

Kapitel 5

Morphologie der deponierten Cluster in Abhängigkeit von der Substrat-Temperatur

Die in diesem Kapitel vorgestellten 2PPE-Experimente bei einer langsamen Erhöhung der Substrat-Temperatur dienen dazu, den Einfluß einer thermisch induzierten Änderung der Morphologie der deponierten Cluster auf die elektronische Struktur des Systems Ag/HOPG zu untersuchen. Die experimentelle Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf den Anregungspfad des Adsorbats in Abhängigkeit von der Änderung der Morphologie der deponierten Cluster.

Aus der bekannten Mobilität von Silber-Clustern auf HOPG bei Raumtemperatur [1] ist zu erwarten, daß mit steigender Substrat-Temperatur eine Diffusion der Cluster auf der Oberfläche einsetzt. Da bis zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht bekannt war, welche experimentellen Bedingungen eine Deposition der Cluster ohne nachfolgende Inselbildung ermöglichen, existierte auch keine Temperaturangabe für den Prozeß der Inselbildung. In der Literatur werden zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Adsorbat/Substrat-Systemen meist stichpunktartig feste Temperaturen untersucht. Bei den hier durchgeführten Experimenten handelt es sich um die kontinuierliche Aufnahme von 2PPE-Spektren während der langsamen Temperaturerhöhung der Probe von 100 K bis Raumtemperatur.

Mit der Aufnahme von 2PPE-Spektren in sehr kleinen Temperaturschritten (es werden 3 - 4 Spektren/K aufgenommen) lassen sich die Charakteristika der Spektren in Abhängigkeit von der Substrat-Temperatur analysieren. Die Erhöhung der Photoelektronen-Intensität bei etwa 155 K zeigt die Bildung von Silber-Inseln im Nanometer-Bereich an. Die bis zu 3000-fach, theoretisch sogar bis zu 10^6 -fach höhere Photoelektronen-Ausbeute von Silber-Inseln und rauhen Silber-Oberflächen verglichen mit der der glatten Silber-Festkörperoberfläche, ist in der Literatur gut dokumentiert [2,3,4,5,6,7,8,9]. In dieser Arbeit wird experimentell belegt, daß die Photoelektronen-Ausbeute der Ag-Nanopartikel auch deutlich höher ist als diejenige dispergierter, kleiner Silber-Cluster der gleichen Adsorbat-Bedeckung.

Die Ursache für die höhere Photoelektronen-Ausbeute liegt in der Anregung von Oberflächen-Plasmonen im Silber-Adsorbat und ist daher von der benutzten Photonenenergie und der Größe der Silber-Nanopartikel abhängig [7,8,9,10,11,12,13,14]. Die kontinuierlich aufgenommenen 2PPE-Spektren dokumentieren die Veränderungen der elektronischen Eigenschaften des Systems. So zeigt der Anstieg der Photoelektronen-Intensität, aufgrund der Anregung von Oberflächen-Plasmonen, daß es sich um eine *direkte* zweiphotonische Anregung des Adsorbats handelt. Die mit der Bildung von Nanopartikeln auftretenden Variationen der Austrittsarbeit werden hinsichtlich der bisher bekannten Phänomene, die zu einer Änderung der Austrittsarbeit bei der Diffusion von Adsorbaten und bei der Bildung von Nanopartikeln führen, diskutiert.

Erste zeitaufgelöste 2PPE-Spektren deuten darauf hin, daß sich eine thermisch induzierte Änderung der Adsorbat-Morphologie in den zeitaufgelösten Spektren in Form einer Änderung der Relaxationszeiten widerspiegelt.

5.1 Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen der Anregung von Oberflächen-Plasmonen, der Variation der Austrittsarbeit und des Diffusionsprozesses dargestellt.

Die direkte optische Anregung von Oberflächen-Plasmonen ist an glatten Metalloberflächen aufgrund der Verletzung der Impulserhaltung nicht möglich [17]. An rau-

hen bzw. mit metallischen Nano-Partikeln bedeckten Oberflächen ist die indirekte optische Anregung eines Oberflächen-Plasmons erlaubt. Ein möglicher Zerfallskanal des Plasmons ist die sog. Landau-Dämpfung, bei der die kollektive Anregung in die Anregung eines einzelnen Elektron-Loch-Paares zerfällt [15]. Die resonante optische Anregung eines Oberflächen-Plasmons kann daher zu einer stark erhöhten Photoelektronen-Ausbeute führen.

5.1.1 Die optische Anregung von Oberflächen-Plasmonen an adsorbatbedeckten Oberflächen

Elektronen in Metallen sind dem Feld der sie umgebenden Partikel ausgesetzt. Im Gleichgewicht heben sich die entsprechenden Kräfte im Mittel auf. Bei höheren Anregungsfrequenzen können sich dagegen Ladungs-Oszillationen ergeben, die ein elektrisches Feld im Metall erzeugen, das den Maxwell-Gleichungen gehorchen muß [16]:

$$\operatorname{rot} \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \qquad \operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho \qquad (5.1)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \qquad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0$$

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E} = \operatorname{grad} (\operatorname{div}) \mathbf{E} - \Delta \mathbf{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} \qquad (5.2)$$

Die Fourier-Transformierte der Gleichung (5.1) ist [16]:

$$-\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) + k^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E} \qquad (5.3)$$

Die nichttriviale Lösung für die longitudinalen Wellen $\mathbf{k} \parallel \mathbf{E}$, die sog. Plasmawellen, verlangt, daß die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 0$ ist. Die Dielektrizitätskonstante ist im hydrodynamischen Modell [16] gegeben durch:

$$\epsilon_{\parallel}(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma) - \beta k^2} \quad (5.4)$$

γ bezeichnet die Dämpfung der Oszillation, während β den Druck des Fermi-Gases beschreibt. ω_p ist die Volumen-Plasmafrequenz:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{m_e} \quad (5.5)$$

e ist die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse und n_0 die Elektronendichte. Im Bereich der Oberfläche des Metalls ist die Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche gebrochen. Daher ist die Plasmafrequenz des Oberflächen-Plasmons:

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (5.6)$$

An der Grenzschicht einer glatten Metall-Oberfläche zum Vakuum lassen sich Oberflächen-Plasmonen nicht direkt optisch anregen [11]. Da die Phasengeschwindigkeit des Oberflächen-Plasmons geringer ist, als die eines Photons derselben Energie, ist die Impulserhaltung nicht erfüllt. Dagegen lassen sich an einer rauhen Metall-Oberfläche, in periodischer Gitteranordnung oder als Adsorbatbedeckung in Form von Nanometer-großen Partikeln, Oberflächen-Plasmonen optisch anregen [11,13,8,7]. Für die Gitter-Anordnung erzielt man eine gute Kopplung immer dann, wenn die Differenz zwischen Photon- und Oberflächen-Plasmon-Wellenvektor ein ganzzahliges Vielfaches von $2\pi/a$ beträgt, wenn a die Gitterkonstante ist [17,18,9]. Eine beliebig rauhe Oberfläche kann man sich zerlegt denken in die Fourier-Komponenten eines zweidimensionalen Gitters. Daher koppeln in diesem Fall Photonen und Oberflächen-Plasmonen über einen größeren Bereich von Differenzen der Wellenvektoren.

Die Zerfallskanäle des angeregten Oberflächen-Plasmons bestehen aus Elektron-Elektron-Stößen, Elektron-Loch-Paar-Anregung und Photonen-Emission. Hier interessiert besonders die Elektron-Loch-Paar-Anregung, die zur Photoemission führen kann. Die Stärke der Landau-Dämpfung hängt ab von der Anzahl der Teilchen, deren Geschwindigkeitskomponente in Richtung \mathbf{k} gleich der Phasengeschwindigkeit ω/k der kollektiven Mode ist. Diese Teilchen sind in Phase mit der kollektiven Anregung und entziehen ihr Energie. Die maximale Elektronengeschwindigkeit ist die Fermi-

Geschwindigkeit v_F . Für solche Plasmawellen, für die $\omega/k > v_F$ ist, verschwindet die Landau-Dämpfung. Die Elektron-Loch-Paar-Anregung, und damit die mögliche Photoemission, ist daher nur für solche k möglich, für die $\omega/k < v_F$ ist [15,19]. Die Landau-Dämpfung sorgt zusätzlich für eine Verbreiterung der Resonanz.

Die gefüllte d-Elektronen-Schale führt bei Silber zu einer Reduktion der gemäß Gl. (5.5) berechneten Plasmafrequenz $\hbar\omega_n = 9.0$ eV [16,20]. Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ besteht in diesem Fall aus einem Anteil für die gebundenen d-Elektronen $\epsilon_b(\omega)$ und einem Anteil für die freien s-Elektronen: $\epsilon(\omega) = \epsilon_b(\omega) + \epsilon_f(\omega)$. Die d-Elektronen bilden einen polarisierbaren Hintergrund, in dem die s-Elektronen sich bewegen. Mit der Bedingung $\epsilon(\omega) = 0$ ist die tatsächliche Plasmafrequenz $\omega_p^2 = \omega_n^2/\epsilon_b(\omega_p)$. Daher befindet sich die Plasmafrequenz von Silber bei $\hbar\omega_p = 3.8$ eV [16]. Die genaue Plasmafrequenz von Silber-Nanopartikeln hängt von zusätzlichen Faktoren ab. So haben z. B. die genaue Größe der Partikel, ihre Form und im Fall eines Adsorbats die Dielektrizitätskonstante des Substrats einen Einfluß auf die Lage der Plasmafrequenz.

5.1.2 Adsorbatbedingte Einflüsse auf die Austrittsarbeit

Während der Bildung von Nanopartikeln wurden in den hier durchgeführten Experimenten Variationen der Austrittsarbeit gemessen. Im Folgenden werden die in der Literatur beobachteten Phänomene erläutert, welche zur Interpretation der Experimente beitragen könnten.

Ein isoliertes Adsorbat-Atom hat i. a. ein größeres Dipolmoment als ein Atom, das Bestandteil einer Adsorbat-Insel ist. Hier spielt sowohl der Smoluchowski-Effekt [21] eine Rolle, als auch die bereits bei einem Adatom-Paar auftretende Lockerung der Adatom-Substrat-Bindung [22]. Die bindende Ladung wird mit einer zunehmenden Anzahl von Nachbar-Atomen von dem Substrat zu den Nachbar-Atomen umverteilt, wodurch die Bindung zum Substrat schwächer wird. Für verschiedene Adsorbat-Substrat-Systeme wurde daher die Temperatur-Abhängigkeit der Austrittsarbeit dazu benutzt, um Informationen über den Adsorbat-Zustand zu erhalten [23].

