durchgeführt, da dieses Strahlrohr die benötigten Photonenenergien um die Ni 3p Schwelle (ca. 65 eV) anbietet.

Die untersuchten Proben sind Größenverteilungen mit einem Bereich von 2-24 Atomen pro Cluster. Es wurden zwei Proben präpariert mit deponierten Mengen an Ni



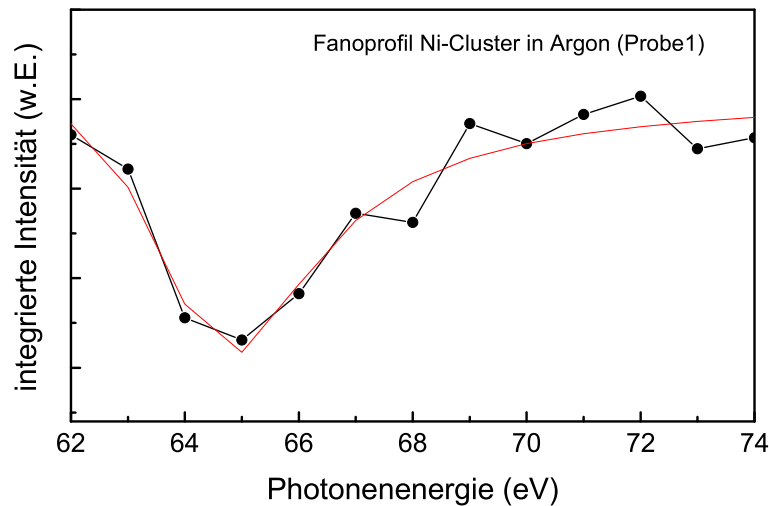
**Abbildung 4.24:** Signal des Substrates mit Argon bedeckt im Energiebereich der Ni 3p Linien für verschiedene Anregungsenergien



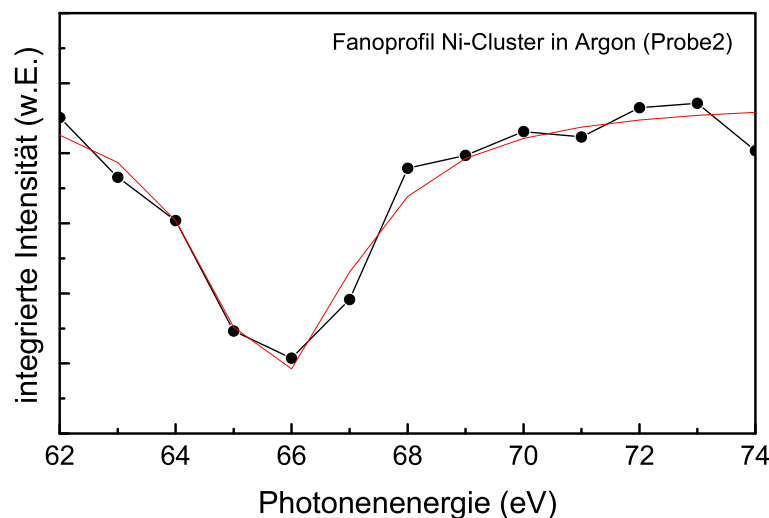
**Abbildung 4.25:** Ni Cluster auf dem Probensystem Argon/HOPG; der Unterschied zu den Spektren ohne Nickel (links) ist aufgrund des geringen Wirkungsquerschnittes des Nickels nur als Erhöhung im Bereich kleiner Bindungsenergien zu finden.

men pro Cluster. Es wurden zwei Proben präpariert mit deponierten Mengen an Ni

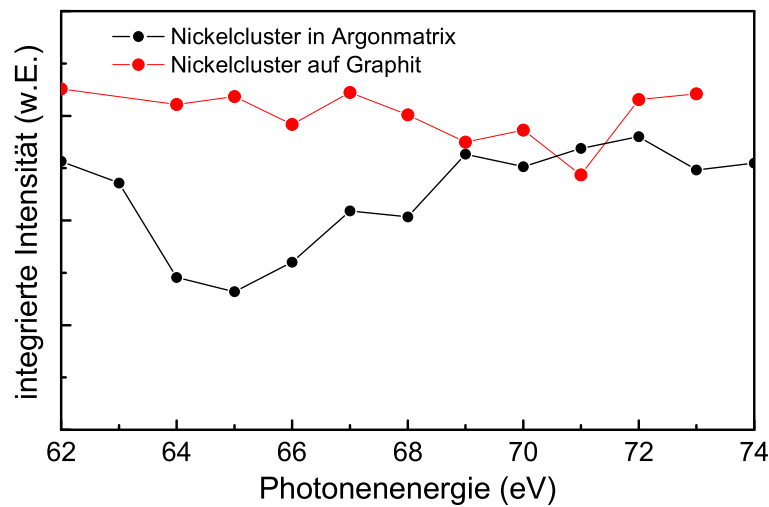
die ca. 2% und 3% einer atomaren Monolage entsprechen. Die Messungen zur resonanten Photoemission wurden sowohl in der Argonmatrix als auch mit den Clustern auf dem reinen HOPG durchgeführt. Aufgrund der geringen Intensität des Signals des Nickels ist es nötig, die Spektren mit Nickel durch zuvor gemessene Untergrundspektren ohne Nickel wie in *Kapitel [2.3]* beschrieben zu bereinigen. Der geringe Wirkungsquerschnitts der 3p-Schwelle lässt das Nickel nur sehr schwach am Gesamtsignal beitragen, wie im Vergleich des relevanten Energiebereiches für verschiedene Anregungsenergien mit (*Abbildung [4.25]*) und ohne (*Abbildung [4.24]*) Nickel dargestellt ist.



**Abbildung 4.26:** Fanoresonanz am Valenzband der Clusterverteilung ( $n=2..24$ ), gemessen um die Schwelle der 3p-Anregung ( $62 < \hbar\omega < 74$ ), zusammen mit angepasstem Fanoprofil.



**Abbildung 4.27:** Fanoresonanz am Valenzband der massenselektierten Cluster  $C_{013}$  an der Schwelle der 3p-Anregung ( $62 < \hbar\omega < 74$ ), zusammen mit angepasstem Fanoprofil.



**Abbildung 4.28:** Nickel Cluster in Argon und auf Graphit zeigen verschiedene Resonanzverhalten am Valenzband. Die im Argon beobachtete Fanlinienform mit sehr kleinem Kopplungsparameter  $q$  verschwindet hier vollständig.

Das Signal der resonanten Überhöhung des 6 eV Satelliten ist in diesen Messungen sehr gering und schwer vom Untergrund des Substrates zu trennen.

Zur Charakterisierung des resonanten Verhaltens der Proben wie in Kapitel [2.3] beschrieben, wurden die Flächen der Differenzspektren der EDC-Kurven zwischen  $E_B = 0,25$  und  $E_B = 1,6$  eV integriert und für alle gemessenen Photonenergien dargestellt. Aus Kapitel [1.4.6] ist bekannt, dass die Interferenz die gemessene Intensität am Valenzband des Nickels nahe der Fermienergie im Gegensatz zum Signal des 6 eV Satelliten vermindert. Die Intensität an der Absorptionsschwelle ist unterdrückt und es folgt anschließend keine Überhöhung. Dies entspricht einem Fanoprofil mit einem sehr kleinen Kopplungsparameter nahe  $q = 0$  eV (siehe Abbildung [4.26]). Der Gammafaktor  $\Gamma$  der Fanlinie wird in diesen Auswertungen zu  $\Gamma \approx 1,4$  eV bestimmt. Die Auswertungen der Daten für die Nickel Cluster in Argon zeigen ein Verhalten, das dem Festkörper sehr ähnlich ist [73]. Die Fanparameter sprechen somit dafür, den beobachteten Photoemissionsprozess einem  $3d^9$ -Zustand wie im Festkörper zuzuordnen.

Nach Erwärmen der Probe und Desorption des Argons wurden die gleichen Messungen erneut durchgeführt. Ein resonantes Profil ist im Rahmen der Auflösung für die Nickelcluster nicht mehr festzustellen, wie in Abbildung [4.28] für "Probe 1" gezeigt ist. Die Diskussion dieses Experiments, vor allem im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Untersuchungen an der Ni-2p-Schwelle des folgenden Kapitels, erfolgt in Abschnitt [5.3.2]



### 4.2.3 Untersuchungen an den Ni 2p-Rumpfniveaus

Um die Ergebnisse der Messungen an der 3p-Schwelle, die unter dem Mangel des geringen Wirkungsquerschnitts dieser Anregung zu leiden hatten, noch weiter zu untermauern, werden in diesem Kapitel Untersuchungen an der Ni 2p Schwelle mit Röntgenphotoemissionsspektroskopie (*X-ray photo emission spectroscopy*) (XPS) und RESPES für verschiedene Clustergrößen vorgestellt. Das Ziel dieser Experimente ist wiederum, durch Messung des resonanten Verhalten des Nickels, im Argon und im Kontakt mit dem HOPG, Rückschlüsse auf Änderungen in der elektronischen Struktur des Valenzbandes der Cluster zu ziehen und die Ursache für die stark verminderte Magnetisierung der Cluster zu verstehen.

Zusätzlich werden die Messungen an der 2p-Schwelle mit einer, an der gleichen Apparatur untersuchten, polykristallinen Festkörperprobe Nickel verglichen.

Die Experimente an der Ni 2p-Schwelle wurden in zwei Messzeiten am der Strahlrohr U49/2 PGM von BESSY II durchgeführt. In der ersten Experimentierzeit wurde vorrangig versucht, durch Messung von PE Spektren an verschiedenen Anregungsenergien, Untergrundsubtraktion und Integration über die relevanten Bereiche im Valenzband (nahe der Fermienergie und um die Bindungsenergien des 6eV Satelliten), Informationen über das Resonanzverhalten an Clustern mit  $\bar{N} \approx 24$  Atomen zu erlangen. Ein Ergebnis dieser Messungen ist, dass sich der Zustand der Proben über die Dauer der Messungen verändert. Die Ursache dafür ist in der hohen Flußdichte des verwendeten Strahlrohrs zu finden, durch welche die Argonmatrix instabil und die Cluster mobil werden. Die Form der Spektren zeigt, ähnlich wie beim Platin (*Kapitel [3.2]*), Änderungen, die darauf schließen lassen, dass die Nickelcluster nach längerer Bestrahlung mit intensiven Röntgenlicht agglomerieren und sich an Stufenkanten sammeln. Aus diesem Grund wurde in der darauf folgenden Messzeit eine Methode benutzt, die es erlaubt, in kurzer Zeit die anregungsenergieabhängige Intensität bei mehreren Bindungsenergien simultan aufzuzeichnen. Die in *Kapitel [2.3.2]* vorgestellte Methode der Spektroskopie mit konstantem Anfangszustand (*constant initial state spectroscopy*)(CIS) ermöglicht solche Messungen.

In den nächsten Kapiteln werden Untersuchungen an mehreren Clustergrößenverteilungen (*Tabelle [4.29]*) mit einer mittleren Größe von  $\bar{N} \approx 52$  Atomen vorgestellt. Zwei Depositionen erfolgten in nur einer Lage Argon, zwei weitere Depositionen von Nickel Clustern wurden in  $\approx 10$  ML Argon durchgeführt. Die, als Probe 2 und Probe 5 bezeichneten, Proben wurden sowohl in der Argonschicht als auch nach Desorption des Argons auf dem HOPG untersucht. Mit Hilfe dieser drei Systeme sollen genauer die Unterschiede in der Form der XPS und CIS Spektren zwischen Clustern im Kontakt mit dem HOPG und Clustern in Argon untersucht werden.

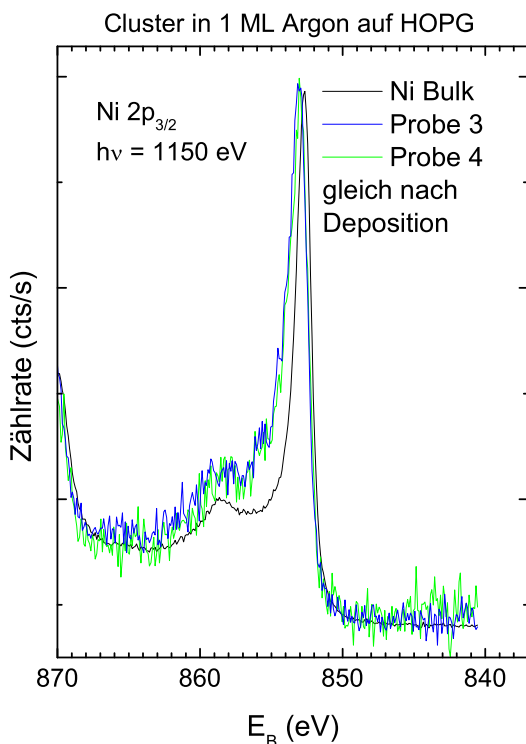
Bezeichnung	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
deponierte Menge ( $10^{14}$ Ni Atome)	0,9	1,0	0,9	1,5
deponiert auf HOPG in	$\approx 10$ ML Ar	1 ML Ar	1 ML Ar	$\approx 10$ ML Ar

**Abbildung 4.29:** Übersicht über die Bezeichnung und Umgebung der Proben mit  $\bar{N} = 52$  Atomen, an denen 2p-XPS und CIS-Messungen durchgeführt wurden

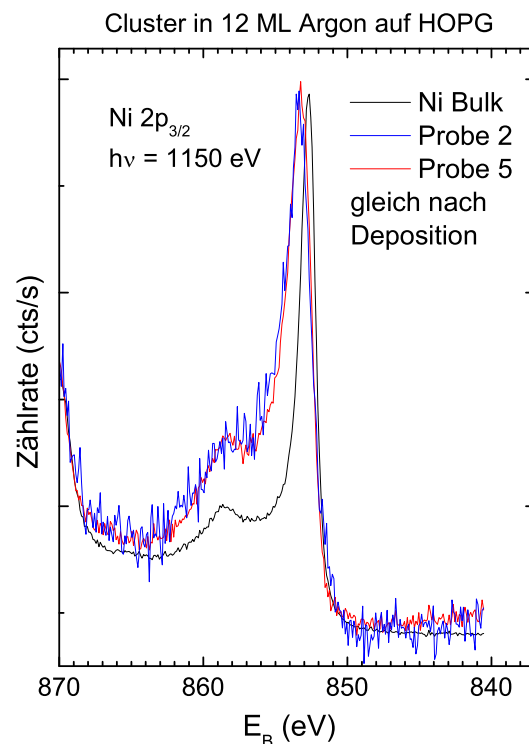
Im Folgenden werden zuerst die Untersuchung der Form der 2p-Spektren dargestellt, danach werden die Messungen am Valenzbandes der Cluster bei Anregung mit  $E_{\text{photon}} = 843 \text{ eV}$  gezeigt. Die Messungen der Änderung des Photoionisationsquerschnitts im CIS-Modus werden im Anschluß daran vorgestellt.

### Ni 2p-Linie

**Die Ni2p-Hauptlinie** gibt im Vergleich mit dem Spektrum einer, durch Argonspütern gereinigten, polykristallinen Nickelprobe (Abbildung [4.30] und Abbildung [4.31]) erste Hinweise auf eine Veränderung in der elektronischen Struktur der Cluster durch den Kontakt mit dem Graphit. Die Breite und die energetische Position der Maxima



**Abbildung 4.30:** XPS-Spektren an einer Größenverteilung von Ni-Clustern deponiert in eine Monolage Argon,



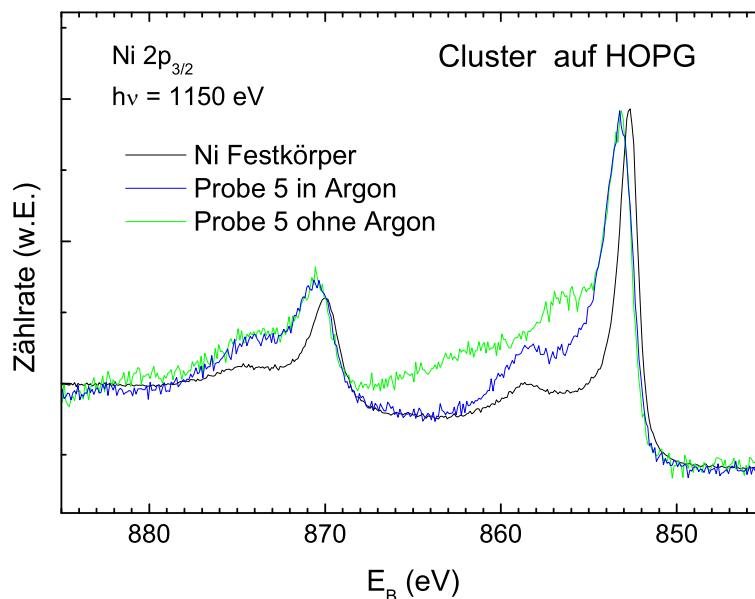
**Abbildung 4.31:** XPS-Spektren an einer Größenverteilung von Ni-Clustern deponiert in eine Schicht aus ca. 10 Lagen Argon.

der 2p-Spektren des hier gemessenen Nickel-Festkörpers stimmen gut mit der Literatur [155, 137, 156] überein. Die FWHM-Breite der  $2p_{3/2}$  Linie beträgt  $1,1 \text{ eV}$  (Lit.: [156]  $0,8 \text{ eV}$  Ni-Einkristall), das Maximum ist bei  $852,7 \text{ eV}$  zu finden.

Die Linien der in die Argonschicht deponierten Proben besitzen eine Breite von  $1,7 \text{ eV}$  mit dem Schwerpunkt um  $853,3 \text{ eV}$ .

Die Ni-2p Spektren, nach Depositionen in der Argon-Monolage, zeigen eine Breite von  $1,4 \text{ eV}$  bei  $853,05 \text{ eV}$ , ihre Verschiebung in der Bindungsenergie  $\Delta E_B$  ist geringer und beträgt  $0,35 \text{ eV}$ . Es fällt auf, dass die Spektren der Cluster in der Argon-Monolage von der Form dem Festkörper ähnlicher sind, als die der Cluster deponiert in eine dickere Argonschicht.

Nach der Desorption des Argons findet man 2p-Spektren der Cluster mit der glei-



**Abbildung 4.32:** Veränderung der Form der Ni-Linie beim Übergang aus der Argonmatrix auf das HOPG. Die Position des Maximums der 2p-XPS Linie verändert sich dabei nicht bezüglich der Referenzlinie des Ni-Festkörpers

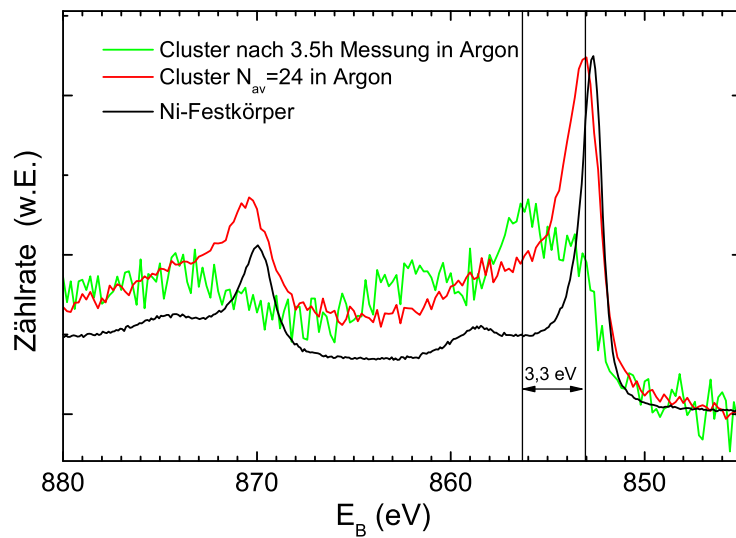
chen Bindungsenergie des Maximums und gleicher Breite der Hauptlinie wie in der Argonschicht (Abbildung [4.32]). Das Maximum der  $2p_{3/2}$  Linie liegt damit, wie bei Marcus & Hinnen [137] für kleine Bedeckungen der Cluster auf HOPG, bei  $\approx 0,6 \text{ eV}$  höheren Bindungsenergien als im Nickel Festkörper.

Die Intensität der  $2p_{3/2}$ -Linie ist nun jedoch bezüglich ihrer Sekundärelektronenflanke vermindert und eine Zunahme an spektralem Gewicht über und unterhalb der Bindungsenergie, an der sich im Festkörper der 6eV Satelliten befindet, ist festzustellen.

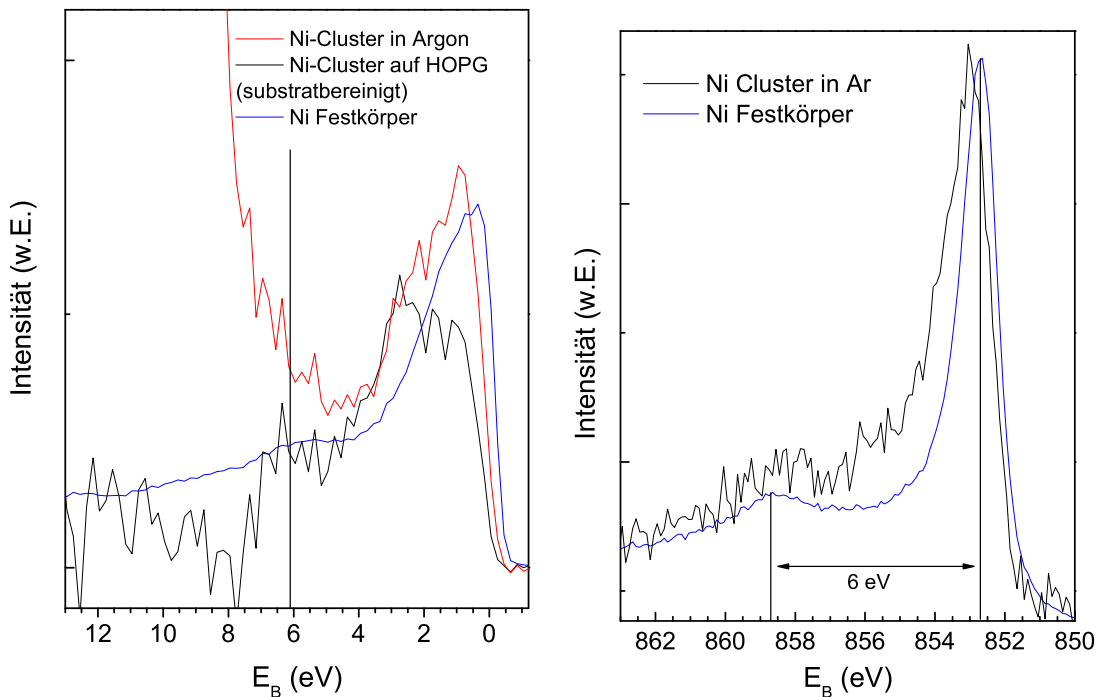
Die Form der XPS Spektren zeigt nach wiederholten Messungen auf dem Graphit noch weitere Veränderungen, wie in Abbildung [4.33] für Nickelcluster mit  $\bar{N} = 24$  Atomen gezeigt. Die zu Beginn geringe Überhöhung an der hochenergetischen Flanke der Hauptlinie entwickelt sich nach längerer Untersuchung zu einem zusätzlichen Maximum der ansonsten verbreiterten Struktur der  $L_3$ -Linie. Dieses neue Linie ist um ca.  $3,3 \text{ eV}$  bezüglich der ursprünglichen Hauptlinie verschoben.

**Der 6eV Satellit** des Nickels ist sowohl in den 2p XPS Spektren wie auch in den Valenzbandspektren zu finden (Abbildung [4.34]). Seine Intensität ist stark verknüpft mit der Besetzung des Valenzbandes bzw. den  $3d^9$  artigen Anfangszuständen (Kapitel [1.4.5]). Deshalb ist zu erwarten, dass der Satellit sehr empfindlich auf die elektronische Struktur in der Umgebung des Nickelatoms [157] reagiert.

