

**Untersuchung des Einflusses von
Fehlstellen und monodispersen Silberclustern auf
die elektronischen und optischen Eigenschaften
ultradünner Oxidfilme mittels einer neuen
Zweiphotonen Photoemissionapparatur**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
Dr. rer. nat.

eingereicht an der
Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
Tobias Gleitsmann
aus Berlin

2007

amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

1. Gutachter: Prof. Dr. T. M. Bernhardt

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Ziemann

Tag der Promotion: 26. Oktober 2007

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,
wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Motivation und Einführung	3
1 Grundlagen	7
1.1 Oberflächen und dünne Filme	7
1.1.1 Wachstum, Kinetik und Strukturen	7
1.1.2 Oberflächendefekte	11
1.2 Cluster	12
1.3 Optische Eigenschaften von Clustern und Oberflächen	13
1.3.1 Plasmonen	14
1.3.2 Exzitonen	14
2 Lumineszenz von aktiviertem Ag₂O	17
2.1 Experimenteller Aufbau und Probenpräparation	19
2.1.1 Probenpräparation	19
2.1.2 Experimenteller Aufbau	20
2.2 Silberoxidfilme	23
2.3 Silberoxidfilme in einer Biopolymermatrix	27
2.3.1 fs-Aktivierung und Reduktion	27
2.3.2 Thermische Aktivierung	32
2.3.3 Absorptions- und Lumineszenzspektren	33
3 Neuer experimenteller Aufbau und Methoden	37
3.1 Überblick über die Clusterapparatur	37
3.2 Oberflächen(UHV)-Apparatur	40
3.2.1 Vakuum und Pumpensystem	40
3.2.2 Aufbau der UHV-Oberflächenkammer	40
3.2.3 Kryostat und Probenhalter	43
3.2.4 Temperaturmessung und Kontrolle	45
3.3 Methoden der Oberflächenspektroskopie	47
3.3.1 Thermo-Desorptionsspektroskopie(TDS)	47

3.3.2	Elektronenspektroskopie	50
3.4	Probenpräparation	56
3.4.1	Molybdän(100)-Substrat	56
3.4.2	Ultradünne Magnesiumoxidfilme	57
3.5	Clusterquelle und Ionenführung	58
3.6	Femtosekunden-Lasersystem	60
3.6.1	Titan:Saphir-Oszillator	60
3.6.2	Multipassverstärker	63
3.6.3	Optischer Aufbau	63
3.7	Zweiphotonen Photoemissionsspektroskopie	65
3.7.1	Methode der 2PPE-Spektroskopie	65
3.7.2	Aufbau des Flugzeit-Spektrometers und Messwerterfassung	67
3.7.3	Datenanalyse und Energieauflösung	70
4	Ultradünne Magnesiumoxid Filme	77
4.1	Herstellung von ultradünnen MgO Filmen	77
4.1.1	Präparation	78
4.1.2	Geometrische Struktur	81
4.2	Elektronische Struktur	86
4.2.1	2PPES von MgO/Mo(100)	86
4.2.2	Annealing	92
4.2.3	MgO-Filme mit Farb-Zentren	101
4.2.4	Zeitaufgelöste 2PPES	109
5	Silberoxidfilme auf MgO/Mo(100)	115
5.1	Silber-Nanopartikel auf MgO/Mo(100)	115
5.2	Präparation von Ag ₂ O auf MgO/Mo(100)	118
5.3	Thermische Reduktion von Silberoxid	123
5.4	Aktivierung von Silberoxidfilmen	129
6	2PPES von Ag₃ auf MgO/Mo(100)	133
6.1	Clusterdeponierung	133
6.2	2PPES von Ag ₃ /MgO/Mo(100)	139
	Abstract	151
	Literaturverzeichnis	153
	Lebenslauf	163
	Veröffentlichungen	164
	Danksagung	167

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
Ar ⁺ /Kr ⁺ -Laser	Argon-Krypton-Ionenlaser
BBO	Beta-Bariumborat-Kristall
CB	Leitungsband (engl.: Conduction Band)
EELS	Elektronen-Energieverlustspektroskopie (engl.: Electron Energy Loss Spektroskopie)
E_f	Fermienergie
E_p	primäre Elektronenergie (vor Wechselwirkung)
E_{vac}	Vakuumenergie
EL	Einzellinse
fs	Femtosekunde (10^{-15} s)
FS	Fehlstelle
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum)
F-Zentrum	Farb-Zentrum
Glg.	Gleichung
GPIB	externer paralleler Datenbus (engl. General Purpose Interface Bus)
GV	Schieberventil (eng.: Gate Valve)
h	Planksches Wirkungsquantum
IF	Ionenführung
k	Boltzmannkonstante
λ	Wellenlänge
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: Low Energy Electron Diffraction)
LI	Lock-In
LN ₂	Flüssig-Stickstoff (engl. Liquid Nitrogen)
λ_{act}	Aktivierungswellenlänge
λ_{exc}	Anregungswellenlänge

MCP	Vielkanalplatte (engl.: Multi Channel Plate)
ML	Mengenäquivalent einer monoatomaren Lage
MS	Massenspektrometer
ν	Frequenz
O	Sauerstoff
OP	Oktopol
QP	Quadrupol
PE	Photoemission
PES	Photoemissionsspektroskopie
2PPES	Zweiphotonen Photoemissionsspektroskopie
P_{act}	Aktivierungslaserleistung
P_{exc}	Anregungslaserleistung
ps	Picosekunde (10^{-9} s)
RF	Radiofrequenz
RGA	Restgas-Analysator
SHG	Verdoppelung der Laserfrequenz (engl.: Second Harmonic Generation)
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy)
TC	Thermoelement (engl.: Thermocouple)
TDS	Thermo-Desorptionsspektroskopie (engl.: Thermal Desorption Spectroscopy)
THG	Verdreifachung der Laserfrequenz (engl.: Third Harmonic Generation)
Ti:Sa	Titan-Saphir-Kristall
ToF	Flugzeit (engl.: Time of Flight)
UHV	Ultrahochvakuum ($p \leq 10^{-9}$ mbar)
VB	Valenzband (engl.: Valence Band)

Zusammenfassung

Ausgangspunkt der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen waren Lumineszenzexperimente an aktivierten Silberoxid-Nanopartikelfilmen. Fokussierte Femtosekunden-Laserpulse wurden mittels eines Rasterlaser-Mikroskopes zur Generierung von zur Lumineszenz fähiger Spezies aus den nichtlumineszenten Silberoxidpartikeln verwendet. Es wurde demonstriert, daß mit diesem Aufbau die Grundanforderungen an die Verwendbarkeit der Silberoxid-Nanopartikelfilme als Datenspeichermedium erfüllt werden können. So konnten nur wenige Mikrometer große Strukturen schnell geschrieben (aktiviert) und durch Lumineszenzanregung wieder ausgelesen werden. Diese Strukturen und damit die gespeicherten Informationen waren über Monate stabil. Durch Einlagerung der Silberoxid-Nanopartikel in eine Gelatinematrix wurde, neben der mechanischen Stabilisierung, die Photosensitivität des Aktivierungsprozesses und die Lumineszenzquantenausbeute erhöht. Die Untersuchungen zeigten, daß der Aktivierungsprozeß mit der Reduktion des Silberoxides zu metallischem Silber verbunden ist und auch thermisch induziert werden kann. Auf der Grundlage von Absorptions- und Lumineszenzspektren wurde die Bildung kleiner molekularer Silbercluster als mögliche lumineszierende Spezies diskutiert.

Um mögliche Mechanismen, die zur Lumineszenz von reduzierten Silberoxid-Nanopartikeln führen könnten, unter definierten Bedingungen zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Gasphasenapparatur (bestehend aus einer Clusterquelle zur Metallclusterherstellung, einer Ionenführung zur Massenselektion und zum Clustertransport, sowie einer Oktopol-Ionenfalle) umgebaut und um eine Ultrahochvakuumkammer erweitert. Diese neue Kammer wurde mit Techniken zur Oberflächenpräparation sowie einem Photoemissionsspektrometer ausgerüstet und mit einem kommerziellen Femtosekundenlasersystem kombiniert.

Als Zugang zur zeitaufgelösten elektronischen Struktur der untersuchten Systeme wurde die Methode der Pump-Probe Zweiphotonen Photoemissionsspektroskopie mittels eines neuen Flugzeitspektrometers etabliert.

Als Substratsystem wurden ultradünne Magnesiumoxidfilme, die auf einem Molybdän-Einkristall mit (100)-Oberfläche aufgewachsen wurden, gewählt. Der Grund hierfür waren die Isolatoreigenschaften der Filme bei gleichzeitiger Transparenz für Elektronen-Tunnelprozesse, wodurch Aufladungseffekte bei der Elektronenspektroskopie vermieden werden können.

Diese Magnesiumoxidfilme und ihre Herstellung wurden charakterisiert und bezüglich des Einflusses von Oberflächendefektstrukturen auf die elektronische Struktur mit 2PPES untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Farbzentren (Sauerstoff-Fehlstellen) die Austrittsarbeit und damit die Isolatorbandlücke deutlich reduziert, sowie Einfluß auf Exzitonendynamik nimmt.

Basierend auf den Lumineszenzexperimenten von aktivierten Silberoxid-Nanopartikeln, wurden Zweiphotonen Photoemissionsuntersuchungen an unter UHV-Bedingungen hergestellten Silberoxidfilmen durchgeführt um, weiteren Einblick in die Aktivierungsmechanismen zu erhalten. Dazu wurden Silberoxidpartikel auf dünnen Magnesiumoxidfilmen aufgewachsen und hinsichtlich der thermischen Reduktion, sowie ihrer Aktivierbarkeit analysiert. Der Aktivierungsprozeß konnte auf die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen zurückgeführt werden. Diese Fehlstellen könnten eine mögliche Vorstufe zur Bildung kleiner molekularer Silbercluster darstellen.

Erste Photoemissionsexperimente an massenselektierten kleinen Silberclustern wurden realisiert. Dazu wurden Ag_3 -Cluster hergestellt und zerstörungsfrei auf Magnesiumoxid deponiert. Die an diesem System durchgeführten Zweiphotonen Photoemissionsuntersuchungen wiesen auf einen partiellen Elektronentransfer aus dem Metallsubstrat auf die Cluster hin.

Motivation und Einführung

Von jeher sind Werkstoffe und ihre Eigenschaften von zentraler Bedeutung in der Entwicklungsgeschichte der Menschen. Beginnend mit Materialien wie Gestein, Bronze oder Eisen, die auch den Entwicklungsepochen ihren Namen gaben, wurden kontinuierlich Technologien weiterentwickelt, um neue Materialeigenschaften zu erforschen und nutzbar zu machen.

In den letzten beiden Jahrzehnten stehen unter anderem Systeme mit sogenannter größeninduzierter Funktionalität im Zentrum des wissenschaftlichen Interesses. Aufgrund ihrer Ausdehnung, die von wenigen Atomen bis zu einigen hundert Nanometern reicht, werden diese Systeme und ihre Anwendung oft unter dem Begriff Nanotechnologie¹ zusammengefaßt. Hier zeigt sich bei abnehmender Systemgröße ein zunehmender Einfluss von oberflächen- und quantenphysikalischen Effekten, aus denen eine Vielzahl neuer Phänomene resultieren.

Insbesondere Cluster² stellen aufgrund ihrer besonderen Stellung als Bindeglied zwischen Atom und Festkörper ein für das Grundlagenverständnis wichtiges Forschungsfeld dar. Cluster besitzen durch diese Übergangsstellung eine große Bandbreite elektronischer und optischer Eigenschaften, die sie für vielfältigste Anwendungen prädestinieren.

Eine der ältesten Nutzung von Clustereigenschaften stellt das Färben von Gläsern mittels Metallsalzen dar, wie es bereits in der Antike praktiziert wurde (z.B. Lycurgus Pokal, viertes Jahrhundert [1]). Die im Glas gelösten Salze reduzieren während des Sinterns zu Metallatomen, die Cluster mit definierten Größenverteilungen bilden. Die Plasmonenabsorption dieser Cluster bestimmt dann die Farbe der Gläser.

In den letzten Jahren erregte aber vor allem das katalytische Potential der Cluster Aufmerksamkeit. So werden mit Platin- oder Rhodiumclustern versehene Keramiken in Fahrzeugen als Katalysatoren verwendet. Die Cluster ermöglichen eine nachträgliche Oxidation des Kohlenmonoxides, das bei unvollständiger Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsteht.

Überraschenderweise zeigen auch kleine Goldcluster aus nur wenigen Atomen, im Gegensatz zum chemisch inerten Festkörper, selbst bei niedrigen Tem-

¹griech.: *nanos* = Zwerg

²mit Cluster werden Ansammlungen von Atomen und Molekülen bezeichnet, deren Atomanzahl bis etwa hunderttausend reicht

peraturen eine hohe katalytische Aktivität [2, 3, 4]. Experimente mit kleinen ($3 \leq n \leq 20$) massenselektierten Goldclustern, die auf dünnen Magnesiumoxidfilmen deponiert wurden, demonstrierten eine signifikante Größenabhängigkeit. Ab einer Clustergröße von acht Atomen konnte katalytisches Verhalten nachgewiesen werden [5, 6].

Derartige Größenabhängigkeiten kleiner Metallcluster zeigten sich ebenfalls im photographischen Prozeß. Experimente [7] mit auf Silberbromid deponierten massenselektierten Silberclustern zeigten, daß eine Mindestgröße von vier Silberatomen zur Bildung eines Keimes nötig ist. Dieser Keim stellt die kritische Größe dar, die während des Entwicklungsprozesses durch katalytische Reduktion zur Bildung von metallischem Silber führt. Dieses gibt dann das zuvor in den Keimen gespeicherte latente Bild frei.

2001 publizierten Peyser et al. [8], daß sich schwarze Silberoxid-Nanopartikel durch Bestrahlung mit UV-Licht modifizieren lassen. So verändert, können die Nanopartikel durch weitere Bestrahlung mit sichtbarem Licht zur Lumineszenz angeregt werden. Es zeigten sich (siehe Abb. 2.1a) vielfarbig blinkende Punkte, die als durch vorherige UV-Bestrahlung gebildete fluoreszierende Silbercluster interpretiert wurden.

Zudem schlugen Peyser et al. die Anwendung dieser aktivierten Filme als Informations-Speichermedium vor. Die verschiedenfarbigen Punkte könnten eine Multilevel-Speicherung ermöglichen, die zu wesentlich höheren Speicherdichten als bei konventionellen Datenträgern führen würde.

An diesem Punkt setzt diese Arbeit an. Nach einer kurzen Darstellung der für diese Arbeit relevanten **Grundlagen** und Prinzipien, wird die Nutzbarkeit von Silberoxidfilmen als Datenträgermedium untersucht.

Grundlage für eine solche Anwendbarkeit als potenzielles Speichersystem sind einige praktische Voraussetzungen, zu denen ein schneller Schreibprozeß der Daten und deren stabile Speicherung gehört.