Bei Alkalimetall-Adsorbaten wurde eine Veränderung der Austrittsarbeit des Gesamtsystems mit zunehmender Adsorbat-Bedeckung festgestellt. Zunächst nimmt die Aus-

trittsarbeit mit zunehmender Bedeckung ab. Nachdem sie ein Minimum erreicht hat, nimmt die Austrittsarbeit mit zunehmender Bedeckung wieder zu oder sie bleibt konstant [24,25]. Das Phänomen wird mit dem von der Bedeckung abhängigen Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat erklärt. So wurden für Kalium auf HOPG bei 90 K Substrat-Temperatur verschiedene Adsorbat-Strukturen festgestellt. Für sehr geringe Bedeckungen befinden sich die Kalium-Adatome aufgrund der repulsiven Dipol-Dipol-Wechselwirkung $D^2 r^{-3}$ (D ist das Adatom-Dipolmoment und r der Abstand zwischen den Adatomen) in großem Abstand (14 - 60 Å) voneinander auf der Substratoberfläche. Bei der kritischen Bedeckung $\theta_c = 0.2 - 0.3$ ML ereignet sich ein struktureller Phasenübergang des Adsorbats, welches sich in einer 2 x 2-Überstruktur auf dem Substrat anordnet. Der Ladungstransfer vom Adsorbat ins Substrat reduziert sich erheblich, während das Adsorbat mit zunehmender Bedeckung metallisch wird [25,26]. Die Überwindung der repulsiven Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit zunehmender Bedeckung wird i. a. mit der Depolarisation aufgrund des Feldes der umgebenden Dipole erklärt [27]. Bei sehr kurzen Distanzen sorgt die direkte kovalente Wechselwirkung zwischen den Adatomen für die Molekülbildung [28].

Oszillationen der Austrittsarbeit mit Amplituden von ca. 50 meV sind von Nohlen et al. während der Ko-Deposition von Kupfer und Sauerstoff auf ein Platin-Substrat bei 340 K beobachtet worden [29,30]. Die Autoren erklären die Beobachtung mit der Konkurrenz zwischen zweidimensionaler Nukleation und Inselwachstum auf der Oberfläche, so daß sich die Austrittsarbeitsänderung durch Abzählung der Kanten-Dipole ergibt.

Schulte entwarf 1976 die Theorie von Oszillationen der Austrittsarbeit beim Wachstum dünner Metall-Filme auf der Grundlage eines „Quantum Size Effects“ senkrecht zur Filmoberfläche [31]. Wenn mit zunehmender Filmdicke ein neues Niveau unterhalb des Fermi-Niveaus entsteht, wird der im Vakuum befindliche, exponentiell abfallende Teil der Wellenfunktion größer [32]. Mit zunehmender Filmdicke wird der im Vakuum befindliche Teil der Wellenfunktion kleiner, bis das nächste Niveau entsteht. Auf diese Weise wird der Oberflächen-Dipol und damit die Austrittsarbeit oszillieren. Ein ähnliches Modell wurde später für Metall-Cluster entwickelt [33].

5.1.3 Der Diffusionsprozeß

In Kapitel 4 wurde bereits dargelegt, daß aufgrund der in der Literatur vorhandenen Untersuchungen zum Diffusionsprozeß von Silber-Clustern auf HOPG davon ausgegangen werden muß, daß es sich nicht um die Diffusion einzelner Atome entlang der Cluster-Kante handelt, sondern daß der Cluster als Ganzes diffundiert. Zunächst erfolgt die Diffusion der Silber-Cluster zu den atomaren Kanten des Substrats, die wegen der geringeren Koordinationszahl der C-Atome zu einer stärkeren Bindung der Cluster führt [34]. Für die Diffusion der Cluster zu den Kanten ist daher eine geringere Aktivierungsenergie zu erwarten als für die Diffusion der Cluster entlang der Kanten.

Der Diffusionsprozeß wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben [35]:

$$D = D_0 e^{(-E_a / k_B T)} \quad (5.7)$$

k_B ist die Boltzmann Konstante, T ist die Temperatur und E_a bezeichnet die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozeß. Der Vorfaktor D_0 für eine d -dimensionale Diffusion ist gegeben durch:

$$D_0 = \frac{vl^2}{2d} \quad (5.8)$$

v ist die Vibrationsfrequenz der Adatome, $v \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur, l bezeichnet den Abstand zwischen zwei benachbarten Adsorptionsplätzen, für HOPG gilt: $l = 2.46 \text{ \AA}$.

Der Diffusionskoeffizient D ist experimentell zugänglich, da die mathematische Behandlung für ein Teilchen, das sich im Sinne eines „random walk“ auf der Oberfläche bewegt, in der Zeit t zu der mittleren quadratischen Verschiebung

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = N_a l^2 = 2dDt \quad (5.9)$$

führt, wobei N_a die mittlere Anzahl der Sprünge pro Zeitintervall t ist. Die mittlere Zeit zwischen zwei Sprüngen ist daher:

$$\tau = \frac{l^2}{2dD} \quad (5.10)$$

Die mittlere quadratische Verschiebung gemäß Gl. (5.9) läßt sich im Prinzip mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop beobachten. Allerdings ist die Methode aufwendig, da immer einzelne Adsorbatteilchen verfolgt werden müssen, und bei dem System Ag/HOPG kommt erschwerend hinzu, daß die Adsorbatteilchen leichter mit der Tunnel-Spitze über das Substrat bewegt werden, als dies in anderen Systemen der Fall ist [36]. Die wenigen in der Literatur vorhandenen Werte für die Aktivierungsenergie der Diffusion von Ag/HOPG erscheinen bislang widersprüchlich. So geben Ganz et al. die auf diese Weise gemessene Aktivierungsenergie für einzelne Ag-Adatome auf HOPG-Terrassen mit $E_a \geq 0.65$ eV bei Raumtemperatur an [35]. Der Wert erscheint als zu hoch, wenn man ihn mit dem von Duffy und Blackman angegebenen Wert für die Bindungsenergie des Ag-Adatoms für den günstigsten Adsorptionsplatz auf der HOPG-Terrasse von $E_b = 0.54$ eV vergleicht [37], da die Bindungsenergie in jedem Fall größer sein sollte als die Aktivierungsenergie. Der von Ganz et al. bestimmte Wert der Aktivierungsenergie entspricht einem Diffusionskoeffizient $D_T = 9.4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei einem Vorfaktor $D_0 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Francis et al. bestimmten bei 91 °C eine untere Grenze für die Aktivierungsenergie für die eindimensionale Diffusion von Ag-Adatomen entlang einer atomaren Kante des HOPG-Substrats von $E_a = 0.14 \pm 0.05$ eV [34]. Der Wert entspricht einem Diffusionskoeffizient von $D_S = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, wenn man einen Vorfaktor von $D_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ zugrunde legt. Da die Aktivierungsenergie für die Diffusion auf der Terrasse kleiner sein sollte als die für die Diffusion entlang der Stufe, ist in der Angabe von Francis et al. wirklich eine untere Grenze zu vermuten.

Aus neueren Untersuchungen an Ag_{400} -Clustern auf HOPG bei Raumtemperatur bestimmen Carroll et al. eine untere Grenze für den Diffusionskoeffizient $D_T \geq 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ für die Diffusion auf der Terrasse und aus Simulationen schätzen sie den Diffusionskoeffizient $D_S \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ für die Diffusion entlang der Substrat-Stufe [38].

In einer Molekulardynamik-Simulation von Deltour et al. wird die Diffusion von Clustern, die sich als ganzes Objekt auf einer Oberfläche bewegen, ohne Bezug auf ein bestimmtes System untersucht. Die Autoren stellen eine Abhängigkeit des Diffusions-

koeffizienten von den Gitter-Parametern des Adsorbats und des Substrats, der Temperatur, sowie der Cluster-Größe fest [39]. Daß die Temperatur einen entscheidenden Einfluß hat, ist bereits unmittelbar Gl. (5.7) zu entnehmen. Die Autoren stellen fest, daß vergleichbare Gitter-Parameter für das Substrat und den Cluster zu einer verschwindenden Diffusion führen. Unterschiede in den Gitter-Parametern bewirken eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten. Die Größenabhängigkeit wurde durch Variation der Anzahl der Atome N von $N = 10$ bis $N = 500$ untersucht. Mit zunehmender Cluster-Größe wurde eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten entsprechend $D \sim N^{-2/3}$ für eine schlechte Übereinstimmung der Gitterparameter und $D \sim N^{-1.4}$ für eine gute Übereinstimmung der Gitterparameter festgestellt.

Rechnet man die von Carroll et al. angegebenen Diffusionskoeffizienten $D_{T(N=400)}$ für die Diffusion des Ag_{400} -Clusters auf der Terrasse mit Hilfe der von Deltour et al. angegebenen Größenabhängigkeit $D \sim N^{-2/3}$ auf die entsprechenden Diffusionskoeffizienten für Ag-Adatome um, so erhält man für die zweidimensionale Diffusion auf der Terrasse einen Diffusionskoeffizient $D_{T(N=1)} \geq 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert entspricht mit $D_0 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ einer Aktivierungsenergie $E_{a(N=1)} \leq 0.41 \text{ eV}$. Der Wert erscheint hinsichtlich der von Duffy und Blackman angegebenen Bindungsenergie des Ag-Adatoms auf der Terrasse $E_b = 0.54 \text{ eV}$ realistisch [37].

5.2 Resultate

Die im Folgenden beschriebenen Experimente bestehen im ersten Teil aus 2PPE-Experimenten während einer langsamen Temperaturerhöhung der Probe von 100 K bis 300 K. Da das Datenmaterial sehr umfangreich ist, werden einige Messungen exemplarisch dargestellt. Weitere Spektren befinden sich im Anhang A.7. Im zweiten Teil werden zeitaufgelöste 2PPE-Messungen vorgestellt, die bei bestimmten Temperaturen zwischen 100 K und 300 K aufgenommen wurden.

5.2.1 2PPE-Experimente bei langsamer Erhöhung der Substrat-Temperatur

Wie in den bisherigen Experimenten ist die Adsorbat-Bedeckung 0.04 ML Silber in Form der jeweils untersuchten Clustergröße. Die Deposition erfolgt bei 100 K Substrat-Temperatur. Die Depositionsenergie beträgt, sofern es nicht anders angegeben ist, 3 ± 1 eV/Cluster und die Photonenenergie 3.18 eV. Bei jeder Meßserie wird die Zeitverzögerung zwischen beiden Laserpulsen vorab fest eingestellt. Die Zeitverzögerung ist so groß gewählt, daß der zweiphotonische Anregungsprozeß nicht durch zwei Photonen zweier aufeinanderfolgender Laserpulse erfolgt, sondern durch zwei Photonen desselben Laserpulses. Die Probe wird mit einer Heizrate von ca. 1 K/min geheizt. Während des Heizens werden kontinuierlich 2PPE-Spektren aufgenommen.

Abb. 5-1a) zeigt die gemessene Photoelektronen-Intensität, integriert über alle Photoelektronen-Energien, in Abhängigkeit von der gemessenen Substrat-Temperatur für Ag₆/HOPG.