Im Gegensatz zu den Messungen von Marcus und Hinnen [137] wird die Position des Satelliten an den Clustern gleich nach Beendigung der Deposition bezüglich der



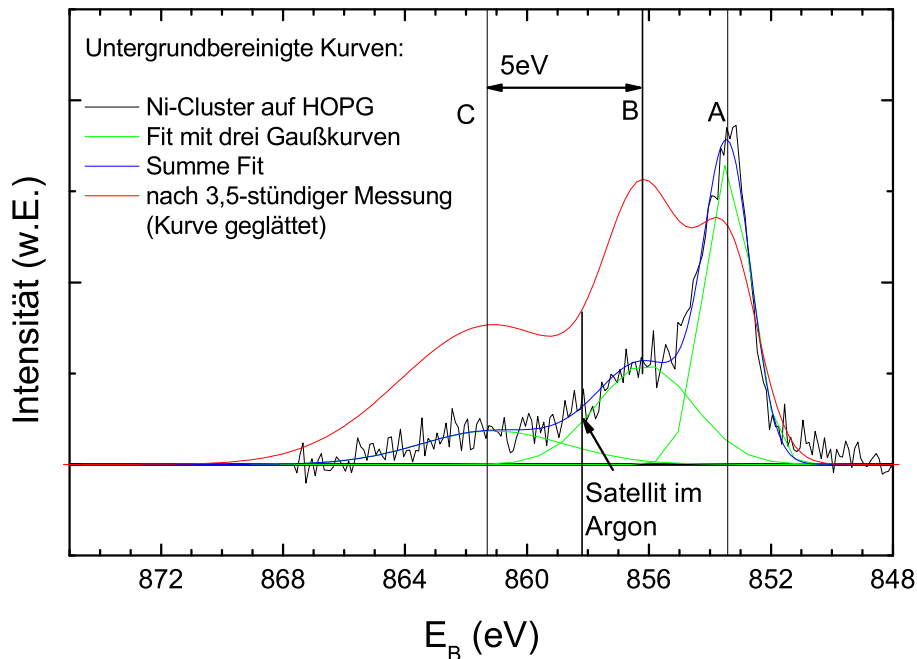
**Abbildung 4.33:** Unterschiede im XPS Spektrum der Cluster nach 3.5 Stunden Messung im Argon. Die Intensität der Hauptlinie ist stark reduziert, zwei weitere Linien bei höheren Bindungsenergien treten auf. Die Verschiebung des neuen Maximums zur 2p-Hauptlinie in Argon beträgt  $3,3 \pm 0,1$  eV. Zum Vergleich ist die 2p-Linie des Festkörpers gezeigt.



**Abbildung 4.34:** Der Nickel 6eV Satelliten am Valenzband und in den 2p Spektren. Die Größe der Aufspaltung ( $E_{Sat} - E_{Hauptlinie}$ ) hängt vom untersuchten System ab.

Hauptlinie um  $5,2$  eV statt um  $6$  eV zu höheren Bindungsenergien verschoben gemessen, während der Abstand zwischen Maximum der Hauptlinie und Maximum des Satelliten in der Festkörperprobe zu  $5,85$  eV bestimmt wurde. Unter der Berücksich-

tigung des Einflusses der Oberfläche bzw. des hohen Anteils an Oberflächenatomen eines Clusters kann diese Verschiebung des Satelliten in den Clustern unter Verwendung der Methode des Born-Haber-Zyklus in Verbindung mit der  $Z+1$  Näherung, wie sie von Johansson und Martensson [158] vorgeschlagen wurde, abgeschätzt werden [69]<sup>1</sup>.



**Abbildung 4.35:**  $2p$  XPS Linie der Nickelcluster auf dem HOPG. Neben dem Spektrum gleich nach der Desorption ist die Anpassung einer gealterten Probe (grüne Kurve in Abbildung [4.33]) mit drei Gausßkurven gezeigt. Die "frische" Kurve auf HOPG wird gut mit drei Gaußlinien der gleichen Bindungsenergien und anderen Wichtungen modelliert. Der anfangs deutlich erkennbare  $6\text{eV}$  Satellit ist nach längerer Messung nicht mehr unterscheidbar vom Untergrund. Stattdessen werden zwei weitere Beiträge im Spektrum sichtbar, die als Hauptlinie (B) und Satellit (C) des Nickels an Defekten des HOPG vermutet werden können. Die Konsequenz dieser Annahme und der hohen spektralen Anteil dieser Komponenten wäre auch, dass die Cluster nicht mehr als sphärische Teilchen vorliegen, sondern eine Konfiguration eingenommen haben, in der der Anteil an Grenzflächenatomen HOPG-Ni dominant ist.

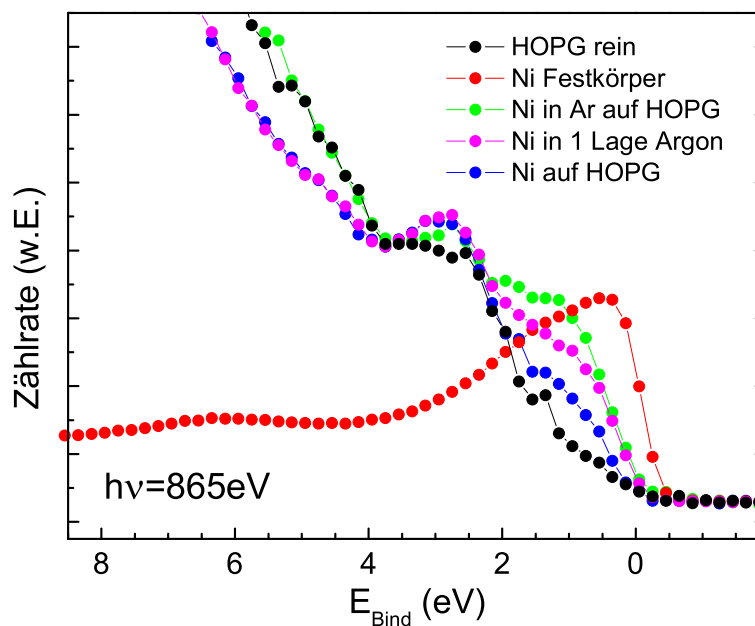
<sup>1</sup> Der Born-Haber Zyklus ist eine Methode die Bindungsenergie bzw. Bindungsenergieunterschiede in Metallen und Legierungen abzuschätzen. Unter Verwendung der  $Z+1$ -Näherung werden rumpfionierte Atome der Kernladungszahl  $Z$  aus einem gleichartigen Ensemble durch Atome ersetzt, die eine Kernladungszahl  $(Z+1)$  und ein fehlendes Elektron in der Valenzhülle besitzen. Durch Einbringen des  $(Z+1)$ -Elektrons in das ursprüngliche Ensemble der Atome mit Kernladungszahl  $Z$  wird ein Endzustand erzeugt, der unter der Annahme der vollständigen Abschirmung des photoionisierten Atoms im Metall und der Gültigkeit der  $Z+1$ -Näherung, dem des ursprünglichen Photoemissionsprozesses entspricht. Alle Werte, die zur Bestimmung der Bindungsenergie in dieser Näherung nötig sind (Ionisationspotentiale, Kohäsionsenergien und Lösungsenthalpien) können genau in Experimenten bestimmt werden oder sind in der Literatur zugänglich [50]. Unter Verwendung der an der Oberfläche verringerten Kohäsionsenergien der zu untersuchenden Festkörper können auch Bindungsenergieverschiebungen an Oberflächen bestimmt werden [158].

Wie bereits erwähnt sind nach längerer Bestrahlung der Probe (3,5 Stunden) die  $2p_{3/2}$  Linie und der Satellit unscharf und verbreitert. Zwei weitere Linien (B) und (C) werden mit zunehmendem Probenalter stärker (*Abbildung [4.33]*). Die Identifikation der zusätzlichen Maxima als NiO kann nicht ausgeschlossen werden, auch wenn die energetische Lage der Linien im Vergleich mit Literaturspektren des NiO [159] um 2 eV verschoben sein müssten und noch Diskrepanzen in der Formen der Linien existieren.

Die Anpassung von drei Gaußkurven an die Spektren einer "frischen" und einer "alten" Probe Ni auf HOPG zeigen, dass die neuen Linien (B) und (C) bereits nach der Desorption des Argons neben der Hauptlinie (A) vorhanden sind. Überträgt man die relative Position des Satelliten zur Hauptlinie (A) auf die Strukturen (B) und (C) in *Abbildung [4.35]*, so ist auch vorstellbar, dass sie die Hauptlinie (B) und der Satellit (C) einer Grenzschicht Nickel-Kohlenstoff darstellen. Die beobachteten Linienformen nach längerem Bestrahlen mit Synchrotronlicht resultieren dann aus der Anlagerung und Verformung der Cluster an Defekten und Stufenkanten. Dort ist der Einfluss der Sigma-Orbitale des Kohlenstoffs größer als auf einer kristallinen Oberfläche, an der der Einfluss der Pi-Orbitale überwiegt.

#### 4.2.4 Untersuchungen am Valenzband

Die Untersuchung des Valenzbandes des Probensystems mittels XPS ist ein möglicher direkter Weg, um Änderung in der elektronischen Struktur durch den Kontakt mit dem HOPG zu erkennen. Wie in *Abbildung [4.36]* dargestellt, nimmt die direkte Intensität in den ersten 1 – 2 eV unterhalb der Fermikante nach Desorption des Argons ab. Die Differenzbildung mit Spektren des reinen Graphitsubstrats verdeutlicht die Unterschiede nahe der Fermienergie (*Abbildung [4.37]*). Nach der Desorption des Argons verlieren die Spektren Intensität an der Fermikante, der Schwerpunkt der Kurve verschiebt zu höheren Bindungsenergien. Die Differenz der Valenzbandspektren mit und ohne Argon ist in *Abbildung [4.37]* als schwarze Kurve dargestellt. Eine andere

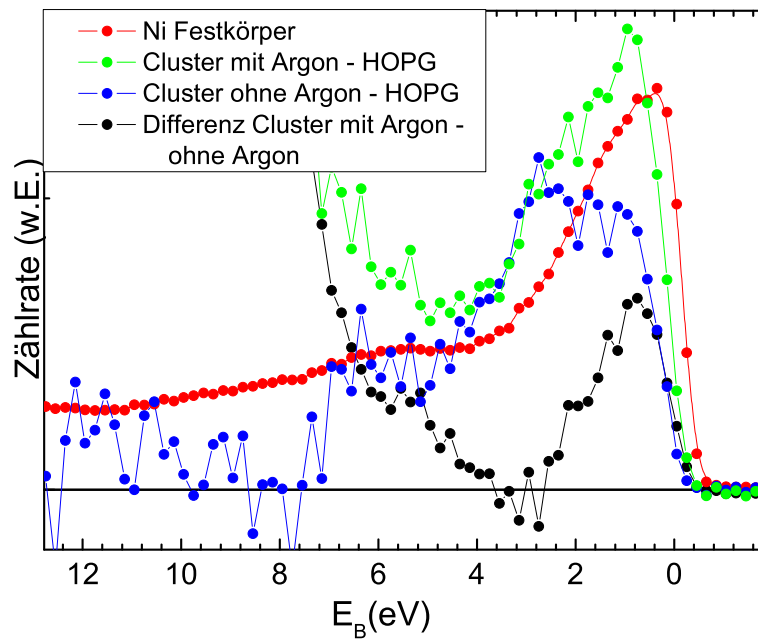


**Abbildung 4.36:** EDC-Kurven am Valenzband von HOPG, Ni-Festkörper und Ni-Clustern in Argon auf HOPG aufgenommen. Die Spektren sind an dem Plateau des HOPGs bei  $E_B = 3,6$  eV und für  $E_B < 0$  aufeinander skaliert

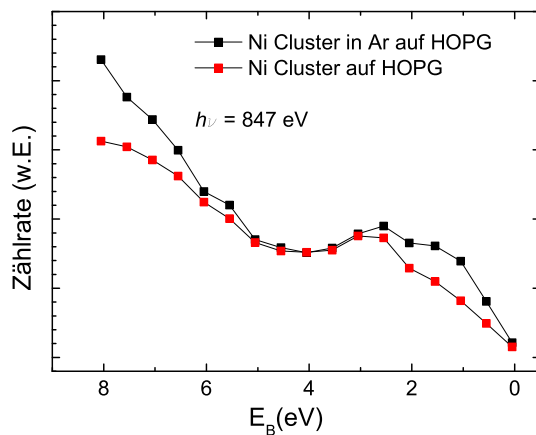
Möglichkeit Spektren des Valenzbandes zu erhalten, ist das in *Kapitel [2.3.2]* beschriebene Transponieren der CIS-Daten in ED-Kurven. Die Aufnahmen des Valenzbandes für die verschiedenen Probensysteme sind sehr ähnlich zu den direkt gemessenen (vgl. *Abbildung [4.36]* mit *Abbildung [4.38]*).

Im Gegensatz zu den Experimenten nahe der Fermikante mit Anregungsenergien im VUV-Bereich (vgl. *Kapitel [2.3]*), erhält man für die höheren Photonenenergien im Bereich der 2p-Schwelle erwartungsgemäß gut übereinstimmende Spektren für verschiedene Anregungsenergien (*Abbildung [4.38]* und *Abbildung [4.39]*). Deshalb ist es relativ einfach möglich, Differenzspektren aus den ED-Kurven von Clustern auf Graphit und Kurven des Graphits ohne Cluster zu berechnen. Die spektrale Veränderung im Energiebereich des Valenzbandes der Cluster durch Desorption des Argon wird auch in diesen Spektren deutlich (*Abbildung [4.40]*).

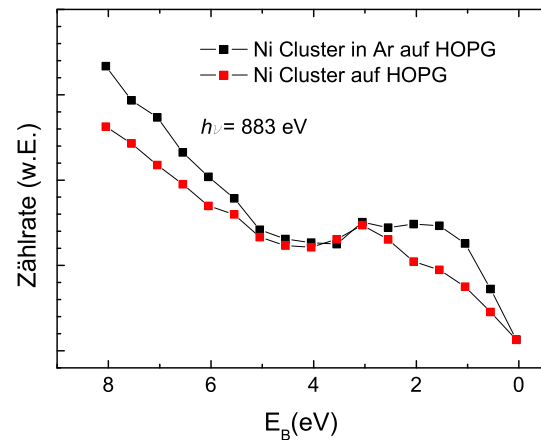
Es ist zu erkennen, dass der Schwerpunkt der Elektronenverteilung im Valenzband



**Abbildung 4.37:** Die Differenzspektren des Valenzbandes von HOPG, Ni-Festkörper und Ni-Clustern in Argon auf HOPG mit 840eV Anregungsenergie aufgenommen



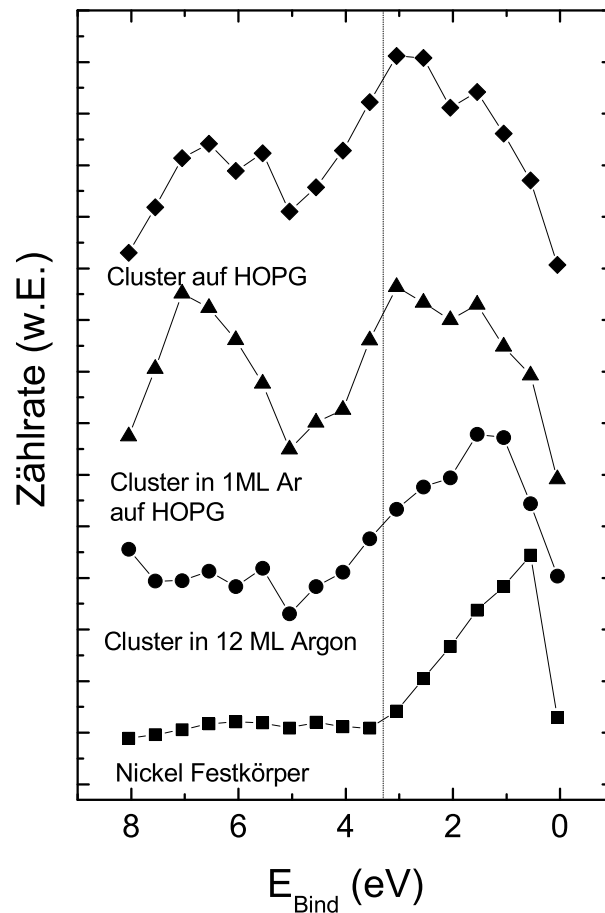
**Abbildung 4.38:** Aus CI-Spektren konstruierte ED-Kurve mit  $h\nu = 847\text{eV}$  angeregt: Ni-Cluster in Argon auf HOPG



**Abbildung 4.39:** Aus CI-Spektren konstruierte ED-Kurve mit  $h\nu = 883\text{eV}$  angeregt: Ni-Cluster in Argon auf HOPG

nach der Desorption des Argons von der Fermikante zurückweicht. Das Maximum der spektralen Intensität im Valenzband schiebt von  $E_B = 0,5\text{eV}$  der polykristallinen Ni-Probe zu höheren Bindungsenergien im Argon ( $E_B = 1\text{eV}$ ) und etwa  $E_B = 2,5\text{eV}$  auf HOPG. Während das Valenzbandspektrum [Abbildung 4.40] der polykristallinen Probe bei einer Bindungsenergie von  $2\text{eV}$  schon fast auf die Hälfte abgefallen ist, besitzen die Spektrum der Ni-Cluster in diesem Bereich noch Intensität und sind insgesamt breiter. Eine gute Übereinstimmung existiert mit den Messungen von Egelhoff et al [160] für diesen Trend. Egelhoff untersucht Ni-Atome und Ni-Schichten auf



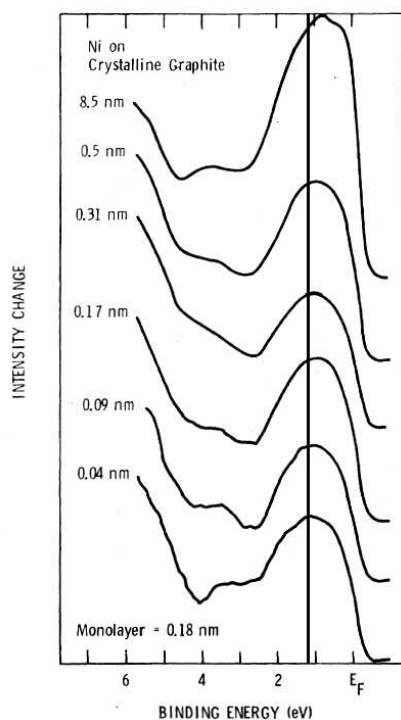


**Abbildung 4.40:** Valenzbandspektren konstruiert aus CIS-Messungen nach Untergrundbereinigung mit  $h\nu = 847\text{eV}$  aufgenommen (Subtraktion von Graphitspektren)

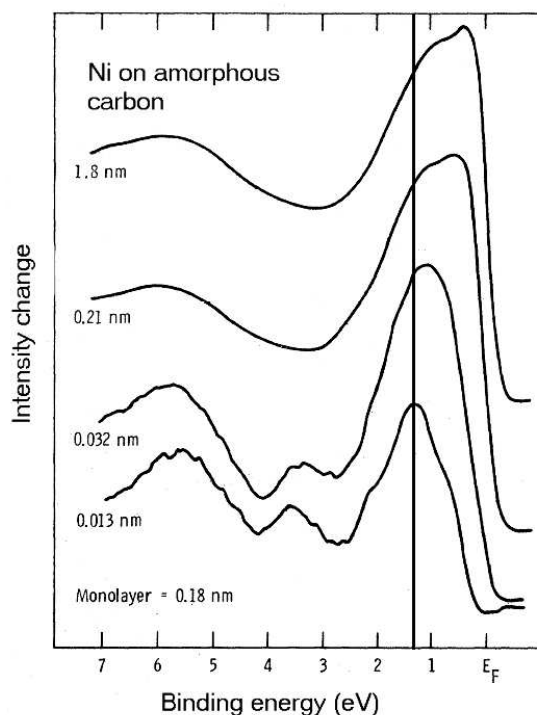
HOPG und auf amorphem Graphit (gesputtertem HOPG) mittels UPS in der Nähe der Fermienergie. Der Einfluss der amorphen Oberfläche auf die Form der ED-Kurven (Abbildung [4.42]) ist gut zu erkennen und von der Systematik vergleichbar zu den Spektren, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden. Das Maximum der ED-Kurve verschiebt in den Experimenten von Egelhoff auf der amorphen Oberfläche zu höheren Bindungsenergien, ähnlich wie für die Cluster auf dem Graphit nach längerer Messdauer beobachtet wird. Ebenso existiert in diesen Messungen eine Zunahme der Intensität für Bindungsenergien um  $6\text{ eV}$ . Der Energieunterschied von ungefähr  $0,5\text{ eV}$  am Anstieg der Intensität an der Fermienergie zwischen dem Ni-Festkörper und den Clustern stimmt gut mit den eigenen Messungen überein.

### Zusammenfassung der EDC-Messungen

Sowohl die Nickel  $2p_{3/2}$ - als auch die Valenzbandspektren der Cluster zeigen in ihrer energetischen Lage und spektralen Form deutliche Abhängigkeiten von der chemischen Umgebung, in der sie sich befinden. Die Untersuchung der Valenzbandspektren der Ni-Cluster bei Anregungsenergien in der Nähe der  $2p$ -Schwelle zeigen signi-



**Abbildung 4.41:** He-I Differenzspektren von Ni auf HOPG [160] gemessen; Für kleine Mengen Nickel auf der geordneten Oberfläche ist lediglich eine geringe Verschiebung des Schwerpunktes der EDC-Kurve zu höheren  $E_B$  zu beobachten.



**Abbildung 4.42:** He-I Differenzspektren von Ni auf amorphem Graphit [160]; mit abnehmender Menge Nickel ist eine Verschiebung des Schwerpunktes der EDC-kurven zu höheren Bindungsenergien zu finden. Die Intensitätserhöhung bei  $E_B \approx 3 - 4\text{eV}$  resultiert aus Artefakten der Differenzbildung

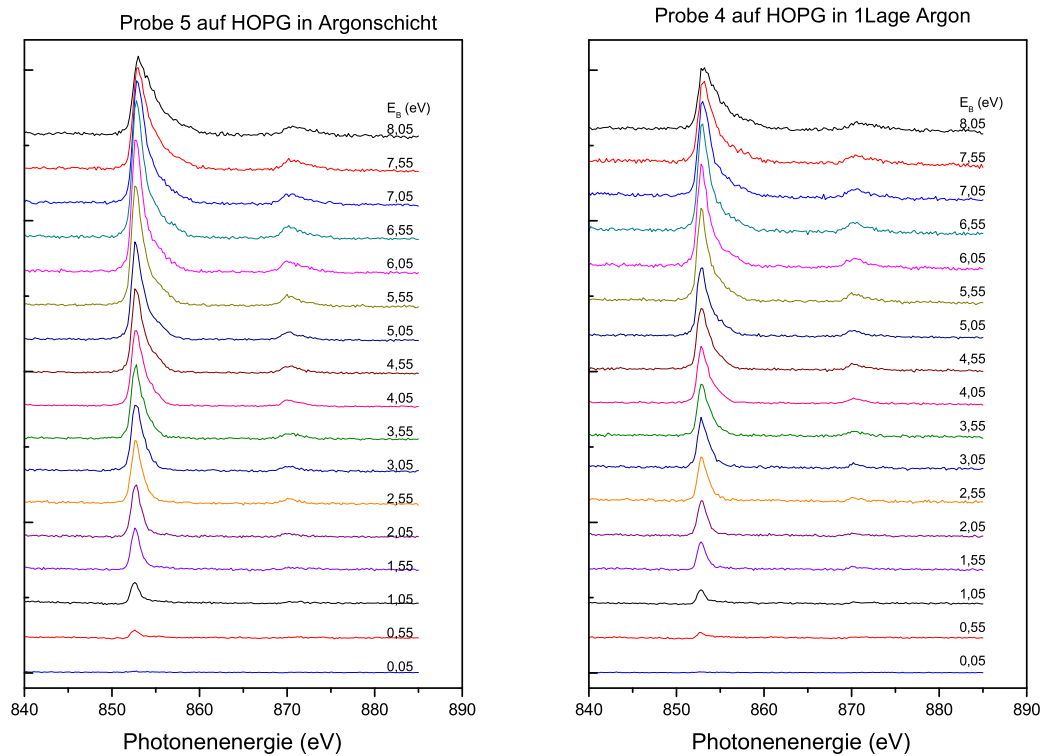
fikante Unterschiede beim Wechsel aus der Argonumgebung auf das Graphitsubstrat. Spektrales Gewicht kommt bei höheren Bindungsenergien hinzu, wenn eine stärkere Ankopplung der Cluster an das Substrat ermöglicht wird. Die Verschiebung der 2p-Bindungsenergien bezüglich der Referenzprobe ist in Verbindung mit den Veränderungen am Valenzband besser zu verstehen und wird in Kapitel [5.3] näher erläutert.

