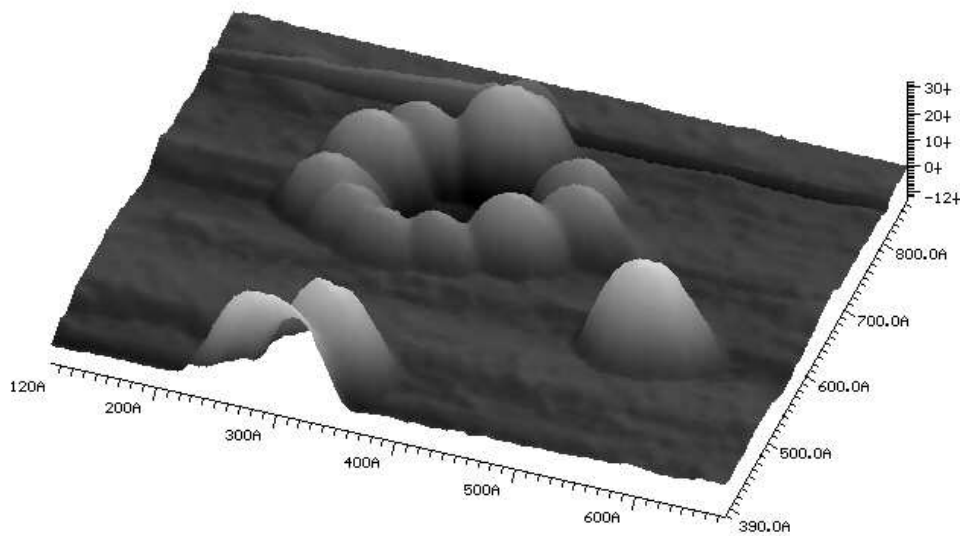


Herstellung und Charakterisierung von Silbernanoteilchen auf HOPG



Praktikumsbericht
von
Christian Sämann

Physikalisches Institut der
Julius - Maximilians - Universität Würzburg
Lehrstuhl für Experimentelle Physik I
Prof. Dr. Gustav Gerber
Betreuer: Stefan Voll

Mai 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Präparation der Proben	5
2.1	Das Ultrahochvakuum-System	5
2.2	Hochorientiertes pyrolytisches Graphit als Substrat	6
2.3	Sputtern	7
2.4	Oxidation	8
2.5	Bedampfen der Proben	9
3	Analyse der Proben	12
3.1	Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie (STM)	12
3.2	Bei STM-Bildern beobachtete Artefakte	13
3.3	Photoelektronenspektroskopie	14
4	Diskussion der Ergebnisse	17
4.1	Probe S205: erste Cluster	17
4.2	Probe S206: zu viele, kleine Cluster	19
4.3	Probe S209: Probleme mit Gräben	20
4.4	Proben S210-S216: Probleme mit dem HOPG	21
4.5	Proben S217 und S218: Cluster mit 5 und 6 nm Höhe	23
5	Modell zu einem Final-State Effekt der Photoelektronen	25
5.1	Das Modell nach Hövel	25
5.2	Ergebnisse aus dem Modell	27
5.3	Kritik am Modell	27
6	Zusammenfassung	30

Kapitel 1

Einleitung

Das Interesse an der Herstellung und Charakterisierung von Kristallstrukturen im Größenbereich von einigen Nanometern ist in letzter Zeit enorm gewachsen. Neben den offensichtlichen Anwendungen in der Halbleitertechnologie sowie der Herstellung kleinster mechanischer Bauteile spielen spezielle Nanostrukturen, sog. Cluster, bei der Katalyse chemischer Reaktionen eine wichtige Rolle. Ein Cluster ist hierbei ein Verband von einigen zehn bis hin zu hunderttausenden von Atomen. Im Autokatalysator sind es z.B. Platincluster auf einer Keramikoberfläche, die die Umwandlung schädlicher Stoffe in umweltverträglichere begünstigen. Auch die Kombination mit dem ebenfalls an diesem Lehrstuhl entwickelten System zur Herstellung ultrakurzer Laserpulse, mit dem der Ablauf chemischer Reaktionen beeinflusst werden kann, verspricht reizvolle Ergebnisse.

Aber auch im alten Ägypten waren Cluster indirekt schon bekannt: Man färbte Gläser, indem man kleinste Metallpartikel, also Cluster, hinzugab. Auf diese Weise werden auch heute noch mit Goldclustern leuchtend rote Rubingläser hergestellt. Die Farbe des Glases entsteht hierbei durch eine kollektive Schwingung der Clusterelektronen, die sich durch ein angeregtes Quasiteilchen, das Plasmon, modellieren läßt.

Ein besonderes Interesse gilt in unserer Arbeitsgruppe der Charakterisierung dieser Plasmonenschwingung. Während sich die rote Farbe noch über eine Resonanzbedingung für das Plasmon ableiten läßt, ist relativ wenig über den Zerfall und die Lebensdauer dieser angeregten Zustände bekannt.

Als experimentelle Grundlage zur Untersuchung von Clustereigenschaften verwendeten wir Silbercluster auf einem Graphitsubstrat. Die hergestellten Proben wurden zunächst mit einem Rastertunnelmikroskop (*scanning tunneling microscope, STM*) auf Regelmäßigkeit bezüglich Höhe und Gestalt untersucht, und stehen anschließend für weitere Messungen bereit, wie z.B. ortsaufgelöster Photoelektronenmessungen mit dem STM oder zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (durch ultrakurze Laserpulse werden Elek-

tronen aus einer Probe ausgelöst, und deren Energieverteilung mit einem Flugzeitspektrometer (*time-of-flight spectrometer, TOF*) bestimmt).

Aus den Untersuchungsmethoden ergeben sich folgende Anforderungen an die Proben:

- Substrat und Cluster müssen für die Untersuchungen mit dem STM leitfähig sein.
- Die Resonanzfrequenz der den Clustern zuzuordnenden Plasmonen muß mit dem vorhandenen Lasersystem getroffen werden können.
- Die Substrat-Cluster-Kopplung muß gering sein, um eine möglichst unverfälschte Untersuchung der Clustereigenschaften zu gewährleisten, andererseits sollen die Cluster für einen STM-Scan auf dem Substrat ausreichend fixiert sein.
- Die experimentelle Realisierung soll mit vertretbarem Aufwand durchführbar sein.

Das von uns verwendete System mit den unten vorgestellten Präparationsmethoden genügt großteils diesen Anforderungen.

Im Rahmen dieses Praktikums sollen nun Silbercluster definierter Größe hergestellt, und die zugehörigen optimalen Präparationsparameter bestimmt werden. Die Proben werden hierbei mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht.

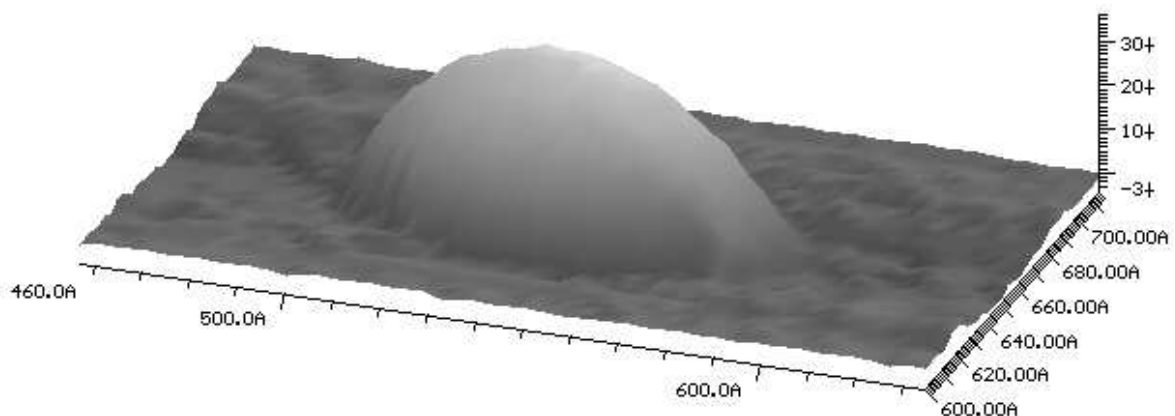


Abbildung 1.1: Ein einzelner Silbercluster auf, Aufnahme mit einem Rastertunnelmikroskop (STM)

Kapitel 2

Präparation der Proben

Die Präparation der Proben läuft nach einem von Hövel entwickelten Verfahren ab [Hö97]. Auf einem Substrat werden Fehlstellen aufgebracht, diese wachsen durch Oxidation zu Löchern definierter Größe, in die dann aufgedampftes Silber diffundiert und die Cluster bildet.

2.1 Das Ultrahochvakuum-System

Die Präparation und Analyse der Proben muß, um die Reinheit der Probenoberfläche, hochaufgelöste STM-Bilder und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu garantieren, im Ultrahochvakuum (UHV) ablaufen.

Unter einem UHV versteht man Systeme mit einem Druck zwischen 10^{-7} und 10^{-11} mbar. Die Wiederbedeckungszeiten von Probenoberflächen liegen hierbei zwischen 3 Sekunden und 90 Stunden. In unserem Fall lag der Druck bei rund 10^{-9} mbar, bei bestimmten Prozessen, wie dem Heizen und Bedampfen der Proben, wurden Spitzenwerte von 10^{-7} mbar erreicht. Es zeigten sich auch nach längerer Lagerung als den oben angegebenen 90 Stunden keine Beeinträchtigung der Proben durch Wiederbedeckung.