Ein experimenteller Aufbau, der diese Anforderungen erfüllt, wurde durch Kombination eines Rasterlaser-Mikroskops mit einem Ultrakurzpulslasersystem realisiert. Der Aufbau und die damit an dünnen Filmen aus Silberoxid-Nanopartikeln durchgeführten Experimente werden im Kapitel **Lumineszenz von aktiviertem Ag_2O** dargelegt und diskutiert. Weiterführende Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Einfluss einer Polymermatrix aus Gelatine auf die optischen Eigenschaften der darin eingebetteten Silberoxid-Nanopartikel.

Um aber grundlegende Informationen über beteiligte Prozesse und Mechanismen zu erhalten, sind weitere Untersuchungen an definierten Modellsystemen notwendig. Die sich daraus ergebenden Anforderungen an Spektroskopiemethode und System führten zu den folgenden Überlegungen.

Sollte, wie vermutet, Fluoreszenz für die Lumineszenz verantwortlich sein, dann müssen diskrete molekulare Zustände mit Lebensdauern in der Größenordnung von einigen Piko- bis Nanosekunden existieren.

Mittels Photoelektronenspektroskopie und Absorptionsmessungen konnte ge-

zeigt werden, daß kleine freie Metallcluster (Si_n , Cu_n , Ag_n oder Al_n ; $n \leq 10$) derartige diskrete Zustände aufweisen [9, 10, 11, 12]. Zudem demonstrierten Rabin et al. [13, 14], daß kleine Silbercluster ($n = 3, 4$) in Edelgasmatrizen zur Fluoreszenz angeregt werden können. Die Untersuchung dieser diskreten elektronischen Valenzzustände, sowie deren Anregungs- und Zerfallskanäle ist daher elementar.

Eine geeignete Methode, die einen zeitaufgelösten Zugang zu diesen Zuständen ermöglicht, ist die Zweiphotonen Photoemission in Verbindung mit der Pump-Probeteknik [15, 16, 17, 18].

Hierbei werden nach Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen Elektronen mittels Photoeffekt [19] aus der Probe gelöst und ihre Zustandsenergie über ihre Flugzeit bestimmt. Die Zeitauflösung kann durch Verschiebung des zeitlichen Abstandes von Pump- und Probepuls erreicht werden.

Als Modellsystem wurden kleine massenselektierte Silbercluster gewählt, die auf ultradünnen Magnesiumoxidfilmen mittels Softlanding deponiert wurden [20]. Dies ergab sich aus den folgenden Überlegungen.

Das Substrat, auf welches die Cluster möglichst wechselwirkungsfrei aufgebracht werden, muss zwei wichtige Anforderungen erfüllen. Zum einen muss es leitend sein, um Aufladungseffekten während der Photoelektronenspektroskopie vorzubeugen. Zum anderen sollte die Wechselwirkung der Oberfläche mit den Clusterzuständen minimal sein. Diese Voraussetzungen werden von ultradünnen Isolatorfilmen erfüllt. Aufgrund des Bandgaps existieren im Fall des idealen Isolators keine elektronischen Zustände, mit denen die Cluster wechselwirken könnten. Ist die Filmdicke dünn genug, dann können Elektronen aus einem Metallsubstrat durch den Film in den Cluster nachtunneln, so daß Aufladungseffekte vermieden werden [21].

Eines der in der Literatur am häufigsten beschriebenen derartigen Systeme sind ultradünne Magnesiumoxidfilme, die auf einer Molybdän(100)-Oberfläche aufgewachsen wurden [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 20]. Dieses System fand auch für die hier vorgestellten Experimente Verwendung.

Für Präparation und Spektroskopie der Filme und der darauf deponierten Adsorbate sind Ultrahochvakuumbedingungen unumgänglich. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue UHV-Apparatur zur Oberflächenpräparation und Spektroskopie aufgebaut, in eine bestehende Hochvakuumapparatur zur Clusterherstellung, -Führung und Gasphasenspektroskopie integriert und mit einem bestehenden Femtosekunden-Lasersystem kombiniert. Dieser apparativer Aufbau, das Lasersystem, sowie die verwendeten Methoden werden in Kapitel **Neuer experimenteller Aufbau und Methoden** vorgestellt.

Eine ausführliche Charakterisierung der Präparation der Magnesiumoxidfilme und ihrer Eigenschaften findet sich anschließend in dem Kapitel **Ultradünne Magnesiumoxidfilme**. Insbesondere wurde die elektronische Struktur in Abhängigkeit von Oberflächendefekten mittels Zweiphotonen Photoemission untersucht. Die Kenntnis der elektronischen Struktur, insbesondere in Hinblick auf Wechselwirkungen von Clusterzuständen mit Farbzentren einer Substratoberfläche, ist

grundlegend für zukünftige Studien an deponierten Clustern.

Um die im Kapitel **Lumineszenz von aktiviertem Ag_2O** beobachteten Prozesse detailliert und unter definierten Bedingungen untersuchen zu können, wurden Silberoxid-Partikelfilme unter UHV-Bedingungen hergestellt. Insbesondere wurden das thermische Reduktionsverhalten und mögliche Aktivierungsmechanismen studiert. Die Ergebnisse sind im Kapitel **Silberoxidfilme auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$** zusammengefaßt.

Erste Zweiphotonen Photoemissionsexperimente an deponierten Ag_3 -Clustern werden in Kapitel **2PPES von Ag_3 -Clustern auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$** vorgestellt. Hier finden sich sowohl eine Beschreibung der Clusterdepositionsexperimente, als auch eine Diskussion der Ergebnisse. Eine **Zusammenfassung** des Inhaltes ist der Abhandlung vorangestellt.

Kapitel 1

Grundlagen

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über grundlegende Aspekte der in dieser Arbeit verwendeten Systeme und ihrer Eigenschaften gegeben. Es wird auf Oberflächen und Cluster eingegangen, sowie deren optischen Eigenschaften dargestellt.

1.1 Oberflächen und dünne Filme

1.1.1 Wachstum, Kinetik und Strukturen

Wachsen Kristalle oder Filme (Adsorbate) geordnet auf einem strukturierten Substrat auf, so wird dies als Epitaxie¹ bezeichnet. Entsprechend der beteiligten Materialien wird zwischen Homo- und Heteroepitaxie (verschiedene Substrat- und Filmmaterialien) unterschieden. Dabei können, aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten, Gitterfehlpassungen (Mismatch) auftreten, die zu Verformungen, Defekteinbau oder Rotationen der Einheitszellen des Adsorbatfilms führen.

Filmwachstum

Makroskopisch werden drei Wachstumsmechanismen unterschieden, die zu unterschiedlichen Oberflächenmorphologien führen. In der thermodynamischen Beschreibung wird als Ursache für die Ausbildung dieser verschiedenen Mechanismen die Bilanz zwischen den beteiligten freien Energien betrachtet [30]. Dabei gehen die Oberflächenenergie des Adsorbates (σ_{ad}), des Substrates (σ_{sub}) und der Grenzfläche zwischen Substrat und Adsorbat (σ_{inter}) ein, woraus sich die folgenden Fälle (vgl. Abb. 1.1) ergeben:

$$\Delta = \sigma_{ad} - \sigma_{sub} + \sigma_{inter} \quad (1.1)$$

¹griech.: *epi*-über; *taxis*-ausrichten

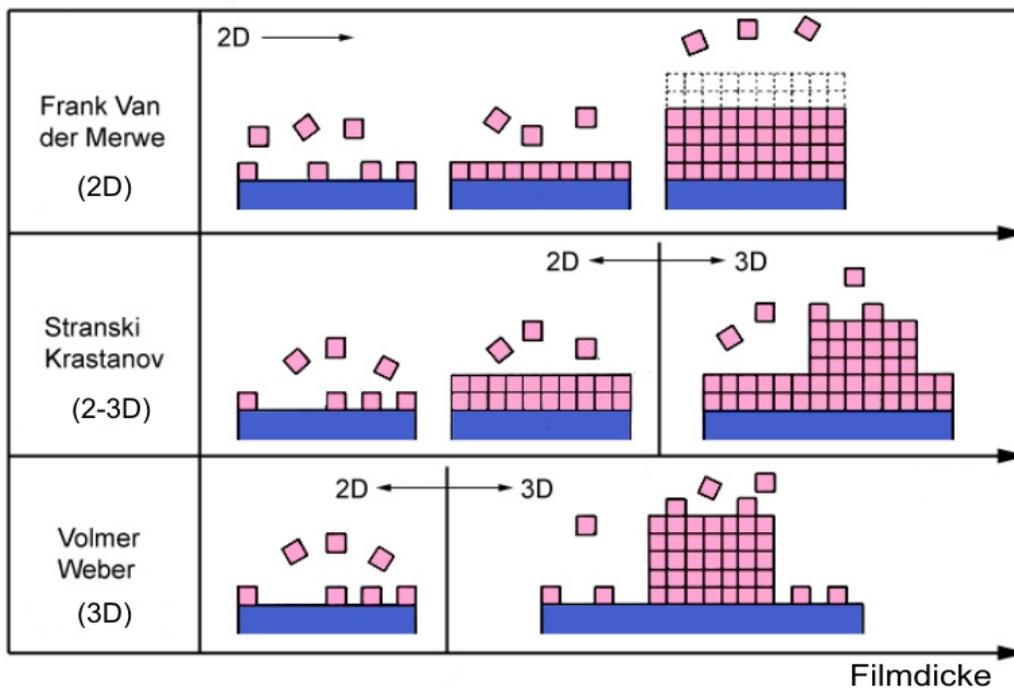


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung verschiedener Wachstumsmodi

1. $\Delta < 0$: Frank van der Merwe Typ (FM), Atome binden stärker zum Substrat als untereinander, so daß sich monoatomare Schichten ausbilden, auch als Lagenwachstum (2D) bezeichnet [31];
2. $\Delta \cong 0$: Stranski-Krastanov Typ (SK), die Bildung nachfolgender Monolagen ist energetisch ungünstiger, so daß das Wachstum in Inselbildung übergeht und eine Mischform darstellt (2D-3D) [32];
3. $\Delta > 0$: Vollmer-Weber Typ (VW), Atome binden stärker untereinander als zum Substrat, das Wachstum inselartiger Strukturen wird begünstigt, daher auch Inselwachstum (3D) [33];

Kinetische Modelle

Auf mikroskopischer Ebene betrachtet, sind atomare Prozesse für das Filmwachstum verantwortlich. Die wichtigsten sind in Abb. 1.2 zusammen dargestellt und umfassen:

- Die Kondensation bezeichnet die Adsorption von Atomen oder Molekülen aus der Gasphase auf einer Oberfläche. In Konkurrenz dazu können die Teil-

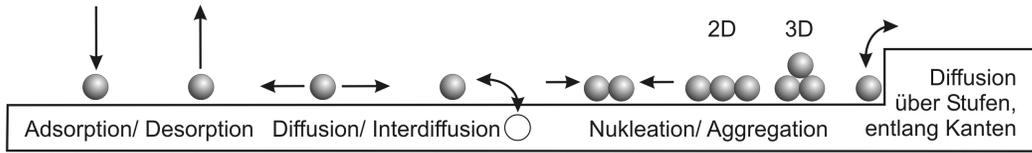


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung verschiedener kinetischer Prozesse von Atomen auf Oberflächen

chen auch wieder desorbieren. Beide Prozesse stehen im Gleichgewicht, welches sich bei höheren Temperaturen zugunsten der Desorption verschiebt.

- Die Diffusion beschreibt die freie Bewegung von Teilchen über die Oberfläche, über Stufen, über Stufen und entlang Kanten.
- Nukleation (Keimbildung), Aggregation und Anlagerung von Adsorbaten
- Austauschprozesse wie Interdiffusion und Legierungsbildung

Die Beweglichkeit von Teilchen über die Substratoberfläche wird durch den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten (D) beschrieben. Der Diffusionskoeffizient hängt entsprechend der ARRHENIUS-Gleichung

$$D = D_0 e^{-E_A/kT_{sub}} \quad (1.2)$$

von der Substrattemperatur (T_{sub}), der Aktivierungsenergie (E_A), der Boltzmannkonstante (k) und dem präexponentiellen Faktor ($D_0 \cong 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) ab [34].

Wird die Bedingung $kT_{sub} > E_A$ erfüllt, dann können die Teilchen diffundieren, im anderen Fall sind sie an ihre Adsorptionsplätze gebunden. Teilchenbewegung ist nun nur durch Sprünge zwischen diesen Plätzen möglich.

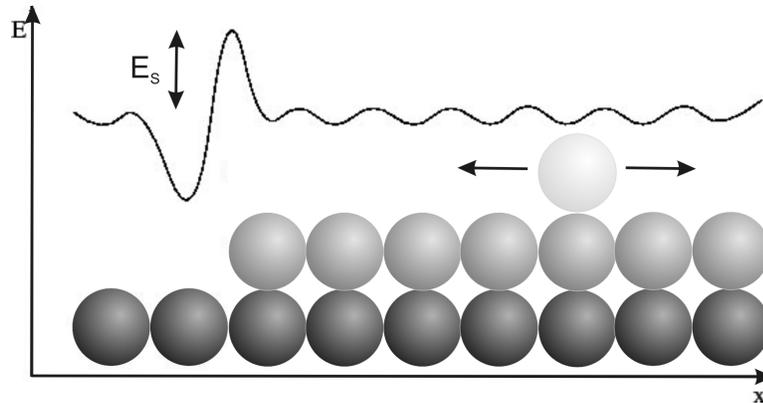


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des Potentialverlaufes an einer Stufe (Schwöbel-Ehrlich-Barriere)

Diffundieren die Teilchen nun über Terrassen oder entlang Stufenkanten, so kann ihre Bewegungsrichtung durch das Auftreten der sogenannten Schwöbel-Ehrlich-Barriere (Abb. 1.3) eingeschränkt werden. Diese Barriere hat ihre Ursache in der reduzierten Koordinationszahl von Kantenatomen. Wird genug kinetische Energie (bzw. thermische Energie) aufgebracht, um diese Barriere zu überwinden, so wird der Teilchentransport weitergeführt. Dies hat zur Folge, daß sich die Teilchen bevorzugt am energetisch günstigen Adsorptionsplatz unterhalb der Stufe anlagern. Weitere Anlagerungen führen kontinuierlich zur Bedeckung der unteren Schicht, was in 2D Wachstum resultiert. Im entgegengesetzten Fall, also bei Unüberwindbarkeit der Potentialstufe, kann das Teilchen die Insel nicht verlassen, was bei fortgesetzter Deponierung 3D-Wachstum nach sich zieht. Damit hat die Substrattemperatur einen massiven Einfluss auf die Oberflächenmorphologie.

