

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der elektronischen Struktur von Metall-Cluster-bedeckten Graphitoberflächen. Dabei stand der Einfluß der Cluster-Größe auf die Energetik und Dynamik elektronischer Anregungen des Adsorbat-Substrat-Systems im Vordergrund. Die Methode der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoelektronen-Spektroskopie wurde eingesetzt, um die Dynamik der Ladungsträger und ihre Abhängigkeit von der Morphologie der Metall-Cluster zu untersuchen.

Zur Realisierung dieses Zieles wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Ultrahochvakuum-Experiment aufgebaut, bei dem die Silber-Cluster massenselektiert und mit kontrollierter kinetischer Energie auf das Substrat deponiert werden. Die zwei-photonische Anregung des Adsorbat-Substrat-Systems erfolgt mit einem Femtosekunden-Lasersystem, der zeit- und energieaufgelöste Nachweis der entstehenden Photoelektronen erfolgt mit einem Flugzeit-Spektrometer.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Analyse des Anregungspfadens an Ag_n/HOPG ($n = 2 - 9$), den Vergleich zwischen mit unterschiedlicher kinetischer Energie deponierter Silber-Cluster, sowie die Untersuchung der Aggregation der Cluster zu Silber-Nanopartikeln auf dem Substrat.

Bei den mit geringer kinetischer Energie deponierten Ag_n -Clustern ($n = 2 - 9$) beobachten wir eine mit der Cluster-Größe alternierende Verschiebung der Photoelektronen-Spektren entlang der Energie-Achse. Für diesen Effekt werden zwei mögliche Ursachen diskutiert. So wurde die Möglichkeit der Besetzung unterschiedlicher Endzustände in Erwägung gezogen [1]. Dies würde bedeuten, daß die mit der Substrat-Oberfläche ver-

bundene Relaxation der elektronischen Anregung für die Orbitale geradzahlig und ungeradzahlig Cluster-Größen unterschiedlich wäre. Wäre ein solcher Prozeß zweifelsfrei zu identifizieren, so wäre dies gleichbedeutend mit einer direkten zweiphotonischen Anregung der adsorbierten Silber-Cluster.

Da in den experimentellen Ergebnissen aber auch die Substrat-Emission verschoben ist, kann dies jedoch nicht die primäre Ursache für die mit der Cluster-Größe alternierende Verschiebung der 2PPE-Spektren entlang der Energie-Achse sein. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit das Modell eines unterschiedlichen Ladungstransfers zwischen Adsorbat und Substrat für geradzahlig und ungeradzahlig Cluster-Größen entwickelt. Dieses Modell besitzt den Vorteil, daß es die verschobene Substrat-Emission durch die Änderung der Austrittsarbeit des Systems erklären kann. Dies setzt einen Ladungstransfer vom Silber zum Graphit für ungeradzahlig Cluster-Größen voraus. Das dem Adsorbat dann zuzuordnende Dipolmoment wurde zu $(3 \pm 1) D$, $(1.9 \pm 0.7) D$ und $(2.4 \pm 0.6) D$ pro Cluster für Ag_5 , Ag_7 und Ag_9 bestimmt. Dies entspricht einem Ladungstransfer zwischen $0.6 \pm 0.1 e$ und $0.9 \pm 0.1 e$ pro Cluster. Bei geradzahlig Clustern hingegen ist der Ladungstransfer vernachlässigbar. Die Verschiebung der Spektren läßt sich dann im Rahmen des für Graphit-Interkalations-Systeme und Alkali-Adsorbate auf HOPG entwickelten „rigid band“-Modells verstehen. Dieses Modell legt nahe, daß die Absorption der ersten Photons im Substrat erfolgt. Die photogenerierten Substratelektronen könnten unbesetzte Adsorbat-Niveaus besetzen, aus denen die Elektronen mit dem zweiten Photon über das Vakuum-Niveau angehoben werden.

Ein derartiger Anregungspfad erklärt die in den durchgeführten zeitaufgelösten 2PPE-Experimenten gemessenen Abweichungen für adsorbatbedeckte Proben von der kurzen Relaxationszeit des reinen HOPG. Darüberhinaus wurden unterschiedliche Relaxationszeiten für geradzahlig und ungeradzahlig Cluster-Größen beobachtet. Eine mögliche Ursache ist der aufgrund des Ladungstransfers unterschiedliche Ladungszustand des Adsorbats im Gleichgewicht. Der von M. Dresselhaus in Bezug auf Interkalations-Systeme festgestellte geringere Überlapp der p_z -Orbitale von Graphit mit Molekülorbitalen von Akzeptoren als mit denen von Donatoren [2] sollte auch auf ein entsprechendes Adsorbat zutreffen. Da die Relaxationszeit bei einer substratvermittelten Anregung eines Adsorbats empfindlich vom Überlapp der Wellenfunktionen des Adsorbats mit denen des Substrats abhängt [3], sind von einem unterschiedlichen Ladungstransfer auch unterschiedliche Relaxationszeiten zu erwarten.

