

Institut für Festkörperphysik E20

Mononumerische Metallcluster: Erzeugung und  
Röntgenspektroskopische Messungen

Hans-Ulrich Ehrke

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik  
der technischen Universität München zur Erlangung des akade-  
mischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Vogl

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. D. Menzel
2. Univ.-Prof. Dr. H.J. Körner

Die Dissertation wurde am 11.05.2000 bei der Technischen  
Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Phy-  
sik am 04.07.2000 angenommen.

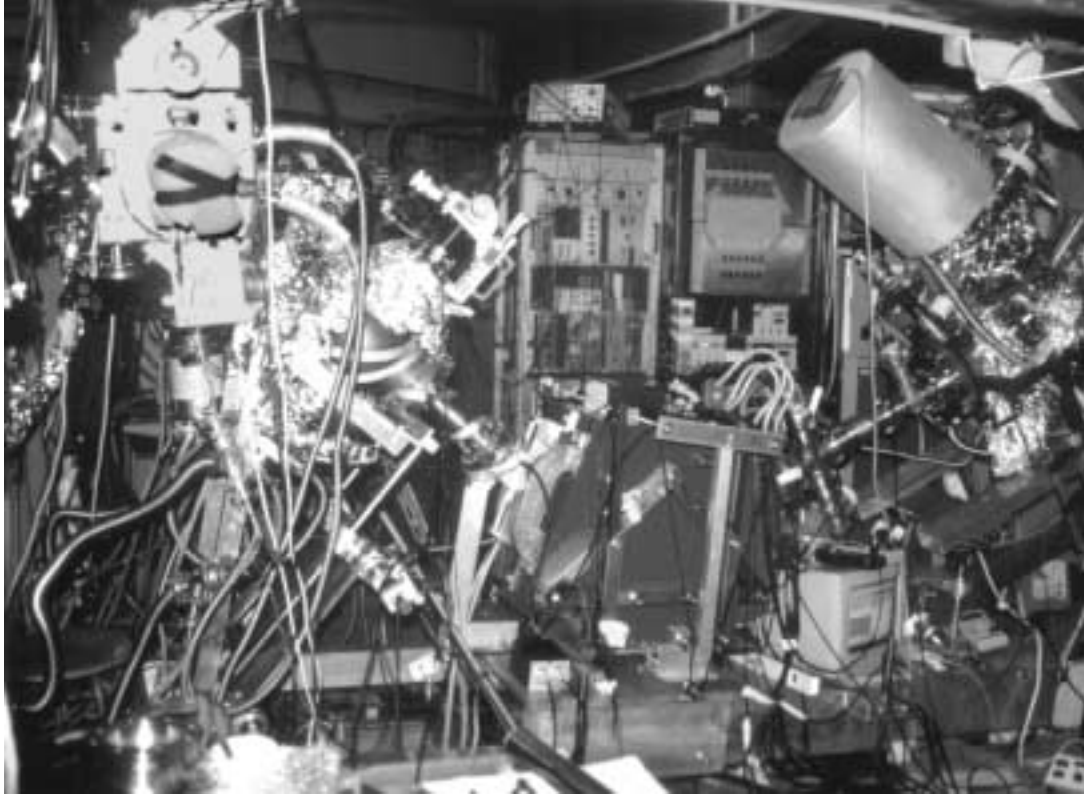
# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>9</b>
2.1	Sputterprozeß . . . . .	9
2.2	Clustermodelle . . . . .	10
2.3	NEXAFS . . . . .	14
2.3.1	Spektroskopiemethode . . . . .	14
2.3.2	Photoabsorptionsprozess . . . . .	15
2.3.3	Strukturelemente von NEXAFS Spektren . . . . .	18
2.3.4	Auswertung, Rohdatenbearbeitung . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Clusterquellen allgemein</b>	<b>22</b>
3.1	Alternative Konzepte . . . . .	22
3.2	Clustererzeugung . . . . .	23
3.2.1	Sputterquellen . . . . .	23
3.2.2	Düsenexpansionsquellen . . . . .	24
3.2.3	Gasaggregationsquellen . . . . .	25
3.2.4	Laser, Bogenentladung . . . . .	25
3.2.5	Chemisch erzeugte Cluster . . . . .	26
3.3	Massenfilter . . . . .	27
3.3.1	Massenspektrograph . . . . .	27
3.3.2	HF-Quadrupol . . . . .	30
3.3.3	Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	31
<b>4</b>	<b>ICARUS</b>	<b>32</b>
4.1	Überblick . . . . .	32
4.2	Clustererzeugung: Sputtergun . . . . .	33
4.3	Clustertrennung: Massenspektrometer . . . . .	38
4.3.1	Übersicht . . . . .	38
4.3.2	Dipolmagnet . . . . .	39
4.3.3	Beschleunigungslinse . . . . .	44

4.3.4	Bremslinse . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Clusteryield, qualifizierende Messungen</b>	<b>50</b>
5.1	Primärionenfokus . . . . .	50
5.2	Sputteryield (Neutrale) . . . . .	52
5.3	Massenspektren (Ionen) . . . . .	52
5.3.1	Eisen . . . . .	57
5.3.2	Kupfer . . . . .	60
5.3.3	Silber . . . . .	68
5.3.4	Zusammenfassung Clusteryield . . . . .	70
5.4	Auflösungsvermögen . . . . .	72
5.5	Linearität . . . . .	79
5.6	Energieverteilung . . . . .	82
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der Synchrotronmeßzeit</b>	<b>84</b>
6.1	Probenpräparation am Synchrotron . . . . .	84
6.1.1	Qualifizierung saubere Probe, TPD . . . . .	85
6.1.2	Messung der Dichte deponierter Cluster . . . . .	87
6.2	Cluster-NEXAFS: Ergebnisse und Interpretation . . . . .	92
6.2.1	Eisenatome . . . . .	94
6.2.2	Eisendimere . . . . .	97
6.2.3	Eisentrimere . . . . .	100
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>107</b>
8.1	Massenspektren: Tabellen . . . . .	107
8.2	Targethalter . . . . .	113
8.3	Meßkammer . . . . .	114
8.3.1	Manipulator . . . . .	116
8.3.2	Probenhalterung . . . . .	117
8.3.3	Meßwerterfassung . . . . .	120
8.4	Strahldetektoren . . . . .	122
8.4.1	Zeilendetektor . . . . .	123
8.5	Vakuumsystem . . . . .	124
	<b>Danksagung</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>128</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>135</b>

Abbildungsverzeichnis	136
Abkürzungen und Akronyme	142

„Ihr traut euch 'was!“<sup>1</sup>



ICARUS bei Bessy am HE-PGM3: Auf der rechten Seite ist die Sputtergun mit der Hochspannungsabschirmung zu erkennen, in der Mitte der große Magnet, ganz links geht es zum Monochromator, vgl. auch Abb. 4.4

---

<sup>1</sup>ein Kollege bei der Besichtigung in der Speicherringhalle

# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Diese Promotionsarbeit beschreibt Wirkungsweise, Aufbau, Leistungsdaten und physikalische Ergebnisse der Clusterquelle ICARUS (Ionic Clusters by ARgon spUttering Source). Die Anlage wurde speziell für die Erzeugung von kleinen Metallclustern (typischerweise 1 bis 13 Atome) und ihre Untersuchung mit Synchrotronstrahlung konzipiert. In Kapitel 5 („Clusteryield, qualifizierende Messungen“) wird jedoch gezeigt, daß bei Kupfer und vermutlich auch bei Silber sehr viel größere Cluster zugänglich werden. Die Maschine bietet die Möglichkeit nahezu beliebige feste, leitfähige Elemente oder Verbindungen zu zerstäuben, die dabei frei werdenden Ionen zu detektieren, quantitativ zu erfassen, ihrer Größe nach zu selektieren und auf einer gut definierten Unterlage (z.B. Edelgasfestkörper) im Ultrahochvakuum abzulagern. Hier können die Cluster dann beispielsweise mit Röntgenstrahlung untersucht werden (XPS, NEXAFS, AES, e-TOF<sup>1</sup> etc.). Die Anpassung an Synchrotronstrahlungsquellen ergibt sich zum einen aus der modularen und kompakten Bauweise, die es erlaubt die Maschine in kurzer Zeit zu transportieren und wieder in Betrieb zu setzen, insbesondere aber auch aus der hohen massenselektierten Clusterstrahldichte am Probenort zu Lasten der Strahlgröße: über  $10^{11}$  Ionen pro Sekunde und Quadratzentimeter auf einem Durchmesser von 1-2 mm. Dieses Vorgehen erlaubt es, mit dem Synchrotronlicht gezielt auf den interessanten Bereich zu leuchten. Da der Durchmesser des Synchrotronlichtstrahls am Experiment typischerweise deutlich unter 1mm liegt, hängt das Signal zu Untergrundverhältnis bei photoinduzierten Prozessen nur von der Clusterdichte, jedoch nicht von der Spotgröße ab. Ein unnötig hoher Aufwand zur Erzeugung vieler Cluster, verbunden mit hohen Kosten zur Beibehaltung von UHV am Probenort, wird vermieden.

---

<sup>1</sup>x-ray photoelectron spectroscopy, near edge x-ray absorption fine structure, Auger electron spectroscopy, electron time of flight

Neue Anlagen werden im Allgemeinen gebaut, weil damit neuartige, wissenschaftlich interessante Messungen möglich werden. Diese Voraussetzung wird von ICARUS zweifelsohne erfüllt: sortenreine (mononumerisch), quasifreie Metallcluster können in ihrer elektronischen Struktur mit Synchrotronstrahlung untersucht werden. Für den Aufbau von ICARUS sprachen aber noch weitere gute Gründe. Für mich persönlich bedeutete es die Fortsetzung meiner vorherigen wissenschaftlichen Arbeit. In meiner Diplomarbeit habe ich die elektronische Struktur von Übergangsmetallclustern verschiedener Größe und ihren Einfluß auf adsorbierte Moleküle theoretisch untersucht. First Principles Rechnungen (hier: X-alpha) wurden mit Messungen an Adsorbaten auf Metalloberflächen verglichen. Dabei stellte es sich heraus, daß die Photoabsorptionsspektren zwar mit den Rechnungen verträglich waren, eine unmittelbare Zuordnung von Cluster- zu Oberflächen- und Festkörpereigenzuständen jedoch nicht immer möglich ist. Andere Modellrechnungen zu Metallclustern [1], [2] sagen in einem phänomenologischen Ansatz (mit halbklassischen Rechenmodellen) beispielsweise Bildungswahrscheinlichkeiten von Clustern unterschiedlicher Größe vorher.

ICARUS bietet nun die Möglichkeit wohldefinierte Modellsysteme darzustellen, die sich aufgrund ihrer Abgeschlossenheit sowohl zu theoretischen Berechnungen eignen, als auch experimentell untersucht werden können. Überdies bieten sich kleine Metallcluster an sich als interessantes Studienobjekt an. In den letzten Jahren sind eine Reihe von Publikationen erschienen, die sich mit niederdimensionalen Systemen beschäftigen [3]...[12]. Darunter ist auch die Klasse der sog. Schmid Cluster, chemisch hergestellte Metallcluster unterschiedlicher Größe, die in Lösungsmitteln lagerfähig sind.

Das erhebliche Interesse an Clustern <sup>2</sup> liegt darin begründet, daß Cluster sich chemisch völlig anders verhalten können als die einzelnen Atome, Oberflächen, Festkörper oder Schmelze des jeweiligen Elements. Cluster haben in der Regel einen sehr hohen Anteil an Oberflächenatomen. Ein Beispiel sind „Buckyballs“,  $C_{60}$  Moleküle [17] und deren Abarten, z.B. Nanotubes, die gar keine Bulkatome haben. Im Hartkugelmodell hat ein (Metall-) Cluster mit 13 Einheiten nur ein Bulkatom, jedoch 12 untereinander gleichwertige an der Oberfläche, ein Würfel mit  $10^3$  Atomen besteht immer noch zu 49% aus Oberfläche. Als Dotierung in Halbleitern eingesetzt, z.B. eindimensional ausgerichtet an einer Struktur, würden neuartige Bandstrukturen denkbar. Mit anderen Worten: Cluster sind ein völlig eigenständiger „Aggregatzustand“, eine unabhängige Stoffklasse, die bisher kaum erforscht wurden und daher auch nicht nutzbringend eingesetzt werden können.

Diese Anlage erschließt nun den experimentellen Zugang zu einer weiteren

---

<sup>2</sup>Beispiele für Übersichtsarbeiten: [13], [14], [15]

Gruppe nulldimensionaler Objekte. Hier besteht nicht nur ein akademisches Interesse an Wissensgewinn, Untersuchungen an niederdimensionalen Systemen an der Oberfläche auf Halbleiterbasis sind von den industriellen Anwendungen nicht weit entfernt: In zwei bis drei Jahren werden schnelle Logikbausteine mit Strukturgrößen von 1100 Angström ebenso in Massen gefertigt werden, wie DRAMs<sup>3</sup> in 180nm-Technologie. Derzeit weicht die Industrie auf immer exotischere Materialien bei der SAW-filter<sup>4</sup> Fertigung aus, die Lithografie arbeitet hier an der Auflösungsgrenze.

---

<sup>3</sup>dynamische Speicherbausteine für Computer

<sup>4</sup>surface acoustic wave, regelmäßige 2-D Kammstruktur, Frequenzfilter im GHz Bereich für Mobilfunkanwendungen



# Kapitel 2

## Theorie

Dieses Kapitel zeigt wesentliche Gesichtspunkte zur Theorie rund um die Clusterquelle und die verwendete Spektroskopie. Im Einzelnen sind dies der Sputterprozeß, Modelle zur Bildung, Stabilität und den elektronischen Eigenschaften von Clustern. Schließlich wird die verwendete Spektroskopiemethode „NEXAFS“, die Interpretation der gemessenen Daten und ihre Aufbereitung beschrieben.

### 2.1 Sputterprozeß

Ein erschöpfender Überblick über die Theorie des Sputterprozeß wird beispielsweise in [18] gegeben. Dabei werden im Wesentlichen drei verschiedene Wirkmechanismen unterschieden, die mit unterschiedlicher Primärionenenergie, Massenverhältnis der Stoßpartner und der Stromdichte ineinander übergehen können.

- **Single-knockon** beschreibt den Sputterprozeß leichter Primärionen mit geringer Energie. Wie der Name schon verrät, werden keine Kaskaden ausgelöst, vielmehr wird der Impuls in einer einzelnen Kollision zwischen genau zwei Partnern (leichtes Ion, z.B.  $H^+$  oder  $He^+$ , und Festkörperatom) übertragen, das Projektil rückgestreut. Der Sputteryield (Quotient aus Anzahl ausgelöster und Anzahl einfallender Teilchen) wird durch den Wirkungsquerschnitt zwischen Primärion und Festkörperatom bestimmt. Es werden naturgemäß immer weniger Atome erodiert, als Primärionen auftreffen.
- **Linear- oder Kollisionskaskadenprozeß** ist der Bereich, in dem bei mittlerer Energie der Impuls in einer Folge von binären Stößen auf das Targetmaterial übertragen wird. Hier ist der Yield vom Massenverhältnis, Wirkungsquerschnitt, Einschußwinkel und linear von der Primärionenenergie

abhängig. Zudem hat bei ausgerichteten einkristallinen Targets auch der Winkel zwischen einfallendem Projektilstrahl und den kristallographischen Hauptachsen einen großen Einfluß. Theoretische Modelle zur Berechnung des Yields fußen darauf, daß sich die einzelnen Äste der Kollisionskaskade, die durch die Primärionen ausgelöst werden, gegenseitig nicht beeinflussen, d.h. die Erhöhung der Energie wirkt einfach wie eine Erhöhung des Primärstroms. Diese Voraussetzungen sind bei typischen SIMS<sup>1</sup>-Anwendungen (wenige mA cm<sup>-2</sup> Sputterstromdichte, einige keV Energie) gegeben. Die Lebensdauer einer Kaskade beträgt etwa 10<sup>-11</sup> bis 10<sup>-10</sup> s, die Ausdehnung beträgt größenordnungsmäßig 100 Å[19].

- Spikesputtering oder nicht-linearer Kollisionskaskadenprozeß tritt dann auf, wenn sich die einzelnen Äste der Kollisionskaskaden überlappen. Der Grund dafür kann in einer großen Stoppingpower des einzelnen Atoms für das Projektil liegen, einer deutlich erhöhten Primärenergie, die zum Auslösen einer großen Lawine führt, oder in der zeitlichen und räumlichen Überlagerung benachbarter Ereignisse [20]. Die theoretischen Modelle beschreiben die Kollisionskaskade jetzt als ein begrenztes Volumen, in dem die Targetatome ein Gas mit hoher Temperatur und Druck bilden. Schockwellen führen zur Emission von Oberflächenpartikeln, auch wenn sich das Wechselwirkungszentrum im Innern des Festkörpers befindet. Im Falle von ICARUS trifft dieses Sputtermodell am ehesten zu: Die Primärionenenergie beträgt stets über 25 keV, als Sputtergas kommt bevorzugt Xenon zum Einsatz, die Stromdichte am Target beträgt über 500 mA cm<sup>-2</sup>, der Brennfleck ist als heller, weißer Punkt sichtbar, der Sputteryield liegt in der Größenordnung von mehr als 20 gesputterten Atomen pro Primäreignis (vgl. Abschnitt 5.2).

## 2.2 Clustermodelle

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit Modellen zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Freie-Elektron-Metall-Clustern<sup>2</sup> und den Folgerungen für die Größenabhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit von Clusterionen. Durch Vergleich der theoretischen Überlegungen mit experimentellen Ergebnissen der Literatur und dieser Arbeit, können Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus von Kupfer- und Silberclustern im Sputterprozeß gezogen werden.

---

<sup>1</sup>SekundärMassenIonenSpektroskopie

<sup>2</sup>Speziell: Cluster aus Elementen, die ein einzelnes s-Elektron in der äußersten Atom-  
schale tragen

Für die Interpretation der später gemessenen Spektren sind folgende Kernaussagen von Bedeutung:

- Der Gesamtyield (Verdampfungsrate) steigt exponentiell mit der lokalen Temperatur [22].
- Experimentelle Untersuchungen [23] und theoretische Überlegungen [24] zeigen, daß zumindest bei den großen Metallclustern mit vielen Atomen der neutrale Anteil gering ist. Bei Silber<sub>10</sub>-Clustern wäre danach die Ionisationswahrscheinlichkeit schon annähernd 1. Dieses Ergebnis wurde in den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt<sup>3</sup>: Der Yield an Ag<sub>9</sub><sup>+</sup>-Clustern ist 14 mal größer als der von als Ag<sub>10</sub><sup>+</sup>, vgl. Abb. 5.17.
- Molekulardynamische Simulationen [25] zeigen, daß der primäre Yield an Clustern einem Potenzgesetz folgt:  $Y_i \sim N^{-\beta_i}$ . Diese Cluster sind vibronisch heiß und kühlen sich in der Regel durch Abgabe von genau einem Atom ( $N \rightarrow N - 1$ ) soweit ab, daß sie danach stabil sind und nicht weiter zerfallen. Dieses Potenzgesetz spiegelt sich daher auch in dem Yield der stabilen Cluster wieder.
- Experimentell läßt sich belegen, daß der relative Yield an neutralen Clustern mit der Clustergröße entsprechend einem Potenzgesetz abnimmt:  $Y_n(N) \sim N^{-\beta_n}$ . Dabei ist natürlich  $\beta_n \neq \beta_i$ . Bei der Bestimmung von  $\beta_n$  muß berücksichtigt werden, daß es i.A. von vielen Parametern abhängt: Material, Vorgeschichte und Orientierung des Sputtertargets, vom Sputtergas, Einschußenergie und -winkel, Primärionendichte etc. Es gilt also:  $Y(X, N) \sim N^{-\beta_{X,E}}$ , wobei hier X für das Targetmaterial und E stellvertretend für die Sputterbedingungen steht.

Im Prinzip könnte der Übergang vom neutralen zum geladenen Cluster vor oder nach dem Abdampfen eines Überschußatoms stattfinden. Jüngste Untersuchungen [26] an Platinclustern haben gezeigt, daß die Lebensdauer von (optisch) angeregten Zuständen sehr kurz sein kann (unter 70 fs). Würde die Ionisation zuerst stattfinden, so müßte ein neutrales Atom aus einem Verband gelöst werden, der insgesamt eine positive Überschußladung trägt. Die Coulombwechselwirkung spricht jedoch dagegen. Um darüber Gewißheit zu erlangen, muß man auch den Yield an ionischen Clustern untersuchen. Kann

---

<sup>3</sup>In dieser Arbeit wurden nur die Ionen aufgezeichnet, also das Produkt aus Bildungswahrscheinlichkeit und Ionisationswahrscheinlichkeit. In [49] wird in einer Vergleichsmessung deutlich, daß der Yield an neutralen Silber- und Kupferclustern monoton mit der Clustergröße abfällt. Die gemessenen Schwankungen im Ioneyield sind also auf die Schwankung in der Ionisationswahrscheinlichkeit zurückzuführen.

man eine Theorie formulieren, die abhängig von der Reihenfolge der Vorgänge eine Observable vorhersagt, so kann durch das Experiment die Theorie gestützt oder verworfen werden. Tritt die Vorhersage der Theorie ein, so wird gleichzeitig auch die Reaktionsreihenfolge festgelegt.

Unabhängig von der Reihenfolge (erst ionisieren, oder erst abkühlen) kann der Yield von positiven Ionen folgendermaßen beschrieben werden [23]:  $Y^+(N) = Y_n(N) * \alpha^+(X, N, E)$ . Die Ausbeute an positiven Ionen ist also gleich der Ausbeute an neutralen Clustern multipliziert mit der Ionisationswahrscheinlichkeit.

Dabei folgt die Ionisationswahrscheinlichkeit  $\alpha$  einem Exponentialgesetz:

$$\alpha^+ \sim e^{-(I_n - \Phi)/(k_B * T)}$$

Experimentell kann diese Beziehung geprüft werden. Der Yield an positiven Clusterionen hängt tatsächlich exponentiell von der Differenz zwischen dem Ionisationspotential des Clusters und der Austrittsarbeit des entsprechenden Festkörpers ab.  $T$  hat dabei die Dimension einer Temperatur, multipliziert mit der Boltzmannkonstante ergibt sich eine Energie zur Überwindung einer Potentialbarriere. Es folgt für große Cluster, bei denen das Ionisationspotential gegen die Fermienergie konvergiert, daß die Ionisationswahrscheinlichkeit dann konstant ist. Interpretiert man den Prozeß als den Übergang eines Elektrons vom Cluster in den Festkörper, so müßte die Ionisation bereits im Festkörper oder sehr nahe an der Oberfläche des Targets ablaufen. Betrachtet man hingegen sowohl  $T$  als auch  $\Phi$  als freie Fitparameter, so kann die Ionisation auch durch andere Wirkmechanismen erfolgen, z.B. Stoßionisation durch die Sputtergasionen oder allgemein durch das Plasma am Brennfleck.

Bei genauer Betrachtung des Ioneyields von Kupfer- und Silberclustern, vgl. experimenteller Teil, fällt auf, daß dem erwarteten exponentiellen Abfall noch Strukturen aufgeprägt sind, die an die bekannten Schalenstrukturen von Atom- oder Kernphysik erinnern. Es liegt also nahe, die bewährten Rechenmodelle zur Beschreibung zu übernehmen. Im Gegensatz zur Atomphysik, wo die attraktive Wechselwirkung auf die Elektronen durch eine punktweise positive Ladung im Kern sehr gut genähert werden kann, hat die räumliche Verteilung der Ionenrümpfe bei den Clustern in etwa die gleiche Ausdehnung wie die Elektronenwellenfunktionen, die es zu bestimmen gilt. Daher kommen die Methoden der theoretischen Kernphysik zum Tragen.

Eine bewährte Methode zur Berechnung der elektronischen Struktur ist unter dem Begriff Jellium-Modell bekannt. Auch wenn die Vorstellung, daß die Atomkerne und alle abgeschlossenen Elektronenschalen zu einem kugelsymmetrischen „Ladungs-gelee“ zusammengefaßt werden, primitiv erscheint, so sind die Erfolge bei der detaillierten Beschreibung und Vorhersage von Observablen nicht von der Hand zu weisen [27].

### Jellium-Modell

Die grundlegende Idee des JM ist, daß die Elektronen der abgeschlossenen Atomschalen zusammen mit den positiv geladenen Atomkernen durch ein Pseudopotential beschrieben werden können. Gelingt es, ein solches Pseudopotential zu finden, so kann die explizite Behandlung der vollständig besetzten Atomschalen durch eine Fock-Matrix entfallen. Eine Aufgabe, die bei großen Clustern eines schweren Elements (relativistische Rechnung !) eine Herausforderung für die zur Verfügung stehenden Computer darstellt.

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit des JM ist die Annahme, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen (z.B. 200 Å im Fall von Natrium) groß ist gegenüber der Ausdehnung des Clusters. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron der äußersten, nur teilweise besetzten Schale mit einem Atom im Cluster kollidiert, ist also relativ gering. Daher kann die genaue Lage der einzelnen Atome vernachlässigt werden. Ihre attraktive Wirkung auf die übrigen Elektronen wird durch einen gleichmäßigen, positiv geladenen Hintergrund ersetzt. Das effektive Feld, das dadurch auf jedes einzelne Elektron wirkt, repräsentiert die attraktive Wechselwirkung mit den Atomrümpfen sowie Coulombrepulsion und Austauschwechselwirkung mit den anderen Elektronen. Dieses Feld wird selbstkonsistent berechnet. Schließlich läßt sich daraus ein effektives Ein-Elektronen-Potential herleiten [28]. Dieses hat die Form eines sphärischen Woods-Saxon-Potentials [29].

Bei der Besetzung mit Elektronen ergeben sich Schalenstrukturen. Mit der Hauptquantenzahl  $n$  ( $n-1$  ist die Zahl der Knoten der Radialwellenfunktion) und der Drehimpulsquantenzahl  $l$  werden die Elektronenwellenfunktionen in Kugelflächenfunktionen entwickelt. Bei der Besetzung mit Elektronen ergeben sich dann Schalenstrukturen. Jede Schale ist dabei  $2(2l+1)$ -fach entartet. Die Anordnung der Clusterschalen für Natrium-, Kupfer- und Silbercluster ist dann: 1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 3s, 1h, ... Dies bedeutet, daß ein Schalenabschluß bei 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70 und 92 Elektronen erfolgt, die Abstände zwischen den Schalen 1p-1d, 2s-1f, 2p-1g, 1g-2d und 1h-2f sind größer als die anderen, es kommt zur Bildung von Supershells bei 8, 20, 40, 58, und 92 Elektronen. Diese Supershells wurden z.B. in den Massenspektren von Natrium und Kaliumclustern beobachtet [30]. Im Rahmen dieser Arbeit werden Massenspektren von einfach positiv geladenen Kupfer- und Silberclustern vorgestellt. Dabei treten die meisten Schalenabschlüsse und alle Supershellabschlüsse deutlich hervor, vgl. z.B. Abb. 5.11.

Die Spektren sind zusätzlich mit einer gerade-ungerade Struktur überlagert. Diese folgt daraus, daß es energetisch günstiger ist, wenn die Gesamtzahl der Valenzelektronen gerade ist (gepaarte Spins). Daher werden stets mehr Clusterionen mit ungerader Anzahl von Atomen gebildet.

## 2.3 NEXAFS

### 2.3.1 Spektroskopiemethode

In diesem Teil werden in enger Anlehnung an [31] die Grundzüge der NEXAFS Spektroskopie erläutert, die Auswertung von NEXAFS Spektren wird im folgenden Unterabschnitt besprochen. Eine besonders ausführliche Darstellung findet sich in [21].

NEXAFS, die Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie, mißt, wie der Name schon sagt, die Absorption von Röntgenlicht in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie, wobei  $E_{Ph} \approx IP$  ist, also in der Nähe des Ionisationspotentials eines Rumpfniveaus. Das Ionisationspotential ist definiert als die Energie, die mindestens notwendig ist, ein Elektron aus einem Bindungszustand herauszulösen und in das Kontinuum oberhalb des Vakuumniveaus zu befördern:

$$IP := E_{Photon} - E_{Photoelektron}$$

Wichtig ist, daß das IP i.d.R. kleiner ist als die Bindungsenergie des Elektrons im Grundzustand, es ist über den Meßprozeß der Photoionisation und nicht über quantenmechanische Eigenwertbildung definiert. Da eine Anregung nur in unbesetzte Zustände erfolgen kann, ist NEXAFS also eine Methode, die unbesetzte Zustände knapp oberhalb und unterhalb des Vakuumniveaus  $E_{Vac}$  probt.

Experimentell bestimmt man eine Größe, die proportional zur Röntgenabsorption des betrachteten Anfangszustand ist. Gängige Meßgrößen sind die Ausbeute an freigesetzten Elektronen: total-yield (Erfassung aller Ladung), partial-yield (Messung aller freigesetzten Elektronen ab einer Mindestenergie), Auger-yield (nur Elektronen innerhalb eines Energiefensters werden registriert, sie lassen sich einem Auger-Zerfall des rumpfangeregten Zustands zuordnen). Bei adsorbierten Gasen kann auch die Zahl der desorbierenden Moleküle oder deren Bruchstücke oder eines Coadsorbats, jeweils als Neutrale oder Ionen gemessen werden (PSD<sup>4</sup>). Dabei sollten kleine Metallcluster, die nur schwach an das unterliegende Substrat gebunden sind, weil sie z.B. durch Edelgaskissen isoliert werden, sich ähnlich verhalten wie gewöhnliche freie Moleküle. In der Gasphase kann u.U. direkt die Schwächung des Röntgenstrahls beim Durchgang durch eine Gaszelle gemessen werden. Außer im letzten Fall kennt man also nur eine Größe, die proportional zur Absorption ist, der absolute Wert wird i.d.R. nicht bestimmt. Daher ist auch der absolute Wert des Wirkungsquerschnitts nicht bekannt, zu dessen Kenntnis man neben der absoluten Absorption auch die Teilchendichte messen müßte. Immerhin bleibt die Teilchendichte

---

<sup>4</sup>photon stimulated desorption

während des Experiments meist konstant, oder ändert sich in nachvollziehbarer Weise, so daß man den Wirkungsquerschnitt  $\sigma(\omega)$  bis auf einen Proportionalitätsfaktor bestimmt hat. Bei Untersuchungen an deponierten Clustern oder Gasen kann die Teilchendichte i.d.R gut bestimmt oder zumindest reproduziert werden. Für Moleküle, die aus der Gasphase adsorbiert wurden, sind TDS<sup>5</sup> und LEED<sup>6</sup>, bei der Deposition ionischer Cluster sind Strommessung und Integration die Methoden der Wahl zur Bestimmung der Teilchendichte. Eine weitere Voraussetzung zur Bestimmung der absoluten Wirkungsquerschnitte ist jedoch, daß der Photonenfluß  $F_{Ph}$  weder zeitlichen Schwankungen unterworfen ist, noch von der Wellenlänge des einfallenden Lichts abhängt. Gerade die letzte Bedingung ist in der Regel nicht erfüllt, so daß man entweder die sogenannte Monochromatorfunktion separat bestimmen muß oder einen Strahlmonitor verwendet, der eine zu  $F_{Ph}(t, \omega)$  proportionale Größe mißt.

### 2.3.2 Photoabsorptionsprozess

Um den Absorptionsprozeß zu verstehen und die in dieser Spektroskopie enthaltenden Möglichkeiten zu erkennen, muß man sich mit der Quantenmechanik des Absorptionsprozesses beschäftigen.

In der Quantenmechanik berechnet man häufig die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{if}$  von einem Anfangs- in einen bestimmten Endzustand. Der Wirkungsquerschnitt ist dann gegeben durch:

$$\sigma(\omega) = \sum_{i,f} \frac{P_{if}(\omega)}{F_{Ph}(\omega)} \quad (2.1)$$

Glücklicherweise ändern sich die Wirkungsquerschnitte für Elektronen, die eine Energie weit entfernt vom IP des betrachteten core-levels haben, sehr langsam, so daß man die Summe meistens nur für den betrachteten Anfangszustand  $|i\rangle$  ausrechnen muß, die anderen Elektronen tragen dann nur zum Untergrund bei. Da auch nur ein oder wenige gebundene Endzustände (Entartung!) die „richtige“ Energie haben, läßt sich die Absorption bei einer bestimmten Energie oft auch genau einem Übergang  $|i\rangle \mapsto |f\rangle$  zuordnen.

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{if}(\omega) =: \sigma(\omega) * F_{Ph}$  errechnet sich in erster Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie unter Annahme einer harmonischen Störung  $V(t) = V_0 e^{-i\omega t}$  zu (Fermis goldene Regel):

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle f | V_0 | i \rangle |^2 \varrho(E_f) \quad . \quad (2.2)$$

---

<sup>5</sup>ThermoDesorptionsSpektroskopie [32]

<sup>6</sup>Low Energy Electron Diffraction

Dabei ist  $\varrho(E_f)$  die Endzustandsdichte. Bei der Anregung von Elektronen aus einer inneren Schale mittels Photonen ist der wichtigste Beitrag zur Wechselwirkung gegeben durch

$$V(t) = \frac{e}{mc} A * p \quad , \quad (2.3)$$

mit dem Vektorpotential  $A$  und  $p := mv = -i\hbar\nabla$  der Summe der Impulsoperatoren aller Elektronen des betrachteten Systems. Setzt man in (2.2) das Vektorpotential einer ebenen Welle mit Einheitsvektor  $e$  ein, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$P_{if} = \frac{\pi e^2}{2\hbar m^2 c^2} A_0^2 | \langle f | e^{ikx} e * p | i \rangle |^2 \varrho_f(E) \quad . \quad (2.4)$$

Berücksichtigt man in der Entwicklung der Exponentialfunktion nur den ersten Term, so erhält man die Dipolnäherung, die unter der Voraussetzung, daß  $k * x \ll 1$  oder  $|x| \ll \lambda/2\pi$  ist, Gültigkeit hat. Diese Bedingung ist also dann erfüllt, wenn die Ausdehnung  $|x|$  des Anfangszustands wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden Röntgenlichts. Das IP der 2p Orbitale von Eisen liegt in der Größenordnung von 710 eV, d.h.  $\lambda/2\pi$  ist ungefähr 5 Å, die Ausdehnung des  $Fe_{2p}$  Orbitals liegt hingegen nur bei etwa 0.1 Å, so daß die Dipolnäherung in diesem Fall gültig ist.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit spielen also zwei Faktoren eine wesentliche Rolle: das Matrixelement  $| \langle f | e * p | i \rangle |^2$  und die Zustandsdichte  $\varrho(E_f)$  bei der Energie des Endzustands.

### Matrixelement

Damit das Matrixelement einen Beitrag liefert, müssen die beteiligten Zustände einen nennenswerten räumlichen Überlapp haben. Ferner muß der Übergang auch erlaubt sein, er muß Symmetrierauswahlregeln genügen.

Die Gruppentheorie ist bei der schnellen Überprüfung, ob ein Übergang erlaubt ist oder nicht, ein mächtiges Werkzeug [33]: *Ein elektronischer Übergang ist bezüglich des Bahndrehimpulses verboten, wenn das Integral  $\int d^3x \Psi_f^* \mu \Psi_i$  nicht die totalsymmetrische Darstellung der jeweiligen Molekülpunktgruppe enthält, wobei  $\mu$  der Dipolmoment-Operator ist, der wie die Koordinatenachsen  $x, y, z$  in der Molekülpunktgruppe transformiert.*

In der Praxis braucht man jedoch keine Integrale zu berechnen, sondern es genügt, unter Verwendung der irreduziblen Darstellungen der betreffenden Punktgruppe eine kleine Matrix auszurechnen.



### Zustandsdichte, Oszillatorstärke

Die Zustandsdichte  $\varrho(E)$  hat für gebundene und freie Zustände ein grundsätzlich verschiedenes Aussehen: bei gebundenen Zuständen gilt einfach  $\varrho(E) = \delta(E - E_f)$ ; freie Zustände jedoch, die prinzipiell jede Energie oberhalb des Vakuumniveaus annehmen können, haben eine stetige Verteilung der Zustandsdichte.

Ersetzt man das Amplitudenquadrat des Vektorpotentials durch den Photonfluß

$$F_{Ph} = \frac{A_0^2 \omega}{8\pi \hbar c} \quad , \quad (2.5)$$

so läßt sich (2.1) mit (2.4) umformen zu

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc} \frac{2}{m\hbar\omega} | \langle f | e * p | i \rangle |^2 \varrho_f(E) \quad . \quad (2.6)$$

Um die Intensität einer Resonanz im Kontinuum oder die Stärke eines Übergangs in einen gebundenen Endzustand zu beschreiben, definiert man die Oszillatorstärke

$$f := \frac{2}{m\hbar\omega} | \langle f | e * p | i \rangle |^2 \quad , \quad (2.7)$$

eine integrale Größe, die den „Gesamtwirkungsquerschnitt“ des Übergangs bezieht.

Für ungebundene Endzustände mit Energien oberhalb des Vakuumniveaus gilt [34]:

$$\sigma(E) = C \frac{df}{dE} \quad . \quad (2.8)$$

Die Intensität einer Resonanz kann also als das Integral des Wirkungsquerschnitts über einen Energiebereich bestimmt werden:

$$f_{E_1, E_2} = \frac{1}{C} \int_{E_1}^{E_2} \sigma(E) dE \quad (2.9)$$

Für gebundene Endzustände gilt dann:

$$\sigma(E) = C f \varrho(E) \quad \text{mit} \quad C \equiv \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc} = \frac{2\pi\alpha\hbar^2}{m} = 110 \text{ Mb eV} \quad , \quad (2.10)$$

wobei  $\alpha$  die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante und  $\varrho_f$  zunächst im Prinzip eine diskrete Folge von Eigenwerten ist. Da die Endzustände aber in der Regel eine endliche Lebensdauer haben, und man eine Gerätefunktion mit endlicher Breite annehmen muß, wird man nach der Berechnung von Oszillatorstärken diese volumenerhaltend verbreitern. Dazu kann man in Gl.(2.10) z.B. eine

Gaußfunktion für  $\varrho(E)$  annehmen. Die so gewonnenen Wirkungsquerschnitte lassen sich dann mit denen für die Kontinuumsanregung vergleichen. Oder, anders herum gesagt: Bei der Messung der Absorption wird man im Bereich der gebundenen Endzustände eine Überlagerung oder Folge von Wirkungsquerschnitten bestimmen. Durch Integration bzw. einen Fit mit Gaußfunktionen erhält man dann die Oszillatorstärken.

### 2.3.3 Strukturelemente von NEXAFS Spektren

#### Gebundene Endzustände

Die Röntgenabsorption unterhalb des IP wird -zumindest bei kleinen Molekülen- bestimmt durch eine Folge diskreter Peaks, die sich Übergängen des angeregten core-Elektrons in gebundene Endzustände zuordnen lassen.

Bei Gasphasenspektren und in allen anderen Fällen, in denen die Moleküle oder Cluster nicht orientiert sind, werden alle Übergänge sichtbar, die mit unpolarisiertem Licht angeregt werden können, auch wenn sie mit polarisierter Synchrotronstrahlung gemessen werden. Bei noch höherer Energie, unmittelbar unterhalb des IP, liegen die sogenannten Rydberg-Zustände. Man stellt sich vor, daß diese Zustände stark delokalisiert sind und von der eigentlichen Symmetrie des Moleküls nichts mehr spüren, sondern sich im Wesentlichen wie das angeregte Elektron eines Wasserstoffatoms verhalten. Die Trennung zwischen Molekülorbitalen und Rydberg-Zuständen ist jedoch nicht abrupt, es findet ein kontinuierlicher Übergang statt. Da höhere Rydberg-Zustände sehr dicht beieinander liegen und Rumpflochzustände allgemein eine kurze Lebensdauer (Größenordnung  $10^{-15} s$ ) haben, die zu einer natürlichen Verbreiterung führt, sind sie im Spektrum in der Regel nicht mehr auflösbar. Sie äußern sich in einem Anstieg der optischen Oszillatorstärke, die beim IP kontinuierlich in den Photoionisationsquerschnitt übergeht.

#### Shape-Resonanz

Da die Zustandsdichte  $\varrho(E)$  weder konstant noch monoton mit der Energie ist, sondern je nach Molekül ausgeprägte Streuresonanzen zeigt, erhält man in NEXAFS-Spektren auch oberhalb des Vakuumlevels oft eine ausgeprägte Struktur. Das erste Maximum dieser Struktur, das auf die Potentialform zurückzuführen ist, wird shape-Resonanz genannt. Zur Erklärung wird oftmals eine Drehimpulsbarriere herangezogen, die sich auf Grund des gewählten Koordinatensystems (Kugelkoordinaten) ergibt. Dann kann man den Zerfall dieses Zustands als schnelle Durchtunnelung der Barriere erklären, konsistent mit einer Lebensdauererweiterung der shape-Resonanz. Die Abbildung 2.1

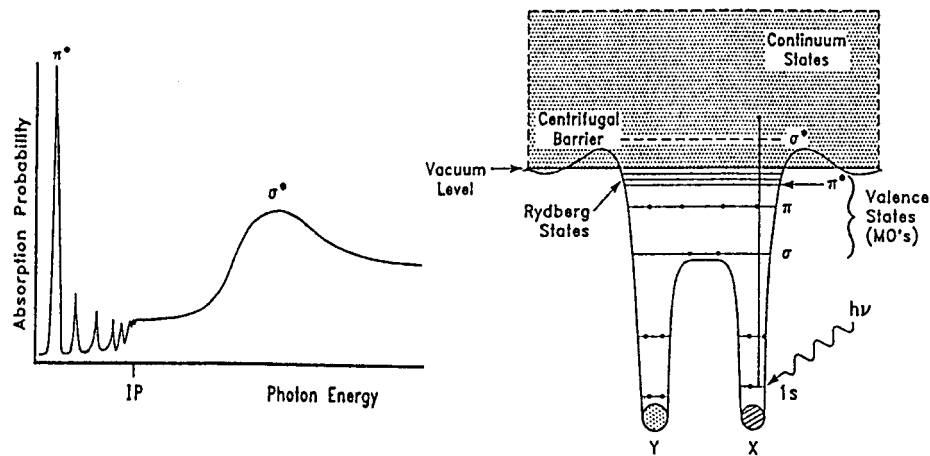


Abbildung 2.1: Shape-Resonanz und 'centrifugal barrier' Modell aus [21]

aus [21] zeigt das dieser Vorstellung zugrundeliegende Potentialmodell. Interessant in diesem Zusammenhang ist auch, daß selbst einfache quantenmechanische Potentialtöpfe oszillierende Transmissionskoeffizienten aufweisen. Auch hier sind die Resonanzen stark verbreitert, da es sich von vornherein um ungebundene Zustände handelt, die nur mehr oder weniger stark reflektiert werden. Man kann zeigen, daß die Resonanzbreite im Wesentlichen von der Anzahl der im Topf gebundenen Eigenzustände abhängt [35].

Methoden zur Bestimmung der Bindungslänge aus der energetischen Lage der Resonanz wurden bereits entwickelt [36]. Auch im Bereich höherer Energie oberhalb des IP existiert eine Struktur des Signals, die *extended x-ray absorption fine structure* [37]. Die 'EXAFS-wiggles' können im Bild der Einfachstreuung des auslaufenden Elektrons erklärt werden.

### 2.3.4 Auswertung, Rohdatenbearbeitung

Dieser Abschnitt zeigt exemplarisch wie die gemessenen Synchrotronspektren ausgewertet wurden. Im allgemeinen hängt das gemessene Signal nicht nur von den „echten“ Effekten, also von den gewünschten physikalischen Größen ab, sondern es wird auch entscheidend von Artefakten der Messung, der Probe, die als Unterlage dient, der Synchrotronstrahlungsquelle u.a. verfälscht. Beispiele für Faktoren, die die Messung beeinflussen: Vakuumqualität und Meßdauer zwischen einzelnen Präparationen, Verstärkungsfaktor und Retardspannung des PY-Detektors, Meßgeometrie zwischen Probe, Detektor und Strahlungsquelle,

magnetische und elektrische Felder in der Meßkammer. Die Probe (Träger der Cluster) wird die Messung durch ihre eigene Röntgenabsorption und damit auch Elektronenemission beeinflussen: neben der unmittelbaren Detektion der (Photo-, Auger-, Sekundär-) Elektronen der Probe können diese auch wieder mit den Clustern wechselwirken. Im Fall der Messungen mit ICARUS bestand die Unterlage aus einem mit Sauerstoff bedeckten Ruthenium Einkristall und Edelgaspufferschicht, drei weitere Elemente, die ebenso wie die Eisencluster die Röntgenstrahlung absorbieren und einen Untergrund zum Spektrum liefern. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Oberflächendichte jedes einzelnen Elementes der Unterlage größer war, als die Dichte der zur Verfügung stehenden Eisenclusterschicht. Einen weiteren Einfluß auf die Meßwerte hat auch der Photonenfluß. Er hängt neben der Wahl des Monochromatorspalts vom Ringstrom, der Strahlage und der Einstellung der Vorspiegel ab. Während der Ringstrom i.a. zeitlich mit einer e-Funktion abfällt, schwankt die Lage des Elektronenstrahls im Speicherring für den Experimentator unvorhersehbar und beeinflußt dadurch Intensität und Wellenlänge des einfallenden Lichts. Ein Teil der Spektren wurde auch durch eine ungenügende Positioniergenauigkeit von Monochromatorgitter und -spiegel „verrauscht“.

Bei den durchgeführten Experimenten liegen die Informationen zur Bestimmung des Signalhintergrunds nicht oder nur unvollständig vor. Zwar wurde die Unterlage stets nach dem gleichen Verfahren präpariert, Schwankungen in der Dicke der Edelgasschicht und des Sauerstoff können aber nicht ausgeschlossen werden; jede „Gap-fahrt“ des Undulators und jede Neuinjektion des Elektronenstrahls in den Speicherring führt zur Intensitätsschwankungen und Verschiebungen der Photonenenergie und damit zu Lageungenauigkeiten der Einzelpeaks. Der Signalhintergrund wurde daher an jedem einzelnen Spektrum durch Fit eines linearen Untergrunds mit typischerweise drei Stützstellen angenähert. Dann wurden die Rohdaten durch den Signalhintergrund geteilt. Im dadurch erhaltenen „normierten Spektrum“ sind Lage, Breite und Integral der einzelnen Absorptionspeaks durch Fit mit einer Gaußfunktion bestimmbar. Diese Größen werden bei der nachfolgenden Ergebnisdiskussion verglichen. Eine Übersicht über den Ablauf der Datenauswertung zeigt die Abbildung 2.2. Wurde das gleiche Spektrum mehrfach aufgezeichnet, so werden die einzelnen normierten Spektren zunächst visuell auf Gleichheit überprüft, danach erfolgt eine gewichtete Mittelwertbildung, bei der die Summe der Rohdaten durch die Summe der Untergrundfunktionen geteilt wird.

