

## Kapitel 2

# 2PPE-Spektroskopie an deponierten Silber-Clustern

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung des Anregungspfades bei der Zwei-Photonen-Photoemission von massenselektiert auf HOPG deponierten Silber-Clustern. Die Eigenschaften kleiner Silber-Cluster spielen bei der Unterscheidung der Anregungspfade eine wichtige Rolle. Nach einem Überblick über einige relevante Eigenschaften kleiner Silber-Cluster folgt eine kurze Darstellung des in der Literatur diskutierten Einflusses von Endzustandseffekten in der Photoemission von Adsorbat-Substrat-Systemen. Besonders wichtig ist in diesem Zusammenhang das Modell von Qiu et al., gemäß dem bei der Photoemission von massenselektierten Clustern auf einem Graphit-Substrat die Besetzung verschiedener Endzustände für unterschiedliche Cluster-Größen zu erwarten ist [1].

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten experimentellen Resultate zur Zwei-Photonen-Photoemission zeigen eine mit der Cluster-Größe alternierende Verschiebung der Photoelektronen-Spektren entlang der Energie-Achse. Die Diskussion zeigt eine mangelnde Vereinbarkeit der experimentellen Ergebnisse mit dem Modell von Qiu et al.. Die experimentellen Resultate lassen sich dagegen gut mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell des unterschiedlichen Ladungstransfers zwischen Adsorbat und Substrat für geradzahlige und ungeradzahlige Cluster-Größen erklären.

In der Gasphase sind viele Eigenschaften kleiner Silber-Cluster stark von ihrer Größe abhängig. Auch bei der Photoelektronenspektroskopie an deponierten Clustern wurde ein Einfluß der Cluster-Größe festgestellt [2,3,4]. Eine Verschiebung der Cluster-Größenverteilung wurde bei der Mehrzahl der in der Literatur untersuchten Proben durch die Variation der Silber-Bedeckung erreicht. Die Diskussion von Anfangs- oder Endzustandseffekten leidet daher in den meisten Untersuchungen an deponierten Clustern unter der unbestimmten Cluster-Größe. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten massenselektiert deponierten Silber-Cluster bieten eine bessere Voraussetzung, um den Einfluß der Cluster-Größe auf das Photoemissionssignal zu analysieren.

## 2.1 Eigenschaften kleiner Silber-Cluster

Ionisationspotential (IP) und Elektronenaffinität (EA) von Metall-Clustern zeigen mit kleiner werdender Cluster-Größe starke Abweichungen von der Austrittsarbeit  $\varphi$  des entsprechenden Festkörpers [5]:

$$\text{IP}(R) = \varphi + \alpha e^2/R \quad (2.1)$$

und

$$\text{EA}(R) = \varphi - \beta e^2/R \quad (2.2)$$

$e$  ist die Elementarladung,  $R$  ist der Clusterradius und  $\text{IP}(R)$  und  $\text{EA}(R)$  beziehen sich auf das Vakuum-Niveau. Die Parameter  $\alpha = 3/8$  und  $\beta = 5/8$  wurden experimentell bestätigt und zunächst aus einem einfachen elektrostatischen Bild hergeleitet [6]. Die Bildladung, der ein Elektron in der Nähe einer leitenden Fläche ausgesetzt ist, reduziert sich im Fall einer leitenden Kugel mit Radius  $R$  um den Faktor  $R/r$  [7].  $r$  ist der Abstand des Elektrons zum Kugelzentrum. Dies bewirkt eine Absenkung von Ionisationspotential und Elektronenaffinität um  $(5/8)e^2/R$  [6]. Zusätzlich verursacht das am Cluster verbleibende Photoloch mit der Ladung  $+e$  eine Coulomb-Wechselwirkung mit dem freigesetzten Photoelektron, so daß das Ionisationspotential um  $e^2/R$  erhöht wird.

Der Cluster-Radius läßt sich über den Wigner-Seitz Radius  $r_s$  und die Anzahl der Atome  $n$  abschätzen [5]:

$$R = r_s (n)^{1/3} \quad (2.3)$$

Nahe der Oberfläche bricht das klassische Bildladungsmodell zusammen. Außerdem sind kleine Cluster nicht kugelförmig. Die korrekten quantenmechanischen Berechnungen führten zu Werten für  $\alpha$  und  $\beta$ , die nahe an den Werten  $\alpha = 3/8$  und  $\beta = 5/8$  liegen [5,8,9]. Für Silber-Cluster ergibt sich aus diesen Berechnungen der Wert  $\alpha = 0.41$  [8].

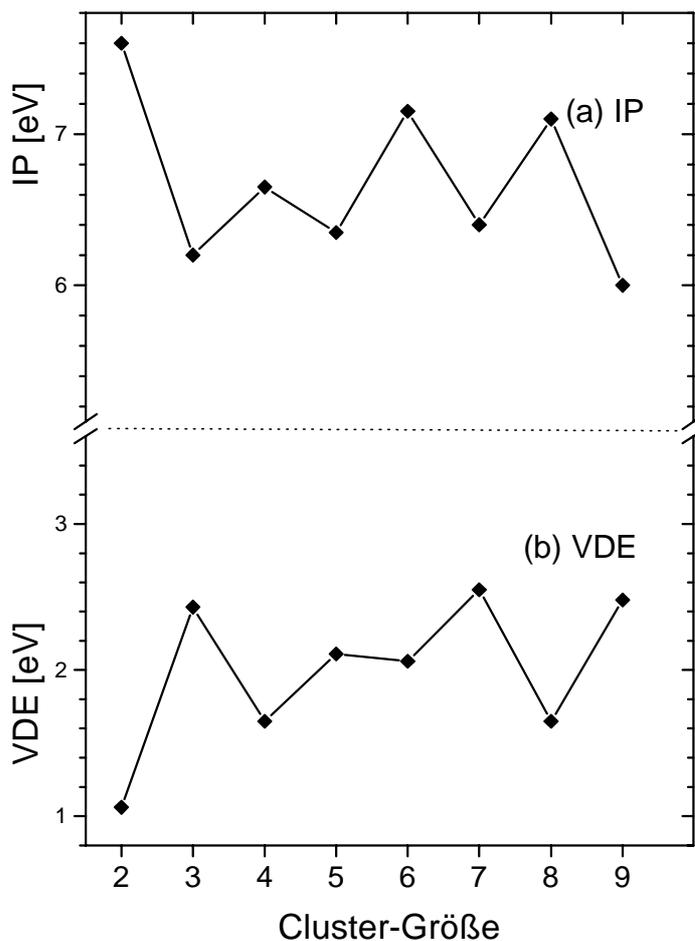
Kleine Alkali- und Edelmetall-Cluster zeigen zusätzlich für  $n < 40$  ein alternierendes Verhalten ihres Ionisationspotentials und ihrer Elektronenaffinität in Abhängigkeit von ihrer Größe. Diese Metalle besitzen einzelne s-Valenzelektronen und eine gefüllte d-Schale. Wechselwirkungen zwischen s-Elektronen dominieren die Bindung und die elektronische Struktur der Cluster. Die niedrigeren Ionisationspotentiale und höheren Elektronenaffinitäten der ungeraden Cluster-Größen resultieren aus dem mit nur einem Elektron besetzten HOMO (highest occupied molecular orbital). Bei geraden Cluster-Größen ist das HOMO mit zwei Elektronen besetzt. Fügt man ein zusätzliches Elektron hinzu, so erzeugt man ein Anion, bei dem das überzählige Elektron ein weitgehend abgeschirmtes Potential erfährt, und das HOMO liegt energetisch höher als das des ungeradzahliges Anions. Dieses einfache Ein-Elektron-Bild muß bei einer genaueren theoretischen Analyse noch um Austausch- und Korrelationseffekte erweitert werden [10]. **Abb. 2-1** zeigt das für Silber-Cluster gemessene Ionisationspotential und die VDE<sup>1</sup> (vertical detachment energy) in Abhängigkeit von der Cluster-Größe [11,12,13,14].

Die Cluster besitzen diskrete, separierte elektronische Zustände und eine geringe Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Die Lücke zwischen HOMO und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) ist für geradzahliges Cluster-Größen größer als die Energielücke zwischen benachbarten Niveaus [10,12,15]. Mit zunehmender Cluster-Größe wird die Energielücke am Fermi-Niveau kleiner und es findet ein Übergang von diskreten elektronischen Zuständen zu bandähnlichen elektronischen Zuständen statt. Die Frage

---

<sup>1</sup> Die VDE unterscheidet sich etwas von der Elektronenaffinität, die dem Übergang zwischen dem Grundzustand des Anions zum Grundzustand des neutralen Clusters entspricht. Die VDE entspricht der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Anions und dem neutralen Cluster in der Geometrie des Anions.

bei welcher Cluster-Größe dieser Übergang zu metallischem Verhalten stattfindet, ist hinsichtlich der in Kap. 5 vorgestellten Experimente an deponierten Silber-Nanopartikeln von Bedeutung. Pastor und Bennemann geben als Kriterium für metallische Eigenschaften eine verschwindende Energielücke am Fermi-Niveau an [16]. Ähnlich konstatiert Wertheim, daß ein Cluster trotz delokalisierten äußeren Elektronen ein Nichtleiter bleibt, solange die Zustandsdichte am Fermi-Niveau nicht größer als  $1/kT$  ist [4]. Dies entspricht dem Kriterium für intrinsische Halbleiter in der Festkörperphysik [17]. Apai et al. kommen durch den Vergleich von Photoemissionsspektren deponierter Cluster mit denen des Festkörpers zu dem Schluß, daß Silber-Cluster mit 150 Atomen eine festkörperähnliche Zustandsdichte haben [18]. Faraci et al. geben den Übergang in einer ähnlichen Untersuchung bei 100 Silberatomen an [30]. In beiden Untersuchungen bestanden die Proben allerdings nicht aus massenselektiert deponierten Clustern, sondern besaßen eine Größenverteilung, so daß diese Angaben eher Abschätzungen darstellen.