Die Entwicklung der Form der XPS-Spektren über die Dauer des Experiments ist ein Anzeichen dafür, dass sich der Zustand der Probe während der Messungen auf dem HOPG stark verändert. Dadurch wird die nutzbare Experimentierzeit an einer Probe unerwartet stark reduziert und die Versuche schneller Messverfahren anzuwenden begründet.

Die Position des Ni-2p-Satelliten in den Clustern ist gegenüber der Hauptlinie um einen geringen Beitrag verschoben als im Festkörper. Der in der Literatur postulierte Trend der Verschiebung des Ni-Satelliten weg von der zugehörigen Hauptlinie mit abnehmender Bedeckung [137, 157], ist in den hier vorgestellten Experimenten nicht nachvollziehbar. Ein besseres Verständnis der spektralen Veränderung von Valenzband- und Rumpfniveauspektren wird in einer gemeinsamen Betrachtung in Kapitel [5.3] erzielt.

### 4.2.5 RESPES an Ni 2p

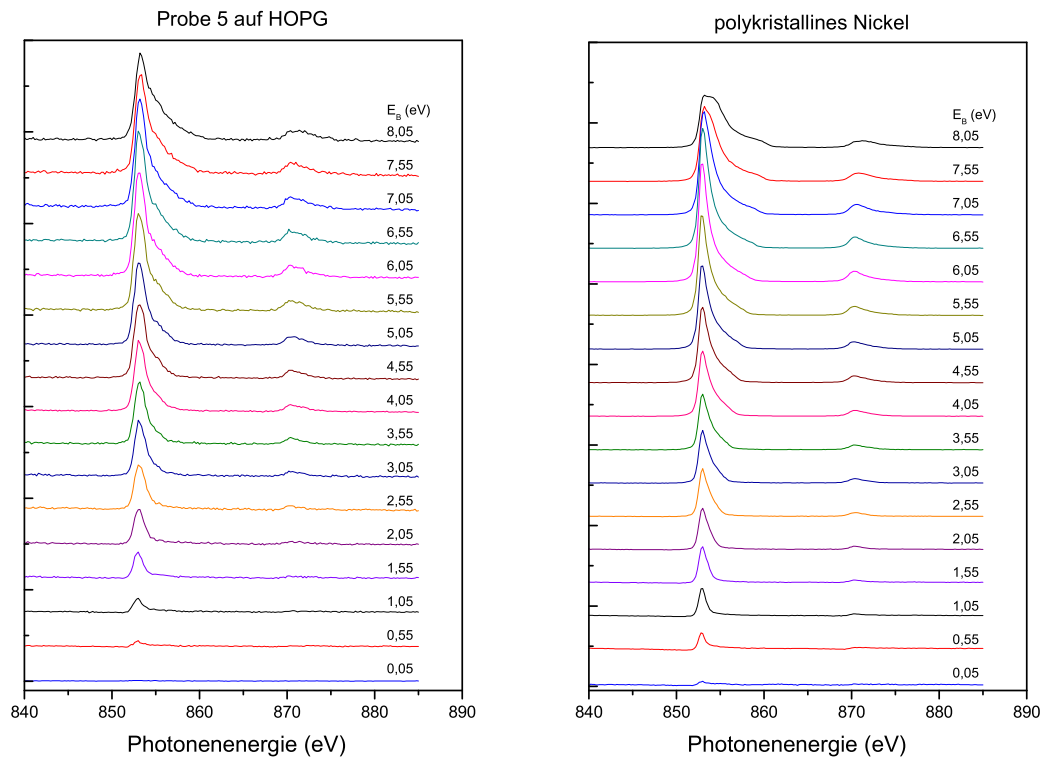
Die resonante Photoemission an Ni 2p wurde mit Hilfe von CIS-Spektren, wie in Kapitel [2.3.2] beschrieben, gemessen. Repräsentative Kurven für Nickelcluster in Argonschichten, in einer Argonlage und auf HOPG, sowie für polykristallines Nickel, sind in Abbildung [4.43] und Abbildung [4.44] dargestellt. Eine Detailaufnahme der



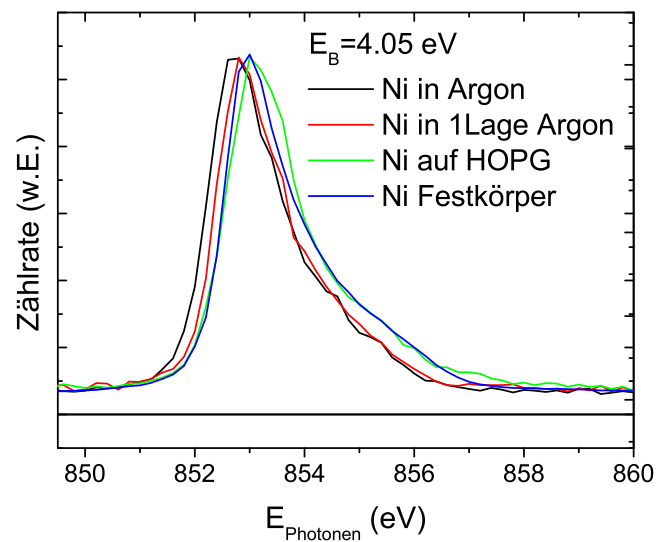
**Abbildung 4.43:** CIS-Spektren an Nickelclustern in einer ca. 10 lagen dicken Argonschicht (links) und in einer Lage Argon (rechts) bei Anregung an der 2p-Schwelle auf HOPG gemessen

energetischen Lage der ansteigenden Flanke der CIS-Spektren am Beispiel der Bindungsenergie 4,05 eV ist in Abbildung [4.45] gezeigt. Der Einfluß des Graphits verschiebt die Anregungsenergie an der ansteigende Flanke um 150 meV, wenn die Cluster aus der dicken Argonschicht in Kontakt mit dem Graphit gelangen und um weitere 150 meV, wenn die stabilisierende Argonlage entfernt wird. Eine ähnliche Verschiebung um 300 meV zwischen den Clustern im Argon und auf dem Graphit ist auch in den Absorptionskurven der Nickelcluster mit  $\bar{N} = 55$  (Seite 84) gemessen worden. In beiden Fällen kann dies durch eine chemische Verschiebung verursacht werden.

Im Hinblick auf die resonante Photoemission am Valenzband des Ni bei Anregung um die 3p-Schwelle ist es von großem Interesse, das resonante Verhalten des Valenzbandes auch bei Anregung an der 2p-Schwelle zu untersuchen. Ähnliche Resonanzkurven wie in den Experimenten von Weinelt et al. [161](Abbildung [4.46]) wurden für die Cluster und die polykristalline Probe (Abbildung [4.47]) aufgenommen. Das Anpassen von einfachen Fanolinien an die CIS-Messungen der 2p Schwelle ist nicht sinnvoll, da der Anteil inkohärenter Beiträge an der Schwellenenergie bereits groß ist

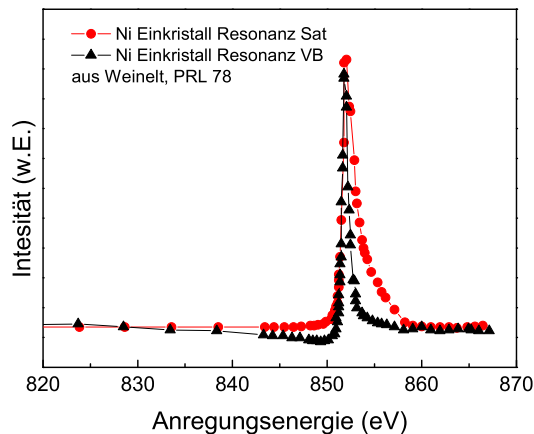


**Abbildung 4.44:** CIS-Spektren an Nickelclustern auf HOPG (links) und in von einer polykristallinen Volumenprobe rechts) bei Anregung an der 2p-Schwelle.

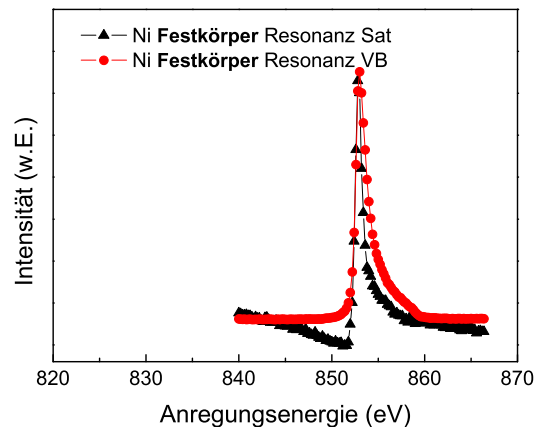


**Abbildung 4.45:** Die CIS-Kurven der Cluster im Argon beginnen gegenüber dem Ni-Festkörper und den Clustern auf dem HOPG bei einer um 300meV geringeren Anregungsenergie. Die CIS-Spektren der Cluster fixiert mit einer Monolage Argon liegen zwischen diesen Kurven um 150 meV verschoben.

[74]. Ein direkter Vergleich der Linienformen dieser Arbeit mit der Literatur ist zudem nicht möglich, da die Meßgeometrie des experimentellen Aufbaus von Weinelt mit der



**Abbildung 4.46:** Resonanzverhalten eines Ni Einkristalls in "Augergeometrie" an der Bindungsenergie des 6eV Satelliten und des VB-Maximums aus [161]



**Abbildung 4.47:** Resonanzverhalten eines Ni Festkörpers an der Bindungsenergie des 6eV Satelliten und des VB-Maximums

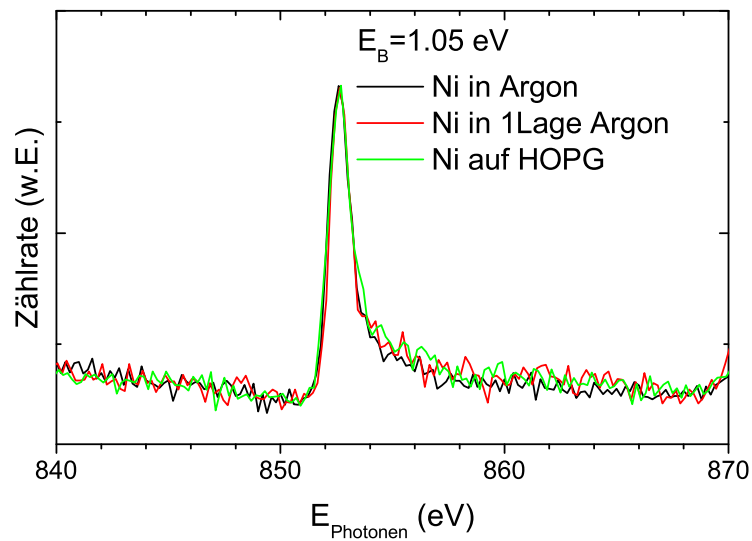
Ausrichtung des in dieser Arbeit verwendeten Analysators nicht übereinstimmt<sup>2</sup>.

Die Untersuchung des CIS-Kurven am Valenzband der Ni-Cluster auf HOPG, in der Monolage Argon und in Argon zeigt, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten der Resonanz bei Anregung an der 3p-Schwelle, keine Unterdrückung bzw. kein Verschwinden der Resonanz. In *Abbildung [4.48]* sind die CIS-Kurven der drei Systeme, an 1,05 eV Bindungsenergie aufgenommen, dargestellt. Die Verschiebung der Maxima der Spektren um 150 meV zueinander wurde zur besseren Vergleichbarkeit hier korrigiert. Die Form der Resonanzen wird offensichtlich nicht durch die Wechselwirkung mit dem Substrat verändert.

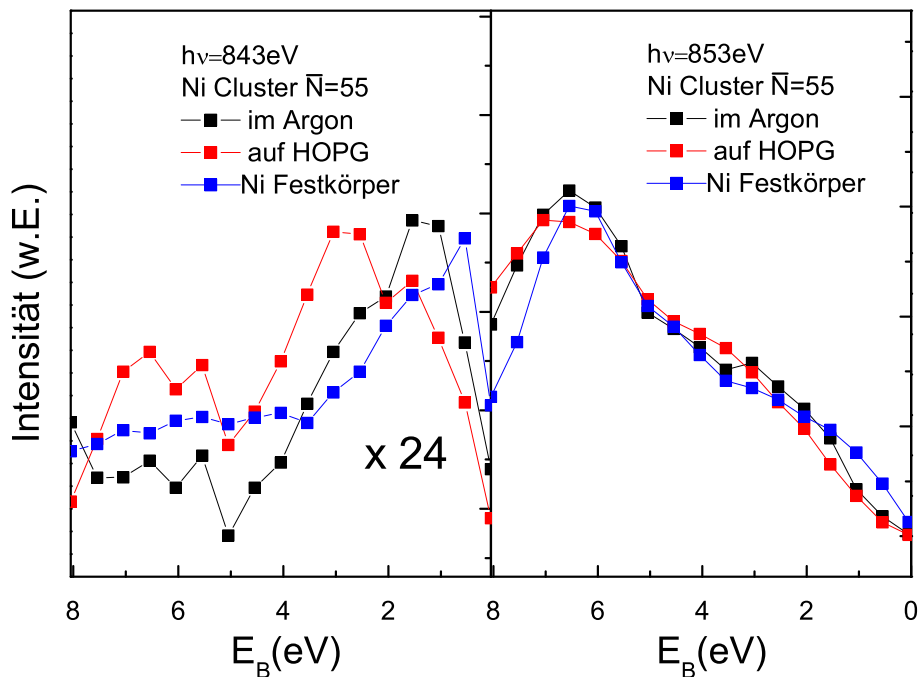
Ein direkter Vergleich der Intensität der resonanten Überhöhung im Argon und auf dem HOPG wurde für die CIS-Spektren von Probe 5 durchgeführt. Über die integrierten Intensitäten des Valenzbandbereichs ( $E_B = 0 \text{ eV}$  bis  $E_B = 4.55 \text{ eV}$ ) der ED-Kurven, die bei  $h\nu = 843 \text{ eV}$  aus den CIS-Kurven konstruiert werden, erhält man einen Skalierungsfaktor für die Messung an den beiden Systemen. Wie in *Abbildung [4.49]* zu erkennen, ist mit diesem Skalierungsfaktor die Verschiebung des Maximums am Valenzband zu höheren Bindungsenergien nicht durch zusätzliche besetzte Zustände, sondern durch eine Absenkung der vorhandenen Zustände zu höheren Bindungsenergien zu verstehen.

In Übereinstimmung findet man in *Abbildung [4.49]* rechts die Überhöhung der Spektren durch diese Skalierung ebenfalls sehr ähnlich. Das bedeutet, dass die für die resonante Photoemission benötigte Anzahl der freien Zustände im d-Niveau sich nicht verringert hat. Der Vergleich mit den entsprechenden Kurven des Nickelfestkörpers zeigt, dass sich die Anzahl der freien Zustände auch gegenüber dem Festkörper nicht signifikant verändert ist.

<sup>2</sup>Die Besonderheit in den Experimenten von Weinelt ist der variable Winkel zwischen der Polarisationsrichtung der Röntgenstrahlung und der Detektionsrichtung. Dadurch kann der isotrope Anteil der inkohärenten Augerzerfälle vom winkelabhängigen Photoemissionsspektrum separiert und die intensitätsschwachen, kohärenten Beiträge am 6eV Satellit detektiert werden



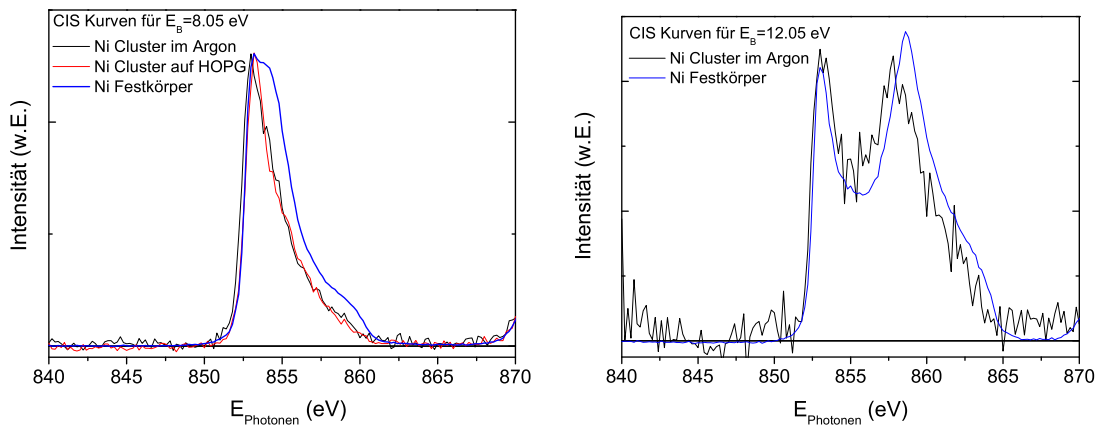
**Abbildung 4.48:** CIS-Kurven an 1.05 eV Bindungsenergie. Im Gegensatz zu den Messungen am Ni 3p ist hier keine Unterdrückung der Resonanzlinie nach dem Kontakt mit dem Graphit festzustellen. In der Darstellung wurden die Kurven aufeinander skaliert, die Verschiebung von 150 meV der drei Kurven zueinander wurden dazu korrigiert.



**Abbildung 4.49:** links: Valenzbandspektren aus CIS-Kurven nach Subtraktion des Graphit-Untergrundes gleich skaliert für Probe 5 in Argon (schwarz) und auf dem HOPG (rot) zusammen mit der ED-Kurve des Ni-Festkörpers ( $h\nu = 843 \text{ eV}$ ) rechts: Valenzbandspektren der gleichen Proben im Maximum der Resonanz (852,7 eV bzw 853,0 eV) mit gleichem Skalierungsfaktor. Die Intensität am Valenzband beträgt bei Anregung mit 843 eV nur 1/24 der detektierten Intensität in resonanter Anregung.

### Inkohärenter Augerzerfall in CIS

Die Form der CIS-Kurven der Cluster weicht unterhalb von  $E_B = 7 \text{ eV}$  sehr wenig von den Spektren des Festkörpers ab. Der Übergang von resonant-ramanartigen Linien zu einer Signatur mit konstanter kinetischer Energie äußert sich zuerst in einer hochenergetischen Schulter der CIS-Kurven für  $E_{h\nu} > E_{2p\text{-schwelle}}$  (Abbildung [4.50] links). Für die CIS-Kurven höherer Bindungsenergien führt dies letztlich zur Separation der CIS-Spektren in zwei Anteile (Abbildung [4.50] rechts): Die generelle Überhöhung an der Schwelle für alle untersuchten Bindungsenergien und das inkohärente Augersignal, welches je nach gewählter Bindungsenergie sein Maximum immer bei der Photonenenergie besitzt, an der  $E_{kin,Auger} = h\nu - E_B - \phi_a = const.$  gilt. Im Vergleich der CIS-Kurven der Cluster mit den entsprechenden Kurven des polykristallinen Nickels findet man, dass erst in den Spektren der nächstgrößeren Bindungsenergien eine vergleichbare Verschiebung des Augers wie im Festkörper vorliegt (Abbildung [4.50]). In den Kurven, in denen die Augerlinie von der Erhöhung an der 2p-Schwelle deut-



**Abbildung 4.50:** CIS Aufnahmen an Cluster in Argon und Ni Festkörper für  $E_B = 8.05 \text{ eV}$  und  $E_B = 12.05 \text{ eV}$ . Während die Anregungsschwellen bei fast identischer Photonenenergie zu finden ist, liegt das Maximum der Augerlinie der Cluster bei höheren Anregungsenergien. Die CIS-Kurven der Cluster scheinen den Kurven des Festkörpers um  $0,5 \text{ eV}$  "nachzuhinken"

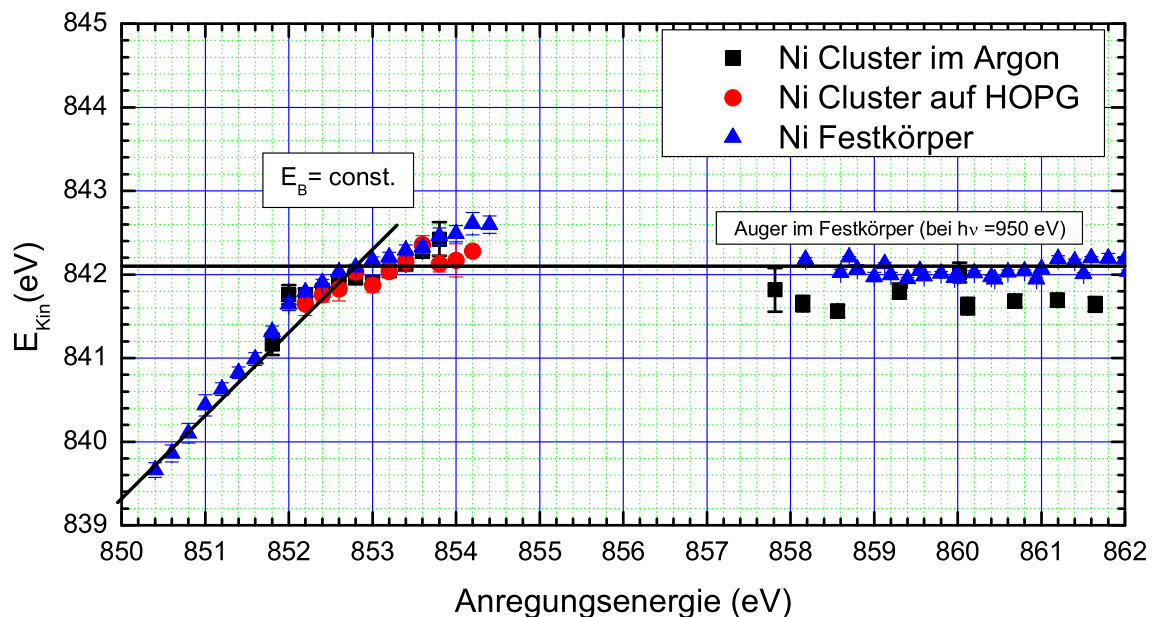
lich separiert ist (hier  $E_B > 11 \text{ eV}$ ), findet man entsprechend eine Verschiebung des Augersignals um  $\approx 0,5 \text{ eV}$ . Da CIS-Kurven aus der Sicht der Augerspektren "nur" eine Auftragung über der kinetischen Energie sind, im CIS-Fall zusätzlich mit verschiedenen Anregungsenergien pro Messpunkt, findet man das Spektrum des inkohärenten Augerübergangs mit fast identischer Form wieder.

Bei Betrachtung der energetischen Position der LVV-Augerlinien *im Argon* und *auf dem HOPG* ist eine Verschiebung der Spektren gegeneinander eindeutig zu erkennen.

Die Aufschlüsselung der Verschiebungen der Rumpfniveauspektren und Augerlinie mit Hilfe des Augerparameters, wie von Wertheim [162] für Cluster diskutiert, ist nicht möglich, da die dort verwendeten Annahmen für Augerübergänge die das Valenzband mit einbeziehen nicht gültig sind. Die Abschirmung der Löcher im Valenzband unterscheidet sich stark von der Abschirmung von Löchern in Rumpfniveaus.

### Resonant-Raman – Auger

Der im vorigen Abschnitt diskutierte Unterschied in den CIS-Spektren von Clustern und Festkörper äußerte sich als ein verspätetes Auftreten der Separation von resonant-Raman-Auger zu "normalen" Augerverhalten. In der üblichen Darstellung des Auger-Resonant-Raman-Verhaltens, der detektierten kinetischen Energie des Maximums über der Anregungsenergie, ist dies als horizontaler Offset zwischen den Punkten des Festkörpers und der Cluster zu erkennen. Zwischen den vier untersuchten Proben der Nickelcluster sind dabei keine signifikanten Unterschiede im resonanten Verhalten feststellbar. Gemeinsam ist allen Proben, dass das inkohärente Augersignal der Cluster einen um  $0,5 \text{ eV}$  geänderten Endzustand im Vergleich mit dem polykristallinen Nickel des Festkörpers für Anregungsenergien oberhalb der 2p-Schwelle aufweist. Ein explizites Weiterlaufen der Resonant-Raman-Augerlinie für Anregungsenergien, die größer als die 2p-Schwellenenergie sind, ohne dass der inkohärente Augerübergang zu beobachten ist (wie für  $\text{CuO}$  im Vergleich zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  siehe Kapitel [1.4.6]), kann auf Grund dieser Messungen nicht festgestellt werden. Die Abweichungen der Augerpositionen der Cluster von denen der polykristallinen Probe sind nahe der 2p-Schwelle nicht signifikant genug, um daraus Aussagen über eine Lücke in den unbesetzten Zuständen oberhalb der Fermienergie machen zu können. Ein möglicherweise wichtiger



**Abbildung 4.51:** Auger-Resonant-Raman-Verhalten der Ni-Cluster in Argon und auf HOPG und der polykristallinen Nickelprobe .