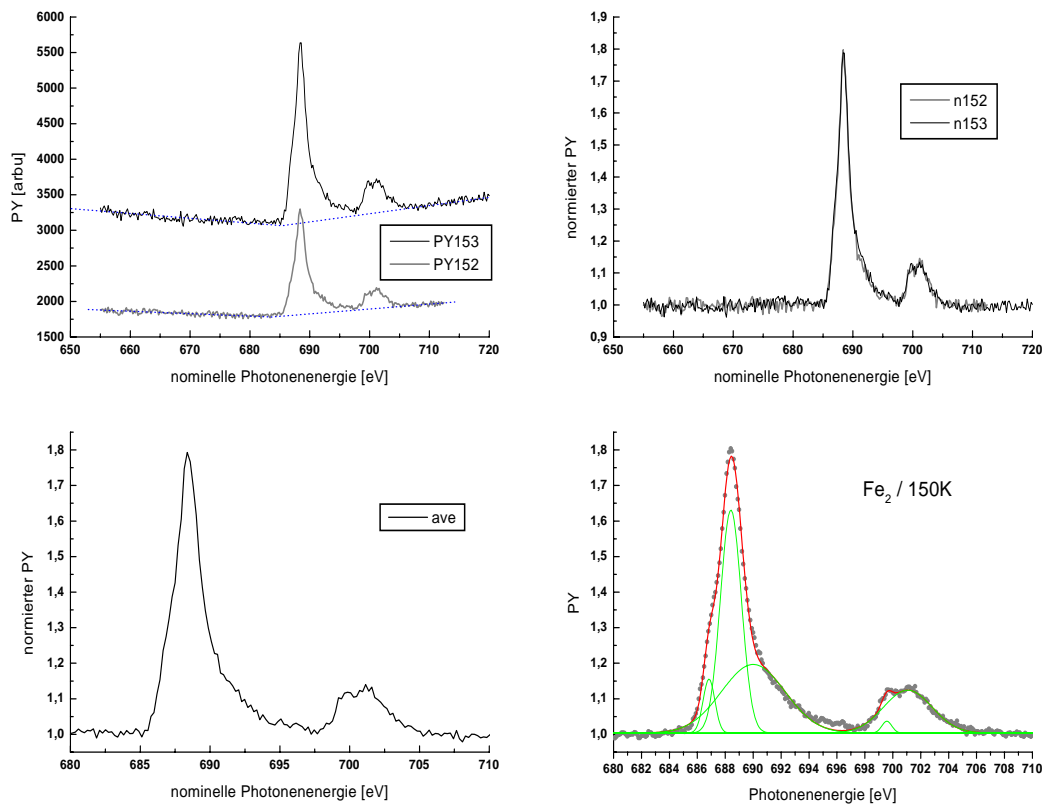


Abbildung 2.2: Auswerteverfahren für Cluster PY-Messungen am Beispiel zweier Spektren von Eisendimeren (Probe auf 150 K geheizt, vor und nach der Injektion)  
 OL: Bestimmung des Untergrunds, OR: Vergleich der normierten Teilspektren,  
 UL: Mittelwertbildung, UR: NEXAFS Spektrum mit Fit der einzelnen Peaks

# Kapitel 3

## Clusterquellen allgemein

In diesem Kapitel werden verschiedene Arten von Clusterquellen besprochen. Dabei geht es in erster Linie um eine knappe Darstellung der verschiedenen Arbeitsweisen. Neben den prinzipiellen Vor- und Nachteilen unterschiedlicher Methoden zur Clustererzeugung und Massenselektion, entscheidet auch die Kombination von Quelle und Filter über die Eignung zur Beantwortung der interessierenden Fragen. Der erste Abschnitt zeigt die alternativen Ansätze auf. Darauf folgen eine Besprechung der wichtigsten Quellen für ionische und neutrale Cluster und eine allgemeine Darstellung zu verschiedenen Massensfiltern. Eine detaillierte Beschreibung von ICARUS, eine Kombination aus Sputtergun, elektrostatischen Zylinderlinsen und doppelfokussierendem Sektormagnet, erfolgt dann im nächsten Kapitel.

### 3.1 Alternative Konzepte

Generell können Clusterquellen in zwei Gruppen eingeteilt werden, je nachdem ob die Maschine „nur“ Informationen über die Bildungswahrscheinlichkeit und verwandte Phänomene der Clusterphysik liefern soll, oder ob die Cluster an sich untersucht werden sollen. Im ersten Fall genügt es, die erzeugten Cluster in Abhängigkeit von den eingestellten Parametern der Quelle zu zählen. Ziel ist es beispielsweise theoretische Modelle zur Clusterbildung aus der Gasphase oder aus dem Zerstäuben von Festkörpern zu verifizieren. In Kapitel 5 dieser Arbeit werden Untersuchungen zum massenselektiven Clusterionienyield verschiedener Stoffe vorgestellt. Primär wurde untersucht, wie sich mit dem neugestalteten Aufbau möglichst viele Clusterionen herstellen lassen. Dies war die Voraussetzung, um später die Cluster an sich untersuchen zu können. Daneben sind dort interessante Ergebnisse zur odd-even Struktur der Yieldspektren sichtbar geworden, sowie ein ausgeprägtes Verhalten zur Shell- und

Super-Shell-Bildung.

Neben Untersuchungen zu Bildungswahrscheinlichkeiten und Stabilitätsfragen von neutralen und geladenen Clustern sind vor allem Fragen nach der elektronischen Struktur [46] und den inneren Anregungen [47] interessant. Es besteht die Möglichkeit neutrale Cluster auch selektiv zu ionisieren, um so beispielsweise die elektronische Struktur zu vermessen oder um Informationen über die Verteilung Neutrale-Ionen zu erhalten. Dazu eignet sich neben einer Laseranregung [48] auch Elektronenstoß [49]...[52]. Geladene Cluster kann man prinzipiell nur im freien Zustand, also in einem Strahl oder in einer Ionenfalle untersuchen. Für eine Doppelionisation reichen die zur Verfügung stehenden Laserwellenlängen aber in der Regel nicht aus. Solche Untersuchungen bräuchten dann durchstimmbares kurzwelliges UV oder Röntgenlicht, z.B. Synchrotronstrahlung.

Neutrale Cluster lassen sich auch im deponierten Zustand, also auf einer Unterlage untersuchen. Nachteilig ist jedoch, daß sich eine gewisse Wechselwirkung mit dem verwendeten Substrat nicht immer ausschließen läßt. Neben den Photo- oder Elektroneninduzierten Emissionsspektroskopien können hier auch andere Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik, z.B. STM<sup>1</sup>, angewendet werden. Der nachfolgende Abschnitt reißt Techniken der Clustererzeugung an, danach werden verschiedene Arten von Massenspektrometern vorgestellt, mit denen sich Ionen in Abhängigkeit von ihrer Masse nachweisen lassen.

## 3.2 Clustererzeugung

### 3.2.1 Sputterquellen

Große Verbreitung haben Sputterquellen zur Oberflächenanalyse mit der Entwicklung von SIMS gefunden. In der Sekundärionenmassenspektroskopie werden mit Hilfe eines Primärionenstrahls, meist Edelgas, Oberflächenatome des Targets abgetragen und als Ionen nachgewiesen. Auf diese Weise erhält man, bei nur geringer bis mäßiger Zerstörung der Probe, eine genaue Information über die Zusammensetzung der chemischen Elemente an der Oberfläche. Ein weiteres Anwendungsgebiet von Ionenquellen sind Beschleuniger, bei denen insbesondere ein hoher Ionenstrom von Interesse ist. Für die Erzeugung von Clustern wurden die Sputterquellen erneut leistungsfähiger durch Erhöhung der Sputterspannung, d.h. die gesamte Primärionenquelle wird relativ zum Target hochgelegt. Dies ist von besonderem Interesse, da sich durch eine Erhöhung der Primärionenenergie ein besserer Fokus auf dem Target erreichen läßt, die Raumladungseffekte nehmen ab. Wie sich im Verlauf dieser

---

<sup>1</sup>Rastertunnelmikroskop

Arbeit herausstellte, war eine hohe Primärionendichte am Target letztendlich entscheidend für die Funktion der gesamten Maschine. Zudem hängt der Sputteryield auch von der Energie der Primärionen an sich ab. Theoretische und experimentelle Arbeiten zeigen jedoch [53], daß beispielsweise beim Sputtern von Kupfer mit Xenon eine Erhöhung der Primärionenenergie von 30 keV auf 100 keV den Yield nur um einen Faktor 2 verbessert.

Wichtige Vertreter für Sputterquellen sind Nielsen Quelle [54], die Extraktor Quelle, die im Wesentlichen aus einer modifizierten Bayard-Alpert Röhre mit nachgeschalteter Extraktion besteht, das Duoplasmatron [55], [56], Hochfrequenz oder RF Quellen [57], die Hohlkathoden Quelle [58] und CORDIS<sup>2</sup>.

### 3.2.2 Düsenexpansionsquellen

Bei der Clusterbildung in Expansionsquellen werden im Wesentlichen die thermodynamischen Eigenschaften von Überschallstrahlen ausgenutzt. Einen Überblick über die wichtigsten Grundlagen der Düsenexpansion wird in [60] gegeben, ihre Anwendungen für die Clusterbildung bespricht z.B. [61].

Bei den Düsenexpansionsquellen wird in der Regel ein Gas mit einer Temperatur wenig über dem Siedepunkt mit hohem Druck durch eine Düse ins Vakuum gedrückt. Dabei geht die anfänglich isentrope Entspannung im Bereich der Düse, wo die Expansionsbedingungen von Vielfachstößen zwischen den einzelnen Atomen geprägt ist, über in eine adiabatische Entspannung. Diese führt zu einer deutlichen Absenkung der Temperatur im Strahl und ermöglicht so ein clustern. Dabei ist es wichtig, unmittelbar hinter der Düse bereits ein „gutes“ Vakuum zu erreichen, da der Strahl sonst durch Schockwellen des Machschen Kegels gestört würde. Bei geringeren Restgaskonzentrationen geht dieses Verhalten über in eine statistische Streuung der Atome / Cluster im Strahl. Eine typische Düsenexpansionsquelle braucht eine Saugleistung der verwendeten Vakuumpumpen von mehreren 1000 l/s. Etwas wirtschaftlicher [62] lassen sich die Quellen bei der Verwendung einer gepulsten Düse [63] betreiben, man kann dann z.B. auch auf einen Chopper zur Definition des Startsignals verzichten, die Eigenschaften der Düse und des Strahls sind jedoch nicht mehr stationär. Vielfach wird dem eigentlichen Dampf noch ein Trägergas hinzugemischt. Es hat die Aufgabe die Cluster (vibronisch) zu kühlen und die Kondensationswärme abzuführen. Beispielsweise wurde die Erzeugung von Silberclustern in einer Düsenexpansionsquelle erst durch das Hinzufügen von Argon als Trägergas im Verhältnis 25:1 (Ar:Ag) [64] möglich. Dieser Ansatz führt dann weiter in Richtung auf die Gasaggregationsquellen, die auch Cluster aus Materialien mit hohem Schmelzpunkt erzeugen können.

---

<sup>2</sup>Cold Reflex Discharge Ion Source [59]



### 3.2.3 Gasaggregationsquellen

Die zuvor beschriebenen (reinen) Düsenexpansionsquellen können prinzipbedingt nur dann funktionieren, wenn es das Ausgangsmaterial erlaubt einen Dampf mit hinreichend hohem (Partial-) Druck darzustellen. Bei vielen Metallen ist diese Voraussetzung aber nicht gegeben. Strenggenommen nach völlig unterschiedlichen physikalischen Prinzipien, in der Prozeßtechnik aber (fast) nur durch geänderte Parameter unterschieden, verläuft die Clusterbildung durch Kondensation im Trägergas [65]. Ein hochschmelzendes Material (Metall beispielsweise) wird in einem Ofen erwärmt, die verdampfenden Atome treten in eine Edelgaskammer ein und kondensieren dort zu Clustern. Stöße mit dem Edelgas führen die freiwerdende Kondensationswärme und Translationsenergie der Cluster ab und kühlen die inneren Anregungen. Das Trägergas wird mit den Clustern in eine Vakuumkammer expandiert und abgepumpt. Gepulster Betrieb oder Chopper erlauben eine Geschwindigkeitsselektion, Nachionisation mit niederenergetischen Elektronen oder Laserstrahl stehen für Spektroskopiezwecke zur Verfügung. Durch das veränderte Wirkungsprinzip ist es möglich auch deutlich größere Cluster (mehrere 10000 Atome [66] !) zu erzeugen.

### 3.2.4 Laser, Bogenentladung

Neben der Möglichkeit das Targetmaterial in einem Ofen zu verdampfen, kann die Energie auch unmittelbar durch einen Laserpuls zugeführt werden. Pulsdauer, -intensität (Fokus) und -energie sind zusätzliche Freiheitsgrade. Bei Pulsenergien um 100 mJ werden nicht nur Neutrale erodiert, es bildet sich kurzzeitig ein Plasma aus, das auch positive und negative Cluster enthält, die dann unmittelbar ohne Nachionisation nutzbar sind [67], [68]. Eine andere (billigere) Möglichkeit besteht darin, den Laser durch eine Bogenentladung zu ersetzen [69]. Die PACIS<sup>3</sup> Quelle kann ebenfalls große Cluster (z.B.  $Pb_{1000}$ ) produzieren [70]. Sowohl bei der Laserverdampfung, als auch bei der Bogenentladung werden in der Regel Helium oder Neon als Trägergas eingesetzt, auch wenn sich leichte Gase schwerer pumpen lassen und der Impulsübertrag auf schwere Cluster nicht so effektiv ist. Der Vorteil besteht darin, daß die leichten Edelgase aufgrund ihrer tiefliegenden Niveaus die geladenen Cluster nicht neutralisieren.

---

<sup>3</sup>Pulsed Arc Cluster Ion Source

### 3.2.5 Chemisch erzeugte Cluster

Neben den bereits erwähnten Schmid Clustern wurden auch schon weitaus früher chemisch erzeugte Metallcluster untersucht [71]...[77]. In der Regel handelt es sich dabei um vergleichsweise komplexe Verbindungen, deren Kristalle mit Röntgenbeugung oder IR-Absorptionsspektroskopie untersucht wurden. Vorteilhaft bei den chemisch erzeugten Metallclustern ist zweifellos die Tatsache, daß die Struktur genau bestimmt werden kann, auch die verfügbaren Mengen des synthetisierten Stoffs sind in der Regel vergleichsweise groß. Nachteilig ist jedoch, daß sich nicht ohne weiteres jede beliebige Clustergröße darstellen läßt. Daß die Cluster oft noch angelagerte organische Gruppen aufweisen, also in der Regel nicht rein vorliegen, kann nicht vermieden werden, da sie sich sonst instantan zu einem Festkörper zusammenschließen würden.

### 3.3 Massenfilter

Nachfolgend sollen drei weitverbreitete Klassen von Massenfiltern vorgestellt werden. Je nach Art der Teilchenquelle haben sie spezielle Vor- und Nachteile. Prinzipiell lassen sich geladene Teilchen nur in einer Kombination von elektrischen und magnetischem Feld oder unter Ausnutzung einer Zeitstruktur separieren. Ein statisches elektrisches Feld allein trennt Ionen gleicher Ladung nur nach der Energie. Die Hinzunahme eines magnetischen Feldes, das Ionen gleicher Ladung nach deren Impuls selektiert, führt zur Klasse der Massenspektrographen. Wird hingegen dem elektrischen Feld eine Zeitstruktur aufgeprägt, so können einzelne Massen durch Wahl der Stabilitätskriterien ausgewählt werden. Hier ist das HF-Quadrupol am weitesten verbreitet. Einen dritten Ansatz verfolgen Flugzeitmassenspektrometer, die auf eine gepulste oder gechoppte Quelle angewiesen sind. Ihre Filterwirkung beruht auf der Messung der benötigten Flugzeit zwischen Quelle und Detektor (Geschwindigkeitsmessung) in Kombination mit einer Energieselektion.

#### 3.3.1 Massenspektrograph

Die Entwicklung der klassischen Massenspektrometer mit magnetischen und elektrischen Feldern vollzog sich im Wesentlichen Ende der 50er und Anfang der 60er Jahre. Damals stand der Wunsch nach einer möglichst hohen Auflösung im Vordergrund. Dies war der Anlaß, sowohl den Toroidkondensator, als auch die verwendeten magnetischen Sektorfelder intensiv theoretisch und experimentell zu untersuchen. Zwei grundlegende Arbeiten zum Einfluß der Streufelder auf die Abbildungseigenschaften von Dipolmagneten sind schon 1955 erschienen [80], [81]. Es wird gezeigt, daß i.A. einer Abschirmung des Magnetfeldes am Ein- und Austrittsrand mit Weicheisenblenden große Bedeutung für einen gut definierten effektiven Ablenkwinkel zukommt. Nachdem auch der Astigmatismus [82] und die allgemeinen Bildfehler [83] des Toroidkondensators bekannt waren, erschienen nun Arbeiten zu den Bildfehlern [84], Schnittwinkeln [85] und Krümmungen [86] der Richtungs- und Energiefokussierungskurven bei doppelfokussierenden Massenspektrographen. Ab 1959 bestand die Möglichkeit, auch computergestützte Berechnungen anzustellen [87]. In einer Diplomarbeit [88] an der (damaligen) TH-München wurden 66 Massenspektrographen berechnet, die bis zur 3. Ordnung frei von Öffnungswinkel- und geschwindigkeitsabhängigen Bildfehlern sind. Die PERM<sup>4</sup> benötigte zu ihrer Berechnung über 50 Stunden, für die Berechnung des Dipolmagnets von ICARUS (Kap. 4.3.2) genügten auf einer modernen Workstation hingegen wenige Sekunden Rechenzeit. Mit diesem Wissen gelang es dann auch doppelfo-

---

<sup>4</sup>Programmierbare Elektronen Rechenmaschine München

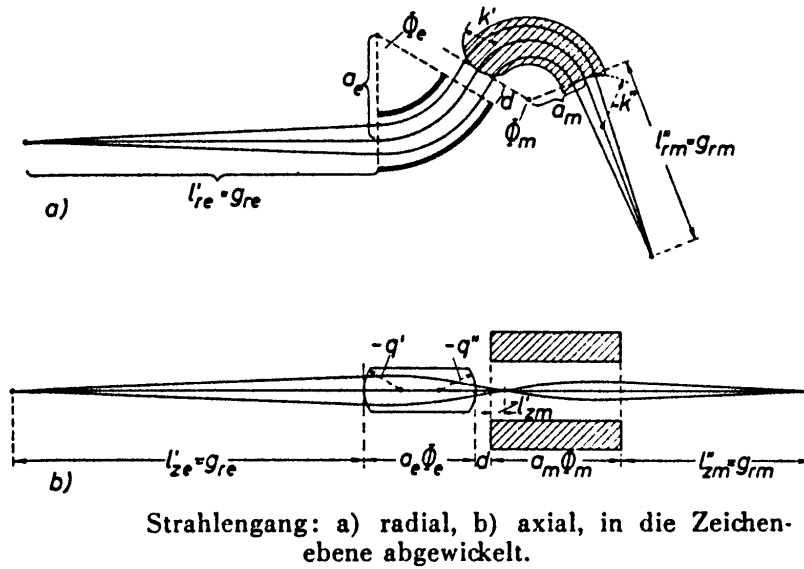


Abbildung 3.1: Massenspektrometer von Wachsmuth und Ewald [89]

kussierende Massenspektrometer mit einem Auflösungsvermögen von mehr als  $1 / 50000$  zu bauen [89].

Ihre Anwendung finden diese Instrumente in erster Linie da, wo man Ionen lediglich nachweisen möchte, d.h. die absolute Transmission, oder der Yield spielen eine untergeordnete Rolle; schließlich wurden zum Erreichen der o.g. Auflösung der Eintrittsspalt bis auf  $0,014$  mm geschlossen, der Nachweis der Ionen wurde mittels Fotoplatten geführt.

Eine einfache Möglichkeit magnetische und elektrische Felder zu kombinieren ist die Bessel Box. Die Feldlinien stehen hier senkrecht aufeinander, die geladenen Teilchen durchqueren die Box entlang der dritten Raumrichtung. Dadurch ist es möglich, die Lorentzkraft durch das elektrische Feld zu kompensieren. Mit dem Beschleunigungspotential  $V_0$ , der Ionenladung  $q$  und der Teilchenmasse  $m_0$  gilt die Beziehung  $qV_0/m_0 \sim E_0^2/B_0^2$ . Dabei ist angenommen, daß alle Ionen gleicher Masse und Ladung auch die gleiche Geschwindigkeit haben. Bei einer Sputterquelle beispielsweise bleibt die Energieverteilung der Ionen durch den Sputterprozeß selbst unberücksichtigt. Die

Empfindlichkeit, d.h. das Auflösungsvermögen einer Bessel Box kann durch die mechanische Auslegung bestimmt werden: Blenden, geometrische Länge, oder auch durch die angelegten Feldstärken: schwache Feldstärken wirken weniger selektiv. Nachteilig an der Bessel Box ist, daß sie keine fokussierenden Eigenschaften besitzt, Vorteil ist die leichte Darstellbarkeit.

Einen weitere Verallgemeinerung von gekreuzten elektrischen und magnetische Felder ist das Wien Filter. Die Polschuhflächen sind gegeneinander geneigt, es liegt also ein inhomogenes Magnetfeld vor, die Kondensatorflächen sind zylindrisch gekrümmt. Abbildungseigenschaften dieser Kombination wurden bis zur 2.Ordnung bestimmt [90]. Dieses Instrument ist jedoch schwierig aufzubauen.

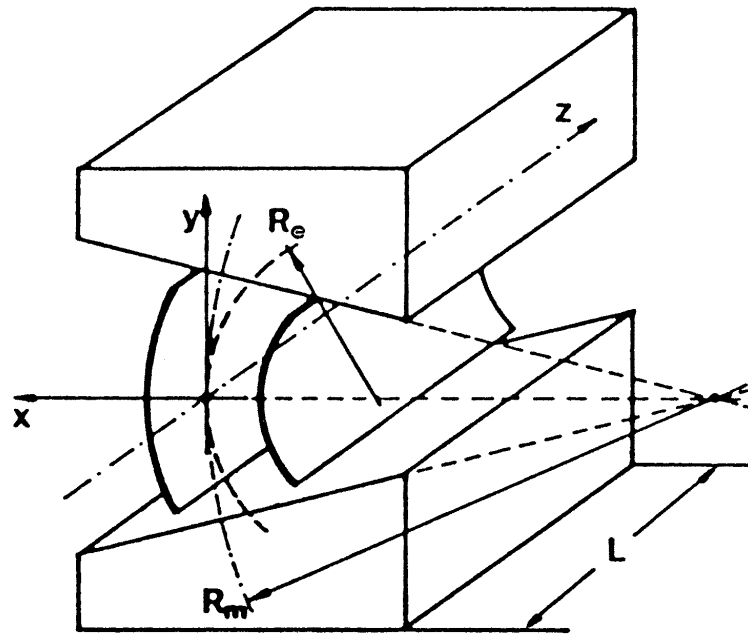


Abbildung 3.2: Wienfilter,  $L$ : Filterlänge,  $R_m$ : Krümmungsradius der mittleren magnetischen Feldlinien (auf der Mittelachse  $z$  des Ionenpfads),  $R_e$ : Zylinderradius der mittleren elektr. Potentialfläche, Abbildung aus [18]

### 3.3.2 HF-Quadrupol

Das Quadrupol Massenspektrometer wurde 1953 von Paul und Steinwedel [91] vorgestellt. Es besteht im Prinzip aus einer Anordnung von vier unendlich langen hyperbolischen Elektroden, die paarweise kontaktiert sind, so daß sie ein zweidimensionales x-y Quadrupolfeld bilden. Dieses ist im Idealfall translationsinvariant in der z-Richtung. In der Praxis finden jedoch aus fertigungstechnischen Gründen Zylinderstäbe Verwendung. Die beste Näherung für das Quadrupolfeld ergibt sich mit Stäben, deren Abstand zueinander (- von der Zylinderachse gemessen -) das 1.43-fache des Durchmessers beträgt [92]. Mit der Länge der Elektrodenstäbe steigt auch die erreichbare Selektivität, d.h. das Auflösungsvermögen  $\Delta m/m$ . Es genügt bei typischen Anwendungen jedoch, wenn die Stablänge deutlich über dem Durchmesser, also z.B. um einen Faktor 20 größer ist. Die absoluten Dimensionen lassen sich dabei den experimentellen Gegebenheiten anpassen. An die Stabsysteme wird eine überlagertes Potential aus Wechsel- und Gleichspannungsanteil angelegt. Ihr Verhältnis zueinander, der Absolutbetrag, die Frequenz, die Feldachsenspannung und der Stababstand bestimmen die Transmissionsfunktion, d.h. Auflösungsvermögen und ausgewählte Masse. Es ist daher möglich die Eigenschaften des Gerätes in einem weiten Bereich den aktuellen Erfordernissen anzupassen, ohne daß dazu mechanische Werte verändert werden müßten. Zusammen mit der hohen Transmission und der guten Selektivität (typ.  $m/\Delta m \approx 100$ ) ist diese Flexibilität der Hauptvorteil des HF-Quadrupols.

Daneben besteht die Möglichkeit ein solches Stabsystem auch im Speichermodus zu betreiben, d.h. es als Ionenfalle zu verwenden. Dazu kann man einen kurzen Puls von Ionen in das Stabsystem einlassen und dann das Potential an den Enden erhöhen, die Teilchen laufen also mit der Startgeschwindigkeit in der Falle hin und her. Eine andere, praktikable Lösung besteht darin, die Bewegung der Ionen durch Stöße mit Restgasatomen (z.B. Helium) soweit zu dämpfen, daß sie die Potentialschwelle am Eingang nicht wieder überschreiten können [93]. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß es so möglich ist, kontinuierlich Ionen in die Falle einzufüttern, also eine echte Konzentration von freien Ionen herzustellen, die dann beispielsweise mit photoinduzierter Spektroskopie untersucht werden. Ein großer Nachteil des HF-Quadrupols bei der Verwendung als Massenfilter ist die Eigenschaft, daß die Phasenraumdichte eines Ionenstrahls dabei im Allgemeinen nicht erhalten bleibt. Dies bedeutet, daß es nach dem Durchgang durch das Stabsystem nicht möglich ist, die Ionen stark abzubremesen und gleichzeitig auf einen kleinen Fleck zu fokussieren.

### 3.3.3 Flugzeitmassenspektrometer

Massenspektrograph und HF-Quadrupol sind geeignet um Massen in kontinuierlichen Ionenstrahlen zu diskriminieren: alle Cluster, die die falsche Masse haben, werden aufgrund von Bahninstabilitäten nicht nachgewiesen. Im Gegensatz dazu können bei Flugzeitmassenspektrometern alle Ionen, die von der Quelle emittiert werden, auch nachgewiesen werden. Andererseits muß die Ionenquelle eine Zeitstruktur aufweisen, da die Massenbestimmung auf einer Kombination von Geschwindigkeits- und Energiemessung beruht.

Beim einfachen TOF [94] wird in der Regel ein Vielkanalanalysator die eintreffenden Ionen am Detektor zählen. Sein Startimpuls ist extern über ein Verzögerungsglied mit der Quelle gekoppelt, z.B. Laser- oder Elektronenpuls für die Nachionisation, Bogenentladung in der Quelle, Einschalten eines Beschleunigungsfeldes, Single Bunch Marker des Synchrotrons etc. Nachteilig am einfachen Flugzeitmassenspektrometer ist die Tatsache, daß die Energieverteilung der Ionen, also auch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten von Teilchen gleicher Masse, zur Verbreiterung der Strukturen beitragen. Es ist daher notwendig  $\Delta E/E$  klein zu halten. Andererseits kann ein TOF bei fester Masse die Energie der Ionen oder Elektronen mit sehr guter Statistik bestimmen, da stets alle Kanäle gleichzeitig gemessen werden.

Das Reflektron ist eine Erweiterung des einfachen TOF. Durch einen geschickten Aufbau eines Bremsfeldes mit anschließender erneuter Beschleunigung (-in entgegengesetzter Richtung-) kann die Translationsenergieunschärfe zwischen Ionen gleicher Masse kompensiert werden [95]. Das Reflektron sammelt also Cluster gleicher Größe nahezu unabhängig von der Energieunschärfe in Bunches, die dann nacheinander mit aufsteigender Massenzahl nachgewiesen werden<sup>5</sup>. Der Vorteil des Reflektrons gegenüber der feldfreien Driftstrecke liegt also in der Energiefokussierung, das Auflösungsvermögen wird nur noch vom Duty cycle, nicht mehr von der Energieunschärfe  $\Delta E/E$  bestimmt. Zudem ist der Platzbedarf eines Reflektrons gegenüber einer Driftstrecke mit gleicher effektive Länge naturgemäß kleiner. Beide Arten von Flugzeitmassenspektrometern erhalten die Phasenraumdichte. Sie eignen sich daher im Prinzip auch zur zerstörungsfreien Deposition von Ionen auf Trägern.

---

<sup>5</sup>Ein einfaches mechanisches Analogon zum Reflektron ist das mathematische Pendel, bei dem die (halbe) Schwingungsperiode (= Verweildauer der Ionen im Reflektron) auch nur von der Seillänge, nicht jedoch von der Geschwindigkeit im unteren Totpunkt abhängt.

# Kapitel 4

## ICARUS

### 4.1 Überblick

Für die Verwirklichung dieser Clusterquelle waren folgende Randbedingungen gegeben:

1. Die Maschine soll eine Untersuchung der elektronischen Struktur von Metallclustern mit Hilfe von Synchrotronstrahlung erlauben.
2. Die Anlage muß transportabel sein (sog. Reisemaschine, keine Festinstallation), d.h. ein regelmäßiger Transport in Eigenregie von München nach Berlin zu BESSY ist notwendig.
3. Ziel ist es, sortenreine, d.h. eindeutig massenselektierte Cluster zu untersuchen. Ein Gemisch aus mehreren Clustergrößen ist nicht zulässig. Dabei interessieren in dieser Arbeit Cluster bis etwa 20 Atome.
4. Die Clusterquelle soll am Probenort eine Dichte von  $10^{14}$  Atomen pro  $cm^2$  des Targetmaterials innerhalb von maximal 1000 s deponieren können. D.h. es ist eine Clusterstrahldichte von  $10^{11} s^{-1} cm^{-2}$  erforderlich. Diese Zahl ergibt sich aus der gewünschten Präparationsdauer, die kleiner als 20 min sein soll, und der Notwendigkeit wenigstens ein Zehntel einer Monolage für ein befriedigendes Untergrund zu Signal Verhältnis abzulagern. Sie ist so zu verstehen, daß alle Atome der einzelnen Cluster gezählt werden, also z.B.  $3 * 10^{13}$  Trimere pro  $cm^2$ .
5. Die Deponierung soll zerstörungsfrei sein. Um eine geringe Geschwindigkeit bei der Landung der Clusterionen auf der Probe zu gewährleisten, müssen Target und Probe in etwa auf dem selben Potential liegen. Die Tatsache, daß es nur möglich ist, deponierte Partikel zu detektieren, bedeutet bereits eine Einschränkung: eine Untersuchung von wirklich



freien Clusterionen mit Synchrotronstrahlung wäre vom wissenschaftlichen Standpunkt auch sehr interessant gewesen, schließlich wären dann alle Bedenken über einen (geringen) Einfluß des Substrates von vornherein auszuschließen. Es würden nur Elektronen, die von den Clustern selbst stammen, aufgezeichnet, das Hintergrundsignal der Unterlage entfiel. Stünden Messungen von freien und deponierten Clustern zur Verfügung, würde ein Vergleich wichtige Rückschlüsse zur Wechselwirkung Cluster-Substrat ermöglichen. Dieser Ansatz wurde aber aus technologischen Gründen schon zu Anfang verworfen. Andererseits zeigt eine Abschätzung im Kapitel 7, daß die mit ICARUS erreichbaren Strahldichten in Verbindung mit einer Hochflußsynchrotronlichtquelle, z.B. BESSY II oder ELETTRA, ein Crossed Beam Experiment von Röntgenlicht und massenselektierten, freien Clusterionen ermöglichen könnten.

6. Die notwendigen Geräte und Baugruppen müssen finanzierbar sein.

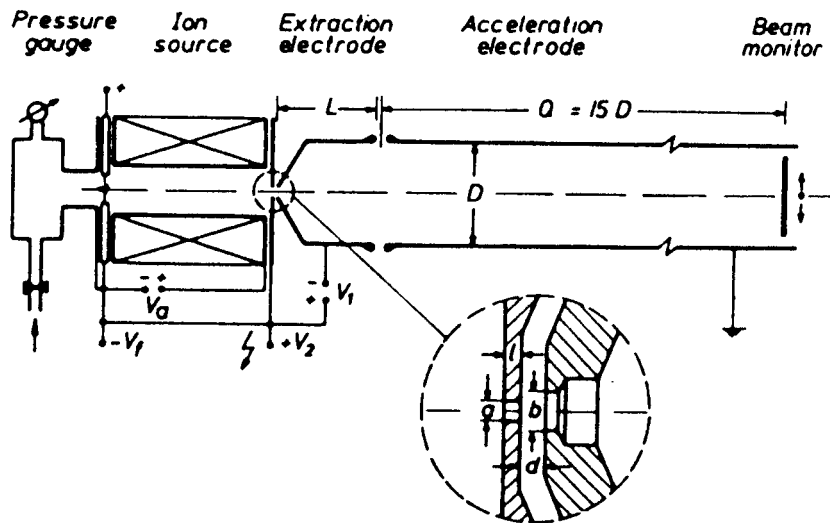
Es konnten also fast keine Engineering-Leistungen eingekauft werden, die gesamte Konzeption und ein erheblicher Teil der Fertigung mußte mit Hausmitteln erfolgen. Insbesondere die letzte Bedingung verbot den Einsatz mehrerer Hochleistungssputterguns des Typs CORDIS [59], die in Verbindung mit nahezu jedem Massenfilter eine ausreichende Clusterdichte ergeben hätten. Diese Ionenquellen erzeugen etwa 10 mA Edelgasionenstrom mit einer Energie bis zu 30keV auf einer Targetfläche von etwa  $1\text{cm}^2$ . Stattdessen wurde eine einzelne Sputtergun gekauft und modifiziert. Es ergab sich ein Primärionenstrom, der ungefähr einen Faktor 100 unter einer CORDIS Quelle liegt, dafür konnte ein sehr kleiner Strahldurchmesser (FWHM  $< 0.1\text{mm}$ ) realisiert werden, so daß die Primärionendichte etwa 40 mal höher ausfiel. Es mußte also ein Massenfilter gebaut werden, das die Phasenraumdichte erhält und gleichzeitig eine gute Massenauflösung bei hohem Duty cycle der Sputtergun erlaubt. Aus diesem Grund konnte nur ein abbildendes System, das auch im Dauerstrich arbeitet, Verwendung finden. Wie bereits dargestellt: Quadrupolmassenspektrometer erhalten die Phasenraumdichte nicht, ein Reflektron braucht, damit es eine gute Massenauflösung liefern kann, lange Pausen zwischen den Teilchenpulsen. Daher kam ein magnetischer Massenspektrograph zur Anwendung.

## 4.2 Clustererzeugung: Sputtergun

Zur Erzeugung des Primärionenstrahls wurde bei der Firma Atomica eine Sputtergun mit 30 keV Ionenenergie, 1mA Spitzenstrom und 2mm Halbwertsbreite des Ionenstrahls am Target, also etwa  $25\text{mA cm}^{-2}$  Stromdichte, bestellt. Es handelt sich dabei um eine sogenannte „modified Nielsen source“, wie sie

schon in [96] und auch in [18] beschrieben wurde. Nach einigen Modifikationen erreichte sie mit Argon als Sputtergas etwas über  $800\mu A$  Spitzenstrom am Target. Der beste gemessene Fokus konnte bei einer Beschleunigungsspannung von nicht mehr als  $28kV$  und einem Strom von etwa  $100\mu A$  gemessen werden, vgl. Kap. 5.1. Die Halbwertsbreite betrug etwa  $0.06\text{ mm}$ , die Stromdichte lag bei ca.  $700\text{ mA} / \text{cm}^2$ , die Leistungsdichte bei  $20\text{ kW} / \text{cm}^2$ . Damit lässt sich innerhalb einer Stunde ein  $1,5\text{ mm}$  tiefes Loch in Kupfer bohren.

Den Aufbau der Sputtergun zeigen die nachfolgenden Abbildungen. In 4.1 ist der Plasmakäfig und die Extraktionslinse dargestellt. Dieser Teil der Sputtergun ist hochgelegt, d.h. es liegt eine Spannung von bis zu  $30kV$  an. Über ein



**Fig. 4.67.** Modified Nielsen source:  $V_1$ , extractor voltage;  $V_2$ , accelerating voltage;  $V_a$ , anode voltage;  $V_f$ , filament voltage. Source can also be operated in the oscillating electron mode with extraction diaphragm (insert) at cathode potential. From Wittmaack et al. [1786].

Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Extraktionsbereiches der ICARUS Primärionenquelle mit Gaseinlaß, Filament, magnetischer Wicklung, Entladungselektrode, Extraktionsblende / Käfigboden, oberer Extraktionselektrode, und unterer Extraktionselektrode (Durchmesser  $b$ : ca.  $3\text{ mm}$ ), [39]

Dosierventil wird Edelgas (Ar, Kr oder Xe) in die Ionisationskammer eingelassen. Ein geheiztes Filament aus thoriertem Wolfram emittiert Elektronen, die durch das äußere Magnetfeld auf Schraubenbahnen gezwungen werden und durch Stöße die Edelgasatome ionisieren. Abhängig von der angelegten Entladungsspannung kann dieser Prozeß mehr oder weniger effektiv ablaufen. Zudem beeinflusst die an der Entladungselektrode anliegende Spannung auch das

Plasmapotential. Liegt es relativ zum Filament zu hoch, so wird dieses sehr schnell durch Sputterprozesse zerstört. Die wichtigste Aufgabe des Magnetfeldes ist es jedoch, das Plasma einzuschließen, damit durch Stöße stets neue Ionen entstehen und wenig Entladungen an der Wand stattfinden. Zudem ist es wünschenswert eine möglichst hohe Plasmadichte auf der optischen Achse zu erreichen, um trotz kleiner Extraktionsöffnung einen möglichst hohen Ionenstrom zu erreichen. Eine kleine Extraktionsöffnung ist erforderlich, um den Strahl später fokussieren zu können. Sie beschränkt nämlich das Quellvolumen und zusammen mit der gegebenen Impulsverteilung der Ionen im Plasma ist so auch das Phasenraumvolumen gegeben, das später nicht mehr verkleinert werden kann. Der untere Abschluß des Plasmakäfigs wird, wie erwähnt, durch die Extraktionsblende gebildet. Sie liegt noch auf dem selben Potential wie der obere Abschluß und das Filament. Unmittelbar darunter (in ca. 1.5mm Abstand) befindet sich die Extraktionselektrode, deren Potential um etwa 1,5kV unterhalb der Blende liegt. Durchmesser und Form der Öffnungen wurden in mehreren iterativen Schritten optimiert. Simulationen hatten ergeben, daß eine Blende mit abgerundeter Bohrung in Kombination mit einer konisch nach unten geöffneten Elektrode bereits eine gute Fokussierwirkung in Kombination mit einem starken Felddurchgriff der Extraktionsspannung in den Plasmakäfig bewirkt. So können die Edelgasionen trotz kleiner Bohrung effektiv extrahiert werden.

Besondere Bedeutung kommt natürlich einer exakten Ausrichtung der ionenoptischen Elemente zu. Insbesondere die Öffnungen in Extraktionsblende und -elektrode müssen genau fluchten. Sie sind mit Hilfe eines Einbauwerkzeugs justierbar, ihre parallele Ausrichtung ist durch Eingrenzung der Fertigungstoleranzen sichergestellt. Trotzdem fehlt an dieser Stelle eine wichtige Einstellmöglichkeit: die Lage des Plasmakäfigs ist relativ zur Extraktionsöffnung nur ungenau bestimmt. Die Entladungselektrode wird mit der typischen Genauigkeit eines Vakuumflansches 64CF montiert, unbekannt Toleranzen bei der Schweißung der Plasmakammer führen zu einer schlecht definierten Lage der magnetischen Feldachse. Eine mechanisch verschiebbare Korrekturspule könnte also zu einer weiteren Verbesserung führen.

Ursprünglich lagen der obere und untere Teil der Extraktionselektrode auf einem gemeinsamen Potential. Ein Spannungsteiler erlaubt es nun, beide um bis zu 650 Volt zu separieren. Dadurch entsteht ein weiterer elektrischer Freiheitsgrad, der aber nur einen geringen Einfluß auf den Primärionenstrom am Target hat. Ebenfalls geringen Einfluß auf den 28 keV Strahl hat eine Spannung von  $\pm 4$  kV an der Beschleunigungselektrode, sie wurde daher meist auf Erdpotential gelegt. Wichtig ist jedoch ihre genaue Ausrichtung. Sie ist von außen verstellbar, so daß sie im Betrieb justiert werden kann. Bei einer unjustierten Beschleunigungselektrode tritt der Strahl nicht oder nur unvollständig durch

die Eintrittsblende in die Fokussierlinse. Die Eintrittsblende bildet nun den ersten Teil der Fokussierlinse, die den Strahl endgültig auf das Target bündelt. Sie besteht weiter aus der eigentlichen Elektrode, an die bis zu 20kV angelegt werden, und der Austrittsblende. Aufgrund der hohen Feldstärken war es an dieser Stelle besonders wichtig, abgerundete Kanten und polierte Flächen zu verwenden. Auch hier wurde nach den ersten Testläufen die Ionenoptik durch

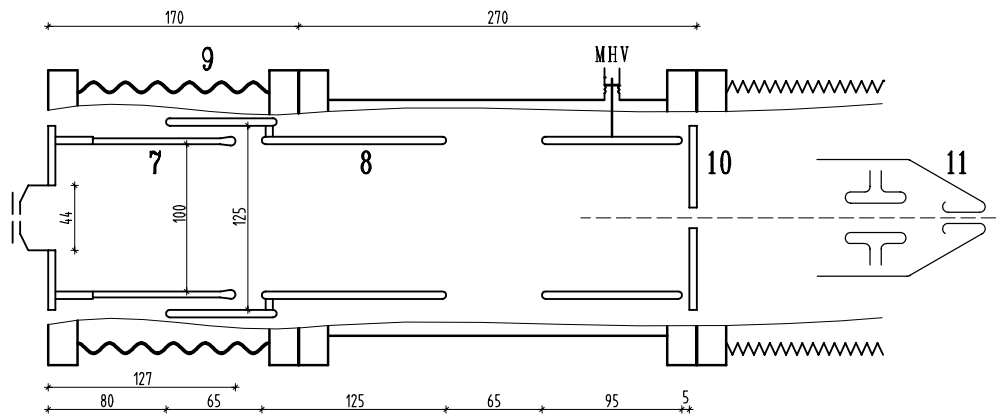


Abbildung 4.2: Fokussieroptik der ICARUS Sputtergun 7: Extraktionselektrode, 8: Beschleunigungselektrode, mechanisch verstellbar, 9: Hauptisolator, 10: Eintrittsblende, 11: Fokussierelektrode mit geerdeter Abschirmung / Austrittsblende

Austausch der Fokussierelektrode verändert. Mit der maximal zur Verfügung stehenden Spannung von 20kV gelang es dann einen Fokus auf dem Target bei bis zu 28 keV Ionenenergie zu erzeugen. Eine weitere Verbesserung könnte vermutlich am einfachsten durch Erhöhung der Spannung erreicht werden. Vergrößerung des Abstands zum Target würde kaum eine Verbesserung bewirken: Die Raumladung des Ionenstrahls führt zu einer erneuten Defokussierung. Dieser Effekt tritt natürlich insbesondere bei den schweren Ionen Krypton und Xenon auf. Bei gegebener Energie und Strahlstrom steigt die Ladungsträgerdichte und damit die Raumladung mit der Masse der Ionen. Hier liegt auch der Hauptnachteil einer elektrischen Fokussierung der Primärionen. Beim Sputterprozeß selbst werden viele Elektronen frei. Sie werden vom Raumladungspotential in den Primärionenstrahl gezogen und helfen so die Defokussierung durch Raumladung abzumildern. Leider werden sie dann vom Potential der Fokussierlinse wieder aus dem Strahl gezogen und können daher nur einen beschränkten Beitrag leisten. Weitaus vielversprechender ist daher der Ansatz einer Fokussierung der Primärionen durch ein Paar oder Triple von magneti-

schen Quadrupolen. Das magnetische Feld würde nicht nur ebensogut wie die elektrische Einzellinse fokussieren, es werden zudem die Elektronen auf Spiralbahnen gefangen gehalten. Zur Verbesserung der Situation bei ICARUS's Fokussierlinse könnten vermutlich auch zusätzliche Elektronenquellen in diesem Bereich beitragen.

Um den Sputterstrahl relativ zur Beschleunigungslinse der Cluster einstellen zu können, ist die Gun mit einem kantgeschweißten Membranbalg an die Targetkammer geflanscht. Ein Kardangelenke erlaubt die Justierung in x- und y-Richtung <sup>1</sup>. Dabei wird in der Regel der Abstand zwischen Target und Absauglinse, also der Ursprung der z-Koordinate, vorgewählt. Dann kann der Brennfleck durch verschwenken der Gun zur Linsenachse zentriert werden. Zuletzt erfolgt eine Angleichung des Spots über die Brennweitenverstellung der Fokussierlinse.

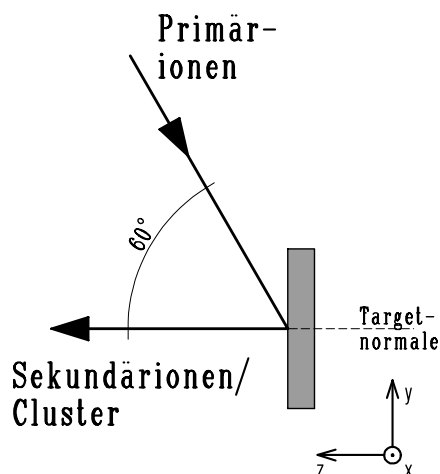


Abbildung 4.3: Strahlgeometrie am Target

<sup>1</sup>Das Koordinatensystem ist an den Sekundärionenstrahl (= Clusterstrahl) und an dieser Stelle auch an das Target gekoppelt. Die x-y Ebene wird durch das Target aufgespannt, wobei x in der Horizontalen liegt, senkrecht zu Primär- und Sekundärionenstrahl. Die z-Achse steht senkrecht auf dem Target, es ist die Richtung des auslaufenden Sekundärionenstrahls. Dieses Koordinatensystem bewegt sich mit den Clustern mit, d.h. beim Durchgang durch den Dipolmagneten dreht es sich relativ zum ortsfesten Laborsystem um die x-Achse.