Auffallend ist der deutliche Anstieg der Photoelektronen-Intensität bei ca. 155 K. Die Auswertung der Charakteristika der Spektren ist in **Abb. 5-1b), c) und d)** zu sehen. Die Kurve in **Abb. 5-1b)** gibt die Veränderung ΔE der niederenergetischen Abbruchkante $E_{\text{kin,min}}$ verglichen mit dem Wert bei 100 K an. Die Skalierung ist daher so gewählt, daß der Wert bei 100 K Null ist. Die Veränderung der hochenergetischen Abbruchkante $E_{\text{kin,max}}$ ist entsprechend in **Abb. 5-1c)** aufgetragen. Die Skalierung ist wieder so gewählt, daß der Wert bei 100 K Null ist. Schließlich ist in **Abb. 5-1d)** die Breite des Spektrums, d. h. die Differenz $E_{\text{kin,max}} - E_{\text{kin,min}}$, zu sehen. $E_{\text{kin,min}}$ zeigt in einem schmalen Temperaturbereich, der mit dem Anstieg der Photoelektronen-Intensität zusammenfällt, einen steilen Anstieg, gefolgt von einem ebenso steilen Abfall. $E_{\text{kin,max}}$ und die Breite der Spektren zeigen in dem Temperaturbereich dagegen ausschließlich einen Anstieg.

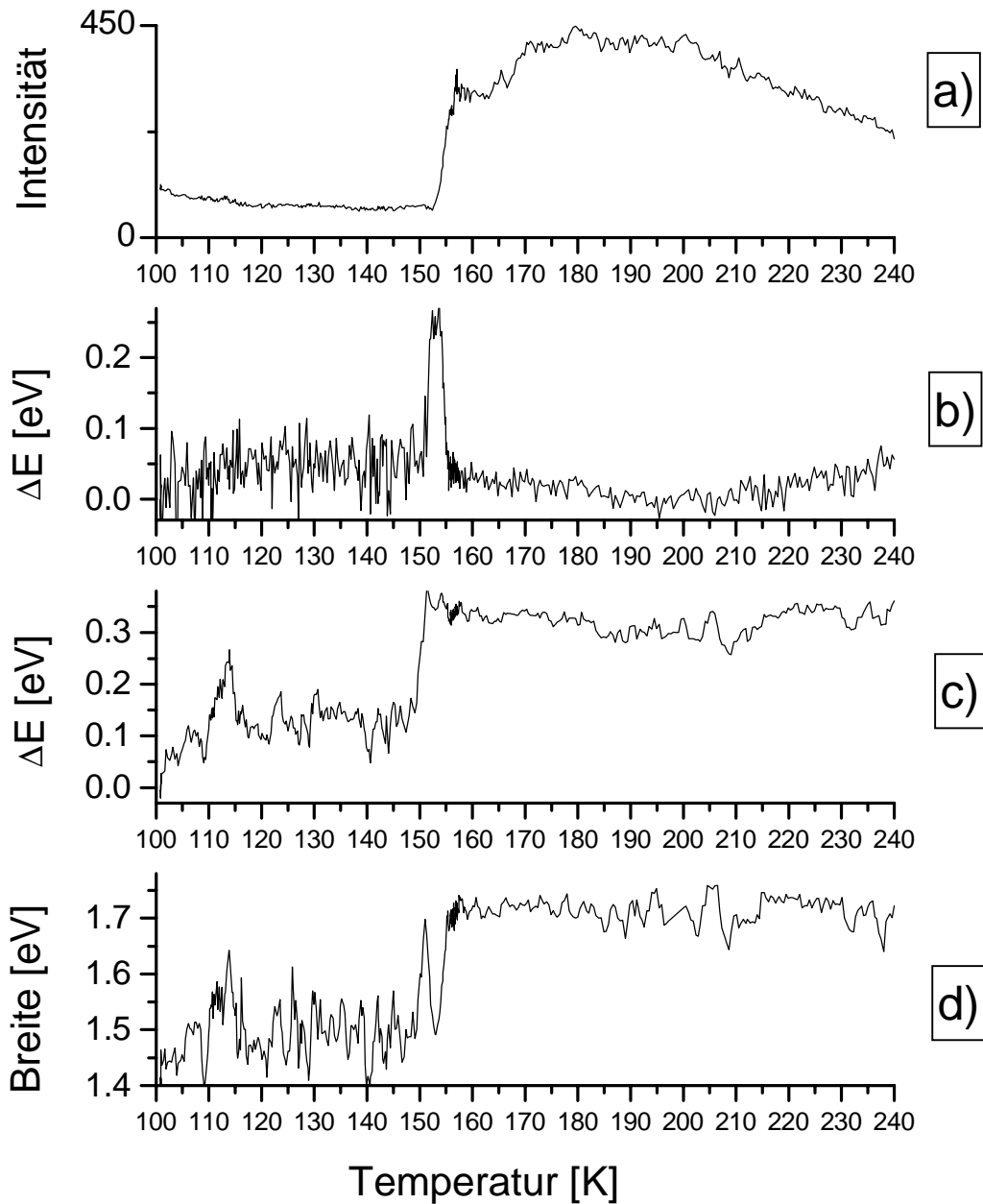


Abb. 5-1: In **a)** ist die gemessene Photoelektronen-Intensität für Ag/HOPG, integriert über alle Photoelektronen-Energien, in Abhängigkeit von der gemessenen Substrat-Temperatur dargestellt. Die Depositionsenergie beträgt 3 eV. In **b)** und **c)** sind die Veränderungen von $E_{kin,min}$ bzw. $E_{kin,max}$ dargestellt. Die Skalierung wurde in beiden Fällen so gewählt, daß der Wert bei 100 K Null ist. **d)** zeigt die Breite der Spektren, d. h. $E_{kin,max} - E_{kin,min}$. Die Kurven in **c)** und **d)** wurden etwas geglättet.

Abb. 5-2 stellt eine Meßserie für Ag₉/auf HOPG dar. In diesem Fall beträgt die Depositionsenergie 20 eV/Cluster. In **Abb. 5-2a)** ist die Photoelektronen-Intensität dargestellt und **Abb. 5-2b), c) und d)** zeigen wieder die Charakteristika der Spektren in der gleichen Reihenfolge wie in **Abb. 5-1**. Auch in diesem Fall erfolgt ein steiler Anstieg der Photoelektronen-Intensität bei etwa 155 K. $E_{kin,min}$ zeigt mit zunehmender Temperatur zunächst eine Abnahme, gefolgt von einer steilen Zunahme bei ca. 145 K und einer Abnahme ab ca. 150 K. $E_{kin,max}$ zeigt anfangs einen ähnlichen Verlauf wie $E_{kin,min}$, bleibt aber nach dem Anstieg relativ konstant. Die Breite der Spektren zeigen einen Anstieg. Mit der in **Abb. 5-2** eingezeichneten vertikalen Linie läßt sich die Reihenfolge der Veränderungen in den Spektren bei ca. 150 K ablesen. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß mit zunehmender Temperatur zuerst $E_{kin,min}$ und $E_{kin,max}$ steil ansteigen, bei ca. 153 K erfolgt der Anstieg der Photoelektronen-Intensität bei gleichzeitiger Abnahme von $E_{kin,min}$ und Zunahme der Breite der Spektren. Bei ca. 160 K ist die Photoelektronen-Intensität nahezu maximal, während die Abnahme von $E_{kin,min}$ bei dieser Temperatur beendet ist.

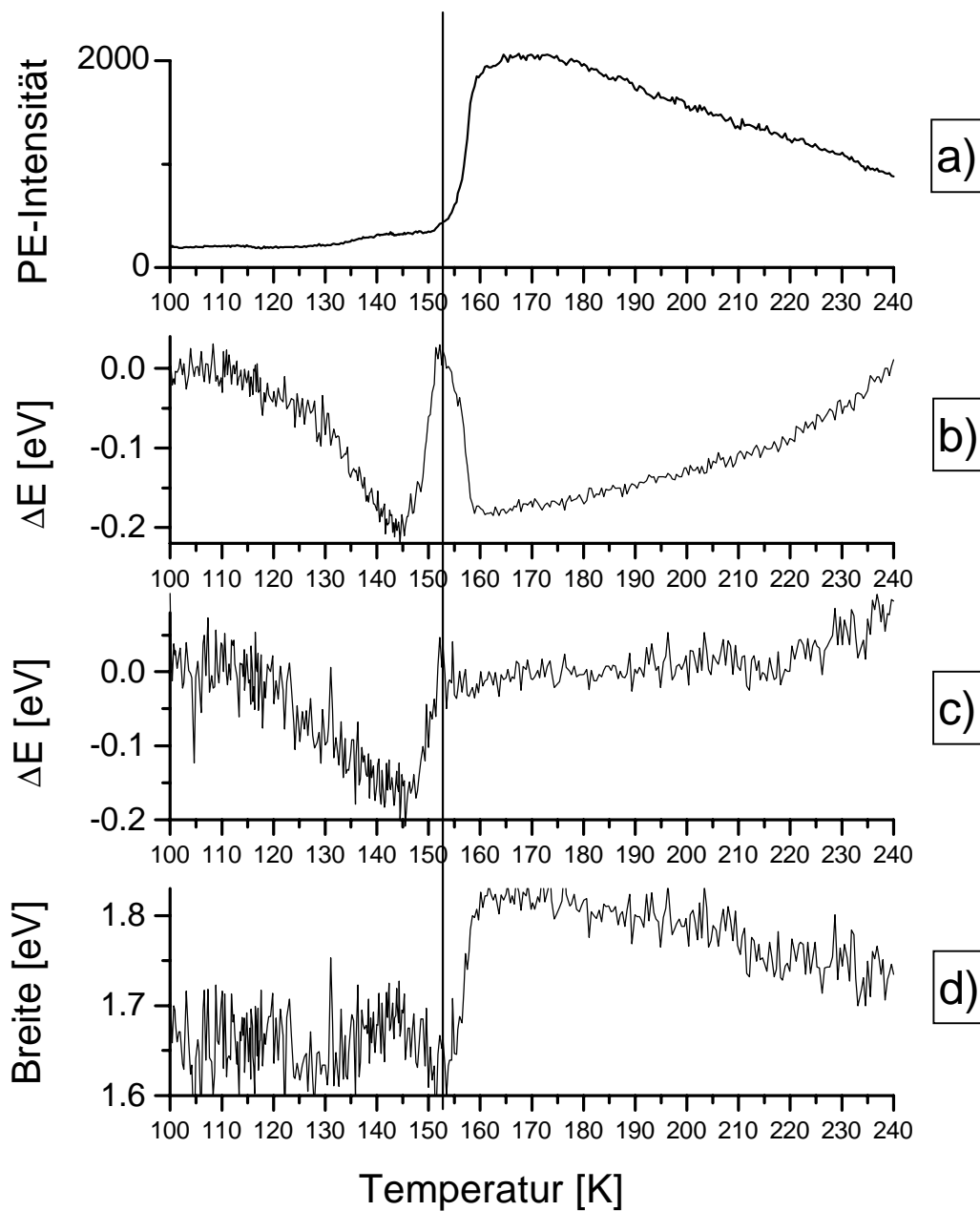


Abb. 5-2: In **a)** ist die gemessene Photoelektronen-Intensität für Ag/HOPG, integriert über alle Photoelektronen-Energien in Abhängigkeit von der gemessenen Substrat-Temperatur dargestellt. Die Depositionsenergie beträgt 20 eV/Cluster. In **b)** und **c)** sind die Veränderungen von $E_{kin,min}$ bzw. $E_{kin,max}$ dargestellt. Die Skalierung wurde in beiden Fällen so gewählt, daß der Wert bei 100 K Null ist. **d)** zeigt die Breite der Spektren, d. h. $E_{kin,max} - E_{kin,min}$. Die vertikale Linie dient zur Analyse der Reihenfolge der Veränderungen. Mit zunehmender Temperatur steigen zunächst $E_{kin,min}$ und $E_{kin,max}$ an, während der nachfolgende Abnahme von $E_{kin,max}$ steigt die Photoelektronen-Intensität an