Teil des Übergangs des Resonant-Raman-Augers zum "normalen" Auger ist aufgrund der Lücke in den Messdaten, die in den Experimenten im Argon unvermeidbar ist, nicht zugänglich.

### Zusammenfassung der resonanten Messungen

Das resonante Verhalten der Nickelcluster bei Anregung an der 2p-Schwelle unter-



scheidet sich stark von den resonanten Messungen mit Anregung an der 3p-Schwelle. Eine Unterdrückung der Signatur der Resonanz, nachdem die Cluster in Wechselwirkung mit dem Substrat gebracht werden ist hier nicht festzustellen. Die Interpretation dieser Beobachtung und ihre Bedeutung für die Resonante Photoemission an Nickelclustern wird in *Kapitel [5.3.2]* genauer behandelt.

Die Untersuchung der Veränderung der resonanten Überhöhung durch den Kontakt mit dem Graphit zeigt, dass das verschobene spektrale Gewicht, das im Valenzband durch die Substratwechselwirkung zu finden ist, zur resonanten Signalüberhöhung in den CIS-Kurven weiterhin beiträgt. Im Rahmen der Genauigkeit der CIS-Kurven ist keine Veränderung in der Anzahl der freien d-Zustände des Nickels zu finden.

Das Auger-Resonant-Raman-Verhalten der Nickel Cluster im Argon zeigt keinen Unterschied zu dem Verhalten der Cluster, die direkt im Kontakt mit dem HOPG stehen. Gegenüber der polykristallinen Nickelprobe findet man die kinetische Energie der  $M_{4,5}VV$  Augerlinien um 0,5eV zu kleineren Energien verschoben.

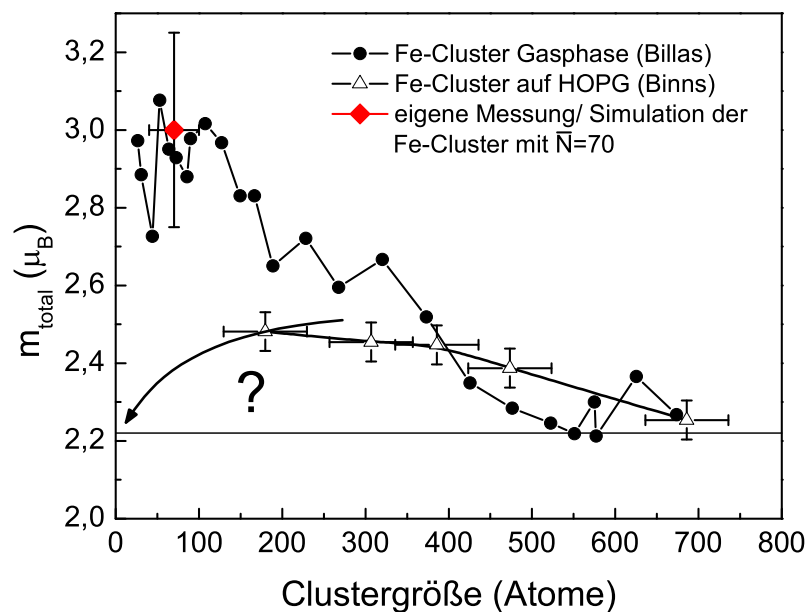


# 5

## Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Magnetische Momente in Argon

#### 5.1.1 Fe-Cluster

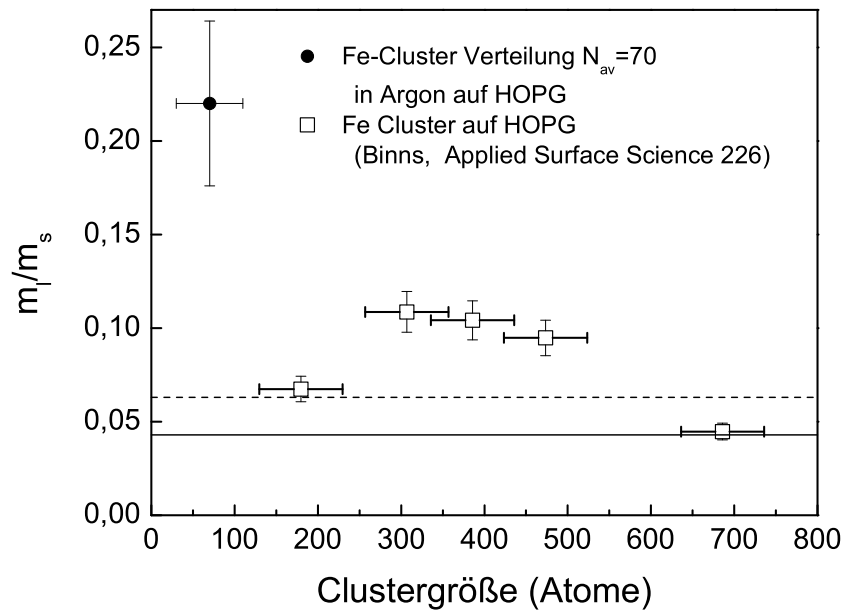


**Abbildung 5.1:** Einordnung der Abschätzung der magnetischen Momente der Fe - Clusterverteilung mit  $n_{hole} = 3,5$ . Die gefundenen magnetischen Momente ordnen in der Argonmatrix sich gut in die Ergebnisse der Gasphasenmessungen ein und geben die intrinsischen magnetischen Eigenschaften der Cluster wieder. Die existierenden Untersuchungen an größeren Clustern auf HOPG [16] hingegen zeigen reduzierte magnetische Momente durch den Kontakt mit dem Graphit.

Aufgrund des neuartigen experimentellen Weges zur Bestimmung der intrinsischen

Eigenschaften der Cluster existieren wenig vergleichbare Experimente in der Literatur. Neben den Stern-Gerlach-Experimenten an Clustern in der Gasphase von Billas [31] sind XMCD-Messungen an größeren Eisenclustern auf HOPG [163] (*Abbildung 5.1*) dokumentiert. Dort wird einer möglichen Verminderung der Magnetisierung durch die Wechselwirkung mit dem HOPG keine weitere Beachtung geschenkt. Die Berechnung des Verhältnisses von Bahn zu Spinmoment der Fe-Cluster  $\mu_l/\mu_s \approx 22\%$  zeigt bereits, dass der Anteil des magnetischen Bahnmoments größer als im Festkörper ( $\mu_l/\mu_s = 4,3\%$ ) ist. Der Wert für das Bahn- zu Spinverhältnis  $\mu_l/\mu_s$  ist um den Faktor 5 überhöht. (*Abbildung 5.2*)

Die große Asymmetrie an der  $L_3$ -Kante und die Simulation des dichroitischen Si-



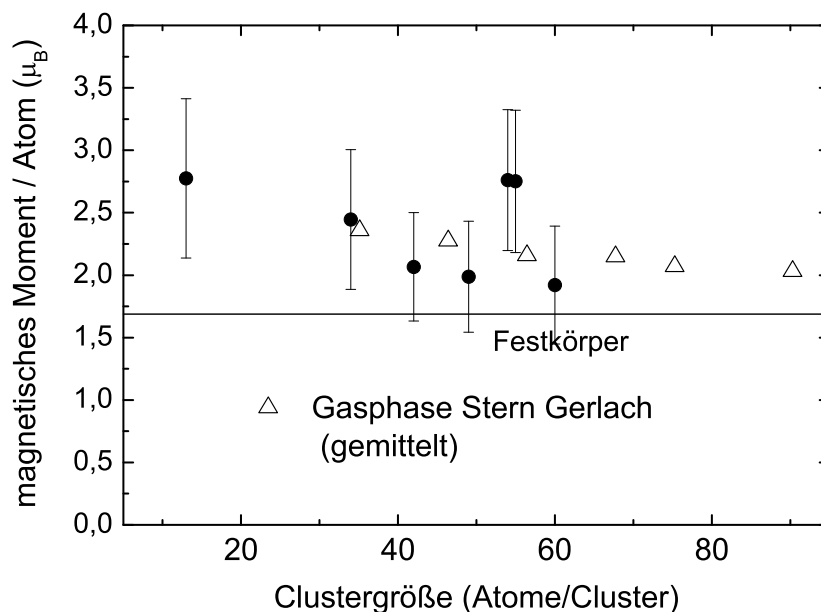
**Abbildung 5.2:** Berechnetes Verhältnis  $\mu_l/\mu_s$  für Fe-Cluster auf HOPG; Die gestrichelte Linie stellt den Wert für ein Fe-Oberfläche, die durchgezogene Horizontale den Festkörperwert für Fe dar.

gnals weisen auf ein magnetisches Spinmoment  $\mu_s$  hin, das deutlich über dem des Festkörpers liegt. Unter der Annahme eines magnetischen Gesamtmomentes, wie es die Gasphasenexperimente von Billas vorschlagen, von  $\approx 3\mu_B$  entspricht das einem Bahnmoment  $\mu_l$  von  $0,56 \mu_B/\text{Atom}$  bzw.  $0,16\mu_B/\text{Loch}$ .

### 5.1.2 Co-Cluster

Die Messungen der magnetischen Momente massenselektierter Co-Cluster zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit den Gasphasenmessungen von Billas. Hier scheint die Annahme, die intrinsischen Momente der Cluster im Argon untersuchen zu können, sehr gut gerechtfertigt.

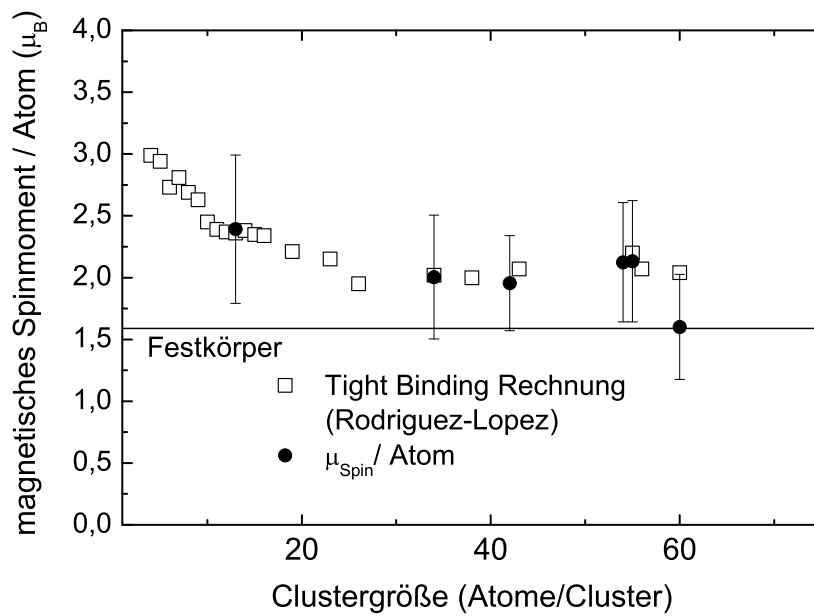
Die Messungen zeigen, dass die Erhöhung des magnetischen Moments mit abnehmender Clustergröße vom Spinnmagnetismus aber vor allem auch vom Bahnmagnetismus getragen wird. Das Bahnmoment variiert in gleichem Maße wie das Spinmoment, es ist jedoch im Vergleich zum Festkörper in den Clustern um das Fünffache erhöht. Die Variation der magnetischen Momente mit der Clustergröße deutet darauf



**Abbildung 5.3:** Größenabhängige Messungen von Co Clustern im Argon im Vergleich mit Stern-Gerlach Messungen in der Gasphase. (Die Stern-Gerlach Messungen sind mit einer relativ hohen Ungenauigkeit in der Clustergröße behaftet, jeder Meßwert ist als Mittelung über die benachbarten 10 Größen zu verstehen) [31].

hin, dass die Größe der magnetischen Momente von der Struktur der Teilchen abhängt. Einfache geometrischer Modelle, die die stabilste Clusterstruktur für Nickel an Clustern mit einer magischen Anzahl der Atome pro Cluster wie  $Ni_{55}$  finden und diesen dann geringere magnetische Momente zuordnen, treffen für Co-Cluster nicht zu. Mit zwei unabhängigen Auswertemethoden für  $Co_{55}$  sowie anhand der Experimente an  $Co_{54}$  wurde gezeigt, dass gerade diese Cluster höhere magnetische Momente besitzen als benachbarte Clustergrößen.

*Tight binding Rechnungen* [28] gelingt es mittlerweile die magnetischen Spinnmomente für Co-Cluster in guter Übereinstimmung mit Experimenten zu bestimmen. Bis auf das Spinnmoment von  $Co_{60}$  stimmen die Ergebnissen der Experimente relativ gut mit diesen Rechnungen überein, wobei aufgrund der experimentellen Vorgeschichte der  $Co_{60}$  Probe nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Cluster zum Zeitpunkt der



**Abbildung 5.4:** Vergleich von tight binding Rechnungen mit den magnetischen Spinmomenten aus den Summenregeln.

Datenaufnahme schon teilweise im Kontakt mit dem Graphit sind.

Cluster	$C_{01}$	$C_{013}$	$C_{034}$	$C_{042}$	$C_{049}$	$C_{054}$	$C_{055}$	$C_{060}$	Volumen	Oberfläche
$\mu_l / \mu_s$	0.4	0.16	0.22	0.28	0.24	0.28	0.30	0.21	0.08	0.12

**Tabelle 5.1:** Verhältnis von magnetischem Bahn- zu Spinmoment.

Das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment der untersuchten Clustergrößen ist nicht gleichförmig (Tabelle [5.1]). Gerade für die Cluster mit hohen Spinmomenten ist der Anteil am Bahnmoment ebenfalls erhöht, was durch wiederholte Messungen bestätigt wurde. Die Clustergröße  $C_{013}$  wiederum tritt durch ihren, zwar immernoch deutlich erhöhten, aber bezüglich anderer Atome niedrigen Anteil an Bahnmoment hervor. Dies ist umso bemerkenswerter, weil das magnetische Spinmoment ähnlich hoch wie in den Messungen von  $C_{054}$  und  $C_{055}$  bestimmt wird. Eine Vermutung dazu ist, dass die Struktur des  $C_{013}$ -Clusters einen besonders großen Einfluss auf das magnetische Bahnmoment hat. Jedoch wurde bis jetzt noch kein zufriedenstellender, experimenteller Zugang zur Bestimmung der Struktur dieser Cluster gefunden.

### 5.1.3 Ni-Cluster

Ein besonderes physikalisches Verhalten in der Bestimmung der magnetischen Momente im Argon zeigen die Ni-Cluster. Wie auch in Rechnungen vorhergesagt [7, 10, 9, 164], ist der Magnetismus der kleinen Ni-Cluster äußerst empfindlich auf die che-

mische Umgebung. Im Experiment stellt man fest, dass bereits die Wechselwirkung mit der Argonmatrix ausreicht, um einen Großteil der magnetischen Momente der Cluster zu unterdrücken.

Die hier vorgestellten Messungen in der Argonmatrix sind als eine der ersten experimentellen Bestätigungen dafür zu sehen, dass die Wechselwirkung mit einer Edelgas-hülle, zu einer Verringerung der magnetischen Momente führt.

Durch Simulation der Asymmetrie an der  $L_3$ -Kante konnte die Größe der zu erwartenden Magnetisierung abgeschätzt werden. Die Untersuchung des Einflusses des Argons auf die Größenverteilung ergibt, dass eine Abnahme des Anteil der Oberflächenatome zu einer Zunahme der gemessenen Magnetisierung der Cluster führt und somit nur die Atome im direkten Kontakt mit der Argon- bzw. Graphitumgebung diese Verminderung erfahren

Das Bahn- zu Spinverhältnis  $\mu_l/\mu_s$  der  $\overline{Ni}_{55}$  Clustergrößenverteilung steht mit  $0,23 \pm 0,02\%$ , im Einklang mit den Ergebnissen ähnlich großer Cluster der anderen Übergangsmetalle. Der Anteil des magnetischen Bahnmoments an der Gesamtmagnetisierung ist auch hier um mehr als doppelt so hoch wie der Festkörper. Gleichwohl nicht gewährleistet ist, dass trotz des bereits reduzierten, magnetischen Gesamtmoments im Argon, der Anteil der Bahnmagnetisierung noch so hoch ist, wie im freien Cluster.

#### 5.1.4 Fazit der Experimente im Argon

Die XMCD Untersuchungen an den Elementen Fe und Co haben gezeigt, dass mit spektroskopischen Methoden, die in der Gasphase noch nicht anwendbar sind, die intrinsischen magnetischen Eigenschaften von Clustern in der Argonmatrix gemessen werden können. Dies wird durch die Aufnahmen der Multiplettstruktur der Co-Atome in Argon und die guten Übereinstimmungen der magnetischen Momente aus den XMCD-Experimenten mit denen der Stern-Gerlach-Messungen von Billas deutlich. Kleine Cluster aus Fe und Co besitzen deutlich höhere magnetische Momente/Atom als der entsprechende Festkörper.

Speziell die Co-Cluster die aus 54 und 55 Atomen bestehen, nach dem geometrischen Schalenmodell damit sehr kompakte Strukturen besitzen und somit gute Kandidaten für ein Minimum in der Reihe der magnetischen Momente wären, zeigen sehr hohe magnetische Gesamtmomente. Dieser Befund steht im Kontrast zur Annahme, dass maximale Koordination bei diesen Größen generell mit kleineren magnetischen Gesamt- und im Besonderen kleineren Bahnmomenten korreliert ist.

Bezüglich der Bestimmung intrinsischer Eigenschaften der Cluster treten die Experimente an Nickel hervor. Selbst in der Argonmatrix entziehen sich die Cluster der detaillierten Untersuchung der magnetischen Momente.

Der Anteil des magnetische Bahnmoments an der Gesamtmagnetisierung ist für alle untersuchten Cluster im Argon höher als im Festkörper und an der Oberfläche der Festkörper. Die Untersuchungen an den massenselektiv deponierten Co-Clustern zeigen starke Variationen im Verhältnis  $\mu_l/\mu_s$  zwischen den einzelnen Clustergrößen.

Der Anteil an magnetischem Bahnmoment wie er für Fe, Co und Ni bestimmt wurde, kann das über  $1\mu_B/Atom$  erhöhte magnetische Moment der Stern-Gerlach Experimente von Apsel[3] und Kinckelbein [165] an Ni-Clustern in der Gasphase erklären. Unter der Annahme der Anzahl von unbesetzten Zuständen pro Atom wie im

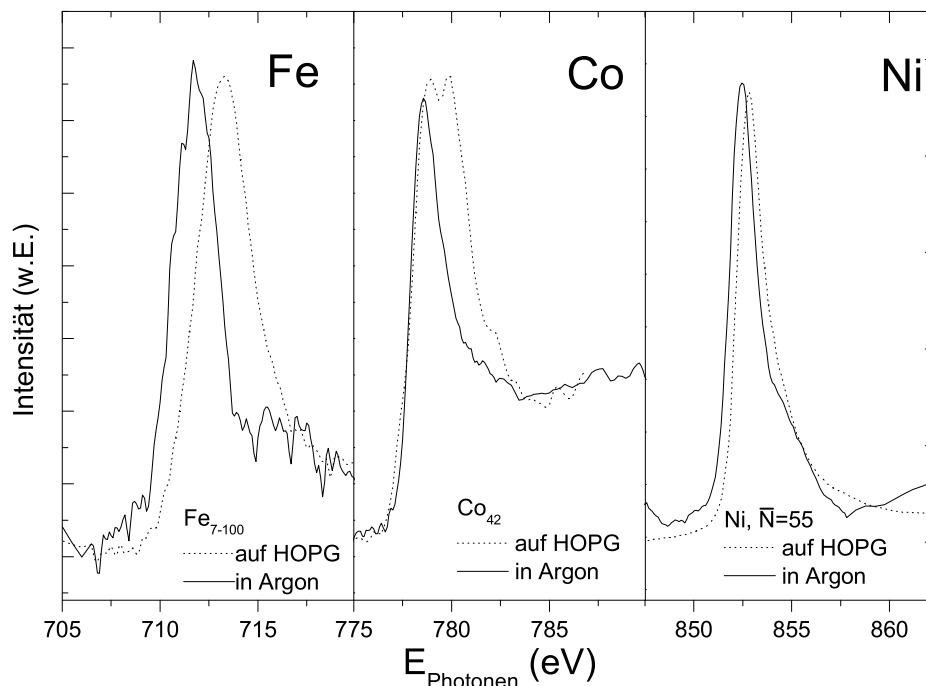
Festkörper ist die Größe des magnetischen Moments pro Atom der kleinsten Cluster ( $Ni_3$  bis  $Ni_8$ ) in dessen Experimenten nicht verständlich. Ein erhöhter Anteil des magnetischen Bahnmoments von 25% hingegen, bringt die beobachtete Größe der Magnetisierung dieser Cluster in Einklang mit den üblicherweise angenommenen unbesetzten d-Zuständen pro Atom.

Der Zugang zu den magnetischen Momenten der Cluster über die dichroitischen Spektren und über die superparamagnetischen Magnetisierungskurven gewährt einen wichtigen Einblick in die Gültigkeit der Summenregel für die untersuchten Systeme. Für die zufällig orientierten Cluster ist der, durch Spin-Bahn-Kopplungseffekte induzierte, Teil des  $T_z$  Terms von einer Größenordnung, die in etwa den Fehlergrenzen der Genauigkeit der Summenregeln entspricht.

## 5.2 XMCD Messungen auf HOPG

Im Kontakt mit dem HOPG verschwindet bei jedem der drei Elemente und für die hier untersuchten Clustergrößen die magnetische Asymmetrie der XMCD-Spektren fast vollständig. Mögliche Ursachen dieses Verschwindens werden in Kapitel [5.4] detaillierter behandelt.

Eine Veränderung in den absoluten magnetischen Momenten und somit auch der



**Abbildung 5.5:** Vergleich der Veränderungen von Fe, Co und Ni beim Übergang der Cluster aus der schwach wechselwirkenden Umgebung des Argons auf das HOPG.

elektronischen Struktur beim Übergang von magnetischen zu unmagnetischen Teil-



chen wird zusammen mit einer Änderung in den Absorptionsenergien beobachtet. Die Verschiebung des Schwerpunktes der  $L_3$  Kante beim Übergang von Argon- auf HOPG-Umgebung ist umso größer, je größer das magnetische Moment des freien Clusters ist. Im Fall des Eisens stellt man eine Verschiebung der Absorptionslinie um  $1,4 \text{ eV}$  fest. Die Spektren von Kobalt zeigen zwei Linien im Kontakt mit dem HOPG, eine um  $\approx 0,3 \text{ eV}$  verschoben, die zweite mit einem Abstand von  $\approx 1,15 \text{ eV}$  bezüglich der ersten.

Für Nickelcluster findet man in den XAS-Spektren beim Kontakt mit dem HOPG die Absorptionslinie mit zunehmender mittlerer Clustergröße von  $0,28 \text{ eV}$  bis  $0,45 \text{ eV}$  bezüglich der zugehörigen Signatur im Argon verschoben. Das Maximum der Absorption liegt für die Cluster auf dem HOPG bei der gleichen Anregungsenergie.

Die XPS und CIS Untersuchungen zeigen für Nickel, dass die Verschiebung in XAS und XPS korrelieren und als eine "chemische Verschiebung", als Anfangszustandseffekt aus der Wechselwirkung mit dem Graphit, zu verstehen sind. Zusätzliche XPS-Untersuchungen an Co- und Fe-Clustern wären im Hinblick auf die Offenlegung der Ursache der Verschiebung dieser Elemente in XAS sicherlich von großem Interesse.