Kristall- und Oberflächenstrukturen

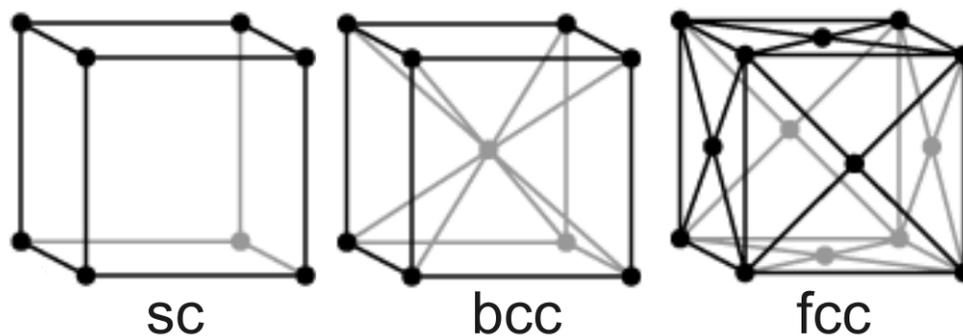


Abbildung 1.4: Das kubische Raumgitter mit den gebräuchlichsten Gittertypen, nach Kittel [35]

Festkörper können sowohl in kristalliner, als auch in amorpher Struktur auftreten. Ideale Kristalle besitzen eine regelmässige Strukturierung, die als dreidimensionale Wiederholung (Gitter) kleinster elementarer Struktureinheiten (Basis) betrachtet werden kann. Es existieren 14 Gittertypen, die sich in sieben Systeme einteilen lassen [35].

In dieser Arbeit trat das kubische System auf (Mo, MgO und Ag_2O). Es beinhaltet das einfache kubische (sc)², das kubisch raumzentrierte (bcc)³, sowie das kubisch flächenzentrierte (fcc)⁴ Gitter (Abb. 1.4).

Als Kristalloberfläche werden die obersten drei Atomlagen bezeichnet, die an der Grenze zur Gasphase oder zum Vakuum liegen. Im idealen Fall weisen

² sc = single cubic

³ bcc = body centered cubic

⁴ fcc = face centered cubic

die Oberflächenatome eine regelmässige Periodizität gemäß der inneren Kristallstruktur auf. Zumeist treten aber Abweichungen in Form von Verschiebungen der obersten Lagen (Relaxationen) oder Atomumordnungen (Rekombinationen) auf. Diese resultieren aus dem Bestreben, das Fehlen von Bindungspartnern zu kompensieren und energetisch günstigere Positionen einzunehmen. Die dabei entstehende Oberflächenstruktur, oft in Form einer Überstruktur, kann von der Periodizität der inneren Lagen abweichen. Diese Änderung bedeutet zudem eine Modifikation der elektronischen Eigenschaften, so daß sich Bänder verformen oder Oberflächenzustände entstehen [36].

1.1.2 Oberflächendefekte

Reale Kristalle weisen zudem weitere Abweichungen von der idealen Gitterstruktur auf, die Einfluss auf die elektronischen und optischen Eigenschaften nehmen. Sie werden als Fehler oder Defekte bezeichnet.

Die wichtigsten punktförmigen Defekttypen von Metalloxidoberflächen sind in Tab. 1.1 zusammengefasst [37]. Man unterscheidet im wesentlichen morphologische und punktförmige Defekte. Grenz- und Oberflächen stellen die einfachsten der morphologischen Defekte dar, zu denen aber auch Versetzungen, Korngrenzen, Kanten- oder Eckstrukturen gehören.

Tabelle 1.1: Zusammenfassung der wichtigsten Punktdefekte nach Pacchioni [37]; n in nc ist die Koordinationszahl an (100)-Terrassen (5c), Stufen oder Kanten (4c) und Ecken (3c)

Symbol	Defekt
F_{nc}^{m+} (m = 0,1,2;n = 3,4,5)	Anionen (O)-FS mit eingeschlossenen Elektronen
V_{nc}^{m-} (m = 0,1,2;n = 3,4,5)	Kationen (Mg)-FS
V_{MgO}	Kat- und Anionen-Doppel-FS
M^{m+} (m = 0,1)	Aggregation von 2 oder mehr O-FS
O_{nc}^{2-} (n = 3,4)	niedrig koord. Anionen (O)-FS
Mg_{nc}^{2+} (n = 3,4)	niedrig koord. Kationen (Mg)-FS
OH	Hydroxylgruppe, Proton an O^{2-}
$M^{n+}/O^{n-}; Mg^{2+}/X^{2-}$	substituierte Kationen (M = Li, Ni, ...) oder Anionen (X=S, ...)
O_{nc}^- (n = 3,4,5)	O-Radikal
$MgO_{corner}(e^-)$	lokalisierte Elektronen an morphologischen Stellen
$(M^+)(e^-)$	Kationen und Elektronenpaare

Von punktförmigen Fehlern wird im Zusammenhang mit Unregelmässigkeiten in atomarer Größenordnung gesprochen. Zu ihnen zählen unbesetzte Gitterplätze,

die Besetzung von Zwischengitterplätzen durch Atome oder auch die Substitution durch Fremdatome. Defekte können durch Elektronenbeschuss oder Temperatureinwirkung erzeugt werden. So ist es möglich, daß oberflächennahe Ionen ihre Gitterpositionen verlassen und an die Oberfläche wandern. In diesem Fall wird von Schottky-Defekten gesprochen [35].

Lagert sich dagegen das Ion innerhalb des Zwischengitters an, so wird es als Frenkel-Defekt bezeichnet. Zwischen Leerstelle und Ion bleibt eine Wechselwirkung bestehen.

Werden in Ionenkristallen Anionen durch Elektronen ersetzt, dann können diese sichtbares Licht absorbieren, was zur Kristallverfärbung führt. Daher leitet sich die Bezeichnung Farbzentrum (F-Zentrum) ab. So nimmt beispielsweise defektreiches MgO eine violette Farbe an, während defektarmes, aufgrund fehlender Absorption, weiß ist. Nicht nur für die optischen, sondern auch für die elektronischen Eigenschaften spielen die F-Zentren eine entscheidende Rolle. So können sie beispielsweise durch Elektronentransfer mit ihnen wechselwirkende Metallcluster katalytisch aktivieren [38].

1.2 Cluster

Als Cluster werden im Allgemeinen Ansammlungen von gleichartigen Atomen oder Molekülen bezeichnet. Die Anzahl der Atome kann dabei von 2 bis hunderttausend variieren. Cluster stellen damit ein Bindeglied zwischen Festkörper und Atomen oder Molekülen dar. Entsprechend existieren mehrere Möglichkeiten zur Cluster-Systematisierung. So bieten sich die chemischen Bindungsverhältnisse zur Klassifikation an. Damit ergibt sich eine Einordnung in van-der-Waals-, kovalente, ionische und metallische Cluster.

Desweiteren kann aber auch nach Jortner [39] die Anzahl von Clusteratomen (N) zur Systematik herangezogen werden:

1. *Kleine Teilchen oder Mikrokristalle*, $N \geq 1000$, einige Festkörpereigenschaften sind vorhanden;
2. *Große Cluster*, $N = 100$ bis 1000 , beginnender Übergang zu Festkörpereigenschaften, die Clustereigenschaften ändern sich kontinuierlich mit der Größe;
3. *Kleine Cluster*, $N = 12$ bis 100 , Vielzahl von isomeren Clusterstrukturen mit eng aneinanderliegenden Energieniveaus, nur noch zum Teil mittels molekularer Konzepte beschreibbar;
4. *Mikrocluster*, $N = 3$ bis 12 , alle Atome befinden sich an der Oberfläche, molekulare Eigenschaften sind vorhanden, bereits das Entfernen oder Hinzufügen eines Atoms kann die Clustereigenschaften sprunghaft und drastisch ändern;

Aufgrund ihrer molekularen Eigenschaften sind für diese Arbeit vor allem metallische Mikrocluster von Interesse (siehe Kapitel Motivation). Das einfachste Modell zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften dieser Metallcluster bietet das *Jellium*-Modell [40]. Hier werden die Valenzelektronen der Atome als freibeweglich angenommen. Vor allem s-Valenzelektronen lassen sich so recht gut beschreiben. Werden durch die Summe der Valenzelektronen elektronische Schalenabschlüsse erreicht, so bilden sich stabile Cluster, die als magisch bezeichnet werden. Diese zeichnen sich durch hohe Ionisationsenergien bzw. Elektronenablöseenergien (bei Anionen) und große Stabilität aus [40].

1.3 Optische Eigenschaften von Clustern und Oberflächen

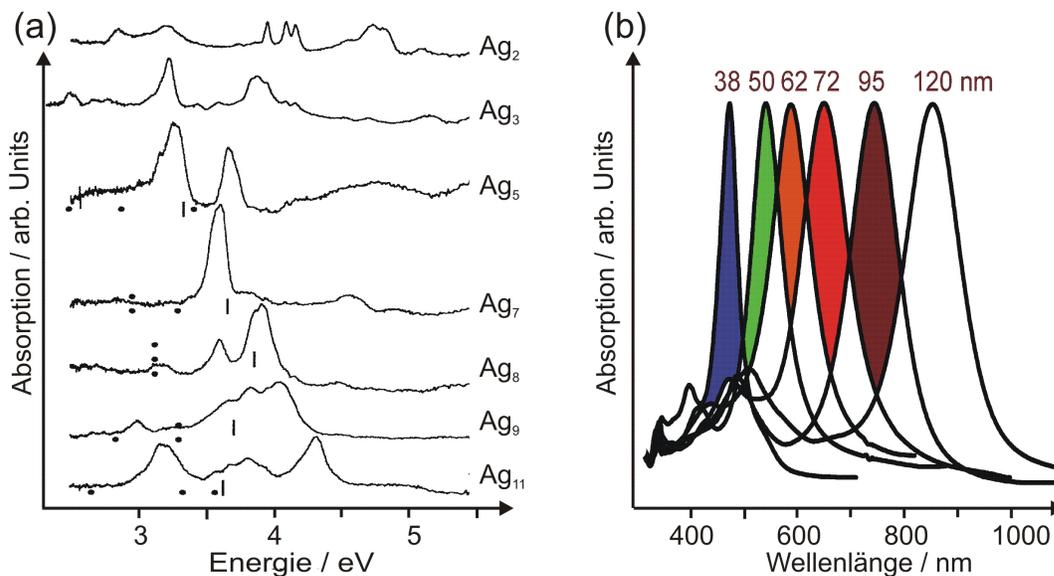


Abbildung 1.5: Absorption von Metallclustern: (a) Absorption kleiner massenselektierter Silbercluster in einer Ar-Matrix, Frederigo et al. [9]; (b) Absorption von großen Silbernanopartikeln, nach Jin et al. [41]

Abbildung 1.5 stellt Absorptionsspektren von Silberclustern verschiedener Größenordnung dar. Silber-Mikrocluster Abb. 1.5a zeigten keine systematische oder kontinuierliche Entwicklung mit zunehmender Clustergröße im Bereich von zwei bis elf Clusteratomen. Diskrete Absorptionslinien wiesen auf molekulare Zustände hin [9].

Im Unterschied zu Mikroclustern konnte an großen metallischen Clustern (Abb. 1.5b) eine kontinuierliche Rotverschiebung der Absorptionswellenlänge von

470 nm bis 900 nm mit zunehmender Partikelgröße beobachtet werden. Das jeweilige Absorptionsspektrum wies ein breites strukturloses Maximum auf, das sich auf Plasmonenabsorption zurückführen liebt [41].

1.3.1 Plasmonen

Als Plasmonen werden quantisierte Oszillation von Ladungsträgern in Festkörpern und größeren Clustern bezeichnet. Sie stellen Quasiteilchen dar. Ihre Energie kann näherungsweise durch

$$E_p = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{ne^2}{m_e\epsilon_0}} \quad (1.3)$$

beschrieben werden. Dabei gehen das Plancksche Wirkungsquantum (\hbar), die Plasmafrequenz (ω_p), die Valenzelektronendichte (n), die Elementarladung (e), die Elektronenmasse (m_e), sowie die Dielektrizitätskonstante (ϵ_0) ein. Prinzipiell wird zwischen Volumen- und Oberflächenplasmonen unterschieden. Letztere stellen longitudinale Plasmaschwingungen parallel zur Oberfläche dar.

1.3.2 Exzitonen

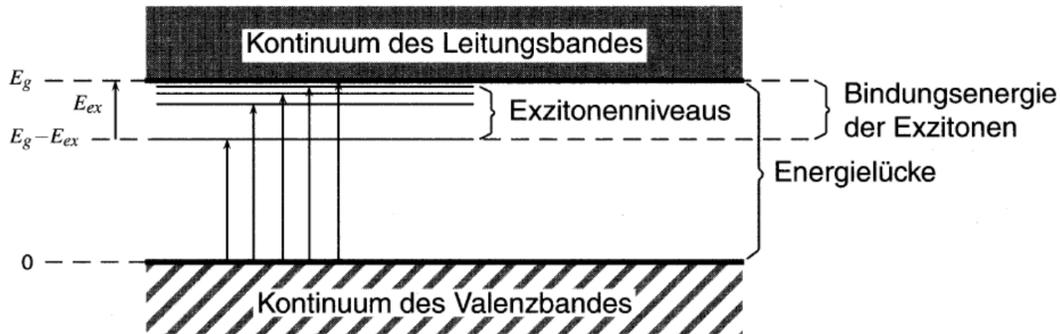


Abbildung 1.6: Energieniveau eines direkt erzeugten Exzitons, optische Übergänge von der Oberkante des Valenzbandes sind durch Pfeile dargestellt; E_g bezeichnet die Energielücke (Gap) und E_{ex} die Exzitonenbindungsenergie; $E_g - E_{ex}$ beschreibt die niedrigste Absorptionslinie des Kristalls am Nullpunkt, nach Kittel [35]

Optische Eigenschaften von Isolatoren und Halbleitern werden durch Bildung von Exzitonen beeinflusst. So zeigen Isolatoren und Halbleiter oft Absorptionsstrukturen bei Photonenenergien, die unterhalb der Energielücke (E_g) des Kristalls liegen. Eigentlich würde man für diese Energien optische Transparenz erwarten.

Dringt ein Photon in einen Isolator (bzw. Halbleiter) ein, so kann dabei ein Exziton durch Elektronenanregung gebildet werden. Dabei wechselwirken Elektron und die gebildete positive Elektronenfehlstelle (Loch) per Coulombkraft miteinander. Diese gebundenen Elektron-Loch-Paare bilden ein neutrales Quasiteilchen, welches als Exziton bezeichnet wird [35].

Analog zum Wasserstoffatom lässt sich das System quantenmechanisch beschreiben. Das gebundene Elektron-Loch-Paar hat eine etwas geringere Energie als der ungebundene Zustand. Allerdings ist, anders als beim Wasserstoffatom, die Bindungsenergie in der Regel kleiner und die räumliche Ausdehnung größer, da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch teilweise durch das Kristallgitter abgeschirmt wird (Screening).