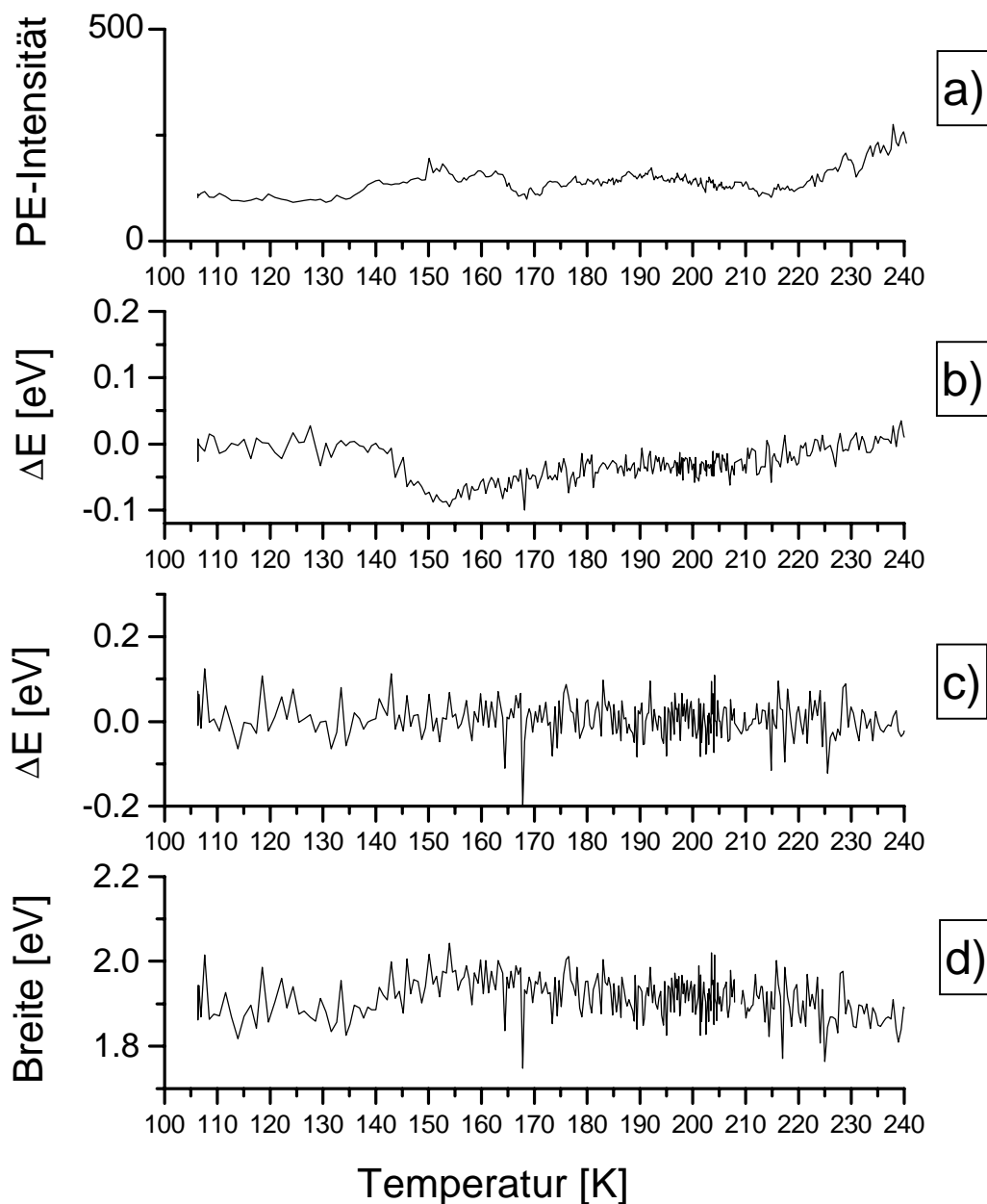


Abb. 5-3: In **a)** ist die gemessene Photoelektronen-Intensität für HOPG, integriert über alle Photoelektronen-Energien in Abhängigkeit von der gemessenen Substrat-Temperatur dargestellt. In **b)** und **c)** sind die Veränderungen von $E_{kin,min}$ bzw. $E_{kin,max}$ dargestellt. Die Skalierung wurde in beiden Fällen so gewählt, daß der Wert bei 100 K Null ist. **d)** zeigt die Breite der Spektren, d. h. $E_{kin,max} - E_{kin,min}$. Weder die Photoelektronen-Intensität, noch $E_{kin,min}$, $E_{kin,max}$ oder die Breite der Spektren zeigen die Veränderungen, die am Adsorbat-Substrat-System zu beobachten sind.

In **Abb. 5-3** ist zum Vergleich eine entsprechende Meßserie am reinen HOPG-Substrat dargestellt. Die Darstellung ist entsprechend **Abb. 5-1** und **Abb. 5-2**. Weder die Photoelektronen-Intensität, noch $E_{kin,min}$, $E_{kin,max}$ oder die Breite der Spektren zeigen die Veränderungen, die am Adsorbat-Substrat-System zu beobachten sind.

Für alle untersuchten Cluster-Größen wurden ähnliche Veränderungen der Photoelektronen-Intensität, von $E_{kin,min}$, $E_{kin,max}$ und der Breite der Spektren festgestellt, wie die in **Abb. 5-1** und **Abb. 5-2** beobachteten Variationen. Die genaue Temperaturabhängigkeit der Veränderungen variiert mitunter bis zu ± 10 K. Ebenso ist das Temperatur-Intervall zwischen Anstieg und Abfall von $E_{kin,min}$ unterschiedlich breit. Diese Unterschiede lassen sich auf eine nicht identische Heizrate in den Experimenten zurückführen. Durch eine starke Drosselung der Heizrate läßt sich das Temperatur-Intervall zwischen Anstieg und Abfall von $E_{kin,min}$ verbreitern. Dies wurde bei einigen Messungen gezielt angestrebt, um das System in diesem Zustand mittels zeitaufgelöster 2PPE-Spektroskopie genauer untersuchen zu können.

5.2.2 Temperaturabhängigkeit der zeitaufgelösten 2PPE-Spektren

Ziel dieses Experiments ist es, die Ladungsträger-Dynamik in dem Moment zu untersuchen, in dem sich das System im Maximum von $E_{kin,min}$ befindet. Dazu wurde unter gleichen Bedingungen wie in Kap. 5.2.1 die Temperatur der Probe langsam erhöht. Kurz bevor das System die interessante Temperatur erreicht, wird die Heizrate der Probe stark gedrosselt, so daß die Temperatur der Probe näherungsweise konstant ist. Die Messungen sind mit Schwierigkeiten behaftet, weil die Heizung der Probe und die Vorgänge auf dem Substrat einen gewissen Nachlauf besitzen, wie sich weiter unten bzgl. der Vorgänge auf dem Substrat zeigen wird. Die Dauer der zeitaufgelösten Messungen beträgt immerhin 40 Minuten pro Meßserie. Außerdem muß vorher eine Annahme über die Temperatur des zu erwartenden Maximums von $E_{kin,min}$ gemacht werden. Der Ablauf der Messungen besteht aus einer 2PPE-Meßserie von 100 K bis 143 K, anschließend zwei zeitaufgelösten 2PPE-Meßserien bei 143 - 145 K, einer 2PPE-Meßserie von 145 - 173 K, einer zeitaufgelösten Meßserie bei 173 - 175 K, sowie einer 2PPE-Meßserie von 175 - 200 K.

In **Abb. 5-4** ist links oben die integrierte Photoelektronen-Intensität für Ag₉/HOPG bis zu der Temperatur $T = 143$ K, bei der die zeitaufgelösten Messungen (1) und (2) aufgenommen wurden, abgebildet. Rechts oben befindet sich die Fortsetzung der 2PPE-Messungen nach den zeitaufgelösten Messungen (1) und (2). Der schwarze Pfeil zeigt die Temperatur, bei der die dritte zeitaufgelöste Messung durchgeführt wurde. Links unten ist $E_{\text{kin,max}}$ bis $T = 143$ K dargestellt, und die rechte Seite zeigt die Fortsetzung bis 200 K. Die Depositionsenergie beträgt 3 eV.