*Abb 2-1: In der Abbildung ist das gemessene Ionisationspotential und die VDE (vertical detachment energy) [11,12,13,14] freier Silber-Cluster in Abhängigkeit von ihrer Größe aufgetragen (Punkte). Die durchgezogene Linie dient der Verdeutlichung der „gerade/ungerade“-Oszillation.*

## 2.2 Anfangs- und Endzustandseffekte in der Photoelektronen-Spektroskopie an deponierten Clustern

Die Eigenschaften kleiner Silber-Cluster in der Gasphase sind bereits weitgehend erforscht. Die Untersuchung deponierter Cluster ist dagegen ungleich komplexer, da die Wechselwirkung zwischen den Clustern und dem Substrat, sowie die Wechselwirkung zwischen den deponierten Clustern zu einer Fülle von möglichen Prozessen führen, die sowohl die Eigenschaften der Cluster als auch diejenigen des Substrats beeinflussen. So kann sich z. B. die geometrische Konfiguration der Cluster ändern, sie können dissoziieren, desorbieren oder auf der Oberfläche diffundieren. Am Substrat kann u. a. eine Veränderung der Oberflächen-Zustandsdichte, der Austrittsarbeit oder der Oberflächen- und Bildladungszustände erfolgen.

Gemäß Koopmans Theorem, einem einfachen Ein-Elektron-Bild in dem Korrelations- und Relaxationseffekte ignoriert werden, läßt sich die einphotonische Photoemission als die Anregung eines Systems aus  $N$  Elektronen mit der Anfangs-Wellenfunktion  $\psi^i(N)$  und der Energie  $E^i(N)$  durch die Absorption eines Photons mit der Energie  $h\nu$  verstehen [19]. Der Endzustand besteht aus dem System mit der Wellenfunktion  $\psi^f(N-1, k)$  und der Energie  $E^f(N-1, k)$ , sowie einem Photoelektron mit der kinetischen Energie  $E_{kin}$  und der Energiebilanz:

$$E^i(N) + h\nu = E^f(N-1, k) + E_{kin} \quad (2.4)$$

$k$  bezeichnet das Niveau, aus dem das Elektron entfernt wurde. Bei der Entfernung des Photoelektrons bleiben die Wellenfunktionen aller anderen Elektronen unverändert. Aus der Bindungsenergie des Photoelektrons  $E_B = E_f - E_i$  lassen sich somit Informationen über den Anfangszustand gewinnen. Die Relaxation des  $N-1$  Elektronen-Systems bedeutet eine Energie-Minimierung. Die damit verbundene Relaxationsenergie verursacht eine Reduktion der Bindungsenergie des Photoelektrons und es handelt sich um einen Endzustandseffekt. Es gibt verschiedene Anfangszustandseffekte, die ebenfalls einen Einfluß auf die Bindungsenergie haben können. So gibt es speziell bei der adsorbatbedeckten Oberfläche Einflüsse durch Konfigurationsänderungen des Adsorbats, Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat, Veränderungen der Oberflächen-Zustandsdichte, Änderung des elektrostatischen Potentials usw. .

Der Relaxationsprozeß ist im Fall von Adsorbat-Substrat-Systemen besonders interessant, da bei einer direkten Anregung des Adsorbats die Eigenschaften des Substrats, des Adsorbats und die Kopplung zwischen Substrat und Adsorbat eine Rolle spielen. Wenn es sich um ein elektrisch leitfähiges Substrat handelt, muß zur vollständigen Abschirmung des Photo Lochs ein Substratelektron ins Adsorbat gelangen [20]. Falls dies nicht instantan passiert, wird sich die mangelnde Abschirmung auf die Energie des Photoelektrons auswirken (im Sinne einer höheren Bindungsenergie). Hieraus ergibt sich eine gewisse Größenabhängigkeit, wenn das Adsorbat z. B. aus Clustern besteht. Die Intra-Cluster-Abschirmung wird mit kleiner werdender Cluster-Größe immer schlechter. Dies entspricht dem Verhalten in der Gasphase gemäß Gl. (2.1) mit dem Unterschied, daß auch ein schlecht leitendes Substrat immer noch zu einer dielektrischen Abschirmung fähig ist. So ändern sich im einfachen Bildladungsmodell Ionisationspotential und Elektronenaffinität des Adsorbats zu [21]

$$IP_{\text{eff}} = IP - \frac{e^2}{4d} \quad (2.5)$$

und

$$EA_{\text{eff}} = EA + \frac{e^2}{4d} \quad (2.6)$$

IP bzw. EA bezeichnen die entsprechenden Werte in der Gasphase aus den Gln. (2.1) und (2.2),  $d$  bezeichnet den Abstand zwischen Adsorbat und Substrat und  $IP_{\text{eff}}$  und  $EA_{\text{eff}}$  beziehen sich auf das Vakuum-Niveau. Bei kleinen Abständen  $d$  bricht das klassische Bild wieder zusammen und zusätzlich zu ihrer Verschiebung werden die Niveaus verbreitert. Abhängig von der Lage von  $IP_{\text{eff}}$  und  $EA_{\text{eff}}$  bezüglich des Fermi-Niveaus des Substrats ist ein Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat möglich.

In der Literatur finden sich vielfältige Bemühungen, die Effekte theoretisch und experimentell für verschiedene Systeme zu erforschen. Lang und Williams berechneten die Relaxation eines Rumpfelektronen-Lochs von chemisorbierten Halogen- und Alkaliadsorbaten [22]. Sie fanden, daß die reduzierte Abschirmung des Na-Kerns zu einer Rückverschiebung des - zuvor aufgrund der Chemisorption verbreiterten und über das Fermi-Niveaus verschobenen - Niveaus kommt. Die Relaxation des Na-Rumpfelektronen-Lochs erfolgt durch Ladungstransfer in ebendieses Orbital. Schönhammer und Gunnarsson entwickelten ein entsprechendes Modell, nach dem die Breite des Niveaus und sein Abstand zum Fermi-Niveau wichtige Kriterien für die Unterscheidung zwischen der guten und der schlechten Abschirmung des Rumpfelektronen-Lochs sind [23]. Ein

breites Niveau mit geringem Abstand führt zu einer guten Abschirmung, ein schmales Niveau mit großem Abstand dagegen zu einer schlechten Abschirmung. Dies führt zu den entsprechenden Verschiebungen des Rumpfniveaus im Photoelektronenspektrum. Liegt das System zwischen den beiden genannten Extremen, so erfolgt im Photoelektronenspektrum eine Aufspaltung in zwei Linien, die der Besetzung beider Zustände entspricht. Diese Voraussagen wurden tatsächlich von Fuggle et al. kurz darauf im Experiment beobachtet [24,25].

Eine quantitative Trennung der Anfangs- und Endzustandseinflüsse auf die Rumpfniveau-Verschiebung im Experiment ist schwierig [20]. In den meisten Adsorbat-Substrat-Systemen sind beide Einflüsse vorhanden und weisen mitunter in dieselbe Richtung. Zusätzlich zu der Rumpfniveau-Verschiebung wird auch die d-Band-Verschiebung und die Verschiebung der Fermi-Kante im Photoelektronenspektrum untersucht. Experimente an clusterbedeckten Oberflächen weckten die Hoffnung, Relaxationseffekte durch eine Analyse der Verschiebung in Abhängigkeit von der Cluster-Größe zu detektieren. Im allgemeinen wurde die Größenänderung durch die Variation der Bedeckung erzeugt. Daher handelt es sich bei den meisten in der Literatur untersuchten Proben um Größenverteilungen [4,26,27,28]. Die grundsätzliche Vorgehensweise bei diesen einphotonischen Untersuchungen besteht in der Erzeugung von Differenzspektren, bei denen das Photoemissionssignal des reinen Substrats von dem des adsorbatbedeckten Substrats abgezogen wird. Darin steckt implizit die Annahme, daß sich die Substrat-Emission durch den Adsorptionsprozeß nicht ändert. Festgestellt wurde z. B. bei der Photoemission von Silber-Clustern auf amorphem Kohlenstoff, daß die im Spektrum vorhandenen Bänder gegenüber der Bandstruktur des Silber-Festkörpers mit abnehmender Cluster-Größe schmaler werden [4,26]. Dieser Effekt war zu erwarten und ist mit einer geringeren Koordinationszahl der kleineren Cluster zu erklären. Sowohl die Rumpfniveaus, als auch die Fermi-Kante verschieben sich mit abnehmender Cluster-Größe zu einer höheren Bindungsenergie, verglichen mit derjenigen des Silber-Festkörpers. Die Ursache dieser Verschiebungen wird von den Autoren in der mangelhaften Abschirmung des Photolochs gesehen. Die geringe Zustandsdichte des Substrats am Fermi-Niveau verhindert einen schnellen Elektronentransfer zum Adsorbat und die geringe Cluster-Größe erlaubt noch keine Intra-Cluster-Abschirmung. Die auf dem Cluster verbliebene Ladung verursacht eine rigide Verschiebung aller im Photoelektronenspektrum vorhandenen elektronischen Strukturen. Meines Erachtens ist allerdings zusätzlich zu der von den Autoren angegebenen Ursache zu beachten, daß auch deponierte kleine Cluster am Fermi-Niveau eine Energielücke besitzen können [29]. Mit wachsender Cluster-Größe verschwindet diese Lücke und zunehmend wird eine Photoemission aus Niveaus in der

emission aus Niveaus in der Nähe der energetischen Lage des Fermi-Niveaus des Festkörpers möglich.

Vergleichende Photoelektronenspektren von Silber- und Gold-Clustern, deponiert auf HOPG und auf polykristallinem Graphit, zeigten einen Unterschied bezüglich der Verschiebung der Fermi-Kante in Abhängigkeit von der Cluster-Größe [30,31]. Die Verschiebung fällt bei polykristallinen Graphit als Substrat erheblich größer aus als bei HOPG. Die Autoren begründen den Unterschied mit zusätzlichen Anfangszustandseffekten. Zu beachten ist allerdings, daß die Deposition bei Raumtemperatur erfolgte und die Mobilität des Adsorbats für die beiden Substrate recht unterschiedlich ist. Zu der unbestimmten Cluster-Größe kommt eine nicht vergleichbare Morphologie. Eine Studie an Kupfer-Clustern auf polykristallinem Graphit zeigt eine verschwindend geringe Verschiebung der Fermi-Kante, verglichen mit der Verschiebung anderer Strukturen in den Photoemissionsspektren [32]. Als Ursache geben die Autoren eine zur Cluster-Größe proportionale Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat an.