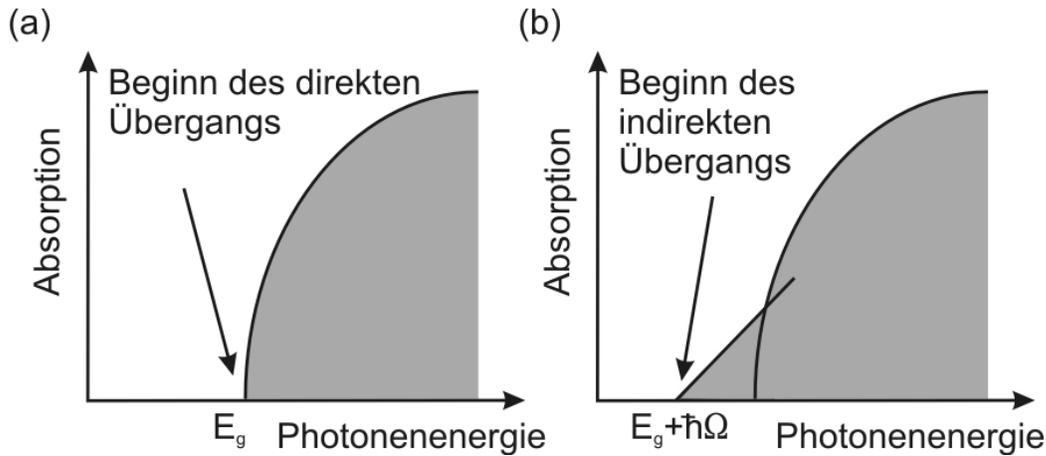


Abbildung 1.7: (a) direkter Anregungsprozess, (b) indirekter, phononenunterstützter Anregungsprozess; nach Kittel [35]

Prinzipiell werden direkte und indirekte Anregungsprozesse unterschieden. Im direkten Prozess gilt für die Anregungsschwelle $\hbar\omega \geq E_g$, wie in Abb. 1.7a dargestellt. Die Anregungsschwelle des phononenunterstützten, indirekten Prozesses wird durch die Phononenenergie $\hbar\Omega$ reduziert (Ω Phononenfrequenz) und ist somit kleiner als die Energielücke selbst (siehe Abb. 1.7b).

Exzitonen werden in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften in schwach gebundene Mott-Wannier- und lokalisierte Frenkel-Exzitonen unterschieden (Abb. 1.8).

Mott-Wannier-Exzitonen beschreiben den Grenzfall großer Elektron-Loch-Abstände (\gg Gitterkonstante) und werden als delokalisiert betrachtet.

Dagegen besitzen Frenkel-Exzitonen an Gitterplätzen lokalisierte Elektron-Loch-Paare, deren Ladungswolken sich überlagern. Sie haben kleine Bindungslängen in der Größenordnung weniger Gitterkonstanten und weisen hohe Exziton-Bindungsenergien in der Größenordnung von 1 eV auf.

Durch Anregung mit intensiven Lasern können sogenannte heiße Exzitonen erzeugt werden, deren Temperatur über der des Kristallgitters liegt. Die über-

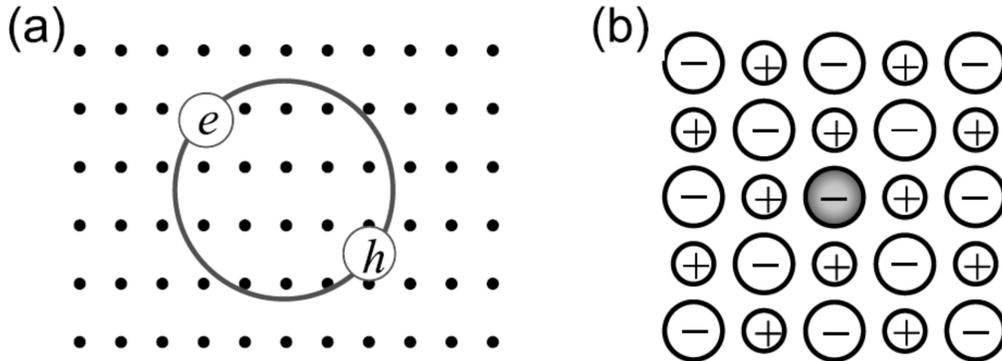


Abbildung 1.8: (a) delokalisiertes gebundenes Elektron-Lochpaar, auch als Mott-Wannier-Exziton bezeichnet, der Elektron-Lochabstand ist groß gegen die Gitterkonstante; (b) ein am Kristallion lokalisiertes Frenkel-Exziton (grau), Elektron-Lochabstand liegt in der Größenordnung der Gitterkonstante; (nach Kittel [35])

schüssige thermische Energie wird dann zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichts auf das Gitter mittels Phononenemission transferiert.

Innerhalb des Kristallgitters kann sich das Exziton frei bewegen und seine Anregungsenergie durch dieses hindurch transportieren (kein Ladungstransport). Durch Rekombination, bzw. Relaxation wird die Lebensdauer und damit der Transportprozeß auf 10 fs bis einige ps begrenzt. Durch Wechselwirkungen mit dem Kristallgitter können freie Exzitonen in freie Elektronen und Löcher zerfallen, wobei die frei werdende Energie in Form von Phononen oder Photonen (Lumineszenz) abgegeben wird.

Zudem ist aber auch eine Bindung der Exzitonen an Gitterdefekten möglich (Trapping). Die so lokalisierten Exzitonen leben etwa eine Größenordnung länger, bevor sie in weiteren Folgeprozessen relaxieren. Dies kann wieder in Form von Lumineszenz oder Gitterschwingungen geschehen. Ist aber durch große räumliche Trennung die Wechselwirkung von Elektron und Gitter, bzw. Loch und Gitter größer als zwischen Elektron und Loch selbst, so kann es zu weiterer räumlicher Trennung und so zur Bildung eines stabilen Frenkel-Defektes (F-H-Paar) kommen.

Kapitel 2

Lumineszenz von aktiviertem Ag_2O

Neben dem katalytischen Potential [2, 3, 4, 5, 6], stehen die optischen Eigenschaften von Metallclustern im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Wie bereits in der Einführung beschrieben, werden derartige Eigenschaften wie die Plasmonenabsorption schon seit langem zum Färben von Gläsern genutzt. Neue Bedeutung erfuhren Cluster und ihre photosensitiven Eigenschaften mit der Entdeckung des fotografischen Prozesses durch Niépce und Daguerre am Anfang des 19. Jhd. (siehe Abschnitt *Motivation und Einführung*). Durch Photoreduktion werden kritische Clusterkeime gebildet, die bei der Bildentwicklung als Ausgangspunkte einer autokatalytischen Reduktion fungieren [7], die zur Freigabe des latenten Bildes führt.

In Analogie zu diesem Prozeß zeigten Peyser et al. [8], daß sich schwarzes Silberoxid durch Bestrahlung mit Wellenlängen kleiner 520 nm modifizieren (aktivieren) lässt. Abb. 2.1a zeigt eine Photographie eines so aktivierten Ag_2O -Nanopartikel-Films, der durch nachfolgende Illuminierung mit sichtbarem Licht zur Lumineszenz angeregt wurde. Anregung mit Wellenlängen größer 520 nm resultiert in individuellen, vielfarbig blinkenden Punkten Abb. 2.1b mit starken Intensitäten im roten Spektralbereich. Dieses wurde als Fluoreszenz von kleinen Silberclustern interpretiert, die durch den Aktivierungsprozeß gebildet wurden.

Von kleinen Silberclustern mit zwei, drei, vier, acht oder neun Atomen, die in kalten Edelgasmatrizen eingebettet wurden, ist aus Untersuchungen von Rabin und Felix et. al. bekannt [43, 42, 44, 13], daß sie sich zur Lumineszenz anregen lassen. Abb. 2.1c stellt Fluoreszenzspektren von Ag_3 in einer Argonmatrix dar. Deutlich sind diskrete Fluoreszenzwellenlängen sichtbar, die auf Existenz molekularer Zustände und damit nichtmetallische Eigenschaften schließen lassen (vgl. Abb. 1.5b). Die Fluoreszenzwellenlänge hängt, neben der Anregungswellenlänge, von der individuellen elektronischen Struktur der Cluster und damit von deren Anzahl der Atome ab. Zudem scheinen Wechselwirkungen mit Umgebungsbedingungen essentiell zu sein, da von freien Edelmetallclustern keine Lumineszenz

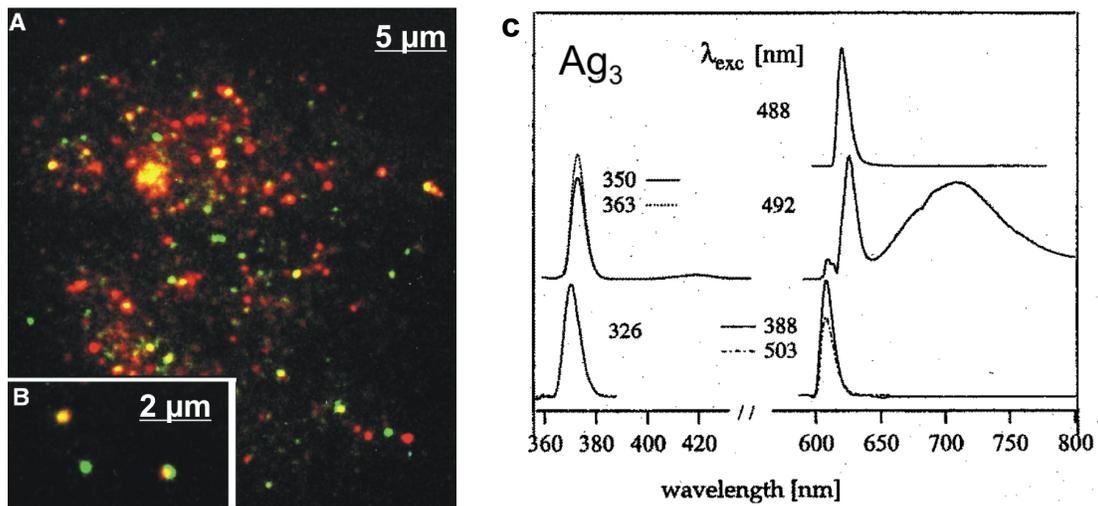


Abbildung 2.1: (a) Lumineszenz von einem Ag/Ag₂O-Film der mit 515 nm angeregt wurde [8] (Filmmaterial ISO 400, 10 s Belichtung); (b) Lumineszenz von einzelnen Nanopartikeln; (c) Fluoreszenz von Ag₃ in einer Argonmatrix für verschiedenen Anregungswellenlängen [42]

beobachtet werden konnte [45].

Könnten nun durch definierte Anregungsbedingungen massenselektierte Cluster und damit ausgewählte Fluoreszenzwellenlängen gezielt hergestellt werden, dann ließen sich diese Ag₂O-Filme in Analogie zum photographischen Prozeß als Speichermedium nutzen [8]. Die verschiedenfarbigen Punkte würden Multi-level¹-Speicherung ermöglichen, die zu wesentlich höheren Speicherdichten als bei konventionellen binären Systemen führen könnte.

Die Realisation eines solchen Speichermediums setzt einige Grundanforderungen an die technische Umsetzung voraus. So werden neben einem schnellen Schreib- und Leseprozeß, die Stabilität der Daten gegen das Auslesen selbst, sowie gegen mechanische Beanspruchung über größere Zeiträume hinweg vorausgesetzt.

Im folgenden Kapitel werden der experimentelle Aufbau und die Untersuchungen an Ag₂O-Nanopartikelfilmen vorgestellt, die zu einer solchen Realisierung [46] führen.

¹ein Zahlensystem mit größerer Basis als zwei wäre nutzbar

2.1 Experimenteller Aufbau und Probenpräparation

2.1.1 Probenpräparation

Silberoxid-Nanopartikelfilme

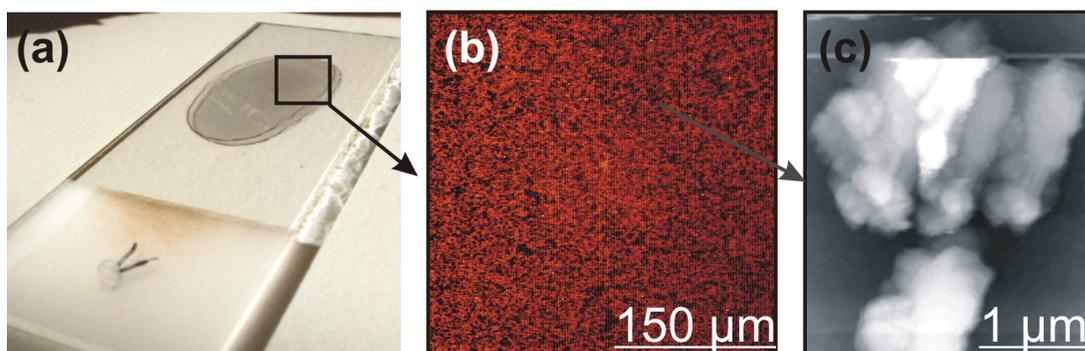


Abbildung 2.2: Präparation der Ag₂O-Nanopartikelfilme; (a) Mikroskop-Objektträger mit Ag₂O-Partikelfilm; (b) pures, nichtaktiviertes Ag₂O zeigt keine Fluoreszenz unter dem Rasterlaser-Mikroskop; (c) AFM³-Aufnahme agglomerierter Ag₂O-Partikel

Die Silberoxidpartikelfilme wurden analog zu der von Peyser et al. [8] beschriebenen Verfahrensweise [8] präpariert. Dazu wurde unter Dunkelkammerbedingungen pulverförmiges Ag₂O (Aldrich Chemical, 99.9 %) mit Pistill und Mörser fein zermahlen und in Chloroform suspendiert. Nach dem Abdekandieren der grösseren Partikel wurde die Suspension 15 min im Ultraschallbad abgeschlossen, um die verbleibenden Silberoxidpartikel aufzubrechen. Nach weiteren 10 min, in denen sich die verbleibenden größeren Partikel am Reagenzglasboden absetzten, wurde der Überstand dekandiert und erneut dem Ultraschallbad für 10 min ausgesetzt.

Tropfen dieser Suspension wurden auf Objektträger aufgetropft, so daß sich nach dem Verdunsten des Chloroforms Filme aus Silberoxidpartikeln bildeten. Abb. 2.2a zeigt einen solchen Objektträger mit getrocknetem Film, dessen Partikel keine Fluoreszenz im Rasterlaser-Mikroskop zeigen 2.2b. AFM²-Aufnahmen 2.2c zeigen die Agglomerierung der Ag₂O-Partikel zu Teilchen in der Größenordnung von ein bis drei Mikrometer, deren Einzelkörner in der Größenordnung von einigen hundert Nanometer liegen.

²AFM: Rasterkraftmikroskop (engl.: Atomic Force Microscopy). Aufnahme von C. Ritter, Ag Rademann, FB Chemie, HU Berlin.

Silberoxid-Nanopartikel in einer Biopolymermatrix

In weiterführenden Experimenten, die in Abs. 2.3 vorgestellt werden, wurden die Ag₂O-Nanopartikel in eine Gelatinematrix eingebettet. Gelatine selbst ist ein Biopolymer, das zur Gruppe der Kollagene gehört. Als Kollagene werden eine ganze Reihe von Proteinen bezeichnet, für die ein Aufbau aus Triple-Helixstrukturen von Polypeptidketten typisch sind. Aus diesen relativ reißfesten Proteinsträngen, die in Wasser gelöst und durch Trocknung neu vernetzt werden können, leiten sich die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten ab. So können relativ stabile und trotzdem flexible Filme gebildet werden, was die historische Verwendung als photographisches Filmmaterial begründet.