## 4.3 Clustertrennung: Massenspektrometer

### 4.3.1 Übersicht

Wie bereits ausgeführt wurde, geschieht die Massentrennung in ICARUS durch einen abbildenden Massenspektrographen. Zunächst wurde der Sektormagnet konstruiert, die elektrische Beschleunigungs- und Bremslinsensysteme wurden dann auf den Dipolmagneten ausgelegt. Einen Überblick auf die Clusteroptik gibt Abb. 4.4. Angedeutet ist die Erzeugung eines parallelen Cluster-

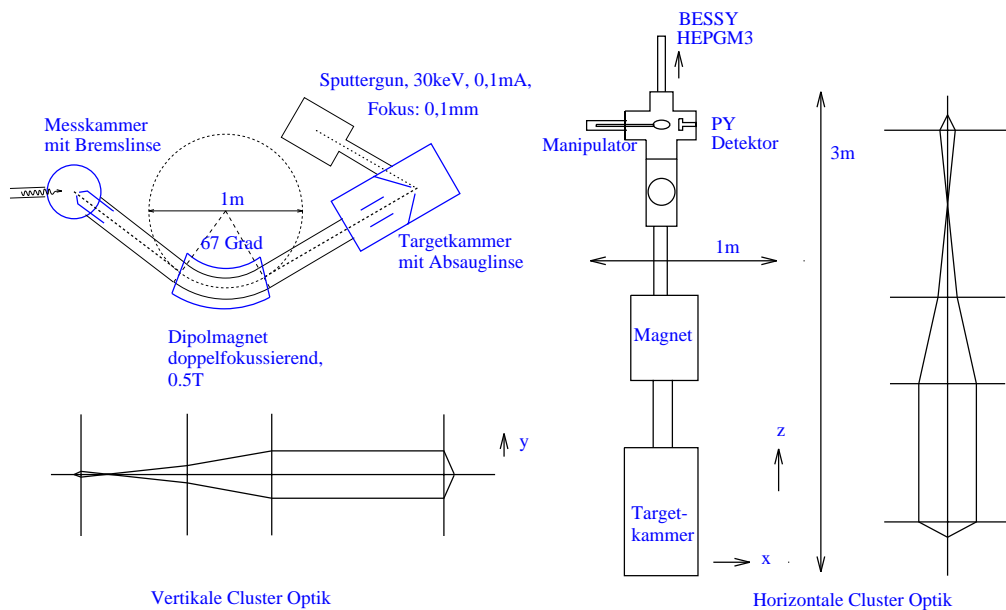


Abbildung 4.4: ICARUS Clusteroptik: Beschleunigungslinse, Dipolmagnet, Zwischenfokus, Bremslinse, Probe

strahls durch die Beschleunigungslinse am Target, die Abbildung dieses Strahls durch den Magneten auf einen Punkt und die endgültige Fokussierung durch die Bremslinse. Die Erzeugung eines Zwischenfokus und die erneute Bündelung des Strahls wurde aus meßtechnischen Gründen einer unmittelbaren Abbremsung des konvergenten Strahls vorgezogen. Die Konstruktion erlaubt es nämlich mit Hilfe des sog. Streifendetektors bereits vor der Abbremsung der Cluster ein Massenspektrum aufzunehmen und ein genaues Alignment zwischen Probenkammer und Magneten herzustellen. Dazu ist jedoch ein Zwischenfokus erforderlich. Ein weiterer Vorteil des verlängerten Strahlengangs

ist die erhöhte Massenauflösung und die Möglichkeit eine weitere differentielle Pumpstufe einzuführen. Aus geometrischen Gründen wäre es aber auch möglich gewesen, den Magneten um die x-Achse zu drehen. Dadurch läge die Targetkammer in etwa horizontal, die notwendige Höhe zum Synchrotronstrahl würde durch den steileren Strahlengang nach dem Magneten erreicht. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Komponenten findet sich in den folgenden Unterkapiteln.

### 4.3.2 Dipolmagnet

Bei der Auslegung des Dipolmagneten waren eine Reihe von Anforderungen zu berücksichtigen, da der Magnet nicht nur die einzelnen Massen trennen soll, sondern auch den Clusterstrahl fokussieren muß. Beim Studium der Literatur [40] stellte es sich heraus, daß sich folgende Eigenschaften simultan erfüllen lassen:

1. Doppelfokussierend, d.h. der Magnet fokussiert den einfallenden Strahl sowohl in der x- als auch in der y-Richtung.
2. Astigmatisch korrigiert: Beide Foki liegen zumindest auf einer Seite des Magneten an der selben Stelle, bzw. z-Koordinate. Die Einschränkung, daß dies nur auf einer Seite der Fall ist, bedingt einen parallelen Strahlengang auf der anderen.
3. Distorsionsfrei: Damit die nachfolgende Optik mit zylindersymmetrischen elektrostatischen Einzellinsen, ohne weitere Korrekturlemente, aufgebaut werden kann, soll die Abbildung des Magneten verzerrungsfrei sein, d.h. ein Kreis soll nicht als Ellipse abgebildet werden.
4. Achromatisch, Korrektur in erster Ordnung Energieunschärfe: Die Auslegung erfolgte so, daß die doppelfokussierenden Eigenschaften auch noch für Ionen gelten, die aufgrund einer Energie- bzw. Impulsunschärfe nicht auf dem Sollradius liegen. Im Gegensatz zu Kernphysikalischen Anwendungen, wo ein ortsauflösender Detektor dann die simultane Messung mehrerer Massen erlaubt, liegt hier der wesentliche Vorteil darin, daß auch bei einem leichten Misalignment zwischen Magnet und Bremslinse noch eine gute Fokussierung der Ionen auf die Probe möglich ist.
5. Hohe Transmission: Ein Zwischenfokus in x-Richtung, innerhalb des Magneten, senkrecht zur Ablenkebene würde unnötige Verluste verhindern. Da aus technologischen Gründen das Gap zwischen den Polschuhen schmal gehalten werden soll, böte es sich an, einen Zwischenfokus in dieser Richtung vorzusehen. Dadurch könnte der Clusterstrahl auf voller

Breite eingefädelt werden. Eine große Eintrittsblende bietet die effektivste Möglichkeit eines Parallelstrahls im Phasenraum: große Ausdehnung in  $x$  und  $y$ , jedoch geringe Unschärfe in  $p_x$  und  $p_y$ . Wie sich in den nachfolgenden Rechnungen zeigt, konnte diese scharfe Bedingung aber nicht simultan mit den anderen erfüllt werden. Stattdessen begnügt man sich mit einer  $x$ -Fokussierung beim Eintritt in den Magneten, der projizierte Schnittpunkt mit der  $z$ -Achse liegt jedoch weiter hinten, es findet kein Überkreuzen innerhalb des Magneten statt.

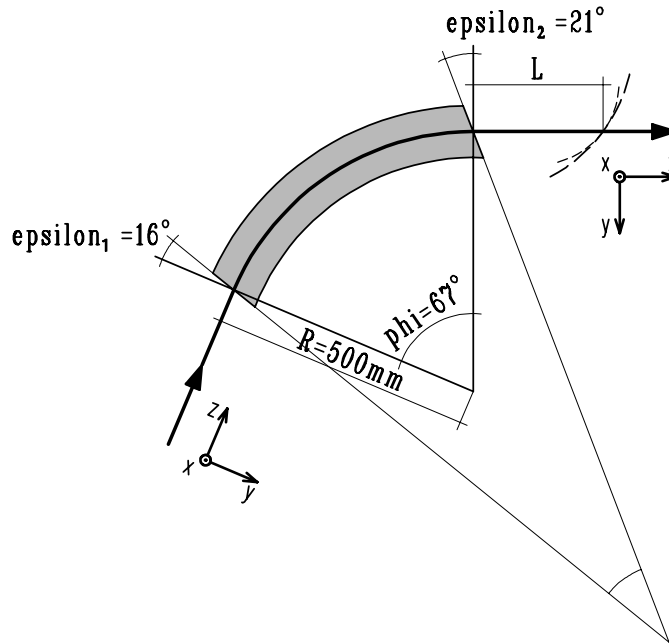


Abbildung 4.5: Geometrie des Dipolmagneten,  $\Phi$ : Ablenkwinkel,  $\epsilon_1$ : Eintrittswinkel,  $\epsilon_2$ : Austrittswinkel,  $R$ : Ablenkradius,  $L$ : Fokallänge

Nachfolgend werden die entsprechenden Gleichungen aufgestellt und eine Lösung gezeigt. Zum besseren Verständnis der Bezeichner dient die Abbildung 4.5, es werden verwendet:

$\Phi$ : Ablenkwinkel	=	$67,06^\circ$
$\epsilon_1$ : Eintrittswinkel	=	$16,27^\circ$
$\epsilon_2$ : Austrittswinkel	=	$21,36^\circ$
$\Omega$ : Winkel Sektormagnet	=	$29,43^\circ$
$R$ : Ablenkradius	=	$500\text{mm}$
$L$ : Fokallänge	=	$599\text{mm}$



Diese Darstellung orientiert sich weitgehend an [40]. In [41] wurden bereits die Matrixdarstellungen und beziehungsweise auf [42] die Berechnung der ionenoptischen Kardinalelemente demonstriert. Es soll daher hier nur der Lösungsweg dargestellt werden, der letztendlich zu der konkreten Auslegung geführt hat. Es ist zu beachten, daß der Winkel des Sektormagneten nicht mit den Dimensionen der Polschuhe gleichgesetzt werden darf. Vielmehr handelt es sich um die Ausmaße des effektiven Magnetfeldes. Aufgrund des Profils der Polschuhe am Eingang und Ausgang ( $\approx$  Rogowsky<sup>2</sup>) und der Verwendung von Weicheisenabschirmblenden im Abstand von ca. 50 mm dazu, liegt die effektive Feldgrenze etwa 5mm außerhalb der Polschuhe.

Die Fokallänge (L) ist der Abstand zwischen effektiver Feldgrenze und dem Fokus des Magneten. Wie später gezeigt wird, ist diese Länge für x- und y-Fokussierung gleich ( $l_x = l_y = L \rightarrow$  kein Astigmatismus<sup>3</sup>). Sie ist jedoch nicht gleich der Brennweite des Magneten, die ja von der entsprechenden Hauptebene aus gemessen wird. In 4.5 ist ferner angedeutet, daß sich die beiden Kurven für x- und y-Fokussierung berühren, ihre Ableitung nach der Energievariation oder -verteilung  $\gamma$  der Clusterionen<sup>4</sup> ist gleich.

In [40] wird eine Klasse von Sektormagneten vorgestellt, die alle einen Parallelstrahl auf einen Punkt abbilden können. Wie aus der Abbildung 4.6 ersichtlich ist, gilt die Energiekorrektur erster Ordnung (entspricht einem Achromaten in der Lichtoptik) nur für eine kleine Untermenge. Ferner ist ersichtlich, daß das Vergrößerungsverhältnis  $e := m_y/m_x = y_2/x_2$ <sup>5 6</sup> in einem weiten Bereich wählbar ist. Da im Fall von ICARUS nur elektrische Zylinderlinsen verwendet werden, wurde  $e = 1$  gewählt. Für Magneten, die primär zur Vermessung der Massenverteilung dienen sollen, würde man hingegen  $e$  möglichst klein wählen. Aus 4.6 lassen sich die Parameter von ICARUS Sektormagneten schon ungefähr ablesen. Diese Information war eine wichtige Hilfe für die nachfolgenden Berechnungen, da sie einerseits eine Überprüfung des Ergebnisses gestattet, zum anderen waren Startwerte für die Nullstellensuche bekannt. Für die eigentlichen Berechnungen mit Maple, einem Programmpaket zur numerischen und symbolischen Lösung von Gleichungssystemen, wurden die nachfolgenden Beziehungen verwendet:

---

<sup>2</sup>Formgebung, Polschuhbreite und Lage der Abschirmblenden wurden vom Lieferanten, der Fa. Danfysik festgelegt.

<sup>3</sup> $l_x, l_y$ : Fokallänge in x- und y-Richtung auf der Bildseite

<sup>4</sup>Energieverteilung  $E = E_0(1 + \gamma)$ ,  $\delta l_x/\delta E = \delta l_y/\delta E$

<sup>5</sup> $m_y, m_x$ : Vergrößerung in y- und x-Richtung

<sup>6</sup> $y_2, x_2$ : Abweichung eines paraxialen Strahls in y- bzw. x-Richtung am Magnetausgang

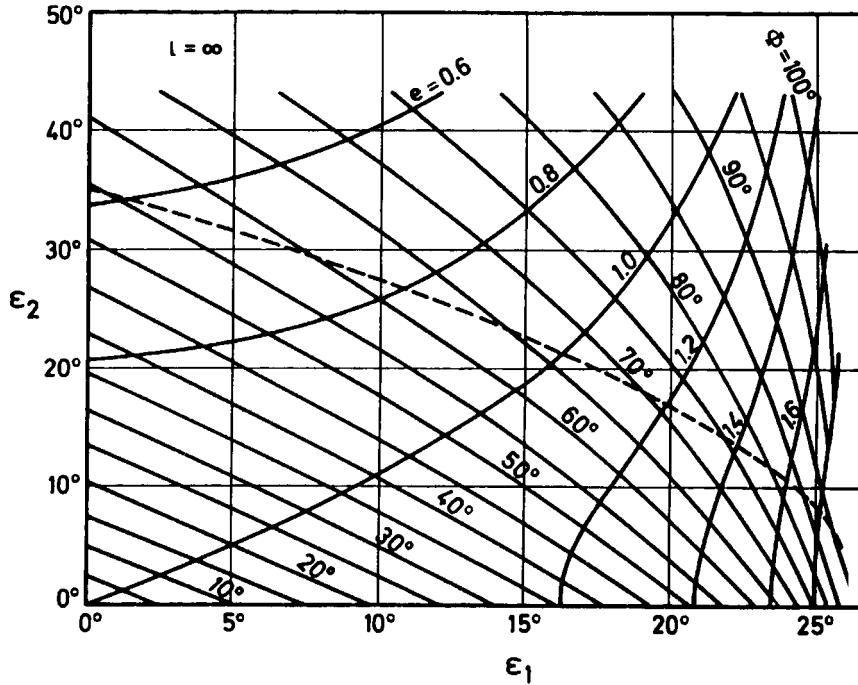


Abbildung 4.6: Zusammenhang von Ablenkwinkel  $\Phi$ , Eintrittswinkel  $\epsilon_1$ , Austrittswinkel  $\epsilon_2$  und Vergrößerung  $e$  für doppelfokussierende Dipolmagneten. Achromaten liegen auf der gestrichelten Linie, nach [40]

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \Omega = \Phi \quad (4.1)$$

Diese Relation ist aus Abbildung 4.5 leicht ersichtlich.

Aus den Abbildungsmatrizen für den homogenen Sektormagneten unter Berücksichtigung der Randfelder folgen die Beziehungen:

$$\begin{aligned} R/l_x &= \tan \epsilon_2 - (\Phi - \cot \eta)^{-1}, \\ \tan \eta &= \tan \epsilon_1 - R/l \\ R/l_y &= \tan(\Phi - \psi) - \tan \epsilon_2, \\ \tan \psi &= \tan \epsilon_1 + R/l \end{aligned}$$

Berücksichtigt man  $l = \infty$  (Parallelstrahl) und setzt die Bedingung für Punktfokussierung ( $l_x = l_y = L$ ) ein, so erhält man:

$$\tan(\Phi - \epsilon_1) - 2 \tan \epsilon_2 = (\cot \epsilon_1 - \Phi)^{-1} \quad (4.2)$$

Unter den gleichen Bedingungen kann  $\epsilon_1$  auch durch  $e$  und  $\Phi$  ausgedrückt werden:

$$\tan \epsilon_1 = (e - \cos \Phi)/(e\Phi + \sin \Phi) \quad (4.3)$$

Um die Fehlerkorrektur erster Ordnung für die Energieverteilung der Ionen zu berücksichtigen, muß man  $y_2$  und  $y_2'$  korrigieren. Da eine stärkere oder schwächere Ablenkung im Magnetfeld stattfindet, werden die Ionen an unterschiedlichen Orten aus dem Magneten austreten.

$$\begin{aligned} y_2 &= \gamma(R/2)(1 - \cos \Phi), \\ y_2' &= (\gamma/2) \sin \Phi - y_2 \tan \epsilon_2/R \end{aligned}$$

Für die Ablenkung in x-Richtung ist hingegen keine Korrektur erster Ordnung notwendig, da die Durchgangsstrecke durch die Randfelder unbeeinflusst bleibt. Daraus ergibt sich schließlich unter der Bedingung, daß  $\delta l_x/\delta E = \delta l_y/\delta E$  gilt, also die Steigung der Fokuslinien gleich ist, also eine chromatische Korrektur in erster Ordnung erfolgt, für den parallelen Eingangsstrahl die folgende Gleichung:

$$(\cot \epsilon_1 - \Phi)(\cot \epsilon_2 - 2 \tan \epsilon_2) = 4 \quad (4.4)$$

Mit den Gleichungen 4.1 ... 4.4 und der Nebenbedingung  $e = 1$  (runder Fokus), steht nun ein System von vier Gleichungen zur Verfügung, aus dem die Unbekannten  $\Phi$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  und  $\Omega$  ermittelt werden können. Dies geschah, wie schon erwähnt, mit Maple. Dabei wurde zunächst in den Gleichungen 4.2 und 4.4  $\epsilon_1$  mit Hilfe der Gleichung 4.3 substituiert. Die numerische Lösung für das so erhaltene System war innerhalb der vorgegebenen Grenzen ( $1,0 \leq \Phi \leq 1,3$  und  $0,2 \leq \epsilon_2 \leq 0,5$ ) eindeutig:  $\Phi = 1.17043$ ,  $\epsilon_2 = 0.37303$ . Mit Gleichung 4.3 errechnet sich  $\epsilon_1 = 0,28391$ . Durch die Vorgabe  $R = 500 \text{ mm}$  ergibt sich dann die Fokallänge  $L = l_x = l_y = 599 \text{ mm}$ .

Die Firma Danfysik baute nach diesen Vorgaben einen Magneten mit den folgenden technischen Eckwerten:

Maximale Feldstärke:	0,55 T
Polschuhgap:	40 mm
Polschuhbreite:	140 mm
Polschuhprofile	
Eingang /Ausgang:	Rogowsky
Seiten:	scharfe Kanten
Polschuhmaterial:	XC 06
Eisenverlustfaktor:	1,08
Jochmaterial:	ST 37
Wicklungstyp:	Kupferhohlleiter, 6,5 x 6,5 mm, Bohrung 4,5 mm
Windungszahl:	72 je Polschuh
Kühlung:	Wasser, 5 l / min
Stromstärke:	bis zu 120 A
Spannungsabfall:	10,5 V je Wicklung bei 120 A, 25° C
Gesamtgewicht:	505 kg

Ein weiteres wichtiges Element ist natürlich auch die elektrische Versorgung des Magneten, also Hochstromnetzteil und Ansteuerung durch Laborrechner. Hierzu baute Dr. Peter Feulner ein präzises Netzteil. Über einen großen Drehstromtransformator mit Diodengleichrichter wird eine Bank von 40 wassergekühlten Leistungstransistoren gespeist. Ein Shuntwiderstand ist mit dem Magneten in Reihe geschaltet und liefert den Meßwert für den aktuellen Strom. Eine Komparatorschaltung vergleicht diesen Wert mit der Eingangsspannung und korrigiert entsprechend die Regelwerte der Leistungstransistoren. Wie in Abschnitt 5.4 gezeigt werden wird, hat das Gesamtsystem eine „Auflösung“<sup>7</sup> von besser als 1 : 250000. Anders gesagt: Auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden sind Schwingungen und Rauschen von Magnet und -netzteil kleiner als das durch die DA-Wandlerkarte vorgegebene Raster von 18 Bit. Das kleinste einstellbare Magnetfeldintervall beträgt 20 mGauss.

### 4.3.3 Beschleunigungslinse

Bei der Konstruktion der Beschleunigungslinse waren ein Reihe von Randbedingungen zu erfüllen. Nach [18] wird bei der Ionenoptik einer Sputterquelle die minimale Phasenraumdichte durch die elektrische Feldstärke am Quellpunkt begrenzt. D.h. um die Cluster wieder auf einen kleinen Fleck auf der

---

<sup>7</sup>Gemeint ist nicht die Massenauflösung des Spektrometers, sondern das kleinste Intervall, in dem noch eine Änderung des Ionensignals gemessen werden kann.

Probe fokussieren zu können, ist es prinzipiell unumgänglich eine hohe Beschleunigungsspannung anzulegen und die erste Elektrode so nah wie möglich an das Target zu bringen. Man überlegt sich leicht, daß Transmission und Yield bei geringer Feldstärke am Quellpunkt sinken; Winkel- und Energieverteilung der Sekundärionen führen zu einer Strahlaufweitung. Daher ragt auch die erste Elektrode etwas über den geerdeten Konus hinaus. Neben praktischen Nachteilen (z.B. Durchschläge) ist jedoch zu bedenken, daß bei diesen hohen Feldstärken auch der Sputterstrahl beeinflusst wird; ein weiteres Argument für eine möglichst hohe Primärionenenergie. Abbildung 4.7 zeigt den Aufbau der Absauglinse zusammen mit einer Simulation des Clusterstrahls unter realistischen Bedingungen. Bei den Simulationen ist es wichtig darauf

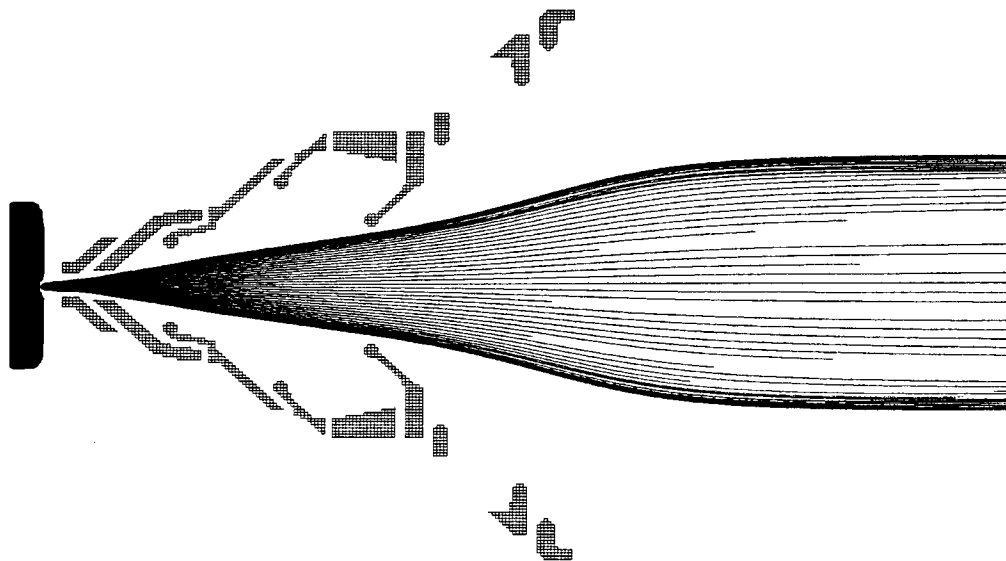


Abbildung 4.7: Simulation mit Simion: Beschleunigungslinse mit Target, Aufbau der Potentialringe und simulierter Clusterstrahl, nach [41]

zu achten, daß auch das Erdpotential der konischen Hülse, in die alle Einzel Elektroden eingebaut sind, mit berücksichtigt wird. Sinn der konischen Form ist es, so schnell wie möglich Elektroden mit großem Durchmesser verwenden zu können. Ähnlich wie bei optischen sphärischen Linsen verschlechtert sich die Abbildungsqualität mit zunehmenden Abstand zur optischen Achse. Die sphärische Längsaberration fokussierender Linsen bewirkt eine verkürzte Brennweite für achsferne Strahlen. Andererseits reicht die Abschirmung der

Fokussierlinse der Sputtergun bis auf wenige Millimeter an die Absauglinse heran, so daß in Targetnähe nicht mehr Platz zur Verfügung stand. Um die anfänglichen Abbildungsfehler zu kompensieren, ist in der zweiten Hälfte die Elektrode 6 bewußt enger gestaltet worden. Sie wird so angesteuert, daß sie eine Defokussierung bewirkt. Dieser Effekt wirkt besonders auf die achsfernen Ionen, die zuvor zu stark gebündelt wurden. Die übrigen Elektroden 2 bis 5 haben die Aufgabe den Übergang von dem sehr niedrigen Potential im Bereich der 1. Elektrode zum Nullpotential der weiteren Beamline herzustellen. Dabei bieten sie die Möglichkeit diesen Übergang sehr individuell zu gestalten und erlauben einen großen Einfluß auf die endgültigen Strahlparameter Durchmesser, Dichteverteilung und Konvergenz. Das Elektrodenpaar 8/9 dient noch einer letzten Korrektur oder der Anpassung an das Erdpotential der nachfolgenden Beamlines. Aufgrund des großen Durchmessers ist ihre Einstellung nicht sehr kritisch. Trotzdem kann diese letzte Korrektur leicht über 10% Yield bringen. Der Clusterstrahl muß nach der Beschleunigungslinse durch einen 36 mm Balg und Schieber in den Magneten eintreten. Dazu ist nicht nur ein guter Parallelstrahl mit begrenztem Durchmesser erforderlich, sondern auch eine genaue Definition seiner Richtung. Zu ihrer Bestimmung sind keine Ablenkplatten, sondern mechanische Freiheitsgrade vorgesehen. Zunächst muß der Sputterstrahl auf die optische Achse der Absauglinse gelegt werden. Zu diesem Zweck können Sputtergun und Target in z-Richtung verstellt werden, so daß sich die Lage des Brennflecks auch in der y-Richtung einstellen läßt. Zudem kann die Sputtergun in der x-Richtung bewegt werden. Eine Lagekontrolle ist optisch möglich: hinter der Absauglinse befindet sich auf einem Manipulator ein kleiner Spiegel. Er kann so eingestellt werden, daß man durch ein Fenster über den Spiegel durch die Absauglinse auf das Target blicken kann.

### **Justieren der Beschleunigungslinse**

Ist die Gun in Betrieb und ein guter Fokus eingestellt, so ist der Brennfleck als heller weißer Punkt leicht zu erkennen. Da die Spiegelvorderseite mit Gold bedampft und an eine elektrische Durchführung angeschlossen ist, kann mit dem Spiegel auch ein erster Abgleich der Absauglinse erfolgen. Dazu werden ihre Potentiale modifiziert, bis ein guter Strom vorliegt. Danach wird im nächsten Schritt der Spiegel aus dem Strahlengang entfernt. Nun wird die gesamte Absauglinse mechanisch so eingestellt, daß der Strahl am Ausgang symmetrisch liegt, d.h. alle Quadranten des Detektors an der Abschlußwand der Targetkammer zeigen den gleichen Strom. Nächster Optimierungsschritt ist die Justage der Targetkammer relativ zum Magneten. Ein Detektor am Magneteingang mit vier einzelnen Flächen dient dabei zur Bestimmung der relativen Lage. Dieser Detektor sitzt auf einem pneumatisch angetriebenen Manipulator und

kann daher sehr bequem ein- und ausgefahren werden. Natürlich wird mit Hilfe dieses Detektors auch der Gesamtionenstrom, der nun in den Magneten eintritt, optimiert.

Erst wenn diese Grobjustage vorgenommen wurde, macht es Sinn den Magneten einzuschalten und ein erstes Spektrum aufzunehmen. Dazu dient zunächst der Streifendetektor im Fokus des Magneten. Anfangs wird man mit ihm ein sehr schwaches Signal messen. Bei der gewünschten Masse wird nun der Yield optimiert, ein Strahl, der beispielweise in  $x$  verschoben ist, deutet auf eine Verkipfung zwischen Magnet und Targetkammer hin, d.h. sie und die Absauglinse müssen um die  $y$ -Achse gedreht werden. Da der Streifendetektor in etwa im Fokus des Magneten angebracht ist, kann hier eine Optimierung auf Yield, Strahldichte und Lage erfolgen.

#### 4.3.4 Bremslinse

Hinter dem Streifendetektor, am Eingang zur Meßkammer, liegt die Bremslinse. Neben der eigentlichen Aufgabe, den Clusterstrahl abzubremesen, muß sie auch noch fokussierend wirken. Es ist also eine Kombination von Einzel- und Immersionslinse. Zudem dient sie als Blende für Restgasionen: hier liegt die letzte differentielle Pumpstufe. Die Abbildung 4.8 zeigt den schematischen Aufbau. Die Clusterionen treten von der linken Seite in die Linse ein und werden schließlich auf der Probe oder dem Detektor deponiert. Alle Elektroden sind zylindersymmetrisch um die optische Achse angeordnet, Kanten im „Sichtbarkeitsbereich“ des Clusterstrahls wurden verrundet, um Feldspitzen zu vermeiden; die Flächen sind graphitiert. Alle Bauteile sind auf einer gemeinsamen Grundplatte montiert. Durch eine enge Tolerierung der Maße wird eine genaue Ausrichtung der Elektroden zur gemeinsamen optischen Achse gewährleistet.

Die Einzellinse wird durch die geerdete Eintrittsblende A, die torusförmige Mittelelektrode B und die ebenfalls geerdete Elektrode C gebildet. Die Fokussierspannung an B beträgt typischerweise etwa 150 V. Die Aufgabe der Einzellinse besteht darin, den Clusterstrahl, der nach dem Brennpunkt des Sektormagneten eine divergente Form hat, auf die Probe zu fokussieren. Der Innendurchmesser der Elektrode B wurde mit SIMION optimiert, so daß das Potential von B jeweils durch die geerdeten Elektroden A und C gut abgeschirmt werden kann, jedoch keine zu hohen Spannungen erforderlich werden. Eine Beeinflussung des Feldverlaufs vor A oder hinter C durch das Potential der Einzellinse ist unerwünscht, da es zu schwer beherrschbaren Kopplungseffekten führt. Es ist in der Regel einfacher, unabhängige Parameter zu optimieren. Die eigentliche Immersionslinse wird durch den hinteren Teil von C (geerdet !) und die Elektroden D...F gebildet. Es wird das Prinzip eines Kugelkondensa-

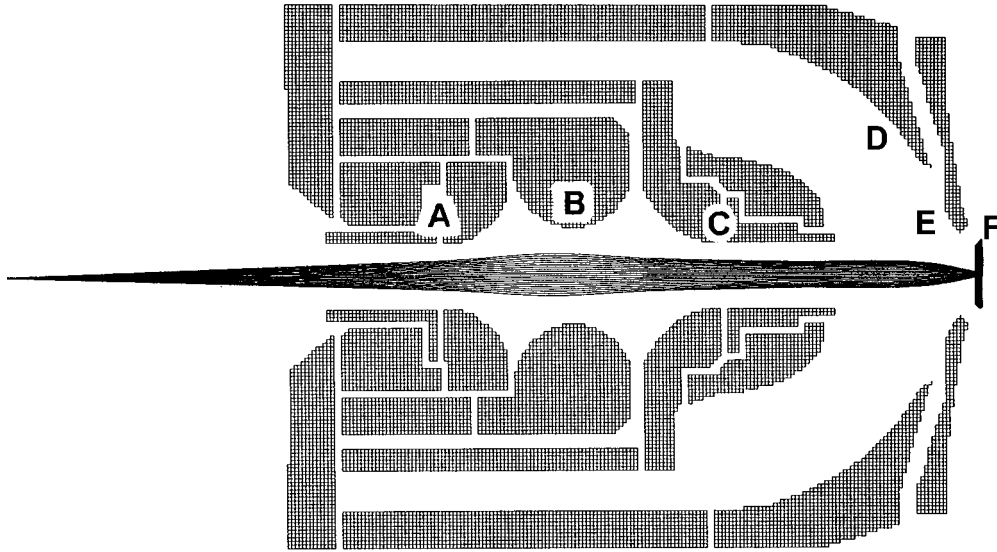


Abbildung 4.8: Simulation der Bremslinse mit Simion: A, B, C: Elektroden der Einzellinse, D: Außensphäre, E: Korrekturring, F: Probe, Trajektorien nach [41]. Eine virtuelle Ionenquelle am Fokus des Sektormagneten wird auf die Probe abgebildet.

tors verwendet, das einen sphärischen Potentialverlauf ergibt. Die Außenhülle D...F liegt dabei in erster Näherung auf Probenpotential. Es wird i.d.R. so eingestellt, daß es nur geringfügig -etwa 0 bis 10 V- unterhalb des Sputtertargetpotentials (typ. 1 kV) liegt, damit die Cluster mit geringer Geschwindigkeit landen. Der Korrekturring E hat die Aufgabe nach der Grobeinstellung der Potentiale an B und D eine Optimierung zu ermöglichen.

Die Potentialringe F, G und H sind auf dem Probenmanipulator montiert. Dabei besteht G aus vier einzelnen Sektoren, die im Prinzip auch unterschiedliches Potential haben könnten, davon wird jedoch kein Gebrauch gemacht. Sinner getrennten Anschlüsse ist die Möglichkeit den Clusterstrom orts aufgelöst messen zu können. G und H simulieren zusammen die Probe. Ihr Durchmesser beträgt 8 mm. Man ist bestrebt, einen möglichst hohen Strom auf dem Mittelstift H ( $r = 1\text{mm}$ ) zu erreichen. Nur so ist gewährleistet, daß die Cluster eine hinreichend hohe Dichte auf der Probe erreichen (vgl. auch Kapitel



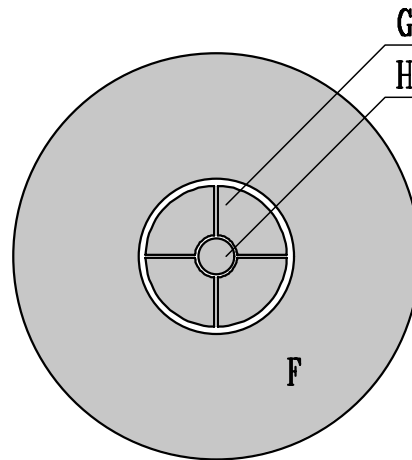


Abbildung 4.9: Aufsicht auf die Potentialflächen des Probenmanipulators, Detektorseite, der Stift 'H' in der Mitte hat einen Durchmesser von 2 mm, die vier Segmente 'G' simulieren die Probe, 'F': Elektrodenring mit Korrekturpotential

6.1.2). Der Elektrodenring F dient als ein zusätzliches Korrekturpotential. Er ist auch rund um die Probe in der gleichen Art vorhanden. Eine detaillierte Beschreibung des Probenhalters mit Manipulator findet sich in Kapitel 8.3.2. Die genaue Ausrichtung des Manipulators mit den Elektroden relativ zum Korrekturring E kann durch zwei Fenster in der Probenkammer kontrolliert werden. Mit der Variation der z-Position, also einer Verschiebung parallel zur optischen Achse, steht ein weiterer Freiheitsgrad zur Verfügung. Nach erfolgter Optimierung aller elektrischen und mechanischen Freiheitsgrade wird der Probenhalter einfach umgedreht. Die Elektroden G und H werden dann durch die Probe gebildet, es liegen also wieder die gleichen Verhältnisse vor. Die genaue und reproduzierbare Positionierung wird durch den sehr präzisen Probenmanipulator ermöglicht, dessen Koordinatensystem an der optischen Achse des Clusterstrahls ausgerichtet ist. Die Verstellung erfolgt manuell oder rechnergestützt mit Schrittmotoren auf geschätzt  $20 \mu\text{m}$  genau.

# Kapitel 5

## Clusteryield, qualifizierende Messungen

In diesem Kapitel werden qualifizierende Messungen zur Clusterquelle vorgestellt. Dabei wird ausgehend von der Sputtergun und dem Primärionenfokus, über den Sputteryield an Neutralen, den Massenspektren für Clusterionen unterschiedlicher Größe von verschiedenen Metalle, das Auflösungsvermögen des Spektrometers und seine Linearität mit der Ansteuerung untersucht.

### 5.1 Primärionenfokus

Zur Messung des Primärionenfokus wurde ein Stahlblech auf den Targethalter montiert. Dieses Blech wurde dann mittels Schrittmotoren entlang der  $z$ -Achse<sup>1</sup> in den Strahl gefahren. Die Ableitung des synchron aufgezeichneten Stroms gibt die Stromdichte  $\delta I/\delta z$ . Unter Berücksichtigung des Winkels der Sputtergun relativ zur  $z$ -Achse ( $60^\circ$ ) folgt dann die Abbildung 5.1. Die Auswertung der Halbwertsbreite ergibt einen Wert von  $0,077\text{ mm}$ . Multipliziert man diesen Wert mit  $\pi/4$  um die Werte des linearen Scan auf den Radius des Strahls umzurechnen, so gelangt man schließlich zu  $D_{1/2} = 0,06\text{ mm}$ . Innerhalb dieser Fläche beträgt der Sputterstrom etwa  $20\ \mu\text{A}$ . Daraus errechnet sich die Stromdichte zu  $0,7\text{ A cm}^{-2}$ .

Um diese Werte zu erreichen, wurden verschiedene Sätze von Dischargeblenden getestet. Zwar war es möglich mit großen Durchmessern (Bohrungen etwa  $3,5\text{ mm}$ ) einen Argonspitzenstrom von  $800\ \mu\text{A}$  zu erreichen, jedoch war der Fokus dann sehr schlecht, der Gasballast sehr hoch. Das bedeutet, daß unter diesen Bedingungen nur etwa die halbe Gasmenge als Ionen die Blenden durchläuft. Bei besten Fokussierbedingungen gelangen mehr als 90% der

---

<sup>1</sup>Die  $z$ -Achse ist durch den ausgehenden Sekundärionenstrahl definiert.

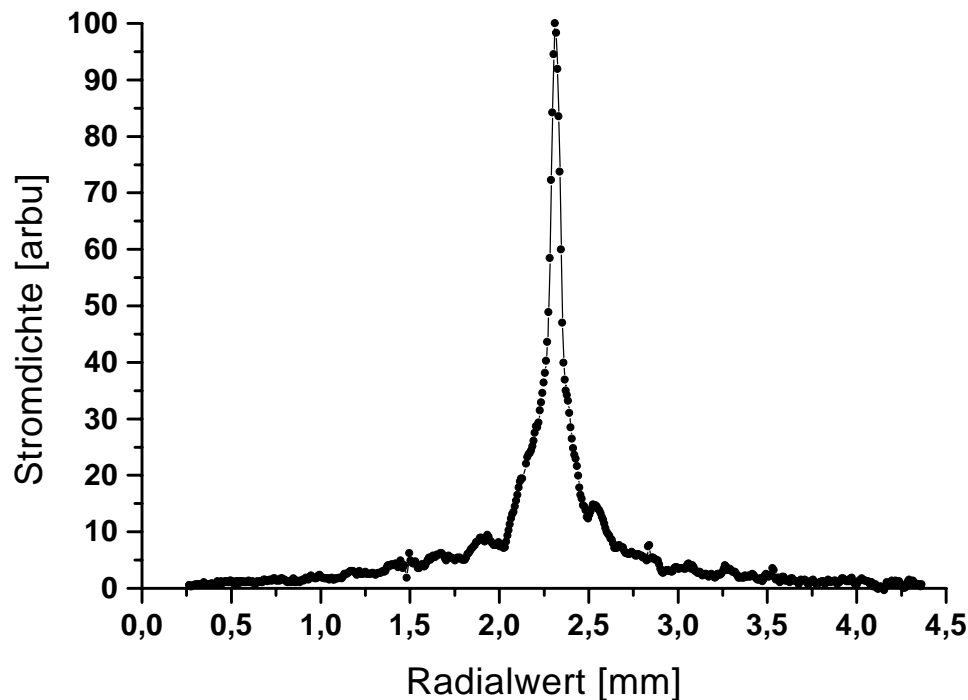


Abbildung 5.1: Radiale Stromdichte des Sputterstrahls am Target (Primärionenfokus), gemessen durch Differentiation des Ionenstroms beim Scan einer Blechkante durch den Strahl.

Edelgasatome vom Plasmakäfig in die Targetkammer als positives Ion. Zuletzt betrug die Bohrung im Boden des Plasmakäfig 2,9 mm, diese obere Blende hat zudem eine konische Senkung in Richtung der eigentlichen (unteren) Dischargeblende. Der Abstand zwischen den Blenden beträgt 2,1 mm, die untere Bohrung ist 3,5 mm. Unterstützt wurden die Optimierungen wieder durch Simulationen des Ionenstrahls mit SIMION.

Die zuletzt erreichte Leistungsdichte des Sputterstrahls am Target<sup>2</sup> ist  $20 \text{ kW cm}^{-2}$  ( $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ ). Dieser hohe Wert ermöglicht es letztendlich erst, genügend Cluster mit der Gun zu erzeugen, da die Ionenausbeute mit der lokalen Temperatur steigt, die exponentiell in die Verdampfungsrate eingeht [22]. Man kann auch über eine Nachionisation der gesputterten neutralen Cluster spekulieren, schließlich ist die Dichte der positiven Xenonionen unmittelbar an der Oberfläche sehr hoch, ein Ladungstransfer von einem neutralen Metallcluster nicht unwahrscheinlich. Andererseits zeigen experimentelle Un-

<sup>2</sup>vgl. CORDIS: ca.  $500 \text{ W cm}^{-2}$  im Brennfleck

tersuchungen [23] und theoretische Überlegungen [24], daß zumindest bei den großen Metallclustern mit vielen Atomen der neutrale Anteil gering ist. Daher wäre dieser Effekt nicht wichtig, der Yield an kleinen ionischen Clustern ist i.d.R. groß genug. Auch ist es nicht möglich, die unterschiedlichen Einflüsse mit dem gegebenen Versuchsaufbau eindeutig zu unterscheiden.

## 5.2 Sputteryield (Neutrale)

Der Sputteryield für neutrale Atome und Sekundärionen bei guter Fokussierung des Primärionenstrahls wurde für ein Kupfertarget und Xenon als Sputtergas bei senkrechtem Einfall bestimmt. Zu diesem Zweck wurde ein Target gewogen und hinter einer Blende mit 1 mm Durchmesser in die Maschine eingebaut. Die  $\text{Xe}^+$ -Ströme auf die Blende ( $I_B$ ) und auf das dahinter liegende Target ( $I_T$ ) wurden simultan gemessen. Die Optimierung des Strahls erfolgte so, daß das Verhältnis  $I_T / I_B$  möglichst groß war. Es lag anfangs bei 0,8 und verbesserte sich im Laufe der Messung auf 1,0. Die Potentialdifferenz zwischen Probe und Ionenquelle (Beschleunigungsspannung) betrug 28,7 kV. Der durchschnittliche Strom auf das Target betrug  $51 \mu\text{A}$ . Das Target wurde mit einer Analysenwaage gewogen: vor dem einstündigen Versuch betrug  $m_{Cu}$  4,958019 g, 4,955198 g danach. Der Xenonstrahl hatte einen Krater von ca. 1,5 mm Tiefe im Kupfer hinterlassen. Der Sputteryield  $Y$  bestimmt sich dann zu

$$Y := \frac{N_{Cu}}{N_{Xe^+}} = \frac{m_{Cu} * e}{m_u * A_{Cu} * Q_{Xe}} = 23,3$$

Die theoretischen und experimentellen Werte bei [22] liegen im Vergleich dazu nur bei 15 ... 17. Vermutlich ist die extrem hohe Ionenstromdichte, in Verbindung mit der hohen Temperatur im Brennfleck (Weißglut), bei ICARUS für den hohen Yield verantwortlich.

## 5.3 Massenspektren (Ionen)

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden Massenspektren von Kupfer-, Eisen- und Silberclustern vorgestellt. Das Meßverfahren war in allen Fällen gleich: Nach dem Tausch des Targets oder Sputtergases wurde die Anlage zunächst neu einjustiert. Es wurde darauf geachtet, daß eine

- hohe Primärionendichte,
- gute Zentrierung des Primärionenfokus zur optischen Achse der Beschleunigungsoptik mit optimierter Brennweiteinstellung,

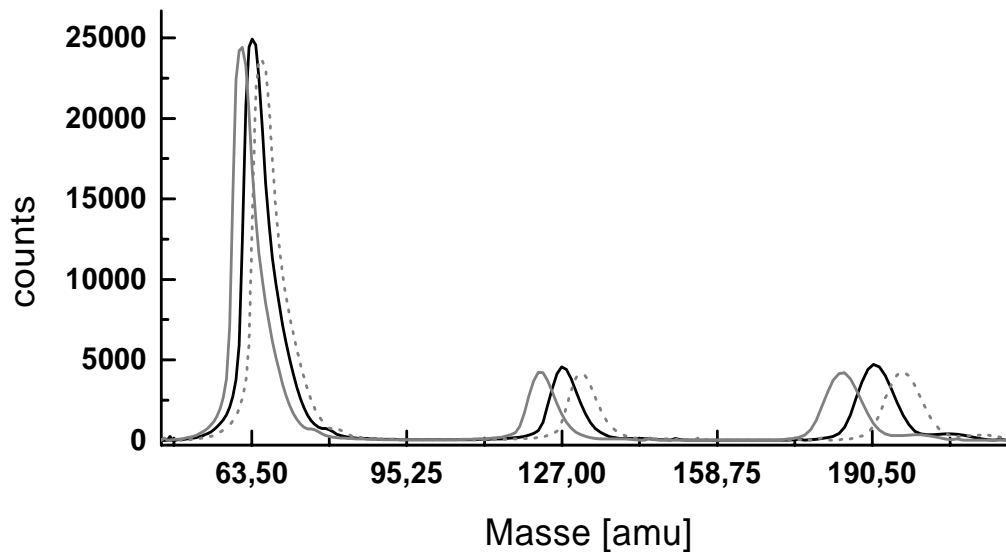


Abbildung 5.2: Veränderung der Peakform während der Optimierungsphase für die Aufzeichnung eines Massenspektrums, hier: Kupfercluster mit Argon gesputtert.

- symmetriegerechte Einfädelerung des Clusterstrahls in den Magneten,
- genaue Lage des Zeilendetektors (vgl. Abschnitt 8.4.1)

gegeben war. Dabei zeigte es sich beispielsweise, daß nur durch geringfügige Verstellung der Beschleunigungsoptik das nachgewiesene Verhältnis von Sputtergas und Targetmaterial sich stark verschieben kann. Die Optimierung erfolgte daher stets auf einen Peak des Clusterspektrums. In der Praxis bedeutet dies, daß der Yield des Detektors in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke aufgezeichnet wird. Aus Lage, Symmetrie und Höhe des oder der Peaks werden die erforderlichen Korrekturmaßnahmen abgeleitet: Zu breite oder sogar Doppelpeaks sind ein Zeichen für ungenügende Brennweiteinstellung, asymmetrische Formen ergeben sich aus einem falschen Eingangswinkel des Clusterstrahls in den Magneten.

Die absolute Lage der einzelnen Peaks resultiert aus dem Ablenkwinkel, dem Impuls und der Magnetfeldstärke. Eine falsche Detektorgeometrie, d.h. wenn der Nachweis der Clusterionen nicht auf dem vorgesehenen Ausgangswinkel des Magneten erfolgt, führt zu einer konstanten Verschiebung der Peaks im Plot

$I(B)$ ; nach der Umrechnung auf eine Massenskala<sup>3</sup> bleibt ein nichtlinearer Anteil. Die Abbildung 5.2 zeigt ein Beispiel, wie sich während der Optimierungsphase das Aussehen eines Peaks verändern kann.

Die gemessenen Daten (Ionenstromstärke<sup>4</sup> in Abhängigkeit vom eingestellten Magnetfeld) werden dann ausgewertet. Ein Fit der Kurven isoliert die einzelnen Peaks und ergibt die gewünschte Information über Lage, Breite und integralen Yield. Eine Zuordnung der Masse der Cluster zur eingestellten Magnetfeldstärke geschieht durch abzählen. Ein einfacher Test ist der Auftrag des Quadrats der Peaklagen gegen die Massen. Die Steigung dieser Geraden ist dann nur noch vom Targetpotential (= Eintrittsenergie der Cluster in das Spektrometer) abhängig. Nach deren Bestimmung können auch unbekannte Peaks identifiziert werden: z.B. Verunreinigungen im Targetmaterial, doppelt ionisierte Cluster oder Sputtergasionen. Die Abbildung 5.4 zeigt ein Beispiel für ein gefittetes Spektrum. Wichtig ist dabei, daß für Aussagen über die **Bildungswahrscheinlichkeit oder Stabilität** der Cluster der **integrale Yield** von Bedeutung ist, die Breite der Kurve oder die Peakhöhe für sich genommen interessieren dabei weniger. Für die **Durchführbarkeit von Synchrotronexperimenten** zählt hingegen nur der erreichbare **Spitzenwert**. Nur wenn eine Mindeststromdichte von etwa  $10^{11}$  Atomen pro Quadratcentimeter und Sekunde auf der Probe erreicht wird, kann sinnvoll präpariert werden. In diesem Fall wird man also ohne Rücksicht auf die Peakform und -lage allein auf die erreichbare Stromdichte bzw. den Strom auf dem Stift des Strahldetektors in der Meßkammer (vgl. Abschnitt 8.3.2) optimieren.