Das System selbst besteht aus mehreren Kammern zwischen denen die Proben mit meist magnetisch gekoppelten Manipulatoren transferiert werden können. In der Schleusenkammer werden die Proben in das System eingeführt. Die Analyse- oder Zentralkammer bietet neben einem Lagerkarusell für 20 Proben ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) zur Restgasanalyse, eine Argonionen-Sputtergun zum Reinigen und Präparieren der Proben (siehe unten) sowie einen Präzisionsmanipulator (OMNIAX) mit heizbarer Probenhal-

terung. In der Aufdampfkammer können die Proben mit Silber oder Gold bedampft werden, der Atomfluß läßt sich durch eine eingebaute Quarzwaage bestimmen. Das STM ist ebenfalls in einer eigenen Kammer eingebaut, um ein unabhängig vom Restsystem gutes Vakuum sicherzustellen. Außerdem steht noch ein TOF-System in einer eigenen Kammer zur Verfügung.

Das UHV wird durch verschiedene Pumpen erzeugt. Eine schmiermittelfreie Scrollpumpe erzeugt ein Vorvakuum für mehrere Turbopumpen, die hauptsächlich zum Evakuieren der Kammern laufen. Um das Vakuum aufrecht zu erhalten reichen gewöhnlich Ionen-Getter-Pumpen, die den Vorteil besitzen, vibrationsfrei zu pumpen.

Vor dem Einbringen von neuen Proben oder Metallteilen müssen diese immer erst durch ein Ultraschallbad in einem mit Aceton gefülltem Reagenzglas von Fettresten befreit werden. Gereinigte Proben, die sich für Präparationsschritte außerhalb des Systems befanden, werden ausgeheizt, um Unreinheiten, die sich an Luft auf die Probe gesetzt haben, zu entfernen. Wir verwendeten zum Ausheizen Temperaturen von 500° C und Zeiten von 30 Minuten bis hin zu 1 Stunde, je nach Probenbeschaffenheit.

2.2 Hochorientiertes pyrolytisches Graphit als Substrat

Als Substrat für die Silbercluster verwendeten wir 10mm· 5mm·2mm große Quader aus hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG). Aus der für Graphit typischen Schichtstruktur ergeben sich die für unsere Zwecke nützlichen Eigenschaften: elektrische Leitfähigkeit parallel zu den Schichtebenen sowie eine leichte Spaltbarkeit. Das HOPG selbst besteht hierbei aus Graphitkristallen im Größenbereich von wenigen μm^2 mit ähnlicher Ausrichtung der Kristallachsen.

Für die Präparation ist zunächst eine atomar glatte Oberfläche Voraussetzung. Diese läßt sich durch einfaches Abziehen einer Graphitschicht mit gewöhnlichem Klebeband herstellen. Man drückt hierzu das Klebeband auf einen Teil des Substrats, und zieht es anschließend vorsichtig ab. Aufgrund der leichten Spaltbarkeit des HOPGs löst sich hierbei meist eine wenige μ m dicke Schicht und hinterläßt eine saubere Kristallebene. (Modifiziert kann dieses Verfahren auch im UHV angewand werden.)

Untersucht man eine abgezogene und geheizte HOPG-Oberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop, so ergibt sich ein Bild wie in Abbildung 2.7. Man sieht die extreme Glattheit; die Höhe variiert über eine Fläche von $2000 \cdot 2000 \text{ \AA}^2$ nur um maximal 3 \AA .

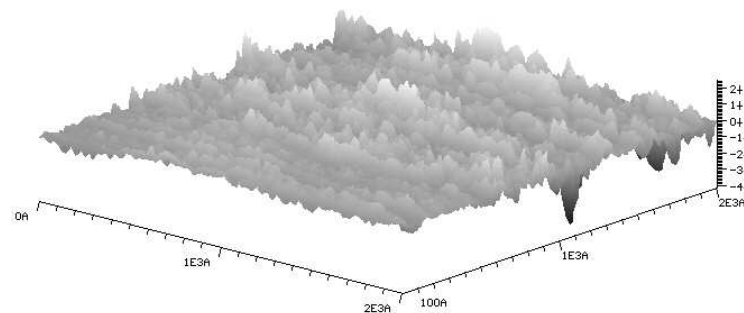


Abbildung 2.1: STM-Aufnahme einer abgezogenen und geheizten HOPG-Oberfläche

2.3 Sputtern

Um die Silbercluster für STM-Scans ausreichend auf dem HOPG zu fixieren, genügt es im allgemeinen (vgl. Kap.4.4, Probe S216) nicht, Gitterfehler (im Bereich von wenigen Zehntel Angström) oder Unregelmäßigkeiten zwischen verschiedenen Graphitkristallen als Ankerpunkte zu verwenden. Hierzu sind größere und schärfere Unebenheiten notwendig, die im Bereich von einigen Angström liegen. Außerdem ist eine möglichst homogene Verteilung dieser Fehlstellen über einen großen Bereich der Probe hinweg wünschenswert. Die Grundlage für solche Fehlstellen erreichten wir durch dosierten Ionenbeschuß der Probe, dem sog. Sputtern (*to sputter*, engl.: zerstäuben). In der *Sputtergun* werden Argonatome durch Elektronenstoß ionisiert und anschließend durch ein elektrisches Feld in Richtung Probe beschleunigt. Die Argonionen können beim Auftreffen auf die Probe je nach Energie Verunreinigungen entfernen, Fehlstellen erzeugen, oder ganze Kristallschichten abtragen.

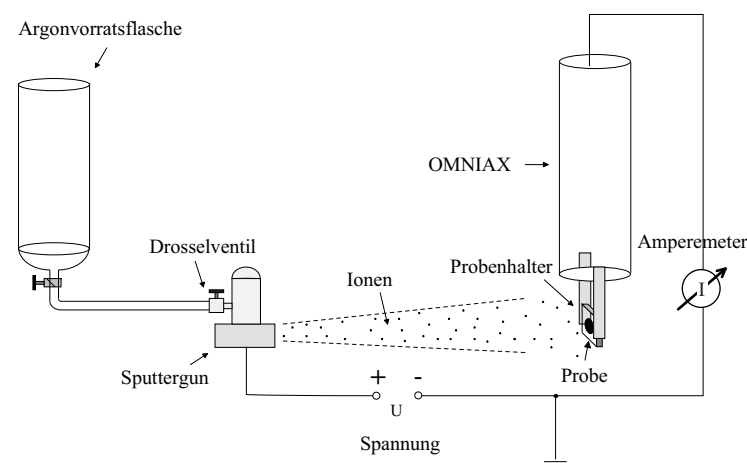


Abbildung 2.2: Prinzip des Sputterns

Das Sputtern der Proben findet in der Hauptkammer des UHV-Systems statt. Zunächst muß über ein Drosselventil ein Argondruck in der Sputtergun hergestellt werden, der sich mit dem Quadrupol-Massenspektrometer abschätzen läßt. Anschließend wird das Filament für den Elektronenstoß angeheizt. Ist die Probe mit dem OMNIAX in eine günstige Position gebracht worden (diese ergibt sich aus einem vorher aufgenommenen Sputtercharakteristik), wird die Beschleunigungsspannung für eine bestimmte Zeit angelegt, und der Ionenstrom mit einem Amperemeter zwischen Probehalter und Sputtergun gemessen. Als freie Parameter für das Sputtern stehen also der Argondruck, der Filamentstrom, die Beschleunigungsspannung und die Zeit zur Verfügung. Hieraus ergibt sich ein bestimmter Sputterstrom, aus dem sich mit der Sputterzeit die charakteristische Kenngröße, die aufgebrauchte Ladungsmenge, berechnen läßt. Wir verwendeten Beschleunigungsspannungen von 0.8 bis 1 kV. Bei einem Sputterstrom von 50 bis 100 nA und einer Zeit von wenigen Minuten ergaben sich Ladungsmengen von ungefähr $10 \mu\text{C}$, also ca. $6.2 \cdot 10^{13}$ Ionen. Die Fehlstellen betrafen wahrscheinlich nur die erste, bei höheren Ionenenergien die ersten beiden Schichten. Betrachtet man die Probe nach dem Sputtern (Abb. 2.3), so lassen

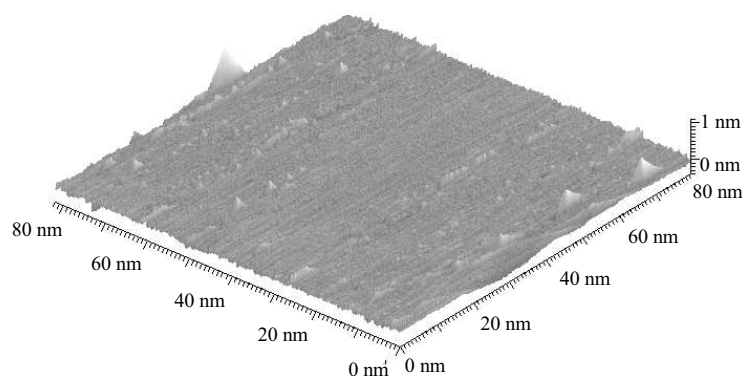


Abbildung 2.3: STM-Aufnahme eines HOPG nach dem Sputtern

sich deutlich Strukturen erkennen, die sich als Fehlstellen interpretieren lassen und beim Oxidationsproze in Gruben umgewandelt werden.

2.4 Oxidation

Um die aufgebrauchten Fehlstellen in die Gruben zu verwandeln, die den Silberclustern als Fixierung dienen, werden die Proben ausgeschleust und an Luft in einem Röhrenofen oxidiert. Der Röhrenofen wird hierbei von einem Temperaturregler auf $\pm 5^\circ$ konstant gehalten. Die Probe selbst befindet sich in einem Alschiffchen, das unterhalb der Probe noch genügend Freiraum für einen Temperaturfühler bietet. Die gewünschte Temperatur läßt sich dann durch einfaches Verschieben der Probe im Ofen einstellen. Die freien

Parameter sind hier natürlich Temperatur und Oxidationszeit. Wir verwendeten Temperaturen im Bereich von 510 bis 530°C und Oxidationszeiten von 20 bis 40 Minuten.