Das Silberoxid wurde analog zur zuvor beschriebenen Methode gemahlen und im Massenverhältnis 1:10 mit ebenfalls gemahlener Gelatine (Dr. Oetker *Gold*) gemischt. 10 ml Wasser wurden mit 500 mg dieses Gemenges versetzt und suspendiert. Etwa 0.5 ml wurden auf Objektträger aufgetropft. Mit dem Trocknen bildeten sich transparente, leicht bräunliche Polymerfilme von wenigen Mikrometern Stärke.

2.1.2 Experimenteller Aufbau

Prinzipiell bestand das Experiment aus zwei Schritten. Im ersten Schritt wurden die Partikelfilme, die von sich aus keine Lumineszenz zeigten, aktiviert. Das heißt, es wurden Teilchen gebildet, die zur Lumineszenz fähig sind. Dies kann auch als *Schreib*-Prozeß verstanden werden. Die so aktivierten, bzw. geschriebenen Strukturen konnten in einem zweiten Schritt durch Lichtbestrahlung zur Lumineszenz angeregt werden. Diese wurden dann detektiert, bzw. *gelesen*. Für diese beiden Schritte des *Schreibens* und *Lesens* wurde ein konfokales Rasterlaser-Fluoreszenzmikroskop (Leica, 4TCS) adaptiert.

Analog zu Peyser et. al. wurde in einem ersten Vorexperiment versucht, mittels fokussiertem Licht der am Mikroskop integrierten Hg-Lampe (366 nm), Partikel zu aktivieren. Ein integrierter scannender Ar⁺/Kr⁺-Laser mit einer Laserleistungsdichte von $P_{exc} < 1 \text{ mW/cm}^2$ und Wellenlängen bei $\lambda_{exc} = 476 \text{ nm}$, 488 nm und 568 nm wurde zur Anregung der Lumineszenz verwendet, die dann spektral separiert in Photomultipliern detektiert werden sollte. Leider konnte keine eindeutige Aktivierung festgestellt werden. Ebenso lieferten Aktivierungsversuche mit dem fokussiertem Licht des Ar⁺/Kr⁺-Lasers für alle verfügbaren Wellenlängen kein eindeutiges Ergebnis.

Um die Aktivierungsleistung zu erhöhen, wurden 800 nm fs-Laserpulse eines mit 87 MHz repetierenden Ti:Saphir-Oszillators (Kapteyn-Murmane Typ) verwendet. Da sich das Lasersystem in einem separaten Raum befand, wurden die 60 fs breiten Laserpulse nach einem Strahlheber frei durch eine Wandöffnung in die Einkoppeloptik geführt. Diese Einkoppeloptik bestand aus einem Tubus zur Strahlführung und einem dichroischen Einkoppelspiegel, der die 800 nm Pulse

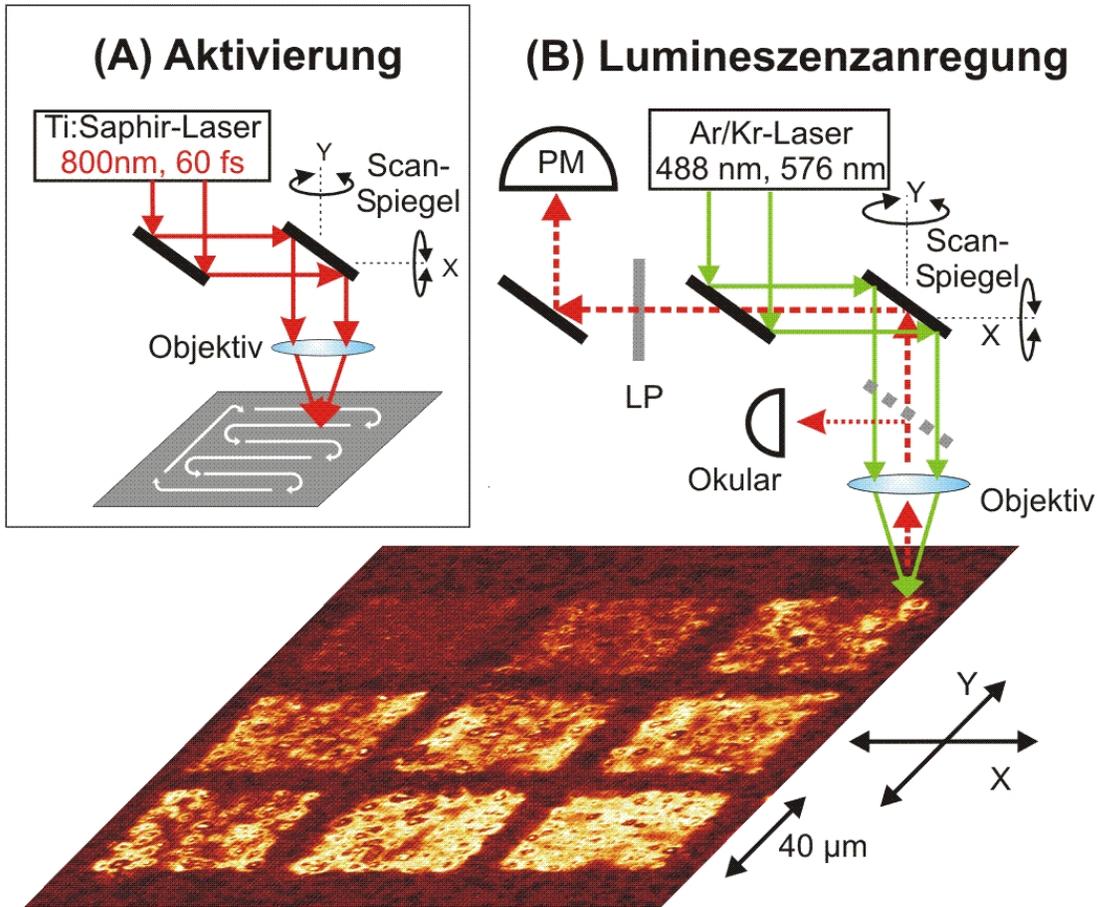


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Aktivierung und Lumineszenzanregung der Silberoxid-Nanopartikelfilme; (A) Aktivierung mittels fokussierter 800 nm fs-Laserpulsen mit maximaler Aktivierungsleistung $P_{act} = 12.5 \text{ MW/cm}^2$; (B) Lumineszenzanregung durch scannenden Ar^+/Kr^+ -Laser (Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 476 \text{ nm}, 488 \text{ nm}$ und 568 nm) und Detektion durch Photomultiplier (PM); Langpass-Filter (LP) ermöglichten die Charakterisierung der Lumineszenzwellenlänge; der untere Bereich zeigt perspektivisch ein Fehlfarbenbild von neun individuell aktivierten Quadraten.

auf einen Scanspiegel reflektierte.

Ein 10fach Objektiv mit numerischer Apertur 0.4 fokussierte das Laserlicht (Ar^+/Kr^+ - und Ti:Saphire-Laser) auf die Probenoberfläche. Zwei Galvomotoren realisierten eine Rasterbewegung des Scanspiegels in x,y-Richtung. Dabei resultierte die schnelle Vibration (1 kHz) in x-Richtung in einer fokussierten Linie, die dann mit der langsameren y-Bewegung (1 Hz) über die Oberfläche geführt wurde. Somit konnte, wie in Abb. 2.3a dargestellt, ein Feld mit einer Kantenlänge von $30\ \mu\text{m}$ bis $1000\ \mu\text{m}$ sowohl zur Aktivierung, als auch zur Lumineszenzanregung abgerastert werden.

Die angeregte Lumineszenz wurde dann mit demselben Objektiv gesammelt, über den Scanspiegel und ein Filterrad in einen Photomultiplier (PM) geführt und dort detektiert. Ein angeschlossenes Computersystem ermöglichte die Zuordnung des Photomultipliersignals zur Position des Scanspiegels, so daß ein Fehlfarbenbild der Helligkeitsverteilung rekonstruiert werden konnte. Mittels eines Satzes von Langpassfiltern (LP) vor dem Photomultiplier war es möglich die Lumineszenzwellenlänge einzuordnen.

Aufgrund der gesamten Glasmenge, durch die die 800 nm Pulse liefen, wurden diese zeitlich verbreitert (gechirped). Die Materialdispersion wurde auf etwa $12000\ \text{fs}^2$ abgeschätzt, was die Pulse auf eine zeitliche Länge von $350(50)\ \text{fs}$ in der Fokusebene dehnte. Autokorrelationsmessungen unter dem Objektiv bestätigten diese Abschätzung.

Mit diesem experimentellen Aufbau konnten nun die Partikelfilme aktiviert werden. Abb. 2.3 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau und Strahlengang für Aktivierung (A, Schreiben) und Lumineszenzanregung, bzw. Detektion (B, Lesen). Ein beweglicher Spiegel konnte zur Verwendung des Okulares in den Strahlengang geschoben werden, bei gleichzeitiger Blockierung des Laserstrahlenganges.

Im unteren Bereich von Abb. 2.3 ist solch ein aktivierter Ag_2O -Film (ohne Matrix) dargestellt. Es wurden $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ Quadrate mit $P_{act} = 12\ \text{MW}/\text{cm}^2$ Aktivierungsleistung im beugungslimitierten Fokus mit verschiedenen Zeiten gerastert und dann über die Gesamtfläche mit der Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 568\ \text{nm}$ des Ar^+/Kr^+ -Lasers gerastert (scannen). Wie zu erkennen, zeigten die zuvor aktivierten Bereiche Lumineszenz mit unterschiedlicher Helligkeit. Die nicht aktivierten Bereiche wiesen keine Lumineszenz auf.

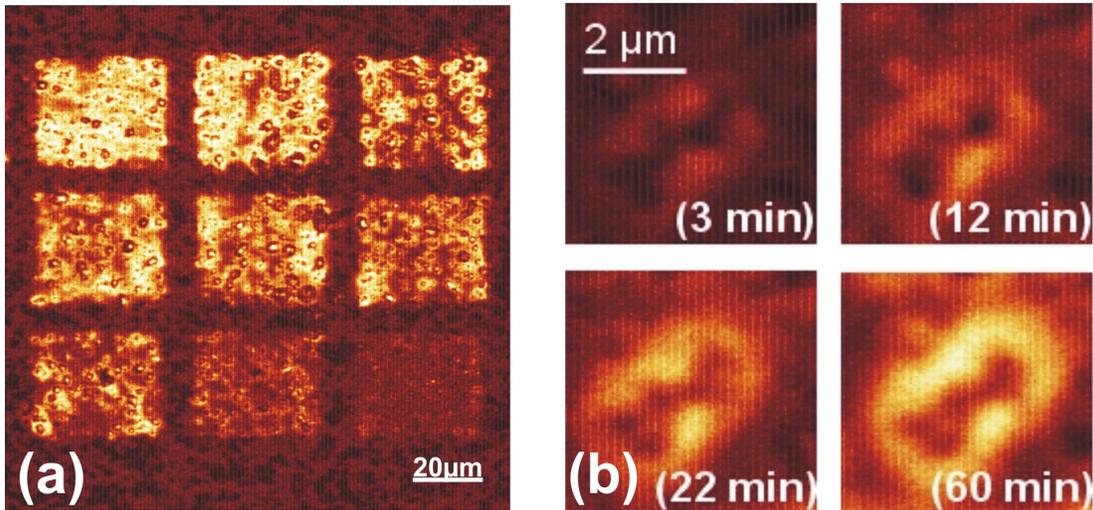


Abbildung 2.4: (a) Fehlfarbenbild von neun individuell aktivierten Quadraten ausgelesen mit $\lambda_{exc} = 568$ nm Anregungswellenlänge, jedes $t_{act} = 10$ min aktiviert mit Aktivierungsleistungen (P_{act}) von 0.6 MW/cm² bis 6.5 MW/cm² (unten rechts nach oben links); (b) Vergrößerung eines lumineszierenden Partikels nach $t_{act} = 3$ min, 12 min, 22 min und 60 min Aktivierung ($P_{act} = 6.5$ MW/cm², $\lambda_{exc} = 568$ nm, bei geringer Multiplivervstärkung um Sättigung zu vermeiden)

2.2 Silberoxidfilme

Abb. 2.4a zeigt ein mit 568 nm angeregtes Lumineszenzbild von neun individuell aktivierten Quadraten mit je $40 \mu\text{m}$ Kantenlänge. Es konnte beobachtet werden, daß Anregungswellenlängen im blauen Spektralbereich (476 nm und 488 nm) in grüner Lumineszenz zwischen 530 nm bis 590 nm, sowie grünes (568 nm) Anregungslicht in starker roter Lumineszenz zwischen 590 nm bis 665 nm resultierte. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von Peyser et al [8].

Diese neun Quadrate in Abb. 2.4a wurden mit verschiedenen Laser-Aktivierungsleistungen (P_{act}) im Bereich von 6.5 MW/cm² bis 0.6 MW/cm² für jeweils 10 min Aktivierungszeit (t_{act}) in die Partikelfilme geschrieben (von oben links nach unten rechts). Die Lumineszenzanregung erfolgte durch Abrastern des gesamten dargestellten Bereiches mit 568 nm. Mit steigender Aktivierungsleistung zeigte sich eine Zunahme der Lumineszenzintensität. Man erkennt in Abb. 2.4a zudem eine recht ungleichmässige Intensitätsverteilung, die sich an den Rändern der Partikel selbst zu konzentrieren scheint. Abb. 2.4b stellt die Vergrößerung eines Partikels für vier verschiedene Aktivierungszeiten von 3 min bis 60 min dar. Anfangs nur schwach an einigen Randpunkten leuchtend (3 min), nahm Helligkeit und Ausdehnung dieser Lumineszenz-Zentren mit der Aktivierungszeit zu, bis ein leuchtender Ring um den Partikel geschlossen wurde (60 min). Dies spricht für die Bildung von aktiven Zentren an der Oberfläche der Ag₂O Partikel.