Qiu et al. machten die Vorhersage [1], daß eine unterschiedliche Besetzung von Endzuständen, analog derjenigen, die von Fuggle et al. [24,25] beobachtet wurde (s. o.), an massenselektierten Clustern auf Kohlenstoff-Substraten zu erwarten sei. Sie prognostizierten Änderungen der relativen Population dieser Endzustände in Abhängigkeit von der Cluster-Größe. In einer theoretischen Berechnung für Photoemissionsspektren von Übergangsmetall-Atomen auf Graphit wird diese Aufspaltung der Endzustände untersucht [33]. Die Autoren finden eine Abhängigkeit der Spektrenform von dem Adatom-Oberflächen-Abstand, dem Adsorptionsplatz auf der Oberfläche und dem betrachteten Element. Das Modell von Qiu et al. entspricht der Aussage von Bradshaw, daß die mit der Oberfläche verbundenen Relaxations-Effekte nicht für alle Orbitale gleich sein müssen [34].

Die wenigen durchgeführten Photoemissionsexperimente an massenselektiert deponierten Clustern konnten das von Qiu [1] prognostizierte Verhalten nicht beobachten, weil entweder die Cluster-Größen nicht systematisch untersucht wurden [35] oder die Bedeckung und die Depositionsenergie zu hoch war, so daß die Diffusion und Inselbildung der Cluster die vorherige Massenselektion aufhob [36]. Andere Untersuchungen an massenselektierten Pt- und Pd-Clustern auf Silbersubstraten zeigten einen mit der Cluster-Größe stetigen Verlauf der in den Spektren vorhandenen Charakteristika [37,38,39]. In diesen Experimenten wurde festgestellt, daß sich die Rumpfelektronen-Bindungsenergie der deponierten Pt-Cluster, verglichen mit der des Pt-Festkörpers, zu

geringeren Werten verschiebt. Bei Spektren von massenselektierten Pt-Clustern auf SiO<sub>2</sub>- und auf amorphen Kohlenstoff-Substraten erfolgt die Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung [40,41].

## 2.3 Der Einfluß der Cluster-Größe auf die 2PPE-Spektren

Angesichts der in Kapitel 2.2 dargelegten Schwierigkeiten in der Interpretation der Verschiebung von Strukturen der Photoemissionsspektren ist die Frage interessant, inwieweit sich die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat in den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Zwei-Photonen-Photoemissionsspektren widerspiegelt. Die systematische Untersuchung der Cluster-Größen Ag<sub>2</sub> bis Ag<sub>9</sub>, die geringe Depositionsenergie und die Substrat-Temperatur von 100 K bieten eine günstige Voraussetzung, einen größenabhängigen Einfluß auf die Spektren zu beobachten.

Bei der Untersuchung der photostimulierten Elektronendynamik an adsorbatbedeckten Oberflächen mittels Zwei-Photonen-Photoemission existieren verschiedene mögliche Anregungspfade für das Adsorbat. Bei der substratvermittelten Anregung werden die Photonen des ersten Laser-Pulses im Substrat absorbiert, in welchem Elektron-Loch-Paare entstehen. Die angeregten, aber gebundenen Elektronen können an die Substratoberfläche gelangen und – normalerweise unbesetzte – Adsorbat-Orbitale besetzen. Die Photonen des zweiten Laser-Pulses heben die angeregten Elektronen über das Vakuum-Niveau. Die direkte Anregung, bei der die Absorption von zwei Photonen im Adsorbat zur Photoemission führt, ist i. a. experimentell schwer von der substratvermittelten Anregung zu unterscheiden.

Die verschiedenen Anregungspfade bei der 2PPE eröffnen einen neuen Aspekt in der Diskussion möglicher Anfangs- und Endzustandseffekte im Photoemissionsprozeß bei dem System Ag/HOPG. Der von Wertheim vorgeschlagene Endzustandseffekt [26], bei dem das emittierte Elektron einer Coulomb-Wechselwirkung mit seinem Photoloch unterliegt, setzt unmittelbar voraus, daß das durch den Photoemissionsprozeß ionisierte Silberadsorbat nicht schnell genug durch Elektronen aus dem Substrat neutralisiert wird. Dieser Prozeß ist unbestritten verantwortlich für den Unterschied zwischen dem Ionisationspotential eines Metall-Clusters in der Gasphase und der Austrittsarbeit des entspre-

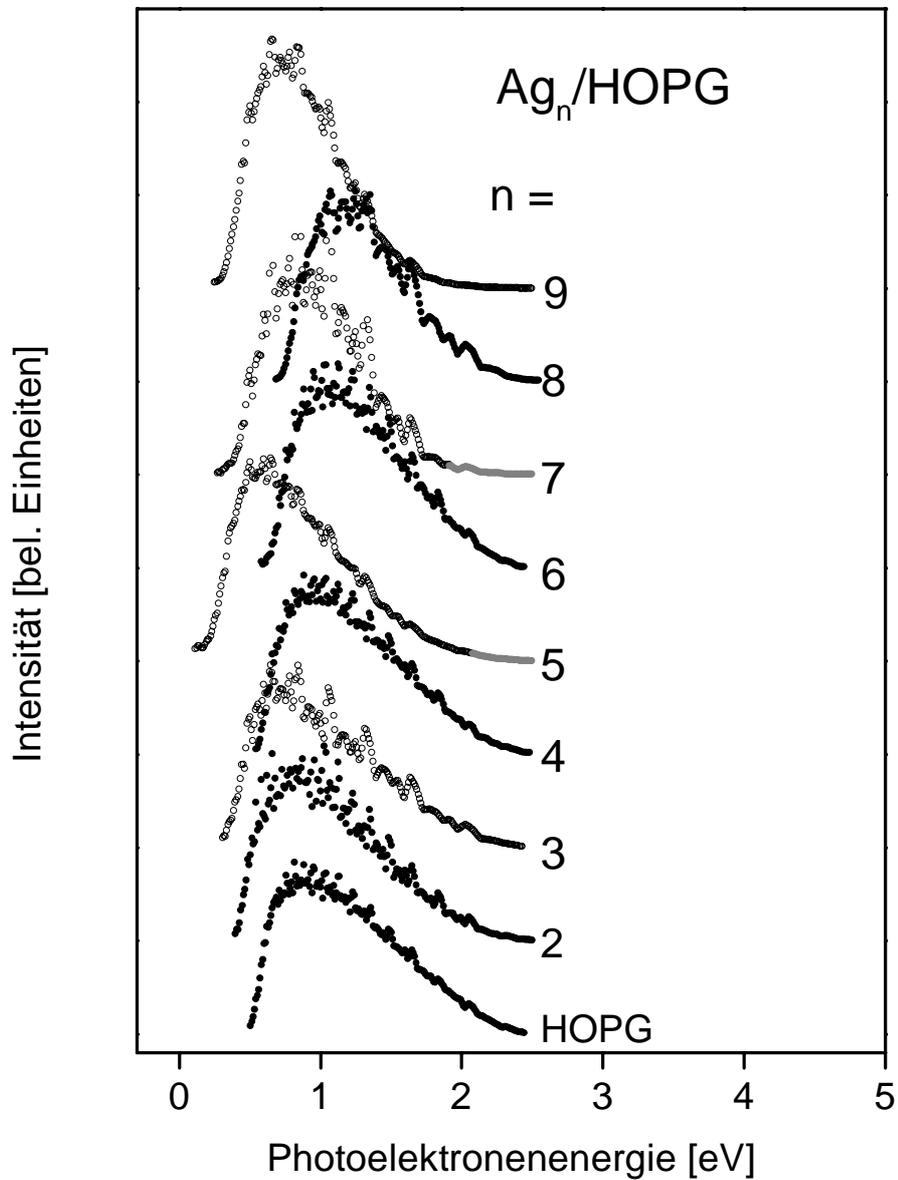
chenden Festkörpers [5], und er ist von der Größe des Clusters abhängig. Im Fall eines adsorbierten Clusters ist ein solcher Mechanismus nur bei einer direkten Anregung des Adsorbats möglich und sollte eine Abhängigkeit von der Cluster-Größe zeigen.

### 2.3.1 Resultate

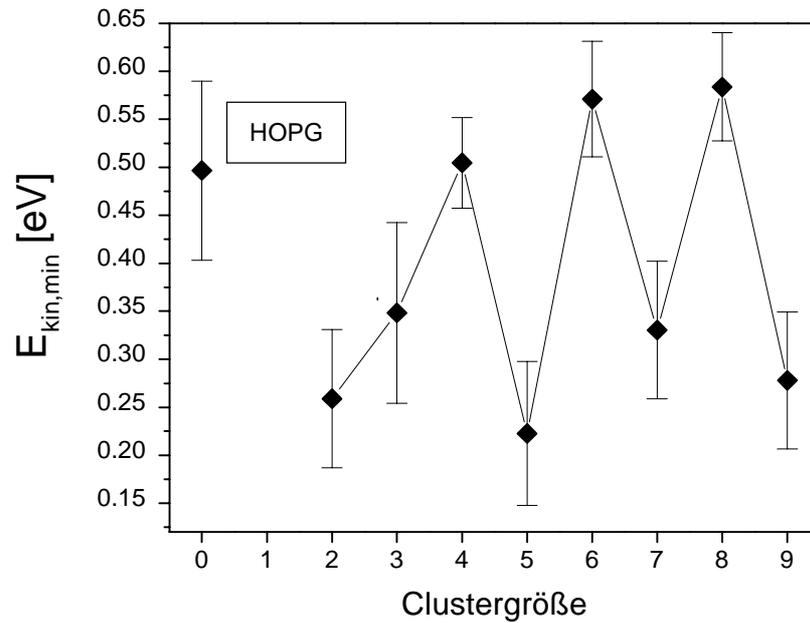
In den folgenden Experimenten wird der Einfluß der Cluster-Größe auf die 2PPE-Spektren untersucht. Die Bedeckung beträgt 4% einer Monolage Silber in Form der jeweiligen Cluster-Größe. Mit zunehmender Cluster-Größe nimmt daher die Anzahl der deponierten Cluster ab. Die Depositionsenergie beträgt  $3 \pm 1$  eV/Cluster und die Substrat-Temperatur liegt bei 100 K. Die Photonenenergie beträgt 3.18 eV und die Anregung erfolgt zwei-photonisch.