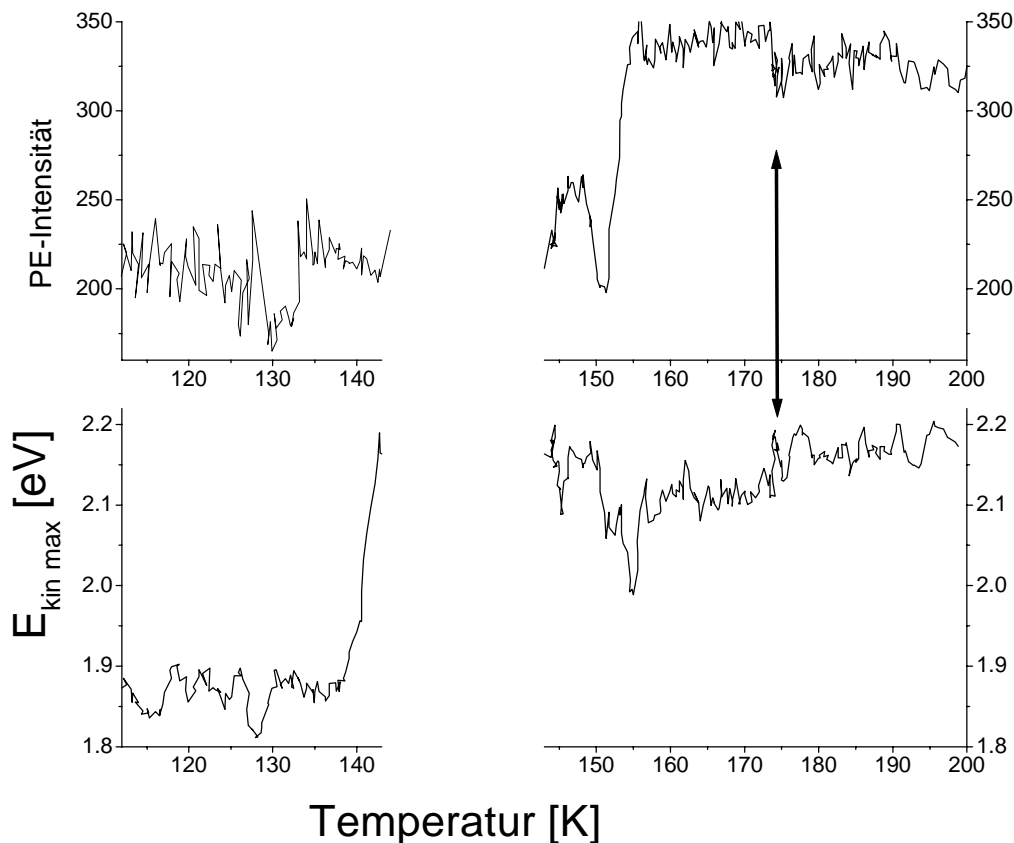


Abb. 5-4: In der linken oberen Kurve ist die integrierte Photoelektronen-Intensität für Ag₉/HOPG (3 eV Depositionsenergie) bis zu der Temperatur $T = 143$ K, bei der die zeitaufgelösten Messungen aufgenommen wurden, abgebildet. Rechts oben befindet sich die Fortsetzung der 2PPE-Spektren ab $T = 145$ K. Der schwarze Pfeil zeigt die temperatur, bei der die dritte zeitaufgelöste Messung durchgeführt wurde. Links unten ist $E_{\text{kin,max}}$ bis $T = 143$ K dargestellt, und die rechte Seite zeigt die Fortsetzung bis $T = 200$ K. Die Meßkurven sehen so „eckig“ aus, weil aufgrund der niedrigen Heizrate manchmal mehr als ein Meßpunkt für die gleiche Temperatur aufgenommen wurde.

Die Heizrate war bei dieser Meßserie besonders niedrig. Daher erfolgte der Anstieg von $E_{kin,max}$ bereits vor der Aufnahme der zeitaufgelösten Messungen bei 143 K. Der Anstieg der Photoelektronen-Intensität beginnt dagegen erst ab 150 K. Somit finden die ersten beiden zeitaufgelösten Messungen in einem Temperaturbereich statt, in dem eine Veränderung des Systems zwar eingeleitet, aber nicht abgeschlossen ist.

Abb. 5-5 zeigt die niederenergetische Abbruchkante $E_{kin,min}$ der Spektren der zeitaufgelösten Messungen (1), (2) und (3) im Vergleich mit den zwischen der Messung (2) und (3) aufgenommenen 2PPE-Spektren. **Abb. 5-6** zeigt die hochenergetische Abbruchkante $E_{kin,max}$ in der gleichen Anordnung. **Abb. 5-5** ist zu entnehmen, daß die Messungen (1) und (2) im Bereich des Maximums von $E_{kin,min}$ aufgenommen wurden. Da die Werte der

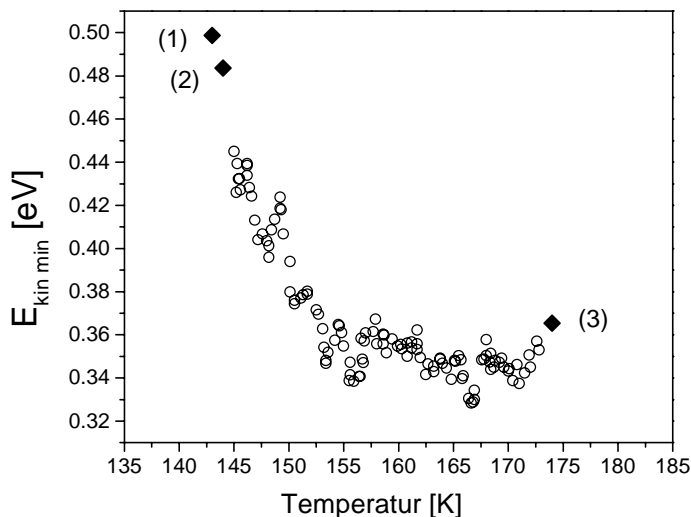


Abb. 5-5: Die niederenergetische Abbruchkante $E_{kin,min}$ der zeitaufgelösten Messungen (schwarze Vierecke) im Vergleich zu $E_{kin,min}$ der zwischen 145 K und 173 K aufgenommenen 2PPE-Spektren (Kreise)

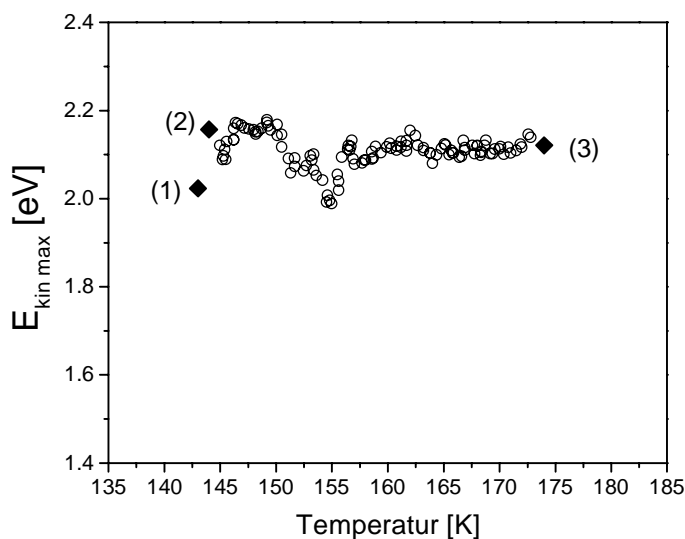


Abb. 5-6: Die hochenergetische Abbruchkante $E_{kin,max}$ der zeitaufgelösten Messungen (schwarze Vierecke) im Vergleich zu $E_{kin,max}$ der zwischen 145 K und 173 K aufgenommenen 2PPE-Spektren (Kreise)

Messungen (1) und (2) für $E_{\text{kin,min}}$ bzw. $E_{\text{kin,max}}$ unter Berücksichtigung der Auflösung des Spektrometers als gleich angesehen werden müssen, läßt sich aus den **Abbn. 5-5** und **5-6** nicht entnehmen, ob sich das Maximum von $E_{\text{kin,min}}$ unmittelbar vor den Messungen (1) und (2), unmittelbar danach oder zwischen beiden Messungen befindet.

In **Abb. 5-7** sind die drei aufgenommenen zeitaufgelösten Messungen abgebildet. Die Photoelektronen-Intensität ist in **Abb. 5-7** integriert über die Photoelektronen-Energien. Die ersten beiden Messungen (1) und (2) sind bei 143 – 145 K direkt aufeinanderfolgend aufgenommen worden. Die dritte Messung (3) wurde bei 173 – 175 K aufgenommen.

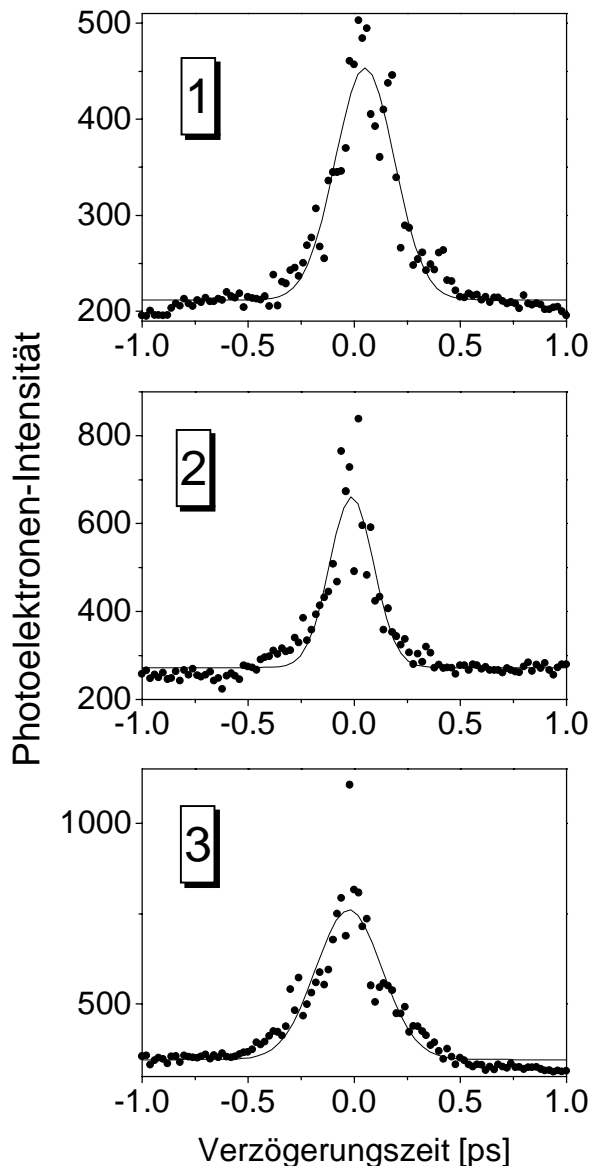


Abb. 5-7: Dargestellt ist die integrierte Photoelektronen-Intensität (Punkte) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen für die drei zeitaufgelösten Messungen. Messung (1) und (2) wurden unmittelbar nacheinander bei 143 – 145 K aufgenommen. Messung (3) erfolgte bei 173 – 175 K. Negative Verzögerungszeiten bedeuten eine Umkehrung der Reihenfolge der Laserpulse. Die durchgezogene Linie ist die an die Meßwerte angepaßte Gauß-Funktion. Die Laserpulslänge beträgt bei allen drei Messungen 120 ± 10 fs.

Die unterschiedlichen Relaxationszeiten der drei Meßserien sind in **Abb. 5-8** abgebildet. Da der Unterschied zwischen den beiden unmittelbar nacheinander aufgenommenen Meßserien (1) und (2) mit 100 ± 10 fs erstaunlich hoch ist, ist die Relaxationszeit für alle drei Messungen in **Abb. 5-9** energieaufgelöst dargestellt. Die Bestimmung der Relaxationszeit erfolgte in Abständen von 30 – 50 meV, wobei für jeden Punkt der Graphik über ein Intervall von 100 - 120 meV integriert wurde. Interessant ist, daß die Messung (2) verglichen mit den Messungen (1) und (3) über den gesamten Energiebereich eine kürzere Relaxationszeit besitzt. Der Verlauf der Relaxationszeit der Messung (2) ähnelt dem der Messung (3) und alle drei Messungen besitzen ein lokales Minimum bei einer Zwischenzustands-Energie von ca. 1.9 eV. Die Relaxationzeiten der Messungen (2) und (3) zeigen bei niedrigeren Zwischenzustands-Energien eine sehr deutliche Abnahme.