Bevor im Anschluß die wichtigsten Massenspektren für Eisen, Kupfer und Silber ausgewertet und verglichen werden, sollen die Größen Ionenstrom, Yield, Clusterfluß und Atomstrom und ihr Zusammenhang noch einmal an einem Beispiel erläutert werden. Dazu ist in Abbildung 5.3 ein gemessenes Spektrum von Eisenclustern zusammen mit den abgeleiteten Größen gezeigt. Diese sind:

- Ionenstrom  $I_{Ion}(B)$  oder  $I_{Ion}(U)$ : Dies ist die Meßgröße. Die Steuerspannung  $U$  des Magneten bzw. die Magnetfeldstärke  $B$  sind unabhängige Variablen der Messung,  $I_{Ion}$  ist das Signal. Das Aussehen der Ionenstromkurve hängt entscheidend von den Sputterbedingungen, der Transmission und dem Auflösungsvermögen ab.
- Yield:  $Y(n) := \int_{U_n-\delta}^{U_n+\delta} I_{Ion}(U)$ . Dies ist eine skalare Größe. Der Yield errechnet sich aus dem Integral des zugeordneten Peaks im Massenspektrum  $I_{Ion}(B)$  oder  $F(m)$ . Man kann also für jede Clustergröße den Yield angeben. Ebenso wie der Ionenstrom hängt der Yield natürlich stark von den experimentellen Bedingungen ab, auch wenn der Einfluß der aktuell

---

<sup>3</sup>Clusterfluß  $F(m)$

<sup>4</sup> $I(B)$  [nA]

eingestellten Auflösung eines gegebenen Instruments durch die Integration teilweise ausgeglichen wird. Der Yield ist die wichtigste Größe, um Informationen über Bildungswahrscheinlichkeiten von Clustern, Stabilität etc. zu erhalten. Der relative Yield der einzelnen Cluster kann dazu dienen, theoretische Modelle auf ihre Tragfähigkeit zu testen.

- Atomstrom:  $I_{Atom}(B) := I_{Ion}(B) * N(B)$ . Multipliziert man den gemessenen Ionenstrom mit der durchschnittlichen Anzahl von Atomen in den Clustern („Clustergröße“  $N(B)$ ) bei den vorherrschenden Bedingungen (Targetspannung, Targetmaterial), so erhält man eine Größe, die Auskunft über die Anzahl der an der Probe ankommenden Atome pro Sekunde erlaubt. Im Zusammenhang mit der Dichteverteilung ist diese Größe für die Durchführbarkeit von Experimenten mit Synchrotron- und Laserlicht (allgemein: mit ortsauflösenden Sonden) an deponierten Clustern entscheidend. Zusätzlich ist in Abbildung 5.3 eine horizontale Linie bei  $y = 0,4 \text{ N nA}$  eingezeichnet. Ab diesem Wert ist es möglich,  $10^{11}$  Atome pro Sekunde und Quadratzentimeter zu deponieren, also die Dichte einer zehntel Monolage innerhalb von 15...20 Minuten zu erreichen, dabei wurde eine Spotgröße von  $4 \text{ mm}^2$  angenommen. In Kapitel 6.2.3 werden PY-Spektren ausgewertet, deren Trimere in 800 s präpariert wurden. Ein Atomstrom von  $0.4 \text{ N nA}$  entspricht in den folgenden Spektren stets einer Zählrate von 4000 counts multipliziert mit der Anzahl eingeschlossener Atome.
- Clusterfluß  $F(m)$ : Oft möchte man den gemessenen Ionenstrom auf einer Massenskala darstellen. Eine Koordinatentransformation, die das Integral erhält, führt zum Clusterfluß:  $F(m) \sim I_{Ion}(B)/2B$ . Der Clusterfluß fällt daher schneller ab als der Ionenstrom. Da die Peakbreite aber schneller wächst, bleiben die Integrale gleich, der Clusteryield ist also gleich dem Ioneyield.  
Das Auflösungsvermögen eines Spektrometers mißt sich am Verhältnis  $\Delta m : m$ , d.h. der Clusterfluß ist für die Ermittlung geeignet. Es ist jedoch auch möglich, das Auflösungsvermögen anhand der Peakbreiten im Ionenstrom zu bestimmen<sup>5</sup>:  $A := \Delta m/m = 2\Delta U/U$ .

---

<sup>5</sup>Der Faktor ist auch aus Gleichung 5.1 in Abschnitt 5.4 unmittelbar ersichtlich.

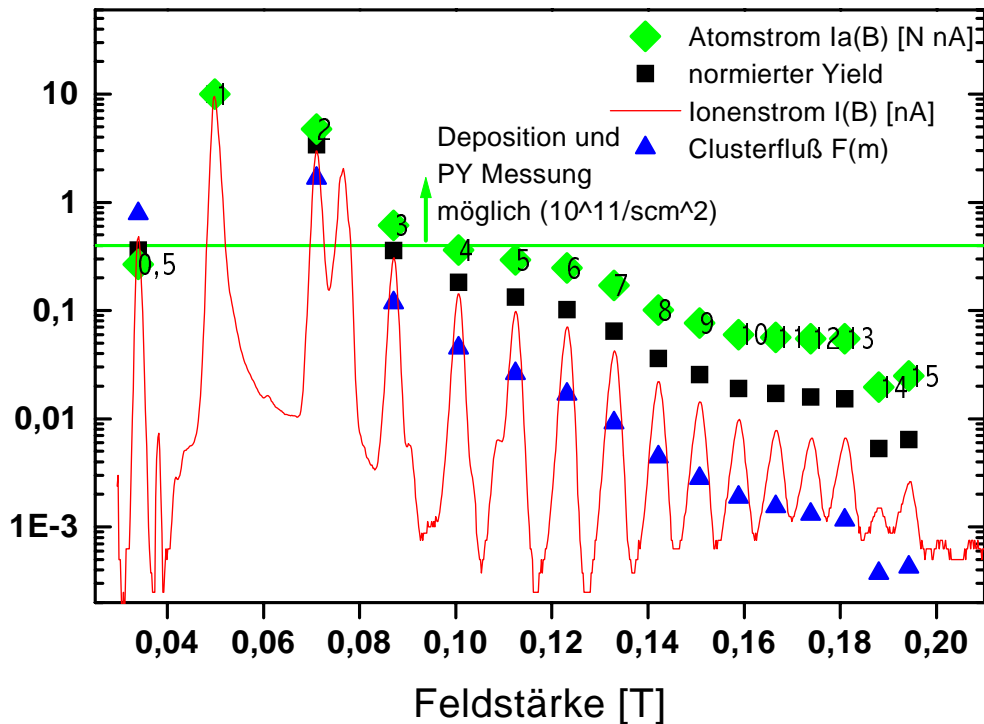


Abbildung 5.3: Massenspektrum von Eisenclusterionen, aufgenommen mit Streifen-detektor ( $I_{Ion}(B)$ : durchgezogene Linie). Gut zu erkennen sind auch die Peaks von doppelt ionisierten Eisenatomen und dem Sputtergas Xenon. Zusätzlich ist der normierte Yield eingezeichnet, der sich aus der Fläche der einzelnen Peaks errechnet, und der Atomstrom ( $I_{Atom}(B)$ : Rauten), der sich durch Multiplikation des Ionenstroms mit der Clustergröße ergibt. Dreiecke kennzeichnen den Verlauf der Spitzenwerte des Clusterfluß, der aber korrekterweise auf eine lineare Massenskala gezeichnet werden müßte.

In den folgenden Unterabschnitten erfolgt die Auswertung der Massenspektren von Eisen, Kupfer und Silber. Gesputtert wurde mit Argon (Cu), Krypton (Cu, Ag) und Xenon (Cu, Fe). Es werden jeweils der Ionenstrom und teilweise auch die Fitkurven der einzelnen Peaks zur Ermittlung des Yields gezeigt. Die Ergebnisse der Fits werden tabellarisch zusammengefaßt (im Anhang) und der Abfall des Yields mit der Clustergröße durch ein Potenzgesetz beschrieben. Eine weitere Verwendung finden die Fitresultate in den darauf folgenden Abschnitten zur Ermittlung der Spektrometerraufösung und -linearität.



### 5.3.1 Eisen

Das Massenspektrum von Eisen ist in der Abbildung 5.4 zu sehen. Aufgetragen ist der Ionenstrom auf den Streifendetektor in Abhängigkeit von der eingestellten Magnetfeldstärke. Der gemessene Strom wurde durch Gaussfunktionen angenähert. Die Ergebnisse des Fits sind in der Tabelle 8.1 zusammengefaßt. Man erkennt deutlich, daß die Anzahl der Cluster mit der Größe sehr schnell abnimmt. Alle Clustergrößen, deren Spitzenwert den eingezeichneten Mindeststrom nicht erreichten, waren für Synchrotronexperimente nicht zugänglich. Der Mindeststrom berechnet sich aus der Bedingung, daß wenigstens  $10^{11}$  Atome pro Sekunde und Quadratcentimeter deponiert werden müssen.

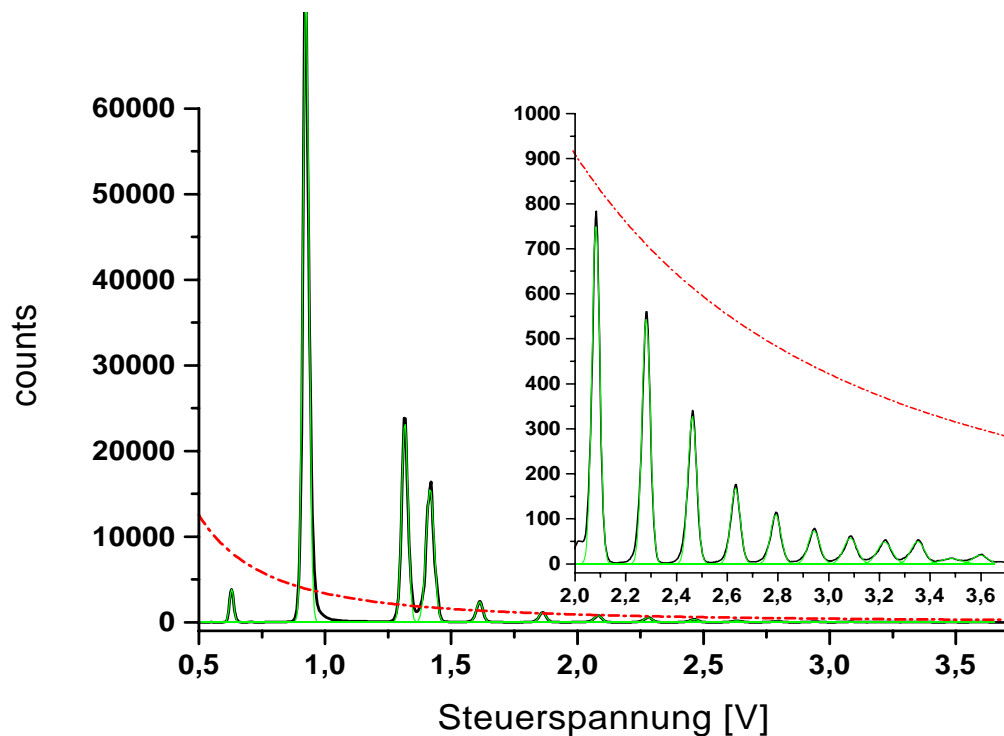


Abbildung 5.4: Fit des Massenspektrums von Eisenclustern mit Gaußfunktionen zur Ermittlung des Yield. Eine Steuerspannung von 1 V entspricht einer Magnetfeldstärke von 50 mT. Eine Zählrate von 10.000 Counts pro Sekunde entspricht einem Ionenstrom von 1 nA. Gut zu erkennen ist auch der Peak von doppelt ionisierten Eisenatomen bei 34 mT und das Sputtergas Xenon bei 71 mT (1.42 V). Ab der strichpunktierten Linie können verdünnte Clusterlagen zur Untersuchung mit Synchrotronstrahlung präpariert werden,  $Fe_3$  ist also noch erreichbar. Letzter sichtbarer Peak bei 180 mT (3,6 V) ist  $Fe_{15}$

In Abbildung 5.5 ist der Clusteryield dieses Systems noch einmal gegen die Massen aufgetragen. Ein Fit für das Potenzgesetz  $Y = \alpha M^\beta$  ergibt einen Abfall mit  $\beta = -2,65$ .

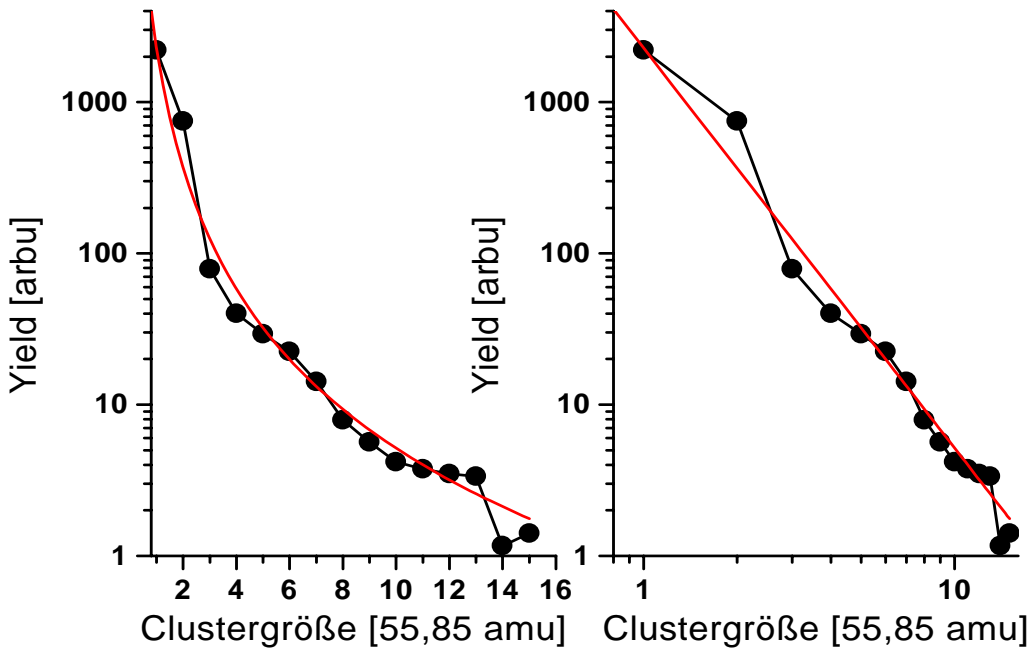


Abbildung 5.5: Yield von Eisenclustern mit Xenon gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion  $Y = \alpha M^\beta$ ,  $\alpha = 2278$ ,  $\beta = -2,65$ .

Es wurde auch schon in Abbildung 5.3 deutlich, daß Eisencluster nur bis zu den Trimeren zur Untersuchung mit Synchrotronlicht beim derzeitigen Stand der Technik geeignet sind.

Der Peak für das einzelne Atom ist vermutlich zu niedrig gemessen. Da die Halbwertsbreite nur acht Punkte umfaßt, der Peak wurde also innerhalb von sieben Sekunden „überfahren“, treten hier die in Kapitel 5.4, Abbildung 5.19 beschriebenen Artefakte auf.

Eine systematische Abweichung vom Potenzgesetz erkennt man bei dem Peak des Clusters mit 14 Atomen, der deutlich kleiner als seine Nachbarn ist. Prinzipiell kommen für dieses Verhalten eine höhere Zerfalls- oder eine kleinere Bildungswahrscheinlichkeit in Frage. Offenbar spielen hier geometrische

Korrelationseffekte eine große Rolle. Bei der Ordnungszahl 13 wird die erste vollständige Schale rund um das Zentralatom fertiggestellt (Hartkugelmodell). Da die Cluster nach ihrer Erzeugung vibronisch stark angeregt sind [47], können sie sich durch Abdampfen von einzelnen Atomen stabilisieren. Vermutlich geschieht dies bevorzugt von  $Fe_{14} \Rightarrow Fe_{13}$ , die Fragmentation nach dem Sputterprozeß bei Eisenclustern geschieht in der Regel durch Emission eines einzelnen Atoms [98]. Daher ist auch  $Fe_{13}$  besonders stark vertreten. Eisen hat die Elektronenkonfiguration  $[Ar]3d^6 4s^2$ . Es sollte sich daher bei kleinen Größen analog den Edelgasclustern verhalten und mehr über eine Van-der-Waals Wechselwirkung binden [97]. Daraus ergeben sich ikosaedrische Strukturen mit den magischen Zahlen (= geometrische Schalenabschlüsse) von 13, 55, ... [99].

Gegenüber  $Fe_{14}$  und  $Fe_{16}$  ist auch die Konfiguration  $Fe_{15}$  offenbar bevorzugt. Dort sind eine Reihe hochsymmetrischer Varianten denkbar. Man kann sich vorstellen, daß mehrere Zerfallskanäle  $Fe_{16} \Rightarrow Fe_{15}$  offen stehen, schließlich ist der Anfangszustand entartet, die möglichen Endzustände ununterscheidbar. Im Gegensatz zu den weiter unten vorgestellten Yieldspektren von Kupfer- und Silberclustern läßt sich für Eisen keine Korrelation zu den größenabhängigen Ionisationspotentialen der Cluster finden, wie ein Vergleich von Abbildung 5.5 mit 5.6 (aus [100]) zeigt.

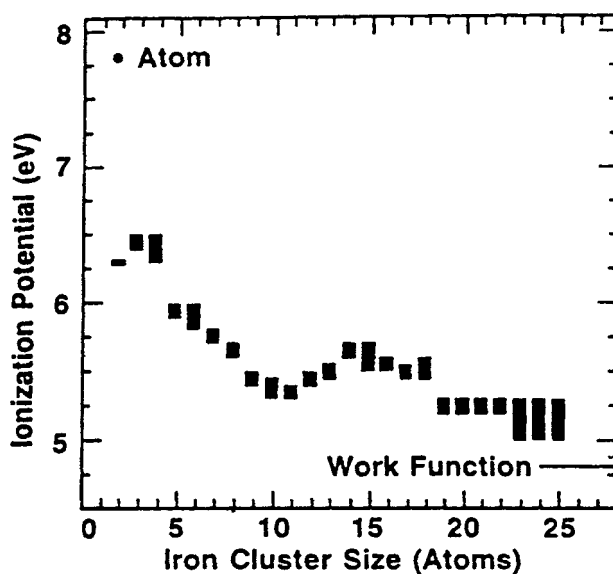


Abbildung 5.6: Ionisationspotentialen von Eisenclustern der Größe 1 bis 25, gemessen durch Photoionisation mittels Laser, nach [100].

## 5.3.2 Kupfer

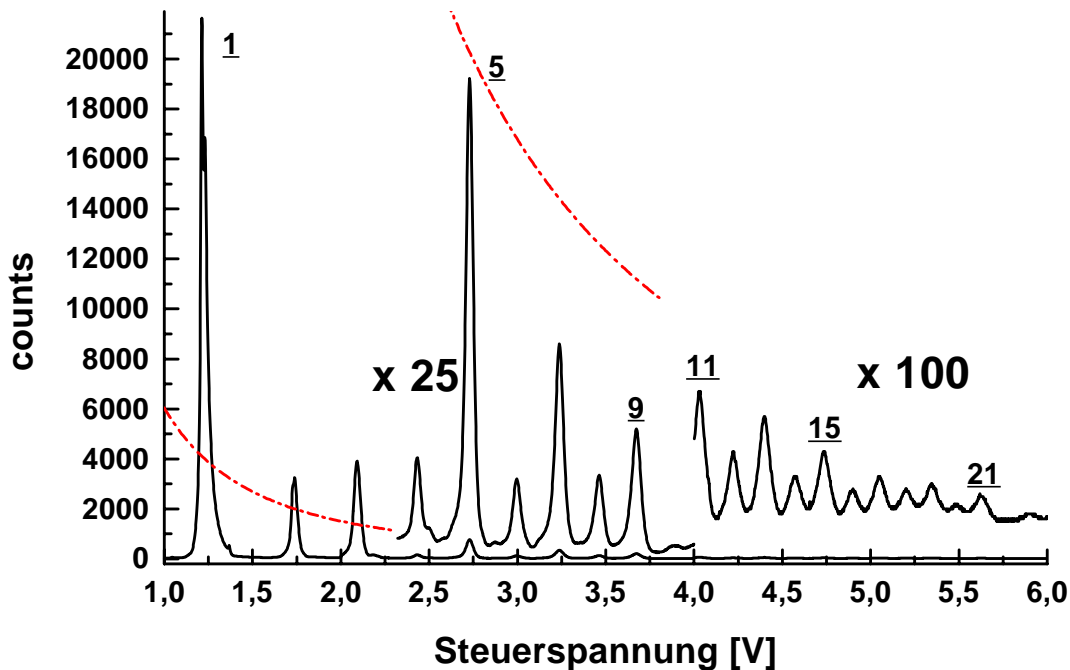


Abbildung 5.7: Massenspektrum von Kupferclustern, gesputtert mit Argon. Unterhalb der strichpunktierten Linie ist keine Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung möglich, da die Präparation zu lange dauern würde.

Abbildung 5.7 zeigt den Verlauf des Kupferclusterionenstroms, der wieder mit dem Zeilendetektor aufgenommen wurde. Als Sputtergas kam Argon zum Einsatz, der  $\text{Ar}^+$  Peak ist in der Abbildung jedoch nicht mehr sichtbar. Auffällig ist zunächst, daß der Strom im Mittel zwar nur etwas schwächer mit der Clustergröße abfällt, daß jedoch eine starke Oszillation im Yield sichtbar wird, die bei den Eisenclustern nicht auftritt. Diese odd-even Relation ist auf unterschiedliche Bildungswahrscheinlichkeiten von Kupferclustern mit gerader oder ungerader Anzahl von Valenzelektronen zurückzuführen [101].  $\text{Cu}_n^+$  Cluster werden bevorzugt für ungerade  $n$  gebildet, da sich in diesem Fall gepaarte Spins für die Elektronen ergeben.<sup>6</sup>

<sup>6</sup>Unter der Annahme eines freien 4s Elektrons pro Atom ergibt sich bei einfach positiv geladenen Clustern mit ungerader Anzahl von Atomen eine gerade Anzahl von Valenzelektronen im Cluster.

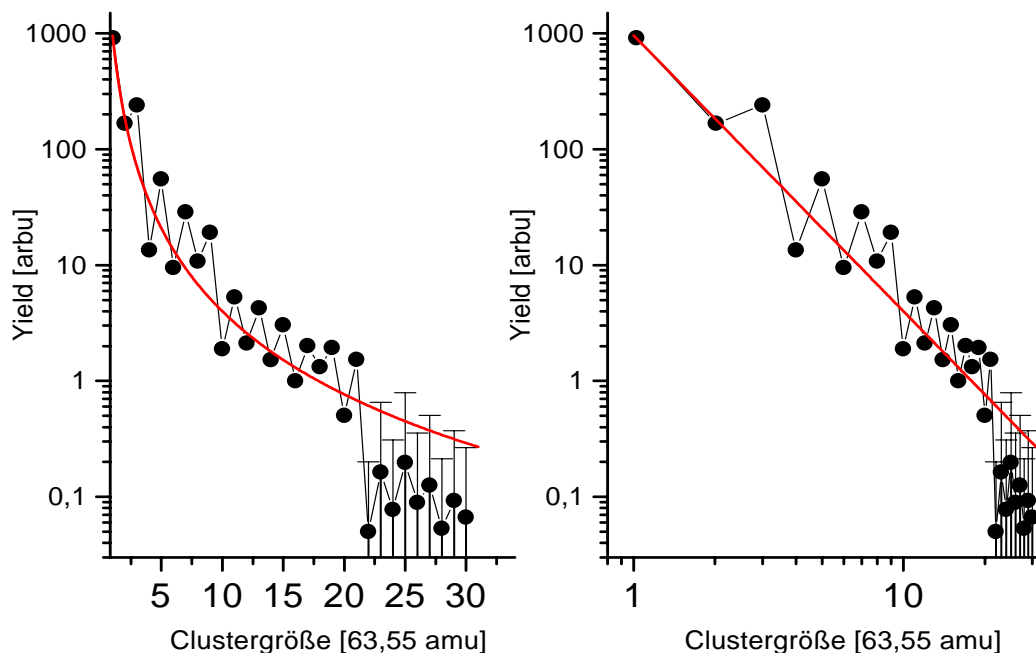


Abbildung 5.8: Yield von Kupferclustern mit Argon gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion  $Y = \alpha N^\beta$ ,  $\alpha = 957$ ,  $\beta = -2,4$ .

Durch Fit der Einzelpeaks des Ionenstroms und Integration werden die Yieldwerte ermittelt. Ein Potenzgesetz für den Abfall des Clusteryields mit der Größe ermittelt sich dann zu  $\beta = -2,4$ . Dabei streuen die Einzelwerte jedoch sehr stark, die Gesetzmäßigkeit ist durch die odd-even Relation und eine Tendenz zur Schalenbildung überlagert, die bei der folgenden Messung mit Krypton als Sputtergas noch verstärkt zu Tage tritt. Bei den gegebenen Sputter- und Fokussierbedingungen konnten  $\text{Cu}_5$  Cluster noch präpariert werden,  $\text{Cu}_4$  ist jedoch nicht zugänglich. Andererseits könnte man an Isotopenreinen  $\text{Cu}_2$  Clustern interessante Messungen der Clustervibrationen, z.B. auch mit FTIR<sup>7</sup> machen, vgl. Abb. 5.18.

<sup>7</sup>Fourier Transform Infra Red spectroscopy

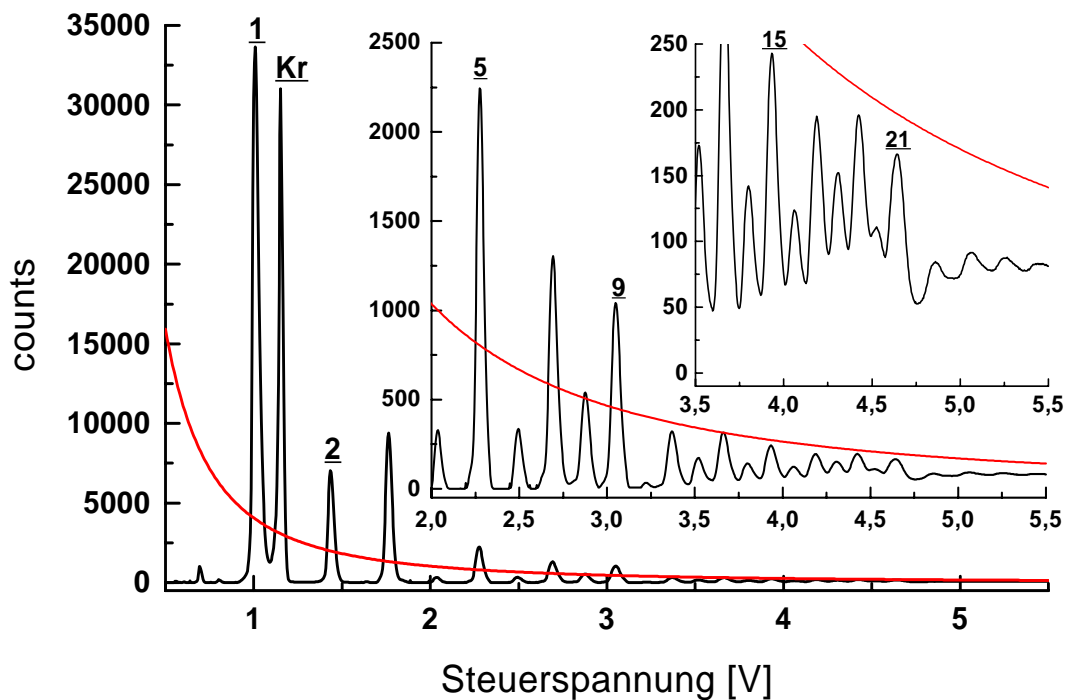


Abbildung 5.9: Massenspektrum von Kupferclustern, gesputtert mit Krypton, vorderer Teil, bis etwa  $N=30$ . Sinnvolle Präparationszeiten für Photospektroskopie sind oberhalb der helleren Linie (Potenzgesetz) gegeben.

Die Abbildungen 5.9 und 5.11 zeigen den Verlauf der Massenspektren von Kupferclustern, die durch Sputtern mit Krypton aufgenommen wurden. Neben dem schwächeren Abfall mit zunehmender Clustergröße, fällt in erster Linie die verstärkte Ausbildung von Schalenabschlüssen auf. Es werden Übergänge in der Bildungswahrscheinlichkeit und Stabilität bei acht bzw. zwanzig Valenzelektronen ( $\text{Cu}^9$  und  $\text{Cu}^{21}$ ) sichtbar. Bei den großen Clustern mit mehr als 30 Atomen ist in Abbildung 5.11 eine Stufenstruktur hinzugekommen, die durch sogenannte Supershells gebildet wird. Supershellabschlüsse werden bei  $N = 40, 58$  und  $92$  vorhergesagt [103], vgl. dazu auch Kapitel 2.2. Die Präparationsbedingungen für Kupfercluster haben sich mit der Verwendung von Krypton als Sputtergas gegenüber Argon verbessert: Alle ungeradzahlig Cluster bis  $N=9$  lassen sich nun mit NEXAFS untersuchen. Zudem ist die Trennung der einzelnen Massen auch für  $N=21$  noch vollständig gegeben.

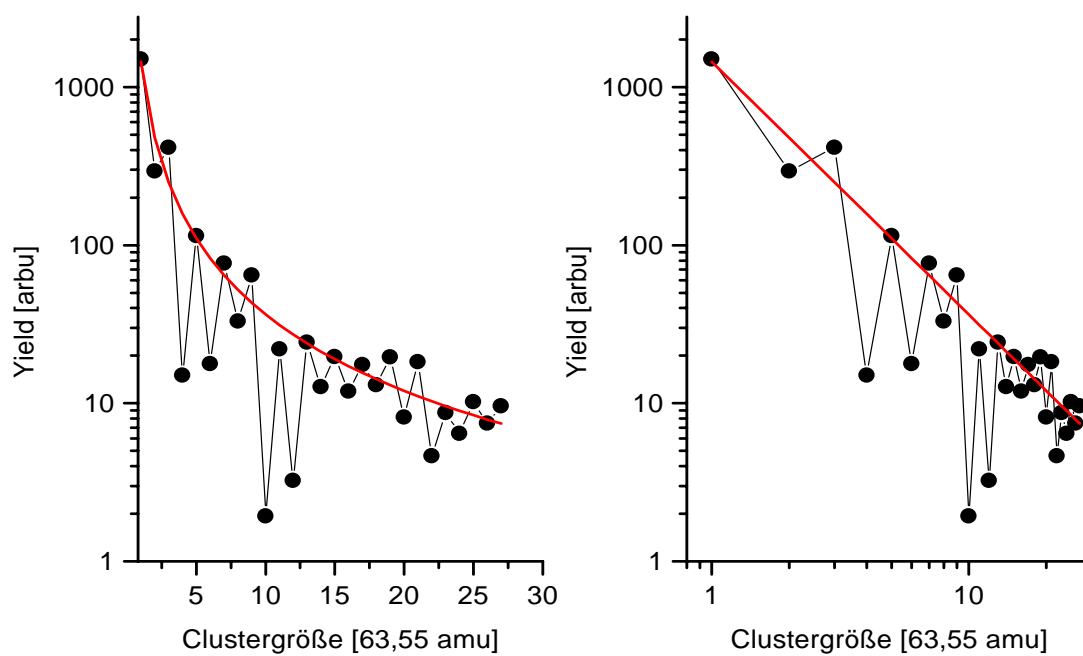


Abbildung 5.10: Yield von Kupferclustern mit Krypton gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion  $Y = \alpha N^\beta$ ,  $\alpha = 1450$ ,  $\beta = -1,6$ .

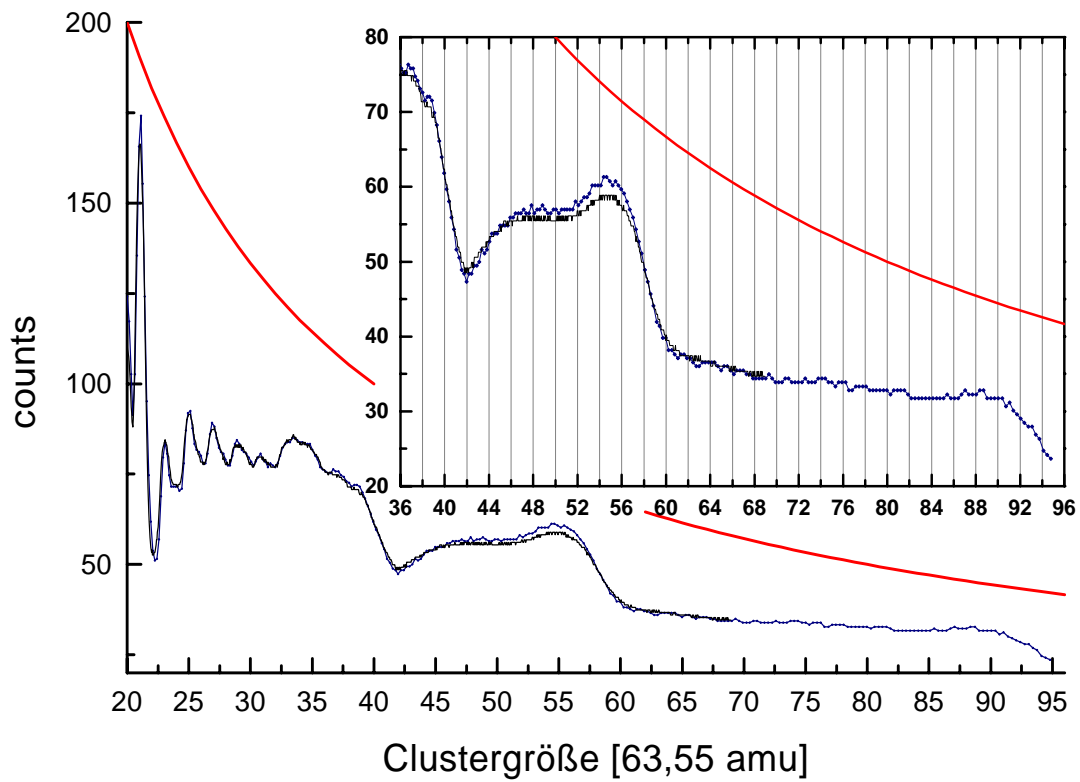


Abbildung 5.11: Massenspektrum von Kupferclustern, gesputtert mit Krypton, hinterer Teil:  $N = 20 \dots 95$ . 10 counts entsprechen einem Ionenstrom von 1 pA. Supershellabschlüsse werden bei  $N = 40, 58$  und  $92$  vorhergesagt [103].



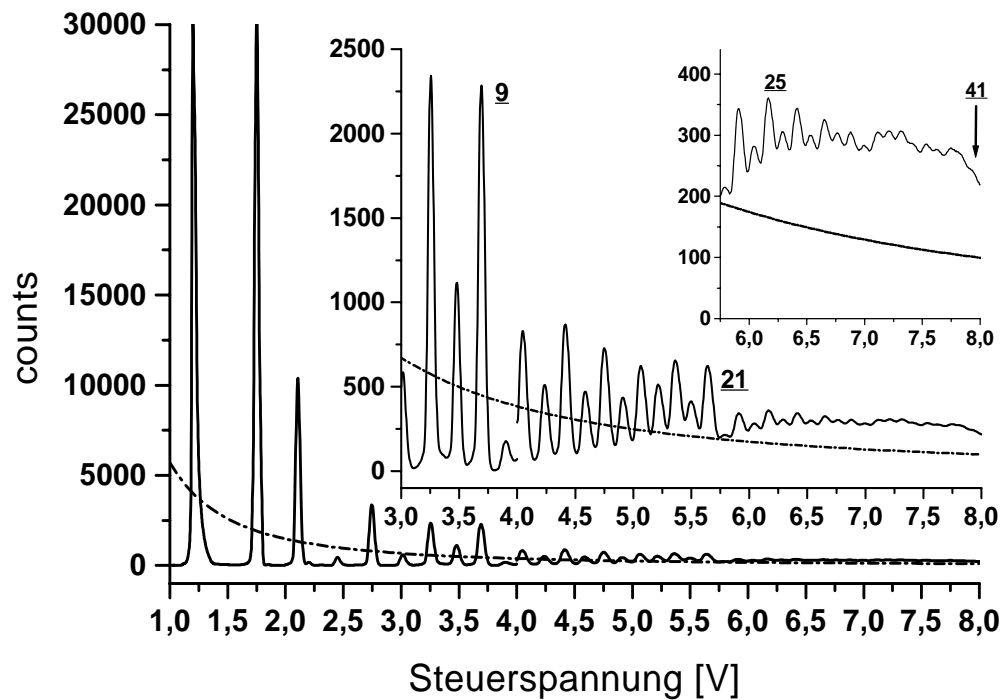


Abbildung 5.12: Massenspektrum von Kupferclustern, gesputtert mit Xenon. Oberhalb der strichpunktiierten Linie ist Präparation für NEXAFS-Untersuchungen möglich.  $Xe^+$  und  $Cu_2^+$  können nicht unterschieden werden.

Die Abbildung 5.12 zeigt, daß sich der Trend zum höheren Clusteryield mit zunehmender Masse des Sputtergases fortsetzt. Bis auf wenige Ausnahmen ( $Cu_4$ ,  $Cu_6$  und  $Cu_{10}$ ) können eigentlich alle nachgewiesenen Kupfercluster auch in kurzer Zeit auf einer Probe präpariert werden.

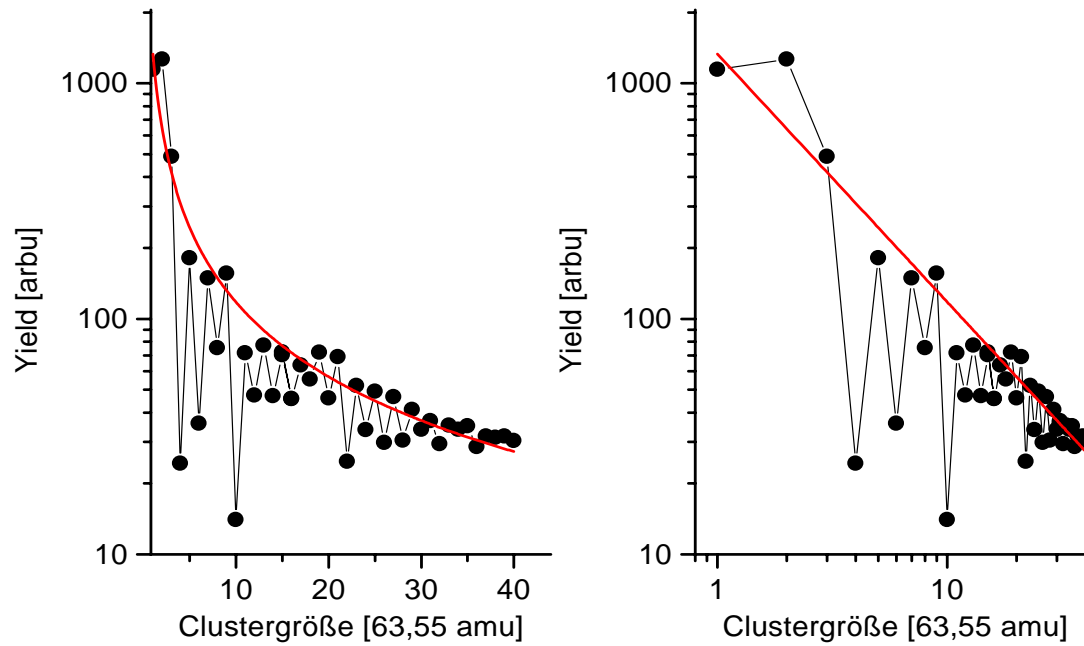


Abbildung 5.13: Yield von Kupferclustern mit Xenon gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion  $Y = \alpha M^\beta$ ,  $\alpha = 1331$ ,  $\beta = -1,1$ .

Dieser Trend wird auch erneut durch den Fit des Clusteryields mit einem Potenzgesetz deutlich: Es ist nur noch ein schwacher Abfall mit zunehmender Clustergröße zu verzeichnen, der Exponent beträgt  $-1,1$ .

Kupferclusterspektren wurden schon früher mit Xenon als Sputtergas gemessen [102] (bis  $n=15$ ), es zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung in der Verlaufsform, mit Ausnahme des Dimeryields. Dieser ist aber bei der Messung mit ICARUS überhöht. Ein Artefakt der Messung registriert  $Xe^+$  zusammen mit  $Cu_2^+$ . Die Energie der Xenon Primärionen betrug in der Vergleichsmessung nur 11 keV, die Dichte ist unbekannt. Es zeigt sich ein wesentlich stärkerer Abfall mit zunehmender Clustergröße, beispielsweise beträgt der Anteil von Clustern mit 10 Atomen nur ein Promille der atomaren Ionen, das Spektrum in Abb.5.13, das mit ICARUS aufgezeichnet wurde, registriert nur einen Abfall um einen Faktor 100.

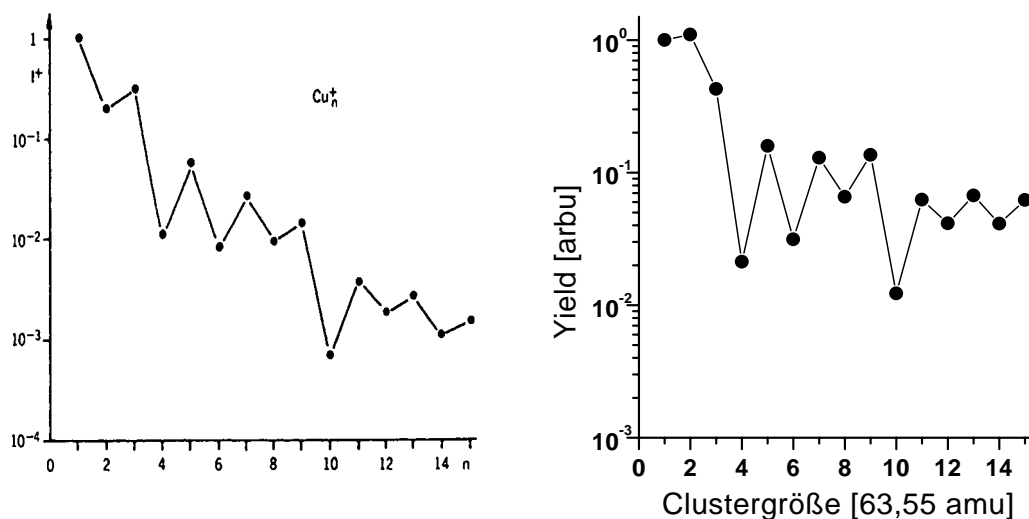


Abbildung 5.14: Links: Yield von Kupferclustern mit 11 keV Xenon gesputtert, aus [102], dazu im Vergleich die Messungen dieser Arbeit.

### 5.3.3 Silber

Bei der Betrachtung der Silberclusterionenspektren fällt zunächst auf, daß die Peaks deutlich breiter erscheinen, als dies bei den Kupferclustern bisher der Fall war. An der unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung kann es nicht liegen:  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$  sind zu gleichen Teilen enthalten [108], daher folgt für große Silbercluster eine natürliche Linienbreite von etwa 1:90, während die asymmetrischen Kupferclusterpeaks nur etwa 1:70 erreichen können. Auch zeigt Abbildung 5.20, daß das Auflösungsvermögen mit steigender Masse nicht generell nachläßt. Offenbar war bei den Messungen die Akzeptanz sehr hoch, so daß ein hoher Yield, mit geringer Trennschärfe erkaufte wurde. Das Verhältniss von Peakbreite zur Masse ( $\Delta m : m$ ) ist etwa 1:18.

Es fällt erneut eine ausgeprägte odd-even Struktur ins Auge, ebenso ist wie

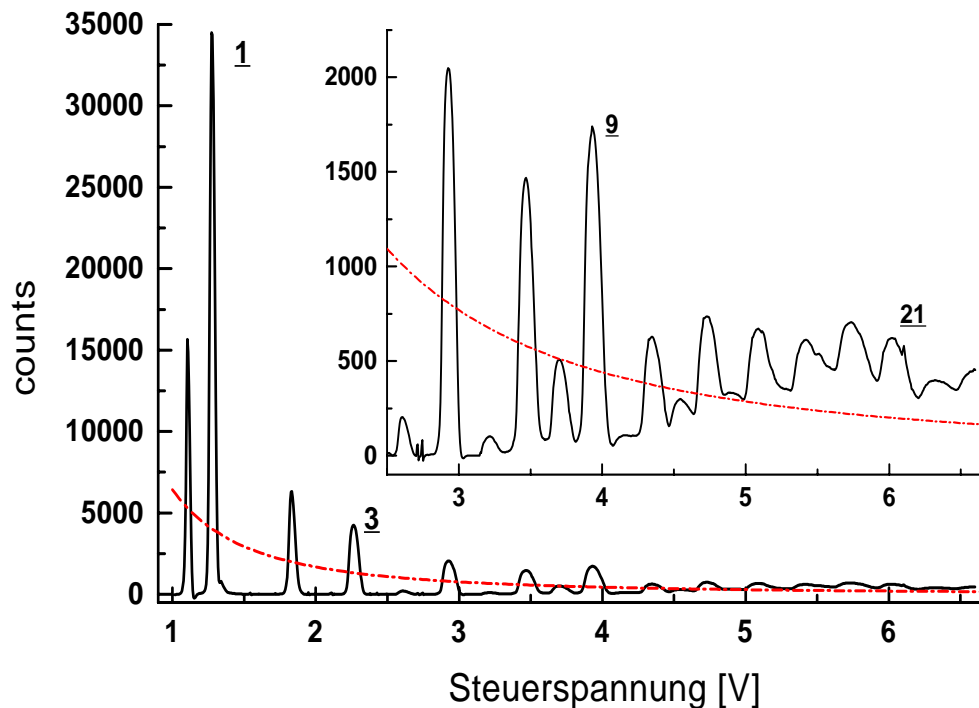


Abbildung 5.15: Massenspektrum von Silberclustern, gesputtert mit Krypton.

bei den Kupferclusterspektren ein Schalenabschluß für  $N=9$  erkennbar. Auch wenn die Cluster mit vier, sechs und zehn Atomen nicht in hinreichender Menge erzeugt werden, vgl. auch Abb. 5.16, so stehen alle weiteren Cluster für Spektroskopiezwecke zur Verfügung. Dabei werden die größeren Cluster aber nicht sortenrein dargestellt. Die Bestimmung des generellen Abfalls des Sil-

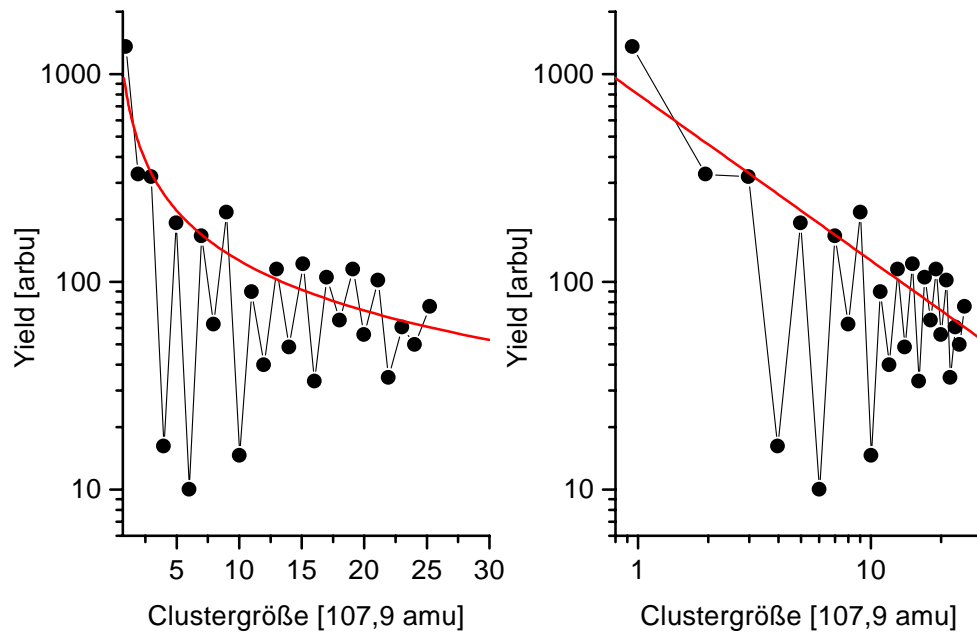


Abbildung 5.16: Yield von Silberclustern mit Krypton gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion  $Y = \alpha M^\beta$ ,  $\alpha = 800$ ,  $\beta = -0,8$ .

berclusteryields mit der Größe durch Fit mit einer Potenzfunktion ergibt ein  $\beta$  von  $-0.8$ . Erhöht man diesen Wert um eins, um der Zunahme des Atomflusses mit der Clustergröße Rechnung zu tragen, so bestätigt es sich, daß auch sehr große Silbercluster spektroskopiert werden können.