In **Abb. 2-2** sind Zwei-Photonen-Photoemissionsspektren für die untersuchten Cluster-Größen dargestellt. Es handelt sich nicht um Differenzspektren, da die Subtraktion der HOPG-Emission bei einigen Spektren zu negativen Werten im Energiebereich zwischen 1.8 eV und 2.2 eV führen würde. Zum besseren Vergleich befindet sich das Spektrum der reinen HOPG-Oberfläche im unteren Teil der Abbildung. Die äußere Form der Spektren ähnelt der Form des HOPG-Spektrums. Abgesehen von  $\text{Ag}_3/\text{HOPG}$  sind die Spektren der ungeraden Cluster-Größen zu niedrigeren Energien verschoben.

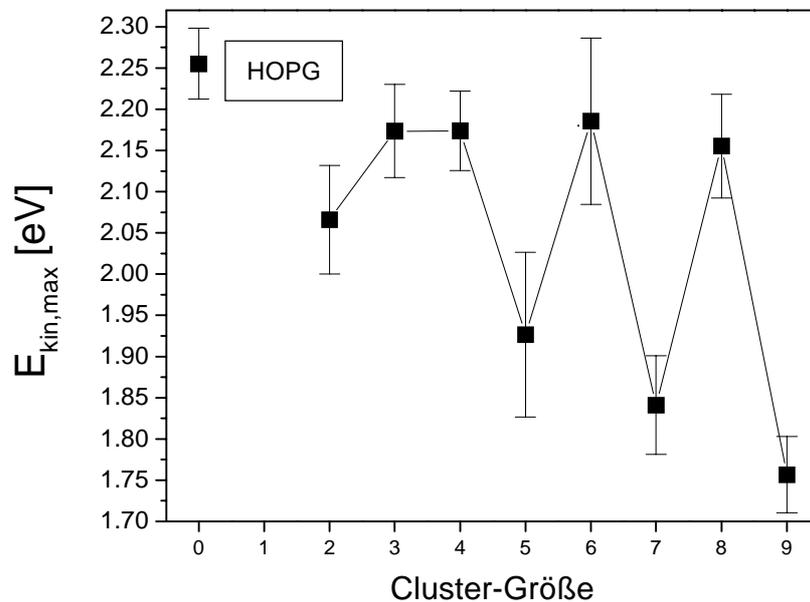
Zur Auswertung erfolgt die Feststellung der energetischen Lage der Spektren mittels linearer Extrapolation der beiden Abbruchkanten  $E_{\text{kin,max}}$  und  $E_{\text{kin,min}}$  (siehe Kap. 1.4.3). Graphit besitzt nicht die bei metallischen Substraten sichtbare hochenergetische Abbruchkante, die durch die vom Fermi-Niveau aus angeregten Elektronen verursacht wird. Auch die deponierten Silber-Cluster erzeugen bei 100 K Substrat-Temperatur keine im Spektrum sichtbare Fermi-Kante.



*Abb. 2-2: Typische 2PPE-Spektren für HOPG und  $Ag_n/HOPG$  ( $n = 2 - 9$ ). Die Photoelektronen-Intensität ist so normiert, daß die Spektren gut unterscheidbar sind. Die Spektren ungerader Cluster-Größen sind als Kreise, die Spektren gerader Cluster-Größen und des HOPG sind in schwarz dargestellt. Die Verschiebung der Spektren der Cluster-Größen  $Ag_5$ ,  $Ag_7$  und  $Ag_9$  ist deutlich erkennbar.*



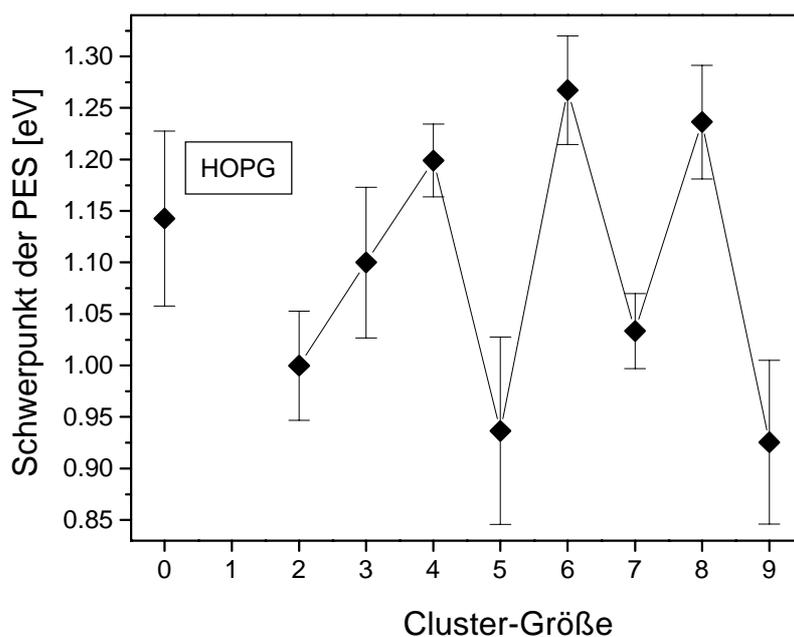
**Abb. 2-3:** Niederenergetische Abbruchkante  $E_{kin,min}$  der 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Cluster-Größe (schwarze Punkte). Die durchgezogene Linie verdeutlicht die „gerade/ungerade“-Oszillation für die größeren Cluster.



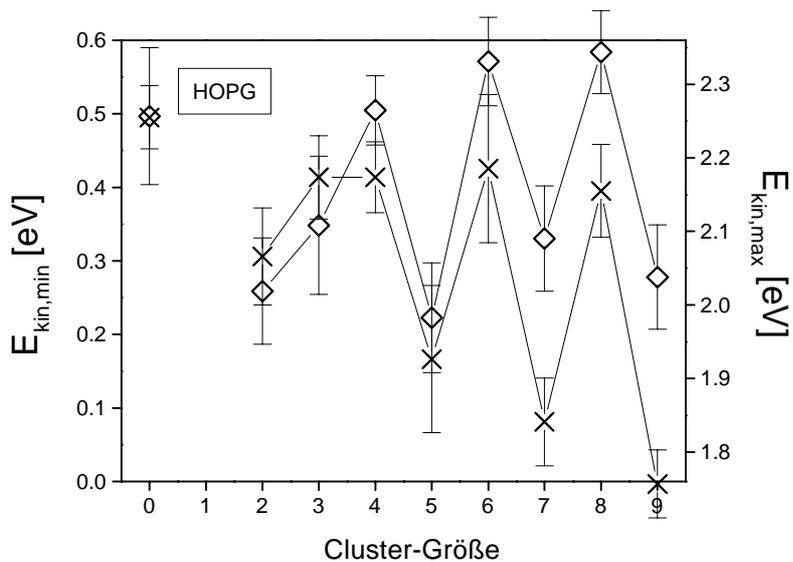
**Abb. 2-4:** Hochenergetische Abbruchkante  $E_{kin,max}$  der 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Cluster-Größe (schwarze Punkte). Die durchgezogene Linie verdeutlicht die „gerade/ungerade“-Oszillation für die größeren Cluster.

**Abb. 2-3** zeigt die auf diese Weise ermittelten Werte für den Abbruch des Spektrums bei niedrigen Photoelektronenenergien,  $E_{\text{kin,min}}$ , in Abhängigkeit von der Cluster-Größe. In **Abb. 2-4** sind die entsprechenden Werte des Abbruchs bei den Photoelektronen mit den höchsten auftretenden kinetischen Energien,  $E_{\text{kin,max}}$ , dargestellt. Beide Abbildungen zeigen für die Cluster-Größen  $n = 4 - 9$  einen alternierenden Verlauf. Darüberhinaus zeigt **Abb. 2-5** den Schwerpunkt der Photoelektronenspektren in Abhängigkeit von der Cluster-Größe. Der Schwerpunkt zeigt ein gleichermaßen alternierendes Verhalten wie die beiden Abbruchkanten.

**Abb. 2-6** faßt die Abbildungen 2-3 und 2-4 zusammen. Die Achsen sind so skaliert, daß beide Abbruchkanten für die reine HOPG-Oberfläche in einem Punkt zusammenfallen.



**Abb. 2-5:** Schwerpunkt der 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Cluster-Größe (schwarze Punkte). Die durchgezogene Linie verdeutlicht die „gerade/ungerade“-Oszillation für die größeren Cluster.



**Abb. 2-6:** Diese Abbildung faßt die Abbn. 2-3 und 2-4 zusammen. Die Achsen sind so skaliert, daß  $E_{kin,min}$  und  $E_{kin,max}$  für die reine HOPG-Oberfläche in einem Punkt zusammenfallen. Die linke Ordinatenachse gilt für  $E_{kin,min}$  (Vierecke), die rechte gilt für  $E_{kin,max}$  (Kreuze).

### 2.3.2 Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine Verschiebung der 2PPE-Spektren für die Cluster-Größen  $Ag_5$ ,  $Ag_7$  und  $Ag_9$ /HOPG zu niedrigeren Photoelektronen-Energien bzw. höheren Bindungsenergien, verglichen mit den Spektren der anderen untersuchten Cluster-Größen und denen des HOPG. Im Folgenden werden zwei Thesen für die Ursache der Beobachtung diskutiert:

- Das in Kap. 2.2 vorgestellte Modell von Qiu et al. [1] gemäß dem bei der Photoemission von massenselektierten Clustern auf einem Graphit-Substrat die Besetzung verschiedener Endzustände für unterschiedliche Cluster-Größen zu erwarten ist (Modell der Besetzung verschiedener Endzustände).
- Das im Rahmen dieser Arbeit entworfene Modell eines für geradzahlige und ungeradzahlige Cluster-Größen unterschiedlichen Ladungstransfers zwischen Ad-

sorbat und Substrat. (Modell des unterschiedlichen Ladungstransfers, siehe Kap. 2.3.2.2).