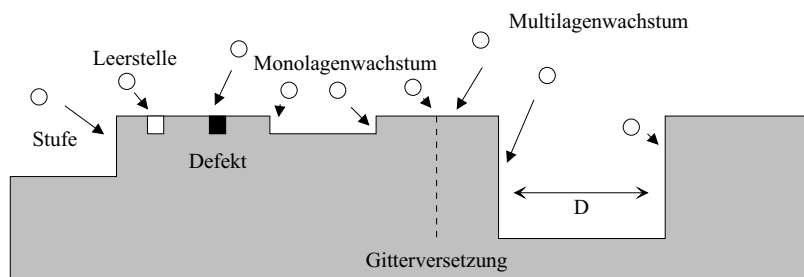


Abbildung 2.4: Grubenwachstum bei Oxidation einer HOPG-Oberfläche

Bei der Oxidation bleiben die gleichmäßigen Kristallstrukturen unbeeinflusst, während bei Fehlstellen die thermische Energie ausreicht, um diese wachsen zu lassen. Bei einem Punktdefekt betrifft die Oxidation nur die erste, gestörte Kristallebene. Bei Liniendefekten und freigelegten Punktdefekten in tieferen Schichten tritt ein Multilagenwachstum auf, die Gruben erreichen eine Tiefe bis zu einem Nanometer. Multilagenwachstum trat natürlich auch bei Oxidationen mit hohen Temperaturen auf.

Aus Messungen von Yang und Wong wurde ein empirischer Zusammenhang zwischen Grubendurchmesser und Oxidationsparametern ermittelt.

$$d = C \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot p_{O_2} \cdot t \quad (2.1)$$

Durch die Oxidationszeit läßt sich der gewünschte Grubendurchmesser aufgrund des proportionalen Zusammenhangs relativ gut herstellen.

2.5 Bedampfen der Proben

Bedampft man nun die vorbereiteten Proben mit geringen Mengen an Silber, so diffundieren die Atome auf der Oberfläche, bis sie sich an Fehlstellen oder anderen Silberatomen festsetzen. Dies erzeugt dann die gewünschten Cluster.

Den für das Bedampfen notwendigen Atomstrahl erzeugten wir in einem einfachen, selbstgebauten Silberofen. Dieser besteht aus einem Alsin-Tiegel, in dem sich das Silber befindet, sowie einer Halogenlampe zum Heizen des Silbers. Der ganze Aufbau befindet sich in einem Tantal-Zylinder als Strahlungsschild, und die Heizung effektiver zu gestalten. Die Oberseite des Zylinders ist mit einem Tantal-Shutter versehen, der den Strahl unterbrechen kann.

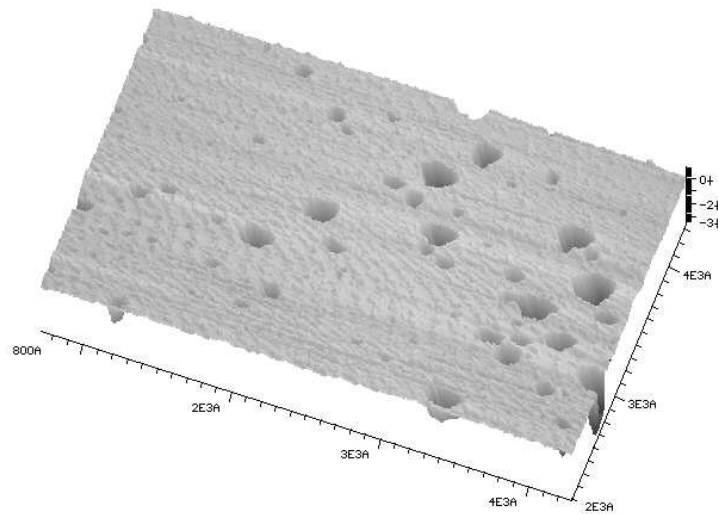


Abbildung 2.5: STM-Aufnahme eines HOPG nach dem Sputtern und Oxidieren

Das Silber muß zum Verdampfen auf eine Temperatur von über 925°C gebracht werden. Da die Entfernung Glühwendel - Alsint-Tiegel möglichst klein gehalten werden soll, muß die verwendete Glühbirne aufgesägt werden, was ihre Funktion im UHV nicht beeinträchtigt.

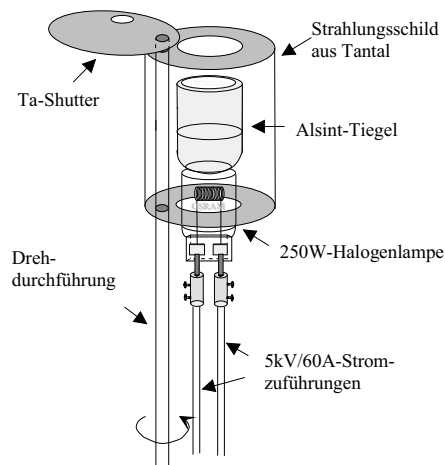


Abbildung 2.6: Der Aufbau des Silberofens

Im Rahmen des Praktikums baute ich einen Silberofen aus, versah ihn mit einer stärkeren Halogenlampe und justierte die Komponenten des Ofens neu. Mit diesem Ofen wurden dann alle Proben bedampft.

Soll eine Probe bedampft werden, so wird zunächst der Silberofen geheizt, und auf einen möglichst konstanten Silberfluß gewartet. Dieser läßt sich in der Präparationskammer mit einer Quarzwaage messen. Ist der Fluß gut, wird der Ofen verschlossen, die Probe

in die zum Bedampfen richtige Position gebracht und in ihrer Halterung auf mindestens 350°C geheizt, um eine möglichst gute Diffusion des Silbers auf der Graphitoberfläche zu erlauben. Dann öffnet man den Ofen für eine genau zu messende Zeit. Aus dem Öffnen und Schließen des Ofens ergeben sich Unsicherheiten im Bereich von einer Sekunde, was aber bei einer Bedampfzeit von ungefähr einer Minute nicht ins Gewicht fällt. Die kontrollierbaren Parameter sind hier die Heizspannung (also Temperatur) von Ofen und Probe sowie die Öffnungszeit. Aus der Ofentemperatur ergibt sich der Silberfluß (dieser lag im Bereich von einigen zehntel Angström pro Sekunde) und mit der Zeit die aufgedampfte äquivalente Schichtdicke (bis zu 10 Angström). Der Silberfluß ist wegen seiner geringen Intensität nur schwer zu kontrollieren, wie in den Ergebnissen gezeigt wird. Die aufbrachte Silbermenge ist offensichtlich proportional zur dritten Wurzel aus dem Radius des dreidimensionalen Clusterspartikels.

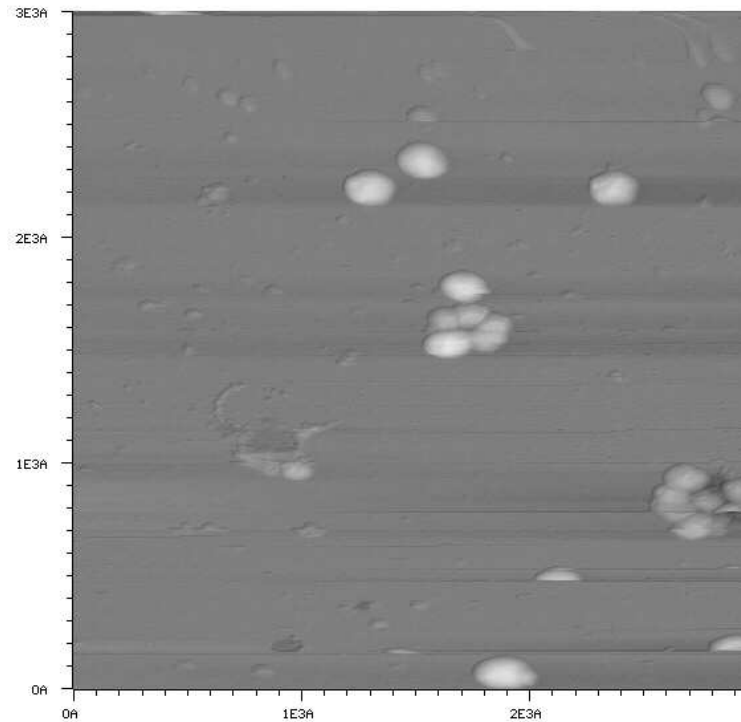


Abbildung 2.7: STM-Aufnahme einer fertig präparierten Probe

Kapitel 3

Analyse der Proben

Bevor die Proben für Experimente wie Photoelektronenspektroskopie zur Verfügung stehen, müssen die Silbercluster auf Größe, Verteilung und Homogenität untersucht werden. Um einen Gesamteindruck zu erhalten, werden hierzu mehrere Aufnahmen mit dem Rastertunnelmikroskop (*STM*) an verschiedenen Stellen auf der Probe gemacht.

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen des STM und einige beobachtete Artefakte besprochen werden. Schließlich wird noch kurz auf den Aufbau zur Photoelektronenspektroskopie eingegangen, um das letzte Kapitel zu motivieren.