### 5.3.4 Zusammenfassung Clusteryield

Einen Vergleich der gemessenen Sputteryieldwerte für Kupfer- und Silberkationen zeigt die Abbildung 5.17. Die Übergangsmetalle Kupfer und Silber verhalten sich hier unter allen getesteten Bedingungen sehr ähnlich. Neben den bereits besprochenen odd-even Oszillationen wird eine Schalenstruktur sichtbar. Dem zuvor ausgewerteten Abfall in der Ausbeute mit steigender Anzahl von Atomen im Cluster, ist eine Treppenstruktur mit jeweils charakteristischer odd-even Amplitude überlagert. Solche Schalen wurden bereits 1984 bei Natriumclustern vorgestellt [104]. Sie korrespondieren mit experimentellen und theoretischen Werten für die Ionisationspotentiale der Valenzelektronen von Kalium und Silberclustern [105]. Die Struktur im Ionenyield für diese Art von Metallclustern (mit einem ungepaarten s-Elektron) wird streng von den elektronischen Eigenschaften dominiert:

odd-even: gepaarte-ungepaarte Elektronen,  
Schalenabschlüsse bei 2, 8, 20, 40, 58, 92 Elektronen,

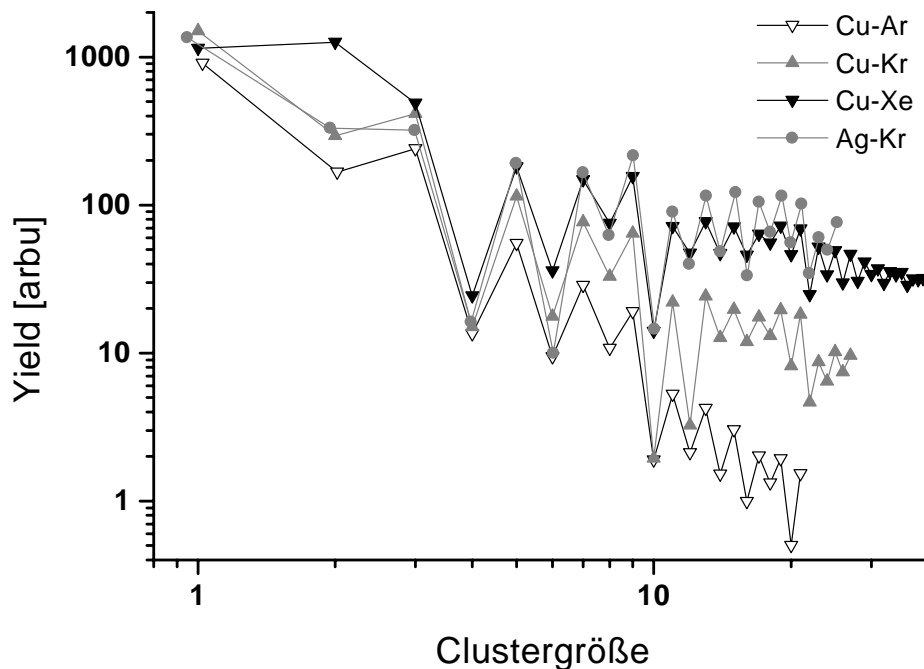


Abbildung 5.17: Yield von Kupferclustern im Vergleich mit Silber. Bei der Verwendung von Xenon als Sputtergas kann im Peak des Kupferdimers der Anteil der Primärionen nicht separiert werden. Der Wert für Cu-Xe bei Clustergröße 2 ist also systematisch zu hoch.

bzw. Schalenabschlüsse bei 3, 9, 21, 41, 59, 93 Atomen im einfach positiv geladenen Metallcluster. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit Berechnungen zu Dissoziationsenergien von ionischen Clustern aus Metallen mit einfach besetzter s-Schale [106]. Bemerkenswert ist, daß der Abfall im Yield der Silbercluster bei der Verwendung von Krypton als Sputtergas nur mit einem Exponenten von -0.8 abfällt. Berücksichtigt man, daß sich dieser Abfall beim Gebrauch von Xenon vermutlich weiter verflacht, so wird klar, daß sich ein sehr großer Massenbereich von Silberclustern für die Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung erschließen läßt.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Yield und Decay-Daten,  $Y = \alpha M^\beta$

System	$I_{max}$ [nA]	alpha	beta
Fe / Xe	7,6	2278	-2,7
Cu / Xe	3,1	1331	-1,1
Cu / Kr	3,4	1450	-1,6
Cu / Ar	2,2	957	-2,4
Ag / Kr	3,0	800	-0,8

## 5.4 Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen eines Analysators wird üblicherweise als das Verhältnis von Peakbreite (FWHM) zur Peakposition der gemessenen Größe definiert. In vielen Fällen kann die Verbreiterung des Signals, einer an sich scharfen Größe, z.B. Masse, durch das Instrument mit einer Gaussverteilung angenähert werden. In diesem Fall können zwei gleichhohe Peaks gerade (nicht) mehr getrennt werden, wenn ihr Abstand zueinander gleich  $2\sigma$  ( $= 0,849 \cdot \text{FWHM}$ ) ist.

Aus der Stabilitätsbedingung (Zentripetalkraft = Lorentzkraft) für ein Teilchen der Masse  $m$  mit der kinetischen Energie  $E$  und Ladung  $q$  im homogenen Magnetfeld  $B$  folgt:

$$R = \frac{\sqrt{2mE}}{qB}$$

oder nach  $m$  umgeformt:

$$m = 1/2 q^2 R^2 B^2 E^{-1}$$

Im Falle eines einfachen Sektormagneten mit senkrechtem Ein- und Austritt der Ionen aus dem magnetischen Feld ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$ ), also ohne Korrekturmaßnahmen für eine Punktfokussierung, ohne Berücksichtigung der Randfelfeffekte, sowie unter Vernachlässigung der Ablenkung in x-Richtung, folgt für Parallelstrahlen:

$$\frac{\Delta m}{m} \sim 2 \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta E}{E} + 2 \frac{\Delta B}{B} \quad (5.1)$$

Im konkreten Fall ist der letzte Term vernachlässigbar. Die Homogenität des Magnetfeldes wurde durch ein Abnahmeprotokoll dokumentiert. Die maximale Abweichung  $\Delta B / B$  beträgt  $6 \cdot 10^{-4}$  im Abstand von 3 cm von der Mittellinie, für  $\Delta R \leq 30$  mm ist die Abweichung stets unter  $10^{-4}$ . Dies gilt jedoch nur für den statischen Fall.

Der zweite Anteil wird durch die Unbestimmtheit der kinetischen Energie der Sekundärionen des Sputterprozesses bestimmt. Diese Unbestimmtheit  $\Delta E$  liegt für viele Systeme in der Größenordnung von 10 eV [107], [18]. Typischerweise werden die Cluster vor dem Eintritt in den Sektormagneten um etwa 1000 eV beschleunigt,  $\Delta E / E$  ist also etwa 1%.

Der erste Anteil  $2\Delta R / R$  dominiert bei ICARUS das Auflösungsvermögen nicht. Zwar tritt der Strahl mit einem Durchmesser von 35mm in den Magneten ein,  $2\Delta R / R$  beträgt also etwa 7%; Hinzu kommt eine Unschärfe in der Eintrittsrichtung. Da die Ionen mit einer gewissen Winkelverteilung vom Target starten, und da die Beschleunigungslinse Abbildungsfehler hat, ist eine Abweichung vom Parallelstrahl unvermeidlich, die Phasenraumdichte ist endlich! Nach dem Liouville Theorem kann sie auch nicht nachträglich erhöht werden, d.h. das Phasenraumvolumen, das die Clusterionen einschließt, kann sich nur



erhöhen.

Trotzdem wird mit ICARUS eine Massenauflösung  $\Delta m / m$  unter 2% erreicht. Die Regeln des einfachen magnetischen Sektorfeldes sind für ein doppelfokussierendes System nicht anwendbar. Das Phasenraumvolumen eines idealen Parallelstrahls ist sehr klein, die Größe wird nur von der Energieunschärfe (bzw. der Impulsunschärfe  $\Delta p_z$ ) bestimmt. Der doppelfokussierende Sektor magnet wandelt in diesem Fall den parallelen Eingangsstrahl um in einen divergenten Strahl mit kleinem Querschnitt, so daß der Eintrittspalt nicht in der oben angegebenen Weise das Auflösungsvermögen begrenzt. Nach sorgfältiger Optimierung der Maschine kann die Auflösung primär durch die Erhöhung der Passenergie und mit der Einführung von Mehrfachblenden verbessert werden. Auch die folgenden Messungen wurden mit dem „Streifendetektor“ aufgenommen, ein horizontal angeordnetes, lineares Array von Einzelelektroden mit 2 mm Höhe in y-Richtung, das somit einer relativ weiten Austrittsblende entspricht. Bei der Auswertung der Synchrotronmeßdaten wird gezeigt, daß es möglich ist, ohne Verwendung von Blenden, (aufgrund der guten Fokussiereigenschaften des Magneten und der Abbremslinse) einen großen Anteil der transmittierten Ionen auf einem Durchmesser kleiner 2 mm zu deponieren. Bei größeren Clustern können die Isotopengemische nicht mehr aufgelöst werden. Die natürliche Breite eines  $\text{Ag}_5$  Peaks liegt beispielsweise bei etwa 5,7 amu, die mittlere Masse beträgt 540 amu. Diesem Umstand muß bei der Bestimmung des Auflösungsvermögens der Anlage Rechnung getragen werden. Daher wurden zur experimentellen Bestimmung des Auflösungsvermögens der kompletten Anlage für die Kupferisotope  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  sowie ihrer Dimere  $^{126}\text{Cu}_2$ ,  $^{128}\text{Cu}_2$  und  $^{130}\text{Cu}_2$  die Halbwertsbreiten bestimmt. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Peak	FWHM [amu]	Masse [amu]	$m/\Delta m$	Anteil	Theorie [108]
$^{63}\text{Cu}$	1,09	62,9	57,7	63,5%	69%
$^{65}\text{Cu}$	1,10	65,1	59,2	36,5%	31%
$^{126}\text{Cu}_2$	1,83	125,9	68,8	43,8%	48%
$^{128}\text{Cu}_2$	1,90	128	67,4	43,2%	42%
$^{130}\text{Cu}_2$	2,38	130,1	54,7	12,9%	10%

Es zeigt sich, daß sich mit ICARUS eine Massenauflösung von besser als 1:60 erreichen läßt. Bei den vorherigen Auswertungen der Yield Spektren wurden in Hinblick auf das Auflösungsvermögen aber nur geringere Werte ermittelt. Ein Grund liegt darin, daß das Spektrometer bei den Tests zur Isotopentrennung „auf Auflösung getrimmt“ wurde: Primärionenstrahl unter  $30\mu\text{A}$ , extrem kleiner Brennfleck auf dem Target, niedrige Akzeptanz der Beschleunigungslinse, so daß Ionen mit großem Startwinkel zur z-Achse den Magne-

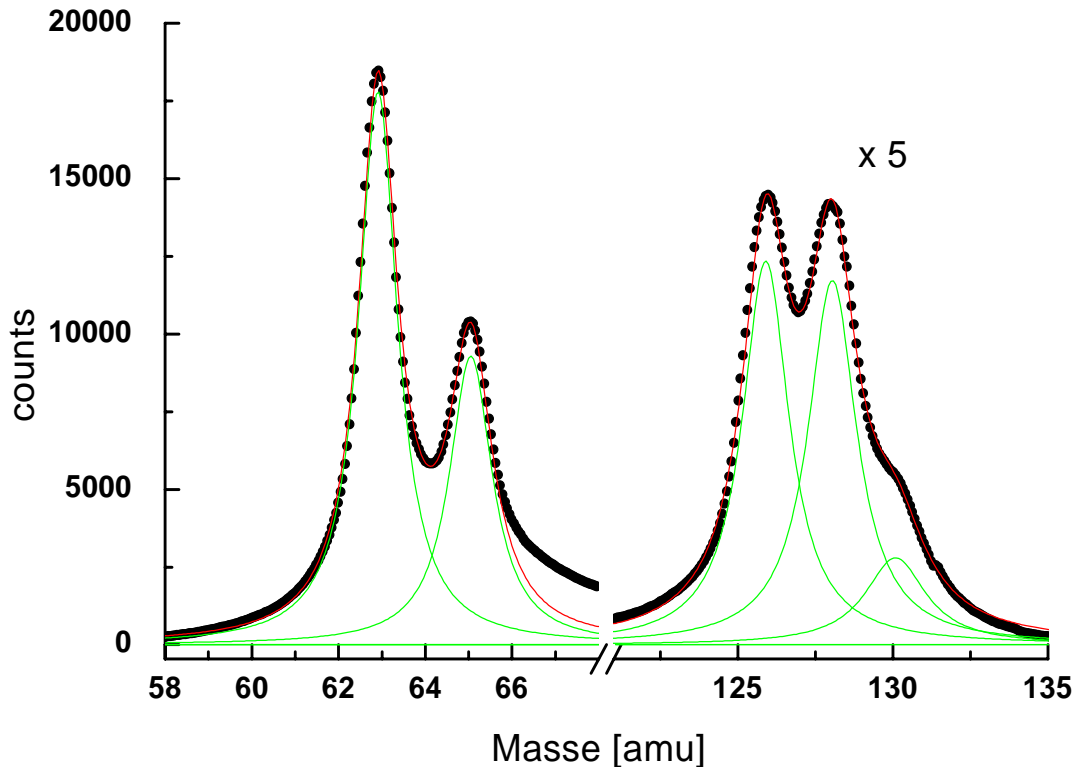


Abbildung 5.18: Kupferisotope  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$ , ihre Dimere  $^{126}\text{Cu}_2$ ,  $^{128}\text{Cu}_2$  und  $^{130}\text{Cu}_2$  mit Fitfunktionen zur Bestimmung der Halbwertsbreiten und integralen Anteile

ten nicht erreichen. Der Ionenstrom erreichte daher nur etwa 40% des sonst üblichen Wertes. Zum anderen wurde bei den Yieldmessungen natürlich kein isotonenreines Material verwendet.

Es wurde bereits erwähnt, daß eine ungenaue Ausrichtung von Eingangstrahl, Magnet und Detektor zu Verzerrungen der Peakgeometrie führt. Ein weiterer Grund für „windschiefe“ Peaks, also Strukturen, die asymmetrisch (zu positiver x-Richtung hin) verbreitert sind, liegt in den eingebauten Zeitkonstanten der Meßverstärker. Der typische Verstärker wandelt einen Eingangsstrom von 100 fA ... 10 nA in eine Frequenz von 1 ... 100000 Hz. Einige sind aber auch eine Größenordnung mehr oder weniger empfindlich. Um das Rauschen zu begrenzen, haben sie eine eingebaute Pufferkapazität am Eingang

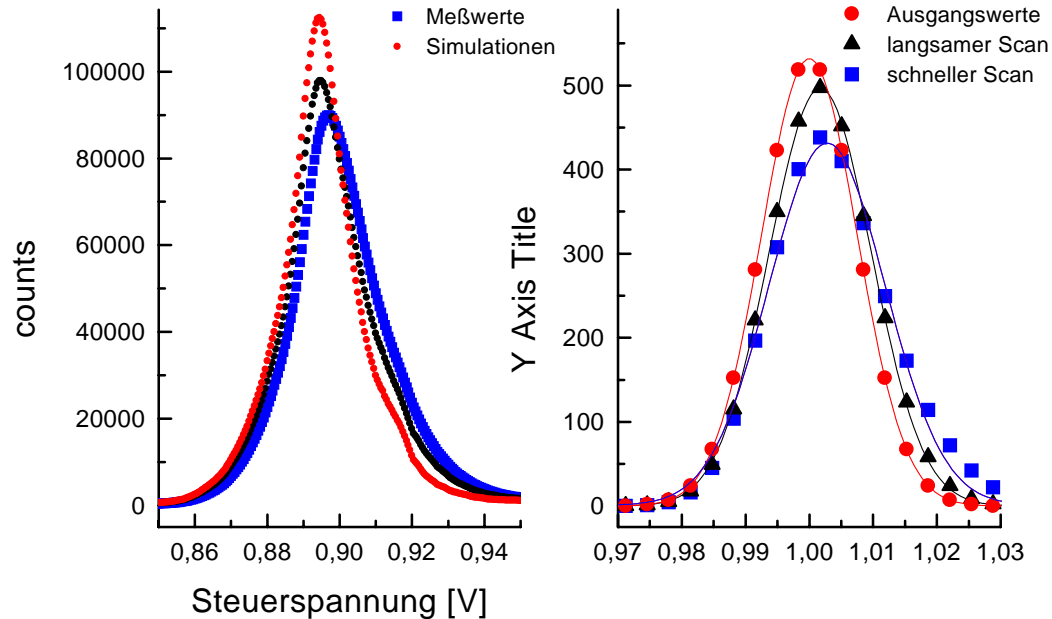


Abbildung 5.19: Simulationen zur asymmetrischen Verbreiterung von Peaks aufgrund der Zeitkonstante des Meßverstärkers. Gezeigt ist die Auswirkung für jeweils zwei unterschiedliche Zeitkonstanten, bzw. Meßschrittweiten. Links ist eine „Rekonstruktion“ eines realen Eisenpeaks gezeigt, rechts eine Simulation zur Verzerrung einer Gaußkurve, zentriert um  $Y_0 = 1$ , Halbwertsbreite: 0,015, Fläche: 10.

zwischen Signal und Nullpotential. Daraus folgt besonders in steilen Signalflanken und bei kurzen Meßzeiten ein verzögertes Ansprechen, das sich in einer asymmetrischen Peakverbreiterung im Plot niederschlägt. In Abbildung 5.19 sind dazu zwei Simulationen dargestellt. Als Halbwertszeit wurde stets eine Kanalöffnungszeit eingesetzt, also typischerweise 1s. Neben der unterschiedlichen Einstellung der Ionenoptik ist dies beim Vergleich der Abbildung 5.18 mit den folgenden Daten aus den Yieldmessungen zu berücksichtigen. Bei der Bestimmung des Yields ist die Peakform von untergeordneter Bedeutung, daher wurde die Schrittweite wesentlich größer gewählt als bei den Messungen zum Auflösungsvermögen. Es war ein deutlich größerer Bereich abzudecken.

In der Abbildung 5.20 sind die Werte für  $m/\Delta m$  aller vorangegangenen Massen- oder Yieldspektren zusammengefaßt. Der Auftrag erfolgt jeweils ge-

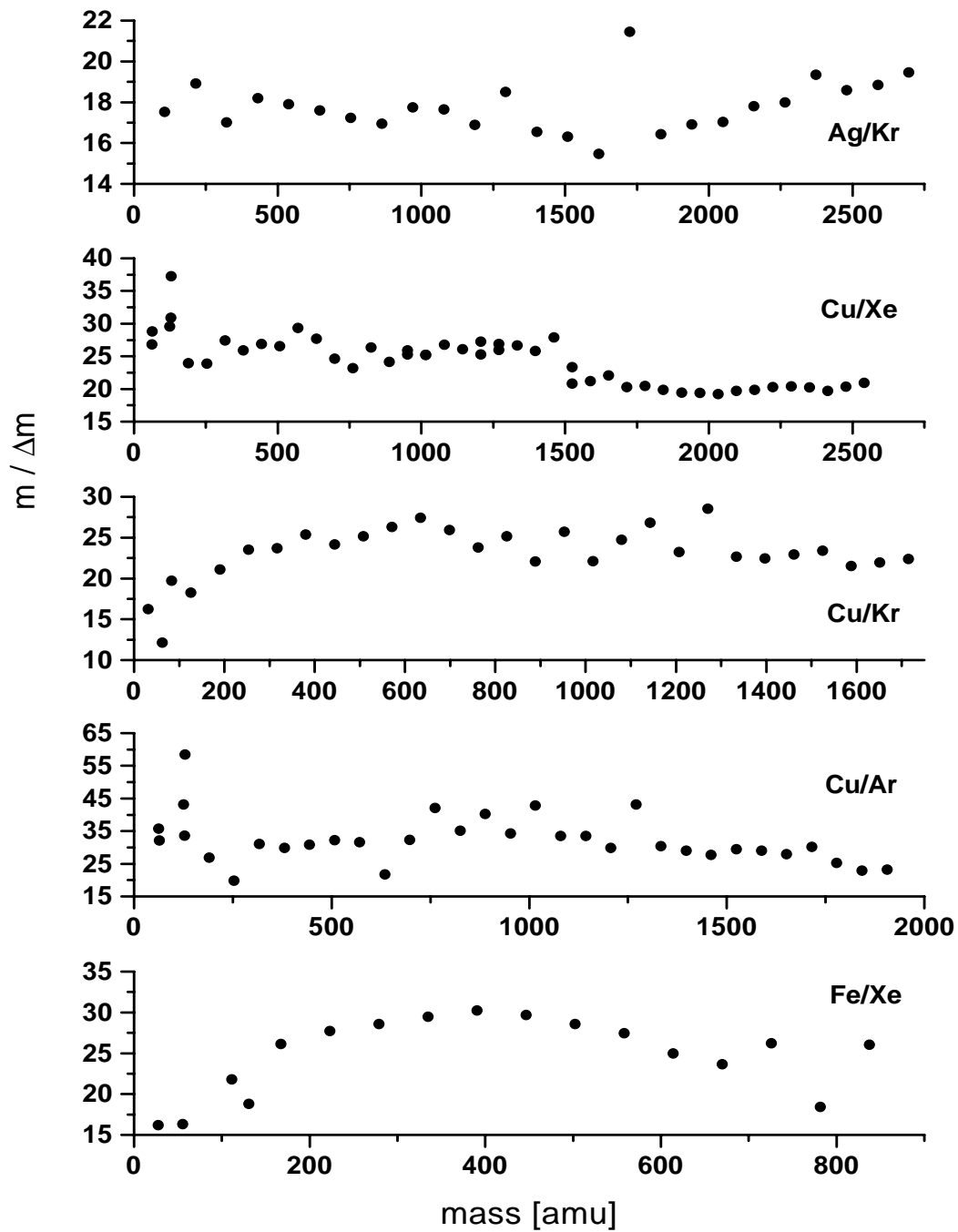


Abbildung 5.20: Zusammenfassung der Werte für das Auflösungsvermögen, ermittelt aus den vorangegangenen Yield Messungen.

gen die Masse in atomaren Masseneinheiten. Bei allen Spektren wurden die Peakbreiten  $\Delta m$  durch Multiplikation der entsprechenden Werte  $\Delta U$  mit 2 errechnet. Da die Sputterbedingungen, die Targetspannung und weitere elektrische und mechanische Freiheitsgrade für die Fokussierung nicht identisch waren, sind die Spektren nicht unmittelbar vergleichbar. Es zeigt sich auch, daß neben einzelnen Ausreißern (z.B.  $\text{Ag}_{16}$  oder  $\text{Cu}_2/\text{Ar}$ ), das Auflösungsvermögen relativ konstant ist, wenn auch nur auf mäßigem Niveau. Wie erwartet, hängt es nicht systematisch von der eingestellten Magnetfeldstärke ab.

Insgesamt ist das Auflösungsvermögen in den Yield-Spektren nur etwa halb so gut, wie es die Abbildungen zur Isotopentrennung von Kupferatomen und -dimeren zeigen. Die Stufe im Trennvermögen für Kupfercluster, die mit Xenon gesputtert wurden, kann dadurch erklärt werden, daß die Werte aus unterschiedlichen Files zusammengesetzt wurden. Eine gewisse Schwäche des Fitalgorithmus wird sichtbar: z.T. folgen die Peakbreiten den odd-even Schwankungen im Yield von Kupfer und Silber. Zusammenfassend kann man sagen, daß das Auflösungsvermögen mit Werten zwischen 1:16 und 1:35 den Anforderungen für die sortenreine Deponierung kleiner Metallcluster voll genügt.

Eine anderer Faktor, der das Auflösungsvermögen begrenzen könnte, sind zeitliche Instabilitäten, z.B. Schwingungen, Rauschen. Ein Maß dafür ist die kleinste Schrittweite  $\delta U$  der Steuerspannung, bei der noch eine Veränderung im Yield oder Ionenstrom gemessen werden kann. Dazu eignen sich besonders die scharfen Peaks der Sputtergase, die durch geeignete Einstellung der Brennweite der Beschleunigungslinse sichtbar werden. Bei einer Messung am Kupfertarget wurde die ansteigende Flanke des Argonpeaks genau ausgemessen. Im Intervall von 658 mV bis 659 mV wurde die Steuerspannung in 512 äquidistanten Schritten erhöht. Das entspricht einer nominellen Schrittweite von  $0,1 \mu\text{T}$ . Der DA-Wandler des Meßrechners hat jedoch nur eine Auflösung von 18 Bit, kann also nur eine Schrittweite von etwa 0,04 mV im Bereich 0V ... 10V abgeben. Es liegen daher immer zwanzig Meßpunkte auf einer Stufe. Abbildung 5.21 zeigt einen Ausschnitt, der innerhalb von zwei Minuten aufgezeichnet wurde (jeweils eine Sekunde).

Leider ist die Stabilität der Sputtergun nicht gut genug, als daß man diese Auflösung über einen größeren Zeitraum erwarten kann. Man erkennt auch die zeitliche Verzögerung an den Stufenkanten, die in den Kapazitäten in der Ansteuerung und der induktiven Last des Magneten begründet liegen. In der ersten Sekunde nach dem Umschalten ist der mittlere Strom in etwa der Mittelwert zwischen beiden Stufen, die Zeitkonstante  $\tau_{1/2}$  für den Ionenstrom liegt also deutlich unter einer Sekunde.

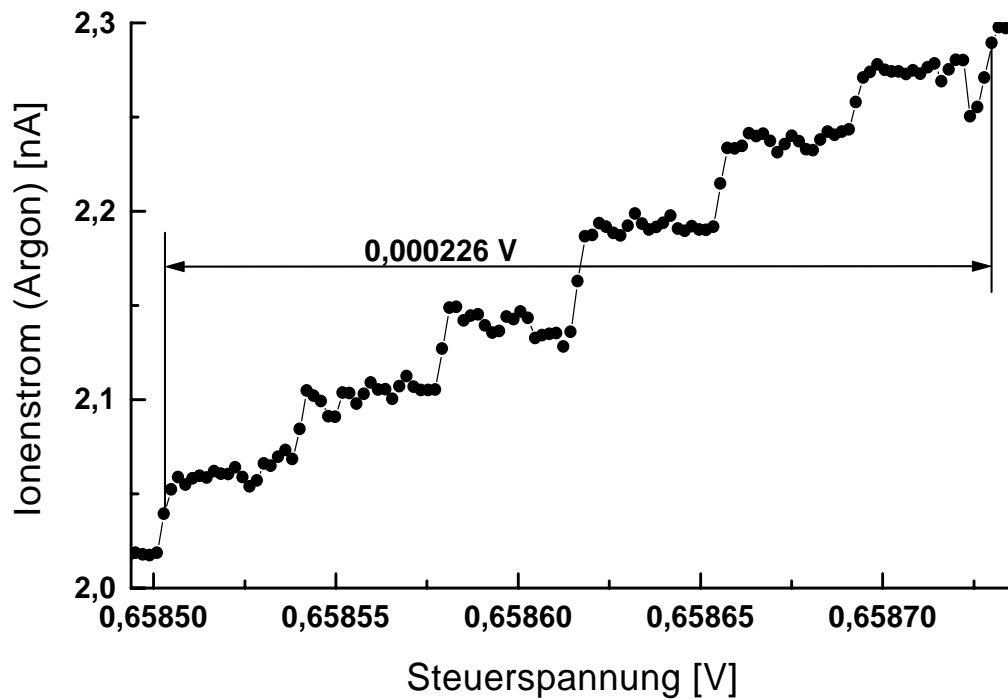


Abbildung 5.21: Messung zum Rauschen des Gesamtsystems. In der ansteigenden Flanke eines Argonpeaks (Sputtergas) wird das Magnetfeld mit kleinstmöglicher Schrittweite erhöht. Die Stufenbreite ist etwa  $2 \mu\text{T}$  (20 mGauss), das entspricht der Auflösung des DA-Wandlers zur Ansteuerung ( $18 \text{ Bit} \Leftrightarrow 1 : 262144 \approx 2 : 5,5 * 10^5$ , maximales Magnetfeld: 0.54 T).

## 5.5 Linearität

Für die eigentliche Aufgabe des Magneten, nämlich Massen zu trennen und bestmöglich wieder zu fokussieren, ist die Linearität des Magnetfeldes gegenüber der Steuerspannung von untergeordneter Bedeutung. Andererseits ist es im laufenden Meßbetrieb angenehm, wenn man mit einer einfachen Quadrierung der x-Werte schon eine Massenskala erhält. Auch die Identifizierung von unbekanntem Spurenelementen wird so vereinfacht. Es wurden daher mehrere Untersuchungen dazu angestellt:

- Der Lieferant, die Firma Danfysik in Dänemark hat sowohl die Neukurve des Magneten, als auch den „eingefahrenen“ Zustand dokumentiert. Es ist nur noch eine sehr geringe Abweichung von einem linearen Zusammenhang zwischen Stromstärke und Magnetfeld erkennbar. Bei 120 A Wicklungsstrom werden etwa 0,54 T erreicht.
- In [41] wird eine weitere Messung beschrieben. Diesmal wurde der Test zusammen mit dem Netzgerät durchgeführt, das auch im alltäglichen Betrieb mit ICARUS verwendet wird. Wie bereits erwähnt, liefert dieses Netzteil einen Ausgangsstrom von 0...120 A bei einer Eingangsspannung von 0...10 V. Auch diese Messung erbrachte keine signifikanten Abweichungen von der Linearität. Es wurde ein vergleichbares Magnetfeld gemessen.

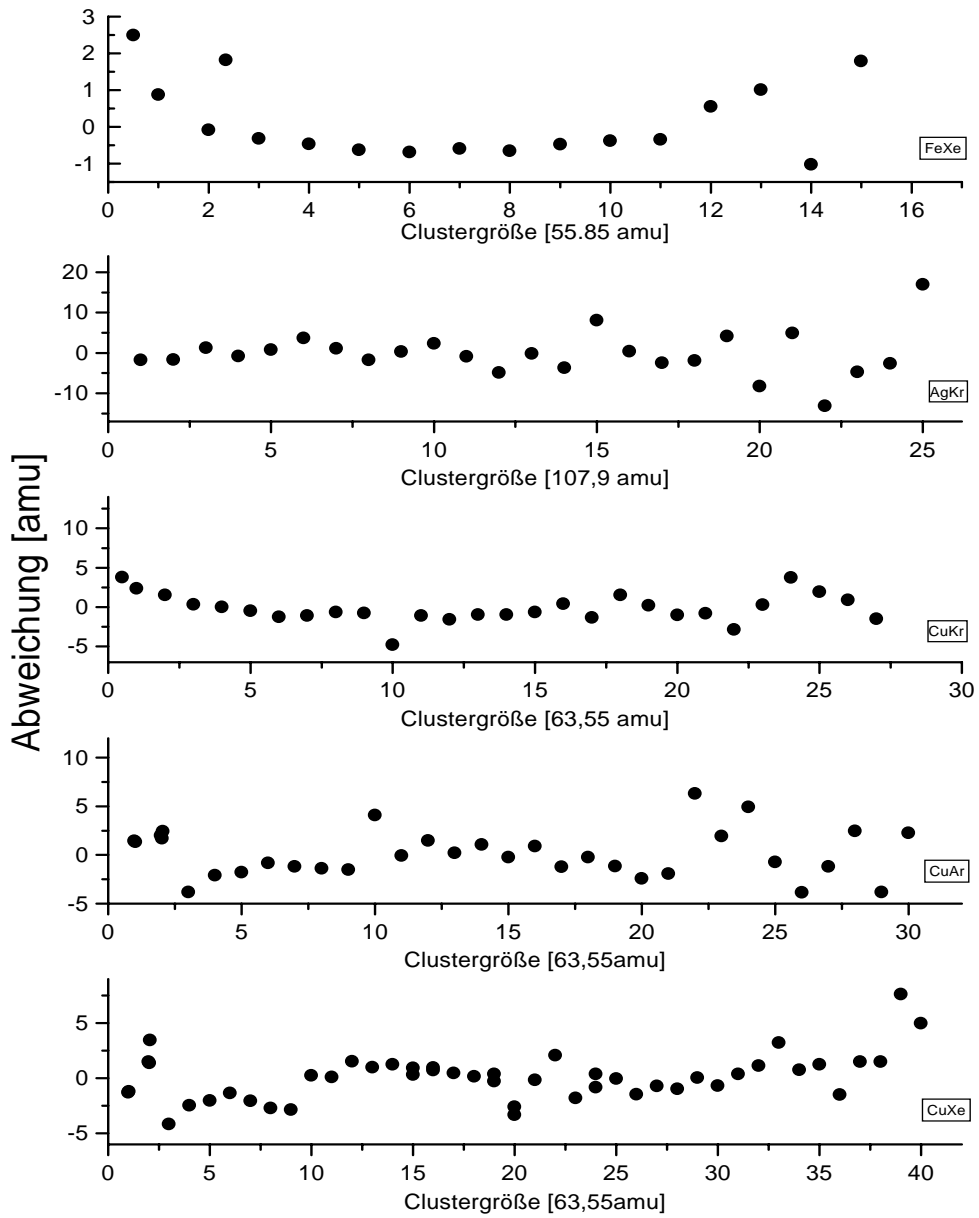


Abbildung 5.22: Abweichung der Fitwerte für die Ionenmassen von ihrer theoretischen Sollposition als Test für die Linearität des Magnetfeldes mit der programmierten Steuerspannung



- Mit den zuvor vorgestellten Massenspektren soll die Linearität der Magnetfeldstärke mit der Steuerspannung ebenfalls überprüft werden. Dazu ist in der Abbildung 5.22 für die fünf untersuchten Systeme (Ag/Xe, Cu/Xe, Cu/Kr, Cu/Ar, Fe/Xe) die Abweichung von der Linearität jeder Clustergröße aufgezeichnet. Auf der x-Achse findet sich jeweils die nominelle Clustergröße, die sich durch Abzählen ergibt. Dagegen aufgetragen wurde die Abweichung von der Masse, bei der die Fitfunktion des Peaks ihren Schwerpunkt hat, umgerechnet auf eine Massenskala. Diese war zuvor an die Meßwerte angefittet worden. Sollte die Magnetfeldstärke systematisch von dem Sollwert (nichtlinear) abweichen, so müßte sich das in einer ausgeprägten „Bananenform“ der Spektren in 5.22 bemerkbar machen. Offenbar ist aber die Ungewißheit in der Bestimmung der Peakposition zu groß, oder die Abweichung zu gering, als daß man eine systematische Linearitätsabweichung anhand der Daten feststellen könnte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Abweichung der Magnetfeldstärke vom programmierten Sollwert stets klein ausfällt. Die Peakform und der Yield sind davon mit Sicherheit unberührt. Auch geben diese Daten eine gewisse Sicherheit für die gefundenen Positionen der Supershells in den Kupferspektren.

## 5.6 Energieverteilung

Eine Messung der Energieverteilung von gesputterten Metallclusterionen ist mit der Anlage im Prinzip möglich. Dazu bietet es sich an, einen Detektor im Bereich des Fokus des Magneten auf Targetpotential zu legen, die Anlage auf optimalen Yield einzustellen und dann sukzessive das Targetpotential abzusenken, so daß nur noch Ionen mit erhöhter Energie den Detektor erreichen können. So bleibt gewährleistet, daß der Magnet stets optimal fokussierende Eigenschaften für die gerade betrachteten Cluster besitzt. D.h. Analysator und Detektor werden aufeinander eingestellt, durch Variation der Startenergie (Targetpotential) wird jeweils nur der Teil der Ionen detektiert, deren Startenergie zuzüglich Targetspannung im Akzeptanzfenster der aktuellen Einstellungen von Magnet und Analysator liegen. Der Vorteil dieses Ansatzes, gegenüber einer Variation des Analysatorpotentials, liegt darin, daß Effekte unterschiedlicher Transmissionswahrscheinlichkeiten durch den Magneten ausgeschlossen werden. Wie bereits dargestellt, liegt am Target eine sehr hohe Feldstärke an, so daß die primäre Abbildung (durch die Beschleunigungslinse) für alle Ionen weitgehend unabhängig von der Startenergie ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß es möglich ist, immer genau eine Masse zu betrachten. Die relative Energieunschärfe darf also nicht zu groß sein. Bei der Verwendung von Kupferatomen ist diese Voraussetzung erfüllt: die natürlichen Isotope haben 63 und 65 amu, also ist  $\Delta m : m \approx 0.03$ , die erwartete Energieunschärfe liegt aber unter 1%. Die Energieverteilung von Kupferquadrupeln kann hingegen so nicht gemessen werden, es sei denn, es läge Isotopenreines Material vor. Um diese Art von Messung durchführen zu können, bedürfte es zudem einer speziellen Detektorgeometrie. Sie muß zum einen Ionen eines bestimmten Energiebereichs selektieren, also beispielsweise ein Auffänger, der eine enge Eintrittsblende im Fokus des Dipolmagneten besitzt. Zum anderen ist zu beachten, daß der Clusterstrahl bei der Abbremsung eine stark divergente Form annimmt. Der Detektor müßte also so konstruiert sein, daß möglichst alle Ionen den Auffänger erreichen, auch wenn sie nur noch sehr geringe kinetische Restenergie besitzen. Ein solcher Detektor könnte z.B. aus einem hochgelegten Faradaycup bestehen, dessen Eingang mit einem geerdeten Gitter abgeschlossen ist. Ein solcher Cup wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht konstruiert oder simuliert. Es wurden daher auch keine systematischen Untersuchungen zur Energieverteilung der Cluster angestellt. Jedoch wurde bei der Deposition der Cluster während der Synchrotronmeßzeit darauf geachtet, die Cluster möglichst sanft landen zu lassen, teilweise lag das Probenpotential bei der Präparation über dem des Targets. Weitere Details sind in den folgenden Kapiteln aufgeführt.

**Fazit:**

Den geringen Primärionenstrom kann die Sputterquelle durch einen guten Fokus teilweise wieder ausgleichen, die Ionenausbeute steigt sehr stark mit der Stromdichte an. Es wurde letztendlich nicht geklärt, ob hier Nachionisationseffekte oder eine erhöhte Verdampfungsrate entscheidend sind. Fest steht jedoch, daß hier ein großes Potential zur Verbesserung schlummert. Durch besseres Alignment von Plasmafäden und optischer Achse, Erhöhung von Primär- und Fokussierspannung, sowie einer Erhöhung der Elektronendichte im Sputterstrahl sollte der nutzbare Strombereich der Gun verdoppelt oder verdreifacht werden können.

Zudem haben Verbesserungen der Strahlmonitore in jüngster Zeit (nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit) eine deutliche Erhöhung des Clusterstroms am Target ergeben. Der nutzbare Clusterstrom konnte deutlich gesteigert werden (ca. um einen Faktor 3-4), so daß jetzt eine noch größere Gruppe von Clustern für die Messungen zur Verfügung steht.

# Kapitel 6

## Ergebnisse der Synchrotronmeßzeit

### 6.1 Probenpräparation am Synchrotron

Die Herstellung des Meßobjekts „Cluster mit definierter Größe in Edelgasmatrix“ wurde von folgenden Grundannahmen bzw. Forderungen geleitet:

- Das Signal der Cluster muß sich von dem der Unterlage abtrennen lassen. Auch wenn der Untergrund stets größer ausfällt als das Meßsignal der Cluster, so muß doch sichergestellt werden, daß der Untergrund in der Nähe der interessierenden Absorptionskante flach ist. Als Unterlage für die Messung an der Eisen 2p Kante bot sich Ruthenium an. Es hatte in diesem Fall auch den Vorteil der leichten Verfügbarkeit. Die Präparation war mir aus früheren Arbeiten schon gut vertraut, z.B. [122].
- Die Unterlage wird im Verlauf der Präparationen und Messungen nicht verändert, sie behält ihre charakteristischen Eigenschaften. Es ist also nicht erlaubt Material zu implantieren oder den Kristall durch Diffusion zu verschmutzen. Als Sperrschicht wurde eine 2x1 Sauerstoffmonolage auf die Ruthenium [001] Oberfläche aufgebracht, die die Diffusion von Eisen in den Kristall verhinderte. Sie wurde mehrmals täglich erneuert.
- Die Deponierung der Cluster auf der Oberfläche geschieht zerstörungsfrei, d.h. die Cluster zerplatzen beim Auftreffen auf die Probe nicht. Theoretische [109], [110] und experimentelle [111] Untersuchungen hatten bereits gezeigt, daß eine Edelgaspufferschicht einen wirksamen Schutz bietet und ein echtes „soft landing“ ermöglicht. Der Einkristall wurde daher stets mit mehreren Lagen Argon belegt, um den Stoß zu mildern. Andererseits haben erste, bisher unveröffentlichte Messungen mit ICARUS

bei BESSY II im Frühjahr 1999 gezeigt, daß eine Argonmonolage zumindest für Eisentrimere kein wirksamer Puffer ist. Die Nexafsspektren unterscheiden sich wesentlich von denen mit Argonmultilage.

- Selbst „Magic Metal Clusters“, also solche mit abgeschlossener elektronischer Schale, können kollabieren, d.h. sich zu einem größeren zusammenschließen oder sich zu einer zweidimensionalen Insel ausdehnen [113]. Andererseits sind sie auch bei erhöhter Temperatur auf einer geeigneten (Isolator-)unterlage stabil. Zur Vermeidung von unkontrollierter Inselbildung wurde die Kristalltemperatur zwischen den Temperschritten stets auf etwa 15 - 20K gehalten. Die Sauerstofflage auf der Oberfläche des Rutheniumkristalls sollte auch den unmittelbaren elektronischen Kontakt zwischen Eisen und Ruthenium verhindern, d.h. die gegenseitige Beeinflussung und Wechselwirkung der Valenzniveaus wird durch die reduzierte Zustandsdichte behindert.

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt im Detail, wie die Probe vor der Deposition von Clustern vorbereitet und qualifiziert wurde.

### 6.1.1 Qualifizierung saubere Probe, TPD

Für die später folgenden Messungen zur Stabilität der Cluster bei unterschiedlichen Temperaturen war eine gut definierte Unterlage erforderlich. Zwar wurde vor der Deposition der Cluster ein Edelgasfestkörper (Argon) aufgebracht, später folgte aber eine sukzessive (kurzzeitige) Temperaturerhöhung, so daß das Argon desorbierte und die Cluster unmittelbar mit dem sauerstoffbedeckten Rutheniumkristall (2x1 Überstruktur) in Berührung kamen. Die Probe wurde schon früher verwendet [43] und war dazu wie üblich durch schleifen, polieren und sputtern präpariert worden. Dabei wurde sie auch mit LEED inspiziert. Nach dem Einbau in die neue Meßkammer konnte sich die Präparation daher auf einige Temperschritte und Sauerstoffzyklen beschränken. Dabei wird der Rutheniumkristall mehrfach (typischerweise 10 bis 20x) auf 1450 K geheizt. Während der Abkühlphase wird über eine Gasdusche eine große Menge Sauerstoff angeboten. Ziel ist es dabei, die verbleibenden Kohlenstoffreste zu oxidieren, um sie beim nächsten Heizschritt als Kohlenmonoxid zu desorbieren. Ein abschließender Tempersschritt von 30 s bei 1570 K schließt die Reinigung ab.

Neben der elementspezifischen Messung der Photoabsorption (NEXAFS) war Xe-TPD [32] bzw. TDS der wichtigste Test auf Sauberkeit der Probe am Synchrotron. Dabei wird eine definierte Menge von Xenon, z.B. 2 Monolagen, auf der kalten Probe deponiert. (Das verwendete Gasdosiersystem wird im

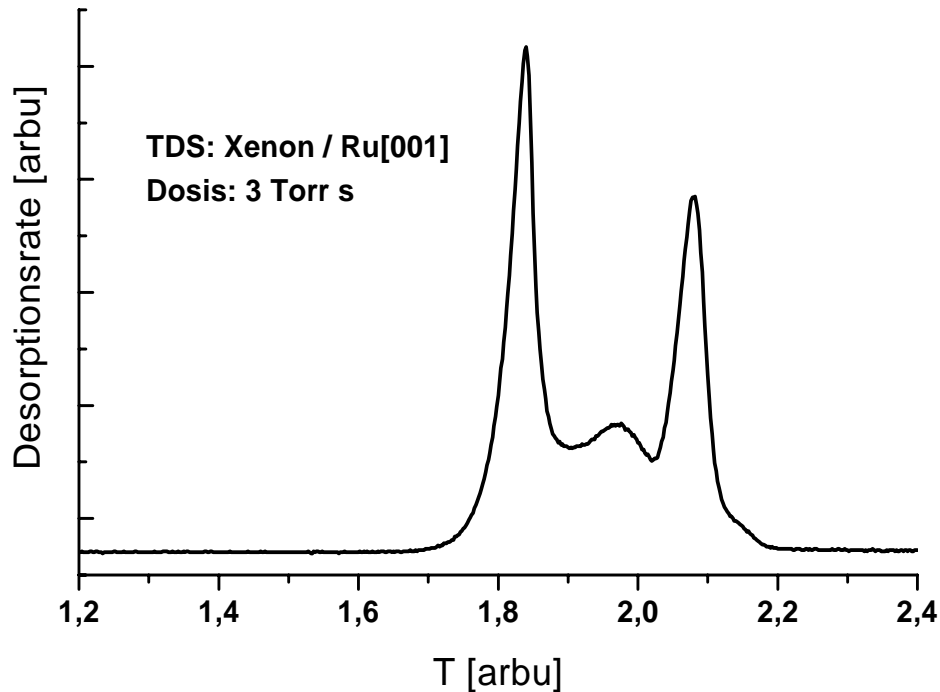


Abbildung 6.1: Xenon Thermodesorptionsspektrum; zwei Monolagen Xenon desorbieren von der Rutheniumeinkristalloberfläche. Der Dip zwischen den beiden Peaks der letzten Monolage zeigt einen Phasenübergang und damit eine saubere, geordnete Oberfläche an.

Anhang kurz erklärt.) Danach wird der Kristall möglichst nah an die Einlaßblende eines Quadrupolmassenspektrometers geschwenkt, das auf die Xenonmasse eingestellt ist. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit soll das Quad nur Edelgasatome nachweisen, die von der Oberfläche (nicht von der Rückseite oder dem Probenhalter) desorbieren. Auch muß der Hintergrund, der vom Restgasdruck entsteht, unterdrückt werden. Die eigentliche Messung besteht darin, daß die Proben temperatur linear mit der Zeit erhöht wird, eine typische Rampe ist 1K / s. Ein Plot der Desorptionsrate (Strom des Quadrupols) gegen die Temperatur ergibt das TPD-Spektrum. In Abbildung 6.1 ist ein Beispiel gezeigt, das zu Beginn der eigentlichen Synchrotron Messungen aufgezeichnet wurde. Man erkennt deutlich drei Peaks, die sich wie folgt zuordnen lassen:

der erste und größte Peak kann mit der Desorption der zweiten Lage assoziiert werden. Diese ist schwächer an das Substrat gebunden als die Atome, die unmittelbar mit dem Kristall in Kontakt sind. Die Monolage desorbiert in zwei Stufen. Nachdem ein Teil die Oberfläche verlassen hat, findet ein Phasenübergang statt. Die neuorganisierte Lage ist etwas stärker gebunden und desorbiert daher erst bei einer höheren Temperatur. Der Phasenübergang kann aber nur stattfinden, wenn die Selbst(re)organisation der Xenonmonolage nicht behindert wird. Jede Art von Verschmutzung und Störungen in der Periodizität behindern die dazu notwendige langreichweitige Wechselwirkung der Xenonatomlage. Die Gestalt des TPD reagiert darauf sehr empfindlich: der Dip zwischen den beiden letzten Peaks verschwindet sehr schnell, bei „schlechten“ Proben bleibt noch nicht einmal eine Schulter sichtbar. Bei sehr gut präparierten Einkristalloberflächen zeigt ein fachgerechtes TDS einen Dip, der bis auf weniger als den halben Wert des vorletzten Peaks abfällt.