Die Untersuchung der Co-Atome in einer Monolage Argon auf HOPG spiegelt ebenso die starke Wechselwirkung mit dem HOPG wieder. Die Multiplettstruktur, die in der Argonschicht als ein Indiz für den atomaren  $3d^7$  Grundzustand des Co noch zu beobachten ist, tritt nicht mehr auf und die Form der Spektren ist ähnlicher zu den Kurven größerer Cluster oder der des Festkörpers. Die spektrale Form der  $L_{3,2}$  Absorptionslinien zeigt, dass starke Hybridisierung zwischen den Co Orbitalen und dem  $\pi$  - Band des Graphits auftritt. Dies führt zu einer Reduktion der freien d-Zustände im Atom und bewirkt ein  $3d^9$ -artige Elektronenkonfiguration. Gibt man den Atomen die Gelegenheit sich an Stufenkanten anzulagern, so ändert sich die spektrale Form erneut und die Magnetisierung der Atome ist weiter reduziert

Die zunehmende Veränderung der spektralen Form der Absorptionsspektren, mit Messdauer und Probenalter, hat vermutlich ebenso ihre Ursache in dem steigenden Anteil von Clustern, die sich an Defekten des Graphits anlagern. Die XMCD-Untersuchungen an  $\text{Co}_{55}$  auf HOPG und der Vergleich der Asymmetrien von  $Ni_{\bar{N}=55}$  und  $Ni_{\bar{N}=150}$  sind ein gutes Beispiel dafür, dass die magnetische Passivierung der Cluster nur an der Grenzfläche zum Graphit auftritt. Für die größeren Co-Cluster wie  $\text{Co}_{55}$  ist der Rest einer magnetischen Asymmetrie ( $\approx 10\%$ ) noch auf dem Graphit zu finden (*Abbildung [4.19]*, Seite 97). Die Zunahme des verbleibenden magnetischen Moments auf dem HOPG mit zunehmender Clustergröße ist ein Hinweis darauf, dass gerade die Atome an der Grenzschicht zum Graphit von dem Einfluss des Substrates betroffen sind. Der Zusammenhang zwischen der Verminderung der magnetischen Momente und der Ankopplung an das Substrat ist gut an den wiederholten Messungen der Magnetisierung der  $\text{Co}_{49}$ -Cluster (*Abbildung [2.23]*, Seite 55) zu erkennen. Ein Problem, das sich aus diesen Messungen für längere Experimente an den Clustern auf dem HOPG ergibt, ist die Tatsache, dass die Cluster wahrscheinlich nach der Diffusion an die Defekte des Substrates ihre sphärische Form verlieren. Ein Nachweis dieser Vermutung mit abbildenden Methoden konnte leider noch nicht erbracht werden.

### 5.3 Diskussion der PES Experimente

Die Photoemissionsmessungen an den Übergangsmetallclustern wurden durchgeführt um einen tieferen Einblick in die Wechselwirkung zwischen Cluster und Graphit Substrat zu erlangen. Die Methode der resonanten Photoelektronenspektroskopie wurde gewählt, da sie am Nickel ein vielversprechender Kandidat ist um Informationen über Änderungen in der elektronischen Struktur des Valenzbandes zu erhalten.

#### 5.3.1 Ni XPS Messungen

Die Analyse der Bindungsenergie an der  $2p$ -Schwelle zeigt, dass ein Unterschied in der Bindungsenergie zwischen der Linie des Festkörpers der "Cluster in Argon" und den "Clustern auf HOPG in der Monolage Argon fixiert" besteht. Die Desorption des Argons und das damit verbundene Ablassen der Cluster auf das HOPG haben zur Folge, dass das Maximum der Bindungsenergie der  $2p$ -Linien an der gleichen Energie zu finden ist, wie für die Cluster in der Multilage.

Die Interpretation dieser Beobachtung bedarf der Überlegung, welche physikalischen Einflüsse dazu führen, dass die Maxima der  $2p$ -Linien sich bei diesen Energien befinden.

Die Relaxation des Endzustandes der Photoemission hängt von der Ankopplung der ionisierten Atome an die Umgebung ab. Ein Großteil der Relaxation findet durch extra-atomare Relaxationsmechanismen statt, die für die Cluster in Argon sicherlich andere sind als für einen Festkörper. Im Festkörper wird das Rumpfloch durch die Leitungselektronen und die benachbarten Atome so abgeschirmt, dass die Ladungsdichte des erzeugten Photoloches auf den ganzen Festkörper verteilt ist. Dadurch wird die Energie des Endzustandes abgeschirmt und es wird eine geringere Bindungsenergie gemessen.

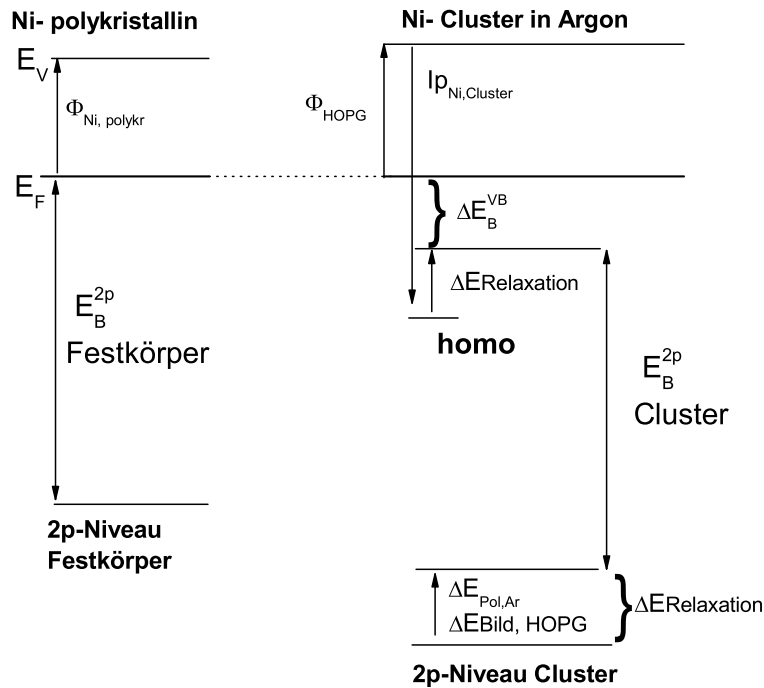
Im Extremfall des einzelnen Atoms ist diese Abschirmung nicht möglich und die Arbeit die das emittierte Photoelektron verrichten muss um das Atom zu verlassen ist um die Coulombenergie der resultierenden positiven Ladung des Atoms erhöht. Befindet sich das Atom oder ein Cluster auf einem Substrat mit dem kein Ladungsaustausch möglich ist, so wird man auch hier erhöhte Bindungsenergien für den Cluster messen, wenn man Anfangszustandseffekte vernachlässigt.

Um eine konkrete Aussage über die Größe der Bindungsenergien der Cluster bezüglich der Bindungsenergien im Festkörper treffen zu können, ist es deshalb hilfreich die Relaxationsmechanismen für Cluster zu betrachten, die sich ohne die Möglichkeit des Ladungsausgleichs im Argon auf dem HOPG befinden.

Zur Veranschaulichung der Überlegungen sind die nachfolgend benannten Energien in *Abbildung [5.6]* dargestellt.

#### Cluster im Argon

Um die Bindungsenergien der Rumpfniveaus der Cluster im Argon und des Festkörpers zu messen, wurden die beiden Proben in der gleichen Messapparatur untersucht. Das Fermi-niveau des HOPG-Substrates und das der polykristallinen Ni-Probe können



**Abbildung 5.6:** Schematische Darstellung der Energieniveaus für einen Festkörper und einen Cluster isoliert in Argon auf Graphit. Der Vergleich der beiden Messungen erfolgt über das Fermi-Niveau als gemeinsames Niveau. Das gemeinsame Referenzniveau für die Cluster und das HOPG-Substrat ist jedoch das Vakuumniveau. Unter Berücksichtigung der Relaxationseffekte können Unterschiede in den detektierten Bindungsenergien zwischen Cluster und Festkörper verglichen werden.

somit gleichgesetzt werden. Die Austrittsarbeit  $\phi_{HOPG}$  des HOPGs beträgt  $\approx 4,7 \text{ eV}$  [166] und wird nach unseren Messungen durch die Überdeckung mit Argon nur unwesentlich beeinflusst. Die fehlende Möglichkeit zum Ladungsaustausch der Cluster im Argon legt nahe, dass sich nicht die Fermi-Niveaus von Cluster und Substrat angleichen, sondern die Vakuumniveaus der Systeme gleichzusetzen sind.

Die clustergrößenabhängigen Ionisationspotentiale  $IP_{Cluster}$  der Ni-Cluster sind aus Experimenten gut bekannt und betragen für die hier untersuchten Clustergrößenverteilungen zwischen  $5,6 \text{ eV}$  ( $Ni_{71}$ ) und  $6,1 \text{ eV}$  ( $Ni_7$ ), im Mittel ungefähr  $5,85 \pm 0,2 \text{ eV}$  [167, 165, 168].

Da die Cluster sich in/auf einer Matrix aus Argon aufhalten, welche sich wiederum auf einem leitenden Substrat befindet, wird die verbleibende positive Ladung des Clusters durch die Polarisierung des Argons und durch Bildladungen im HOPG abgeschirmt. Der resultierende Zugewinn an Energie  $\Delta E_{Relaxation}$  aus dieser Abschirmung kann zu  $0,65 \text{ eV}$  abgeschätzt werden. Dazu wird die effektive Bildladung vor der Argonschicht mit Hilfe einer schnell konvergierenden Summe [169] zu  $0,15 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$  genähert und der zusätzliche Energiegewinn aus der Polarisierung der den Cluster umgebenden Argonschichten zu  $0,5 \text{ eV}$  abgeschätzt. In erster Näherung kann man davon ausgehen, dass dieser Relaxationsterm für die Emission aus dem Valenzband und den Rumpfniveaus gleich groß ist.

Betrachtet man unter diesen Annahmen die gemessenen Bindungsenergien z.B der Ni

2p-Spektren, so ist eine Verschiebung aufgrund der extraatomaren Relaxationseffekte von  $\Delta E_B^{2p} = IP_{Cluster} - \phi_{HOPG} - \Delta E_{Relaxation} = 0,5 eV \pm 0,2 eV$  zu erwarten.

An den Valenzbandspektren der Cluster in Argon findet man den Anstieg der Intensität an der Fermienergie gegenüber dem Nickel Festkörper um  $\approx 0,35 eV$  verschoben zu höheren Bindungsenergien. In den 2p-XPS-Spektren ist die Bindungsenergie der Rumpfniveaus der Cluster um  $\approx 0,6 eV$  verschoben. Trotz der offensichtlichen Änderung in der elektronischen Struktur der Ni-Cluster im Argon (Verminderung der magnetischen Momente) ist aufgrund dieser Abschätzung lediglich eine relative Veränderung der Lage der 2p-Linien zum höchsten besetzten Niveau des Clusters um  $\approx 0,25 eV$  feststellbar.

Zu einer Verbreiterung der 2p-Spektren bezüglich der Referenzprobe aus polykristallem Nickel können mehrere Effekte beitragen. Allein durch die unterschiedliche Art und Anzahl von Koordinationspartnern der Atome im Inneren eines Clusters und an dessen Grenzfläche resultiert eine breitere Linienform als im polykristallinen Festkörper. Dieser Effekt wird durch die vorhandene Größenverteilung von Clustern noch weiter verstärkt. Die Breite der resultierenden 2p-Linie setzt sich zusätzlich aus Clustern zusammen, die verschieden tief in der Argonmatrix eingebettet sind und deren Photoelektronen deshalb verschieden hohe Relaxationsenergien erfahren. Die Größenabhängigkeit des Ionisationspotentials der Cluster trägt ebenso zu einer verbreiterten 2p-Linie bei.

### Cluster im Kontakt mit HOPG

Im direkten Kontakt der Cluster mit dem Substrat, also auch bereits in der Monolage Argon, sind die Fermienergien angeglichen. Während in der Argonschicht die Unterschiede in der Größe der Cluster sich in der Stärke des Ionisationspotentials äußern und damit auch in der Lage der Verschiebung der einzelnen Clustergrößen, dominiert dann der Kontakt mit dem Substrat die elektronischen Eigenschaften der Cluster und die Clusterspektren sind sich deshalb ähnlicher. Dies äußert sich für die drei untersuchten Absorptionsspektren des Nickels aus Kapitel [4.1.2] (Seite 84) darin, dass die Maxima der Absorptionsresonanz aller drei Größenverteilungen auf HOPG bei der gleichen Anregungsenergie zu finden sind.

Die Änderung der elektronischen Struktur durch das Graphit führt am Valenzband zu einer Verlagerung des spektralen Schwerpunktes zu höheren Energien. Im Rahmen der zur Verfügung stehenden Messungen, der Auflösung des Spektrometers und der Breite der Anregung findet man den Anstieg des Valenzbandes um  $\approx 0,35 eV$  zu höheren Bindungsenergien verschoben. Da der Fokus der Untersuchungen auf den CIS-Experimenten lag, ist aber nicht auszuschließen, dass durch genauere, statistisch bessere Messungen um die Fermienergie anstelle einer vollständigen Verschiebung nur eine starke Verminderung der Intensität an  $E_F$  hätte detektiert werden können. Eine stark reduzierte Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie wäre eine Erwartung, die auch durch Überlegungen zur Reduktion des Magnetismus in Wechselwirkung mit dem HOPG in Kapitel [5.4] begründet wird.

Die Bindungsenergie der 2p-Linien der Cluster in der Monolage Argon ist, bezüglich des Festkörpers, um  $0,3 eV$  zu höheren Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebung resultiert aus der geänderten elektronischen Struktur der Cluster auf dem Graphit, wie sie sich auch in den XAS-Daten durch die Verschiebung der Anregungsenergie äußert.

Verbreiterungsmechanismen aus Effekten der Relaxation, die für die Cluster in der Argonschicht noch vorhanden sind, entfallen durch den Kontakt mit dem HOPG und die 2p-Spektren werden schmaler detektiert.

Die Desorption des Argons erlaubt den Clustern sich, in Analogie zu den Experimenten an Platin auf HOPG (*Kapitel [3.2]*) ohne eine stabilisierende Lage Edelgas, auf den Terrassen des Graphits zu bewegen und sich an Defekten zu sammeln.

Die Koinzidenz der Verschiebung der Cluster im Argon und auf dem HOPG bezüglich der Referenzprobe um den gleichen Betrag, ist durch eine höhere chemische Verschiebung der 2p-Spektren durch die Wechselwirkung mit den Defekten des Graphit zu begründen.

Die unterschiedlichen Bindungsplätze im Inneren des Clusters, an der Oberfläche und an der Grenzfläche zu HOPG-Terrassen und HOPG-Defekten bilden eine Schar von 2p-Spektren, die zusammen eine ähnliche Form und Lage wie die Cluster in der Argonschicht erzeugen.

### 5.3.2 Ni - resonante Photoemission

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum resonanten Verhalten von Nickel an der 3p- und 2p-Schwelle unterscheiden sich stark. Während die Ni 3p-Resonanz am Valenzband im Kontakt mit dem HOPG reproduzierbar verschwindet, ist für die resonante Photoemission an der 2p-Schwelle kein Unterschied im Fanoprofil zu beobachten. Diese Diskrepanz in der resonanten Spektroskopie wird im Folgenden anhand der erweiterten Beschreibung der Fanoresonanz aus *Kapitel [1.4.6]* (Seite 21) diskutiert.

Ein Vergleich der gemessenen Breite der 2p und 3p XPS Linien mit den Linienbreiten der Resonanzkurven zeigt, dass die Linienbreite der Resonanz zu großen Teilen durch die Breite der Rumpfniveaus bestimmt wird.

Eine naheliegende Interpretation um die Unterdrückung des resonanten Profils an der Ni 3p-Schwelle der Cluster auf HOPG zu erklären, ist die Annahme einer Delokalisierung des Zwischenzustandes  $T_{deloc}$  über den Kontakt der Ni-Cluster an das HOPG. Im einfachsten Modell ist diese Wechselwirkung durch einen zusätzlichen, Kopplungsparameter  $V^3$  für die Cluster im Kontakt mit dem HOPG zu beschreiben. Damit wird die Fanolinienform durch einen zusätzlichen Beitrag  $\Gamma_{deloc}^3 = \pi |V_e^{(3)}|^2$  verbreitert und in der Amplitude verringert.

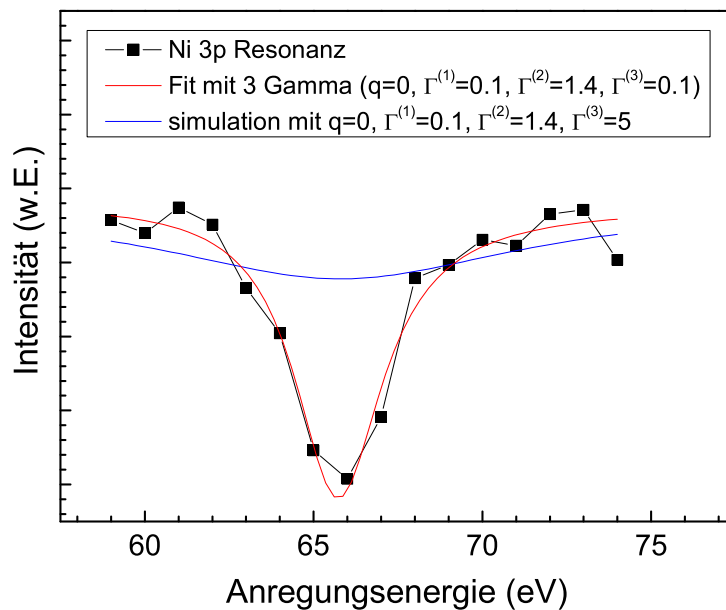
Da im Argon ein resonantes Verhalten zu beobachten ist, ist die mittlere Delokalisierungszeit des Zwischenzustandes dort größer als die Lebensdauer des Rumpfloches. Geschieht die Delokalisierung auf dem HOPG schneller als der Zerfall des Rumpfloches, so geht die Kohärenz des Ereignisses verloren und das resonante Verhalten wäre nicht mehr zu beobachten. Da für den Fall der 2p-Resonanz keine Veränderung in den CIS-Kurven beim Wechsel vom Argon auf das Graphit zu beobachten ist, sollte hier folglich die Lebensdauer des Rumpfloches kürzer sein als die typische Relaxationszeit des Zwischenzustandes.

$$\begin{array}{l}
 \text{Zeiten in Argon:} \quad T_{deloc} > T_{3p}, T_{2p} \\
 \text{Zeiten auf HOPG:} \quad T_{3p} > T_{deloc} > T_{2p} \\
 \text{übertragen in} \\
 \text{Energiebreiten:} \quad \Gamma_{3p} < \Gamma < \Gamma_{2p} \quad \downarrow
 \end{array}$$

Drückt man die letzte Aussage in Energiebreiten aus und vergleicht die Relation zwischen  $\Gamma_{2p}$  und  $\Gamma_{3p}$  mit dem Experiment, so findet man den Widerspruch, dass die gemessenen 2p-Linien ( $\Gamma_{core,2p} \approx 0.7eV$ ) schmaler als die Linien der eigenen 3p-Messungen ( $\Gamma_{core,3p} \approx 1.7eV$ ) sind. Die Annahme einer universellen Delokalisierungszeit, die für beide Zwischenzustände Gültigkeit besitzt, ist aufgrund der vorliegenden Messungen nicht plausibel.

In *Abbildung [5.7]* ist anhand der Resonanzkurven gezeigt, dass in der Bestimmung des Fanoprofils in der erweiterten Beschreibung ein größeres  $\Gamma^{(3)}$  gefunden werden kann. Die Form der Resonanzlinie wird dadurch so verändert, dass für Profile mit  $q=0$  die Verminderung des Photoionisationsquerschnitts auf null verhindert wird. Das Resonanzprofil wird stattdessen stark verbreitert und die Amplitude reduziert.

An der 2p-Schwelle ist kein Verschwinden der Resonanz festzustellen. Die Delokali-



**Abbildung 5.7:** Simulation der Unterdrückung des resonanten Absorptionsprofils von Ni-Cluster an der 3p-Schwelle durch den Kontakt mit HOPG. Der stark erhöhte Wert  $\Gamma^{(3)}$  aus der Delokalisierung vermindert das resonante Unterschwingen.

sierung aus dem 2p-angeregten Zwischenzustand erfolgt offensichtlich mit einer anderen Kopplungsstärke  $V_{deloc}^3$ , der Zwischenzustand ist hier stärker am Atom lokalisiert. Für die resonanten Photoemissionsexperimente bedeutet dies, dass durch den Kontakt mit dem Substrat in Abhängigkeit von der Anregung, an der die Resonanz erfolgt, verschiedene Delokalisierungsbreiten zu berücksichtigen sind.

### 5.3.3 Fazit zur resonanten Photoemission

Die Wechselwirkung mit dem Substrat führt für das System Nickel-Graphit zu keiner deutlichen Änderung in der Form der resonanten Photoemission bei Anregung an der 2p-Schwelle. Die Verwendung der erweiterten Beschreibung der Fanoresonanz erlaubt es die unterschiedlichen Beobachtungen an der 2p- und der 3p-Schwelle auf eine stärkere Lokalisierung des Zwischenzustandes im 2p-angeregten System zurückzuführen, als sie im 3p-angeregten System vorliegt.

Der Vergleich der resonanten Überhöhung der CIS-Linien bezüglich der integralen Intensität des Valenzband ermöglicht es aus den Experimenten an der 2p-Schwelle zusätzliche Information über die elektronische Struktur der Cluster im Kontakt mit dem HOPG zu erhalten. Es wird deutlich, dass sich die Anzahl der unbesetzten d-Zustände pro Atom gegenüber den Clustern im Argon und dem Festkörper durch den Kontakt mit dem HOPG nicht reduziert. Ein Mechanismus, der zum vollständigen Auffüllen der 3d-Niveaus und somit zur Unterdrückung der magnetischen Momente der Cluster führt ist somit für das Nickel nicht vorstellbar. In den Untersuchungen des Valenzbandes der Nickelcluster äußert sich der Einfluss des Graphits auf die elektronische Struktur der Cluster als eine Verschiebung des Schwerpunktes der Elektronendichte weg vom Fermi-niveau zu höheren Bindungsenergien.

Die Verschiebungen der XPS-, CIS- und XAS Kurven des Nickels beim Übergang aus dem Argon auf das HOPG können durch chemische Verschiebungen um  $\approx 0,3 \text{ eV}$  (unter Berücksichtigung von Endzustandseffekten in den XPS-Daten in Argon) erklärt werden.

## 5.4 Mechanismen der Verminderung der Magnetisierung

Die XMCD- und XAS-Experimente an den Übergangsmetallclustern im Argon und auf HOPG haben gezeigt, dass die Cluster je nach Element verschieden stark auf die Wechselwirkung mit ihrer Umgebung reagieren. Die umgebende Argonmatrix reicht für Ni-Cluster aus, um die Bestimmung der intrinsischen Eigenschaften zu verhindern. Der Kontakt mit dem Graphit führt für Fe, Co und Ni dazu, dass in den kleinen Clustern keine magnetischen Momente bestimmt werden können, für größere Cluster im Kontakt mit dem HOPG wird nur eine geringe Restmagnetisierung festgestellt. Die 3s-Photoemissionsspektren an Fe-Clustern (*Kapitel [4.2.1],100*), das Fehlen einer Aufspaltung der 3s-Linie, legt den Schluss nahe, dass die magnetischen Momente in den kleinen Clustern vollständig unterdrückt werden und das Eisen in einem paramagnetischen Grundzustand vorliegt. Im Falle des Eisens ist bekannt, dass bei Drücken oberhalb von ca. 13kbar eine nichtmagnetische Hochdruckphase (hcp) eingenommen werden kann [148, 148][146]. Es ist gegenwärtig noch umstritten, ob in dieser Konfiguration das Eisen unmagnetisch ist, oder ob es in einer komplexen, effektiv antiferromagnetischen Spinstruktur vorliegt. Die Gitterkonstante dieser Phase ist nur geringfügig größer als die des Graphits, so dass die Wechselwirkung an der Grenzfläche möglicherweise zu einer epitaktischen Beziehung führt, wie für Nickel auf Graphit [156]. Wenn die Eisencluster auf dem Graphit in der hexagonalen Phase vorliegen, so sind die 3s-Messungen ein Indiz dafür, dass diese Phase paramagnetisch ist.

### 5.4.1 Aspekte aus der Theorie

Für die vorliegende Arbeit ist vor allem der Einfluss der Umgebung, des Graphit-substrates, auf die elektronischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Die theoretischen Arbeiten, die sich mit Atomen und Dimeren im Kontakt mit Graphit und Benzol beschäftigen, kommen zu dem Schluss, dass elektronische Umbesetzungen und Ladungsumverteilungen im Metalladsorbat durch den Kohlenstoff bewirkt werden [9, 10, 11, 164].