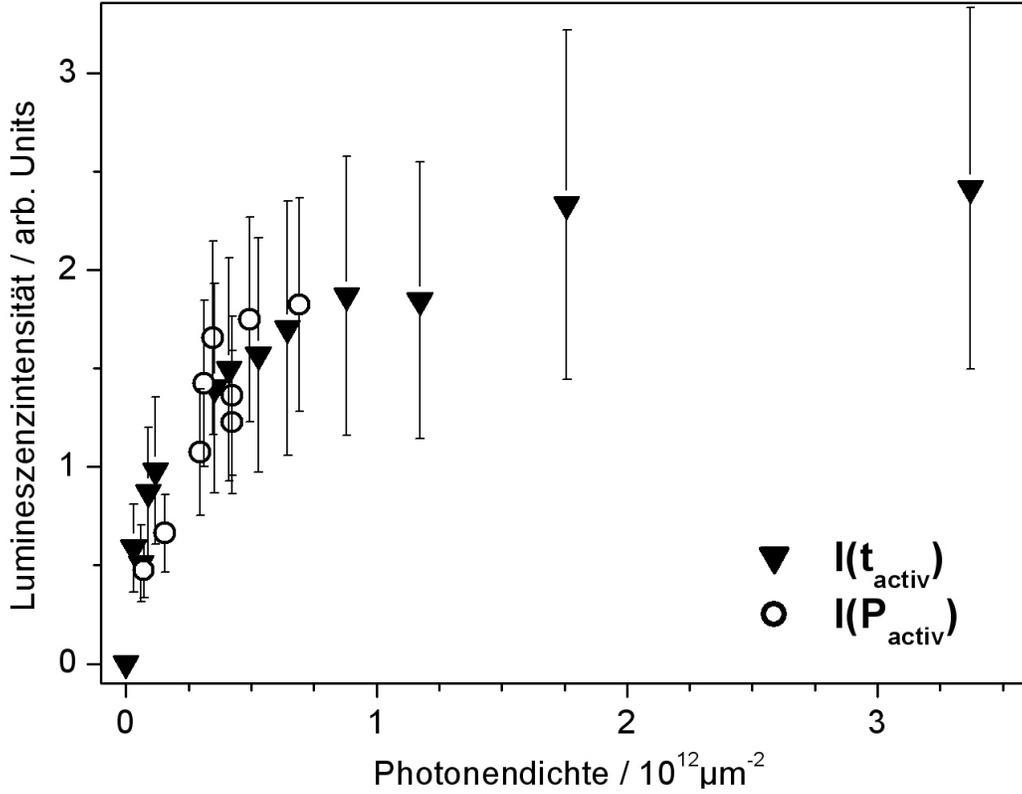


Abbildung 2.5: Lumineszenzintensität in Abhängigkeit der eingestrahelten Photonenzahl (offene Kreise) Variation P_{act} von 0.6 MW/cm^2 bis 6.5 MW/cm^2 , $t_{\text{act}} = 10 \text{ min}$; (gefüllte Dreiecke) Variation t_{act} von 1 min bis 280 min , $P_{\text{act}} = 6.5 \text{ MW/cm}^2$; ($\lambda_{\text{exc}} = 568 \text{ nm}$)

Um Zugang zu möglichen Aktivierungsmechanismen zu bekommen, wurden die Quadrate in Abb. 2.4a bezüglich ihrer Helligkeit ausgewertet und diese über der Photonenzahl in Abb. 2.5 (offene Kreise) dargestellt. Die Anzahl der eingestrahlenen Photonen wurde aus der Aktivierungsleistung und Dauer berechnet und auf die aktivierte Fläche bezogen. So ergab sich die Photonenzahl pro Sekunde (N_{sek}) aus Photonenenergie ($h\nu$) und Laserleistung (P).

$$N_{\text{sek}} = \frac{P}{h\nu} \quad (2.1)$$

Für einen rein thermischen Aktivierungsprozeß würde ein exponentieller Signalzuwachs erwartet werden, ein elektronischer Prozeß dagegen würde zu einer, einem Potenzgesetz folgenden Abhängigkeit führen. Wie in Abb. 2.5 zu erkennen, nahm die Intensität anfangs sehr schnell und linear mit der Photonenzahl zu und ging dann in eine weniger als lineare Steigung über. Ein rein thermischer oder ein einphotonischer Aktivierungsprozeß konnte damit ausgeschlossen werden. Letzteres wäre auch aufgrund der niedrigen Energie (1.5 eV) der 800 nm Photonen

unwahrscheinlich gewesen. Eher deutete sich durch den einsetzenden Übergang in die Lumineszenzsättigung ein dynamisches Bild an.

Analog zur Leistungsabhängigkeit wurden die Lumineszenzintensitäten für verschiedene Aktivierungszeiten ausgewertet und ebenfalls in der Darstellung über der Photonenzahl aufgetragen (gefüllte Dreiecke). Es zeigte sich innerhalb der Fehler eine Übereinstimmung der Lumineszenzintensitäten, abhängig von der Photonenzahl, aber unabhängig von der ursprünglich gemessenen Leistungs- oder Aktivierungszeit. Mit zunehmender Zahl eingestrahelter Photonen nahm die Steigung der Lumineszenzzunahme deutlich ab, bis schließlich eine Sättigung erreicht wurde. Daraus konnte auf einen schnellen Aktivierungsprozeß und einsetzende Konkurrenzmechanismen geschlossen werden, die nach gewisser Zeit ein Gleichgewicht erreichten.

Wurden zum Beispiel Cluster als Lumineszenz-Zentren durch Reduktion an der Nanopartikeloberfläche gebildet, dann konnten diese mit einsetzender Diffusion über die Oberfläche wandern und mit anderen Clustern aggregieren. Diese Cluster konnten wieder fragmentieren oder auch weiter wachsen, bis sie aufgrund ihrer Größe keine lumineszierenden Eigenschaften mehr aufwiesen. Mit steigender Aktivierungszeit und Leistung müßte sich ein Gleichgewicht aus konstruktiven und destruktiven Prozessen ausgebildet haben oder eine vollständige Reduktion eingetreten sein. Letztere konnte im Fall der reinen Ag_2O -Filmen nicht beobachtet werden.

Abb. 2.6 veranschaulicht die Effizienz und Stabilität des Aktivierungsprozesses. Während der Bereich (A) nicht aktiviert wurde, zeigte (B) eine deutliche Lumineszenz nach einmaligem Scannen mit 5.6 MW/cm^2 und einer Geschwindigkeit von 0.4 m/s . Das Bild wurde 63 Tage nach der Aktivierung aufgenommen, ohne daß eine Abnahme der Lumineszenzintensität erkennbar war. Auch nach sieben Monaten Lagerung an Licht konnte der aktivierte Bereich noch klar identifiziert werden. Prinzipiell konnte aufgrund der um vier Größenordnungen niedrigeren Laserleistung des Ar^+/Kr^+ -Lasers kein Einfluß des Leseprozesses auf die aktivierten Bereiche (z.B. eine weitere Aktivierung) beobachtet werden.

Bis zu dieser Stelle wurde demonstriert, daß sich mittels fokussierten 800 nm fs-Pulsen Strukturen in Ag_2O -Partikelfilme schreiben und auslesen lassen. Diese Strukturen waren über Monate stabil und zeigten keine Beeinflussung der Aktivierung durch den Leseprozeß [46, 47] selbst.

Die Schreibgeschwindigkeit von 0.4 m/s lag etwas unter der von CDs mit 1.2 m/s bis 1.4 m/s , kann aber durch entsprechende Scantechniken und etwas höhere Aktivierungsleistungen leicht um ein bis zwei Größenordnungen erhöht werden.

Die minimale Größe der geschriebenen Datenpunkte (Pits) unterliegt der optischen Beschränkung durch die Beugungslimitierung

$$d = \frac{\lambda_{act}}{2N_A}$$

und könnte bei geeigneter Wahl der numerischen Apertur (N_A) bis unter 700 nm

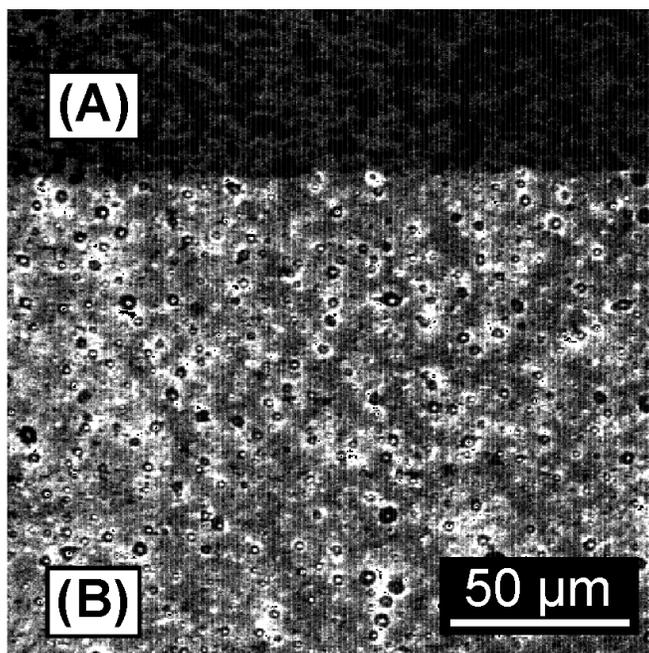


Abbildung 2.6: Effizienz und Stabilität; (A) nicht aktivierter Bereich; (B) Lumineszenzanregung mit $\lambda_{exc} = 568 \text{ nm}$ und 63 Tage nach Aktivierung mit $P_{act} = 5.6 \text{ MW/cm}^2$ durch einmaliges Rastern

für 800 nm Pulse reduziert³ werden.

Unzureichend für entsprechende Anwendung war bis dahin die Lumineszenzintensität, die nur mit fokussiertem Ar^+/Kr^+ -Laser anregbar und mittels Photomultipliern detektiert werden konnte. Mit bloßem Auge war keine Lumineszenz beobachtbar. Kritisch für die technische Anwendung war ebenfalls die mechanische Stabilität der Partikelfilme. Einmal getrocknet, wiesen sie keinen Schutz gegen Verwischen auf. Um die Partikel zu fixieren, wurde, analog zu fotografischen Filmen, auf Gelatine als Matrix zurückgegriffen. Die entsprechenden Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

³typische Pitgröß bei konventionellen Datenträgern: CD 830 nm, DVD 400 nm

2.3 Silberoxidfilme in einer Biopolymermatrix

2.3.1 fs-Aktivierung und Reduktion

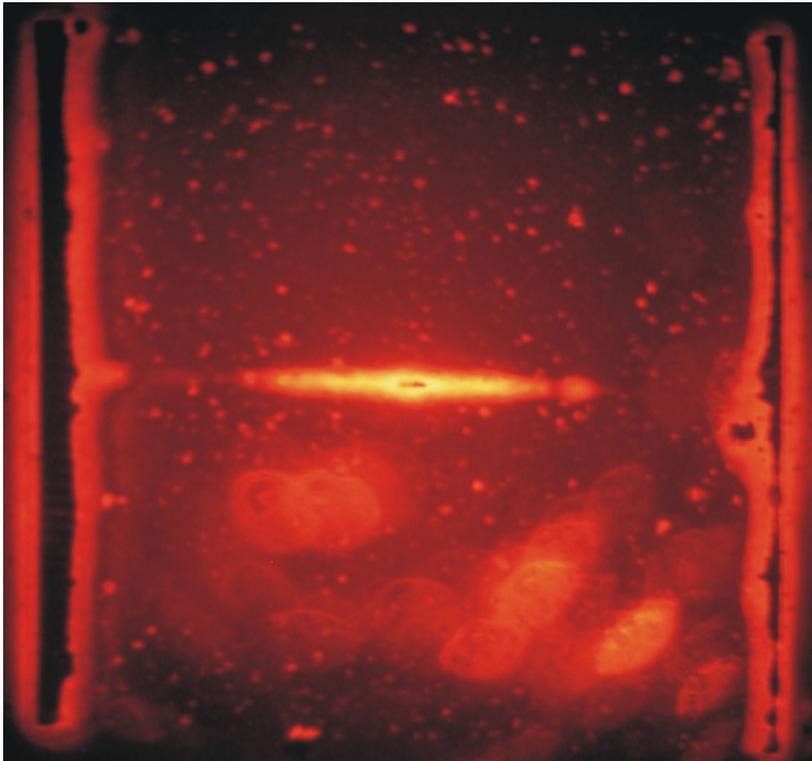


Abbildung 2.7: Lumineszenz eines aktivierten Ag_2O /Gelatine-Filmes, Auflichtbild durch das Mikroskop-Okular bei $\lambda_{exc} = 546 \text{ nm}$ (Hg-Lampe) ($900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$, $P_{act} = 14.5 \text{ MW/cm}^2$, $t_{act} = 6 \text{ min}$)

Abb. 2.7 zeigt eine Digitalkamera-Photographie (Samsung UCA3) eines aktivierten Ag_2O /Gelatinefilms, welche durch das Okular des Mikroskopes aufgenommen wurde. Die $900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$ große Fläche wurde mit $P_{act} = 14.5 \text{ MW/cm}^2$, $t_{act} = 6 \text{ min}$ aktiviert und mit $\lambda_{exc} = 546 \text{ nm}$ zur Lumineszenz angeregt. Hier zeigten sich bereits vier Hauptunterschiede der aktivierten Ag_2O /Gelatine- zu Ag_2O -Nanopartikelfilmen:

- höhere Photosensitivität der Ag_2O /Gelatinefilme, bei vergleichbaren Aktivierungsparametern (P_{act} , t_{act}) konnte eine 500fach größere Fläche *beschrieben* werden,
- höhere Lumineszenzquantenausbeute der Ag_2O /Gelatinefilme, die Lumineszenz war mit einer Hg-Lampe⁴ anregbar und konnte direkt im Okular

⁴Bei Freigabe des Okularstrahlenganges wurde der Ar^+/Kr^+ -Laser geblockt, so war nur Anregung mit Hg-Lampe möglich.

beobachtet und photographiert werden,

- inhomogene Aktivierung der Ag_2O /Gelatinefilme, die linke und rechte Kante leuchteten heller,
- Ag_2O /Gelatine zeigten einsetzende Lumineszenzdegeneration bei zu langer Aktivierung an den Seiten, die den Umkehrpunkten der Laserrasterbewegung entsprachen (rechts und links).