3.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie (STM)

Beim Rastertunnelmikroskop von Binnig und Rohrer (Nobelpreis 1986) werden Strukturen sichtbar, die kleiner als ein Atomdurchmesser (1 \AA) sind. Eine sehr feine Spitze, die im Idealfall in einem einzelnen Atom endet, wird dicht über die Probenoberfläche gebracht, bis sich ein bestimmter elektrischer Strom im pA-Bereich einstellt (das Annähern der Spitze geschieht zunächst manuell mit einem Mikroskop, anschließend durch eine automatische elektronische Regelung). Der Strom entsteht hier nicht durch einen direkten Kontakt, sondern durch das Tunneln von Elektronen aus der Probe in die STM-Spitze. Um die Tunnelwahrscheinlichkeit zu erhöhen, wird zwischen Spitze und Probe eine Spannung angelegt. Nun wird die Probe abgerastert, d.h. die Spitze wird zeilenweise über die Oberfläche gefahren, wobei eine elektronische Regelung über den Tunnelstrom den Abstand Spitze-Probe kontrolliert und konstant hält. Die Steuerung erfolgt über drei Piezo-Kristalle, die die Spitze je nach angelegter Spannung in alle Raumrichtungen aus-

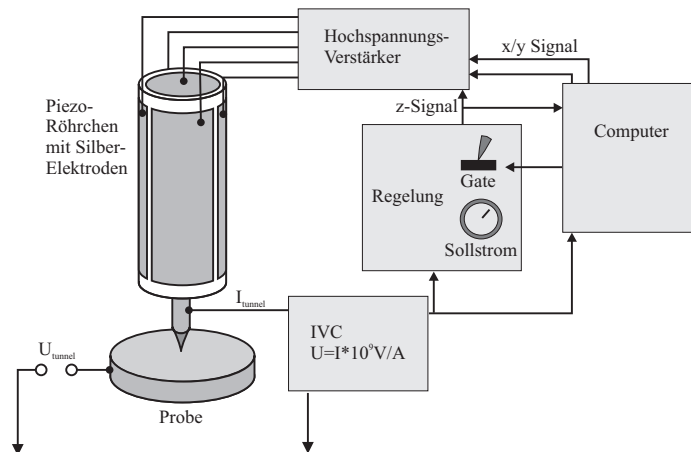


Abbildung 3.1: Rastertunnelmikroskop mit Regelung und Computer zur Datenaufnahme.

lenken können. Nimmt man die an den Piezo-Kristallen anliegende Spannungen auf, so ergibt sich mit der Rasterung ein Höhenprofil. So ist es möglich, die Probe abzutasten, ohne diese zu berühren.

Da der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand abhängt (die Wellenfunktion der Elektronen fällt exponentiell in der Potentialbarriere ab), ist die Abstandsmessung sehr sensibel.

3.2 Bei STM-Bildern beobachtete Artefakte

In Abb. 4.2 sind einige für einen STM-Scan typische Artefakte zu erkennen.

Im oberen Bereich des Bildes sieht man eine Verschiebung der Cluster nach rechts sowie eine leichte Verzerrung. Dies liegt an den Piezo-Kristallen, die sich zu Beginn des Scannens noch nicht regelmäßig auslenken.

Der Effekt einer ungleichmäßigen Piezo-Auslenkung läßt sich auch bei * sehen. Hier scheint der mittlere Teil eines Clusters nach rechts versetzt worden zu sein.

Scannt man einen relativ großen Bereich, also z.B. $5000 \text{ \AA} \cdot 5000 \text{ \AA}$, so geraten die Piezo-Kristalle in Bereiche, in denen sie nichtlinear in der Auslenkung auf eine angelegte Spannung reagieren. Hieraus ergeben sich scheinbare Wölbungen der Probenoberfläche.

Ebenfalls häufig zu beobachten sind bestimmte Formen und Strukturen, die sich auffällig bei jedem Cluster wiederholen. Diese sind in der Regel nicht reell, sondern resultieren aus einer einer nicht optimalen Spitze. Aus Messungen (z.B. bei Proben mit Stufenversetzungen) ist bekannt, daß der Spitzenradius ungefähr im Größenbereich der Cluster (10 nm) liegt. So ist es möglich, daß bei dünnen STM-Spitzen zwar der Cluster abgetastet wird, bei dickeren aber der Cluster die Spitze abtastet. Dies ergibt dann eine sich an jedem Cluster wiederholende Spitzentopographie. Auch dies ist in Abb. 4.2 deutlich zu erken-

nen: Alle Cluster scheinen ellipsoidförmig und ausgerichtet, außerdem ist die linke obere Ecke stets von Oszillationen der Spitze gekennzeichnet.

Häufig zu beobachten sind auch horizontale, weiße Streifen im Scan. Hier haben sich Silberpartikel, evtl. auch ganze Cluser, an die STM-Spitze geheftet, so daß der Tunnelabstand automatisch um ungefähr die Partikelgröße vergrößert wird, und die Probe eine scheinbare Erhöhung aufweist. Diese Partikel können bei bestimmten Spannungen und Regelgeschwindigkeiten zu Oszillationen der Spitze führen. Außerdem können ganze Cluster bei unzureichender Haftung von der Spitze transportiert werden. Hier zeigt sich, wie nötig die Löcher als Fixierung der Cluster für eine STM-Aufnahme sind.

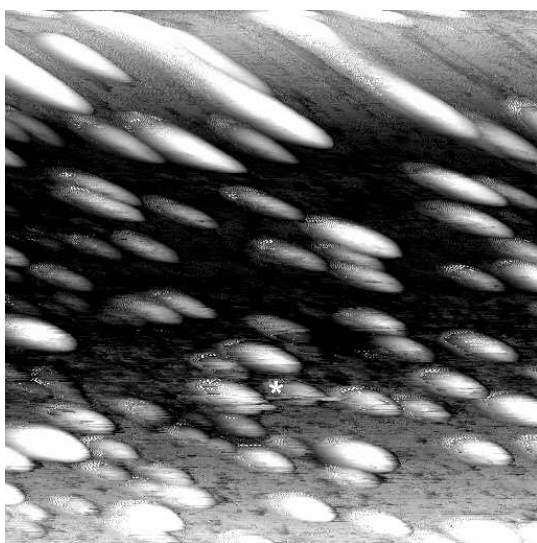


Abbildung 3.2: Fehlerhafte Piezoauslenkungen

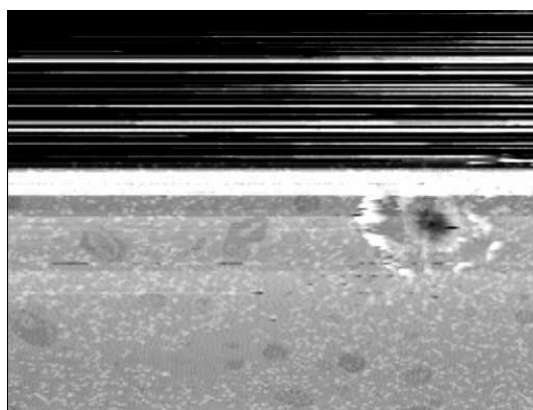


Abbildung 3.3: Eine mit Silber verunreinigte Spitze

3.3 Photoelektronenspektroskopie

Um Informationen über die Energieverteilung der Elektronen in den Clustern zu erhalten, werden durch Beschuß mit einem Laser Photoelektronen aus der Probe herausgelöst und anschließend deren Energiespektrum in einem Flugzeitspektrometer (*time-of-flight, TOF*) aufgenommen.

Das im selben Labor zur Einkopplung in das UHV-System aufgebaute Lasersystem besteht aus einem Titan-Saphir-Laser, der von einem Argonionenlaser gepumpt wird. Hiermit können direkt Pulse mit einer Wellenlänge von 800 nm (Photonenenergie ≈ 1.55 eV, Pulsdauer ≈ 50 fs, Pulsenergie ≈ 20 nJ), durch Frequenzverdoppelung auch Pulse mit 400 nm (Photonenenergie ≈ 3.1 eV), erzeugt und auf die Proben gelenkt werden.

Bei der Photoemission wird durch die Absorption eines (bzw. mehrerer) Photonen lokal ein angeregtes Elektron erzeugt. Die Austrittsarbeit Φ_A entspricht hier der Differenz aus Vakuumniveau E_{Vak} und Fermienergie E_F , die Bindungsenergie E_B stellt die Diffe-

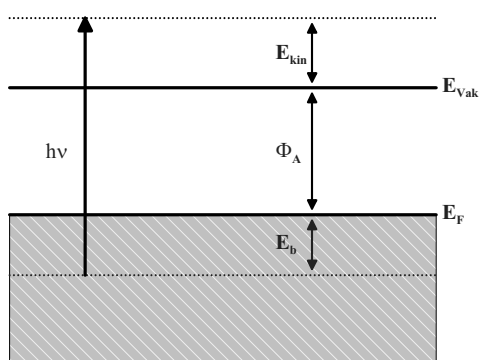


Abbildung 3.4: Energieniveaux bei einer Einphotonen-Photoemission

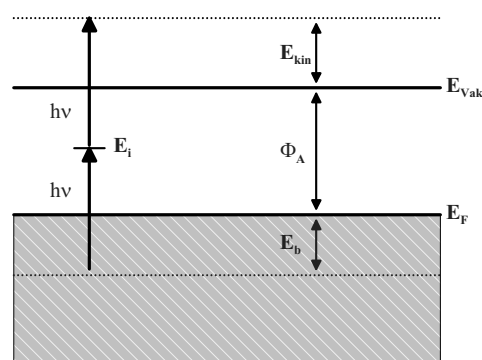


Abbildung 3.5: Energieniveaux bei einer Zweiphotonen-Photoemission

Mißt man nun die kinetische Energie der Elektronen, so ist es bei bekannter Photonenenergie und Austrittsarbeit möglich, auf die Bindungsenergie und damit auf die energetischen Zustände der Clusterelektronen zu schließen.