Die Auswirkung einer Hülle aus He Atomen auf den Magnetismus der Übergangsmetallcluster ist in den Rechnungen von Pacchioni [34] dargestellt. Die magnetischen Momente der äußeren Nickelatome werden durch die Hülle vollständig unterdrückt. Die Wechselwirkung ist somit die gleiche, wie sie von Duffy [9] und Pandey [10] für Übergangsmetallatome auf Benzolringen bestimmt wird. Die repulsive Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale des  $sp^2$ -artigen Kohlenstoffs mit den s-artigen Elektronen des Übergangsmetalls (TM) bewirkt eine verringerte Besetzung der s-artigen Zustände im TM zugunsten der Besetzung der d-artigen Zustände. Folgt man dieser Argumentation [10] weiter, so sollte dies in den frühen Übergangsmetallen mit nominell weniger als halbgefüllten d-Band das magnetische Moment erhöhen, in den späten Übergangsmetallen verringern.

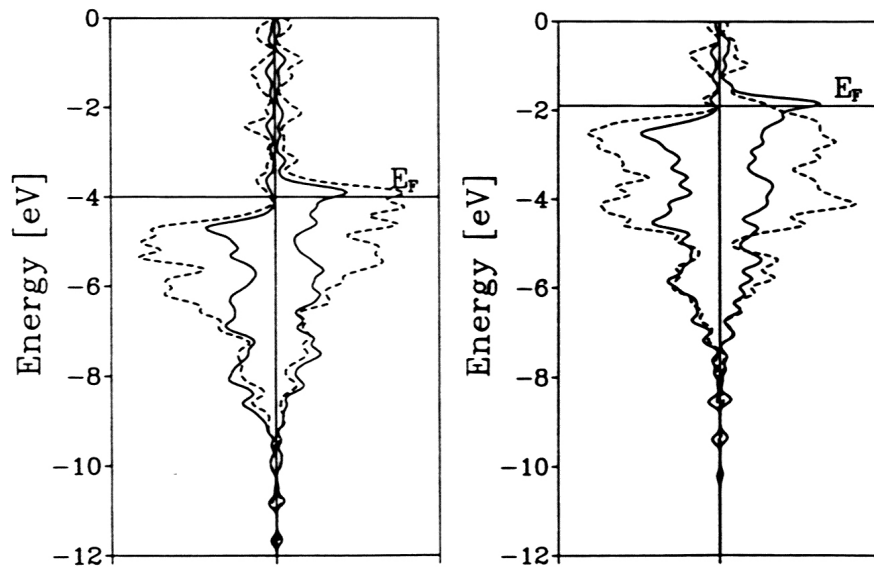
Modellrechnungen von Cini [170] führen an, dass aufgrund der Hybridisierung der  $\pi, \pi^*$  Zuständen des Graphits und den d-Zuständen des Übergangsmetalls sich ein Bereich geringer Zustandsdichte zwischen den  $(d - \pi)$  und den  $(d^* - \pi^*)$  bildet, die die Entstehung eines un- oder geringmagnetischen Grundzustandes unterstützt. Diese Beschreibung der Wechselwirkung des Graphits mit den Übergangsmetallclustern wird sich im folgenden als gut zutreffender Mechanismus erweisen.

### 5.4.2 Einfluss des Argons

Die XMCD-Experimente an den Clustern von Eisen und Kobalt zeigen auch in Argon ein erhöhtes magnetisches Gesamtmoment, wie es in der Gasphase gemessen wurde. Die atomaren Spektren von Kobalt besitzen eine Multiplettstruktur wie sie in den Spektren der freien Atome zu beobachten ist. Für diese Übergangsmetalle konnte im Rahmen der vorgestellten Experimente kein Einfluss auf die elektronische Struktur festgestellt werden.

Die XMCD-Experimente am Nickel haben in Übereinstimmungen mit den Rechnungen von Pacchioni [171] gezeigt, dass der Magnetismus des Nickels unter den ferromagnetischen Übergangsmetallen am empfindlichsten ist. Nickel reagiert auf die Änderung der chemischen Umgebung sehr empfindlich, so dass die Umhüllung der Cluster mit Argon zu einer Unterdrückung der magnetischen Momente der Oberflächenatome der Cluster führt. Die theoretischen Arbeiten [34, 171, 7] geben konkrete Hinweise auf die Anfälligkeit der magnetischen Ordnung des Nickels auf solche Störungen. Die Rechnungen von Pacchioni zur Spindichteverteilung für  $Ni_{147}$  Cluster mit und ohne einer Hülle aus He-Atomen *Abbildung [5.8]* postulieren die verminderte Magnetisierung an der Grenzflächen der Cluster aufgrund der repulsiven Wechselwirkung mit den Elektronen der He-Atome.





**Abbildung 5.8:** Zustandsdichte der Minoritäts- und Majoritätsladungen an der Oberfläche (gestrichelte Linie) und im Inneren des Clusters (volle Linie) für  $Ni_{147}$  (links) und  $Ni_{147}He_{180}$  (rechts)[171]. Durch die Hülle aus Helium wird das Minoritätsband zu großen Teilen unter die Fermienergie gebracht und die Zustandsdichte an der Fermienergie reduziert.

Das Einhüllen von Nickelteilchen mit einer Schicht Helium kann laut diesen Rechnungen allein durch die repulsive Wechselwirkung mit den sp-artigen Ladungsdichten des Nickels eine elektronische Umbesetzung erzielen. Die Orbitale der 4sp-artigen Elektronen werden durch die repulsive Wechselwirkung mit den umgebenden Fremdatomen über die Fermienergie gedrängt und die 4sp-artigen Elektronen besetzen deshalb die vorhandenen 3d-artigen Löcher, so dass sich annähernd eine  $3d^{10}$  Konfiguration einstellt.

Der Einfluss der Heliumhülle auf die Zustandsdichte der inneren Atome ist sehr gering, die Zustandsdichte der Minoritätsladungsträger (rechte Seite in den Graphen) an der Oberfläche ändert sich jedoch signifikant.

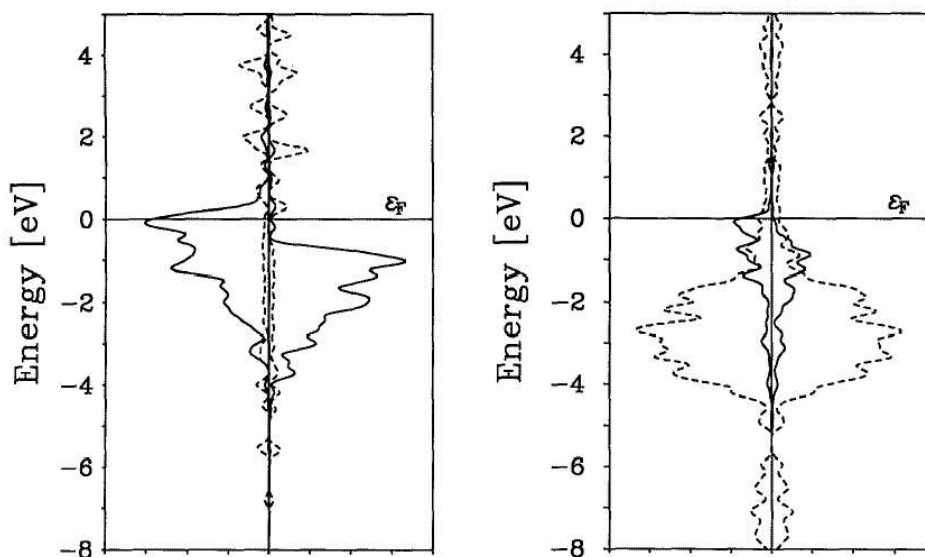
Dass die Argonmatrix in den hier gezeigten Experimenten einen ähnlichen Einfluss auf das Nickel hat wie das Helium können die Experimente zur resonanten Photoemission an der 2p-Schwelle nicht unterstützen. Es ergibt sich keinen Hinweis darauf, dass sich eine  $3d^{10}$  Konfiguration im Nickel einstellt. Im Rahmen der Bestimmung der integrierten Intensität am Valenzband bei Anregung mit der 2p-Schwellenenergie ist im Vergleich zum Festkörper kein Rückgang der Anzahl der unbesetzten 3d-artigen Zustände messbar. Nickel mit vollständig gefülltem d-Band würde weder zur resonanten Photoemission, noch zum 6 eV Satelliten beitragen. Auch in den XAS-Spektren wäre für diesen Fall eine deutlich verminderte und verbreiterte Absorptionsresonanz ähnlich dem Kupfer zu erwarten. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist denkbar, dass bereits eine geringe Änderung in der elektronischen Struktur des Nickels ausreicht, um die Gültigkeit des Stonerkriteriums für Nickel und das Spingleichgewicht der betroffenen Atome aufzuheben.

### 5.4.3 Einfluss des Graphits

Spinpolarisierte Dichtefunktionalrechnungen von Duffy und Blackman [9] für Atome und Dimere der 3d-Übergangsmetalle auf Graphit berechnen den Einfluss des Graphitsubstrats auf die Magnetisierung der Teilchen. Wie auch die theoretischen Ergebnisse von Pandey und Rao [164, 10, 11] für Übergangsmetalle auf Benzolringen wirkt sich der Kohlenstoff auf die magnetischen Eigenschaften von Nickelatomen am stärksten aus, dort verschwindet das magnetische Moment vollständig. Die Autoren finden in diesem Formalismus auch für Fe- und Co-Atome auf Benzol reduzierte magnetische Momente.

In der Modellierung dieser Rechnungen wird, wie für die Nickelatome mit Heliumhülle, durch die repulsive Wechselwirkung mit den  $\sigma$ -Orbitalen des Kohlenstoffs die 4s-artige Zustandsdichte in der Energie stark angehoben.

Als Folge daraus befinden sich die 4s-Niveaus energetisch über dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und bewirken ein Auffüllen der 3d-Niveaus. In der atomaren Näherung entsteht formal eine  $3d^{n+2}4s^0$  Konfiguration für die Übergangsmetallatome auf dem Graphit. Die vollständige Unterdrückung der magnetischen Momente kleiner Eisen und Kobalt Cluster kann dadurch jedoch nicht erklärt werden. Rechnungen von Friedel und Anderson in den frühen 50ern und 60er Jahren [172, 173]

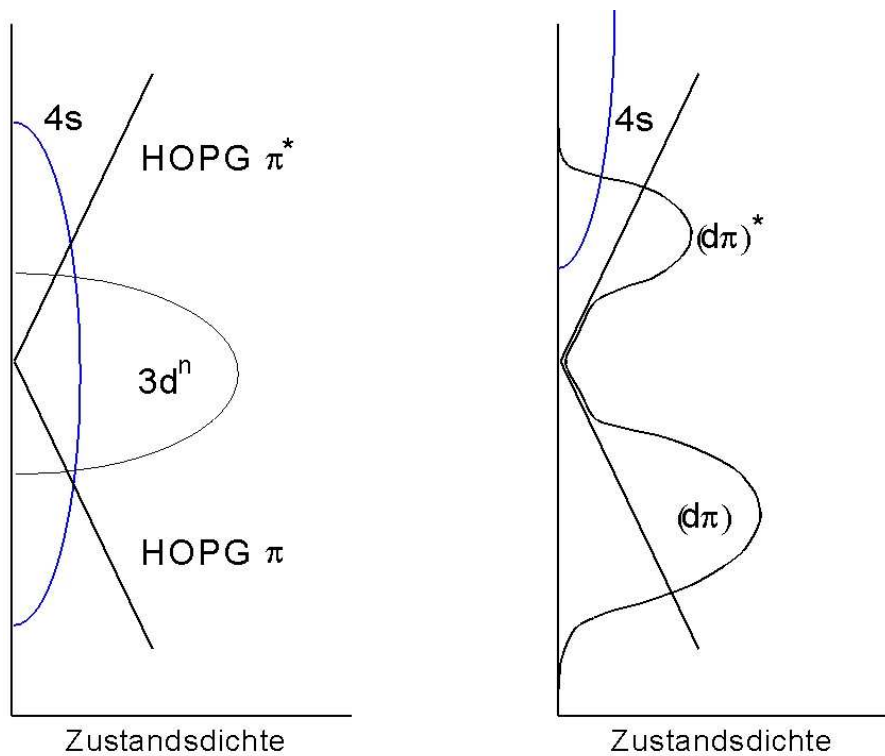


**Abbildung 5.9:** Berechnete Zustandsdichte der Minoritäts- und Majoritätsladungen für  $Ni_{44}$  (links, volle Linie) und  $Ni_{44}CO_{48}$  (rechts, gestrichelte Linie) [34]. Durch die Adsorbate wird die Minoritäts-Zustandsdichte fast vollständig unter die Fermienergie gebracht.

sowie Spektroskopien der unbesetzten Zustände über der Fermienergie, wie die Experimente mit Bremsstrahlung isochromat Spektroskopie (BIS) [170], kommen zu dem Schluss, dass im Falle des Zusammentreffens der d-Niveaus der Übergangsmetalle mit Substraten die eine geringen Zustandsdichte oberhalb  $E_F$  besitzen, sich hybridisierte Bereiche mit d-artiger Zustandsdichte um  $E_F$  bilden.

Pacchioni nimmt in Rechnungen zur Wechselwirkung zwischen CO-Adsorbaten und Nickelclustern [34, 171] einen donation-back-donation Mechanismus, wie von Blyholder [174] vorgeschlagen, an. Die Metallatome erhalten dabei Ladungsanteile aus den  $\sigma$ -Orbitalen des COs und gleichen den Ladungsüberschuss durch die Verschiebung von Zustandsdichte in unbesetzte  $2\pi^*$  Niveaus des Graphits aus. Der Ladungsfluss von den Clustern zu den Liganden vermindert die mittlere 3d-Besetzung und stabilisiert das 3d-Niveau. Das 3d-Band der beteiligten Atome wird so weiter unter die Fermienergie abgesenkt und das Ungleichgewicht der Spin-up und Spin-down Zustände aufgehoben.

Der Theorie eines vollständigen Auffüllens des d-Bandes der Übergangsmetalle zu einer  $3d^{10}$  Konfiguration steht auch hier entgegen, dass 2p Absorptionsexperimente  $2p \rightarrow 3d$  wie auch RESPES auch noch an den Clustern auf HOPG durchführbar sind.



**Abbildung 5.10:** Modell zur Aufspaltung der Bandstruktur beim Kontakt der TM mit Graphit. Schematisch sind die 4s-artige (blau) und 3d-artige (schwarz) Zustandsdichte eines Übergangsmetalls zusammen mit der linear approximierten Dichte der besetzten und unbesetzten  $\pi$  Zustände des Graphits vor (links) und nach (rechts) dem Einschalten der Wechselwirkung dargestellt. Zum einen führt die repulsive Wechselwirkung der Graphit  $\pi$ -Orbitale mit den 4sp-Orbitalen des Übergangsmetalls zu einer Erhöhung der Besetzungszahl der d-artigen Niveaus, zum anderen werden durch die Hybridisierung die d-Zustände stabilisiert und der Schwerpunkt der Zustandsdichte verschiebt zu höheren Bindungsenergien. Die Zustandsdichte an der Fermienergie erscheint reduziert.

Motiviert durch XPS und BIS Experimente an Pd-Clustern auf Graphit die eine Ver-

schiebung des Maximums in den ED-Kurven des Valenzbandes zu höheren Bindungsenergien zeigen, wird von Cini et. al. [170] ein einfaches Model für die untersuchten Paladiumcluster eingeführt, in dem ebenfalls die d-Zustände des Pd Valenzbandes mit den  $\pi$  Zuständen des Graphits um die Fermienergie hybridisieren. In den BIS Experimenten wird deutlich, dass sich für kleine Pd-Cluster auf dem Graphit das Maximum im BIS Spektrum von der Fermienergie entfernt, und so eine "Lücke" bzw. ein Bereich mit stark reduzierter Zustandsdichte um  $E_F$  entsteht.

Ist solch eine "Lücke" größer als die magnetische Austauschspaltung und stehen so viele Elektronen zur Verfügung, dass nur der Teil unterhalb der "Lücke" besetzt werden kann, dann wird das System unmagnetisch. Gibt es mehr Elektronen in den d-Niveaus, so werden auch Zustände oberhalb der "Lücke" besetzt und das System erscheint vermindert magnetisch. Die Autoren erwarten ein ähnliches Verhalten auch für andere d-Band Metalle auf vergleichbaren Substraten.

Aufgrund der zur Verfügung stehenden Daten erscheint ein Mechanismus ähnlich der von Cini formulierten Verminderung der Zustandsdichte an der Fermienergie durch das Graphit und dessen Defekte auf Grund von Hybridisierung der Ni-3d und der  $\pi^*$ -Orbitale des Graphits plausibel. Zusätzlich wird aber auch die repulsive Wechselwirkung zwischen 4sp und  $\pi$ -Orbitalen in Betracht gezogen. Schematisch ist dies in *Abbildung [5.10]* dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass die Hybridisierung mit den  $\pi^*$ -Orbitalen des Kohlenstoffs sowie der Einfluss der repulsiven Wechselwirkung zur Unterdrückung der Magnetisierung der einzelnen untersuchten Elemente unterschiedlich stark beiträgt. Von den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten existieren nicht viele Messungen die geeignet sind, diese Annahmen zu überprüfen. In den Valenzbandmessungen am Nickel verschiebt der Schwerpunkt der besetzten Zustände deutlich zu höheren Bindungsenergien mit einsetzender Koppelung an das Graphit, doch könnte man im Fall einer "Lücke", ähnlich wie in den Messungen von Finazzi [175, 81], ein Fortlaufen des Resonant-Raman-Auger-Kanals über die Schwellenenergie hinaus erwarten. Aus den vorliegende Auger-Resonant-Raman-Daten ist dieses Verhalten jedoch nicht zu erkennen. Nachdem auch keine signifikante Veränderung in den integralen Beiträgen der resonanten Photoemission zwischen den Ni-Clustern auf dem HOPG und der polykristallinen Ni-Referenzprobe festzustellen ist, muss angenommen werden, dass sich die Besetzungszahl der d-Niveaus nicht signifikant geändert hat und weder die Wechselwirkung mit dem Graphit noch mit dem Argon am Nickel sich als  $3d^{10}$  Konfiguration manifestiert.

Die Beobachtungen am Eisen und an den Kobalt Atomen hingegen sprechen für einen Beitrag zur Reduktion der magnetischen Momente durch höhere Besetzungszahlen der d-Niveaus.

So ist eine Erhöhung der Anzahl der 3d-Elektronen in den Messungen am Eisen (*Kapitel [4.1.1]*, Seite 80) zu beobachten. Nach Korrektur des Untergrundes der resonanten Absorption ist die integrierte Intensität des  $2p \rightarrow 3d$  Übergangs um 20% reduziert. Gleichermassen passen die Beobachtungen an den Co-Atomen sehr gut in dieses Modell. Die Multiplettstruktur der Atome im Argon entspricht den Erwartungen für den  $3d^7$  Grundzustand des freien Co-Atoms. Im Kontakt mit dem Graphit findet man magnetische ungesättigte Momente die kompatibel sind mit Co-Atomen in einer Spinanordnung nahe  $3d^9$ .

Zur Erklärung der Unterdrückung der magnetischen Momente der Fe- und Co-Cluster auf dem Graphits reicht das Argument der Pauliabstoßung zwischen den TM-4sp mit den  $\pi$ -Orbitalen des Graphits alleine jedoch nicht aus. Da die Cluster nicht durch eine Lage Argon immobilisiert wurden, ist hier von einem großen Einfluss der Defekte des Graphits auszugehen.

Die Verschiebung der Absorptionslinie der Fe-Cluster um  $1,4 \text{ eV}$  im Kontakt mit dem HOPG kann durch eine, wie im Modell von Cini berechnete, stark verminderte Zustandsdichte an der Fermienergie begründet werden. Um die komplexere Struktur der XAS-Spektren der Co-Cluster auf HOPG mit der Existenz einer "Lücke" in den unbesetzten Zuständen erklären zu können, sind weitere XAS-, XPS- und CIS-Messungen angebracht. Die, durch die Hybridisierung verminderte, Zustandsdichte an der Fermienergie kann dann das Stonerkriteriums (*Kapitel [1.1]*) nicht erfüllen und es kommt keine ferromagnetische Ordnung zustande.

Der Nachweis der Verschiebung der Zustandsdichte weg von  $E_F$  mittels PES am Valenzband von Co- und Fe-Clustern auf dem Graphit steht jedoch noch aus. Zur genaueren Unterscheidung von Substrat- und Defekteinflüssen auf dem HOPG wäre es ebenso sinnvoll die XMCD-Experimente an Fe- und Co-Clustern auch in der Monolage Argon zu wiederholen. Hierbei stellt sich dann allerdings die Aufgabe eine fragmentationsfreien Deposition in einer Lage Argon zu realisieren und nachzuweisen.



# 6

## Zusammenfassung

---

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Magnetismus und der elektronischen Struktur deponierter Cluster der 3d-Übergangsmetalle Fe, Co und Ni durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Deposition der Cluster in Argon-Dünnschichten nicht nur zur fragmentationsfreien Probenpräparation genutzt werden kann, sondern auch die Untersuchung der Cluster in einer Umgebung mit geringer Wechselwirkung erlaubt. Die Beobachtung des atomaren Co-Multipletts sowie die Übereinstimmung der, mittels XMCD bestimmten, magnetischen Gesamtmomente von Fe- und Co-Clustern mit Gasphasenexperimenten zeigen auf, dass unter stabil gewählten Bedingungen die intrinsischen magnetischen Clustereigenschaften tatsächlich experimentell zugänglich sind. Die synchrotroninduzierte Mobilität von Clustern und Argon manifestiert sich in der Veränderung der Form der Absorptions- und Photoemissionslinien sowie in der zunehmenden Verminderung der gemessenen Magnetisierung. Zur Untersuchung der intrinsischen Eigenschaften ist es deshalb nötig, geringe Flußdichten, wie sie an Dipolstrahlrohren zur Verfügung stehen, und möglichst kurze Messzeiten zu verwenden.

Neben den geeigneten Experimentierbedingungen ist zur Bestimmung der magnetischen Momente die Anwendbarkeit der XMCD-Summenregeln auf die Spektroskopie an Clustern notwendig. Besondere Beachtung verdient dabei auf Grund der reduzierten Symmetrie in Clustern der "magnetische Dipolterm" zur Spin-Summenregel. Der Vergleich des spektroskopisch ermittelten Gesamtmoments mit demjenigen, welches aus superparamagnetischen Magnetisierungskurven bestimmt wurde, erlaubt es, für seinen Beitrag bei Co-Clustern eine obere Schranke von 10% anzugeben.

Erwartungsgemäß weisen die Spinmomente von Fe- und Co-Clustern gemessen am Festkörper deutlich erhöhte Werte auf, allerdings reichen sie nicht an die mittels Stern-Gerlach-Ablenkung bestimmten magnetischen Gesamtmomente der Cluster heran. Die elektronische Struktur von Nickelclustern erweist sich als sehr empfindlich gegen Wechselwirkungen mit Fremdatomen, so dass die magnetischen Resultate aus der Gasphase nicht nachvollzogen werden können.

Allen Clustern in der Argonumgebung ist jedoch eine starke Erhöhung des bahnartigen Anteils am Gesamtmoment, generell auf mehr als 20% gemein. Damit kann nach-

gewiesen werden, dass die bestehende Diskrepanz zwischen berechneten Spinmomenten und experimentell bestimmten Gesamtmomenten in der Tat auf große Bahnmomente zurückzuführen ist. Dies gilt um so mehr, als die in dieser Arbeit bestimmten magnetischen Gesamtmomente an Fe- und Co-Clustern in guter Übereinstimmung mit den Stern-Gerlach-Experimenten stehen.

Die Wechselwirkung der Cluster mit der Oberfläche des Graphits führt bereits in den XAS-Absorptionsprofilen der  $L_{3,2}$  Kanten zu sichtbaren Veränderungen in Form und energetischer Position der Absorptionsresonanzen. Alle untersuchten Cluster erfahren gleichzeitig eine starke Reduktion ihrer magnetischen Momente, häufig bis unter die Nachweisgrenze. Unter diesen Umständen ist es durchaus angebracht, von einer starken Cluster-Substrat-Wechselwirkung auszugehen.