Das Auftreten eines mit der Cluster-Größe alternierenden Verhaltens in den Photoelektronenspektren für gerade und ungerade Cluster-Größen ist bisher an deponierten Clustern noch nicht beobachtet worden. Eine Veröffentlichung von Kawasaki et al. deutet an, daß auch deponierte Cluster das aus der Gasphase bekannte oszillatorische Verhalten zeigen könnten [42]. Die Autoren haben auf indirekte Weise für  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$ , und  $\text{Ag}_4$  auf einer photographischen Oberfläche (Silber-Bromid) ein Ionisationspotential von 5.1, 4.3 und 4.6 festgestellt. Das Vorgehen bestand aus der Ionisation der Cluster, die nachfolgend ein  $\text{Ag}^+$ -Ion freisetzen und damit einen Unterschied in der Entwickelbarkeit des Materials bewirken. Dieser „gerade/ungerade“-Effekt des Systems wurde später durch eine theoretische Analyse von Baetzold bestätigt [43,44].

### 2.3.2.1 Modell der Besetzung verschiedener Endzustände

Die Ursache des alternierenden Verhaltens in den 2PPE-Spektren ist in der in Kapitel 2.1 beschriebenen elektronischen Struktur kleiner Silber-Cluster zu suchen. Nach den Ausführungen in Kapitel 2.2 liegt es nahe, ein unterschiedliches Abschirmverhalten des Adsorbat/Substrat-Systems für gerade und ungerade Cluster-Größen zu vermuten. Die Annahme impliziert eine direkte Anregung des Adsorbats, da nur in diesem Fall ein lokalisiertes Photoloch auf dem Cluster möglich ist. Die These entspricht dem Modell von Qiu et al. [1], daß es bei der Bedeckung von Graphit mit massenselektierten Clustern zum Auftreten verschiedener Endzustände in Abhängigkeit von der Cluster-Größe kommen sollte.

In dem durch die Photonenenergie vorgegebenen Bereich der Anfangszustände ist die elektronische Struktur der Cluster durch die s-Elektronen dominiert. Ein Einfluß der d-Elektronen beginnt erst 4 eV unterhalb des Fermi-Niveaus [45]. Cluster gerader Größe haben gepaarte s-Elektronen, daher sollte ihr HOMO im deponierten Zustand energetisch tiefer (bezüglich  $E_F$ ) liegen, als das HOMO der Cluster ungerader Größe, welches ein ungepaartes s-Elektron enthält. Der Unterschied in der energetischen Lage könnte bis zu 1 eV betragen, wenn man annimmt, daß das Fermi-Niveau des Substrats in der Mitte der Energielücke des Clusters liegt und beachtet, daß die Energielücke in der Gasphase für geradzahlige Cluster doppelt so groß ist wie die Energielücke zwischen benachbarten Niveaus [10,12,15]. Zum Vergleich: Die Differenz des Ionisationspotentials zwischen  $\text{Ag}_8$  und  $\text{Ag}_9$  in der Gasphase beträgt 1.1 eV [13]. Eine Differenz in

dieser Größenordnung könnte einen Einfluß auf den Elektronentransfer zwischen Substrat und Adsorbat haben, da die Zustandsdichte von HOPG am Fermi-Niveau sehr gering ist (siehe **Abb. 1-6**). 1 eV unterhalb des Fermi-Niveaus beträgt sie ca. 0.07 Zustände/eV/C-Atom, so daß es denkbar ist, daß ein ionisierter geradzahlig Cluster einem schnelleren Elektronentransfer aus dem Substrat-Fermisee unterliegt, als ein ionisierter ungeradzahlig Cluster.

Gemäß Koopmans' Theorem ist die Bindungsenergie gleich der Orbitalenergie. In dieser Näherung würde die Photoemission aus dem HOMO der geradzahlig Cluster bei der o. g. Anordnung der Orbitale zu kleineren kinetischen Energien gegenüber der Emission aus dem HOMO der ungeradzahlig Cluster verschoben sein. (In der Gasphase ist das Ionisationspotential für die geraden Cluster-Größen *höher*, als das der ungeraden.) Das bedeutet, daß die Differenz der Relaxationsenergie für die geraden und ungeraden Cluster-Größen so groß sein müßte, daß sie diese Verschiebung überkompensiert.

Da die mangelnde Abschirmung sich auf alle Elektronen erstreckt, die bei einer direkten Anregung des Clusters emittiert werden, kann es zu einer Verschiebung des gesamten aus direkter Anregung resultierenden Photoemissionspektrums zu geringeren kinetischen Energien (höheren Bindungsenergien) kommen. Es muß allerdings beachtet werden, daß es sich in **Abb. 2-2** nicht um Differenzspektren handelt. Für die direkte Anregung des Clusters mit dem ersten Laserpuls und das Abfragen des Zustands mit dem zweiten Laserpuls ist erforderlich, daß beide Pulse mit dem Cluster wechselwirken. Nimmt man für beide Laserpulse z. B. je eine Wahrscheinlichkeit von 20 % für die Wechselwirkung mit dem Adsorbat an, so beträgt die Wahrscheinlichkeit für die direkte Anregung des Adsorbats bei der 2PPE nur 4 %. Insofern besteht ein gewisser Unterschied zu einphotonischen Photoemission.

Bei der geringen Bedeckung von 4% einer Monolage sollte daher die Substrat-Emission im 2PPE-Spektrum enthalten sein, vorausgesetzt, daß sich die Substrat-Emission durch den Adsorptionsprozeß nicht ändert. In den Spektren der ungeradzahlig Cluster-Größen sollte also bei  $E_{\text{kin,max}}$  auch die unverschobene Substrat-Emission zu beobachten sein. Die unverschobene Substrat-Emission wurde bei  $\text{Ag}_5$ ,  $\text{Ag}_7$  und  $\text{Ag}_9$  nicht beobachtet.

An dieser Stelle sind zwei mögliche Einwände denkbar. So könnte die Photoelektronen-

ausbeute<sup>2</sup> der adsorbatbedeckten Oberfläche erheblich höher sein, als die des reinen Substrats, so daß die unverschobene Substrat-Emission nicht ‚sichtbar‘ ist. Die Coulomb-Anziehung der auf den Clustern befindlichen unabgeschirmten Photolöcher könnte sich auf die emittierten Substratelektronen erstrecken. Beide Einwände sind nicht stichhaltig. So zeigt ein Vergleich der Photoelektronen-Intensitäten für die Emission aus der adsorbatbedeckten Oberfläche mit der Substrat-Emission keinen signifikanten Unterschied. Da im Mittel 100 Elektronen pro 1000 Laserpulse detektiert werden, sind die emittierten Elektronen nicht in der Lage, sich gegenseitig zu beeinflussen.

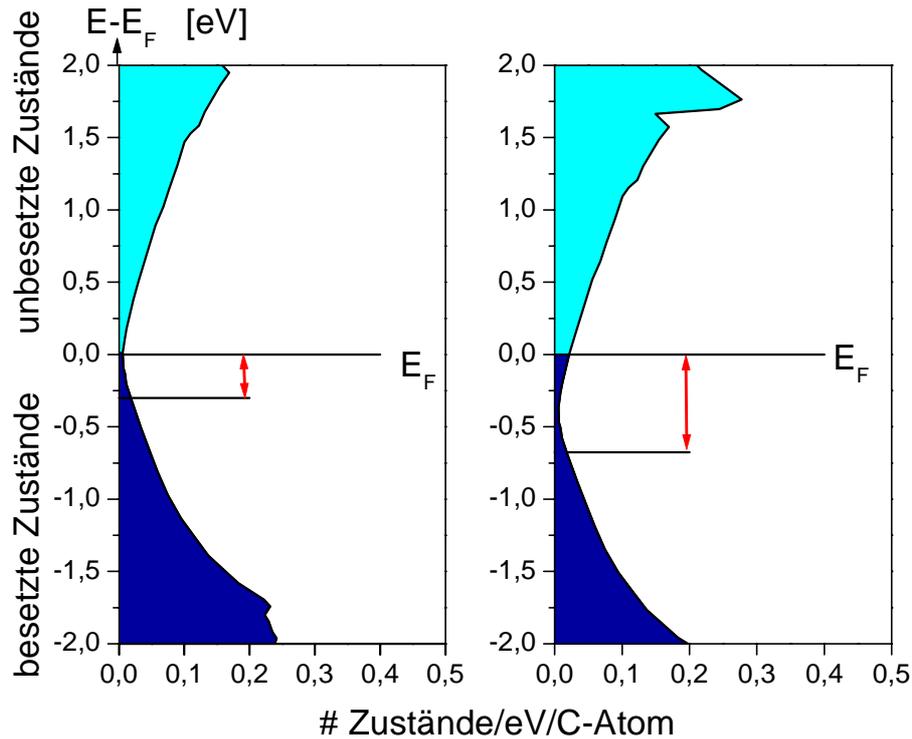
### 2.3.2.2 Modell des unterschiedlichen Ladungstransfers

Da die These des unterschiedlichen Abschirm-Verhaltens für gerade und ungerade Cluster-Größen mit den experimentellen Ergebnissen schlecht vereinbar ist, wird das Modell eines unterschiedlichen Ladungstransfers zwischen Adsorbat und Substrat im Gleichgewicht entwickelt. Das Modell eignet sich zur Erklärung der Verschiebung der Photoelektronenspektren der Cluster-Größen Ag<sub>5</sub>, Ag<sub>7</sub> und Ag<sub>9</sub>/HOPG zu geringeren Photoelektronenenergien bzw. höheren Bindungsenergien. Die beiden Abbruchkanten der 2PPE-Spektren,  $E_{kin,min}$  und  $E_{kin,max}$ , werden zunächst getrennt analysiert.