Betrachtet man ein typisches Energiespektrum von Photoelektronen aus Silberclustern (Abb. 3.6), so ergibt sich das grobe Bild einer Fermikante. Die Austrittsarbeit von Silber liegt hier bei ungefähr 4.1 eV, so daß mit einzelnen Photonen ($h\nu \approx 3.1$ eV) keine Elektronen ausgelöst werden können. Somit wird die Fermikante durch einen zwei-Photonen-Prozeß abgebildet. (Aus den hohen Elektronenzahlen bei größeren Energien läßt sich erkennen, daß auch drei-Photonen-Prozesse vorkommen.) Zum Vergleich sind in Abb. 3.6 auch noch die Emissionsspektren von reinem HOPG und einem Silberfilm aufgeführt. Deutlich zu erkennen ist die schärfere Fermikante für Silber sowie die größere Elektronenausbeute.

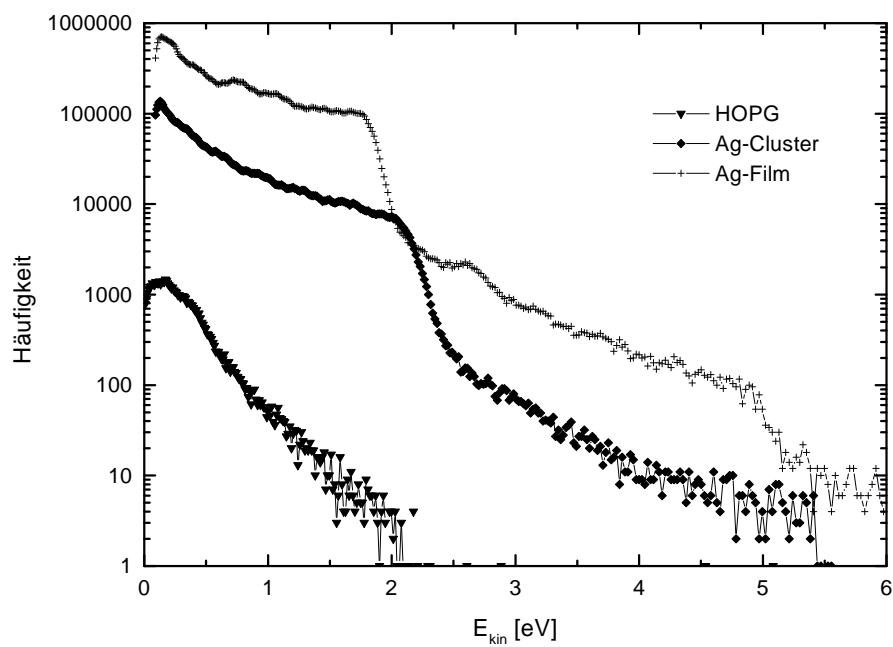


Abbildung 3.6: Photoelektronenspektrum aus Photonen mit 400 nm, 3.1 eV

Kapitel 4

Diskussion der Ergebnisse

4.1 Probe S205: erste Cluster

Das Herstellen der Silbercluster stellte prinzipiell kein Problem dar. Mit den bereits aus [Koh98] bekannten Parametern lassen sich mittelgroße Cluster herstellen (s. Abb.4.1):

Präparationsparameter der Probe S205						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
798 V	70 nA	180 s	530° C	22 min	2 Å	350° C

Auf der Topographie sind einige typische Eigenschaften der Proben zu beobachten. Betrachtet man die Form der Löcher, so sind deutlich Sechseckstrukturen zu erkennen. Dies liegt daran, daß die Löcher beim Wachstum den im Kristall ausgezeichneten Richtungen folgen.

Aus STM-Scans, bei denen einzelne Cluster von der Spitze mitgeführt wurden, ist bekannt, daß die Cluster jeweils auf kleinen Löchern sitzen. Dies ist erwünscht und ermöglicht eine homogene Verteilung der Cluster über die Probe. Leider war das Grubenwachstum in diesem Fall nicht sehr homogen, so daß größere Löcher entstanden, deren Ränder mit Clustern „dekoriert“ sind. Außerdem ergibt sich bei großen Löchern oft ein schnelles Tiefenwachstum an den Rändern. Dies führt zu kleinen Plateaus in der Mitte der Gruben, wobei die Plateauränder wiederum mit Clustern dekoriert sind. So ergeben sich in einer Grube zwei Clusterketten, was sich auf der Topographie deutlich erkennen läßt.

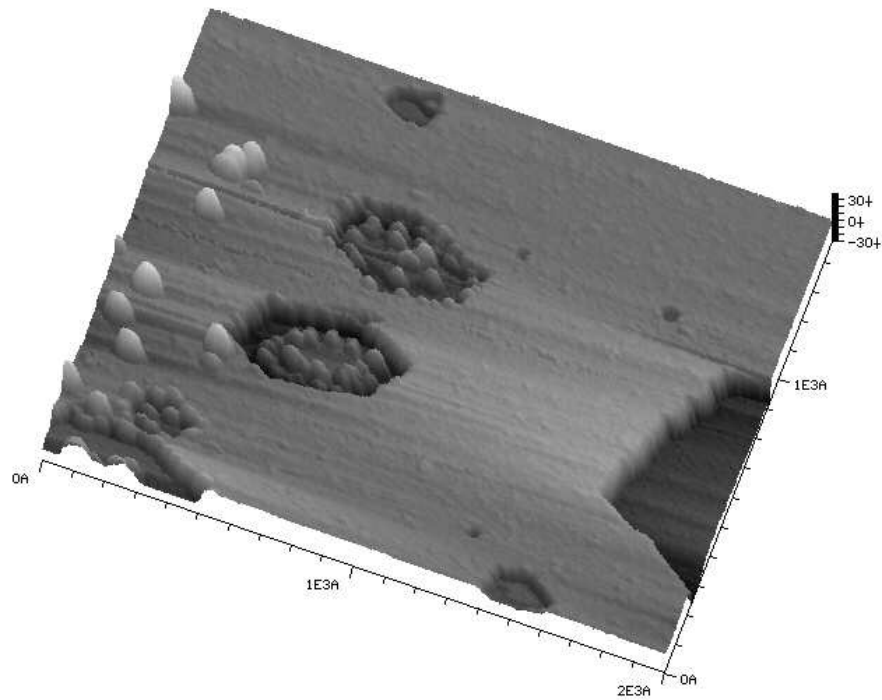


Abbildung 4.1: typische Topographie der Probe S205

Das Ziel ist es jetzt, die Löcher homogener über die Probe zu verteilen und ihre Tiefe zu begrenzen. Außerdem soll die Höhe der Cluster, die hier durchschnittlich 4 nm beträgt, vergrößert werden.

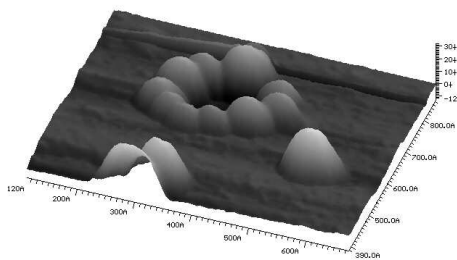


Abbildung 4.2: Eine kleine mit Clustern dekorierte Grube auf S205

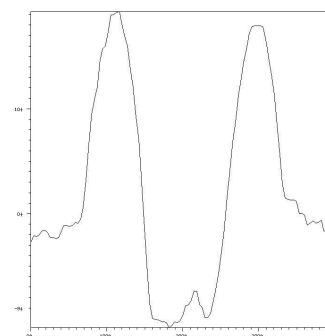


Abbildung 4.3: Schnitt durch die Grube links.

4.2 Probe S206: zu viele, kleine Cluster

Um dies zu erreichen, wurde die nächste Probe höher gesputtert, um mehr Löcher zu erzielen, andererseits wurde die Oxidationstemperatur herabgesetzt, um ein Multilagenwachstum - und damit tiefe Löcher - zu vermeiden. Auf diesen vielen jetzt nur noch mittelgroßen Löchern sollten größere Cluster sitzen. Da die Silbermenge offensichtlich proportional zur dritten Wurzel des Clusterradius ist (Kugelvolumen: $4/3 \cdot \pi R^3$), wurde auch die Aufdampfmenge verfünffacht:

Präparationsparameter der Probe S206						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
801 V	93 nA	360 s	517° C	22 min	10 Å	350° C

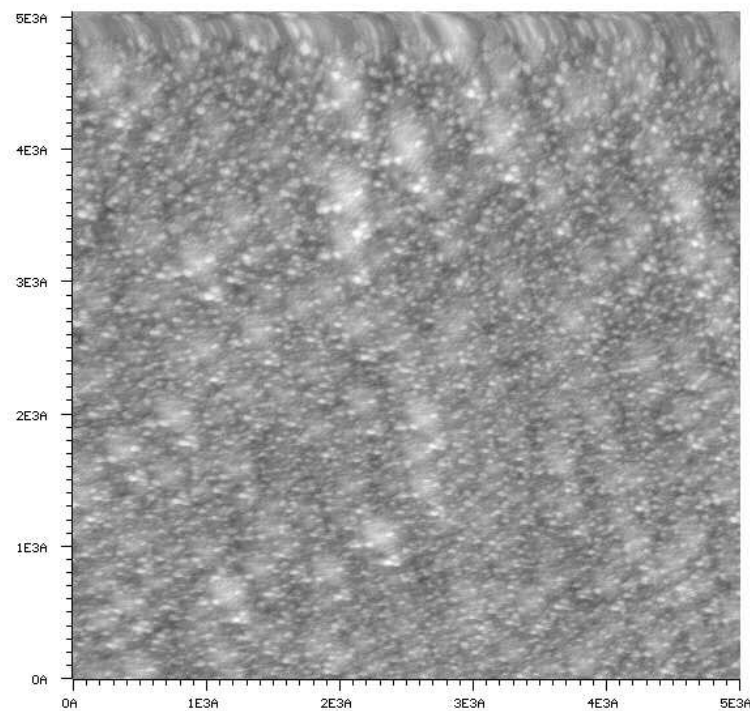


Abbildung 4.4: Topographie der Probe S206

Wie sich auf der Topographie (Abb. 4.4) erkennen läßt, haben sich zuviele kleine Cluster gebildet, die Probe ist nicht mehr brauchbar. Dies lag, wie sich später noch zeigen wird, neben der langen Sputterzeit (und damit an den vielen Löchern), an dem relativ schlecht zu kontrollierenden Silberstrom. (Gut zu sehen ist hier die Unregelmäßigkeit in der Piezo-Ausdehnung zu Beginn des Scans, s. Kap.3.2)