Dieser Befund wird durch die mittels Photoelektronenspektroskopie erzielten Ergebnisse untermauert. Veränderungen durch das "Einschalten" der Substratwechselwirkung sind sowohl in den Rumpfniveau- als auch den Valenzbandspektren zu erkennen. Charakteristisch für die ausführlicher untersuchten Ni-Cluster ist die Ausbildung einer, mit dem Graphitsubstrat hybridisierten, Elektronenstruktur mit reduzierter Zustandsdichte in der Umgebung des Fermi-niveaus. Eine solche Konfiguration begünstigt die Ausbildung von "low-spin" - Zuständen, wie sie in den XMCD-Experimenten bei vorhandener Wechselwirkung mit dem Graphit gefunden werden.

Bei geeigneter Experimentführung ist es möglich, die Wechselwirkung auf Terrassen und an Defekten der Graphitoberfläche zu unterscheiden. Durch die Wechselwirkung mit den Defekten werden die Rumpfelektronenspektren generell zu größeren Bindungsenergien verschoben, wobei das Ausmaß der Verschiebung umso größer ist, je kleiner der Cluster ist. Dies gilt ebenso für die Breite der Rumpfniveauspektren. Das in der Literatur vielfältig beschriebene Auftreten von größenabhängigen Verschiebungen und Verbreiterungen von Photoelektronenspektren wird daher maßgeblich durch die Wechselwirkung mit den Defekten der Graphitoberfläche bestimmt. Die Annahme eines geladenen Endzustands als Ursache der Verschiebung und Verbreiterung der Spektren ist dagegen nicht mit den hier gewonnenen Daten vereinbar.

Die starke Kopplung der elektronischen Zustände von Cluster und Substrat äußert sich ebenfalls in dem Verlust des Fano-Resonanzverhaltens in der resonanten Photoemission an der 3p-Absorptionsschwelle. Das Fehlen der analogen Beobachtung an der 2p-Schwelle, muss einer starken Lokalisierung des 2p-rumpflochangeregten Zwischenzustandes zugeschrieben werden. Die genaue Analyse der Veränderung des resonant-Raman-Verhaltens in der 2p-RESPES könnte wertvolle komplementäre Informationen liefern, wird aber durch die Gegenwart der Argon-Valenzemission zu stark behindert, um konkrete Aussagen zuzulassen. Die Analyse der RESPES-Daten lässt den Schluss zu, dass die tatsächliche Besetzung der 3d-Zustände durch die Substratwechselwirkung nicht nennenswert verändert wird.

Neben der Charakterisierung der großen magnetischen Clustermomente nach Spin- und Bahnanteilen vermitteln die Experimente dieser Arbeit einen guten Einblick in die Veränderungen der elektronischen Eigenschaften durch die Wechselwirkung mit dem Graphit. Der Einfluss des Substrates führt zu einer starken Verkleinerung der



magnetischen Momente. Offensichtlich wird die elektronische Gesamtenergie an der Grenzfläche durch die Ausbildung von hybridisierten Zuständen minimiert, welche nahe der Fermienergie eine geringe Zustandsdichte besitzen.



# Summary

---

The present thesis presents investigations on the magnetism and the electronic structure of deposited 3d transition metal clusters. Clusters are being deposited into thin argon layers in order to avoid fragmentation. At the same time the argon is used as a matrix providing an environment of weak interaction. Under suitably chosen stable experimental conditions the atomic absorption multiplet is observed and the magnetic moments of Fe and Co clusters determined by XMCD compare well to those observed in gas phase experiments. Thus intrinsic magnetic cluster properties can be probed from rare gas matrix isolated clusters. At elevated x-ray photon flux densities mobility of both, rare gas atoms and clusters, is generated by the synchrotron beam and leads to noticeable changes in spectroscopic line shapes and the reduction of the magnetic moments. It is thus necessary to perform spectroscopic experiments at moderate flux densities and/or to keep the measurement times at a minimum.

Besides suitable experimental conditions it is important to ascertain the applicability of the XMCD sum rules in the case of the clusters. Due to the reduced symmetry in the clusters the magnetic dipole contribution to the spin sum rule deserves particular attention. From the comparison of the total magnetic moment determined by XMCD to the one following from superparamagnetic magnetisation curves an upper limit of 10 % for this contribution can be determined. As expected the spin magnetic moments in Fe and Co clusters exceed those of the corresponding bulk materials. They do not, however, reach the values of the total magnetic moments determined from Stern-Gerlach deflection experiments. The electronic structure of Ni clusters proves to be particularly sensitive with respect to the interaction with foreign atoms. Therefore the gas phase magnetic moments cannot be reproduced in the present experiments. Common to all clusters within the argon film is a strong enhancement of the orbital contribution to the total magnetic moment, generally above 20%. This observation of strong orbital moments bridges the gap between calculated spin magnetic moments and experimental total moments. In particular we find good agreement of the total magnetic moments determined in the present work compared to those of Stern-Gerlach experiments.

When the clusters interact with the graphite surface noticeable changes occur in both, the spectral shape and the energy positions of the  $L_{3,2}$  resonance profiles, respectively. All clusters investigated undergo a strong reduction of their magnetic moments under these conditions. It is therefore appropriate to consider the cluster substrate interaction to be considerable. This finding is further substantiated by the experimental results obtained by photoelectron spectroscopy. The substrate interaction leads to visible changes in the core level as well as the valence band spectra. For Ni clusters the

latter reveal the formation of a hybridised electronic structure with a reduced density of states in the vicinity of the Fermi level. Such an electronic configuration favors the formation of low spin states which are indeed observed for the clusters interacting with graphite.

With suitably designed experiments it is possible to distinguish the interactions occurring at the C(0001) terraces from those at defects of the substrate. The core level binding energies are generally largest for defect bound clusters. The magnitude of the core level shift increases with decreasing cluster size. The same is true for the core level line width. Size dependent corelevel binding energies and line width have been reported many times in the literature. The present work shows that this observation is largely related to the interaction of the adsorbed clusters with the defects of the graphite substrate, whereas the charged final state picture cannot be reconciled with the present experiments.

The strong coupling of cluster and substrate electronic states is also reflected by the loss of the fano line shape in the 3p resonant photoemission signal. This observation does not hold for the RESPES at the 2p-threshold, however. This apparent discrepancy is attributed to a strongly localised core excited intermediate state at the 2p edge. While the detailed analysis of the resonant raman regime could yield useful complementary information it is prevented by the strong emission from the argon valence states. Nevertheless it can be inferred from the RESPES data that the 3d occupation number in Ni clusters is not substantially altered by the substrate interaction.

The experiments of this work does provide the characterisation of the cluster magnetic moments in terms of their spin and orbital contributions. In addition they provide an inside into the modifications of the electronic properties emanating from the cluster substrate interaction. The hybridisation with graphite electronic structure leads to a strong reduction of the magnetic moments. Obviously, the interfacial total energy is minimised by adopting an electronic level structure with little density of states near the Fermi level.

# 7

## Literaturverzeichnis

---

- [1] I. M. L. Billas, J. A. Becker und W. A. deHeer: *Z. Phys. D*, **26**, 325 (1993). 1, 2
- [2] I. M. L. Billas, A. Châtelain und W. A. deHeer: *Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt and nickel clusters*. *Science*, **256**, 1682 (1994). 1, 6, 78
- [3] S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng und L. A. Bloomfield: *Surface-enhanced magnetism in nickel clusters*. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1441 (1996). 1, 6, 8, 9, 127
- [4] M. B. Knickelbein: *Experimental observation of Superparamagnetism in Manganese Clusters*. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (23), 5255 (2001). 1, 6
- [5] R. A. Guirado-Lopez, J. Dorantes-Davila und G. M. Pastor: *Orbital magnetism in transition-metal clusters: From Hund's rules to bulk quenching*. *Physical Review Letters*, **90** (22) (2003), article. 1
- [6] P. Gambardella, S. S. Dhesi, S. Gardionio, C. Grazioli, P. Ohresser und C. Carbone: *Localized Magnetic States of Fe, Co, and Ni Impurities on Alkali Metal Films*. *Phys. Rev. Lett.*, **88** (4), 047202 (2002). 1, 2, 8, 87
- [7] G. Pacchioni und P. Fantucci: *Spin States and Quenching of Magnetism in Naked and Carbonylated Nickel Clusters*. *Chemical Physics Letters*, **134** (5), 407 (1987). 2, 102, 126, 136
- [8] M. B. Knickelbein: *Nickel clusters: The influence of adsorbed CO on magnetic moments*. *Journal of Chemical Physics*, **115** (5), 1983 (2001). 2
- [9] D. M. Duffy und J. A. Blackman: *Magnetism of 3d transition metal adatoms and dimers*. *Phys. Rev. B*, **58**, 7443 (1998). 2, 8, 87, 89, 100, 126, 136, 138
- [10] R. Pandey, B. K. Rao, P. Jena und J. M. Newsam: *Unique magnetic signature of transition metal atoms supported on benzene*. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 142 (2000). 2, 8, 87, 89, 126, 136, 138
- [11] R. Pandey, B. K. Rao, P. Jena und M. A. Blanco: *Electronic Structure and Properties of Transition Metal - Benzene Complexes*. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3799 (2001). 2, 8, 87, 136, 138
- [12] S. Gold: *Aufbau einer Laserablations-Clusterquelle und Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Fe-Clustern mittels XMCD*. Diplomarbeit, Bayerische Julius Maximilian Universität Würzburg (2000). 2, 3
- [13] J. T. Lau, A. Föhlisch, R. Nietubyc, M. Reif und W. Wurth. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 057201 (2002). 2, 8, 79
- [14] C. Binns: *Nanoclusters deposited on surfaces*. *Surface Science Reports*, **44** (1-2), 1 (2001), review. 2

- [15] K. W. Edmonds, C. Binns, S. H. Baker, S. C. Thornton, C. Norris, J. B. Goedkoop, M. Finazzi und N. B. Brookes: *Doubling of the orbital magnetic moment in nanoscale Fe clusters*. Phys. Rev. B, **60**, 472 (1999). 2, 101
- [16] C. Binns: *Nanoclusters deposited on surfaces*. Surf. Sci. Rep., **44** (1-2), 1 (2001). 2, 123
- [17] M. Hessler: *Aufbau einer Clusterquelle und Konstruktion eines Flugzeit - Massenspektrometers XMCD-Messung an in Silber eingebetteten Kobalt Clustern*. Diplomarbeit, Bayerische Julius Maximilian Universität Würzburg (2000). 3
- [18] S. Blügel: in *30. IFF Ferienkurs, Magnetische Schichtsysteme*, Bd. 1999, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich (199). 6
- [19] P. Jensen und K. H. Bennemann. Z. Phys. D, **35**, 273 (1995). 6
- [20] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila und K. H. Bennemann: *Size and structural dependence of the magnetic properties of small 3d-transition-metal clusters*. Phys.Rev.B, **40** (11), 7642 (1989). 6
- [21] F. Aguilera-Granja, J. M. Montjano-Carrizales und J. L. Morán-Lopez: *Magnetic moments of iron clusters: a simple theoretical model*. Phys.Lett. A, **242**, 255 (1998). 6
- [22] F. Aguilera-Granja, J. M. Montjano-Carrizales und J. L. Morán-Lopez. Solid State Commun., **107**, 25 (1998). 6
- [23] F. Aguilera-Granja, S. Bouarab, M. J. Lopez, A. Vega, J. M. Montjano-Carrizales, M. P. Iñiguez und J. A. Alonso. Phys. Rev. B, **57**, 12469 (1998). 6
- [24] A. Andriotis, N. Lathiotakis und M. Menon: *Magnetic properties of clusters of transition metal atoms*. Europhysics Letters, **36** (1), 37 (1996). 6
- [25] A. N. Andriotis und M. Menon: *Tight-binding molecular-dynamics study of ferromagnetic clusters*. Phys. Rev. B, **57** (16), 10069 (1998). 6
- [26] A. N. Andriotis, M. Menon, G. E. Froudakis und J. E. Lowther: *Tight-binding molecular dynamics study of transition metal carbide clusters*. Chem. Phys. Lett., **301** (5-6), 503 (1999). 6
- [27] A. N. Andriotis, M. Menon und G. E. Froudakis: *Contrasting bonding behaviors of 3d transition metal atoms with graphite and C-60*. Phys. Rev. B, **62** (15), 9867 (2000). 6
- [28] J. L. Rodriguez-Lopez, F. Aguilera-Granja, K. Michaelian und A. Vega: *Structure and magnetism of cobalt clusters*. Physical Review B, **67** (17) (2003), article. 6, 125
- [29] J. W. Park, S. H. Huh, J. W. Jeong, G. H. Lee und H. C. Ri: *Magnetic properties of 6-nm iron nanoclusters*. Journal of the Korean Physical Society, **39** (2), 387 (2001), article. 6
- [30] S. Kruckeberg, D. Schooss, M. Maier-Borst und J. H. Parks. Phys. Rev. Lett., **85** (21), 4494 (2000). 6
- [31] I. M. L. Billas, A. Châtelain und W. A. deHeer. J. Magn. Magn. Mater, **168**, 64 (1997). 6, 7, 9, 78, 80, 84, 101, 124, 125
- [32] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing und A. Kaldor: *Magnetic behaviour of free-iron and iron oxide clusters*. Phys. Rev. B, **32**, 7290 (1985). 6
- [33] J. G. Louderback, A. J. Cox, L. J. Lising, D. C. Douglass und L. A. Bloomfield. Z. Phys. D, **26**, 301 (1993). 6, 7
- [34] G. Pacchioni und N. Roesch: *Carbonylated Nickel Clusters: From Molecules to Metals*. Acc. Chem. Res, **28**, 390 (1995). 7, 136, 138, 139
- [35] M. B. Knickelbein: *Adsorbate-induced enhancement of the magnetic moments of iron clusters*. Chem. Phys. Lett., **353** (3-4), 221 (2002). 7
- [36] M. B. Knickelbein: *Nickel clusters: The influence of adsorbed CO on magnetic moments*. J. Chem. Phys., **115** (5), 1983 (2001). 7

- [37] J. A. Alonso: *Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters*. Chem. Rev., **100**, 637 (2000). 7
- [38] R. Felix-Medina, J. Dorantes-Dávila und G. M. Pastor: *Ground-state magnetic properties of Co<sub>N</sub> clusters on Pd(11): Spin moments, orbital moments, and magnetic anisotropy*. Phys. Rev. B, **67**, 094430 (2003). 8
- [39] S. H. Baker, C. Binns, K. W. Edmonds, M. J. Maher, S. C. Thornton, S. Louch und S. S. Dhesi: *Enhancements in magnetic moments of exposed and Co-coated Fe nanoclusters as a function of cluster size*. J. Magn. Magn. Mater., **247** (1), 19 (2002). 8
- [40] J. Bansmann, S. H. Baker, C. Binns, J. A. Blackman, J. P. Bucher, J. Dorantes-Davila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K. H. Meiwes-Broer, G. M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K. N. Trohidou, J. Tuaille und Y. Xie: *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*. Surface Science Reports, **56** (6-7), 189 (2005). 8
- [41] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maitl, M. C. Malgoll, W. Eberhardt, K. Kern und C. Carbone: *Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains*. Nature, **416** (21), 301 (2002). 8
- [42] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone und H. Brune: *Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles*. Science, **300**, 1130 (2003). 8
- [43] C. P. Bean und J. D. Livingston. J. Appl. Phys., **30**, Suppl., 120S (1959). 8
- [44] R. H. Kodama: *Magnetic nanoparticles*. J. Magn. and Magn. Mat., **200**, 359 (1999). 8
- [45] W. Hallwachs: *Über den Zusammenhang des Elektrizitätsverlusts durch Beleuchtung mit der Lichtabsorption*. Ann. Physik, **37**, 666 (1889). 9
- [46] H. Hertz: *Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Ann. Physik, **31**, 98 (1887). 9
- [47] P. Lenard: *Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht*. Ann. Physik, **2**, 359 (1900). 9
- [48] P. Lenard: *Über die lichtelektrische Wirkung*. Ann. Physik, **8**, 149 (1902). 9
- [49] C. Bransden, B.H. Joachain: *Physics of Atoms and Molecules*. Longman Scientific & Technical, New York (1983). 9
- [50] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*. Bd. 82 von *Solid-State Sciences*, Springer Verlag (1995). 9, 20, 21, 109
- [51] W. A. D. M. P. Seah: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surface and Interface Analysis, **1** (1), 2 (1979). 11
- [52] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*. Bd. 25 von *Springer Series in Surface Sciences*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1992). 12
- [53] R. Nakajima, J. Stöhr und Y. U. Idzerda: *Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni*. Phys. Rev. B, **59** (9), 6421 (1999). 12
- [54] K. Fauth: *How well does total electron yield measure x-ray absorption in nanoparticles?* Applied Physics Letters, **85** (15), 3271 (2004). 13
- [55] M. Faraday. Phil. Trans. R. Soc., **136**, 1 (1846). 13
- [56] J. L. Erskine und E. A. Stern: *Calculation of the M23 magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel*. Phys. Rev. B, **12**, 5016 (1975). 14
- [57] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kinele, R. Zeller, R. Frahm und G. Materlik: *Absorption of circularly polarized x-rays in iron*. Phys. Rev. Lett., **58**, 737 (1987). 14

- [58] M. Born und E. Wolf: *Prinziples of Optics*. Pergamon Press, Oxford, sixth edition Aufl. (1980). 14
- [59] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und X. Wang: *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*. Phys. Rev. Lett, **70**, 694 (1993). 16
- [60] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan: *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*. Phys. Rev. Lett., **68**, 1943 (1992). 16
- [61] G. van der Laan: *Angular momentum sum rules for x-ray absorption*. Physical Review B, **57** (1), 112 (1998). 17
- [62] J. Stöhr: *Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with XMCD spectroscopy*. J. Magn. Magn. Mater., **200**, 470 (1999). 17
- [63] R. Wu und A. J. Freeman: *Limitation of MCD Sum Rule for Transition Metals and Importance of the Magnetic Dipole Term*. Phys. Rev. Lett., **73**, 2053 (1994). 17, 18
- [64] H. K. J. Stöhr: *Determination of spin- and orbital-moment anisotropies in transition metals by angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism*. Phys. Rev. Lett., **75**, 3748 (1995). 17
- [65] R. Q. Wu, D. S. Wang und A. J. Freeman: *1st Principles Investigation of the Validity and Range of Applicability of the X-Ray Magnetic Circular-Dichroism Sum-Rule*. Physical Review Letters, **71** (21), 3581 (1993). 18
- [66] C. T. Chen, Y. U. Izerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin und F. Sette: *Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt*. Phys. Rev. Lett., **75** (1), 152 (1995). 18, 79, 95
- [67] T. Koopman. Physica, **1**, 104 (1933). 19
- [68] S. Hufner, S. H. Yang, B. S. Mun, C. S. Fadley, J. Schafer, E. Rotenberg und S. D. Kevan: *Observation of the two-hole satellite in Cr and Fe metal by resonant photoemission at the 2p absorption energy*. Physical Review B, **61** (19), 12582 (2000), article. 20
- [69] C. Almladh und L. Hedin: *Beyond the one-electron model - Many-body effects in atoms, molecules and solids*. Bd. 1B von *Handbook on Synchrotron Radiation*, Seiten 607–904, North-Holland Publishing Company (1983). 21, 23, 109
- [70] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigne, J. Lecante, K. P. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff und L. M. Falicov: *Resonant Photoemission in Nickel Metal*. Physical Review Letters, **39** (25), 1632 (1977). 24
- [71] J. Barth, G. Kalkoffen und C. Kunz: *Resonance Enhancement of the Nickel D-Band Photoemission*. Physics Letters A, **74** (5), 360 (1979). 24
- [72] S. J. Oh, J. W. Allen, I. Lindau und J. C. Mikkelsen: *Resonant Valence-Band Satellites and Polar Fluctuations in Nickel and Its Compounds*. Physical Review B, **26** (9), 4845 (1982). 24
- [73] M. R. Thuler, R. L. Benbow und Z. Hurych: *Photoemission intensities*. Phys. Rev. B, **27** (4), 2082 (1983). 24, 104
- [74] M. Weinelt, A. Nilsson, M. Magnuson, T. Wiell, N. Wassdahl, O. Karis, A. Fohlisch, N. Martensson, J. Stohr und M. Samant: *Resonant photoemission at the 2p edges of Ni: Resonant Raman and interference effects*. Physical Review Letters, **78** (5), 967 (1997), article. 24, 116
- [75] N. Martensson, M. Weinelt, O. Karis, M. Magnuson, N. Wassdahl, A. Nilsson, J. Stohr und M. Samant: *Coherent and incoherent processes in resonant photoemission*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, **65** (2), 159 (1997). 25
- [76] Y. B. Bennett und I. Freund: *Resonant X-Ray Raman-Scattering*. Physical Review Letters, **34** (6), 372 (1975). 25
- [77] P. Eisenberger, P. M. Platzman und H. Winick: *X-Ray Resonant Raman-Scattering - Observation of Characteristic Radiation Narrower Than Lifetime Width*. Physical Review Letters, **36** (11), 623 (1976). 25



- [78] C. J. Sparks: *Inelastic Resonance Emission of X-Rays - Anomalous Scattering Associated with Anomalous Dispersion*. Physical Review Letters, **33** (5), 262 (1974). 25
- [79] A. Fohlisch, O. Karis, M. Weinelt, J. Hasselstrom, A. Nilsson und N. Martensson: *Auger resonant Raman scattering in itinerant electron systems: Continuum excitation in Cu*. Physical Review Letters, **88** (2) (2002), article. 27
- [80] O. Karis, A. Nilsson, M. Weinelt, T. Wiell, C. Puglia, N. Wassdahl, N. Martensson, M. Samant und J. Stohr: *One-step and two-step description of deexcitation processes in weakly interacting systems*. Physical Review Letters, **76** (8), 1380 (1996). 28
- [81] M. Finazzi, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, P. Ohresser und N. B. Brookes: *Radiationless Raman versus Anger behavior at the Cu L-3 resonance of CuO and Cu<sub>2</sub>O*. Physical Review B, **61** (7), 4629 (2000). 28, 140
- [82] A. Fohlisch, P. Feulner, F. Hennies, A. Fink, D. Menzel, D. Sanchez-Portal, P. M. Echenique und W. Wurth: *Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain*. Nature, **436** (7049), 373 (2005). 29
- [83] M. Finazzi, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, P. Ohresser und N. B. Brookes: *Radiationless Raman versus Anger behavior at the Cu L-3 resonance of CuO and Cu<sub>2</sub>O*. Physical Review B, **61** (7), 4629 (2000). 29
- [84] S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks und A. Moser: *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices*. Science, **287** (5460), 1989 (2000). 31
- [85] A. Wucher und M. Wahl: *The Formation of Clusters During Ion Induced Sputtering of Metals*. Nucl. INstr. and Meth. B, **149**, 285 (1996). 31
- [86] G. Ganteför, H. R. Siekmann, H. O. Lutz und K. H. Meiwes-Broer: *PURE METAL AND METAL-DOPED RARE-GAS CLUSTERS GROWN IN A PULSED-ARC CLUSTER ION-SOURCE*. Chemical Physics Letters, **165** (4), 293 (1990). 31
- [87] H. Siekmann, C. Luder, J. Faehrmann, H. Lutz und K. Meiwesbroer: *The Pulsed-Arc cluster Ion-Source (PACIS)*. Z.Phys. D Atom. Mol. CL, **20**, 417 (1991). 31
- [88] R. Smalley. Laser Chem., **2**, 167 (1983). 31, 32
- [89] S. Maruyama, L. R. Anderson und R. E. Smalley: *Direct injection supersonic cluster beam source for FT-ICR studies of clusters*. Rev.Sci. Instrum., **61** (12), 3686 (1990). 31
- [90] C. Inc: Printed in the U.S.A. (1998). 31
- [91] U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento und W. Schneider: *Chemical reactivity of size-selected supported clusters: An experimental setup*. Rev. Sci. Instrum., **68** (5), 1986 (1997). 32
- [92] P. Milani und S. Iannotta: *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials*. Springer Series in Cluster Physics, Springer, Berlin, Heidelberg, New-York (1999). 32
- [93] P. Milani und W. A. deHeer: *Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters*. Rev. Sci. Instrum., **61** (7), 1835 (1990). 32, 38
- [94] W. Paul: *Electromagnetic Traps for Charged and Neutral Particles*. Reviews of Modern Physics, **62** (3), 531 (1990). 35, 36
- [95] W. Paul und H. Steinwedel: *\*Ein Neues Massenspektrometer Ohne Magnetfeld*. Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences, **8** (7), 448 (1953). 36
- [96] W. Paul und M. Raether: *Das Elektrische Massenfilter*. Zeitschrift Fur Physik, **140** (3), 262 (1955). 36
- [97] W. Paul, H. P. Reinhard und U. Vonzahn: *Das Elektrische Massenfilter Als Massenspektrometer Und Isotopenrenner*. Zeitschrift Fur Physik, **152** (2), 143 (1958). 36
- [98] R. E. Pedder und R. A. Schaeffer: *High Resolution High Sensitivity RF-Only Quadrupole Mass Spectrometry for Cluster Characterization and Deposition*. Extrel Application Note, **RA 2002A** (1995). 36