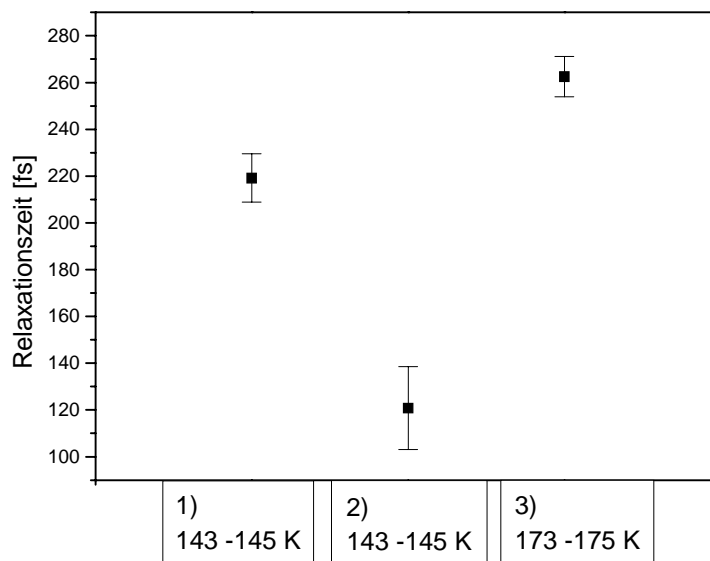


Abb. 5-8: Aufgetragen sind die Relaxationszeiten für die drei zeitaufgelösten Messungen, integriert über alle abgetasteten intermediären Zustände. Die Messungen (1) und (2) wurden unmittelbar nacheinander aufgenommen und unterscheiden sich um einen Zeitraum von ca. 40 Min. (Dauer einer Messung). Der Fehlerbalken resultiert aus dem Fehler in der Laserpulslängenbestimmung von ± 10 fs.

In **Abb. 5-9** sind einige zeitaufgelöste 2PPE-Spektren der Messung (3) für niedrige Zwischenzustands-Energien dargestellt. Die zugehörigen Werte in **Abb. 5-10** sind durch Pfeile gekennzeichnet.

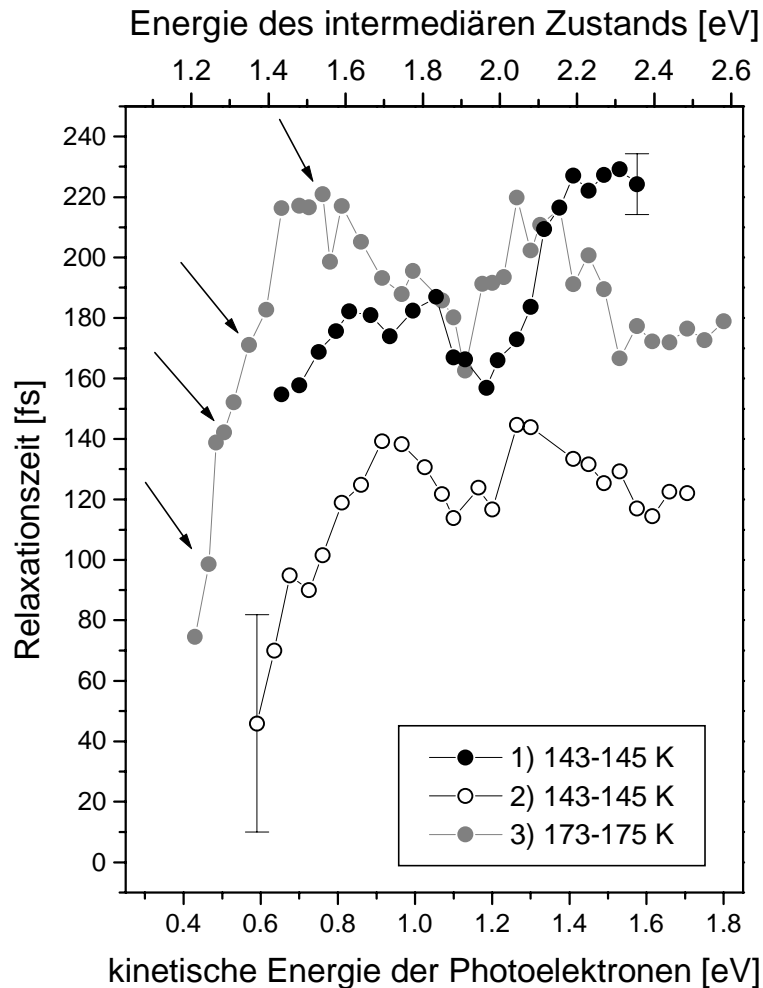


Abb. 5-9: Dargestellt sind die energieaufgelösten Relaxationszeiten für die drei zeitaufgelösten Messungen (Punkte). Die Messungen (1) und (2) wurden unmittelbar nacheinander aufgenommen und unterscheiden sich um einen Zeitraum von ca. 40 Min. (Dauer einer Messung). Der Fehlerbalken resultiert aus dem Fehler in der Laserpulslängen-Bestimmung von ± 10 fs. Auffallend ist die Verkürzung der Relaxationszeiten für die Messung (2), sowie die Abnahme der Relaxationszeiten der Messungen (2) und (3) bei niedrigen Zwischenzustandsenergien. Die energetische Lage der intermediären Zustände ergibt sich aus der Bestimmung der Lage des Fermi-Niveaus gemäß Anhang A.3. Die durchgezogenen Linien dienen der Übersichtlichkeit.

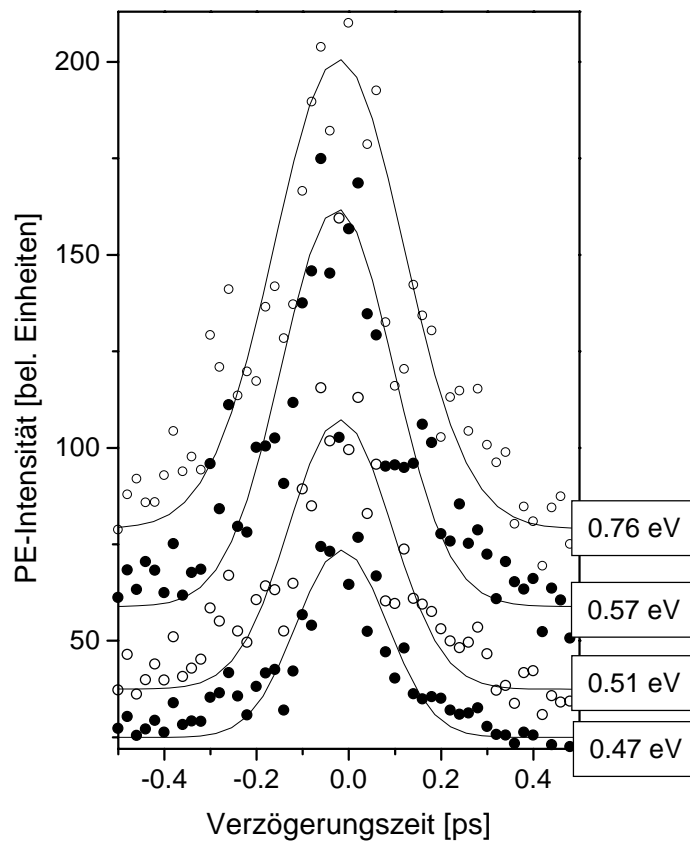


Abb. 5-10: Dargestellt sind die vier zeitaufgelösten 2PPE-Spektren (Punkte und Kreise), die zu den in Abb. 5-9 eingezeichneten Pfeilen gehören. Jedes Spektrum besteht aus einer Integration über 100 – 120 meV. Die durchgezogene Linie ist die angepaßte Gauß-Funktion. Die rechts angegebenen Zahlen kennzeichnen die zu jedem Spektrum gehörige mittlere kinetische Energie der Photoelektronen.

5.3 Diskussion

Der in den 2PPE-Spektren zu beobachtende deutliche Anstieg der Photoelektronen-Intensität bei ca. 155 K zeigt die Bildung von Silber-Nanopartikeln an. **Abb. 5-11** belegt, daß es sich um einen irreversiblen Prozeß handelt. In dieser Abbildung ist das

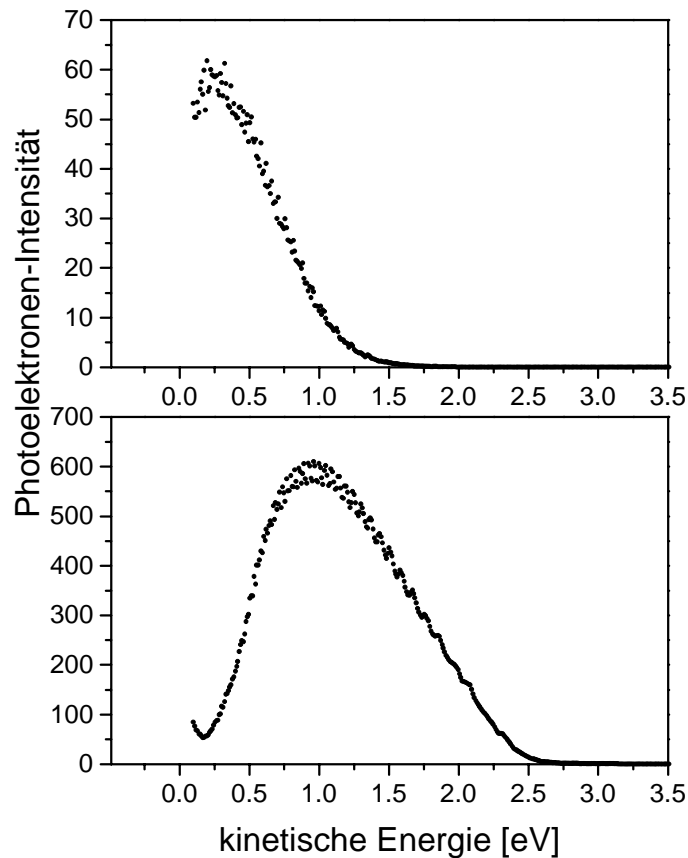


Abb. 5-11: Oben und unten sind 2PPE-Spektren derselben Probe abgebildet (0.16 ML Ag₃/HOPG, deponiert mit 20 eV/Cluster). Das im oberen Teil der Abbildung dargestellte 2PPE-Spektrum ist nach der Deposition bei 100 K aufgenommen worden. Das im unteren Teil der Abbildung dargestellte 2PPE-Spektrum ist nach einer vorübergehenden Erhöhung der Substrat-Temperatur auf Raumtemperatur und Wieder-Abkühlung auf 100 K aufgenommen worden. Beachtlich ist die Zunahme der Photoelektronen-Intensität um den Faktor 10 in der unteren Abbildung.