Für Ag_9/HOPG wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Depositions-Energie zwischen 3 und 60 eV/Cluster variiert wurde. Die gewählten Depositions-Energien besitzen eine scharfe Energieverteilung, so daß das gesamte Adsorbat dem gleichen Einfluß unterliegt. Diese Experimente wurden von Dr. R. Neuendorf vom Nanoscale Physics Research Laboratory, School of Physics and Astronomy, University of Birmingham und Dr. R. Smith vom Department of Mathematical and Physical Science, Loughborough University, mittels Molekulardynamik-Simulationen modelliert. Aus diesen Simulationen geht hervor, daß die Ag_9 -Cluster mit zunehmender Depositionsenergie immer flacher werden, bis sie bei 50 eV nahezu zwei-dimensional sind. In den experimentellen Resultaten zeigt sich, daß bereits bei Proben mit 10 eV/Cluster Depositionsenergie gegenüber Proben mit 3 eV/Cluster eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Systems zu beobachten ist. Die Simulationen zeigen in Übereinstimmung mit den Experimenten, daß bei 100 K Substrat-Temperatur, geringen Depositionsenergien und einer geringen Bedeckung keine Diffusion der Cluster auf der HOPG-Oberfläche stattfindet. Ab 10 eV Depositionsenergie zeigen die Cluster in den Simulationen in den ersten Pikosekunden nach dem Aufprall eine laterale Diffusion auf der Substrat-Oberfläche. Diese Diffusion führt bei der gewählten Bedeckung von 0.04 ML jedoch nicht zur Bildung von Nanopartikeln.

Die Diffusion der Ag_n -Cluster ($n = 2 - 9$) setzt oberhalb von 100 K Substrat-Temperatur ein und führt bei etwa 150 K zur Bildung von Silber-Nanopartikeln. Dieser Vorgang ist im Experiment durch einen deutlichen Anstieg der Photoelektronen-Intensität aufgrund der Anregung von Plasmonen in den Nanopartikeln zu beobachten. Dieser Prozeß verläuft für alle untersuchten Cluster-Größen ähnlich. Die Photoemission aufgrund der Anregung von Plasmonen setzt eine *direkte* Anregung des Adsorbats mit beiden Photonen voraus. Somit ändert sich der Anregungspfad in Abhängigkeit von der Morphologie des Adsorbats.

Es gelang erstmals, genau während der Bildung von Nanopartikeln zeitaufgelöste 2PPE-Spektren aufzunehmen. Sie zeigen, daß sich die Änderung der Morphologie des Adsorbats auch in den zeitaufgelösten Spektren beobachten läßt. So zeigen die Relaxationszeiten für alle intermediären Zustände bei einer Substrat-Temperatur, die unmittelbar unterhalb derjenigen für die Anregung des Plasmons ist, eine auffällige Verkürzung. Die Ursache könnte in einem senkrecht zur Oberfläche quantisierten k-Vektor der Elektronen liegen. Mit der Zunahme der Schichtdicke des Nanopartikels senkrecht zur Substrat-Oberfläche könnte sich dann ein unterschiedlicher Überlapp der Wellenfunkti-

on des Nanopartikels mit der des Substrats ergeben und zu unterschiedlichen Relaxationszeiten der angeregten Elektronen führen.

Für künftige Experimente am System Ag_n/HOPG gibt es verschiedene Modifikationen, die zu einer weiteren Einsicht in die Vorgänge an der System-Oberfläche führen würden:

- Experimente mit einer systematischen Variation der Adsorbat-Bedeckung könnten das Modell des für geradzahlige und ungeradzahlige Cluster-Größen unterschiedlichen Ladungstransfers erhärten.
- Die Untersuchung des Systems mit s -polarisiertem Licht kann zu einer Unterscheidung der Achse dienen, entlang der die Elektronen bei der Anregung des Plasmons schwingen.
- Mit der Variation der Lichtwellenlänge ist die Erforschung eines weiteren Bereichs der intermediären Zustände zugänglich. Darüberhinaus kann die Plasmonen-Resonanz direkt ermittelt werden.

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] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Intercalation compounds of graphite*. Adv. in Phys. **30** (1981), 139
- [3] S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek: *Electron dynamics of Cs anti-bonding surface state on copper*. Appl. Phys. B **68** (1999), 611