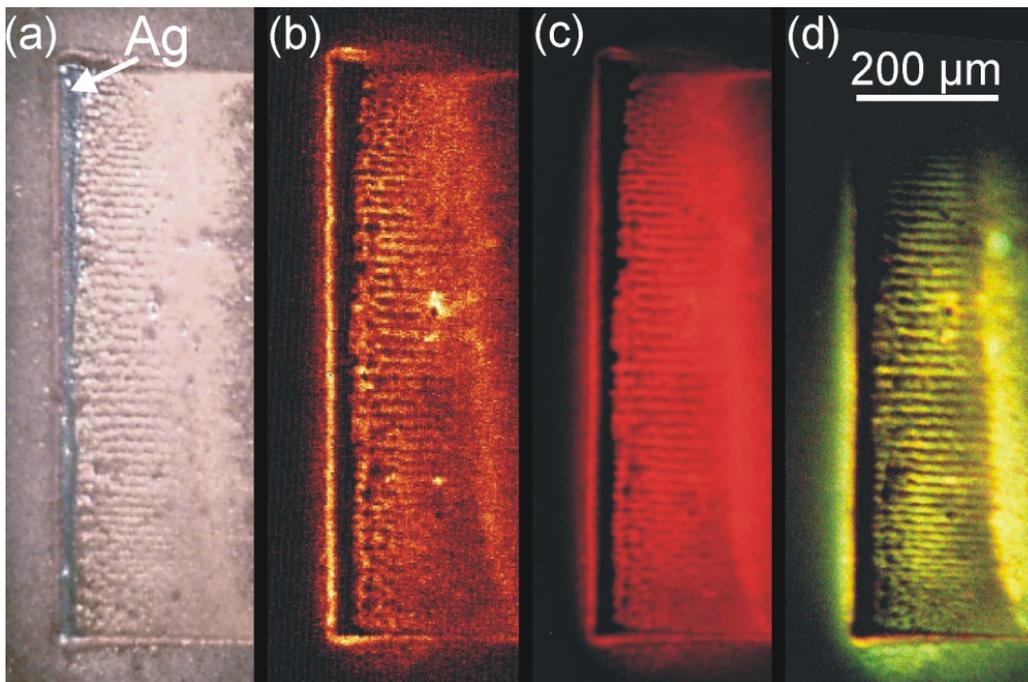


Abbildung 2.8: Lumineszenz eines aktivierten Ag_2O /Gelatinefilmes ($P_{act} = 15.4 \text{ MW/cm}^2$, $t_{act} = 4 \text{ min}$, $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$), Serie von Bildausschnitten für verschiedene Bildaufnahmetechniken: (a) Auflichtbild durch das Mikroskopobjektiv photographiert, bei Beleuchtung mit unfokussierter Wolframlampe in Reflexion ($1/30 \text{ s}$ Kameraverschlußzeit); (b) Fehlfarbenbild, $\lambda_{exc} = 568 \text{ nm}$ (Ar^+/Kr^+ -Laser), transmittierte Wellenlänge $\lambda_{trans} \leq 590 \text{ nm}$; (c) Auflichtbild durch das Mikroskopobjektiv photographiert, $\lambda_{exc} = 546 \text{ nm}$ (Hg-Lampe), $\lambda_{trans} \leq 590 \text{ nm}$; (d) Auflichtbild durch das Mikroskopobjektiv photographiert, $\lambda_{exc} = 363 \text{ nm}$ bis 366 nm (Hg-Lampe), $\lambda_{trans} \leq 430 \text{ nm}$

Mittels verschiedener Techniken wurde der linke aktivierte Bereich eines Ag_2O /Gelatine-Filmes aufgenommen und in Abb. 2.8 vergrößert dargestellt. Abb. 2.8a zeigt das Auflichtreflexionsbild bei Beleuchtung mit einer Wolframlampe (Bürolampe). Deutlich sind metallisch, silbriger Glanz und die Bildung von Linienstrukturen erkennbar. Diese Linien zeigten bei 568 nm Anregung (Ar^+/Kr^+ -Laser) im Fehlfarbenbild Abb. 2.8b keine Lumineszenz. In Verbindung mit der Ausbildung von metallischem Glanz wurde auf die vollständige Reduktion des Silberoxides zu Silber



geschlossen, das metallische Eigenschaften aufwies und nicht mehr zur Lumineszenz angeregt werden kann. Nur in den Bereichen zwischen und neben den Linien konnte Lumineszenz beobachtet werden.

Mittels einer Digitalkamera wurden die Photographien Abb. 2.8c und Abb. 2.8d direkt durch das Mikroskop-Okular aufgenommen. Als Anregungswellenlängen dienten die 546 nm, sowie die 363 nm bis 366 nm Linien der Hg-Lampe. Analog zu den Partikelfilmen (vgl. Abs. 2.2) resultierte die Bestrahlung mit grünem Licht (546 nm) (Abb. 2.8c), nach Abtrennung der Anregungswellenlänge, in einer starken Lumineszenz im roten Spektralbereich ($\lambda_{\text{trans}} \leq 590$ nm), wohingegen UV-Anregung (363 nm bis 366 nm) zu gelb-grünem Leuchten ($\lambda_{\text{trans}} \leq 430$ nm) führte (Abb. 2.8d) [48].

Um die inhomogene Filmaktivierung und die bevorzugte Bildung der metallischen Silberbalken an den Rändern der aktivierten Zonen zu beschreiben, wurde die in Abb. 2.8d gezeigte Aufnahme noch einmal in einem stark vergrößerten Ausschnitt in Abb. 2.9a dargestellt. Ein daraus abgeleitetes Schema (Abb. 2.9b) beschreibt die Bildung von verschiedenen Clustergrößen, abhängig von der unterschiedlichen Aktivierungszeit. Diese unterschiedlichen Aktivierungszeiten ergaben sich aus der nichtlinearen Geschwindigkeit der Galvomotoren, die den Scanspiegel antrieben. Die Geschwindigkeit nahm zu den Umkehrpunkten hin ab, während die Aktivierungsleistung konstant blieb.

Ausgehend von der rechten Seite, bewegte sich der fokussierte 800 nm fs-Laserstrahl (in Abb. 2.9b gestrichelte Linie) mit hoher Geschwindigkeit und damit niedriger t_{act} pro Fläche über Zone A. Hier war t_{act} zu klein um lumineszierende Partikel zu bilden.

In Bereich B war die Scangeschwindigkeit soweit abgesunken, daß t_{act} zur Reduktion und Clusterbildung ausreichte. Hier wurde die höchste Lumineszenzintensität beobachtet. Mittig auf der Fokuslinie war, entsprechend der gaußförmigen Intensitätsverteilung, die Laserleistungsdichte maximal, weshalb dort die Aktivierung der Lumineszenz im Zwischenbereich A bis B begann. An den Seiten des Laserfokusprofils fiel die Intensität dann ab.

Mit weiterer Zunahme von t_{act} in Zone C setzten bereits im Bereich des Laserfokus destruktive Prozesse ein, die die Lumineszenzhelligkeit absinken ließen. Diffusionsbedingt agglomerierten die Cluster, bis Clustergrößen mit metallischen

Eigenschaften gebildet wurden (grau), die nicht mehr leuchteten. Zwischen den Laserlinien wurden aufgrund der niedrigeren Laserleistung am Rand des Fokus noch vornehmlich lumineszierende Cluster gebildet.

Mit weiterer Annäherung an den Umkehrpunkt bremste die Rasterbewegung soweit ab, daß selbst in den Bereichen zwischen den Laserlinien Metallisierung einsetzte (grau), die dann in C am Umkehrpunkt vollständig ausgebildet war.

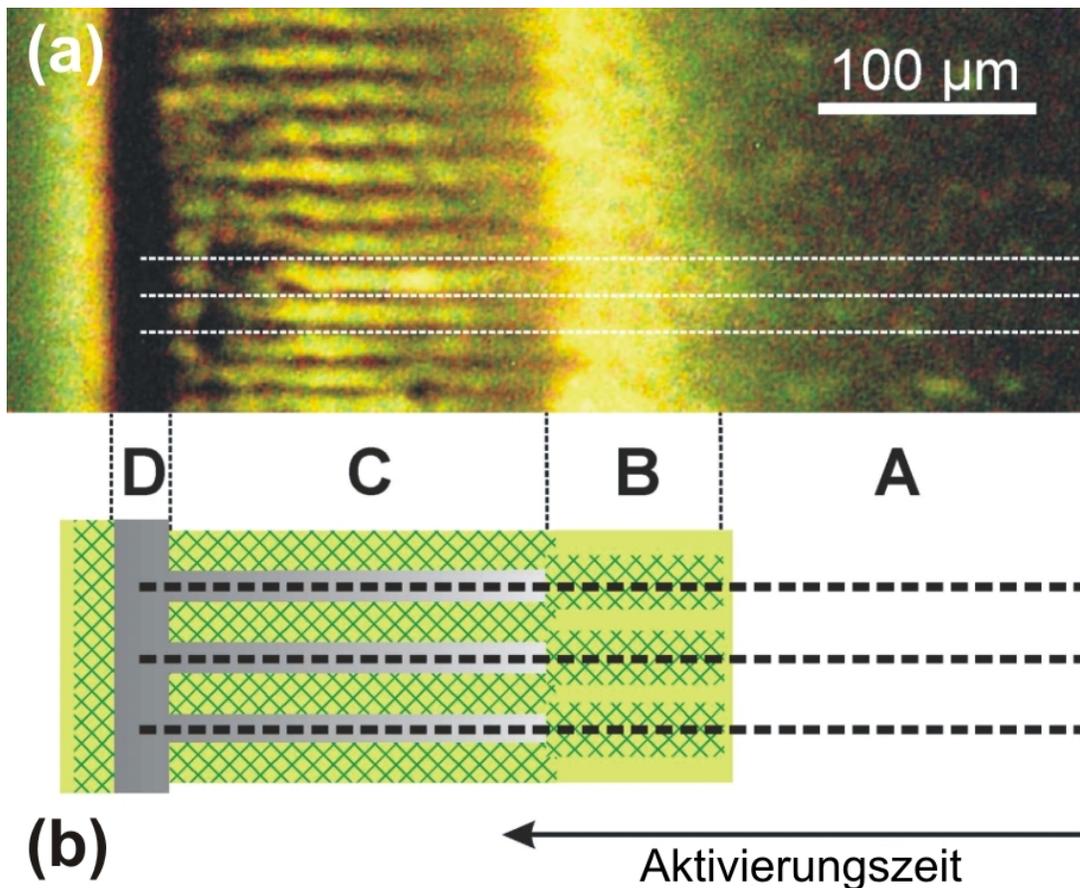


Abbildung 2.9: (a) Die vergrößerte Darstellung der Digitalphotographie in Abb.2.8d zeigt die räumliche und spektrale Emissionsverteilung; (b) Schema zu (a); Details siehe Text

Mit zunehmendem t_{act} nahm also erst die Wahrscheinlichkeit zur Lumineszenzaktivierung in Form von Clusterbildung zu und erreicht dann einen kritischen Bereich, ab der zu große Cluster gebildet werden, die nicht mehr lumineszieren.

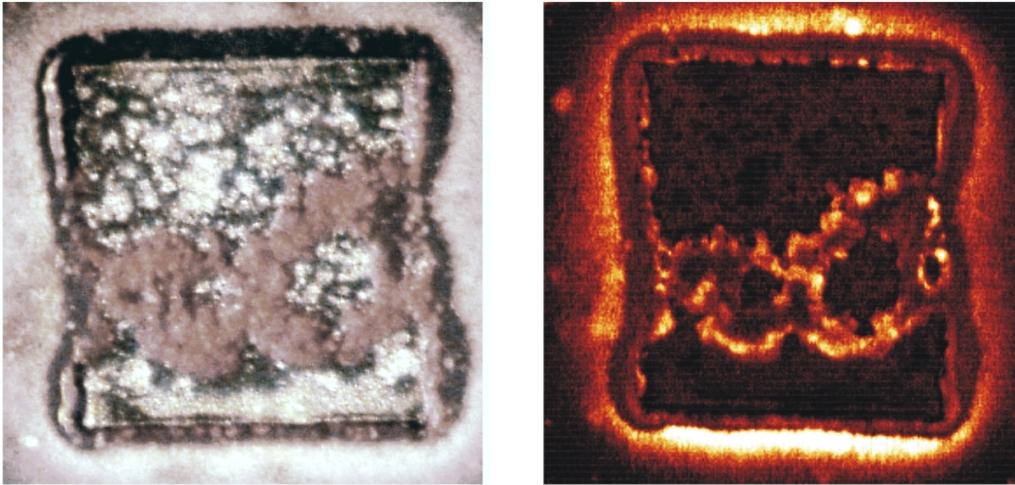


Abbildung 2.10: fast vollständige Reduktion eines Ag_2O /Gelatinefilms zu einem metallischen Silberfilm ($200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$, $t_{act} = 10\ \text{min}$, $P_{act} = 15.5\ \text{MW}/\text{cm}^2$); (links) Auflichtaufnahme durch Mikroskopobjektiv bei Beleuchtung mit unfokussierter Wolframlampe; (rechts) Fehlfarbenbild der gleichen Struktur, $\lambda_{exc} = 568\ \text{nm}$ (Ar^+/Kr^+ -Laser), transmittierte Wellenlänge $\lambda_{trans} \leq 590\ \text{nm}$

Um dies zu verdeutlichen, wurde ein Ag_2O /Gelatinefilm bei hoher Laserleistung ($P_{act} = 15.5\ \text{MW}/\text{cm}^2$) 10 min auf einer Fläche von $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ aktiviert. Die Photographie des aktivierten Bereichs in Abb. 2.10(links) zeigt einen vollständig ausgebildeten Silberfilm. Nur noch an den Randbereichen des Fehlfarbenbildes in Abb. 2.10(rechts), war Lumineszenz beobachtbar.

2.3.2 Thermische Aktivierung

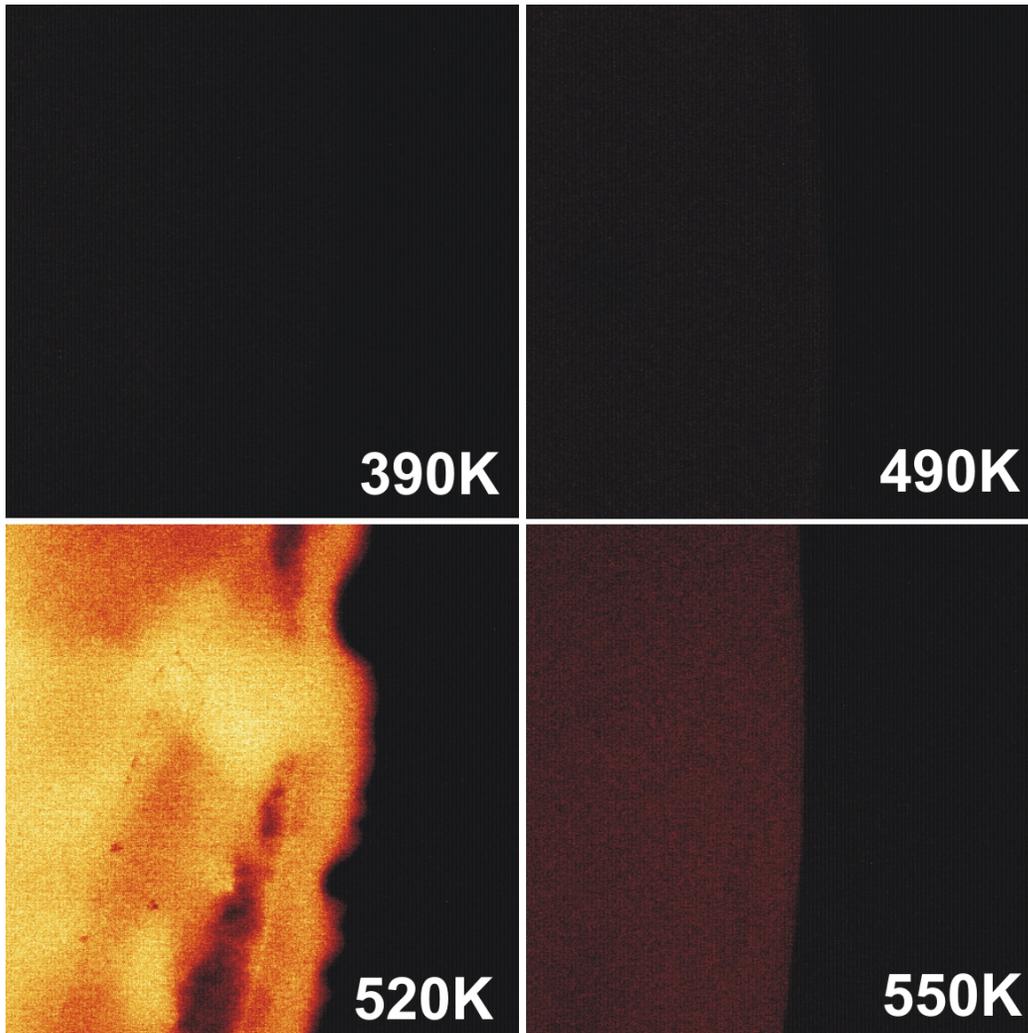
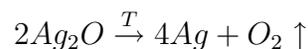


Abbildung 2.11: Lumineszenz von 20 min thermisch aktiviertem Silberoxid in Gelatinematrix; 1 mm^2 , $\lambda_{exc} = 568 \text{ nm}$

Wird Silberoxid erhitzt, dann reduziert es zu metallischem Silber [49].