Mit der gleichen Spektroskopie wurde auch die Schichtstärke der aufbrachten Argonpufferschicht kontrolliert. Die Abbildung 6.2 zeigt eine Serie von Thermodesorptionsspektren, die an unterschiedlich starken Argonschichten aufgenommen wurden. Der letzte Peak enthält eine Monolage Argon, über eine Integration kann also aus jedem Spektrum die Anzahl der Argonschichten ermittelt werden. Eine Dosis von 0,6 Torr s entspricht in etwa zwei Monolagen Argon, bei gegebener Geometrie und Bauart von Gasdusche und Probe. Vor der Deponierung der Cluster wurden stets 3 Torr s Argon angeboten, also etwa zehn Monolagen aufgebracht.

### 6.1.2 Messung der Dichte deponierter Cluster

Alle bisherigen Messungen zur Clusterstrahldichte waren beschränkt auf die Dimensionen der verwendeten Detektoren. Zwar kann man am Probendetektor den äußeren Potentialring (F) zusammen mit dem Stift und den vier Quadranten auf ein gemeinsames Potential mit dem Korrekturring (E) der Bremslinse legen (vgl. Abb. 4.8). Dies eröffnet die Möglichkeit, den Detektor in x oder y Richtung relativ zur Bremslinse zu scannen und das erhaltene Signal zu differenzieren. Diese Daten würden -ähnlich wie die Messungen aus Abschnitt 5.1- eine Information über die Strahldichte liefern. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, daß es nur indirekt wirkt, und daß zwei elektrische Freiheitsgrade für eine optimale Fokussierung aufgegeben werden müssen. In diesem Abschnitt wird daher eine direkte, elementspezifische Methode vorgestellt, die sich aber leider nur mit ortsauffösenden Strahlungsquellen (z.B. Laser oder Synchrotron) durchführen läßt.

Das Verfahren zur Messung der relativen Clusterdichte an verschiedenen Plätzen auf der Probe beruht auf dem PY-Signal der Cluster. Dazu wer-

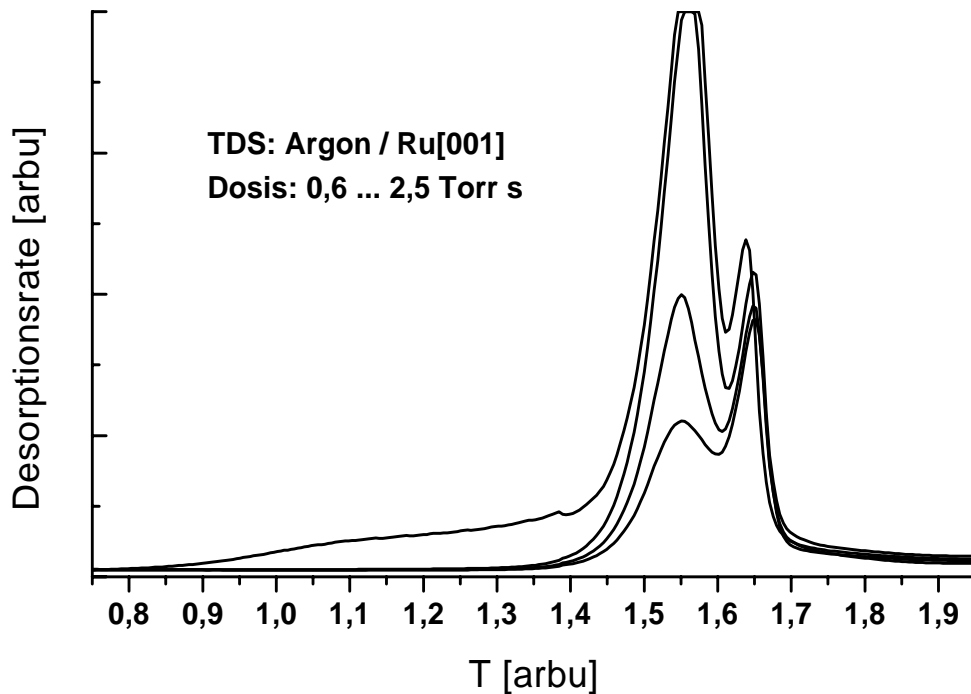


Abbildung 6.2: Thermodesorptionsspektren von verschiedenen Argonschichten. Die Bestimmung der Schichtstärke erfolgt durch Integration: der letzte Peak enthält eine Monolage. Am oberen Ende der Skala trat Sättigung des Meßverstärkers ein.

den die NEXAFS Spektren normiert und die Oszillatorstärken untereinander verglichen. Eine genaue Beschreibung des Auswerte- und Normierungsverfahrens findet sich im Kapitel 2.3.4 „NEXAFS, Auswertung der Spektren“, der physikalische Hintergrund der Eisenspektren wird im folgenden Kapitel 6.2 besprochen. Im vorliegenden Fall wurden  $\text{Fe}_2$  Cluster auf den Ruthenium Kristall mit sehr geringer Energie dosiert: das Potential der Probe lag 11 Volt über dem des Targets, das heißt die Cluster waren bei der Landung langsamer als beim Start. Messungen [98] hatten gezeigt, daß die Energieverteilung von gesputterten Eisendimeren und -trimeren bei etwa 5-10 eV ihr Maximum hat. Die meisten Eisendimere erreichen also unter diesen Umständen die Probe nicht, ein Vergleich mit Abb.5.4 zeigt aber, daß hier genügend Spielraum besteht. Zur Isolation der Cluster von der Unterlage und als Pufferschicht



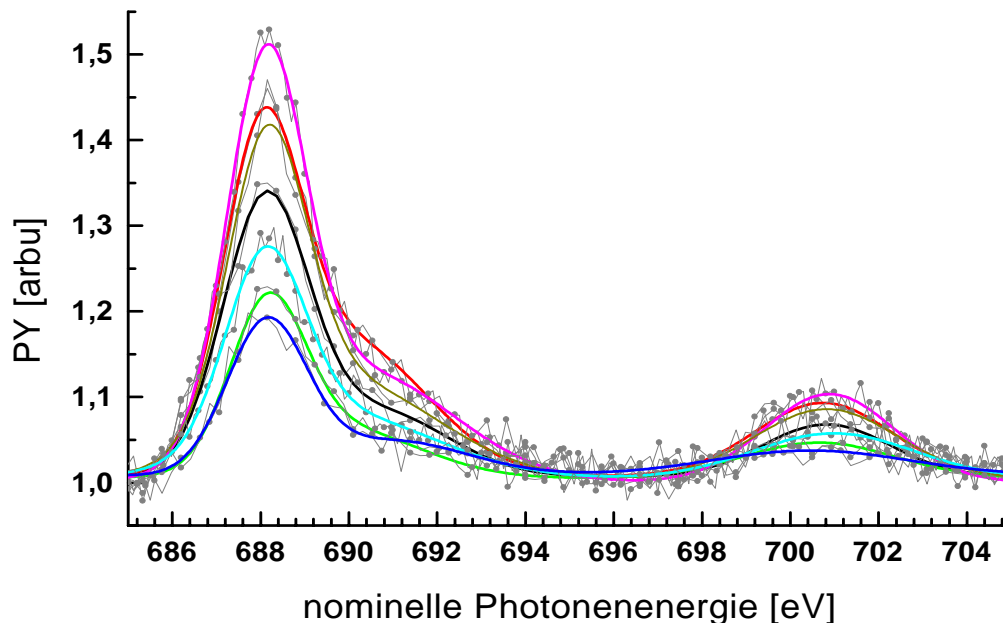


Abbildung 6.3: Zusammenstellung NEXAFS Spektren (PY) von  $\text{Fe}_2$  Clustern, einschließlich Fitfunktionen, aufgenommen an verschiedenen Orten auf der Probe zur Bestimmung der Clusterdichte.

waren 3 Torr Argon (entspricht in etwa 10 Atomlagen) aufgebracht worden. Der Clusterstrom erreichte zuvor 0,7 nA auf der 2 mm dicken Detektormitte (Stift). Dies entspricht in etwa einer Flußdichte von  $1,25 \cdot 10^{11}$  Clustern pro Sekunde und Quadratzentimeter. Nach 400 s waren demnach auf einem Durchmesser von 2 mm eine durchschnittliche Dichte von  $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  erreicht. Der Gesamtstrom auf der Probe betrug 2 nA. An verschiedenen Stellen auf der Probe wurden dann NEXAFS-Spektren aufgezeichnet: 680...710 eV nominelle Photonenenergie<sup>1</sup>,  $30 \mu\text{m}$  Monochromatorspalt, 400 V Retardspannung, 2900 V  $HV_{PY}$ . Die normierten Spektren sind in Abbildung 6.3 aufgetragen. Aus diesen Spektren wurden dann die Oszillatorstärken der Peaks bei nominell 688.1 eV, 690.3 eV und 700.9 eV bestimmt. Das Ergebnis ist in der Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Mit diesen Werten ist es dann möglich, die radiale Clusterdichtevertei-

<sup>1</sup>Die eingestellte (nominelle) Energie von 680...710 eV entsprach in Wirklichkeit einem Bereich von 700...730 eV.

Tabelle 6.1: Oszillatorstärken der Spektren aus Abb. 6.3. Von links: Nummer des Spektrums, Koordinate x und y, normierte Oszillatorstärken bei nominell 688.1 eV, 690.3 eV und 700.9 eV, Summe daraus, Abstand vom Ort mit maximaler Intensität in mm.

num	x	y	688,1 eV	690,3 eV	700,9 eV	Summe	Abstand
136	1,0	12,4	0,755	0,307	0,221	1,284	0,50
139	1,0	12,4	0,772	0,674	0,332	1,778	0,50
141	1,0	13,0	0,385	0,249	0,180	0,815	0,78
142	1,0	11,8	0,392	0,179	0,165	0,737	0,78
143	1,0	12,5	0,484	0,405	0,241	1,130	0,51
144	0,5	12,4	0,976	0,663	0,380	2,019	0,00
145	0,7	12,4	0,740	0,607	0,334	1,681	0,20

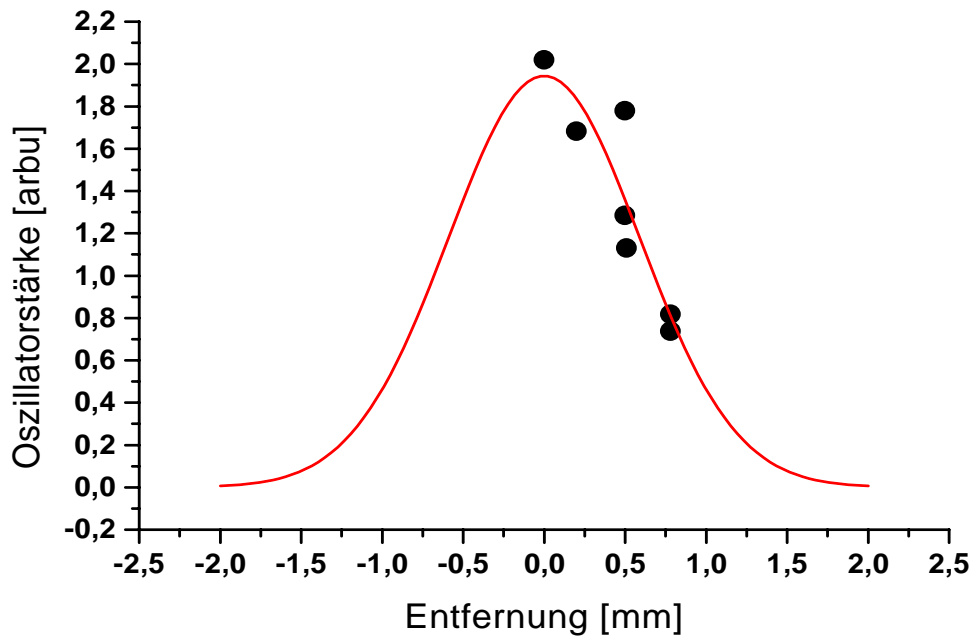


Abbildung 6.4: Bestimmung der Clusterdichteverteilung aus den gemessenen Oszillatorstärken der Eisendimere. Eine Oszillatorstärke von 2 entspricht hier einer Dichte von etwa  $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Fe<sub>2</sub> Cluster.

lung zu bestimmen. In Abbildung 6.4 ist die Summe der Oszillatorstärken in Abhängigkeit vom Abstand zum Nullpunkt aufgetragen. Zudem wurde eine Gaußfunktion angefitet. Sie hat eine Halbwertsbreite von 1,4 mm.

Aus dem zuvor gemessenen Gesamtstrom auf den Stift ( $I=0,7\text{ nA}$ ), der Depositionsdauer  $\Delta t$ , der daraus resultierenden Gesamtzahl an Clustern  $C$  (auf einer Fläche von 1 mm Radius) und dem Integral der Fitfunktion in den Grenzen zwischen -1 und +1 ( $O=2,6$ ) kann nun eine Relation zwischen normierter Oszillatorstärke  $o(r)$  und Clusterdichte  $c(r)$  hergestellt werden.

Es gilt:  $C = I * \Delta t * 6,24 * 10^{18} \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1,75 * 10^{12}$ . Daraus errechnet sich eine mittlere Clusterdichte von  $c_m = C/\pi * 100 \text{ cm}^{-2} = 5,57 * 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Der Mittelwert der Fitfunktion im Intervall von -1 bis +1  $o_m$  beträgt 1,3, d.h. es gilt die Beziehung  $c(r) = c_m/o_m * o(r) = 4,3 * 10^{13} \text{ cm}^{-2} * o(r)$ , es wird also eine Dichte von etwa  $8 * 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ Fe}_2$  Cluster im Peak erreicht. Setzt man eine Gitterkonstante für Eisen von  $2,87 \text{ \AA}$  [44] voraus <sup>2</sup>, so entspricht dies etwa 13% einer Monolage. Bei diesen Überlegungen war es nicht notwendig die genaue Photonenzahl zu kennen. Die Oszillatorstärken errechnen sich aus den Integralen der Fitfunktionen. Es wurde lediglich angenommen, daß der Normierungsprozeß die Unterschiede im Photonенfluß zwischen den Einzelspektren ausgleicht. Theoretisch könnten die Ergebnisse durch eine Agglomeration von einzelnen Clustern verfälscht werden, dagegen spricht die geringe Wahrscheinlichkeit, daß zwei Cluster in der dreidimensionalen Argonmatrix unmittelbar in Kontakt kommen, insbesondere auch die Tatsache, daß es sich bei diesem Versuch um einen magischen Cluster handelt, der sehr stabil ist und keine Inseln bildet. Auch die Ergebnisse in Abschnitt 6.2.2 weisen in diese Richtung. Anfangs wurde mit einem Monochromatoraustrittsspalt von  $200 \mu\text{m}$  gemessen, da aber in dieser Zeit die Positionierung von Gitter und Spiegel am PM5 nicht sehr gut funktionierten, wurde das Rauschen der Spektren von den Positionierfehlern dominiert, nicht von statistischen oder meßtechnischen Unzulänglichkeiten. Daher wurden alle weiteren Spektren mit dem  $30 \mu\text{m}$  Spalt aufgenommen, ohne daß sich die Statistik weiter verschlechterte, jedoch mit etwas besserer Auflösung. Die Neupositionierung des Monochromators vor jedem Meßpunkt dauerte im Schnitt länger als die Messung an sich. Unter optimalen Bedingungen wäre also in der gleichen Zeit -unter Verwendung des  $100 \mu\text{m}$  Spalts- eine 5-6 mal bessere Statistik möglich gewesen. Die nominelle Energie weicht vom wirklichen Wert ab, sie liegt in allen gemessenen Spektren um etwa 20 eV zu tief. Die Ursache dafür könnte in der Strahlage im Speicherring begründet liegen.

---

<sup>2</sup>Der Abstand zwischen den Atomen im Eisendimer beträgt aber nur etwa  $1,87 \dots 2,02 \text{ \AA}$ , EXAFS Daten, [45]

## 6.2 Cluster-NEXAFS: Ergebnisse und Interpretation

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Ergebnissen zur Messung von NEXAFS Spektren an unterschiedlich großen Eisenclustern. Es wird gezeigt, daß die Messungen ein unterschiedliches Spektrum für die verschiedenen Clustergrößen ergeben, daß also sowohl die weiche Landung der Cluster gelingt, als auch eine stabile Lagerung in der Argonmatrix möglich ist. Zudem wird gezeigt, daß die Stabilität der Cluster von ihrer Größe abhängt, daß also Nukleationstemperatur und Inselbildung wie erwartet auch vom Ausgangszustand (und nicht nur vom Element) abhängen.

Abbildung 6.5 zeigt einen Vergleich von verschiedenen Festkörper- und Einzelatomspektren. Es wurde keine absolute Energieeichung für die Messungen am HEPGM3 erstellt. Die Werte der Photonenenergie wurden daher so korrigiert, daß die Spektren mit den Literaturdaten vergleichbar werden.

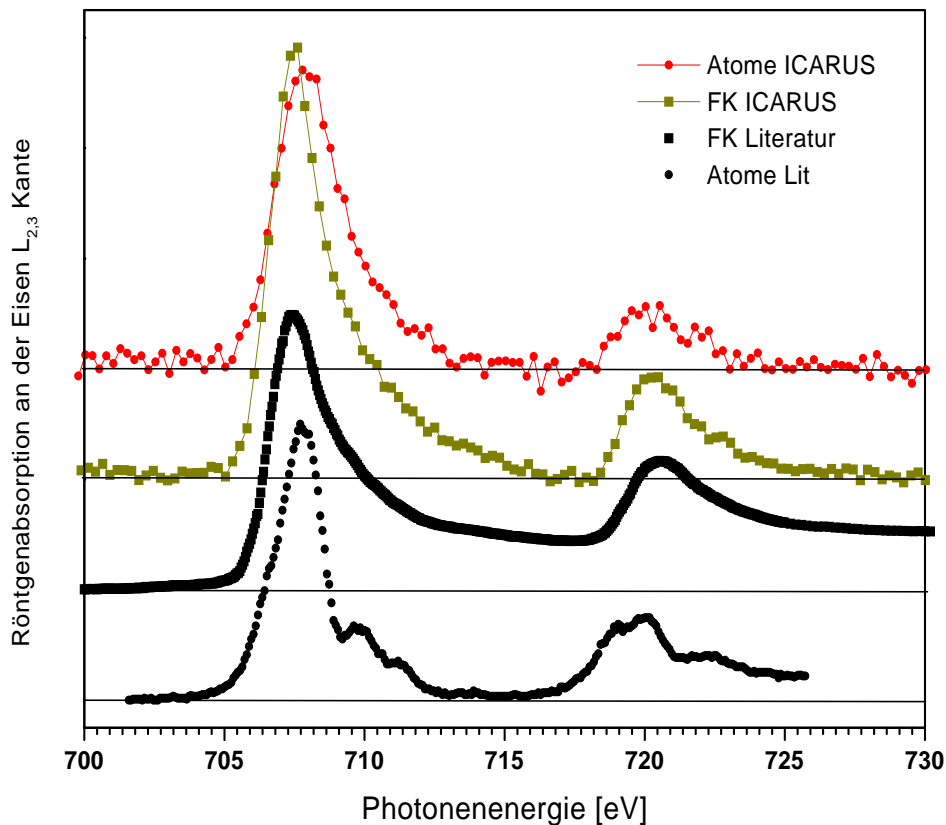


Abbildung 6.5: Vergleich von Spektren aus der Literatur [114], [115] und Messungen dieser Arbeit. Bei dem Festkörperspektrum aus der Literatur wurde die Absorptionsstufe nicht unterdrückt.

Es fällt auf, daß die Energieskala des an Eisendampf gemessenen Spektrums [115] gegenüber den anderen Werten gestaucht zu sein scheint. Bei allen weiteren Spektren wird eine relative Energieeichung durchgeführt, d.h. die Spektren eines Plots werden relativ zueinander ausgerichtet. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Literaturwerten ist zudem die Energieskala um 20 eV verschoben. Bei der Bestimmung des Untergrunds für ein Festkörperspektrum muß im Gegensatz zu Molekül- oder Clusterspektren eine Absorptionsstufe mit in Betracht gezogen werden [21]. Da die folgenden Auswertungen aber stets die Absorption von einzelnen Zuständen betrachten, ist der Untergrund so angelegt worden, daß auch die Absorptionsstufe in den Plots unterdrückt wird. Die Abbildung 6.6 verdeutlicht die Vorgehensweise. Durch die Lage, Steigung und Höhe der Rampe werden insbesondere die Anteile mit höherer Energie beeinflusst, eine gewisse Willkür ist unbestreitbar. Andererseits ist eine fundierte Analyse mit dem vorhandenen Datenmaterial kaum möglich.

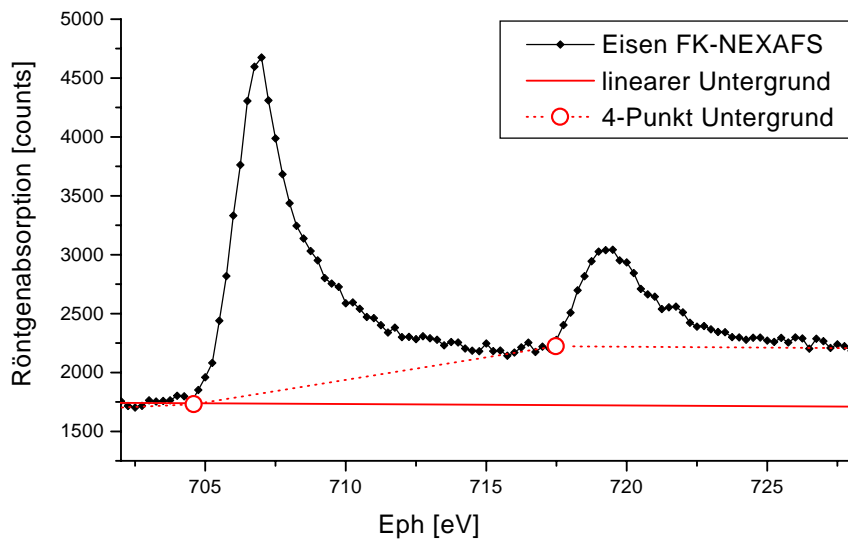


Abbildung 6.6: Im Gegensatz zu der gebräuchlichen linearen Untergrundfunktion, die eine Absorptionskante als Stufenfunktion sichtbar machen kann, wird die Stufe durch Verwendung einer Vierpunktfunktion unterdrückt.

### 6.2.1 Eisenatome

Zunächst werden die Messungen zur Röntgenabsorption von Eisenatomen auf mit Sauerstoff bedecktem Ruthenium (001) vorgestellt. Es wurde an der Eisen  $L_{2,3}$  Kante gemessen, d.h. die Stärke der Übergänge von  $Fe\ 2p_{3/2}$  und  $Fe\ 2p_{1/2}$  in unbesetzte  $Fe\ 3d$  Niveaus bestimmt.

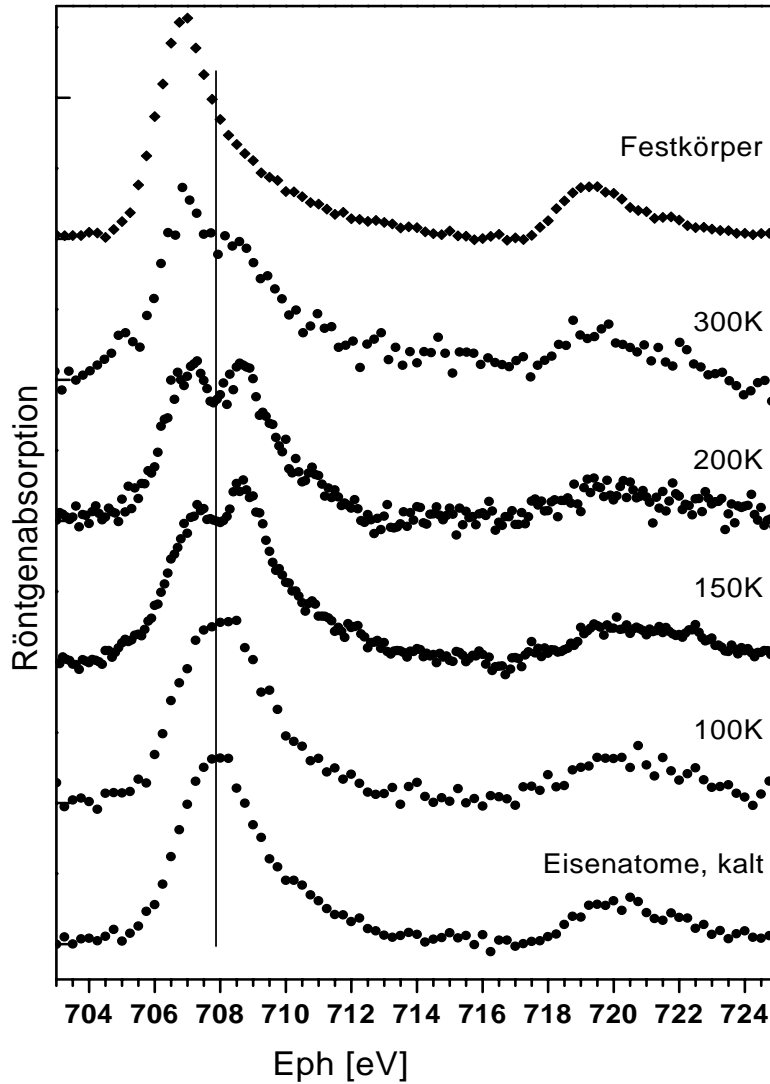


Abbildung 6.7: Röntgenabsorptionsspektren für Eisenatome auf Ruthenium (001) mit  $2 \times 1$  Sauerstoffüberstruktur. Nach der Deposition in Argonmultilayer wurde jeweils kurzzeitig geheizt. Zum Vergleich ist ein Spektrum aufgetragen, das unter gleichen Bedingungen am Fokussiering der Probe (Stahl) aufgenommen wurde.

Nachdem die Clusterquelle auf die Masse der Eisenatome optimiert worden war, wurde die Probe noch einmal kurzfristig auf 1450 K geheizt. Während der Abkühlphase wurde Sauerstoff angeboten. Diese Art der Präparation führt zu einer 2x1 Überstruktur. Anschließend wurde bei kalter Probe (Thermospannung  $-6.3 \text{ mV} \approx 20 \text{ K}$ ) etwa zehn Lagen Argon aufgebracht. Die Targetspannung in der Sputterkammer betrug 722 V, das Probenpotential 733 V, es konnten also nur Ionen mit einer Startenergie über 11 V die Probe erreichen. Über 83 s floß ein Strom von 12.5 nA auf die Probe (1037,5 nAs); bei der vorherigen Optimierung konnte etwa die Hälfte des Gesamtstroms am Mittelstift des Strahldetektors (Durchmesser: 2 mm) gemessen werden. Die durchschnittliche Dichte in diesem Bereich betrug also  $2 * 10^{14}$  Eisenatome pro Quadratzentimeter. Die Hochspannung am PY-Detektor betrug bei allen NEXAFS Messungen 2900 V, die Retardspannung 400 V.

Die Abbildung 6.7 zeigt die Zusammenfassung der normierten Spektren. Bei allen Messungen betrug die Probertemperatur etwa 20 K. Dazwischen wurde kurzfristig auf 100 K, 150 K, 200 K und 300 K geheizt. Zum Vergleich sind die Daten für den Eisenfestkörper, gemessen am Fokussiering, mit aufgetragen. Der zunächst dominante erste Peak wird bei einer Heiztemperatur von 100 K kaum verändert. Nach kurzzeitigem Heizen auf 150 K ist eine deutliche Aufspaltung in zwei etwa gleich große Peaks sichtbar geworden, die auch bei 200 K nahezu unverändert besteht. Nach der Erwärmung der Probe bis auf Raumtemperatur erscheint der energetisch niedriger liegende Anteil verstärkt, das Spektrum ähnelt dem des Festkörpers schon sehr.

Um eine konkretere Aussage treffen zu können, wurden alle Spektren mit Fitfunktionen simuliert, analog zur Abbildung 6.10. Dazu wurden bei den Spektren ab 150 K drei Gaußpeaks verwendet, für das Spektrum bei 100 K und für die frisch deponierten Cluster genügte jeweils ein Satz von zwei Funktionen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.8 aufgetragen. Es stellt sich zum einen heraus, daß die Energien der neugebildeten Zustände sich mit der Temperatur nur sehr schwach verändern (abfallen) und auch mit den Energien der Festkörperspektren gut übereinstimmen. Dabei ist zu beachten, daß der dritte, sehr breite Peak P3 nur schwer quantitativ zu erfassen ist. Dadurch ist dann auch die Unsicherheit bei der Bestimmung des aufgespaltenen Peaks, insbesondere des höherenergetischen Teils P2b vergleichsweise hoch. Die Daten zeigen jedoch eindeutig, daß die Röntgenabsorption bei beiden Zuständen, bei allen Temperaturen und auch im Festkörper ungefähr gleich ist. Daß der unterste Peak mit zunehmender Erwärmung das Spektrum optisch dominiert, liegt in erster Linie daran, daß er schmaler wird, ein Indiz für eine fortschreitende Koordination oder Ordnung. Die Atome tendieren offenbar sehr früh zu einer Insel- oder Tropfenbildung. Die Aufspaltung des Übergangs P1 in zwei Übergänge P2a und P2b zeigt, daß die Atome sich schon bei 150 K zu

größeren Gruppen zusammengeschlossen haben und daher Endzustände und Übergangswahrscheinlichkeiten ähnlich des Festkörpers besitzen.

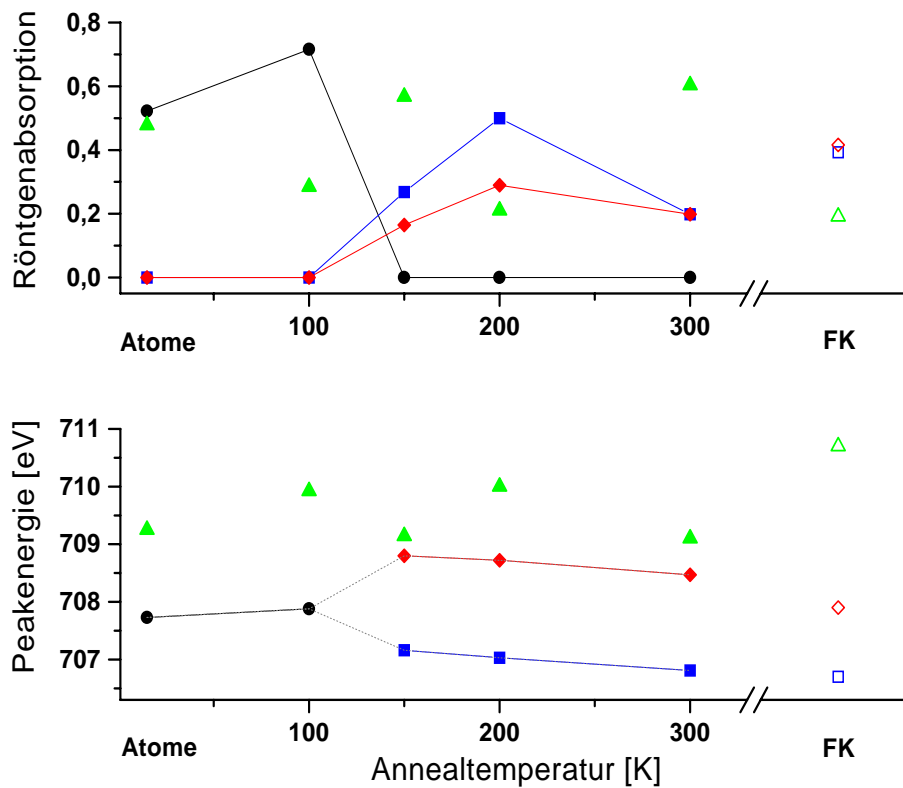


Abbildung 6.8: Die Auswertung der Einzelspektren an der Eisen  $L_{2,3}$  Kante durch Fit zeigt die quantitativen Anteile an der Röntgenabsorption der unterschiedlichen Peaks und ihre Lage. Im oberen Graphen sind die relativen Oszillatorstärken der beteiligten Peaks dargestellt, unten die Peakenergie in Abhängigkeit von der Temperatur. Zwischen 100 K und 150 K spaltet der erste Peak P1 (Kreise) in zwei neue Absorptionsübergänge P2a (Quadrate) und P2b (Rauten) auf. Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur stimmen die Peakenergien von P2a und P2b gut mit dem Festkörper überein.



### 6.2.2 Eisendimere

Bei vergleichbaren Meß- und Präparationsbedingungen wie bei den Eisenatomen (Ionenladung: 800 nAs, also etwa  $3 \cdot 10^{14}$  Eisenatome pro Quadratzentimeter) wurden die folgenden Spektren für Eisendimere gewonnen. Der Auftrag der unterschiedlichen Eisendimerspektren in Abbildung 6.9 zeigt ein deutlich anderes Bild als bei den vorherigen Messungen an einzelnen Atomen. Der

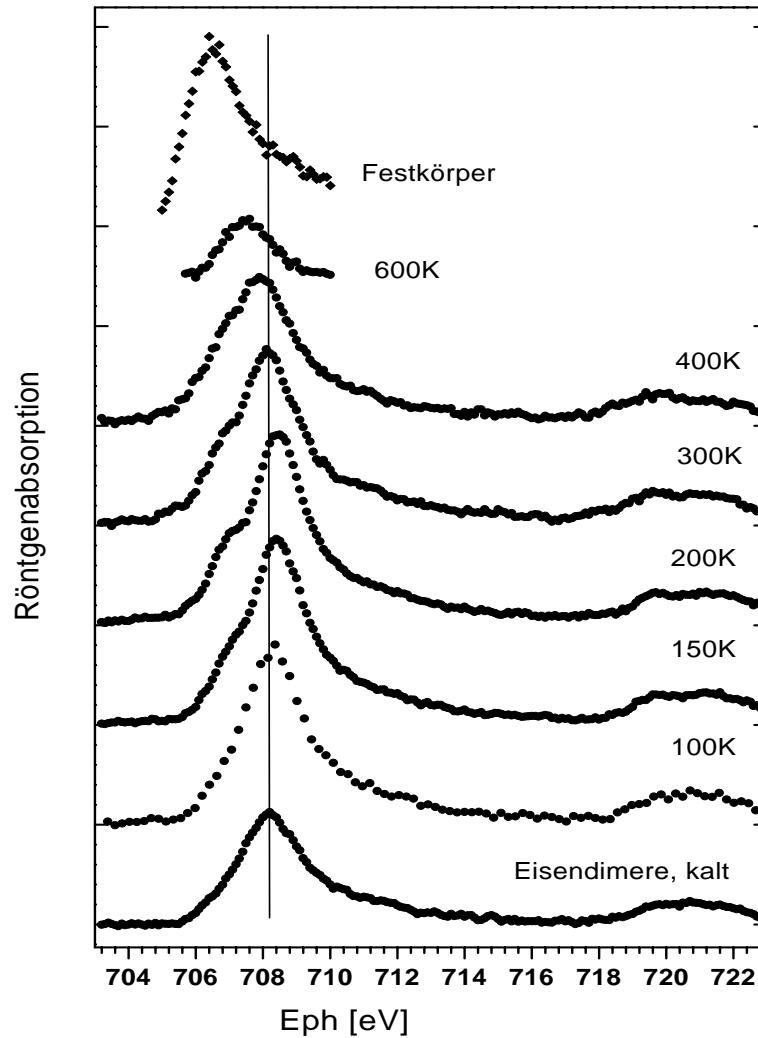


Abbildung 6.9: Röntgenabsorptionsspektren für Eisendimere auf Ruthenium (001) mit  $2 \times 2$  Sauerstoffüberstruktur. Nach der Deposition in Argonmultilayer wurde jeweils kurzzeitig geheizt. Zum Vergleich ist ein Spektrum aufgetragen, das unter gleichen Bedingungen am Fokussiering der Probe (Stahl) aufgenommen wurde.

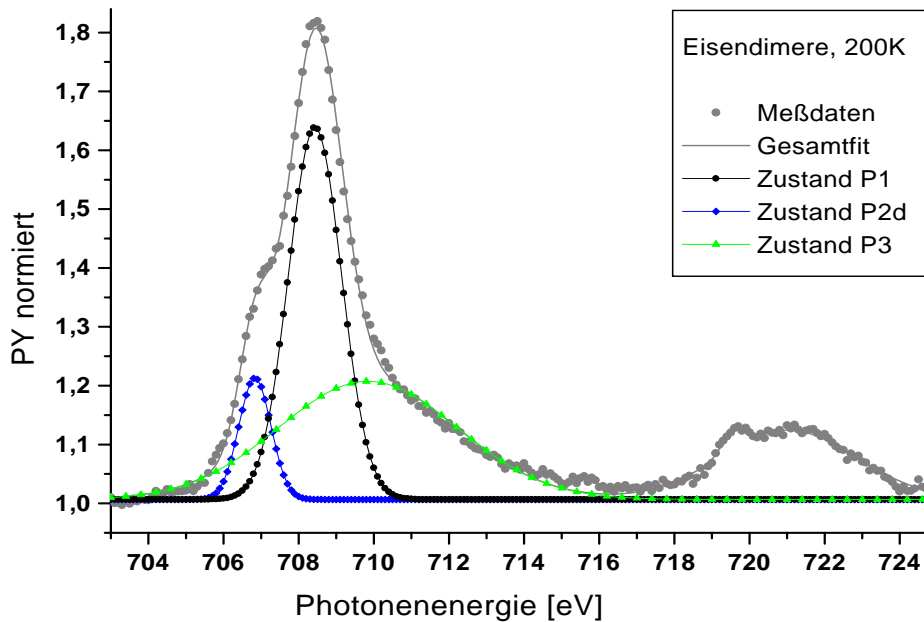


Abbildung 6.10: Einzelspektrum von Eisendimeren nach Tempern bis 200 K an der  $L_{2,3}$  Kante. Die eingezeichneten Fits korrespondieren mit der nachfolgenden Auswertung.

Ausgangspeak P1 spaltet nicht auf, sondern es bildet sich ein unabhängiger neuer Peak P2d an der niederenergetischen Flanke. Der Übergang in den ursprünglichen Zustand P1 verschwindet mit zunehmender Temperatur. Nach der Aufheizung bis auf 600 K ist nur noch eine sehr schwache Röntgenabsorption sichtbar. Offenbar ist beim Tempersschritt das meiste Eisen desorbiert. Ein Anteil des neuen Peaks ist noch sichtbar. Dieser korrespondiert mit dem **höherenergetischen** Teil des Hauptpeaks im Festkörperspektrum, der zuvor mit P2b bezeichnet worden war.

Auch bei diesen Spektren war es schwierig den Anteil der verschiedenen Übergänge, die als Peak P3 in die Fits eingehen, genau zu bestimmen. Insbesondere die relativen Oszillatorstärken  $P1 : P2d : P3$  für die Absorption nach dem Annealschritt bis 600 K sind unsicher.

Im Vergleich zu den Atomen zeigt sich, daß die Eisendimere bevorzugt desorbieren, es findet weitaus weniger Agglomeration oder Tropfenbildung statt. Der Zustand mit dem Übergang P2a des Festkörpers wird durch Tempern von Eisendimeren auf der verwendeten Unterlage nicht gebildet, d.h. es bilden sich keine großen Eiseninseln.

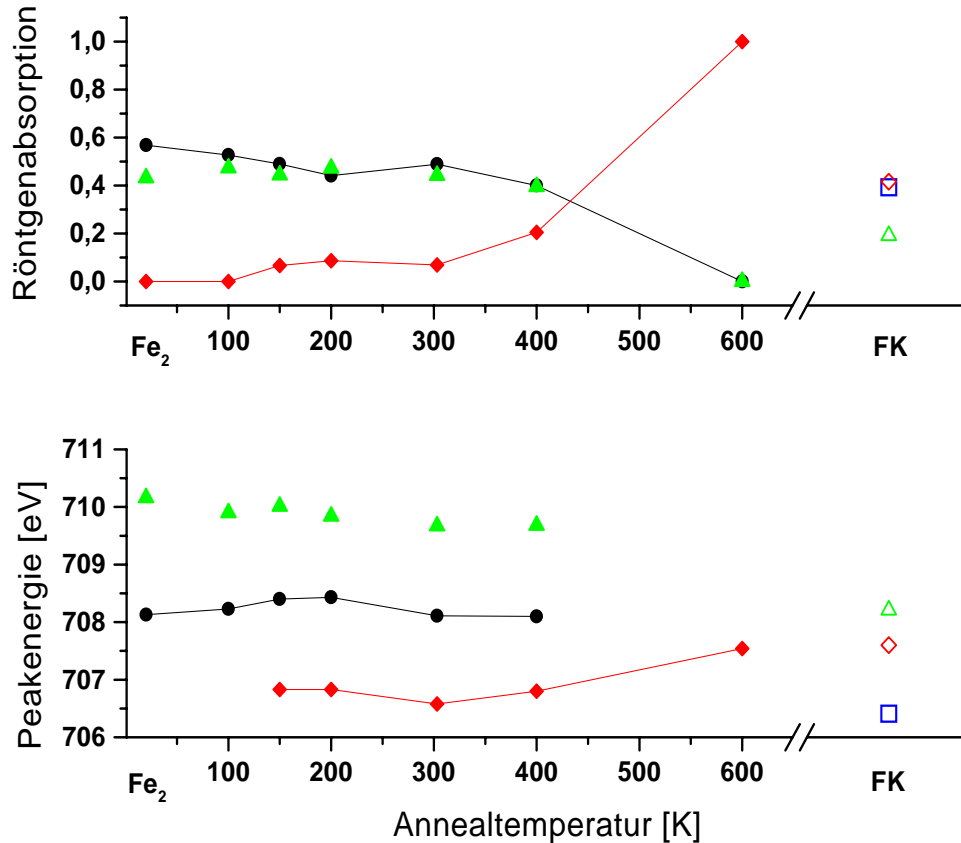


Abbildung 6.11: Die Auswertung der Einzelspektren von Dimeren an der Eisen  $L_{2,3}$  Kante durch Fit zeigt die quantitativen Anteile an der Röntgenabsorption der unterschiedlichen Peaks und ihre Lage. Im oberen Graph sind die relativen Oszillatorstärken der beteiligten Peaks aufgetragen, unten die Peakenergie in Abhängigkeit von der Tempertemperatur. Der Peak P2a des Festkörpers (offenes Quadrat) wird in den Spektren der Eisendimere nicht sichtbar. Das Spektrum wird mit zunehmender Annealtemperatur vom Zustand P2d (Raute) dominiert.

### 6.2.3 Eisentrimere

Bei der Präparation der Eisentrimere stand für 800 s ein Clusterionenstrom von 0,4 nA zur Verfügung. Die Bedeckung erreicht daher etwa  $1 * 10^{14}$  Eisenatome pro Quadratcentimeter. Das Potential der Probe lag nur um ein halbes Volt über dem des Targets, die Landeenergie der Cluster war in etwa gleich der Startenergie. Zuvor waren erneut etwa 10 Atomlagen Argon bei 20 K Probertemperatur aufgebracht worden. Es wurde stufenweise bis auf 400 K geheizt. Die Abbildung 6.12 zeigt die Zusammenfassung der gemessenen NEXAFS-Spektren. Trotz stufenweiser Temperung bis 400 K bleibt der Kurvenverlauf nahezu unverändert. Es ist keine eindeutige Entwicklung sichtbar. Im Gegensatz zu den vorherigen Spektren ist bis zu einer Annealtemperatur von 400 K nur ein Fit mit zwei Gaußfunktionen (P2t und P3) erfolgt. Bis dahin ist nicht erkennbar, ob sich ein zusätzlicher Übergang im Bereich der stärksten Absorption des Festkörpers (P2a) bilden wird, oder ob die Trimere zuvor desorbieren. Jedoch ist eindeutig, daß die Trimere bis dahin keine großen Agglomerate gebildet haben, sie also noch als Cluster vorliegen.

Auch in der Abbildung 6.13 bestätigt sich der Trend: Ähnlich wie bei den Dimeren wird das Clusterabsorptionsspektrum durch einen Clusterpeak P2t dominiert, der eine ähnliche Energie wie der weniger ausgeprägten Peak P2b des Festkörperspektrums hat. Der Peak P2a (ca. 706,5 eV) des Festkörpers findet in den NEXAFS-Kurven der getemperten Trimere keine Entsprechung. Im Gegensatz zu den Dimeren, bei denen sich erst ein neuer Peak bildet, absorbieren die Eisentrimere das Röntgenlicht jedoch bereits von Anfang an in diesem Energiebereich.

Zusätzlich zu den eben besprochenen Effekten scheint beim ersten Tempereschritt eine kleine Energieverschiebung des ersten Peaks um etwa ein halbes eV stattzufinden. Diese Shift ist auch bei den Dimerspektren sichtbar. Der Effekt ist aber in erster Linie auf eine Verschmälerung des sehr breiten Peaks P3 im ersten Tempereschritt zurückzuführen. Dadurch erscheint der erste Peak nun bei höherer Energie. Die Fitfunktionen bestätigen den Anschein jedoch nicht. Vermutlich hängt die Peakverbreiterung mit der Argonmatrix zusammen, in die die Cluster nach der Deposition eingebettet sind. Beim ersten Tempereschritt desorbiert das Argon dann.

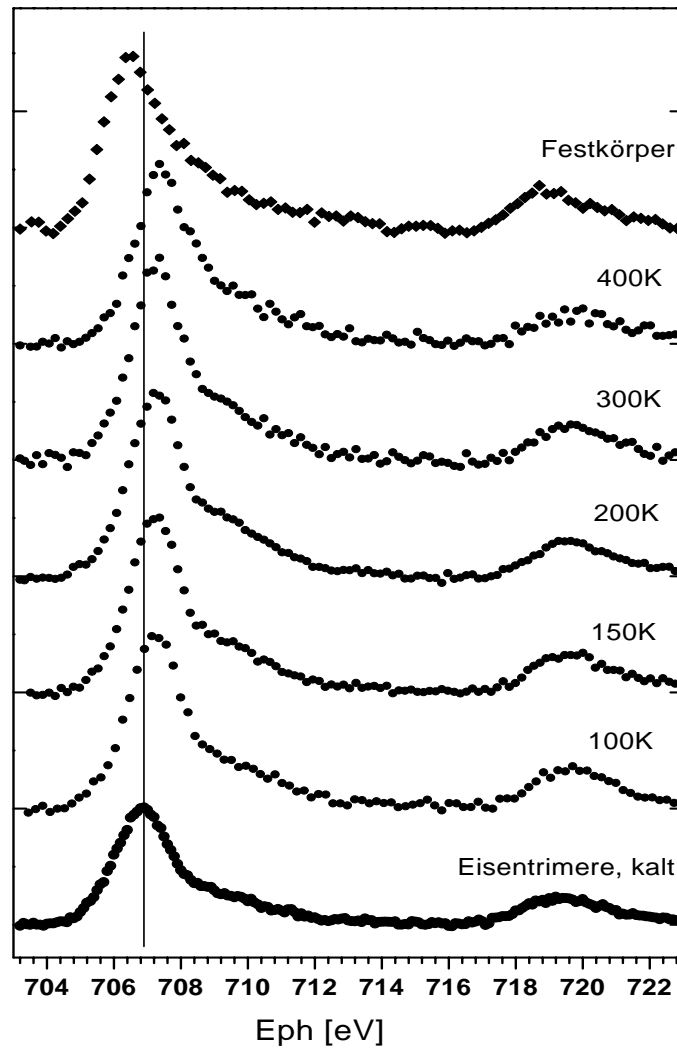


Abbildung 6.12: Röntgenabsorptionsspektren für Eisentrimer auf Ruthenium (001) mit Sauerstoff 2x1 Überstruktur und Argonpufferschicht. Nach der Deposition wurde jeweils kurzzeitig geheizt. Zum Vergleich ist ein Spektrum aufgetragen, das unter gleichen Bedingungen am Fokussiering der Probe (Stahl) aufgenommen wurde.