4.3 Probe S209: Probleme mit Gräben

Für die nächste Probe wurde die Sputtermenge (Strom · Zeit) wieder herabgesetzt, um nicht zu viele Löcher, und damit zu viele kleine Cluster zu erhalten. Die Silbermenge wurde beibehalten, um insgesamt weniger und größere Cluster zu erzeugen:

Präparationsparameter der Probe S209						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
801 V	88 nA	150 s	517° C	22 min	10 Å	350° C

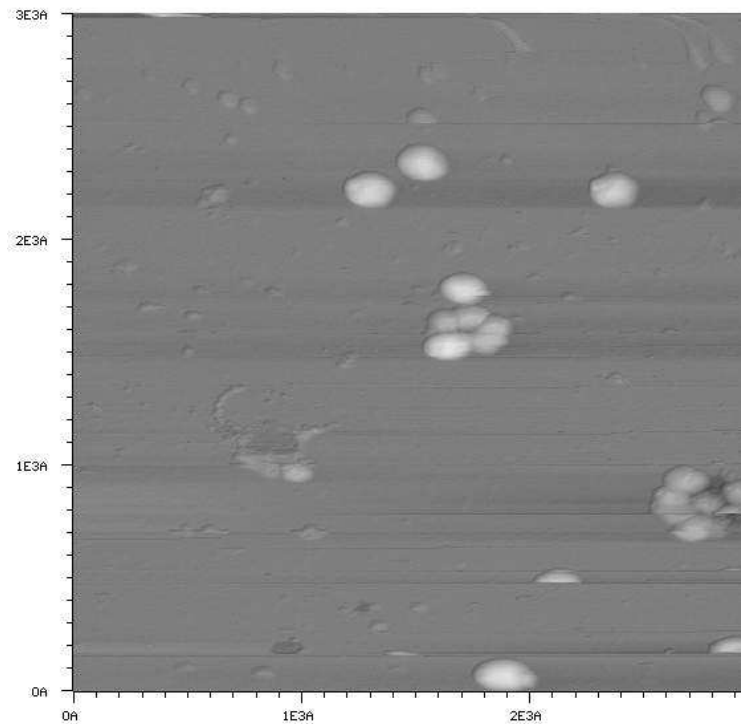


Abbildung 4.5: Topographie der Probe S209

Während die Topographie Abb.4.5 noch den Eindruck erweckt, es wäre gelungen, große Löcher zu vermeiden, zeigt die Aufnahme Abb.4.6 ein schon von S205 bekanntes Problem: Auf der Probe befinden sich nach der Oxidation große Gräben, die mit einer Breite von 1000 Å große Teile der Probenoberfläche durchziehen. Diese Gräben stellen wohl weniger Übergänge zwischen zwei Kohlenstoffkristallen des HOPG (deren Größe liegt im Mikrometerbereich), als ein Hinweis auf eine Verunreinigung der Probe an Luft dar. Dadurch findet kein gleichmäßiges Grubenwachstum, sondern ein katalytisches Ätzen statt, daß diese Gräben erklären würde. Im folgenden mußte also auf eine größere Reinheit beim

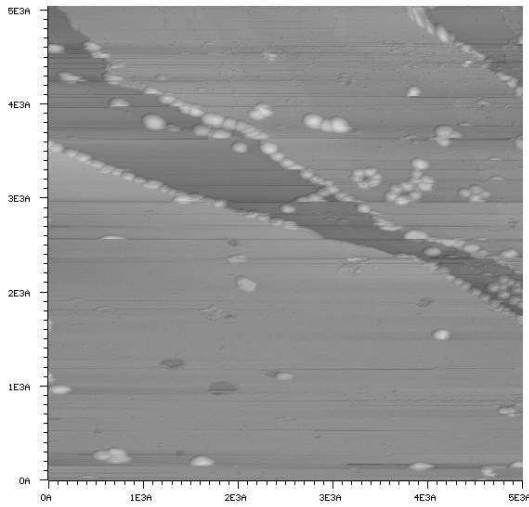


Abbildung 4.6: Topographie der Probe S209

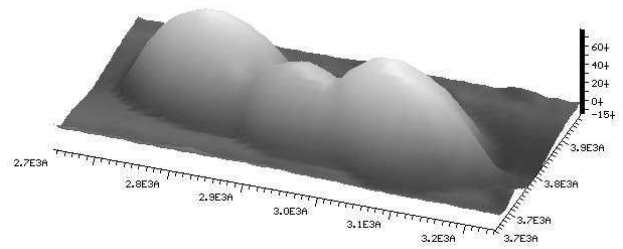


Abbildung 4.7: Clustergruppe auf S209

Oxidieren geachtet werden.

Die Höhe der Cluster lag jetzt ungefähr im Bereich von 60 \AA , wie der Detailscan 4.7 zeigt, eine Steigerung auf 80 \AA war wünschenswert.

4.4 Proben S210-S216: Probleme mit dem HOPG

Die Präparation der weiteren Proben erwies sich als wenig erfolgreich, die Qualität der schon oft abgezogenen HOPGs war ungenügend und erlaubte nicht mehr die Herstellung atomar glatter Schichten. Neue HOPGs waren zwar bestellt, die Lieferung traf aber erst ganz am Ende meines Praktikums ein. Außerdem stand nur ein Probenhalter zur Verfügung, so daß nicht besonders effektiv gearbeitet werden konnte. In der Werkstatt waren zwar neue Halter bestellt, deren Herstellung verzögerte sich durch einen Fehler um zwei Wochen, und erst gegen Ende des Praktikums konnten mehrere Proben parallel präpariert werden.

Im folgenden sind die Tabellen mit den Parametern und den Ergebnissen aufgeführt:

Präparationsparameter der Probe S210						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
803 V	59 nA	220 s	514° C	22 min	-	-
STM-Scan zeigte schlechte Probenoberfläche nach Oxidation.						

Präparationsparameter der Probe S211						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
801 V	61 nA	210 s	514° C	42 min	10 Å	370° C
gute, große Löcher, nach Silber schlecht zu scannen						

Präparationsparameter der Probe S212						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
799 V	66 nA	200 s	525° C	22 min	-	-
schlechte Oberfläche, schlecht zu scannen						

Präparationsparameter der Probe S213						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
802 V	69 nA	190 s	525° C	42 min	-	-
schlechte Oberfläche, schlecht zu scannen						

Präparationsparameter der Probe S216						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
-	-	-	-	-	0.11 Å	510° C
schlechte Oberfläche, schlecht zu scannen						

Bei Probe S216 versuchten wir, die unsaubere Oberfläche für die Präparation von Clustern auszunutzen, und verzichteten komplett auf ein Sputtern und Oxidieren. In vorher aufgenommenen Topographien zeigte sich Erhebungen von einigen Millionen Å² und zwei bis drei Atomlagen. Die Probe wurde beim Bedampfen stärker erhitzt, um eine bessere Diffusion der Silberatome auf der HOPG-Oberfläche zu erlauben. In den aufgenommenen Topographien zeigten sich sehr wenige Cluster an den Erhebungen, sie waren natürlich weder hinsichtlich der Größe noch der Homogenität wie erwünscht, trotzdem ist dies ein Ansatzpunkt für die Präparation extrem kleiner Cluster.

4.5 Proben S217 und S218: Cluster mit 5 und 6 nm Höhe

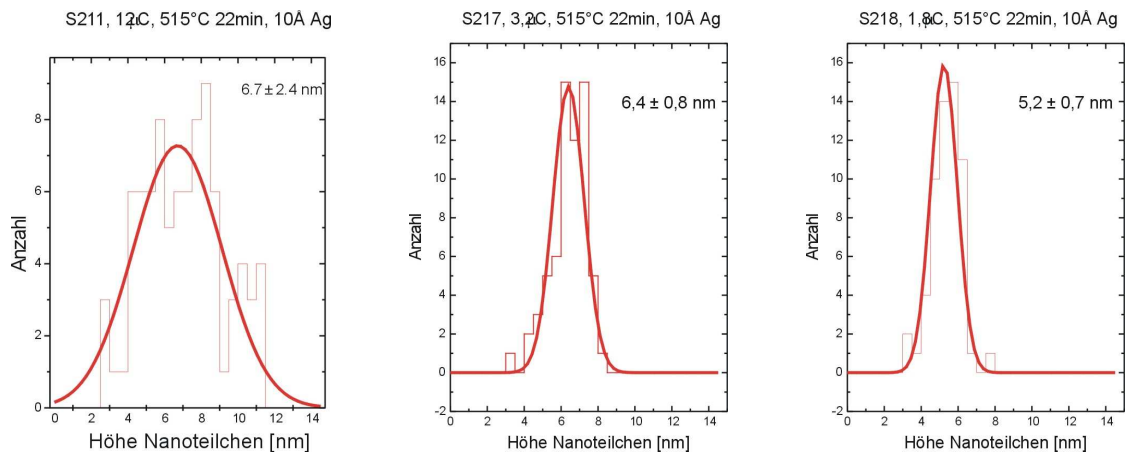
Gegen Ende des Praktikums standen neue HOPGs und Probenhalter zur Verfügung, und wir präparierten mit folgenden Parametern, die sich bisher als günstig erwiesen hatten:

Präparationsparameter der Probe S217						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
803 V	80 nA	40 s	515° C	22 min	10 Å	510° C

Präparationsparameter der Probe S218						
Sputtern			Oxidieren		Bedampfen	
Ionenenergie	Ionenstrom	Zeit	Temperatur	Zeit	Silbermenge	Probentemp.
805 V	90 nA	20 s	515° C	22 min	10 Å	510° C

Die auf diesen Proben aufgenommenen Scans zeigten, daß die Proben unseren Erwartungen entsprachen. Zunächst waren keine größeren Löcher zu sehen, was an den geringen Sputtermengen und vor allem an der niedrigen Oxidationstemperatur lag. Die Proben wiesen zwar noch Gräben auf, diese waren aber erheblich kleiner als z.B. auf S209 (s. 4.3). Die Verteilung der Cluster war nun deutlich homogener als auf anderen Proben, was neben der Löcherverteilung auch an der höheren Probentemperatur beim Bedampfen lag. Leider war die Qualität der Spitze ungenügend, so daß die Cluster auf den Scans verschwommen erscheinen. Um genauere Abschätzungen über die Größenverteilung der Cluster zu erhalten, mußten die Höhen von 50-70 Clustern bestimmt und ausgewertet werden. Hierzu werden auf einer Topographie Schnittprofile von Clustern ausgemessen. Diese Methode ist etwas problematisch, da bei Clustern an Gräben oder am Rand von Löchern der Fußpunkt nur schwer zu ermitteln ist.

Es ergaben sich Verteilungen, deren geringe Standardabweichung für eine sehr homogene Clusterverteilung spricht (s. Abb 4.5 und 4.5). Die Höhenverteilung der Cluster auf S217 und S218 ist nun deutlich homogener als bei dem älteren Beispiel S211 (Abb. 4.5). Interessant ist aber nun der direkte Vergleich S217 und S218: Während S217 mit fast doppelt so viel Argonionen beschossen worden war wie S218, und alle weiteren Parameter identisch waren, haben sich doch auf S217 die höheren Cluster gebildet. Dies steht im Widerspruch zu der Tatsache, daß sich eigentlich die gleiche Silbermenge auf mehr Löcher verteilen mußte. Statistische Abweichungen scheiden als Erklärung hierfür aus, da dann die Standardabweichungen der Verteilungen stark unterschiedlich zu erwarten wären; diese sind aber fast identisch. Die einzige Erklärung ist der schwer zu kontrollierende Silberfluß. Dieser läßt sich zwar mit der Quarzwaage relativ genau messen, er



scheint aber nicht ausreichend konstant zu sein. Das Messen des Silberflusses über eine längere Zeit ist problematisch, da bei dem Aufbau sehr leicht ein Sichtflansch versilbert - und so unbrauchbar - wird.

Zur präzisen und reproduzierbaren Herstellung von Silberteilchen wäre also der Aufbau des Silberofens und der Quarzwaage so zu verändern, daß der Silberfluß konstanter wird und sich exakter messen läßt.

Die gewählten Parameter scheinen hinreichend gut für die Präparation von Clustern im Größenbereich von 6 nm.

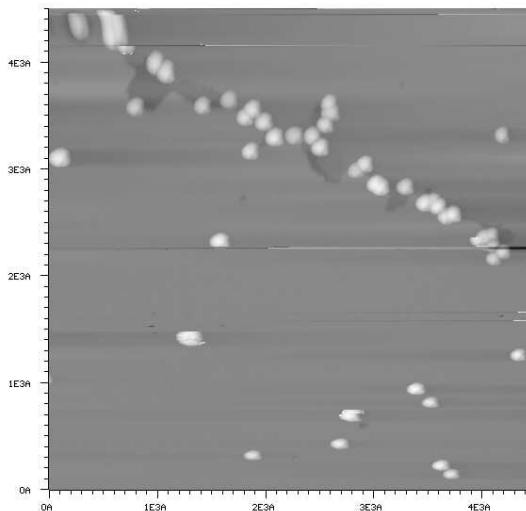


Abbildung 4.8: Topographie der Probe S217

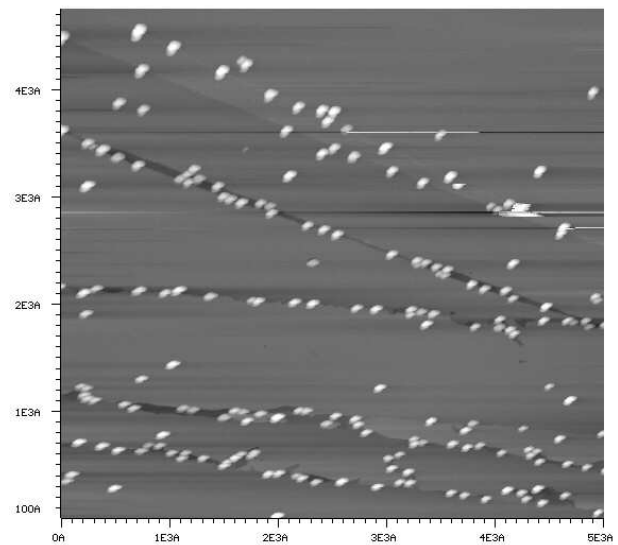


Abbildung 4.9: Topographie der Probe S218

Kapitel 5

Modell zu einem Final-State Effekt der Photoelektronen

Bei der Aufnahme von Photoemissionsspektren finden sich Effekte, die von der Clustergröße abhängen. Es ist noch umstritten, ob die Abhängigkeit von einer Veränderung der elektronischen Struktur des Clusters (also einem *initial-state effect*) oder von dem positiven Loch, daß das Photoelektron im Cluster hinterläßt, (*final-state effect*) herrührt. Hierzu wird ein Modell vorgestellt, daß ich während des Praktikums auf die Bedingungen in unserem Labor umrechnete, und untersuchte, ob der Effekt eine signifikante Veränderung der Fermiverteilung bedeuten würde.

5.1 Das Modell nach Hövel

Nach dem Modell von Hövel [Hö99] resultiert die Energieverschiebung aus dem Anlaufen des Photoelektrons gegen das Potential des Photolochs. Das Potential existiert aber nur, bis das Loch durch ein aus dem Substrat in den Cluster getunnelte Elektron aufgehoben wird. Da dies ein statistischer Prozeß ist, erhält man eine Verteilungen von Energieabsenkungen, die hier berechnet werden soll.

Die maximale Energieabsenkung bei freien Clustern im Vakuum ergibt sich ungefähr zu der Differenz Ionisierungsenergie und der Austrittsarbeit beim Festkörper:

$$\Delta E = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (5.1)$$

mit $\alpha = 0,41$.

Dies ergibt sich aus einer exakten Rechnung in [Sei91]. Hierbei wird vorausgesetzt, dass Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität von Clustern für unendliche Clustergrößen gegen die Austrittsarbeit beim Festkörper konvergieren. Für kleinere Cluster verhalten sie sich linear in $N^{-1/3}$, so daß jeweils eine Entwicklung in $1/R$ ($\sim N^{-1/3}$) möglich ist. Die linearisierte Lösung wurde dann mit Dichtefunktionaltheorie unter LDA (local density approximation) mit dem jellium model berechnet, wobei der Absolutwert der Austrittsarbeit durch experimentelle Werte gesetzt wurde.

Das Potential $W(r)$ des positiven Lochs soll nun proportional zu $1/R$ sein, außerdem gelten die Randbedingungen $W(R_{Cluster}) = 0$ und $W(\infty) = \Delta E$ (s. 5.1). Hieraus ergibt sich:

$$\Delta E = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right) \quad (5.2)$$

(Die positive Ladung befindet sich nach diesem Modell immer in der Mitte des Clusters, d.h. r ist der Abstand zur Mitte des Clusters)

Das Loch wird nach einer Zeit t durch ein aus dem Substrat in den Cluster tunnelndes Elektron aufgehoben. Dieser Prozeß läßt sich vereinfacht analog dem Zerfall radioaktiver Kerne mit einer charakteristischen Zeit, der „Lochlebensdauer“ τ , beschreiben. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Loch im Zeitintervall $[t, t+dt]$ aufgehoben wurde, beträgt:

$$P(t)dt = (1/\tau)exp(-t/\tau)dt \quad (5.3)$$

Aus der kinetischen Energie der Elektronen an der Fermikante ($E_{Photon} - E_{Ionisierung} + E_F$) läßt sich die Geschwindigkeit v_e der Elektronen berechnen, die im folgenden als konstant angenommen wird. Der Energieverlust des Photoelektrons nach der Zeit t ergibt sich damit zu: $\Delta E = W(R + v_e t)$, wobei das Elektron bei $t = 0$ den Cluster verläßt. Mit der Umkehrfunktion $t(W)$ läßt sich die Verteilung der Energieabsenkung berechnen:

$$P(W)dW = P(t(W))(dt/dW)dW \quad (5.4)$$

mit $W \in [0, W_{max} = \Delta E]$. Diese Verteilung ist jetzt noch mit der Fermiverteilung zu falten, so daß sich die engültige Verteilung der Energieabsenkung des Photoelektrons ergibt:

$$S(E) = \int_0^{W_{max}} P(W)f(E, \mu, T)dW \quad (5.5)$$

Dieses Integral wurde nun mit Mathematica mit unseren Parametern ausgerechnet und anschließend die Empfindlichkeit von den Parametern untersucht.