- [99] R. E. Pedder: *Practical Quadrupole Theory: Graphical Theory*. Extrel Application Note, **RA 2010** (2001). 36
- [100] J. Wei und R. E. Pedder: *Transmission Characteristics of RF-Only Devices: Quadrupoles and Octupoles as Ion Pipes*. Extrel Application Note, **RA 2005B** (1998). 36
- [101] H. P. Cheng und U. Landman: *Controlled Deposition, Soft Landing, and Glass-Formation in Nanocluster-Surface Collisions*. *Science*, **260** (5112), 1304 (1993), article. 38
- [102] H. P. Cheng und U. Landman: *Controlled Deposition and Glassification of Copper Nanoclusters*. *Journal of Physical Chemistry*, **98** (13), 3527 (1994). 38, 39, 71
- [103] J. T. Lau, W. Wurth, H. U. Ehrke und A. Achleitner: *Soft landing of size-selected clusters in rare gas matrices*. *Low Temperature Physics*, **29** (3), 223 (2003), article. 38, 84
- [104] W. Harbich und C. Felix: *Mass selected cluster deposition in strongly or weakly interacting media*. *Comptes Rendus Physique*, **3** (3), 289 (2002), article. 38, 39, 40
- [105] M. Rosemeyer, R. Schafer und J. A. Becker: *Acceleration of neutral silicon cluster isomers in a helium gas expansion*. *Chemical Physics Letters*, **339** (5-6), 323 (2001). 38
- [106] T. Mandel, M. Domke, G. Kaindl, C. Laubschat, M. Prietsch, U. Middelmann und K. Horn: *Core-level binding energies and Auger electron energies in epitaxial rare-gas layers on graphite (001)*. *Surf. Sci.*, **162**, 453 (1985). 41, 43, 70
- [107] O. Bjorneholm, A. Nilsson, E. O. F. Zdansky, A. Sandell, H. Tillborg, J. N. Andersen und N. Martensson: *Higher Excited-States in X-Ray-Absorption Spectra of Adsorbates*. *Physical Review B*, **47** (4), 2308 (1993). 43
- [108] W. Wurth, G. Rucker, P. Feulner, R. Scheuerer, L. Zhu und D. Menzel: *Core Excitation and Deexcitation in Argon Multilayers - Surface-Specific and Bulk-Specific Transitions and Autoionization Versus Auger Decay*. *Physical Review B*, **47** (11), 6697 (1993). 43
- [109] O. Bjorneholm, F. Federmann, F. Fossing und T. Moller: *Core-Level Photoelectron and X-Ray-Absorption Spectroscopy of Free Argon Clusters - Size-Dependent Energy Shifts and Determination of Surface Atom Coordination*. *Physical Review Letters*, **74** (15), 3017 (1995). 43
- [110] O. Bjorneholm, F. Federmann, M. Joppien, F. Fossing, S. Kakar, R. VonPietrowski und T. Moller: *Valence and inner-shell spectroscopy on rare-gas clusters*. *Surface Review and Letters*, **3** (1), 299 (1996). 43
- [111] O. Bjorneholm, F. Federmann, F. Fossing, T. Moller und P. Stampfli: *Core level binding energy shifts and polarization screening: A combined experimental and theoretical study of argon clusters*. *Journal of Chemical Physics*, **104** (5), 1846 (1996). 43
- [112] M. Ohler, J. Baruchel, A. Moore, P. Galez und A. Freund: *Direct observation of mosaic blocks in highly oriented pyrolytic graphite*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **129**, 257 (1997). 45
- [113] H. Schlichting: *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption*. Dissertation, Technische Universität München, München (1990). 45
- [114] G. L. Fowler und J. A. Panitz: *Retractable Capillary Doser*. *Review of Scientific Instruments*, **55** (9), 1507 (1984). 45
- [115] J. M. Guevremont, S. Sheldon und F. Zaera: *Design and characterization of collimated effusive gas beam sources: Effect of source dimensions and backing pressure on total flow and beam profile*. *Review of Scientific Instruments*, **71** (10), 3869 (2000). 45
- [116] I. M. Goldby, L. Kuipers, B. vonIssendorff und R. E. Palmer: *Diffusion and aggregation of size-selected silver clusters on a graphite surface*. *Applied Physics Letters*, **69** (19), 2819 (1996). 46

- [117] S. J. Carroll, R. E. Palmer, P. A. Mulheran, S. Hobday und R. Smith: *Deposition and diffusion of size-selected (Ag-400(+)) clusters on a stepped graphite surface*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, **67** (6), 613 (1998). 46
- [118] R. Neuendorf, R. E. Palmer und R. Smith: *Low energy deposition of size-selected Si clusters onto graphite*. Chemical Physics Letters, **333** (3-4), 304 (2001). 46
- [119] S. J. Carroll, S. G. Hall, R. E. Palmer und R. Smith: *Energetic impact of size-selected metal cluster ions on graphite*. Physical Review Letters, **81** (17), 3715 (1998). 46
- [120] T. Kachel: *DIP-11-1 PM3 for Variable Polarization*. Beamline information datasheet, BESSY GmbH (2002). 48
- [121] K. Fauth: *private Kommunikation* (2005). 54
- [122] B. Wiesner: *Photoelektronenspektroskopie an deponierten Nickelclustern*. Diplomarbeit, Universität Würzburg (2002). 64, 65
- [123] E. Shirley und L. Terminello: *Brillouin-zone-selection effects in graphite photoelectron angular distributions*. Phys.Rev. B, **51** (19), 13614 (1995). 64, 65
- [124] T. Mandel, M. Domke und G. Kaindl: *Layer-Resolved Band Dispersion of Rare-Gas Multilayers on Graphite(001)*. Surface Science, **197** (1-2), 81 (1988). 66, 68
- [125] C. Shaw, S. Fain und M. Chinn. Phys. Rev. Lett., **41** (14), 955 (1978). 66
- [126] H. Taub, K. C. and J.K. Kjems and L. Passell und J. McTague. Phys. Rev. B, **16**, 4551 (1975). 66
- [127] C. Shaw und S. Fain. Surf. Sci, **83**, 1 (1979). 66
- [128] F. Patthey, M.-H. Schaffner, W.-D. Schneider und B. Delley: *Observation of a Fano Resonance in Photoemission*. Phys. Rev. Lett., **82**, 2971 (1999). 68
- [129] K. Fauth, N. Schneider, M. Hessler und G. Schutz: *Photoelectron spectroscopy on Pt atoms and clusters deposited on C(0001)*. European Physical Journal D, **29** (1), 57 (2004). 68, 69
- [130] K. Fauth, M. Hessler und G. Schutz: *Spectroscopic properties of rare gas covered graphite*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (eingereicht). 68, 69
- [131] T. C. Chiang, G. Kaindl und T. Mandel: *Layer-Resolved Shifts of Photoemission and Auger-Spectra from Physisorbed Rare-Gas Multilayers*. Physical Review B, **33** (2), 695 (1986). 70
- [132] F. Patthey, M.-H. Schaffner, W.-D. Schneider und B. Delley: *Brillouin zone folding and Fano resonances in commensurate rare gas monolayers observed in photoemission*. Surf. Sci., **454-456**, 483 (2000). 70
- [133] K. Fauth, M. Hessler, D. Batchelor und G. Schutz: *Strong influence of defects on the electronic structure of Pt adatoms and clusters on graphite*. Surface Science, **529** (3), 397 (2003). 71, 72
- [134] R. C. Baetzold, G. Apai, E. Shustorovich und R. Jaeger: *Surface Core-Level Shifts for Pt single-crystal surfaces*. Phys. Rev. B, **26** (8), 4022 (1982). 73, 75
- [135] H. V. Roy, P. Fayet, F. Patthey, W. D. Schneider, B. Delley und C. Massobrio: *Evolution of the electronic and geometric structure of size-selected Pt and Pd clusters on Ag(110) observed by photoemission*. Phys. Rev. B, **49**, 5611 (1994). 73
- [136] M. Engelhard und D. Baer. Surface Science Spectra, **7**, 1 (2000). 73
- [137] P. Marcus und C. Hinnen: *XPS study of the early stages of deposition of Ni, Cu and Pt on HOPG*. Surf. Sci., **392**, 134 (1997). 73, 106, 107, 114
- [138] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood und D. Sondericker: *Photoemission from mass-selected monodispersed Pt clusters*. Phys. Rev. Lett., **64**, 780 (1990). 73

- [139] K. Fauth, S. Gold, M. Hessler, N. Schneider und G. Schutz: *Cluster surface interactions: small Fe clusters driven nonmagnetic on graphite*. Chemical Physics Letters, **392** (4-6), 498 (2004). 78, 100
- [140] O. Hjortstam, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson und O. Eriksson: *Calculated spin and orbital moments in the surfaces of the 3d metals Fe, Co, and Ni and their overlayers on Cu(001)*. Phys. Rev. B, **53** (14), 9204 (1996). 79
- [141] J. Vogel, G. Panaccione und M. Sacchi: *X-Ray-Absorption Study of the Magnetic-Moments in Thin Ni Layers on Fe(100)*. Physical Review B, **50** (10), 7157 (1994). 84, 85
- [142] K. Fauth, M. Hessler und G. Schutz: *Bonding and magnetism of atomic Co on graphite*. Chemical Physics Letters, **angenommen** (2005). 87
- [143] M. Martins, K. Godehusen, T. Richter, I. Wolff und P. Zimmermann: *2p Photoelectron spectroscopy of the late 3d transition metal atoms*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **137-40**, 345 (2004), sp. Iss. SI. 87
- [144] M. Tischer, O. Hjortstam, D. Arvanitis, J. H. Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson und O. Eriksson: *Enhancement of Orbital Magnetism at Surfaces - Co on Cu(100)*. Physical Review Letters, **75** (8), 1602 (1995). 94
- [145] H. A. Dürr, S. S. Dhesi, E. Dudzik, D. Knabben, G. van der Laan, J. B. Goedkoop und F. U. Hillebrecht: *Spin and orbital magnetization in self-assembled Co clusters on Au(111)*. Phys. Rev. B, **59** (2), R701 (1999). 94
- [146] G. Y. Guo und H. H. Wang. Chin. J. Phys., **38** (5), 949 (2000). 100, 135
- [147] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude und R. E. Cohen: *Magnetism in dense hexagonal iron*. Proc. Nat. Acad. Sci., **101** (1), 33 (2004). 100
- [148] G. Steinle-Neumann, R. E. Cohen und L. Stixrude: *Magnetism in Iron as a function of pressure*. J. Phys. Condens. Matter, **16**, S1109 (2004). 100, 135
- [149] G. K. Wertheim, S. Hufner und Guggenhe.Hj: *Systematics of Core-Electron Exchange Splitting in 3d-Group Transition-Metal Compounds*. Physical Review B, **7** (1), 556 (1973). 100
- [150] R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner und S. Hufner: *Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy*. Journal of Physics-Condensed Matter, **10** (25), 5697 (1998). 100
- [151] K. Fauth, S. Gold, M. Hessler, N. Schneider und G. Schütz: *Cluster surface interactions: small Fe clusters driven nonmagnetic on graphite*. Chem. Phys. Lett., **392** (4-6), 498 (2004). 101
- [152] J. H. V. Vleck: *The Dirac Vector Model in Complex Spectra*. Phys. Rev., **45**, 405 (1934). 100
- [153] R. Zimmermann, P. Steiner, R. Claessen, F. Reinert und S. Hufner: *Electronic structure systematics of 3d transition metal oxides*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **96** (1-3), 179 (1998). 100
- [154] J. F. van Acker, Z. M. Stadnik, J. C. Fuggle, H. J. W. M. Hoekstra, K. H. J. Buschow und G. Stroink: *3s splittings PES Fe compounds*. Phys. Rev. B, **37**, 6827 (1988). 100
- [155] V. Vijayakrishnan und C. N. R. Rao: *An Investigation of Transition-Metal Clusters Deposited on Graphite and Metal-Oxide Substrates by a Combined Use of Xps, Ups and Auger-Spectroscopy*. Surface Science, **255** (1-2), L516 (1991). 106
- [156] M. Bäumer, J. Libuda und H.-J. Freund. Surf. Sci., **327**, 321 (1995). 106, 135
- [157] F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, P. A. Bennett, Z. Zolnieriek und C. Freiburg: *Electronic-Structure of Ni and Pd Alloys .2. X-Ray Photoelectron Core-Level Spectra*. Physical Review B, **27** (4), 2179 (1983). 107, 114

- [158] B. Johansson und N. Martensson: *Core-Level Binding-Energy Shifts for the Metallic Elements*. Physical Review B, **21** (10), 4427 (1980). 109
- [159] F. Parmigiani und L. Sangaletti: *Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **99**, 287 (1999). 110
- [160] W. F. Egelhoff, Jr. und G. G. Tibbets: *growth of copper, nickel and palladium films on graphite and amorphous carbon*. Phys. Rev. B, **19** (10), 5028 (1979). 112, 114
- [161] M. Weinelt, A. Nilsson, M. Magnuson, T. Wiell, N. Wassdahl, O. Karis, A. Fohlsch, N. Martensson, J. Stohr und M. Samant: *Resonant photoemission at the 2p edges of Ni: Resonant Raman and interference effects*. Physical Review Letters, **78** (5), 967 (1997). 115, 117
- [162] G. K. Wertheim: *Auger shifts in metal clusters*. Physical Review B, **36** (18), 9559 (1987). 119
- [163] C. Binns, S. H. Baker und S. Louch: *Building high-performance magnetic materials out of gas-phase nanoclusters*. Appl. Surf. Sci., **226** (1-3), 249 (2004). 124
- [164] B. K. Rao und P. Jena: *Caging of Ni clusters by benzene molecules and its effect on the magnetism of Ni clusters*. J. Chem. Phys., **116** (4), 1343 (2002), 3d Metalle graphite theory. 126, 136, 138
- [165] M. B. Knickelbein, S. Yang und S. J. Riley: *Near-Threshold Photoionization of Nickel Clusters - Ionization-Potentials for Ni-3 to Ni-90*. Journal of Chemical Physics, **93** (1), 94 (1990). 127, 131
- [166] A. R. Law, J. J. Barry und H. P. Hughes: *Angle-Resolved Photoemission and Secondary-Electron Emission from Single-Crystal Graphite*. Physical Review B, **28** (9), 5332 (1983). 131
- [167] E. K. Parks, T. D. Klots und S. J. Riley: *Chemical Probes of Metal Cluster Ionization-Potentials*. Journal of Chemical Physics, **92** (6), 3813 (1990). 131
- [168] S. Yang und M. B. Knickelbein: *Photoionization Studies of Transition-Metal Clusters - Ionization-Potentials for Fen and Con*. Journal of Chemical Physics, **93** (3), 1533 (1990). 131
- [169] M. W. Cole: *Electronic Surface States of a Dielectric Film on a Metal Substrate*. Physical Review B, **3** (12), 4418 (1971). 131
- [170] M. Cini, M. D. Crescenzi, F. Patella, N. Motta, M. Sastry, F. Rochet, R. Pasquali, A. Balzarotti und C. Verdozzi: *Palladium clusters on graphite: Evidence of resonant hybrid states in the valence and conduction bands*. Phys. Rev. B, **41**, 5685 (1990). 136, 138, 140
- [171] G. Pacchioni, S. C. Chung, S. Krüger und N. Rösch: *On the evolution of cluster to bulk properties: a theoretical LCGTO-LDF study of free and coordinated Ni<sub>n</sub> clusters (n=6-147)*. Chem. Phys., **184**, 125 (1994). 136, 137, 139
- [172] P. W. Anderson: *Localized Magnetic States in Metals*. Physical Review, **1** (1), 41 (1961). 138
- [173] J. Friedel: *The Distribution of Electrons Round Impurities in Monovalent Metals*. Philosophical Magazine, **43** (337), 153 (1952). 138
- [174] G. Blyholder: *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*. Journal of Physical Chemistry, **68** (10), 2772 (1964). 139
- [175] M. Finazzi, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, L. Duo, A. Tagliaferri, P. Ohresser und N. B. Brookes: *Multiatomic resonant photoemission spectroscopy on CuO and NiO: Observation of antiresonant behavior*. Physical Review B, **62** (24), R16215 (2000). 140



# verwendete Akronyme

---

<b>ARRS</b>	Auger Resonant Raman Streuung
<b>BESSY</b>	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
<b>BIS</b>	Bremsstrahlung isochromat Spektroskopie
<b>CIS</b>	Spektroskopie mit konstantem Anfangszustand ( <i>constant initial state spectroscopy</i> )
<b>FWHM</b>	Halbwertsbreite ( <i>full width at half maximum</i> )
<b>HOPG</b>	sehr gut orientiertes, pyrolytisch erzeugtes Graphit ( <i>highly ordered pyrolytic graphite</i> )
<b>ML</b>	Monolage
<b>PES</b>	Photoelektronenspektroskopie
<b>RESPES</b>	resonante Photoelektronenspektroskopie
<b>TEY</b>	Messung aller Elektronen ( <i>total electron yield</i> )
<b>TM</b>	Übergangsmetall ( <i>transition metal</i> )
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum ( <i>ultra high vacuum</i> )
<b>XAS</b>	Röntgenabsorptionsspektroskopie ( <i>X-ray absorption spectroscopy</i> )
<b>XMCD</b>	magnetischer Röntgenzirkulardichroismus ( <i>X-ray magnetic circular dichroism</i> )
<b>XPS</b>	Röntgenphotoemissionsspektroskopie ( <i>X-ray photo emission spectroscopy</i> )





**Bisher veröffentlichte wissenschaftliche Arbeiten mit Beteiligung des Autors**  
(in umgekehrt chronologischer Folge)  
*Dipl. Phys. Markus Heßler*

*Bonding and magnetism of atomic Co on graphite*

K. Fauth, **M. Heßler** und G. Schütz  
*eingereicht bei Chemical Physics Letters*

*Spectroscopic properties of rare gas covered graphite*

K. Fauth, **M. Heßler**, G. Schütz  
*eingereicht bei Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*

*From colloidal Co/CoO core-shell nanoparticles to arrays of metallic nanomagnets: Surface modification by plasma processing and its impact on magnetic properties*

U. Wiedwald, K. Fauth, **M. Heßler**, H.-G. Boyen, F. Weigl, M. Hilgendorff, M. Giersig, G. Schütz, P. Ziemann and M. Farle  
*ChemPhysChem*, **6** (12), 2522 (2005)

*GdN thin films: Bulk and local electronic and magnetic properties*

F. Leuenberger, A. Parge, W. Felsch, K. Fauth und **M. Heßler**  
*Physical Review B*, **72** (1), 014427 (2005).

*Electronic and magnetic properties of ligand-free FePt nanoparticles*

H. G. Boyen, K. Fauth, B. Stahl, P. Ziemann, G. Kastle, F. Weigl, F. Banhart, **M. Heßler**, G. Schutz, N. S. Gajbhiye, J. Ellrich, H. Hahn, M. Buttner, M. G. Garnier und P. Oelhafen  
*Advanced Materials*, **17** (5), 574 (2005).

*Cluster surface interactions: small Fe clusters driven nonmagnetic on graphite*

K. Fauth, S. Gold, **M. Heßler**, N. Schneider und G. Schütz  
*Chemical Physics Letters*, **392** (4-6), 498 (2004).

*Photoelectron spectroscopy on Pt atoms and clusters deposited on C(0001)*

K. Fauth, N. Schneider, **M. Heßler** und G. Schütz  
*European Physical Journal D*, **29** (1), 57 (2004).

*Strong influence of defects on the electronic structure of Pt adatoms and clusters on graphite*

K. Fauth, **M. Heßler**, D. Batchelor und G. Schütz  
*Surface Science*, **529** (3), 397 (2003)



# Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich all den Personen danken, die mich während meiner Dissertationszeit unterstützt haben und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zuallererst, da leider oft als selbstverständlich angesehen, sollen die "guten Geister" aus der Mechanikwerkstatt der Universität Würzburg erwähnt werden, die kurzfristig benötigte mechanische Lösungen schnell und zum Teil auf dem kürzesten Dienstweg anfertigten. Hierfür ist vor allem Thomas Grünebaum, Hans Eggermann sowie Rainer Brauner zu danken. Weitere labor- und messtechnische Unterstützung wurde mir im Laufe dieser Dissertation bei BESSY von den Strahlrohrbetreuern an PM3, U49-I und U49-II und U 125 sowie den Nutzerbetreuern H. Pfau und H. Drechsler gewährt.

Kai Fauth hat mich bereits in meiner Diplomarbeit an den interessanten Themenkreis der Untersuchung von Materie mit Hilfe von Röntgenstrahlung herangeführt und verstand es dort bereits meinen "Basteldrang" in experimentell sinnvolle Bahnen zu lenken. Er war bei allen Messaufenthalten am Synchrotron ein *wacher* Begleiter, Kollege und Freund.

Monika Seifer danke ich für ihren unvergänglichen Optimismus, ihre aufmunternden Worte und ihr riesiges Organisationsgeschick das sie gerne für Alle die nicht mehr weiter wissen einsetzt!

Ich hatte die Gelegenheit in mehreren Arbeitsgruppen schnuppern zu können. Sowohl mit den Mitgliedern der *Ag Matzdorf*, des *IuK-Teams*, der *Ag Umbach* und vor allem der *Ag Reinert* habe ich in Würzburg schöne Stunden verbracht und interessante, auch unphysikalische, Gespräche führen können. Nicht zu vergessen ist die nach Stuttgart migrierte *Ag Schütz*, die mich im Endspurt meiner Arbeit am MPI-Stuttgart wieder aufnahm.

Norbert Schneider und Bernhard Wiesner waren sowohl in Berlin als auch im Labor sehr angenehme Arbeitskollegen, Freunde und Diplomanden. Mit meinen Studienkollegen und Mitstreitern Thordis Michalke, Patrick Niklaus, Thomas Eckl, Stefan Gold und Reinhard Singer habe ich teilweise sehr angenehme und unterhaltsame Zeiten verbracht. Zur Gruppe dieser Personen gehört auch Ullrich Groh, dem ich darüberhinaus für seine hilfreichen  $\text{\LaTeX}$  und  $\text{\UllTeX}$  tips, vor allem aber für die gemeinsame Zeit an der Universität Würzburg danke.

Ich danke Frau Prof. Schütz für die Möglichkeit diese interessante Arbeit in ihren Gruppen in Würzburg und Stuttgart durchführen zu können, sowie Herrn Prof. Umbach für die kommissarische Aufnahme in seine Arbeitsgruppe in Würzburg.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Frau Steffi sowie meinen Eltern, die mir Ablenkung und Erholung vom physikalischen Alltag gewährten und immer für mich da waren.



# Lebenslauf

---

Markus Heßler

Geb. am 26. 10. 1973 in Aschaffenburg

## Schulbildung

09/1980–07/1984 Grundschule Bessenbach

09/1984–06/1993 Friedrich-Dessauer-Gymnasium Aschaffenburg  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Studium

10/1994 Studium der Physik an der Bayerischen Julius-Maximilian-Universität Würzburg

11/1996 Vordiplom

09/1998 Diplomprüfungen und Beginn der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentelle Physik IV, Prof. Schütz, Universität Würzburg

02/2000 Studienabschluß Physik Diplom  
Thema der Diplomarbeit:  
"Aufbau einer Clusterquelle und Konstruktion eines Flugzeit -  
massenspektrometers; XMCD-Messung an in Silber eingebetteten  
Kobalt Clustern"

## Promotion

03/2000 Beginn der Promotion an der Universität Würzburg, Experimentelle Physik IV bei Prof. G. Schütz

04/2005 Angestellter am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

12/2005 Einreichen der Dissertation:  
"Elektronenspektroskopie an Übergangsmetallclustern"