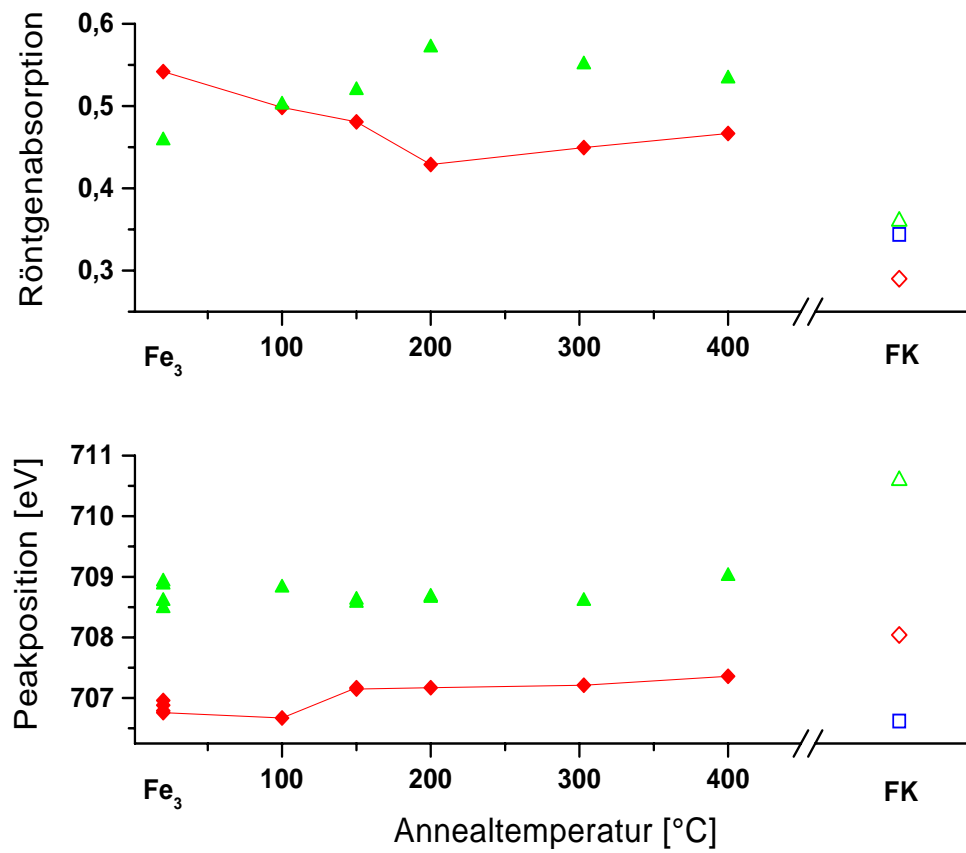


Abbildung 6.13: Die Auswertung der Einzelspektren von Trimeren an der Eisen  $L_{2,3}$  Kante durch Fit zeigt die quantitativen Anteile an der Röntgenabsorption der unterschiedlichen Peaks und ihre Lage. Im oberen Graph ist die relative Oszillatorstärke der beteiligten Peaks gegen die Annealtemperatur aufgetragen, unten die Peakenergie.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

### Bewertung der Clusterquelle

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Clusterquelle den gestellten Anforderungen gerecht wird. In den Messungen zur Qualifizierung wurde nachgewiesen, daß eine große Vielfalt von Clustern sortenrein hergestellt werden kann. Sowohl das Auflösungsvermögen, als auch der erzielbare Clusterfluß genügen dem gesetzten Ziel vollständig. Kupfercluster stehen bis zur Größe von 21 Atomen für Spektroskopiezwecke zur Verfügung (Ausnahme:  $\text{Cu}_4$ ), für Silber bestehen ähnliche Möglichkeiten. Eisencluster können bis  $N = 4$  mit Synchrotronlicht spektroskopiert werden. Typischerweise liegt das Auflösungsvermögen bei 1:30, es kann bis auf etwa 1:60 erhöht werden, bei reduziertem Strahlstrom. Das Spektrometer zeigt eine gute Linearität und sehr gute Stabilität. Unter diesen Voraussetzungen kann mit der Anlage eine sehr große Klasse von Elementen in ihrem Verhalten in Bezug auf Clusterbildung durch ioneninduziertes Sputtern untersucht werden.

Die Auslegung der Bremslinse ermöglicht eine Reduzierung der kinetischen Energie der Cluster vor der Landung auf wenige eV, wichtig für eine zerstörungsfreie Deposition. Trotzdem wird eine gute Clusterdichte auf der Probe erreicht.

Der Probenmanipulator ermöglicht alle notwendigen Justagen der Probe für Deposition und Synchrotronmessungen. Die integrierte Kühlung und Heizung deckt den Temperaturbereich von unter 20 K bis über 1600 K ab, wichtig für die Probenpräparation. Das Ultrahochvakuumsystem der Anlage arbeitet zuverlässig und effektiv, bis unter  $10^{-10}$  mbar. Ein eingespieltes Team (3 Personen) kann die Anlage innerhalb von 4 bis 5 Tagen abbauen, transportieren und wieder in Betrieb nehmen.

### Temperaturverhalten unterschiedlich großer Eisencluster

Es konnte gezeigt werden, daß größenselektiv deponierte Eisencluster  $\text{Fe}_1$ ,  $\text{Fe}_2$  und  $\text{Fe}_3$  charakteristische NEXAFS-Spektren aufweisen, die sich sowohl vom Festkörper, als auch untereinander unterscheiden. Dadurch ist nachgewiesen, daß die Cluster bei der Landung im Argonmultilayer nicht zerplatzen. Ein weiteres Argument dafür kann insbesondere aus dem Verhalten der Trimer-spektren im Vergleich mit den Atomen gezogen werden. Die Atome zeigen schon nach einem Tempersschritt bis 150 K eindeutig eine Absorption im Bereich des ersten Festkörperübergangs. Sollten sich bei der Deposition von Trimeren Fragmente gebildet haben, so müßten auch diese NEXAFS-Spektren nach der Temperung eine Absorption im Bereich 706,5 eV zeigen, dies ist aber nicht der Fall. Eisentrimere können also in Argonmultilayern „weich landen“, jüngste Messungen [116] haben gezeigt, daß dies auf einer Argonmonolage so nicht möglich ist.

Insgesamt unterscheidet sich die untersuchten Systeme stark:

- Eisenatome bilden bei den Heizzyklen sehr schnell, ab etwa 100 K bis 150 K, Inseln oder Tropfen, das Spektrum ähnelt schon früh dem Festkörper. Vermutlich bilden sich zunächst Dimere, die dann durch Anlagerung von *einzelnen* Atomen weiter wachsen.
- Eisendimere erreichen den Festkörperzustand nicht. Ab etwa 150 K bildet sich zwar eine Schulter im Bereich des zweiten Festkörperlevels (707,5 eV). Da die energetische Lage dieser Schulter aber auch mit dem Hauptpeak der Trimere übereinstimmt, kann man vermuten, daß sich die Dimere zu einem geringen Teil in Trimere umwandeln, z.B. mit Hilfe von einzelnen Atomen oder an Störstellen der Oberfläche. Vor einer vollständigen Umwandlung desorbieren die Dimere aber offenbar von der Unterlage. Es findet also im Gegensatz zu den Atomen keine Bildung von großen Inseln statt. Offenbar kollabieren auch hier die „Magic Metal Clusters“ nicht zu Agglomeraten.
- Trimere erscheinen von der Temperung bis 400 K unbeeinflusst. Die Spektren bleiben weitgehend unverändert, eine Röntgenabsorption findet bei etwa 707,5 eV statt. Ob die Trimere bei höheren Temperaturen eine Absorption bei niedrigerer Energie zeigen, also zu Inseln kollabieren oder ob sie zuvor desorbieren, wurde nicht untersucht.



## Bildungswahrscheinlichkeit von Clusterionen

Die theoretischen Vorhersagen zur Bindungsenergie, zusammen mit den daraus abzuleitenden Ionisationswahrscheinlichkeiten für unterschiedliche Clustergrößen, korrelieren sehr gut -auch im Detail- mit den Clusterionenspektren von Kupfer und Silber. Es wurde klar gezeigt, daß bei diesen Sputterbedingungen die Ionisation der Cluster *nach* der mechanischen Stabilisierung erfolgt. Zusammen mit der (nicht näher quantifizierten) Erfahrung, daß der Strom an Clusterionen sehr stark mit der Dichte des Primärionenstrahls ansteigt, kann eine Nachionisation von neutralen Clustern durch das Sputtergas (Ladungstransfer) vermutet werden.

## Ausblick: Messungen an *freien* positive Clusterionen

Alle bisherigen Messungen von photostimulierten Emissionselektronen mit ICARUS erfolgten an deponierten Clustern. Aus der Literatur [38] sind Untersuchungen an negativ geladenen Clustern bekannt. Dabei wird ein Elektron aus einem gebundenen Anfangszustand mittels Laseranregung in's Kontinuum angeregt und nachgewiesen. Mir sind jedoch keine Publikationen bekannt zur Doppelionisation von massenselektierten Clustern, oder allgemein zur Bestimmung der elektronischen Struktur von positiven Ionen mittels Photoionisation. Diese könnten im Allgemeinen nur mit UV- oder mit Röntgenstrahlungsquellen durchgeführt werden, da die verfügbaren Laserenergien für diese Prozesse zu niedrig sind. Eine Abschätzung zeigt, daß das Konzept einer Clusterquelle mit hoher Ionenstrahldichte, in Kombination mit einem Synchrotron der 3. Generation, Messungen an freien Metallclustern erlauben sollte. Vorausgesetzt wird:

- Clusterionendichte:  $2,5 * 10^{11}$  Atome pro Sekunde und  $cm^2$ , das sind z.B. etwa 100 Picoampere von 9-atomigen Clustern auf einer Fläche von  $2 mm^2$ .
- Clustergeschwindigkeit: 9-atomige Kupfercluster mit einer Energie von 10 eV legen etwa 1800 m/s zurück. Werden sie durch ein elektrostatisches Feld auf einer Strecke von 5 mm abgebremst und wieder beschleunigt, so dauert dies etwa  $10 \mu s$ , die Ionen erreichen also eine mittlere Dichte von  $2,5 * 10^6$  Atome pro  $cm^3$ .
- Photonenstrahl: Die Anzahl sei  $10^{14}$  pro Sekunde, der Photonenstrahldurchmesser deutlich kleiner als die Ausdehnung der „Clusterwolke“, d.h. der Durchmesser des Wechselwirkungsbereiches wird durch den Photonenstrahl bestimmt.

- Wechselwirkungsbereich: es sei angenommen, daß Photonenstrahl und Cluster auf 5 mm Länge miteinander wechselwirken.
- Wirkungsquerschnitt: für die Anregung werden 2,5 Mb pro Atom angenommen.

Unter diesen Voraussetzungen berechnet sich die Anzahl der Ereignisse zu etwa 300 pro Sekunde (Atomdichte \* Photonenanzahl \* Wirkungslänge \* Wirkungsquerschnitt). Eine Art „Minireflektron“ nach Art eines Retarding-Field-Detektors auf Targetpotential oder geringfügig höher gelegt, müßte dazu hinter der Bremslinse angebracht werden. Ein überlagertes Magnetfeld würde die Aufenthaltsdauer der Ionen im Wechselwirkungsbereich weiter erhöhen. Das abschließende Gitter des Reflektrons, das oberhalb der Ionenenergie läge, diene dann zugleich als Einlaß eines Channelplatestacks oder eines Channeltrons zum Nachweis der Elektronen. Weiteres Augenmerk müßte auf einen gut definierten Beamdump des Synchrotronstrahls gelegt werde. Am effektivsten wäre eine genaue parallele Ausrichtung zwischen Cluster- und Röntgenstrahl. Der Dump befände sich dann innerhalb des großen Dipolmagneten, die dort ausgelösten Photoelektronen und PSD-Moleküle in sicherer Entfernung zum Detektor. Nachteilig an diesem Szenario ist jedoch die Notwendigkeit, ein völlig neues Grundgestell der Maschine konstruieren zu müssen (Ausgang des Magneten horizontal und in Synchrotronstrahlhöhe), einer neuen Meßkammer und knappe Verfügbarkeit von Strahlzeit an Undulatoren.

# Kapitel 8

## Anhang

### 8.1 Massenspektren: Tabellen

Tabelle 8.1: Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Eisenclustern, Sputtergas: Xenon

Größe	$B_c$ [T]	A	FWHM [T]	m [amu]	$\Delta m$ [amu]	m : $\Delta m$
0,50	0,0340	79,93	0,00105	27,9	1,730	16,1
1,0	0,0499	2199	0,00153	55,9	3,432	16,3
2,0	0,0711	746,3	0,00163	111,7	5,127	21,8
3,0	0,0871	78,60	0,00167	167,6	6,424	26,1
4,0	0,1006	40,01	0,00182	223,4	8,071	27,7
5,0	0,1124	29,26	0,00197	279,3	9,782	28,5
6,0	0,1231	22,44	0,00209	335,1	11,39	29,4
7,0	0,1330	14,22	0,00220	390,9	12,95	30,2
8,0	0,1421	7,939	0,00240	446,8	15,07	29,6
9,0	0,1507	5,646	0,00264	502,7	17,61	28,5
10	0,1589	4,189	0,00290	558,5	20,38	27,4
11	0,1666	3,755	0,00334	614,4	24,63	24,9
12	0,1739	3,489	0,00368	670,2	28,36	23,6
13	0,1809	3,355	0,00346	726,1	27,76	26,2
14	0,1880	1,166	0,00512	781,9	42,55	18,4
15	0,1943	1,414	0,00373	837,8	32,20	26,0

Tabelle 8.2: Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Kupferclustern, Sputtergas: Xenon

Größe	$B_c$ [T]	A	FWHM [T]	m [amu]	$\Delta m$ [amu]	m : $\Delta m$
0,99	0,06475	685,0	0,00121	63,0	2,351	26,8
1,0	0,06588	460,0	0,00114	65,0	2,259	28,8
2,0	0,09384	537,0	0,00159	126,0	4,271	29,5
2,0	0,09491	724,8	0,00154	129,0	4,183	30,8
2,1	0,09640	151,2	0,00129	131,0	3,519	37,2
3,0	0,1138	488,6	0,00238	190,7	7,973	23,9
4,0	0,1324	24,32	0,00277	254,2	10,66	23,9
5,0	0,1483	181,4	0,00271	317,8	11,61	27,4
6,0	0,1628	35,94	0,00315	381,3	14,74	25,9
7,0	0,1758	148,5	0,00328	444,9	16,58	26,8
8,0	0,1879	75,40	0,00355	508,4	19,19	26,5
9,0	0,1994	155,9	0,00340	572,0	19,53	29,3
10	0,2108	14,00	0,00382	635,5	23,01	27,6
11	0,2187	71,58	0,00445	699,0	28,46	24,6
12	0,2290	47,27	0,00495	762,6	32,94	23,2
13	0,2386	77,01	0,00453	826,1	31,40	26,3
14	0,2479	47,06	0,00514	889,7	36,88	24,1
15	0,2568	70,06	0,00496	953,3	36,83	25,9
16	0,2654	45,82	0,00527	1016,8	40,37	25,2
15	0,2567	72,23	0,00509	953,3	37,79	25,2
16	0,2654	45,76	0,00528	1016,8	40,41	25,2
17	0,2738	63,58	0,00512	1080,3	40,42	26,7
18	0,2818	55,30	0,00541	1143,9	43,91	26,1
19	0,2898	69,64	0,00533	1207,5	44,40	27,2
20	0,2970	47,00	0,00572	1271,0	48,99	25,9
19	0,2897	74,72	0,00575	1207,5	47,90	25,2
20	0,2971	44,53	0,00553	1271,0	47,35	26,8
21	0,3049	68,96	0,00572	1334,6	50,12	26,6
22	0,3124	24,78	0,00607	1398,1	54,29	25,8
23	0,3191	36,79	0,00573	1461,7	52,44	27,9
24	0,3264	39,23	0,00700	1525,2	65,39	23,3
24	0,3262	28,29	0,00785	1525,2	73,36	20,8

Größe	$B_c$ [T]	A	FWHM [T]	m [amu]	$\Delta m$ [amu]	m : $\Delta m$
25	0,3332	49,03	0,00787	1588,8	75,03	21,2
26	0,3397	29,79	0,00772	1652,3	75,07	22,0
27	0,3464	46,54	0,00854	1715,8	84,64	20,3
28	0,3528	30,52	0,00865	1779,4	87,22	20,4
29	0,3593	41,18	0,00907	1843,0	93,04	19,8
30	0,3654	33,82	0,00943	1906,5	98,44	19,4
31	0,3716	36,98	0,00960	1970,1	101,7	19,4
32	0,3777	29,51	0,00985	2033,6	106,0	19,2
33	0,3838	35,34	0,00976	2097,2	106,6	19,7
34	0,3895	33,82	0,00981	2160,7	108,9	19,8
35	0,3952	34,98	0,00977	2224,3	110,0	20,2
36	0,4007	28,59	0,00984	2287,8	112,4	20,4
37	0,4065	31,73	0,0101	2351,3	116,3	20,2
38	0,4120	31,25	0,0105	2414,9	122,9	19,6
39	0,4180	31,84	0,0103	2478,4	122,1	20,3
40	0,4231	30,40	0,0101	2542,0	121,6	20,9

Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Kupferclustern,  
Sputtergas: Xenon (Ende)

Tabelle 8.3: Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Kupferclustern, Sputtergas: Krypton

Größe	$B_c$ [T]	A	FWHM [T]	m [amu]	$\Delta m$ [amu]	m : $\Delta m$
0,5	0,03765	23,50	0,00116	31,8	1,962	16,2
1,0	0,05463	1502	0,00226	63,5	5,257	12,1
2,0	0,07763	293,0	0,00213	127,1	6,978	18,2
3,0	0,09532	415,6	0,00227	190,7	9,064	21,0
4,0	0,1100	15,00	0,00234	254,2	10,82	23,5
5,0	0,1230	114,7	0,00260	317,8	13,42	23,7
6,0	0,1348	17,70	0,00266	381,3	15,06	25,3
7,0	0,1455	76,58	0,00301	444,9	18,43	24,1
8,0	0,1554	32,90	0,00309	508,4	20,24	25,1
9,0	0,1648	64,43	0,00313	572,0	21,75	26,3
10	0,1742	1,939	0,00318	635,5	23,20	27,4
11	0,1821	22,04	0,00352	699,0	27,01	25,9
12	0,1902	3,245	0,00401	762,6	32,11	23,7
13	0,1979	24,21	0,00394	826,1	32,88	25,1
14	0,2053	12,68	0,00466	889,7	40,39	22,0
15	0,2125	19,67	0,00414	953,3	37,15	25,7
16	0,2193	11,93	0,00496	1016,8	46,02	22,1
17	0,2263	17,50	0,00458	1080,3	43,73	24,7
18	0,2325	13,06	0,00434	1143,9	42,71	26,8
19	0,2390	19,58	0,00515	1207,5	52,04	23,2
20	0,2446	8,165	0,00429	1271,0	44,57	28,5
21	0,2507	18,22	0,00554	1334,6	58,94	22,6
22	0,2567	4,633	0,00572	1398,1	62,35	22,4
23	0,2622	8,709	0,00572	1461,7	63,82	22,9
24	0,2676	6,423	0,00572	1525,2	65,27	23,4
25	0,2732	10,17	0,00636	1588,8	73,97	21,5
26	0,2787	7,445	0,00636	1652,3	75,41	21,9
27	0,2843	9,600	0,00636	1715,8	76,79	22,3

Tabelle 8.4: Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Kupferclustern, Sputtergas: Argon

Größe	$B_c$ [T]	A	FWHM [T]	m [amu]	$\Delta m$ [amu]	m : $\Delta m$
1	0,06549	500,0	9,18E-4	63,0	1,766	35,7
1	0,06650	410,0	0,00104	65,0	2,027	32,1
2	0,09324	49,94	0,00108	126,0	2,924	43,1
2	0,09400	105,1	0,00140	128,4	3,830	33,5
2	0,09485	11,79	8,13E-4	130,0	2,227	58,4
3	0,1130	240,0	0,00211	190,7	7,107	26,8
4	0,1315	13,48	0,00333	254,2	12,89	19,7
5	0,1473	54,90	0,00238	317,8	10,26	31,0
6	0,1618	9,454	0,00272	381,3	12,80	29,8
7	0,1748	28,61	0,00284	444,9	14,45	30,8
8	0,1869	10,77	0,00291	508,4	15,83	32,1
9	0,1983	19,09	0,00315	572,0	18,16	31,5
10	0,2101	1,890	0,00486	635,5	29,41	21,6
11	0,2176	5,276	0,00337	699,0	21,65	32,3
12	0,2280	2,124	0,00272	762,6	18,18	42,0
13	0,2375	4,229	0,00339	826,1	23,58	35,0
14	0,2469	1,518	0,00307	889,7	22,14	40,2
15	0,2557	3,028	0,00375	953,3	27,94	34,1
16	0,2645	0,9930	0,00309	1016,8	23,78	42,8
17	0,2727	2,014	0,00408	1080,3	32,37	33,4
18	0,2809	1,323	0,00420	1143,9	34,21	33,4
19	0,2887	1,937	0,00484	1207,5	40,52	29,8
20	0,2963	0,5014	0,00344	1271,0	29,54	43,0
21	0,3039	1,529	0,00502	1334,6	44,07	30,3
22	0,3121	0,05000	0,00540	1398,1	48,38	28,9
23	0,3174	0,1634	0,00575	1461,7	52,93	27,6
24	0,3249	0,07740	0,00553	1525,2	51,95	29,4
25	0,3313	0,1979	0,00572	1588,8	54,90	28,9
26	0,3379	0,08903	0,00607	1652,3	59,33	27,8
27	0,3449	0,1263	0,00573	1715,8	56,96	30,1
28	0,3520	0,05323	0,00700	1779,4	70,75	25,2
29	0,3578	0,09311	0,00785	1843,0	80,82	22,8
30	0,3648	0,06658	0,00787	1906,5	82,22	23,2

Tabelle 8.5: Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Silberclustern, Sputtergas: Krypton

Größe	$B_c$ [T]	A	FWHM [T]	m [amu]	$\Delta m$ [amu]	m : $\Delta m$
1,0	0,0690	1352	0,00197	107,9	6,163	17,5
2,0	0,0990	330,0	0,00262	215,8	11,42	18,9
3,0	0,1224	320,3	0,00360	323,7	19,04	17,0
4,0	0,1412	16,19	0,00388	431,6	23,74	18,2
5,0	0,1583	192,1	0,00442	539,5	30,16	17,9
6,0	0,1739	10,00	0,00495	647,4	36,84	17,6
7,0	0,1875	166,2	0,00544	755,3	43,85	17,2
8,0	0,2002	62,37	0,00591	863,2	50,98	16,9
9,0	0,2126	215,8	0,00599	971,1	54,74	17,7
10	0,2244	14,59	0,00636	1079,0	61,17	17,6
11	0,2350	89,60	0,00696	1186,9	70,30	16,9
12	0,2452	39,82	0,00663	1294,8	70,01	18,5
13	0,2557	115,0	0,00773	1402,7	84,83	16,5
14	0,2650	48,56	0,00813	1510,6	92,69	16,3
15	0,2754	122,0	0,00890	1618,5	104,7	15,5
16	0,2838	33,19	0,00662	1726,4	80,55	21,4
17	0,2923	105,0	0,00890	1834,3	111,8	16,4
18	0,3009	65,38	0,00890	1942,2	115,0	16,9
19	0,3096	115,1	0,00910	2050,1	120,5	17,0
20	0,3167	55,76	0,00890	2158,0	121,3	17,8
21	0,3255	101,6	0,00905	2265,9	126,0	18,0
22	0,3319	34,60	0,00859	2373,8	122,8	19,3
23	0,3400	60,39	0,00915	2481,7	133,6	18,6
24	0,3475	49,85	0,00922	2589,6	137,5	18,8
25	0,3560	76,08	0,00915	2697,5	138,7	19,4



## 8.2 Targethalter

Einen Überblick über die Einbauverhältnisse von Target und Beschleunigungsline zeigt die Skizze 8.1. Die ankommenden Primärionen treffen unter einem Winkel von 60 Grad relativ zur Targetnormalen (= z-Achse) auf. Die Me-

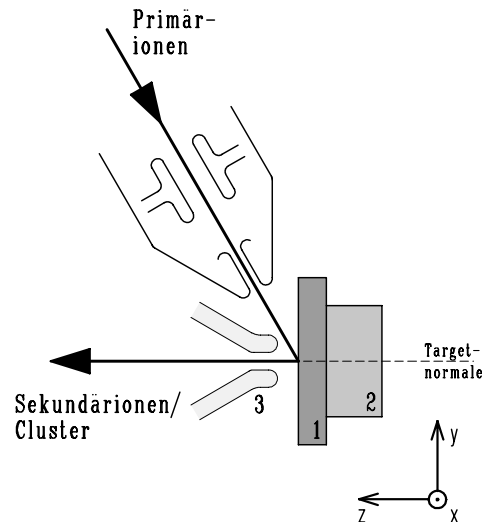


Abbildung 8.1: Target und Targethalter: 1: Sputtertarget, 2: Targetkühler, 3: Beschleunigungsline

tallclusterionen werden dann durch die Beschleunigungsline abgesaugt. Um einen optimalen Feldverlauf zu erreichen, ist das Target in z-Richtung verstellbar. Wie in 8.2 ersichtlich, besitzt der Targetmanipulator auch Freiheitsgrade in y- und x-Richtung. Um den Manipulator kompakt zu halten, wurden y- und z-Bewegung als Verbiegung des Manipulatorbalgs verwirklicht. Dazu wurde ein einarmiger Aufbau gewählt, dessen Achsen sich im Balgmittelpunkt schneiden und so wie ein Kardangelenkwirking wirken. Da zwischen den Drehachsen und dem Target aber ein langer Hebelarm besteht, liegt dort annähernd eine Translation vor. Bei der Bewegung in x-Richtung wird der Balg gedehnt bzw. komprimiert. Alle Freiheitsgrade wurden mit Schrittmotoren ausgestattet, die es erlauben reproduzierbar einzelne Positionen anzufahren oder die Koordinaten zu scannen. Beispielsweise kann ein Target zeilenweise abgetragen werden. Eine Drehung des Targets um die x-Achse ist nicht vorgesehen, d.h. die Ausrichtung der Targetnormalen zur optischen Achse der Absauglinse (z-Achse) muß bei der Montage über einen Drehflansch erfolgen. Diese Ausrichtung ist aber, wie bereits dargestellt, im normalen Betrieb nicht kritisch, da üblicherweise mit der Sputtergun ein tiefer Krater gegraben wird. Dessen Normale liegt in der y-z-Ebene und ist um  $60^\circ$  gegenüber der z-Achse geneigt.

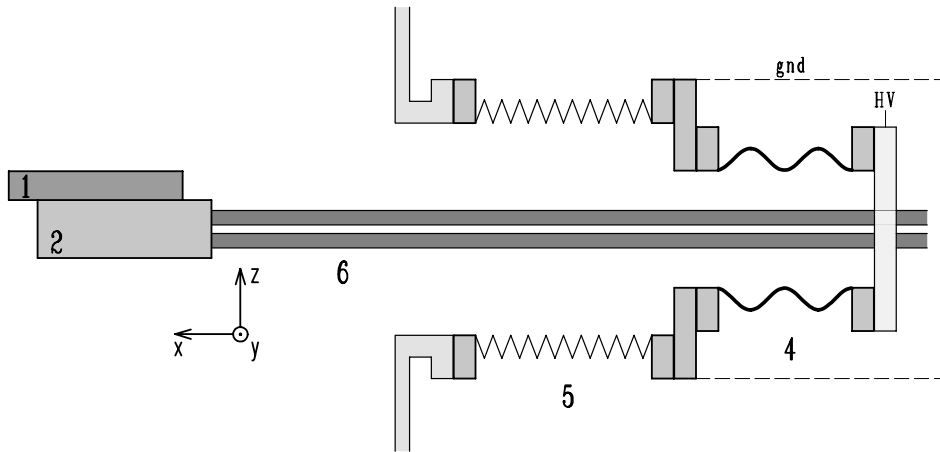


Abbildung 8.2: Targethalter und Manipulator: 1: Sputtertarget, 2: Targetkühler, 4: Isolator, 5: Manipulatorbalg, 6: Kühlluftzu- und -ableitung

Die thermische Gesamtbelastung des Targets ist mit maximal 6 Watt relativ gering. Da aber im Vakuum keine Konvektionskühlung stattfindet, wurde ein eigener Targetkühler vorgesehen. Dieser besteht aus einem vakuumdicht verlöteten Kupferblock, der durch das Manipulatorgestänge mit Kühlluft versorgt wird. Zwei Befestigungslöcher im Kühler erlauben eine flexible, einfache und schnelle Montage unterschiedlicher Targets. Das Manipulatorgestänge besteht wiederum aus zwei Kupferrohren, die auf einen Vakuumflansch 40CF führen. Dieser ist über einen Isolator am Manipulatorbalg befestigt. Am Manipulatorgestänge, das auf Targetpotential liegt, wird auch der Targetstrom abgenommen.

### 8.3 Meßkammer

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Meßkammer und ihren Einbauten. Im ersten Teil wird der Manipulator einschließlich Heliumkühler und Durchführungen beschrieben. Es folgt der Aufbau der Probenhalterung mit Heizung und Ionenfängern. Zuletzt wird kurz die Meßwertaufnahme für Clusterströme, Partial Yield (PY) und Thermodesorptions Spektren (TDS oder TPD) angerissen.

Abbildung 8.3 zeigt eine Übersicht der Meßkammer und der Lage der einzelnen Baugruppen. Eine spezielle Anpassung an die Einbauverhältnisse bei BESSY am PM5 (vormals HEPGM3) stellt der Abschlußflansch zum Synchrotron dar. Auf den Anschlußflansch 7 der Meßkammer (DN 100CF) wird ein

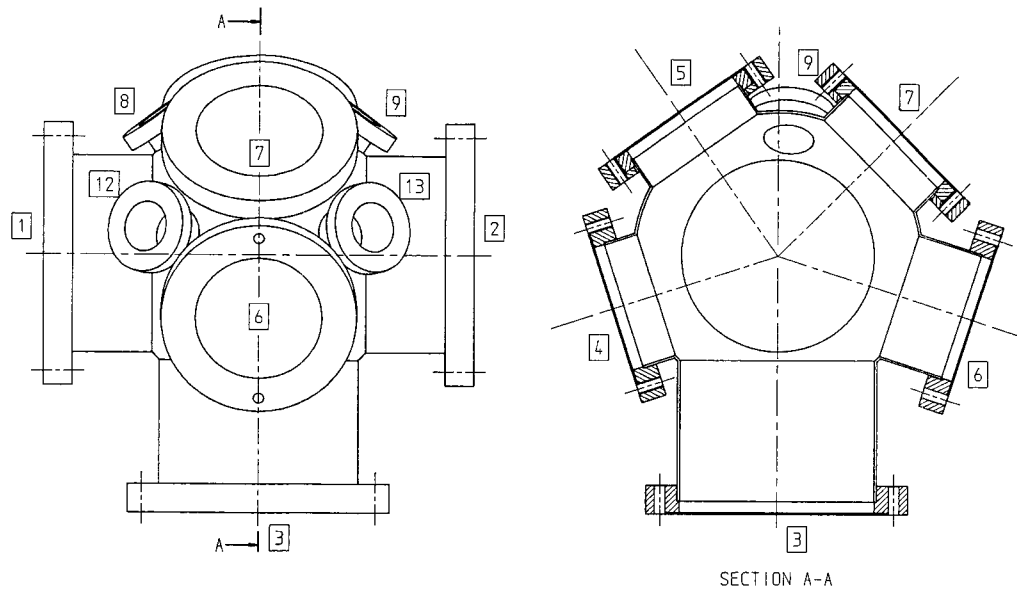


Abbildung 8.3: ICARUS Messkammer, 1: Anschlußflansch für Partial Yield Detektor, 2: Probenhalter, 3: Clusterstrahl, 4: Sichtfenster, 5: Quadrupol, 6: Turbomolekularpumpe, 7: Synchrotronstrahl, 9: Bayard-Alpert Vacuummeßröhre

spezieller Reduzierflansch montiert; der flexible Metallbalg zur Beamline hat nur 40 mm Durchmesser. Aufgrund der Platzverhältnisse (in der Verlängerung des Synchrotronstrahls stand eine Säule) mußte die Maschine um  $10^\circ$  gegen die Strahlachse verdreht aufgestellt werden. Zudem ist zu berücksichtigen, daß die Röntgenstrahlung nicht horizontal in die Experimentierebene eintritt. Das Konzept der Meßkammer sieht daher einen individuellen reduzierenden Abschlußflansch für jeden Monochromator vor.

Dabei läßt sich mit Hilfe des Fensters 12, das ebenfalls auf die Probe in Meßposition ausgerichtet ist, bequem nach dem Synchrotronstrahl suchen. Zu diesem Zweck wird die nullte Ordnung am Monochromator eingestellt, der Lichtfleck auf der Probe ist dann mit bloßem Auge leicht sichtbar. Alternativ bietet es sich an, einen Bereich mit Leuchtstoff zu beschichten, der beim Auftreffen der Röntgenstrahlung den Spot sichtbar macht; bei Undulatorbeamlines ist schließlich kaum Licht nullter Ordnung vorhanden. Zur Korrektur der Anlagenposition werden dann Luftkissenfüße aktiviert, so daß der Beobachter die gesamte Maschine leicht bewegen kann. Zum Höhenangleich dienen Spindeln an den Füßen.

### 8.3.1 Manipulator

Wie im nachfolgenden Kapitel geschildert wird, trägt die Probenhalterung neben dem Einkristall auch noch einen Strahldetektor. Dieser stellt sicher, daß eine effektive und reproduzierbare Fokussierung mit weicher Landung der Clusterionen auf der Probe stattfinden kann. Der Manipulator, der hier zunächst beschrieben wird, hat die Aufgabe Strahldetektor und Probe zum einfallenden Clusterstrahl und zum Synchrotronlicht zu positionieren. Dazu ist neben einer Drehung um die x-Achse (horizontale Achse senkrecht zum Clusterionenstrahl, in etwa senkrecht zum Synchrotronlichteinfall) auch eine Verschiebung in alle Raumrichtungen erforderlich.

Da die Probe und der Strahldetektor auf gegenüberliegenden Seiten der Probenhalterung sitzen, erlaubt eine Drehung des Manipulators um  $180^\circ$  den unmittelbaren Wechsel zwischen der Probe und dem Detektorstift, sowohl bei Clusterdeposition als auch bei Photoabsorptionsspektroskopie. Die Drehdurchführung wurde in Form eines Drehflansches realisiert. Ein Flansch mit einer lichten Weite von 100mm kann auch unter UHV-Bedingungen gedreht werden, ohne daß der Druck in der Meßkammer auf über  $10^{-10}$ mbar ansteigt. Ermöglicht wird dies durch drei hintereinander angeordnete Dichtungen; in den Zwischenräumen ist jeweils ein Pumpstutzen angebracht. Diese zwei differentiellen Pumpstufen (ca.  $10^{-2}$ mbar und  $10^{-6}$ mbar) ergeben eine ausreichend kleine Leckrate. Da die Dichtflächen sorgfältig poliert sind, ist die Drehdurchführung auch sehr leichtgängig. Die verwendeten Materialien erlauben eine Ausheiztemperatur von bis zu  $190^\circ\text{C}$ . Ebenso wie die Antriebe für die linearen Raumrichtungen ist die Drehachse mit einem Schrittmotorantrieb ausgerüstet, der eine präzise Ausrichtung ermöglicht. Insbesondere die Z-Position ist sehr kritisch für die Clusterdeposition, da die Oberfläche als ionenoptisches Bauteil wirkt. Ändert sich der Abstand zur letzten Elektrode der Bremslinse nur um wenige Zehntel Millimeter, so hat dies bereits einen großen Einfluß auf die Dichteverteilung der deponierten Cluster.

Die eigentliche Probenhalterung ist am Ende eines Präzisionsedelstahlrohres befestigt. Es hat einen Durchmesser von 24 mm. Um dieses Rohr ist eine weitere gelochte Schutzmantelung angeordnet. Alle elektrischen Verbindungen zur Probe verlaufen in dem Zwischenraum. Sie sind daher gut gegen mechanische Einflüsse geschützt. Am Ende des Innenrohres befindet sich ein Silberschlitzkörper. Er ist eingelötet und bildet den Abschluß zum Probenhalter hin. Dieser Silberzylinder ist mit vielen feinen Schlitzen ( $0,1\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ ) ausgestattet. Durch einen separaten Kryostateneinsatz wird flüssiges Helium an das Ende des Silberschlitzkörpers geführt und durch die Schlitze an der Innenwand des Präzisionsrohres entlang abgesaugt. Diese Rückflußkühlung sorgt zum einen dafür, daß das Helium auch tatsächlich flüssig am Silber-

schlitzkörper ankommt, zum anderen wird das Edelstahlrohr gut gekühlt und bildet damit eine wirkungsvolle Kryopumpe.

### 8.3.2 Probenhalterung

In diesem Unterkapitel wird die Probenhalterung einschließlich Heizung, Kühlung und Clusterstrahldetektion erklärt.

Die Abbildung 8.4 zeigt eine Zeichnung der einzelnen Komponenten, eine Aufsicht war bereits in Abbildung 4.9 zu sehen. Die Konstruktion dieses Probenhalters wurde von folgenden Anforderungen geleitet:

- Kühlung: Die Probe soll eine Temperatur von unter 20 K erreichen,
- Heizung: Maximaltemperatur über 1550 K, Heizraten um 50 K pro Sekunde,
- Temperaturmessung und -regelung: Kompatibilität mit bisherigen Systemen,
- Wahlfreiheit des Potentials: Probe, Fokussierringe und Detektoren sollen unabhängig auf HV-Potentiale gelegt werden können,
- Vergleichbarkeit der Fokussiereigenschaften von Detektor- und Probe-seite,
- Austauschbarkeit der Probe,
- UHV-Kompatibilität,
- kompaktes Design.

Zur Erfüllung dieser Forderungen wurde ein doppelseitiger Probenhalter entworfen, der auf der einen Seite fünf einzelne Detektorflächen besitzt, vergl. Abbildung 8.5, während die Probe auf der Unterseite angebracht ist. Auf beiden Seiten ist ein zusätzlicher Potentialring befestigt. Beide Seiten besitzen für die anfliegenden Cluster identische ionenoptische Eigenschaften, solange die fünf Detektoren und die Probe das gleiche Potential haben. Es ist also möglich, mit dem Detektorfeld zunächst die Clusterquelle einzurichten und erst danach die Probe dem Clusterstrom auszusetzen. Dies ist aus mehreren Gründen unverzichtbar:

1. Bei der Einrichtung der Clusterquelle können die Ionen anfangs nicht abgebremst werden. Würde man schon jetzt auf die Probe schießen, würden die Clusteratome in die Probe implantiert. Typische Proben sind gut definierte Metalleinkristalle mit orientierter, atomar glatter Oberfläche. Diese Proben würden durch die Implantation von Fremdatomen zerstört.

2. Die Probe ist zu groß, um mit ihr eine gute Fokussierung des Clusterstrahls kontrolliert einstellen zu können. Wie mehrfach dargestellt wurde, kann ICARUS zwar eine hohe Stromdichte, jedoch keinen absolut hohen Clusterstrom liefern. Nur auf einem kleinen Fleck wird eine hinreichend große Clusterdichte erreicht. Daher ist der mittlere Detektor als Stift mit nur 2 mm Durchmesser ausgebildet. Erst wenn eine genügende Clusterdichte auf dem mittleren Stift erreicht wird, macht es Sinn sie auch auf der Probe zu deponieren. Auch kann man nur mit dem Stift kontrollieren, ob der aktuelle Clusterstrom auch in der Mitte auftritt.
3. Sauberkeit der Probe: Oft dauert es eine gewisse Zeit, bis der Clusterstrahl optimal eingerichtet ist. Um eine saubere Probe zu behalten, kann man sie bis unmittelbar vor der Deposition durch eine Edelgasschicht schützen. Diese wird dann weggeheizt oder sie dient gleich als Puffer für die Landung der Cluster. Besser ist es jedoch die Edelgasschicht erst unmittelbar vor der Clusterdeposition zu präparieren. Sonst können Fremdatome z.B. auch das Sputtergas über einen längeren Zeitraum auf der Probe kumulieren.

Der mittlere Stift und die obere Trägerplatte (H) wurden aus einem Stück gefertigt. Damit ein Potential an diesem Detektor anliegen und der Clusterionenstrom abgegriffen werden kann, ist dieses Teil gegenüber dem eigentlichen Manipulator elektrisch isoliert befestigt. Dadurch ist auch eine nur mäßige Wärmeleitfähigkeit gegeben; wird die Probe aufgeheizt, so wird nur wenig Wärme in den Manipulator abgeleitet. Auf die obere Trägerplatte sind der Elektrodenring (F) und die vier einzelnen Quadranten (G) über Keramikisolatoren angeschraubt. Zwischen der oberen und der unteren Trägerplatte (I) werden zwei Wolframstäbe eingeklemmt, diese wiederum sind am Manipulatorrohr durch Keramikklappen befestigt. Die untere Trägerplatte dient nun noch als Befestigung für den probenseitigen Elektrodenring (L) und als Führung für die hakenförmigen Zuleitungen der Heizfilamente (K). Diese bestehen aus zwei Wolframwendeln, wie sie auch in Halogenbirnen Verwendung finden. Zusammen erreichen sie etwa 200 W Strahlungsleistung. Der Wirkungsgrad dieser Heizung ist aber sehr gering, da nur ein kleiner Teil der Strahlung unmittelbar auf die Probe trifft; zudem haben die typischen Kristalle eine gut polierte Rückseite, so daß auch eine erhebliche Reflexion stattfindet. Die Probe kann so auf etwa 800 K erhitzt werden. Für höhere Temperaturen kommt eine Elektronenstoßheizung zum Einsatz: Die Probe wird auf positives Potential gelegt (typ. 1 kV), Elektronen, die am Filament „verdampfen“, werden auf die Probe gezogen. Durch das Potentialgefälle erlangen sie eine hohe kinetische Energie, die dann als Wärme in der Probe deponiert wird.

Die Probe an sich diente bei ICARUS bisher lediglich als saubere Unterlage.

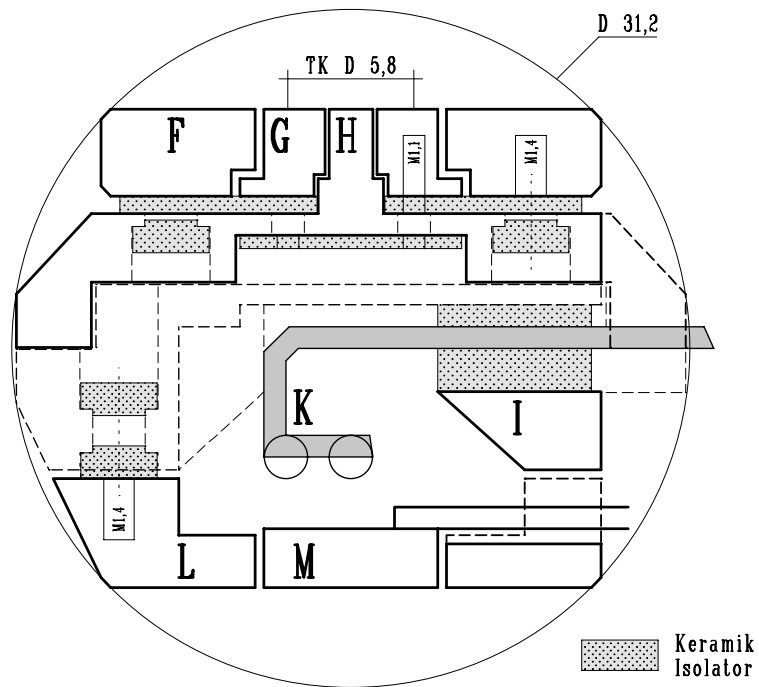


Abbildung 8.4: ICARUS Probenhalter, Schnittbild, F: Potentialring Detektorseite, G: Detektorring mit vier Quadranten, H: „Stift“ mit 2 mm Durchmesser, I: Grundkörper, K: Heizfilamente mit Halterung, L: Potentialring Probenseite, M: Ruthenium (001) Einkristall (Probe bzw. Unterlage) mit 8 mm Durchmesser

Man benötigt ein Material, das bei den interessierenden Energiebereichen der verwendeten Röntgenstrahlen keine oder nur eine schwache Struktur zeigt. Im Bereich der Ionisationspotentiale der betrachteten Clusterrumpfniveaus muß der Untergrund flach sein, sonst kann das PY-Signal der Cluster nicht vom Anteil der Probe getrennt werden. Die Messungen in dieser Arbeit wurden unter Verwendung eines Ruthenium Einkristalls durchgeführt. Dieser war an einen Iridiumstab punktgeschweißt, der wiederum mit einem Titanjoch und Saphirisolator an den Kryostaten geklemmt wurde. Zudem ist ein Thermoelementpaar Typ K an den Kristall geschweißt. Die Probe kann problemlos in weniger als einer Minute von unter 20 K auf über 1500 K geheizt werden. Da die Thermoelemente bei etwa 1600 K verdampfen, wurden 1570 K nicht überschritten. Für die Regelung und Anzeige der Temperatur kam zeitweise der bei E20 entwickelte Heizcomputer zum Einsatz [32].

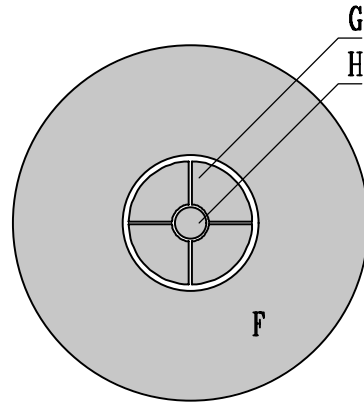


Abbildung 8.5: Am Probenhalter, gegenüber der Probe, ist ein Detektorfeld angebracht, um sowohl den Clusterstrahl als auch über eine Total Yield Messung den Synchrotronstrahl zu erfassen.

Durch den kompakten Aufbau der gesamten Einheit (größte Raumdiagonale: 31,2 mm) ist ein Ausbau ohne weitere Demontage möglich. Probenhalter und Kryostat passen durch einen Vakuumflansch 36CF.

### 8.3.3 Meßwerterfassung

Bei ICARUS werden alle Meßwerte durch modulare Eurobusrechner aufgenommen. Diese besitzen bis zu acht programmierbare Pulszähler mit 10 MHz Taktrate. Alle Signale werden also Spannungs-Frequenz oder Strom-Frequenz gewandelt, sofern sie nicht ohnehin als Pulse vorliegen. Bei Synchrotronanwendungen kann gleichzeitig ein serieller Ausgang den Monochromator ansteuern. Synchron zum Ablauf des Meßprogramms können bis zu vier Analogausgänge gesteuert werden. Damit ist es beispielsweise möglich TDS, PES, AES oder Clusteryieldspektren aufzuzeichnen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit orts aufgelöste Spektren mit Hilfe der Schrittmotorantriebe von Proben- und Targetmanipulator zu fahren. Die aufgenommenen Daten werden in Echtzeit als Graph, lineare oder logarithmische Säule oder numerisch angezeigt; nach Abschluß der jeweiligen Messung erfolgt automatische Sicherung auf einem Fileserver oder lokaler Festplatte.