5.2 Ergebnisse aus dem Modell

Mit diesem Modell ergaben sich die Verteilungen aus Abb. 5.1. Nach der experimentellen

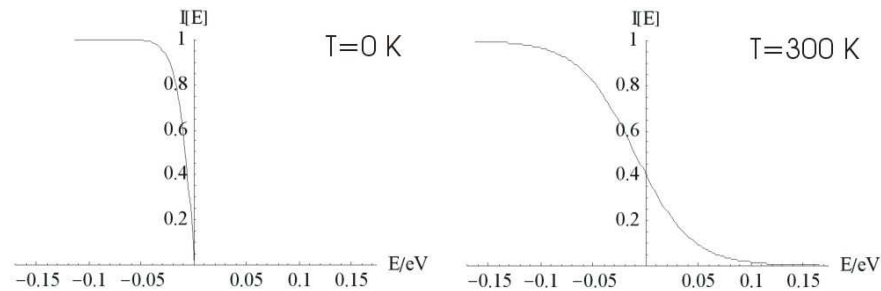


Abbildung 5.1: Photoelektronenspektren aus Final-State Effekt

Aufnahme eines solchen Spektrums werden die Daten mit einer Fermiverteilung gefittet. Es stellte sich nun die Frage, ob sich der Final-State Effekt im Fit niederschlagen würde, oder ob er vernachlässigbar sei. Hierzu wurden jeweils in einer Größenordnung um die Labor-Parameter Fits der Fermiverteilung durchgeführt, um zu sehen, wie sich die Fermi-parameter μ und T bei Variation der Parameter im Hövel-Modell (τ , v_e , $R_{Cluster}$ und T) verhalten. Die Laborparameter waren: $\tau = 0.3\text{ fs}$, $v_e = 859479\text{ m/s}$, $R_{Cluster} = 3.6\text{ nm}$ und $T = 300\text{ K}$. Damit ergaben sich aus dem Fit eine scheinbare Absenkung der Fermienergie um $0,010\text{ eV}$ sowie eine Erhöhung der Temperatur um 7.192 K .

Betrachtet man die Fitparameter unter Variation der Modellparameter (Abb. 5.2 bis ??), so ist leicht zu erkennen, daß der Fit besonders bezüglich der Lochlebensdauer τ und der Elektronengeschwindigkeit v_e empfindlich ist. Insgesamt scheint der Effekt, den das Hövel-Modell voraussagt, im Bereich von wenigen Prozent zu liegen, und somit (auch aufgrund der Kritik am Modell) vernachlässigbar.

5.3 Kritik am Modell

Das Modell von Hövel ist sehr eingängig konstruiert, und vereinfacht - zwangsläufig - einige Sachverhalte. Daher gibt es viele Ansatzpunkte für Kritik, die teilweise für unser System die Gültigkeit des Modells erheblich in Frage stellen:

- Entstehung eines Elektron-Loch-Paares zur Zeit $t = 0$, mit dem Elektron am Clusterrand und dem Loch in der Clustermitte ist zu stark vereinfachend.

- Die Geschwindigkeit des Elektrons reicht in unserem Fall nicht aus, um innerhalb der Lochlebensdauer aus dem Cluster auszutreten.
- Sämtliche Effekte im Cluster werden vernachlässigt.
- Daß die Lochlebensdauer nicht von dem chemischen Potential abhängt, ist nur schwer vorzustellen.

Trotz diese Kritikpunkte läßt sich feststellen, daß wenn das Modell gültig ist, der Final-State Effekt nur unbedeutenden Einfluß auf die in unserem Labor gemessenen Photoemissionsspektren hat.

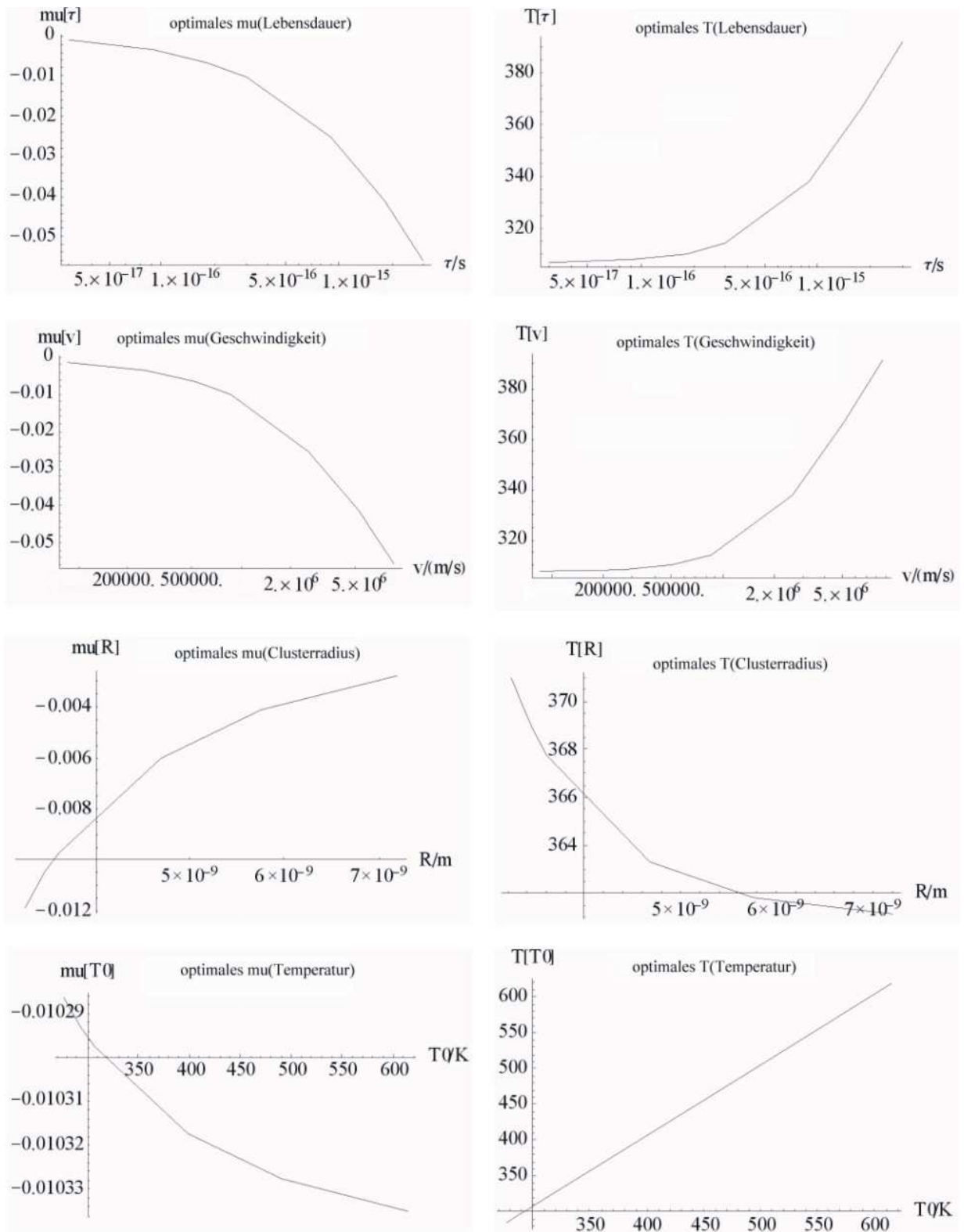


Abbildung 5.2: Fitparameter bei variierten Modellparametern. (Die Plots zu Lebensdauer und Geschwindigkeit sind halblogarithmisch.)

Kapitel 6

Zusammenfassung

In diesem Praktikum ging es um die Herstellung von Silbernanoteilchen (Clustern) nach einem von Hövel [Hö97] vorgestellten Verfahren. Durch Ionenbeschuß werden Fehlstellen auf einem Graphitsubstrat erzeugt, die durch einen anschließenden Oxidationsprozeß vergrößert werden. Aufgedampftes Silber diffundiert nun in diese Fehlstellen und bildet dort kleine Teilchen, die Silbercluster. Diese sind ausreichend fixiert, um mit einem Rastertunnelmikroskop untersucht zu werden.

Es gelang, Cluster mit Größen von $6,4 \pm 0,8$ nm sowie $5,2 \pm 0,7$ nm mit einer akzeptabel homogenen Verteilung auf dem Substrat herzustellen. Die hierfür idealen Präparationsparameter sind zwar eingegrenzt, eine exakte Reproduktion der Cluster ist aber nur beschränkt möglich, da besonders der Ionenbeschuß und die aufgedampfte Silbermenge schwer zu kontrollieren sind.

Um sehr kleine Cluster (weniger als 2 nm) herzustellen, könnten in einem ersten Ansatz natürliche Fehler des HOPGs als Ankerpunkte verwendet werden, eine homogene Verteilung der Cluster über die Substratfläche hinweg ergibt sich hier natürlich nicht.

Literaturverzeichnis

- [Hö97] H. Hövel. Controlled cluster condensation into preformed nanometer-sized pits. 1997.
- [Hö99] H. Hövel. Femtosecond dynamics of final-state effects in the valence band photoemission of silver clusters on a graphite substrate. 1999.
- [Koh98] U. Kohl. *Herstellung und Charakterisierung von Ag-Clustern auf HOPG*. 1998.
- [Sei91] M. Seidl. Finite-size effects in ionization potentials and electron affinities of metal clusters. 1991.