2PPE-Spektrum von 0.16 ML Ag₃, deponiert bei 100 K auf HOPG mit 20 eV Depositionsenergie/Cluster (oben) und das Spektrum derselben Probe nach einer Temperaturerhöhung bis zur Raumtemperatur und anschließender Abkühlung bis 100 K (unten) dargestellt. Beide Spektren wurden bei 100 K aufgenommen. Die Photoelektronen-Intensität nach der vorübergehenden Erwärmung der Probe ist um den Faktor 10 höher als bei der nicht erwärmten Probe.

Der Diffusionsprozeß verläuft entsprechend der in Kap. 5.1 beschriebenen Reihenfolge: Zunächst beginnt die Diffusion der Cluster auf der Terrasse. Sie diffundieren zu den Substrat-Stufen und bei der Diffusion entlang der Stufen erfolgt die Bildung von Nanopartikeln. In den 2PPE-Spektren ist keine Temperatur-Abhängigkeit des Photoemissions-Anstiegs von der ursprünglich deponierten Cluster-Größe festzustellen. Die folgende quantitative Abschätzung ist daher unabhängig von der untersuchten Clustergröße.

Um eine Abschätzung für die Aktivierungsenergie zu erhalten, ist es in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten sinnvoll, zu fordern, daß die Diffusion der Cluster bei 100 K auf der Oberfläche vernachlässigbar ist, d. h. $\langle(\Delta x)^2\rangle \leq 1 \text{ \AA}/\text{h}$. Die nächste Forderung besteht darin, daß die Cluster bei 155 K Nanopartikel bilden. Das heißt, sie sind innerhalb etwa 1 Stunde (die Heizrate beträgt ca. 1 K/min) sowohl über die Terrasse diffundiert, als auch entlang der Substrat-Stufe. Die gleichzeitige Erfüllung beider Forderungen ist bei der Annahme, daß der Abstand zwischen parallel verlaufenden, benachbarten Stufen auf HOPG 50 – 100 nm beträgt [34], nur mit einer Aktivierungsenergie $E_a \approx 0.35 \text{ eV}$ möglich. Mit dieser Aktivierungsenergie kann der Cluster pro Stunde eine Strecke von $s = 1.3 \cdot 10^2 \text{ nm}$ zurückgelegt haben. Diese Aktivierungsenergie entspricht den Diffusionskoeffizienten $D_{(100\text{K})} = 6.9 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und $D_{(155\text{K})} = 1.2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Da allerdings weder der genaue Wert für den Vorfaktor D_0 , bzw. der Vibrationsfrequenz ν bei den betrachteten Temperaturen für Ag/HOPG noch die genaue Temperatur, wann die Diffusion auf der Terrasse einsetzt, bekannt ist, handelt es sich bei der Aktivierungsenergie um eine grobe Abschätzung. Zudem kann die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen die Vibrationsfrequenz beeinflussen [40]. Der Wert für die Aktivierungsenergie liegt nahe an dem in Kap. 5.1.1 angegebenen Wert von $E_{a(N=1)} \leq 0.41 \text{ eV}$ für die Diffusion auf der Terrasse, der sich aus den experimentellen Beobachtungen an Ag_{400} von Carroll et al. und der Umrechnung auf $N = 1$ gemäß Delcourt et al. ergab. Der hier abgeschätzte Wert von $E_a \approx 0.35 \text{ eV}$ beinhaltet sowohl die Terrassen- als auch die Stufen-Diffusion. Der Wert für die Diffusion auf der Terrasse sollte also etwas niedriger liegen.

Eine einfache quantitative Abschätzung ergibt, unter der Annahme paralleler Substrat-Stufen in einem Abstand von 50 nm, bei der verwendeten Bedeckung von $4.8 \cdot 10^{13} \text{ Ag-Atome}/\text{cm}^2$ einen mittleren Abstand von 0.4 \AA pro Ag-Atom entlang der Stufe. Diese Abschätzung zeigt, daß sich Nanopartikel bilden, sobald ein größerer Teil des Adsorbats an die Substrat-Stufen diffundiert ist. Daher ist weitgehend auszuschließen, daß die

Cluster in den Experimenten bei 100 K Probertemperatur (Kap. 2, 3 und 4) an die Substrat-Stufen diffundieren.

Die Meßserie an mit 20eV/Cluster deponierten Ag₉-Clustern in **Abb. 5-2** belegt, daß bei der gewählten Bedeckung von 0.04 ML und bei der Substrat-Temperatur von 100 K auch bei höheren Depositionsenergien keine Bildung von Ag-Nanopartikeln erfolgt. Die Temperatur, bei der die Photoelektronen-Intensität ansteigt, unterscheidet sich nicht von den Temperaturen der Messungen mit geringen Depositionsenergien.

Der Verlauf der niederenergetischen Abbruchkante der 2PPE-Spektren, $E_{kin,min}$, in den Meßserien der **Abbn. 5-1** und **5-2** zeigt die Veränderung der Austrittsarbeit des Systems während der Temperaturerhöhung. Der Anstieg der hochenergetischen Abbruchkante der 2PPE-Spektren, $E_{kin,max}$, unmittelbar vor dem Anstieg der Photoelektronen-Intensität deutet auf eine Zunahme der Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus hin. Eine solche Zunahme der Zustandsdichte ist bei der Bildung von metallischen Nanopartikeln zu erwarten. Der effektive Zerfall des angeregten Oberflächen-Plasmons in Einzelteilchen-Anregungen hängt von der Zustandsdichte und der Anzahl der Valenz-Elektronen ab. Es ist anzunehmen, daß mit dem Anstieg von $E_{kin,max}$, spätestens aber mit dem Anstieg der Photoelektronen-Intensität, die Anfangszustände hauptsächlich im Adsorbat lokalisiert sind und damit eine direkte Anregung des Adsorbats mit beiden Photonen erfolgt.

Die Veränderung der Austrittsarbeit in Form eines steilen Anstiegs sowie eines steilen Abfalls vor bzw. während der Zunahme der Photoelektronen-Intensität könnte durch eine zunehmende Besetzung der Substratstufen durch diffundierende Cluster (Anstieg) und die Bildung von Nanoteilchen (Abfall) verursacht sein. Der durch die Substrat-Stufen verursachte Dipol wird durch eine maximale Stufen-Dekorierung mit einem Adsorbat minimiert. Denkbar ist, daß die entlang der Stufe aufgereihten Cluster bei der Bildung von Nanopartikeln zunächst quasi-eindimensionale Ketten bilden, die sich sehr schnell umorientieren, so daß die Ausdehnung in den beiden anderen Raumrichtungen zunimmt, während sie entlang der Stufe abnimmt. Die resonante Anregung des Plasmons erfordert eine passende Größe des Nanoteilchens sowie ein passendes Verhältnis der beiden Achsen senkrecht (a) und parallel (b) zur Substrat-Oberfläche. Daher ist anzunehmen, daß die Erzeugung der passenden Geometrie unmittelbar der Anregung des Plasmons vorausgeht. Der Vergleich mit den von Stietz et al. gemessenen Extinktionsspektren an breiten und schmalen Größenverteilungen von Silber-Nanopartikeln auf einem Quarz-Substrat zeigt, daß mit der in dieser Arbeit benutzten Anregungsenergie

von $\hbar\omega = 3.18$ eV und der p -Polarisation des einfallenden Lichts eine Plasmaschwingung entlang der b -Achse, also parallel zur Substrat-Oberfläche angeregt wird [13].

Die Änderungen in der Austrittsarbeit und der Anstieg von $E_{\text{kin,max}}$ könnten auch durch den „Quantum Size Effect“ verursacht sein (siehe Kap. 5.1.2). Bei einem „Quantum Size Effect“ sind mit zunehmender Schichtdicke des Adsorbats Oszillationen der Austrittsarbeit sowie ein stufenartiger Anstieg der Zustandsdichte des Adsorbats in der Nähe des Fermi-Niveaus zu erwarten [41,42]. Die mit diesem Effekt verbundenen Änderungen der Austrittsarbeit und der Zustandsdichte sollten vor allem bei der Bildung der ersten Schichten besonders deutlich ausgeprägt sein. So berechnet Schulte z. B. eine Oszillationsamplitude für die Austrittsarbeit von ca. 1 eV bei einer ML bzw. 0.1 eV bei 20 ML einer Metallschicht [31]. Der „Quantum Size Effect“ ist bei größeren Silber-Inseln (8 - 32 ML) auf HOPG durch Oszillationen im Photoemissionsignal beobachtet worden [1,43]. Ein Einfluß des „Quantum Size Effects“ ist daher auch bei einer geringeren Anzahl von Schichten zu erwarten.

Welche der beiden möglichen Ursachen (Abzählung der Kantendipole oder „Quantum Size Effect“) für die Beobachtungen dieser Arbeit zutrifft, läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen bislang nicht zweifelsfrei entscheiden.

Die zeitaufgelösten 2PPE-Spektren zeigen in den **Abbn. 5-9** und **5-10** einen anderen Verlauf der Relaxationszeiten als nach der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten zu erwarten wäre. Darüber hinaus ist ein Unterschied der Relaxationszeit zwischen den Meßserien (1) und (2) zu beobachten. Daraus ist zu entnehmen, daß sich das System trotz nahezu konstanter Temperatur verändert. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich hierbei um die Morphologie-Änderung während der Bildung der Nanoteilchen handelt. Warum die Relaxationszeit bei diesem Prozeß für alle abgetasteten intermediären Zustände kürzer wird, und warum sie bei der Meßserie (3) wieder länger ist, läßt sich mit dem derzeitigen Stand der Forschung nicht beantworten. Die Dephasierungszeit des Plasmons in adsorbierten Silber-Nanopartikeln beträgt nur wenige Femtosekunden [44], so daß die Länge der Relaxationszeit nicht primär durch die Lebensdauer der kohärenten Plasma-Oszillation gegeben ist. Wahrscheinlicher ist, daß die Zustandsdichte der hier untersuchten Ag-Nanoteilchen noch nicht der Zustandsdichte des Ag-Festkörpers entspricht, so daß der Zerfall der angeregten Elektronen in den Nanoteilchen langsamer verläuft. Es ist anzunehmen, daß ein „Quantum Size Effect“ von Adsorbat-Schichten oder -Inseln auch einen Einfluß auf die Relaxationszeit besitzt.