Folgende Meßwerte können aufgenommen werden:

- Partial Yield und Total Yield: Zur Messung der photoinduzierten Prozesse wurde ein Partial-Yield-Detektor verwendet. Er besteht aus einem



Retardgitter mit nachgeschaltetem Multiplier und Elektronenauffänger. Das Signal kann sowohl als Strom verstärkt und anschließend AD-gewandelt werden, oder die einzelnen Pulse werden verstärkt und als Ereignisse aufgezeichnet. Dies bewirkt jedoch nur bei sehr kleinen Zählraten eine Verbesserung der Statistik.

Der Total Yield kann dann entweder gemessen werden, indem man die Retardspannung auf Null setzt, oder man verzichtet auf die Verstärkung durch den Multiplier und mißt den Probenstrom direkt.

- Probentemperatur: Wie schon in Abschnitt 8.3.2 dargestellt, ist auf die Rückseite der Probe ein Thermoelementpaar punktgeschweißt. Durch die galvanische Trennung von Thermospannungsverstärker und Meßkarte ist es möglich auch dann die Temperatur zu messen, wenn die Probe für die Elektronenstoßheizung hochgelegt wird.
- Partialdrücke, Desorptionsspektren: Ein konventionelles HF-Quadrupol an der Kammer dient nicht nur zur Lecksuche und Bestimmung der „Vakuumqualität“, sondern in erster Linie für TDS oder TPD Spektroskopie. Dazu wird zunächst die interessierende Masse am Quadrupol eingestellt. Synchron zur ausgegebenen Steuerspannung des Heizstromverstärkers (typischerweise wird nur Strahlungsheizung verwendet) wird die Temperatur und das Meßsignal des Quadrupols aufgezeichnet. Dieses Verfahren eignet sich wenig zur Bestimmung absoluter Desorptionstemperaturen, jedoch kann die Bedeckung einer Probe im Monolagenbereich sehr gut gemessen und auch präpariert werden. Ein Beispiel dafür wurde schon im Kapitel 6.1 vorgestellt.
- Ionenströme: Die Messung der Ionenströme erfolgt über eine einfache Operationsverstärkerschaltung mit nachfolgender Wandlung des analogen Signals in eine Frequenz. Ein abschließender Optokoppler erlaubt es, die Verstärkerschaltung auf ein beliebiges Potential zu legen.
- Kammerdrücke (Totaldruck)

## 8.4 Strahldetektoren

Eine schwierige Aufgabe, die es bei jedem Start, insbesondere natürlich nach jedem Targetwechsel und Transport zu meistern gilt, ist die beste Einstellung des Clusterstrahls. Insgesamt 21 mechanische und 23 elektrische Freiheitsgrade gilt es zu optimieren. Dabei ist weder die Ausrichtung der Maschine zum Synchrotronstrahl mit weiteren sechs Freiheitsgraden mitgezählt, noch die theoretische Möglichkeit berücksichtigt, die beiden 4-Quadrant-Analysatoren am Ausgang der Targetkammer und auf dem Probenhalter auf inhomogene Potentiale zu legen. Der Ablauf einer schrittweisen Strahloptimierung wurde bereits im Abschnitt „Clustertrennung“ geschildert. Zur Erleichterung der Aufgabe ist es möglich, mit insgesamt 27 Analysatorflächen die Ionenstrahlen auf Lage, Dichte und Intensität zu prüfen. Neben den Detektionsmöglichkeiten am Probenort, die bereits im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurden, bleiben noch der „Zeilendetektor“ im Magnetfokus, der „4-Flächler“ am Magneingang, ein 4-Quadrantendetektor am Ausgang der Targetkammer, der Spiegel im gleichen Bereich und natürlich das Target selbst als Primärionenstromanalysator. An all diesen Detektoren kann der Ionenstrom unabhängig vom Potential gemessen und aufgezeichnet werden. Es kommt die bereits im vorhergehenden Abschnitt vorgestellte Schaltung zum Einsatz. Nachfolgend wird noch ein ortsauflösender Detektor kurz skizziert.

### 8.4.1 Zeilendetektor

Am Zwischenfokus des Magneten vor dem Eintritt in die Probenkammer ist der Zeilendetektor montiert. Er besteht aus einer Reihe von acht Einzelstiften mit einer Fläche von je  $2 \times 2$  mm. Die Stiftreihe ist horizontal orientiert. Um diese Stifte herum ist noch einmal eine kreisförmige Fläche von 30 mm Durchmesser angebracht. Alle neun Ionenfänger sind einzeln kontaktiert. Es

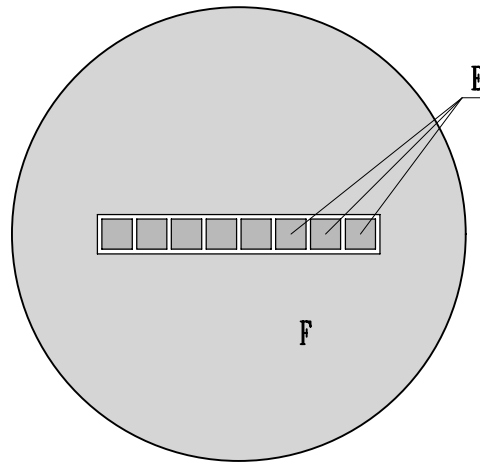


Abbildung 8.6: Neun einzelne Ionenfänger dienen zur Bestimmung der horizontalen Strahllage und des Strahldurchmessers am Zwischenfokus des Magneten, vor dem Eintritt in die Probenkammer. Durchmesser der Außenfläche  $F$ : 30mm. Die Einzelelektroden  $E$  haben eine Fläche von jeweils  $2 \times 2$  mm

ist daher möglich den Strahldurchmesser nach dem Durchgang durch den Magneten zu optimieren und seine horizontale Lage zu messen. Darüber hinaus wurde der Zeilendetektor auch zur Messung der Clusteryieldspektren benutzt. Mißt man den Ionenstrom an den acht Einzelpins in Abhängigkeit vom eingestellten Magnetfeld, so erhält man das gleiche Ergebnis wie mit einem 2 mm Ausgangsspalt (der Dipolmagnet lenkt in der vertikalen Richtung ab). Der Zeilendetektor ist auf einem x-y-z-Manipulator befestigt und kann vollständig aus dem Strahlverlauf entfernt werden.

## 8.5 Vakuumsystem

Das ICARUS Vakuumsystem besteht im Wesentlichen aus einer Folge von differentiellen Pumpstufen. Diese erlauben es, den Druck stufenweise von einigen 10 mbar Edelgas in der Entladungskammer<sup>1</sup> der Sputtergun bis auf weniger als  $10^{-10}$  mbar Absolutdruck in der Meßkammer zu reduzieren. Realisiert werden die Pumpstufen durch insgesamt sechs an verschiedenen Stellen angeflanschte Turbomolekularpumpen und relativ geringen Leitwerten zwischen den einzelnen Bereichen.

- Im Plasmakäfig selbst kann der Druck nur sehr grob geschätzt werden. Zur Einstellung des Primärionenstroms wird jeweils eine Kombination von Gasfluß, Emissionsstrom und -spannung, Magnetfeld und Extraktionsspannungen gewählt, die zusammen mit den anderen elektrischen und mechanischen Parametern einen optimalen Fokus erzeugt. Im gut eingeschnürten Plasma ist zudem die Teilchendichte weitaus höher als im Randbereich der Ionisationskammer. Sie dürfte von der Größenordnung her einigen 10 mbar Gasdruck entsprechen.
- Nach der Extraktion durch eine wenige Millimeter große Blende werden die Edelgasionen in der Beschleunigungskammer auf bis zu 30 keV beschleunigt und vorfokussiert. In diesem Bereich befindet sich eine Kaltkathodenmeßröhre und eine 240 l/s Turbomolekularpumpe. Ist die Sputtergun in Betrieb, so liegen hier typischerweise  $5 * 10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  mbar an, bei ausgeschaltetem Gaszufluß unter  $10^{-6}$  mbar.
- Die zweite Pumpstufe wird durch die Targetkammer gebildet. Mit 500 l/s Saugleistung kann hier der Druck um eine halbe bis ganze Größenordnung unterhalb der Beschleunigungskammer gehalten werden. Dieser verhältnismäßig geringe Druckabfall liegt zum einen an der guten Fokussierung des Primärionenstrahls, d.h. nur ein geringer Teil wird in der Beschleunigungskammer gestreut und trägt dort zur Gaslast bei, zum anderen erzeugen natürlich auch die beim Sputterprozeß neutralisierten Edelgasionen eine erhebliche Gaslast. Der Effekt wird deutlich, wenn man bei unverändertem Gasfluß in den Plasmakäfig alle Spannungen der Sputtergun abschaltet: In der Beschleunigungskammer steigt der Druck, er fällt in der Targetkammer. Basisdruck in der Targetkammer ist etwa  $5 * 10^{-8}$  mbar, da auch dieser Bereich nicht ausgeheizt wird und Gummidichtungen Verwendung finden, ist dies ein guter Wert. Zudem zeigt

---

<sup>1</sup>Im magnetisch eingeschnürten Plasmafaden herrscht eine Teilchendichte wie sie einigen 10 mbar Gasdruck entspricht.

der frisch abgeschiedene Metallfilm, der beim Sputterprozeß unweigerlich entsteht, eine gewisse Getterwirkung.

- Fertigungstechnisch aus einem Stück gebaut, jedoch durch die Absauglinse für Sekundärionen räumlich getrennt, arbeitet der hintere Teil der Targetkammer als weitere Pumpstufe. Eine 240 l/s Turbomolekularpumpe hält den Druck hier beim Betrieb der Sputtergun auf etwa  $10^{-7}$  mbar, der Basisdruck ist mit dem vorderen Teil der Targetkammer vergleichbar. Auch hier gilt: Dieser Teil ist nicht vollständig metallgedichtet. Ausheizen findet nicht oder nur bis etwa 100 Grad Celsius statt. Zwei Strahldetektoren waren zudem in diesem Bereich angebracht. Zum einen befand sich eine ca.  $10\text{cm}^2$  große Platte (mit Gold bedampfter Spiegel) als Auffänger auf einem x/y/z/phi Manipulator. Zum anderen wurde am 200CF-Abschluß der Kammer ein Vierquadranten Detektor aufgebaut, der es erlaubt die Ionen zu erfassen, die aus der Beschleunigungslinse austreten, aber nicht durch den 35CF-Balg und nachgeschalteten Absperrschieber in den Magneten eintreten.
- Durch den o.g. Schieber getrennt und mechanisch durch einen Balg entkoppelt, folgt als nächstes ein 64CF-Kreuzstück, das neben einer 70 l/s Turbopumpe auch den dritten Strahldetektor enthält. Diese 4. Pumpstufe wird mit etwa 150 Grad ausgeheizt, es ist kein Manometer angebracht. In unmittelbarem Anschluß befindet sich die gebogene Beamline des Sektormagneten mit rechteckigem Querschnitt. Sie hat ein Innenmaß von  $35 \times 96\text{mm}$  und ist etwa 1m lang. Dieser Teil im Innern des Sektormagneten ist auf der gesamten Länge ohne Pumpstutzen, wird ebenfalls ausgeheizt und ist innen elektropoliert.
- Unmittelbar vor der eigentlichen Meßkammer befindet sich die letzte differentielle Pumpstufe: ein weiterer Balg trennt die Beamline des Magneten von einem 150CF-Kreuzstück. Neben der obligatorischen Turbopumpe (500 l/s) befindet sich hier im Fokus des Magneten der sog. Streifendetektor. Ein Vakuum um  $10^{-9}$  mbar wird hier nach dem Ausheizen bei etwa 170 Grad Celsius erreicht.
- Die letzte Blende wird durch die Bremslinse (vgl. Abbildung 4.8) gebildet. Der Innendurchmesser der Elektroden A und C beträgt jeweils nur 18 mm, so daß ein geringer Leitwert für molekulare Strömung gegeben ist. Die in der Probenkammer installierte Turbo kann mit ihren 260 l/s Saugleistung dann einen Druck von weniger als  $10^{-10}$  mbar erreichen. Da die Verdichtung einer konventionellen Turbomolekularpumpe zum Erreichen diese niedrigen Druckes nicht mehr ausreicht (insbesondere Wasserstoff und Helium sind nur schwer zu verdichten) wird sie mit

einer weiteren kleinen Turbo (55 l/s) vorgepumpt. Diese dient gleichzeitig dazu, die zweite differentielle Pumpstufe der Drehdurchführung des Probenmanipulators (s.o.) zu evakuieren. Eine zusätzliche Pumpwirkung für die Probenkammer hat natürlich auch der mit Helium gekühlte Probenmanipulator. Die Ausheizzeit für die Probenkammer beträgt -je nach Verschmutzung- etwa 12 bis 15 Stunden bei 190 Grad Celsius.

- Ebenfalls zum Vakuumsystem gehört das Gasdosiersystem. Es besteht aus einer ausheizbaren Vakuumleitung (Wellschlauch) von den Feinstdosierventilen an den Gasdosen zur Meßkammer. Durch eine Turbomolekularpumpe mit regelbarem Absperrventil kann der Druck in dieser Leitung dynamisch eingestellt werden. Ein kleiner Teil der Gasmenge gelangt über ein Ventil durch die Gasdusche in die Kammer. Dieses Absperrventil wird durch eine Integratorschaltung (Druck im Dosiersystem über die Zeit) angesteuert, die gewünschte Gasmenge ist also reproduzierbar und programmierbar, da der Leitwert des Absperrventils konstant (aber unbekannt) ist. Die „Dosis“ wird daher immer nur in der Einheit Torrsekunden angegeben, was dem Druckintegral im Dosiersystem entspricht. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß der Fluß des Gases aus der Druckdose unabhängig von der gewünschten Gasdosis gewählt werden kann. Dadurch, daß das meiste Gas durch die zusätzliche Turbo abgepumpt wird, kann der Gesamtfluß relativ hoch gewählt werden. Daher wird auch das meiste Restgas der Dosiereinrichtung abgepumpt, der Partialdruck sinkt, das Prozeßgas wird auf dem Weg in die Kammer weniger verschmutzt.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Sicherlich werde ich nicht alle beim Namen nennen, dafür möchte ich schon jetzt um Vergebung bitten.

Herrn Professor Menzel möchte ich vor allem für das Vertrauen danken und die Möglichkeit eigenverantwortlich diese Aufgabe zu meistern. Dabei habe ich vieles gelernt, das mir auch in späteren Projekten von Nutzen war.

Peter Feulner möchte ich für seine tatkräftige Hilfe in allen technischen Fragen, Beratung in allen Lebenslagen und Ausleihe von so manchem Gerät danken.

Mein Dank geht auch an die Feinmechanik von E20, Herrn Eggstein und Kölbl und auch an die Zentralwerkstatt für ausgezeichnete Qualität und kollegiale Zusammenarbeit.

Allen anderen, die mit mir experimentiert und gebastelt haben (Christian Keller, Axel Schiffer, Karl Eberle, ...) danke ich.

Den DoktorandInnen und DiplomandInnen danke ich für die herzliche Aufnahme im Team und das Verständnis wenn ich mal allzusehr motiviert war mein Projekt voranzutreiben.

Wilfried Wurth, der auch schon meine Diplomarbeit betreute, verdanke ich viel. Neben den unzähligen Stunden am Synchrotron und in fachlicher Diskussion, hat er auch immer wieder die finanzielle Situation gerettet. Auf seinem neuen Lehrstuhl in Hamburg wünsche ich ihm viel Glück und weiterhin viel Erfolg mit ICARUS.

# Literaturverzeichnis

- [1] T. Ikeshoji, B. Hafskjold, Y. Hashi, Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. **75** (11), 1792 (1996)
- [2] O.F. Hagena, Physics of Fluids **17**, 894 (1974)
- [3] G. Abstreiter et al, Physica B **227**,6 (1996): Electronic excitations in quantum wires and dots
- [4] G. Abstreiter et al, Technische Universität München, Walter Schottky Institut, Bericht 1998: Quantum dot laser
- [5] G. Abstreiter et al, Technische Universität München, Walter Schottky Institut, Bericht 1998: Spectroscopy of single self-assembled InGaAs quantum dots
- [6] M.C. Fairbanks, R.E. Benfield, R.J. Newport, G. Schmid, Sol. State Com. **73**, 431 (1990): An EXAFS study on the cluster molecule  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$
- [7] M. Marcus, M. Andrews, J. Zegenhagen, A. Bommannavar, P. Montano, Phys. Rev. (B) **42**, 332 (1990): Structure and vibrations of chemically produced  $Au_{55}$  clusters
- [8] U. Kreibig, K. Fauth, C.-G. Granqvist, G. Schmid, Z. Phys.Chem. **169**, 11 (1990): 6s-electrons in stabilized  $Au_{55}$  clusters
- [9] G. Schmid, Mat. Chem. Phys. **29**, 133 (1991): Clusters and colloids-bridges between molecular and condensed materials
- [10] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, Angew. Chem. **105**, 264 (1993): Die Verwendung von  $Au_{55}$ -Clustern als Quantenpunkte
- [11] E. Corcoran, Sci. Am. **263** (5), 74 (1990): Dimishing Dimensions
- [12] K. Likharev, T. Claeson, Sci. Am. **266** (6), 50 (1992): Single Electronics



- [13] P.S. Bechthold, M. Neeb: Struktur und elektronische Eigenschaften von Clustern, 28. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-204-5
- [14] J. Jortner, Cluster Size Effects, Z. Phys. D **24**, 247 (1992)
- [15] W.A. deHeer, Rev. Mod. Physics **65**, 611 (1993)
- [16] H. Haberland, Cluster in: Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. 5: Vielteilchensysteme (W. de Gruyter, Berlin 1992)
- [17] R.E. Smalley et al, Nature **318**, 162 (1985)
- [18] Secondary Ion Mass Spectrometry, Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends, John Wiley & Sons Inc. (1987)
- [19] H.W. Werner, Vacuum, **24**, 493 (1974)
- [20] F. Thum, W.O. Hofer, Surf. Sci., **90**, 331 (1979)
- [21] J. Stöhr: NEXAFS Spectroscopy, Springer Verlag, Heidelberg
- [22] P. Sigmund in: Sputtering by Particle Bombardment1, eds. R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin (1981), S.9
- [23] A. Wucher, M. Wahl, H. Oechsner, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research (B) **83**, 73 (1993)
- [24] M.L. Yu in: Sputtering by Particle Bombardementt III, Springer, Berlin (1991)
- [25] A. Wucher, B.J. Garrison, J. Chem. Phys. **14**, (1996) 105
- [26] N. Pontius, P.S. Bechthold, M. Neeb, W. Eberhardt: Ultrafast Hot-Electron Dynamics Observed in  $\text{PT}_3^-$  Using Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy, Phys. Rev. Lett. **84**, 1132 (2000)
- [27] A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press, Cambridge (1990), S. 57
- [28] W. Kohn, L.J. Sham: Phys. Rev. A **140**, (1965) 1133
- [29] S. Bjornholm in: Cluster of Atoms and Molecules 1, Springer Verlag (1995), S. 141
- [30] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, M.L. Cohen, Phys. Rev. Let. **52**, 2141 (1984)

- [31] H.-U. Ehrke: Einfluß von Substratzuständen auf die Röntgenabsorption adsorbierter Moleküle, Diplomarbeit bei Inst. f. Festkörperphysik E20, Physikdep., TU-München, (1992)
- [32] H. Schlichting, Dissertation bei Inst. f. Festkörperphysik E20, Physikdep., TU-München
- [33] F. Engelke: Aufbau der Moleküle, Teubner Studienbücher
- [34] U. Fano und J. W. Cooper, Rev. Mod. Phys. **40**, 441 (1968)
- [35] F. Schwabl: Quantenmechanik, Springer Lehrbuch, Kap. 3.7
- [36] D. Arvanitis, U. Döbler, L. Wenzel, K. Baberschke, J. Stöhr,
- [37] J. Stöhr: 'X-Ray Absorption: Principles, Techniques and Applications of EXAFS, SEXAFS and XANES', edited by R. Prins and D. C. Koningsberger (Wiley, New York, 1988)
- [38] H. Handschuh, C.-Y. Cha, P.S. Bechthold, G. Ganteför, W. Eberhardt, J. Chem. Phys. **102**, 6406 (1995)
- [39] K. Wittmaack, J. Maul, F. Schulz, Proc. 6th Intern. Confer. Electron and Ion Beam Techn., R. Bakish (Ed). The Electrochem. Soc., Princeton, NJ, (1974)
- [40] P. Dahl: Introduction to Electron and Ion Optics, Academic Press, New York und London, (1973)
- [41] A. Achleitner: Untersuchung zur Erzeugung und Deposition kleiner Metallcluster, Diplomarbeit bei Inst. f. Festkörperphysik E20, Physikdep., TU-München (1997)
- [42] G. Staudenmaier, Dissertation, LMU München (1973)
- [43] A. Keller, Diplomarbeit bei Inst. f. Festkörperphysik E20, Physikdep., TU-München , unveröffentlicht
- [44] N. Ashcroft, D. Mermin: Solid State Physics, HRW (1987)
- [45] C. Yang, K. Johnson, D. Salahub, J. Kaspar, R. Messmer, Phys. Rev. B **24**, 5673 (1981)
- [46] K.H. Meiwes-Broer, Appl. Phys. (A) **55**, 430 (1992)
- [47] A. Wucher, Phys. Rev. B **49**, 2012 (1994)

- [48] A. Wucher, M. Wahl, H. Oechsner, Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. (B) **82**, 337 (1993)
- [49] F. Franzreb, A. Wucher, H. Oechsner, Phys. Rev. (B), **43**, 14396 (1991)
- [50] F. Franzreb, A. Wucher, H. Oechsner, Z. Phys. (D), **19**, 77 (1991)
- [51] F. Franzreb, A. Wucher, H. Oechsner, Z. Phys. (D) **17**, 51 (1990)
- [52] H.-U. Gersch, K. Wittmaack, J. Vac. Sci. Technol. (A), **11**, 1 (1993)
- [53] P. Siegmund, Phys. Rev. **184**, 383, (1969)
- [54] K.O. Nielsen, Nucl. Instr. Meth. **1**, 289, (1957)
- [55] M. von Ardenne, in Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1956)
- [56] A. Septier, in Focusing of Charged Particles, Vol.2, Academic Press, New York, (1967)
- [57] G. Slodzian, Ann. Phys. **9**, 591, (1964)
- [58] G. Sidenius, in Proc. of the Int. Conf. On Ion Sources, Saclay, Frankreich, (1969), Seite 401
- [59] Keller et al, Vacuum **34**, 31 (1984)
- [60] O. Hagena, Surf. Sci. **106**, 101 (1981)
- [61] O. Hagena, Rev. Sci. Instr. **63**, 2374 (1992)
- [62] O. Hagena, Z. Angew. Phys. **16**, 183, (1963)
- [63] O. Hagena, Rev. Sci. Instr. **62**, 2038 (1991)
- [64] O. Hagena, Z. Phys. D Atoms Molecules Clusters **4**, 425 (1991)
- [65] F. Frank, W. Schulze, B. Esche, J. Urban, W. Winter, Surf. Sci **156**, 90 (1985)
- [66] T. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, T. Lange, Z. Phys. D Atoms Molecules Clusters **19**, 25, (1991)
- [67] V.E. Bondybey, J.H. English, J. Chem. Phys **74**, 6978 (1981)
- [68] T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers, R.E. Smalley, J. Chem. Phys **74**, 6511 (1981)

- [69] K.H. Meiwes-Broer et al, Z. Phys. D **20**, 417 (1991)
- [70] K.H. Meiwes-Broer et al: Physics and Chemistry of Finite Systems (Kluwer, Boston, London 1992), S. 1141
- [71] Manchot, Z. Anorg. Allgem. Chem. **226**, 388 (1936)
- [72] Dahl, Corey, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2203 (1961)
- [73] Beck, Lottes, Chem. Ber. **94**, 2578 (1961)
- [74] Bruce, Stone, J. Chem. Soc. (A) 1238 (1967)
- [75] Churchill, Wormald, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5670 (1971)
- [76] Natarajan, Zsolnai, Huttner, J. Organomet. Chem. **209** 85 (1981)
- [77] Bruce, Lidell, Organometallics 3282 (1991)
- [78] W. Wurth, J. Stöhr, Vacuum **41**, 237 (1990)
- [79] W.L. Jorgensen und L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals,(Academic, New York, 1973)
- [80] L. König und H. Hintenberger, Z. Naturforschung **10a**, 877 (1955)
- [81] R. Herzog, Z. Naturforschung **10a**, 887 (1955)
- [82] H.Ewald und H. Liebl, Z. Naturforschung **12a**, 28 (1957)
- [83] H.Ewald und H. Liebl, Z. Naturforschung **10a**, 872 (1955)
- [84] H. Liebl und H.Ewald, Z. Naturforschung **12a**, 538 (1957)
- [85] H. Liebl, Optik **16**, 19 (1959)
- [86] H. Liebl, Optik **16**, 108 (1959)
- [87] H. Wollnik und H. Ewald, Z. Naturforschung **15a**, 265 (1960)
- [88] H. Wollnik, Diplomarbeit an der TH-München (1959)
- [89] H. Wachsmuth und H. Hintenberger, Z. Naturforschung **18a**, 389 (1963)
- [90] Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **11**, 169 (1973)
- [91] W. Paul, H. Steinwedel, Z. Naturforschung, **8A**, 448 (1953)

- [92] I.E. Dayton, F.C. Shoemaker, R.F. Mozey, *Rev. Sci. Instr.*, **25**, 485 (1959)
- [93] T. Leisner, B. Krämer, S. Wolf, L. Wöste: „Eine Ionenfalle zur Femtosekunden-Spektroskopie an neutralen massenselektierten Metallclustern“, *Verh. d. Deutschen Physikalischen Gesellschaft. - R. 6, Bd. 32(1997)*, S. 256
- [94] E.W. Schlag (Editor): *Time-of-flight mass spectroscopy and applications. Int. J. mass Spectrometry and Ion Physics*, 1993
- [95] T.P. Martin, H. Schaber: *Rev. Sci. Instr.* **60**, 347 (1989)
- [96] K. Wittmaack, F. Schulz, *Proc. 5th Intern. Confer. Electron and Ion Beam Techn.*, R. Bakish (Ed). The Electrochem. Soc., Princeton, NJ, (1972)
- [97] G.M. Pastor, K.H. Bennemann in: *Springer Series in Chem. Phys.* **52**, H. Haberland (Ed.), Springer Berlin, Heidelberg, S. 86(1995)
- [98] A. Wucher et al., *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. (B)* **149** (1999)
- [99] D. Tomanek, M.A. Schluter, *Phys. Rev. (B)* **36**, 1208 (1987)
- [100] E.A. Rohlfing et al., *J. Chem. Phys* **81**, 3846 (1984)
- [101] C. Brechignac in: *Springer Series in Chem. Phys.* **52**, H. Haberland (Ed.), Springer Berlin, Heidelberg, S. 255(1995)
- [102] F.W. Roellgen in: *Ion Formation from Organic Solids, Springer Series in Chem. Phys.* **25**, A. Benninghofen (Ed.), Springer Berlin, S. 2(1983)
- [103] M.L. Cohen et al, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141(1984)
- [104] W.D. Knight et al., *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984)
- [105] C. Yannouleas, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1424 (1997)
- [106] V.M. Akulin, C. Brechignac, A. Sarfati, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 220, (1995)
- [107] R. Brizzolara, B. Cooper, *Nucl. Instr. Meth.* **B 43**, 136 (1989)
- [108] W. Seilmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, H. Klewe-Nebenius, *Nuklidkarte, Kernforschungszentrum Karlsruhe* (1981)
- [109] H-P. Cheng, U. Landman, *Science* **260**, 1304 (1993)

- [110] H-P. Cheng, U. Landman, J. Phys. Chem. **98**, 3527 (1994)
- [111] K. Kern et al, Science **274**, 956 (1996)
- [112] A.W. Kleyn, Science **275**, 1440 (1997)
- [113] H. Häkkinen, M. Manninen, Phys. Rev. Lett. **76**, 1599 (1996)
- [114] H-P. Chen et al, private Mitteilung
- [115] H-P. Chen et al, bisher unveröffentlichte Ergebnisse
- [116] W. Wurth, Messungen bei BESSY II im Juni 1999, private Mitteilung

Weitere eigene Veröffentlichungen:

- [117] H.-U. Ehrke, W. Gaubatz Quantum Scatter: Quantenmechanische zeitabhängige Streuung, Tunneleffekt in zwei Dimensionen, Computer Theoretikum und Praktikum für Physiker beim Fachinformationszentrum Karlsruhe **6**, 37 (1993)
- [118] A. Schiffer, H.-U. Ehrke, P. Wiethoff and W. Wurth: Angle Resolved Autoionisation of Condensed and Adsorbed N<sub>2</sub>, BESSY Jahresbericht (1993)
- [119] P. Wiethoff, R. Scheuerer, H.-U. Ehrke, W. Wurth and P. Feulner: Photo Stimulated Desorption from Cryogenetic Layers, BESSY Jahresbericht (1993)
- [120] H.-U. Ehrke, C. Keller, D. Menzel and W. Wurth: Autoionization after vibrationally selective excitation: N<sub>2</sub> on Xe/Ru(001), BESSY Jahresbericht (1995)
- [121] I. Wilhelmy, C. Laffon, H.-U. Ehrke, W. Wurth, N. Rösch: Theoretical Investigation of the NEXAFS Spectra of a crylonitrile near the Carbon and the Nitrogen K-Edge, J. Phys. Chem. **99**, 8496 (1995)
- [122] P. Wiethoff, H.-U. Ehrke, D. Menzel and P. Feulner: Doubly Excited Rydberg Series in Solid Neon Studied by Electron and Photodesorption Spectroscopies, Phys. Rev. Letters **74/19**, 3792 (1995)

# Tabellenverzeichnis

5.1	Zusammenfassung der Yield und Decay-Daten, $Y = \alpha M^\beta$ . . . . .	71
6.1	Oszillatorstärken der Spektren aus Abb. 6.3. Von links: Nummer des Spektrums, Koordinate x und y, normierte Oszillatorstärken bei nominell 688.1 eV, 690.3 eV und 700.9 eV, Summe daraus, Abstand vom Ort mit maximaler Intensität in mm. . . . .	90
8.1	Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Eisenclustern, Sputtergas: Xenon . . . . .	107
8.2	Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Kupferclustern, Sputtergas: Xenon . . . . .	108
8.3	Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Kupferclustern, Sputtergas: Krypton . . . . .	110
8.4	Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Kupferclustern, Sputtergas: Argon . . . . .	111
8.5	Daten aus dem Fit des Massenspektrums von Silberclustern, Sputtergas: Krypton . . . . .	112

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Shape-Resonanz und 'centrifugal barrier' Modell aus [21] . . . . .	19
2.2	Auswerteverfahren für Cluster PY-Messungen am Beispiel zweier Spektren von Eisendimeren (Probe auf 150 K geheizt, vor und nach der Injektion) OL: Bestimmung des Untergrunds, OR: Vergleich der normierten Teilspektren, UL: Mittelwertbildung, UR: NEXAFS Spektrum mit Fit der einzelnen Peaks . . . . .	21
3.1	Massenspektrometer von Wachsmuth und Ewald [89] . . . . .	28
3.2	Wienfilter, $L$ : Filterlänge, $R_m$ : Krümmungsradius der mittleren magnetischen Feldlinien (auf der Mittelachse $z$ des Ionenpfads), $R_e$ : Zylinderradius der mittleren elektr. Potentialfläche, Abbildung aus [18] . . . . .	29
4.1	Schematischer Aufbau des Extraktionsbereiches der ICARUS Primärionenquelle mit Gaseinlaß, Filament, magnetischer Wicklung, Entladungselektrode, Extraktionsblende / Käfigboden, oberer Extraktionselektrode, und unterer Extraktionselektrode (Durchmesser $b$ : ca. 3 mm), [39] . . . . .	34
4.2	Fokussieroptik der ICARUS Sputtergun 7: Extraktionselektrode, 8: Beschleunigungselektrode, mechanisch verstellbar, 9: Hauptisolator, 10: Eintrittsblende, 11: Fokussierelektrode mit geerdeter Abschirmung / Austrittsblende . . . . .	36
4.3	Strahlgeometrie am Target . . . . .	37
4.4	ICARUS Clusteroptik: Beschleunigungslinse, Dipolmagnet, Zwischenfokus, Bremslinse, Probe . . . . .	38
4.5	Geometrie des Dipolmagneten, $\Phi$ : Ablenkwinkel, $\epsilon_1$ : Eintrittswinkel, $\epsilon_2$ : Austrittswinkel, $R$ : Ablenkradius, $L$ : Fokallänge . . . . .	40
4.6	Zusammenhang von Ablenkwinkel $\Phi$ , Eintrittswinkel $\epsilon_1$ , Austrittswinkel $\epsilon_2$ und Vergrößerung $e$ für doppelfokussierende Dipolmagneten. Achromaten liegen auf der gestrichelten Linie, nach [40] . . . .	42



4.7	Simulation mit Simion: Beschleunigungslinse mit Target, Aufbau der Potentialringe und simulierter Clusterstrahl, nach [41] . . . . .	45
4.8	Simulation der Bremslinse mit Simion: A, B, C: Elektroden der Einzellinse, D: Außensphäre, E: Korrekturring, F: Probe, Trajektorien nach [41]. Eine virtuelle Ionenquelle am Fokus des Sektormagneten wird auf die Probe abgebildet. . . . .	48
4.9	Aufsicht auf die Potentialflächen des Probenmanipulators, Detektorseite, der Stift 'H' in der Mitte hat eine Durchmesser von 2 mm, die vier Sektoren 'G' simulieren die Probe, 'F': Elektrodenring mit Korrekturpotential . . . . .	49
5.1	Radiale Stromdichte des Sputterstrahls am Target (Primärionenfokus), gemessen durch Differentiation des Ionenstroms beim Scan einer Blechkante durch den Strahl. . . . .	51
5.2	Veränderung der Peakform während der Optimierungsphase für die Aufzeichnung eines Massenspektrums, hier: Kupfercluster mit Argon gesputtert. . . . .	53
5.3	Massenspektrum von Eisenclusterionen, aufgenommen mit Streifendetektor ( $I_{Ion}(B)$ ): durchgezogene Linie). Gut zu erkennen sind auch die Peaks von doppelt ionisierten Eisenatomen und dem Sputtergas Xenon. Zusätzlich ist der normierte Yield eingezeichnet, der sich aus der Fläche der einzelnen Peaks errechnet, und der Atomstrom ( $I_{Atom}(B)$ ): Rauten), der sich durch Multiplikation des Ionenstroms mit der Clustergröße ergibt. Dreiecke kennzeichnen den Verlauf der Spitzenwerte des Clusterfluß, der aber korrekterweise auf eine lineare Massenskala gezeichnet werden müßte. . . . .	56
5.4	Fit des Massenspektrums von Eisenclustern mit Gaußfunktionen zur Ermittlung des Yield. Eine Steuerspannung von 1 V entspricht einer Magnetfeldstärke von 50 mT. Eine Zählrate von 10.000 Counts pro Sekunde entspricht einem Ionenstrom von 1 nA. Gut zu erkennen ist auch der Peak von doppelt ionisierten Eisenatomen bei 34 mT und das Sputtergas Xenon bei 71 mT (1.42 V). Ab der strichpunktierten Linie können verdünnte Clusterlagen zur Untersuchung mit Synchrotronstrahlung präpariert werden, $Fe_3$ ist also noch erreichbar. Letzter sichtbarer Peak bei 180 mT (3,6 V) ist $Fe_{15}$ . . . . .	57
5.5	Yield von Eisenclustern mit Xenon gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion $Y = \alpha M^\beta$ , $\alpha = 2278$ , $\beta = -2,65$ . . . . .	58
5.6	Ionisationspotentiale von Eisenclustern der Größe 1 bis 25, gemessen durch Photoionisation mittels Laser, nach [100]. . . . .	59

5.7	Massenspektrum von Kupferclustern, gesputtert mit Argon. Unterhalb der strichpunktieren Linie ist keine Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung möglich, da die Präparation zu lange dauern würde.	60
5.8	Yield von Kupferclustern mit Argon gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion $Y = \alpha N^\beta$ , $\alpha = 957$ , $\beta = -2,4$ .	61
5.9	Massenspektrum von Kupferclustern, gesputtert mit Krypton, vorderer Teil, bis etwa $N=30$ . Sinnvolle Präparationszeiten für Photo-spektroskopie sind oberhalb der helleren Linie (Potenzgesetz) gegeben.	62
5.10	Yield von Kupferclustern mit Krypton gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion $Y = \alpha N^\beta$ , $\alpha = 1450$ , $\beta = -1,6$ .	63
5.11	Massenspektrum von Kupferclustern, gesputtert mit Krypton, hinterer Teil: $N = 20 \dots 95$ . 10 counts entsprechen einem Ionenstrom von 1 pA. Supershellabschlüsse werden bei $N = 40, 58$ und $92$ vorhergesagt [103].	64
5.12	Massenspektrum von Kupferclustern, gesputtert mit Xenon. Oberhalb der strichpunktieren Linie ist Präparation für NEXAFS-Untersuchungen möglich. $Xe^+$ und $Cu_2^+$ können nicht unterschieden werden.	65
5.13	Yield von Kupferclustern mit Xenon gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion $Y = \alpha M^\beta$ , $\alpha = 1331$ , $\beta = -1,1$ .	66
5.14	Links: Yield von Kupferclustern mit 11 keV Xenon gesputtert, aus [102], dazu im Vergleich die Messungen dieser Arbeit.	67
5.15	Massenspektrum von Silberclustern, gesputtert mit Krypton.	68
5.16	Yield von Silberclustern mit Krypton gesputtert. Zusätzlich eingezeichnet: Fitfunktion $Y = \alpha M^\beta$ , $\alpha = 800$ , $\beta = -0,8$ .	69
5.17	Yield von Kupferclustern im Vergleich mit Silber. Bei der Verwendung von Xenon als Sputtergas kann im Peak des Kupferdimers der Anteil der Primärionen nicht separiert werden. Der Wert für Cu-Xe bei Clustergröße 2 ist also systematisch zu hoch.	70
5.18	Kupferisotope $^{63}\text{Cu}$ und $^{65}\text{Cu}$ , ihre Dimere $^{126}\text{Cu}_2$ , $^{128}\text{Cu}_2$ und $^{130}\text{Cu}_2$ mit Fitfunktionen zur Bestimmung der Halbwertsbreiten und integralen Anteile.	74
5.19	Simulationen zur asymmetrischen Verbreiterung von Peaks aufgrund der Zeitkonstante des Meßverstärkers. Gezeigt ist die Auswirkung für jeweils zwei unterschiedliche Zeitkonstanten, bzw. Meßschrittweiten. Links ist eine „Rekonstruktion“ eines realen Eisenpeaks gezeigt, rechts eine Simulation zur Verzerrung einer Gaußkurve, zentriert um $Y_0 = 1$ , Halbwertsbreite: 0,015, Fläche: 10.	75
5.20	Zusammenfassung der Werte für das Auflösungsvermögen, ermittelt aus den vorangegangenen Yield Messungen.	76

5.21	Messung zum Rauschen des Gesamtsystems. In der ansteigenden Flanke eines Argonpeaks (Sputtergas) wird das Magnetfeld mit kleinstmöglicher Schrittweite erhöht. Die Stufenbreite ist etwa $2 \mu\text{T}$ (20 mGauss), das entspricht der Auflösung des DA-Wandlers zur Ansteuerung ( $18 \text{ Bit} \Leftrightarrow 1 : 262144 \approx 2 : 5,5 * 10^5$ , maximales Magnetfeld: 0.54 T). . . . .	78
5.22	Abweichung der Fitwerte für die Ionenmassen von ihrer theoretischen Sollposition als Test für die Linearität des Magnetfeldes mit der programmierten Steuerspannung . . . . .	80
6.1	Xenon Thermodesorptionsspektrum; zwei Monolagen Xenon desorbieren von der Rutheniumeinkristalloberfläche. Der Dip zwischen den beiden Peaks der letzten Monolage zeigt einen Phasenübergang und damit eine saubere, geordnete Oberfläche an. . . . .	86
6.2	Thermodesorptionsspektren von verschiedenen Argonschichten. Die Bestimmung der Schichtstärke erfolgt durch Integration: der letzte Peak enthält eine Monolage. Am oberen Ende der Skala trat Sättigung des Meßverstärkers ein. . . . .	88
6.3	Zusammenstellung NEXAFS Spektren (PY) von $\text{Fe}_2$ Clustern, einschließlich Fitfunktionen, aufgenommen an verschiedenen Orten auf der Probe zur Bestimmung der Clusterdichte. . . . .	89
6.4	Bestimmung der Clusterdichteverteilung aus den gemessenen Oszillatorstärken der Eisendimere. Eine Oszillatorstärke von 2 entspricht hier einer Dichte von etwa $8 * 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ $\text{Fe}_2$ Cluster. . . . .	90
6.5	Vergleich von Spektren aus der Literatur [114], [115] und Messungen dieser Arbeit. Bei dem Festkörperspektrum aus der Literatur wurde die Absorptionsstufe nicht unterdrückt. . . . .	92
6.6	Im Gegensatz zu der gebräuchlichen linearen Untergrundfunktion, die eine Absorptionskante als Stufenfunktion sichtbar machen kann, wird die Stufe durch Verwendung einer Vierpunktfunktion unterdrückt. . . . .	93
6.7	Röntgenabsorptionsspektren für Eisenatome auf Ruthenium (001) mit 2x1 Sauerstoffüberstruktur. Nach der Deposition in Argonmultilayer wurde jeweils kurzzeitig geheizt. Zum Vergleich ist ein Spektrum aufgetragen, das unter gleichen Bedingungen am Fokussiering der Probe (Stahl) aufgenommen wurde. . . . .	94

6.8	Die Auswertung der Einzelspektren an der Eisen $L_{2,3}$ Kante durch Fit zeigt die quantitativen Anteile an der Röntgenabsorption der unterschiedlichen Peaks und ihre Lage. Im oberen Graphen sind die relativen Oszillatorstärken der beteiligten Peaks dargestellt, unten die Peakenergie in Abhängigkeit von der Tempertemperatur. Zwischen 100 K und 150 K spaltet der erste Peak P1 (Kreise) in zwei neue Absorptionsübergänge P2a (Quadrate) und P2b (Rauten) auf. Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur stimmen die Peakenergien von P2a und P2b gut mit dem Festkörper überein. . . . .	96
6.9	Röntgenabsorptionsspektren für Eisendimere auf Ruthenium (001) mit 2x2 Sauerstoffüberstruktur. Nach der Deposition in Argonmultilayer wurde jeweils kurzzeitig geheizt. Zum Vergleich ist ein Spektrum aufgetragen, das unter gleichen Bedingungen am Fokussiererring der Probe (Stahl) aufgenommen wurde. . . . .	97
6.10	Einzelspektrum von Eisendimeren nach Tempern bis 200 K an der $L_{2,3}$ Kante. Die eingezeichneten Fits korrespondieren mit der nachfolgenden Auswertung. . . . .	98
6.11	Die Auswertung der Einzelspektren von Dimeren an der Eisen $L_{2,3}$ Kante durch Fit zeigt die quantitativen Anteile an der Röntgenabsorption der unterschiedlichen Peaks und ihre Lage. Im oberen Graph sind die relativen Oszillatorstärken der beteiligten Peaks aufgetragen, unten die Peakenergie in Abhängigkeit von der Tempertemperatur. Der Peak P2a des Festkörpers (offenes Quadrat) wird in den Spektren der Eisendimere nicht sichtbar. Das Spektrum wird mit zunehmender Annealtemperatur vom Zustand P2d (Raute) dominiert. . . . .	99
6.12	Röntgenabsorptionsspektren für Eisentrimere auf Ruthenium (001) mit Sauerstoff 2x1 Überstruktur und Argonpufferschicht. Nach der Deposition wurde jeweils kurzzeitig geheizt. Zum Vergleich ist ein Spektrum aufgetragen, das unter gleichen Bedingungen am Fokussiererring der Probe (Stahl) aufgenommen wurde. . . . .	101
6.13	Die Auswertung der Einzelspektren von Trimeren an der Eisen $L_{2,3}$ Kante durch Fit zeigt die quantitativen Anteile an der Röntgenabsorption der unterschiedlichen Peaks und ihre Lage. Im oberen Graph ist die relative Oszillatorstärke der beteiligten Peaks gegen die Annealtemperatur aufgetragen, unten die Peakenergie. . . . .	102
8.1	Target und Targethalter: 1: Sputtertarget, 2: Targetkühler, 3: Beschleunigungslinse . . . . .	113
8.2	Targethalter und Manipulator: 1: Sputtertarget, 2: Targetkühler, 4: Isolator, 5: Manipulatorbalg, 6: Kühlluftzu- und -ableitung . . . .	114

8.3	ICARUS Messkammer, 1: Anschlußflansch für Partial Yield Detektor, 2: Probenhalter, 3: Clusterstrahl, 4: Sichtfenster, 5: Quadrupol, 6: Turbomolekularpumpe, 7: Synchrotronstrahl, 9: Bayard-Alpert Vacuummeßröhre . . . . .	115
8.4	ICARUS Probenhalter, Schnittbild, F: Potentialring Detektorseite, G: Detektorring mit vier Quadranten, H: „Stift“ mit 2 mm Durchmesser, I: Grundkörper, K: Heizfilamente mit Halterung, L: Potentialring Probenseite, M: Ruthenium (001) Einkristall (Probe bzw. Unterlage) mit 8 mm Durchmesser . . . . .	119
8.5	Am Probenhalter, gegenüber der Probe, ist ein Detektorfeld angebracht, um sowohl den Clusterstrahl als auch über eine Total Yield Messung den Synchrotronstrahl zu erfassen. . . . .	120
8.6	Neun einzelne Ionenfänger dienen zur Bestimmung der horizontalen Strahllage und des Strahldurchmessers am Zwischenfokus des Magneten, vor dem Eintritt in die Probenkammer. Durchmesser der Außenfläche $F$ : 30mm. Die Einzelelektroden $E$ haben eine Fläche von jeweils 2x2 mm . . . . .	123

# Abkürzungen und Akronyme

AES:	Auger Electron Spectroscopy
BESSY:	Berliner Elektronen Speicher SYNchrotron
BESSY II:	Hochbrilliansynchrotron der dritten Generation in Berlin Adlershof
CORDIS:	Cold Reflex Discharge Ion Source
DRAM:	Dynamical Random Access Memory
EELS:	Electron Energy Loss Spectroscopy
ELETTRA	Synchrotronanlage in Trieste
e-TOF:	Electron Time Of Flight
FTIR:	Fourier Transform Infra Red
HEPGM:	Hoch Energie Plan Gitter Monochromator
ICARUS:	Ionic Clusters by ARgon spUttering Source
LEED:	Low Energy Electron Diffraction
NEXAFS:	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure = XANES
PACIS:	Pulsed Arc Cluster Ion Source
PERM:	Programmierbare Elektronische Rechenmaschine München, jetzt im Deutschen Museum
PM:	Petersen Monochromator, PM 5 = HEPGM 3
PSD:	Photo Stimulierte Desorption
PY:	Partial Yield
SIMS:	Secondary Ion Mass Spectrometry
STM:	Raster Tunnel Mikroskop
TDS:	Thermo Desorption Spectroscopy
TOF:	Time Of Flight
TPD:	TDS
XANES:	s. NEXAFS
XPS:	X-ray Photoabsorption Structure