Sieht man von solchen Einflüssen wie der Coulomb-Anziehung durch ein Photoloch oder Raumladungseffekten ab, so gibt die Verschiebung der Abbruchkante bei  $E_{kin,min}$  i. a. eine Veränderung der Austrittsarbeit der Probe an [19,46]. Die Austrittsarbeit besteht aus einem Volumenanteil und der Oberflächen-Dipolschicht. Das einem Adsorbat formal zuzuordnende Dipolmoment hängt der Größe und dem Vorzeichen nach von dem Ladungstransfer und damit auch vom Adsorptionsplatz und der Anordnung der Nachbaratome ab [47]. Ein Ladungstransfer der ungeradzahligen Ag<sub>n</sub>-Cluster in die oberste Graphit-Schicht erzeugt eine unterschiedliche Dipolschicht für gerade und ungerade Cluster-Größen und wirkt sich somit auf alle aus einer Probe emittierten Photoelektronen aus. Selbst wenn sowohl das erste als auch das zweite Photon das Substrat treffen, muß das erzeugte Photoelektron die veränderte Dipolschicht durchqueren. Diese Tatsache erklärt die unstrukturierte Form der Spektren der Cluster-bedeckten Oberfläche, die auf die Erzeugung von Sekundärelektronen im Substrat hindeutet.

---

<sup>2</sup> Die Photoelektronenausbeute ist definiert als die Anzahl emittierter Photoelektronen pro einfallendem Photon



**Abb. 2-7:** Das linke Bild entspricht der Zustandsdichte der reinen HOPG-Oberfläche [57]. Der Pfeil gibt an, welche Anfangszustände bei der Photoemission aufgrund der geringen Zustandsdichte kaum zum Spektrum beitragen. Das rechte Bild entspricht der Zustandsdichte im „rigid band“-Modell für den Ladungstransfer eines Donator-Adsorbats in unbesetzte Graphit-Zustände. Der eingezeichnete Pfeil verdeutlicht, daß der Ladungstransfer zu einer größeren Anzahl von Anfangszuständen führt, die nicht zum Spektrum beitragen.

Ein Ladungstransfer hat bei Metall-Substraten, die eine hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau besitzen, keinen Einfluß auf die Lage von  $E_{kin,max}$ . Da reines Graphit beiderseitig des Fermi-Niveaus eine geringe Zustandsdichte besitzt, führt der Ladungstransfer zu einer Verschiebung sonst unbesetzter Substrat-Zustände unter das Fermi-Niveau. Hierdurch entsteht ein größerer energetischer Bereich unterhalb  $E_F$ , der eine geringe Zustandsdichte besitzt und daher im Photoemissionsspektrum nicht in Erscheinung tritt. **Abb. 2-7** zeigt schematisch den Vergleich der Zustandsdichte des reinen Substrats mit der Zustandsdichte bei Ladungstransfer.

Die Verschiebung der sonst unbesetzten Substrat-Zustände unter das Fermi-Niveau entspricht dem „rigid band“-Modell für den Ladungstransfer von Alkali-Adsorbaten in ein Graphit-Substrat [48,49,50,51]. Es handelt sich dabei um ein einfaches Modell, bei

dem die Wechselwirkung zwischen Graphit und einem Adsorbat sich auf den Ladungstransfer beschränkt. Ein elektropositives Adsorbat transferiert einen Teil seiner Ladung in die leeren Substratzustände oberhalb  $E_F$ . Da die Graphit-Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus verschwindend gering ist, führt bereits ein geringer Ladungstransfer zu einer Verschiebung von normalerweise unbesetzten Substratzuständen unter das Fermi-Niveau. Das Modell wird auch in der Untersuchung von Graphit-Interkalationssystemen<sup>3</sup> benutzt und wurde experimentell bestätigt [52,53,54]. Die Verschiebung betrifft nur die den Fremdatomen benachbarten Graphitschichten. Die transferierte Ladung wird in der Graphitschicht als vollständig delokalisiert angesehen. Die typische Abschirmlänge der Fremdatome entlang der c-Achse wird von Dresselhaus [52] mit 4 Å angegeben. Bennich et al. beobachten dagegen bei Kalium auf Graphit einen Ladungstransfer bis in die zweite Graphitschicht [51]. Das Modell ist eine Näherung und eine genauere Analyse der Abschirmung ist bei Pietronero et al. zu finden [55].

Durch eine einfache quantitative Abschätzung läßt sich das durch das Adsorbat induzierte Dipolmoment  $p_0$  berechnen gemäß [56]:

$$p_0 = \frac{1}{2\pi e} \left[ \frac{d(\Delta\Phi)}{dN_a} \right] \quad (2.7)$$

$e$  ist die Elementarladung,  $\Phi$  die Austrittsarbeit und  $N_a$  die Anzahl adsorbierter Cluster pro Einheitsfläche. Aus der Beziehung

$$p_0 = 2d q \quad (2.8)$$

läßt sich der Ladungstransfer  $q$  bei Kenntnis des Abstandes  $d$  vom Mittelpunkt des Clusters zu seiner Bildladung berechnen.

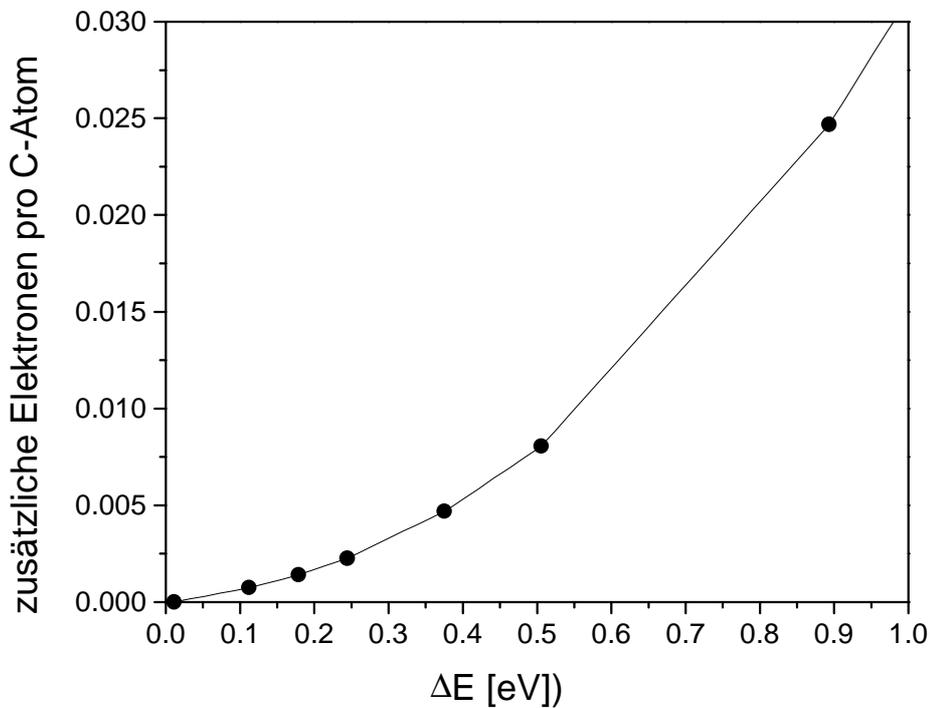
Unter der Annahme, daß die beobachtete Verschiebung von  $E_{kin,max}$  für die Cluster-Größen  $Ag_5$ ,  $Ag_7$  und  $Ag_9$  ein Maß für die Verschiebung der sonst unbesetzten Substratzustände unter das Fermi-Niveau darstellt, läßt sich der Ladungstransfer auch über die aufgefüllten Zustände berechnen. Die Integration über die unbesetzten Zustände der  $\pi$ -Zustandsdichte des reinen Graphits muß 1 Elektron pro C-Atom ergeben [57]. Dann ergibt eine schrittweise Integration über die unbesetzten Zustände ein Maß für die zu-

---

<sup>3</sup> Graphit-Interkalationssysteme bestehen aus der aufeinanderfolgenden Anordnung von Fremdatom- und Graphitschichten.

sätzliche Ladung pro C-Atom. Dabei wird von einer Begrenzung des Ladungstransfer auf die oberste Graphitschicht ausgegangen. Das Ergebnis dieser schrittweisen Integration ist in **Abb. 2-8** dargestellt.

In Tabelle 2-1 ist das induzierte Dipolmoment, der aus dem Dipolmoment ermittelte Ladungstransfer  $q_0$ , der daraus ermittelte Ladungstransfer pro C-Atom  $q_1$ , sowie der aus der Verschiebung von  $E_{\text{kin,max}}$  ermittelte Ladungstransfer  $q_2$  angegeben. Da es keine Angaben über den Abstand der betrachteten Cluster zur Oberfläche gibt, wurde für die Berechnung von  $q_0$  und  $q_1$  der Literaturwert für das Monomer  $d = 2.46 \text{ \AA}$  benutzt [58]. Der Fehler in der Angabe von  $q_2$  resultiert aus der Auflösung des Spektrometers bei  $E_{\text{kin,max}}$ .



**Abb. 2-8:** Ergebnis der schrittweisen Integration über die unbesetzten Zustände des Graphit (schwarze Punkte). Die durchgezogene Linie ist die Interpolation zwischen den berechneten Punkten. Aus der Abbildung läßt sich der Ladungstransfer in Abhängigkeit von der Verschiebung der Abbruchkante  $E_{\text{kin,max}}$  der 2PPE-Spektren ablesen.

	Dipolmoment pro Cluster	Dipolmoment pro Ag-Atom	Ladungstransfer pro Cluster: $q_0$	Ladungstransfer pro C-Atom: $q_1$	Ladungstransfer pro C-Atom: $q_2$
Ag <sub>9</sub>	$22 \pm 5$ D	$(2.4 \pm 0.6)$ D	$(0.9 \pm 0.3)$ e	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ e	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-3}$ e
Ag <sub>7</sub>	$13 \pm 5$ D	$(1.9 \pm 0.7)$ D	$(0.6 \pm 0.3)$ e	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ e	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ e
Ag <sub>5</sub>	$15 \pm 5$ D	$(3 \pm 1)$ D	$(0.6 \pm 0.3)$ e	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ e	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ e

Tab. 2-1

Bei der Frage, ob dieses Modell realistisch ist, spielen verschiedene Aspekte eine Rolle. So ist das Dipolmoment pro Ag-Atom erwartungsgemäß deutlich kleiner als die in der Literatur mit  $9.4 \pm 1.5$  D und  $9.0 \pm 0.4$  D angegebenen Dipolmomente<sup>4</sup> pro Kalium- bzw. Cäsium-Atom auf Graphit [48,49]. Der abgeschätzte Ladungstransfer von ca. einem Elektron pro adsorbiertem Ag-Cluster entspricht der Abgabe eines ungepaarten s-Elektrons aus dem HOMO der Cluster an die oberste Graphitschicht.