5.4 Zusammenfassung

Die in diesem Teil der Arbeit vorgestellten Untersuchungen zeigen, daß die bei Mobilität der adsorbierten Silber-Cluster auf der HOPG-Oberfläche beobachtete Bildung von Adsorbat-Inseln [1] erst ab einer Substrat-Temperatur von ca. 155 K erfolgt. Die Bildung von Silber-Nanopartikeln äußert sich im Experiment durch einen deutlichen Anstieg der Photoelektronen-Intensität, der durch die Anregung von Plasmonen in den Nanopartikeln verursacht ist. Die aufgrund der Anregung der Plasmonen in den Nanopartikeln verstärkte Photoemission erfordert einen direkten Anregungsprozeß der Nanopartikel mit beiden Photonen.

Eine einfache quantitative Abschätzung zeigt, daß mit den experimentellen Ergebnissen eine Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozeß der Silber-Cluster auf dem HOPG-Substrat von $E_a = 0.35$ eV vereinbar ist.

Die Analyse der Charakteristika der während der langsamen Temperatur-Erhöhung aufgenommenen 2PPE-Spektren zeigt, daß unmittelbar vor der Anregung des Plasmons ein Anstieg der Austrittsarbeit des Systems sowie eine Zunahme der Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus erfolgt. Mit der zunehmenden Anregung des Oberflächen-Plasmons nimmt die Austrittsarbeit wieder ab. Diese Prozesse stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit der Änderung der Morphologie des Adsorbats. Als mögliche Ursache für die Variationen der Austrittsarbeit und den Anstieg der Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus ist eine Veränderung der Kanten-Dipole auf der Proben-Oberfläche in Betracht zu ziehen. Es ist aber auch denkbar, daß ein „Quantum Size Effect“ die Ursache dieser Veränderungen darstellt. Eine zweifelsfreie Zuordnung zu einer der beiden Ursachen läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen nicht ableiten.

Erste zeitaufgelösten 2PPE-Meßserien, von denen zwei bei einer Temperatur unmittelbar vor der Anregung des Plasmons aufgenommen werden konnten, deuten darauf hin, daß die Änderung der Morphologie auch in der Veränderung der Relaxationszeit des Systems beobachtbar ist. Bei der Meßserie vor der Anregung des Plasmons vermindert sich die Relaxationszeit für alle Zwischenzustands-Energien erheblich. Die Zwischenzustände mit den niedrigsten meßbaren Energien weisen eine deutlich kürzere Relaxationszeit auf. Bei einer Substrat-Temperatur von 173 - 175 K ist dann zwar die Relaxationszeit für alle abgetasteten Zwischenzustände wieder länger, aber die im Verhältnis

kürzere Relaxationszeit bei den intermediären Zuständen mit den niedrigsten meßbaren Energien bleibt erhalten.

Diese ersten zeitaufgelösten Messungen zeigen, daß die Kombination der Analyse von 2PPE-Spektren und zeitaufgelösten 2PPE-Spektren künftig zur *in-situ-Beobachtung* der Veränderung der elektronischen Struktur der Oberfläche während der Morphologie-Änderung eines Adsorbats dienen könnte.

Literatur

- [1] F. Patthey, W.-D. Schneider: *Layer-by-layer-resolved quantum-well states in ultrathin silver islands on graphite: A photoemission study*. Phys. Rev. B **50** (1994), 17560
- [2] B. Schleicher, H. Burtscher, H. C. Siegmann: *Photoelectric quantum yield of nanometer metal particles*. Appl. Phys. Lett. **63** (1993), 1191
- [3] U. Müller, H. Burtscher, A. Schmidt-Ott: *Photoemission from small metal spheres: A model calculation using an enhanced three step model*. Phys. Rev. B **38** (1988), 7814
- [4] U. Müller, A. Schmidt-Ott, H. Burtscher: *Photoelectric quantum yield of free silver particles near threshold*. Z. Phys. B **73** (1988), 103
- [5] Q. Y. Chen, C. W. Bates, Jr. : *Geometrical factors in enhanced photoyield from small metal particles*. Phys. Rev. Lett. **57** (1986), 2737
- [6] H. Burtscher, H. C. Siegmann: *Aerosols, large clusters in gas suspensions*. In: „Clusters of Atoms and Molecules II“, Hrsg. H. Haberland, Springer-Verlag (1994), 272
- [7] V. M. Shalaev, C. Couketis, T. Haslett, T. Stuckless, M. Moskovits: *Two-photon electron emission from smooth and rough metal films in the threshold region*. Phys. Rev. B **53** (1996), 11193
- [8] J. T. Stuckless, M. Moskovits: *Enhanced two-photon photoemission from coldly deposited silver films*. Phys. Rev. B **40** (1989), 9997
- [9] F. Sabary, J. C. Dudek, H. Bergeret: *Two-photon photoeffect from resonant silver structures*. J. Appl. Phys. **70** (1991), 1066
- [10] T. Tsang, T. Srinivasan-Rao, J. Fischer: *Surface-plasmon-enhanced multiphoton photoelectric emission from thin silver films*. Optics Letters **15** (1990), 866
- [11] P. Monchicourt, M. Raynaud, H. Saringar, J. Kuperszych: *Resonant electron emission of silver spheroids induced by laser surface plasmon excitation*. J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997), 5765
- [12] J. Bosbach, D. Martin, F. Stietz, T. Wenzel, F. Träger: *Laser-based method for fabricating mono-disperse metallic nanoparticles*. Appl. Phys. Lett. **74** (1999), 2605

- [13] F. Stietz, F. Träger: *Monodisperse Metallcluster auf Oberflächen*. Physikalische Blätter **55** (1999), Nr. 9, 57
- [14] T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz, F. Träger: *In situ determination of the shape of supported silver clusters during growth*. Surf. Sci. **432** (1999), 257
- [15] D. Pines, P. Nozières: *The theory of quantum liquids*. Bd. 1, W. A. Benjamin (1966)
- [16] F. Forstmann, R. R. Gerhardts: *Metal optics near the plasma frequency*. Springer Verlag (1986)
- [17] M. Aeschlimann, C. A. Schmuttenmaer, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller, J. Cao, Y. Gao, D. A. Mantell: *Observation of the surface enhanced multiphoton photoemission from metal surfaces in the short pulse limit*. J. Chem. Phys. **102** (1995), 8606
- [18] F. Sabary, J. C. Dudeck, A. Septier, G. Granet: *Silver-covered diffraction gratings as possible high-efficiency laser driven photoemitters*. Appl. Phys. Lett. **58** (1991), 1230
- [19] C. Kittel: *Quantentheorie der Festkörper*. R. Oldenburg Verlag (1970)
- [20] V. V. Kresin: *Collective resonances in silver clusters: Role of d electrons and the polarization-free surface layer*. Phys. Rev. B **51** (1995), 1844
- [21] R. Smoluchowski: *Anisotropy of the electronic work function of metals*. Phys. Rev. **60** (1941), 661
- [22] P. J. Feibelman: *Rebonding effects in separation and surface-diffusion barrier energies of an adatom pair*. Phys. Rev. Lett. **58** (1987), 2766
- [23] J. Kolaczkiwicz, E. Bauer: *The law of corresponding states for chemisorbed layers with attractive lateral interactions*. Surf. Sci. **151** (1985), 333
- [24] B. N. J. Persson, H. Ishida: *Depolarization and metallization in alkali-metal overlayers*. Phys. Rev. B **42** (1990), 3171
- [25] L. Österlund, D. V. Chakarov, B. Kasemo: *Potassium adsorption on graphite(0001)*. Surf. Sci. **420** (1999), 174
- [26] H. Ishida, R. E. Palmer: *Electronic structure and phase transitions of submonolayer potassium on graphite*. Phys. Rev. B **46** (1992), 15484
- [27] T. Aruga, Y. Murata: *Alkali-metal adsorption on metals*. Prog. Surf. Sci. **31** (1989), 61
- [28] J. P. Muscat, D. M. Newns: *Chemisorption on metals*. Prog. Surf. Sci. **9** (1978), 1
- [29] M. Nohlen, M. Schmidt, K. Wandelt: *On the influence of adsorbates on heteroepitaxy: work function oscillations during deposition of copper on platinum(111)*. Surf. Sci. **331-333** (1995), 902
- [30] K. Oster, M. Schmidt, M. Nohlen, K. Wandelt: *Surface modification by metal deposition*. Phys. Stat. Sol. (b) **192** (1995), 441
- [31] F. K. Schulte: *A theory of thin metal films: Electron density, potentials and work function*. Surf. Sci. **55** (1976), 427
- [32] P. J. Feibelman: *Static quantum-size effects in thin crystalline, simple-metal films*. Phys. Rev. B **27** (1983), 1991
- [33] W. Eckardt: *Quantum size effects in the electronic properties of small metal particles: Self consistent spherical jellium background model*. Surf. Sci. **152/153** (1985), 180
- [34] G. M. Francis, L. Kuipers, J. R. A. Cleaver, R. E. Palmer: *Diffusion controlled growth of metallic nanoclusters at selected surface sites*. J. Appl. Phys. **79** (1996), 2942

- [35] E. Ganz, K. Sattler, J. Clarke: *Scanning tunneling microscopy of Cu, Ag, Au and Al adatoms, small clusters, and islands on graphite*. Surf. Sci. **219** (1989), 33
- [36] B. Schleicher, T. Jung, H. Hug, H. Burtscher: *Ultrafine particles adsorbed on HOPG measured by STM*. Z. Phys. D **19** (1991), 327
- [37] D. M. Duffy, J. A. Blackman: *The energy of Ag adatoms and dimers on graphite*. Surf. Sci. **415** (1998), L1016
- [38] S. J. Carroll, R. E. Palmer, P. A. Mulheran, S. Hobday, R. Smith: *Deposition and diffusion of size-selected (Ag^+_{400}) clusters on a stepped graphite surface*. Appl. Phys. A **67** (1998), 613
- [39] P. Deltour, J.-L. Barrat, P. Jensen: *Fast diffusion of a Lennard-Jones cluster on a crystalline surface*. Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4597
- [40] J. Heidberg, H. Weiß: *Vibrational spectroscopy of adsorbates on thin metal films*. in: „Thin metal films and gas chemisorption“ P. Wissmann (Hrsg.) Elsevier (1987)
- [41] J. C. Boettger, S. B. Trickey: *Quantum size effect in equilibrium lithium ultrathin layers*. Phys. Rev. B **45** (1992), 1363
- [42] I. P. Batra, S. Ciraci, G. P. Srivastava, J. S. Nelson, C. Y. Fong: *Dimensionality and size effects in simple metals*. Phys. Rev. B **34** (1986), 8246
- [43] G. Neuhold: *Über die Valenzbandstruktur epitaktischer Metallfilme*. Wissenschaft und Technik Verlag (1996)
- [44] B. Lamprecht, A. Leitner, F. R. Aussenegg: *SHG studies of plasmon dephasing in nanoparticles*. Appl. Phys. B **68** (1999), 419