Darüber hinaus besitzen Silber und HOPG etwas unterschiedliche Austrittsarbeiten ( $\phi_{\text{HOPG}} = 4.53$  eV, bzw. 4.58 eV [59,60],  $\phi_{\text{Ag}} = 4.15$  eV (40 K), bzw. 4.32 eV (RT) [46]). Auch die unterschiedliche Elektronegativität von Kohlenstoff (2.55) und Silber (1.93) [61,62] weist darauf hin, daß ein Ladungstransfer auftreten könnte. Duffy und Blackman berechneten den Ladungstransfer für Ag-Monomere und -Dimere auf einer Graphit-Oberfläche [58]. Die Autoren geben für ein adsorbiertes Ag-Atom eine positionsabhängige Ladung zwischen +0.10 e und +0.26 e, für ein Dimer dagegen  $-0.01$  e bis  $-0.03$ e an. Da das Monomer ein ungepaartes s-Elektron und das Dimer gepaarte s-Elektronen besitzt, ist ein entsprechendes Verhalten für die Cluster-Größen 3 - 9 zu erwarten.

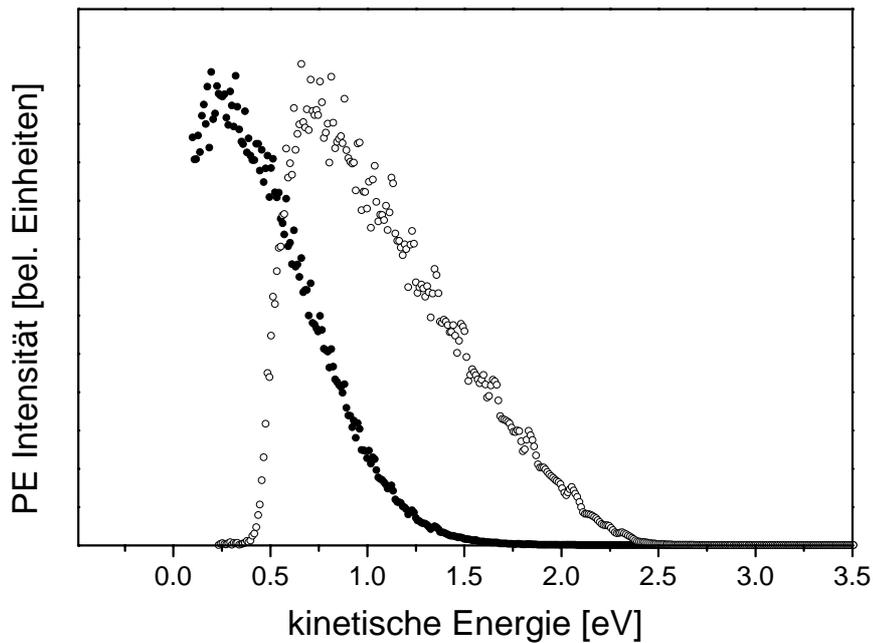
Das Modell sagt eine Abhängigkeit des Ladungstransfers von der Adsorbat-Bedeckung voraus. Dies sollte für geringe Bedeckungen gelten. Für Kalium/HOPG wurde z. B. die kritische Bedeckung mit 0.3 ML angegeben [48]. Im Rahmen dieser Arbeit war es zwar nicht möglich diesen Zusammenhang systematisch zu untersuchen, aber **Abb. 2-9** zeigt eine 2PPE-Messung an 0.16 ML Ag<sub>3</sub>/HOPG, deponiert mit ca. 20 eV. Ein Vergleich der Abbruchkante  $E_{\text{kin,max}}$  mit derjenigen von HOPG ergibt eine Verschiebung um  $1 \pm 0.1$  eV. Dies entspricht einem Ladungstransfer von  $1 \pm 0.1$  e pro Ag-Trimer in die

---

<sup>4</sup> Die Literaturangaben gelten für geringe Bedeckungen unterhalb einer kritischen Grenze  $\theta_k$ . Oberhalb  $\theta_k$  ordnet sich das Alkali-Adsorbat um und die Austrittsarbeit und das Dipolmoment ändern sich.

oberste Graphitschicht. Dieser Wert entspricht im Rahmen der Fehlergrenzen dem für die Cluster-Größen  $Ag_5$ ,  $Ag_7$  und  $Ag_9$  gemessenen Wert. Da für  $Ag_3$  keine Verschiebung des 2PPE-Spektrums bei geringer Depositionsenergie beobachtet wurde, scheinen im Fall von Silber-Clustern die Morphologie und der Adsorbatplatz ebenfalls eine Rolle zu spielen (siehe Kap. 4).

Die vermutlich zu einem geringeren Anteil vorhandene direkte Anregung des Adsorbats führt, verglichen mit dem Silber-Festkörper, ebenfalls zu einer Verschiebung der Photoelektronenspektren zu höheren Bindungsenergien und lässt sich daher nicht separieren.



**Abb. 2-9:** Aufgetragen ist die 2PPE-Intensität in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen für HOPG (Kreise) und 0.16 ML  $Ag_3$ /HOPG, deponiert mit 20 eV (schwarze Punkte), bei 100 K Proben temperatur.  $E_{kin,max}$  von  $Ag_3$ /HOPG ist um  $1 \pm 0.1$  eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, das entspricht einem Ladungstransfer von  $1 \pm 0.1$  e pro  $Ag_3$ .

## 2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der zweiphotonische Anregungsprozeß massenselektiert deponierter Silber-Cluster untersucht. Die Zwei-Photonen-Photoemissionsspektren für  $\text{Ag}_n/\text{HOPG}$  ( $n = 2 - 9$ ) besitzen eine dem Spektrum des reinen HOPG-Substrats ähnliche Form. Abgesehen von  $\text{Ag}_3/\text{HOPG}$  zeigen die Messungen eine mit der Cluster-Größe alternierende Verschiebung entlang der energetischen Achse. Die Spektren der ungeradzahligen Cluster-Größen sind zu höheren Bindungsenergien verschoben als die Spektren der geradzahligen Cluster-Größen.

Die von Qiu et al. [1] prognostizierte Population verschiedener Endzustände bei der Photoemission von massenselektierten Clustern auf Kohlenstoff-Substraten kann den experimentellen Befund nicht befriedigend erklären. Diese These erfordert einen direkten Anregungsprozeß der Cluster, daher sollten die Auswirkungen des Effektes im wesentlichen nach der Subtraktion der Substrat-Emission zu beobachten sein. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß Differenzspektren zu negativen Werten im Bereich der Abbruchkante führen würden. Daher muß die Ursache für die alternierende Verschiebung der Spektren ebenso in einer Veränderung der Substrat-Emission gesucht werden.

Zur Deutung der experimentellen Ergebnisse wurde das Modell eines mit der Cluster-Größe alternierenden Ladungstrfers in die oberste Graphitschicht entworfen. Mit dem alternierenden Ladungstrfer geht die gesuchte Veränderung der Substrat-Emission in Form einer Austrittsarbeit-Änderung einher. Das dem Adsorbat zuzuordnende Dipolmoment wurde zu  $(3 \pm 1)$  D,  $(1.9 \pm 0.7)$  D und  $(2.4 \pm 0.6)$  D pro Cluster für  $\text{Ag}_5$ ,  $\text{Ag}_7$  und  $\text{Ag}_9$  bestimmt. Die Verschiebung der Spektren läßt sich dann im Rahmen des für Interkalationssysteme und Alkali-Adsorbate auf HOPG entwickelten „rigid band“-Modells verstehen. Der Ladungstrfer in die oberste Graphitschicht führt zu einer Verschiebung sonst unbesetzter Substrat-Zustände unter das Fermi-Niveau.

Mit einem Ladungstrfer von ca. einem Elektron pro adsorbiertem Cluster in die oberste Graphitschicht erscheint das Modell realistisch, da ungeradzahlige Cluster ein ungepaartes s-Elektron besitzen. Zusätzlich weisen die unterschiedliche Austrittsarbeit und Elektronegativität von Silber und Graphit auf einen Ladungstrfer hin. Auch der für auf HOPG adsorbierte Ag-Monomere und –Dimere berechnete Ladungstrfer [58] stellt eine Bestätigung des Modells dar.

Der geringere Teil der Photoelektronen-Intensität, der aus direkter Anregung des Adsorbats resultiert, ist, verglichen mit dem Silber-Festkörper, ebenfalls zu höheren Bindungsenergien verschoben und daher nicht von der Substrat-Emission zu separieren.

## Literatur

- [1] S. L. Qiu, X. Pan, M. Strongin, P. H. Citrin: *Photoemission from supported metal clusters: The problem of the support*. Phys. Rev. B **36** (1987), 1292
- [2] G. Apai, S. T. Lee and M. G. Mason: *Valence band formation in small silver clusters*. Solid State Com. Vol **37** (1981), 213
- [3] M. G. Mason: *Electronic structure of supported small metal clusters*. Phys. Rev. B Vol. **27** (1983), 748
- [4] G. K. Wertheim: *Electronic structure of metal clusters*. Z. Phys. D **12** (1989), 319
- [5] K.-H. Meiwes-Broer: *Work functions of metal clusters*. Hyperfine Interactions **89** (1994), 263
- [6] D. M. Wood: *Classical Size Dependence of the work function of small metallic spheres*. Phys. Rev. Lett. **46** (1981), 749
- [7] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands: *The Feynman lectures on physics, Mainly electromagnetism and matter*. Bd. II, Teil 1, Addison-Wesley Publishing Company (1973)
- [8] M. Seidl, K.-H. Meiwes-Broer, M. Brack: *Finite-size effects in ionization potentials and electron affinities of metal clusters*. J. Chem. Phys. **95** (1991), 1295
- [9] W. Eckardt: *Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model*. Phys. Rev. B **29** (1984), 1558
- [10] V. Bonačić-Koutecký, L. Češpiva, P. Fantucci, J. Pittner, J. Koutecký: *Effective core potential-configuration interaction study of electronic structure and geometry of small anionic  $Ag_n$  clusters: Predictions and interpretation of photodetachment spectra*. J. Chem. Phys. **100** (1994), 490
- [11] G. Ganteför, M. Gausa, K.-H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz *Photoelectron spectroscopy of silver and palladium cluster anions*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86** (1990), 2483
- [12] J. Ho, K. M. Ervin, W. C. Lineberger: *Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions:  $Cu_n^-$ ,  $Ag_n^-$  and  $Au_n^-$* . J. Chem. Phys. **93** (1990), 6987
- [13] C. Jackschath, I. Rabin, W. Schulze: *Electron impact ionization of silver clusters  $Ag_n$ ,  $n \leq 36$* . Z. Phys. D **22** (1992), 517
- [14] G. Alameddine, J. Hunter, D. Cameron, and M. M. Capps: *Electronic and geometric structure in silver clusters*. Chem. Phys. Lett. **192** (1992), 122

- [15] M. Manninen, J. Mansikka-aho, H. Nishioka, Y. Takahashi: *Odd-even staggering in simple models of metal clusters*. Z. Phys. D **31** (1994), 259
- [16] G. M. Pastor, K. H. Bennemann: *Transition from van der Waals to metallic bonding in clusters*. In: „Clusters of Atoms and Molecules“, Hrsg. H. Haberland, Springer-Verlag (1994), 86
- [17] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston (1976)
- [18] G. Apai, S.-T. Lee, M. G. Mason: *Valence band formation in small silver clusters*. Solid State Com. **37** (1981), 213
- [19] G. Ertl, J. Küppers: *Low energy electrons and surface chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH (1985)
- [20] W. F. Egelhoff, Jr. : *Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids*. Surf. Sci. Rep. **6** (1987), 253-415
- [21] M. C. Desjonquères, D. Spanjaard: *Concepts in surface physics*. Springer Verlag (1996)
- [22] N. D. Lang, A. R. Williams: *Core holes in chemisorbed atoms*. Phys. Rev. B **16** (1977), 2408
- [23] K. Schönhammer, O. Gunnarson: *Shape of core level spectra in adsorbates*. Sol. State Comm. **23** (1977), 691
- [24] J. C. Fuggle, M. Campagna, Z. Zolnieriek, R. Lässer, A. Platau: *Observation of a relationship between core-level line shapes in photoelectron spectroscopy and the localization of screening orbitals*. Phys. Rev. Lett. **45** (1980), 1597
- [25] J. C. Fuggle, E. Umbach, D. Mentzel, K. Wandelt, C. R. Brundle: *Adsorbate lines and multiple lines in XPS; comparison of theory and experiment*. Sol. State Comm. **27** (1978), 65
- [26] S. B. DiCenzo and G. K. Wertheim: *Supported clusters*. in „Clusters of atoms and molecules II“, Hrsg. H. Haberland, Springer Series in Chemical Physics Vol. **56** (1994), 361, Springer Verlag Berlin
- [27] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo and D. N. E. Buchanan: *Noble- and transition-metal clusters: The d bands of silver and palladium*. Phys. Rev. B Vol. **33** (1986), 5384
- [28] H. R. Siekmann, E. Holub-Krappe, B. Wrenger, C. Pettenkofer, K. H. Meiwes-Broer: *Deposition of lead clusters on cold silver and photoemission by synchrotron radiation*. in „Physics and chemistry of finite systems: From clusters to crystals“ Bd. II (1992), 1141, Hrsg.: P. Jena
- [29] C. P. Vinod, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao: *Size-dependent changes in the electronic structure of metal clusters as investigated by scanning tunneling spectroscopy*. Chem. Phys. Lett. **289** (1998), 329
- [30] G. Faraci, E. Costanzo, A. R. Pennisi, Y. Hwu, G. Margaritondo: *Photoelectron spectroscopy of silver clusters*. Z. Phys. D **23** (1992), 263
- [31] E. Costanzo, G. Faraci, A. R. Pennisi, S. Ravesi, A. Terrasi, G. Margaritondo: *Initial and final state effects in photoemission from gold clusters*. Solid State Com. **81** (1992), 155
- [32] S. Di Nardo, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, M. De Crescenzi: *UPS and XPS studies of Cu clusters on graphite*. Surf. Sci. **307-309** (1994), 922
- [33] P. Krüger, J. C. Parlebas, A. Kotani: *3s photoemission spectra of 3d transition-metal adatoms on graphite*. Phys. Rev. B. **59** (1999), 15093

- [34] A. M. Bradshaw: *Photoemission from adsorbates*. In: „Interaction of atoms and molecules with solid surfaces.“ V. Bortolani, N. H. March, M. P. Tosi (Hrsg), Plenum Press (1990)
- [35] S. B. DiCenzo, S. D. Berry, E. H. Hartford, Jr.: *Photoelectron spectroscopy of single-size Au clusters collected on a substrate*. Phys. Rev. B **38** (1988), 8465
- [36] M.-H. Schaffner, J.-F. Jeanneret, F. Patthey, W. D. Schneider: *An ultrahigh vacuum sputter source for in situ deposition of size-selected clusters: Ag on graphite*. J. Phys. D.: Appl. Phys. **31** (1998), 3177
- [37] H.-V. Roy, P. Fayet, F. Patthey, W.-D. Schneider: *Evolution of size-selected Pt and Pd clusters on Ag(110) observed by photoemission*. Phys. Rev. B **49** (1994), 5611
- [38] H.-V. Roy, J. Boschung, P. Fayet, F. Patthey, W.-D. Schneider: *Photoemission study of the electronic structure of size-selected transition metal clusters deposited on Ag(110)*. Nanostructured Materials **2** (1993), 163
- [39] P. Fayet, F. Patthey, H.-V. Roy, T. Detzel, W.-D. Schneider: *Electronic structure of supported mass-selected transition metal clusters: a photoemission study*. Surf. Sci. **269/270** (1992), 1101
- [40] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood, D. Sondericker: *Photoemission from mass-selected monodispersed Pt clusters*. Phys. Rev. Lett. **64** (1990), 780
- [41] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood, D. Sondericker: *Core level photoemission from monosize mass selected Pt clusters deposited on SiO<sub>2</sub> and amorphous carbon*. Physika Scripta **41** (1990), 892
- [42] M. Kawasaki, Y. Tsujimura, H. Hada: *Oscillation of photoionization thresholds of small photolytic silver clusters on silver bromide grain surface*. Phys. Rev. Lett. **57** (1986), 2796
- [43] R. C. Baetzold: *Calculated properties of Ag clusters on silver halide cubic surface sites*. J. Phys. Chem. B **101** (1997), 8180
- [44] R. C. Baetzold: *Computational studies of silver clusters adsorbed on AgBr cubic surfaces*. J. of Imaging Science and Technology **43** (1998), 30
- [45] H. Grönbeck, A. Rosén: *Analysis of the odd-even alternation in simple metal clusters*. Z. Phys. D **36** (1996), 153
- [46] A. Goldmann: *Photoelectron spectroscopy*. In: „Thin metal films and gas chemisorption“, Hrsg.: P. Wissmann, Elsevier (1987), 160
- [47] M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner Stuttgart (1994)
- [48] L. Österlund, D. V. Chakarov, B. Kasemo: *Potassium adsorption on graphite(0001)*. Surf. Sci. **420** (1999), 174
- [49] M. R. C. Hunt, P. J. Durston, R. E. Palmer: *Electronic and geometric structure of Cs on graphite(0001)*. Surf. Sci. **364** (1996), 266
- [50] F. Ancilotto, F. Toigo: *First-principles study of potassium adsorption on graphite*. Phys. Rev. B **47** (1993), 13713
- [51] P. Bennich, C. Puglia, A. Brühwiler, A. Nilsson, A. J. Maxwell, A. Sandell, N. Mårtensson, P. Rudolf: *Photoemission study of K on graphite*. Phys. Rev. B **59** (1999), 8292

- [52] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Intercalation compounds of graphite*. Adv. in Phys. **30** (1981), 139
- [53] S. L. Molodtsov, C. Laubschat, M. Richter, Th. Gantz, A. M. Shikin: *Electronic structure of Eu and Yb graphite intercalation compounds*. Phys. Rev. B **53** (1996), 16621
- [54] A. M. Shikin, S. L. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk: *Electronic structure of La-intercalated graphite*. Phys. Rev. B **51** (1995), 13586
- [55] L. Pietronero, S. Strässler, H. R. Zeller, M. J. Rice: *Charge distribution in c-direction in lamellar graphite acceptor intercalation compounds*. Phys. Rev. Lett. **41** (1978), 763
- [56] K. Wandelt, H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw, G. Ertl (Hrsg.): *Physics and chemistry of alkali metal adsorption*. Elsevier, Amsterdam (1989)
- [57] R. C. Tatar, S. Rabii: *Electronic properties of graphite: A unified theoretical study*. Phys. Rev. B **25** (1982), 4126
- [58] D. M. Duffy, J. A. Blackman: *The energy of Ag adatoms and dimers on graphite*. Surf. Sci. **415** (1998), L1016
- [59] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong: *Absence of final-state screening shifts in photoemission spectroscopy frontier orbital alignment measurements at organic/semiconductor interfaces*. Surf. Sci. **420** (1999), L122
- [60] K. Möller, L. Holmlid: *Cesium ion desorption from graphite surfaces: Kinetics and dynamics of diffusion and desorption steps*. Surf. Sci. **173** (1986), 264
- [61] A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. **17** (1961), 215
- [62] L. Pauling: *The nature of the chemical bond*. Cornell Univ., USA, 3<sup>rd</sup> ed. (1960)