Waterhouse et al. wiesen nach, daß ab 623 K Ag_2O zu Ag zu reduzieren beginnt und bei 673 K vollständig umgesetzt ist [50]. Dagegen publizierten Kolobov et al. [51] den Beginn des Zerfalls mit 370 K, der bei 440 K zu 80 % abgeschlossen ist. Aufgrund dieser Diskrepanz wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reduktion von Silberoxid mit Hilfe von EELS, AES, TDS und 2PPES untersucht. Die Ergebnisse

dieser Experimente sind in Abs. 5.3 dargestellt und stehen im Einklang mit den von Waterhouse et al. gemachten Beobachtungen.

Im Folgenden sollen nun Experimente zur Aktivierung von Ag_2O /Gelatinefilmen durch thermische Reduktion vorgestellt werden. In Abb. 2.11 sind Fehlfarbenaufnahmen der Lumineszenz von bei $\lambda_{exc} = 568$ nm angeregten Ag_2O /Gelatinefilmen dargestellt, die für 20 min in einem Laborofen bei Temperaturen von 390 K, 490 K 520 K und 550 K geheizt wurden. Eine Verkohlung der Gelatinefilme konnte nicht beobachtet werden.

Die bei 390 K und 490 K getemperten Filme zeigten keine Photonenemission. Wurde dagegen der Film auf 520 K geheizt, dann konnte Lumineszenz beobachtet werden, deren Intensität nach Erreichen von 550 K wieder zurückging. Ausschliesslich in einem engen Temperaturbereich um 520 K konnte Lumineszenz thermisch aktiviert werden. Dies machte prinzipiell keine Aussage über den Mechanismus der Aktivierung mittels fs-Laser, zeigte aber, daß thermische Prozesse nicht ausgeschlossen werden können.

2.3.3 Absorptions- und Lumineszenzspektren

Um die vermutete Bildung von Silberclustern durch Reduktion von Silberoxid weiter zu untersuchen, wurden Absorptionsspektren von aktivierten Ag_2O /Gelatinefilmen im Vergleich zu nicht aktivierten Ag_2O /Gelatine-, sowie reinen Ag_2O -Partikelfilmen aufgenommen. Diese sind in Abb. 2.12 zusammengefasst.

Eine 1 mm^2 große Fläche wurde zu maximaler Lumineszenz aktiviert und im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 900 nm mit einem kommerziellen Photospektrometer⁵ (Shimadzu, UV 240) vermessen (Spektrum A, Abb. 2.12). Spektrum B (Abb. 2.12) wurde von dem selben Film, an nicht aktivierter Stelle aufgenommen. Beide Spektren zeigten ein Absorptionsmaximum bei 265 nm, das der Absorption von Silberoxidpartikeln zugeordnet werden konnte, wie der Vergleich mit dem Spektrum des reinen, nichtaktivierten Ag_2O -Partikelfilmes (Spektrum D, Abb. 2.12) zeigte. Hier konnte ebenfalls das Maximum bei 265 nm beobachtet werden. Spektrum C (Abb. 2.12) wurde aus der Differenz der Spektren A und B (Abb. 2.12) gebildet und wies Strukturen bei 290 nm, 425 nm, sowie eine Schulter bei 610 nm auf.

Von größeren Silberclustern mit Durchmessern zwischen 5 nm bis 50 nm ist bekannt [52, 53], daß sie durch Plasmonenanregung Absorptionen um 400 nm bis 500 nm aufweisen (siehe Abb. 1.5b). Diese Resonanzen können durch Wechselwirkungen mit der umgebenden Gelatinematrix, abhängig von der Konzentration der eingebetteten Partikel, zu höheren Wellenlängen verschoben werden [52, 54, 55].

Analog dazu zeigten Silbercluster, die in photosensitiven Gläsern eingebettet wurden, auch bei 300 nm eine Absorptionsstruktur [52], die jedoch kleinen, nicht-

⁵Ag Heyn, FB Physik, FU Berlin

metallischen Clustern zugeordnet wurde. Absorptionsmessungen an Silberclustern mit ein bis vier Atomen in organischen Matrizen [56, 57] zeigten Banden bei 424 nm und 520 nm. Diese stimmten mit berechneten elektronischen Übergängen dieser Clustergrößen überein [58, 59].

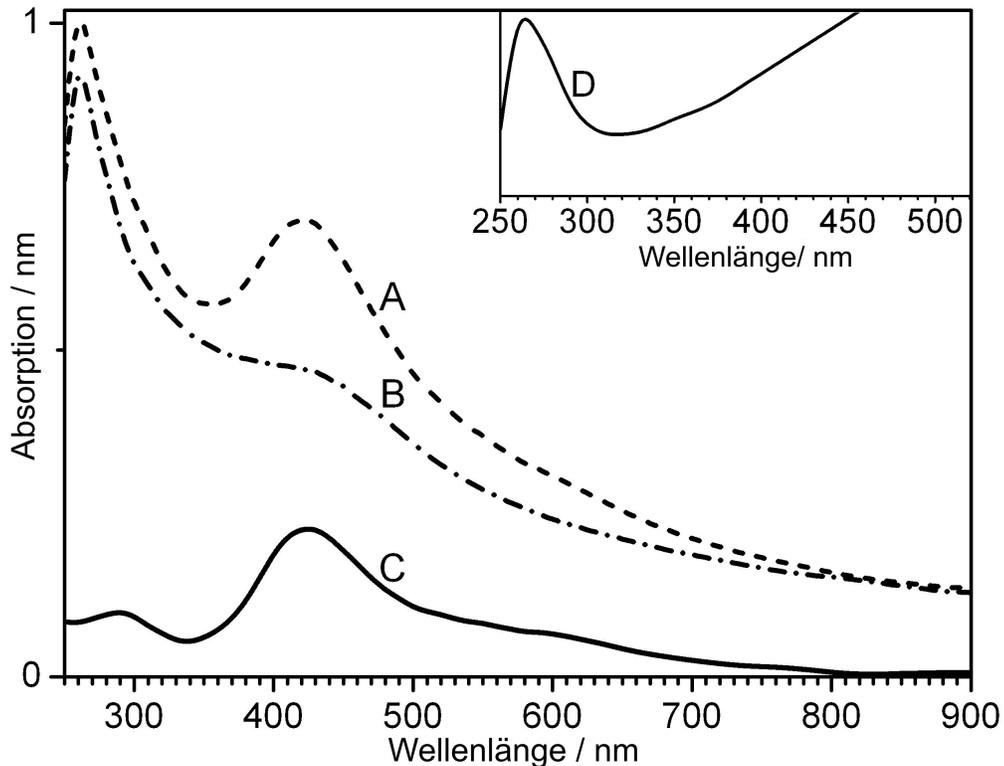


Abbildung 2.12: Absorptionsspektren: (A) aktivierter Ag_2O /Gelatinefilm; (B) nicht aktivierter Ag_2O /Gelatinefilm; (C) Differenzspektrum aus (A)-(B); Inset (D) Absorption eines reinen, nichtaktivierten Ag_2O -Partikelfilms

Aus dem Vergleich mit diesen Absorptionsexperimenten ließ sich auf die Bildung von nm-großen Silberclustern mit fs-Laserpulsen im aktivierten Bereich schlussfolgern. Zudem wurde die Annahme unterstützt, daß Cluster aus nur wenigen Atomen und ihre molekularen Eigenschaften die Ursache für die Lumineszenz der Filme darstellen könnten.

Ergänzend zu den Absorptionsmessungen wurde die Lumineszenz des aktivierten Bereiches mittels eines Aufbaus zur Einzelphotonenfluoreszenzmessung⁶ untersucht. Zu diesem Zweck wurden der aktivierte und nichtaktivierte Probenabschnitt mit der zweiten Harmonischen (400 nm) eines fs-Ti:Sa-Lasers angeregt, und die Lumineszenz mit einem Monochromator-MCP-Aufbau spektral aufgelöst detektiert. Die so erhaltenen Lumineszenzspektren sind in Abb. 2.13 dargestellt.

⁶Ag Röder, FB Physik, HU Berlin

Der nicht aktivierte Bereich zeigte ein schwaches Lumineszenzmaximum bei 583(2) nm, welches möglicherweise auf Autofluoreszenz der Gelatine zurückgeführt werden kann. Nach der Aktivierung nahm die Intensität in diesem Bereich um das 20fache zu und das Peakmaximum verschob sich um 40 nm zu 623(2) nm. Die hohen Intensitäten bei 400 nm und 800 nm sind auf die gestreute Anregungswellenlänge und deren Fundamentale zurückzuführen.

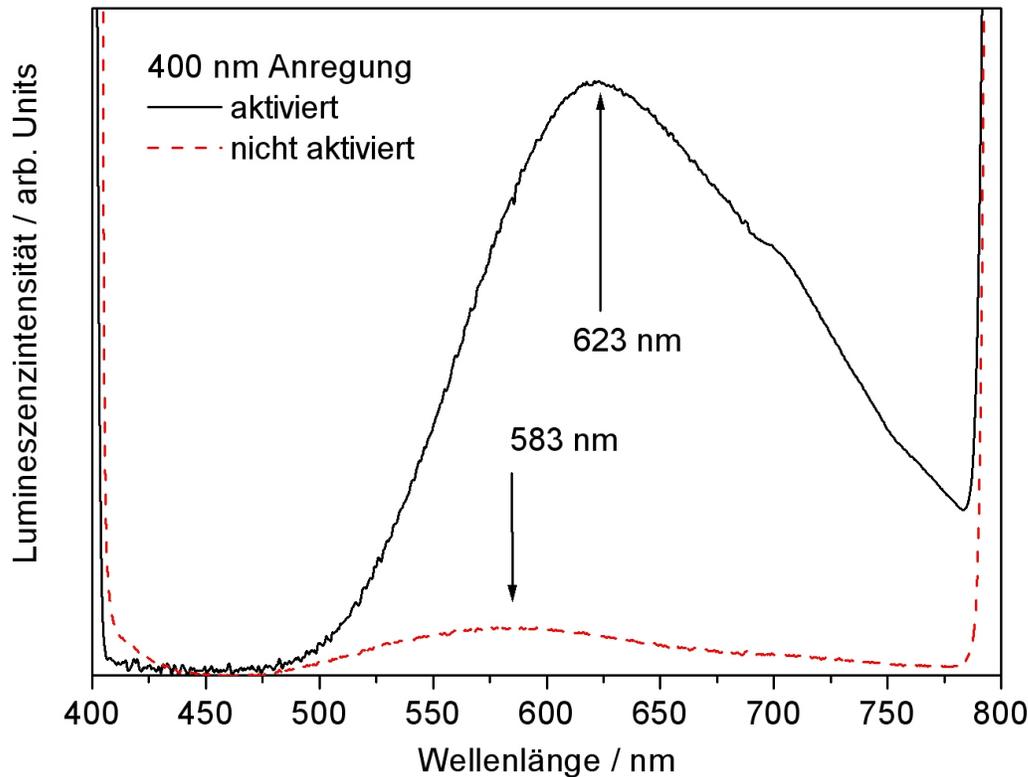


Abbildung 2.13: Lumineszenz von nicht aktiviertem (rot) und aktiviertem (schwarz) Bereich eines Ag_2O /Gelatine-Films nach 400 nm fs-Anregung, $\tau_{puls} = 80$ fs

Kleine Silbercluster zeigten Fluoreszenzwellenlängen in diesem Spektralbereich. So wurde von Ag_3 -Clustern, die in eine Argonmatrix eingebettet wurden (siehe Abb. 2.1b), eine Fluoreszenz bei $\lambda_{flu} = 608$ nm, 625 nm und 618 nm, abhängig vom Isomertyp (I, II oder III), bei $\lambda_{exc} = 388$ nm bis 503 nm gemessen [42]. Abhängig von der umgebenden Edelgasmatrix verschob sich λ_{flu} zu 609 nm (Neon) und 625 nm (Krypton) [60]. Andere Clustergrößen zeigten dagegen bei Anregungswellenlängen $\lambda_{exc} \approx 400$ nm Fluoreszenzmaxima in anderen Wellenlängenbereichen, wie beispielsweise $\lambda(\text{Ag}_4/\text{Ar}) = 458$ nm [13] und $\lambda(\text{Ag}_9/\text{Ar}) = 458$ nm [44].

Die Fluoreszenzwellenlängen von Ag_3 in der Argonmatrix lagen spektral in dem Lumineszenzbereich aktivierter Filme. Das macht diese Clustergröße zu ei-

nem potentiellen Kandidaten als beteiligtem Fluophor.

Kapitel 3

Neuer experimenteller Aufbau und Methoden

Um mögliche Mechanismen, die zur Lumineszenz von reduzierten Silberoxid-Nanopartikeln führen könnten, unter definierten Bedingungen untersuchen zu können, wurde, wie bereits in der Einführung angedeutet, im Rahmen dieser Arbeit eine neue Ultrahochvakuumkammer (UHV) zur Oberflächenpräparation und Spektroskopie aufgebaut und in eine bereits existierende Clusterapparatur integriert.

In der Clusterapparatur können kleine massenselektierte Metallcluster erzeugt werden, welche dann mittels einer Ionenführung sowohl für Experimente in der Gasphase, als nun auch auf der Oberfläche verwendet werden können. Für die zeitaufgelöste Pump-Probe Spektroskopie mittels fs-Laserpulsen steht ein kommerzielles Femtosekundenlasersystem zur Verfügung.

In diesem Kapitel wird ein Überblick über den gesamten experimentellen Aufbau und die verwendeten Methoden gegeben. Im Speziellen wird auf die aufgebaute UHV-Oberflächenkammer, sowie das neue Flugzeit-Photoelektronen-Spektrometer eingegangen. Des Weiteren findet sich eine kurze Beschreibung der Präparation der MgO-Filme auf Mo(100).

3.1 Überblick über die Clusterapparatur

Die gesamte Clusterapparatur ist in Abb. 3.1 dargestellt. Sie ist modular aufgebaut und besteht insgesamt aus einer Ionenquelle zur Clusterherstellung, einem Ionenführungssystem zum Clustertransport, sowie zwei Experimentierkammern. Diese werden, entsprechend der darin durchgeführten Experimente, als Gasphasen- und UHV-Oberflächenkammer bezeichnet.

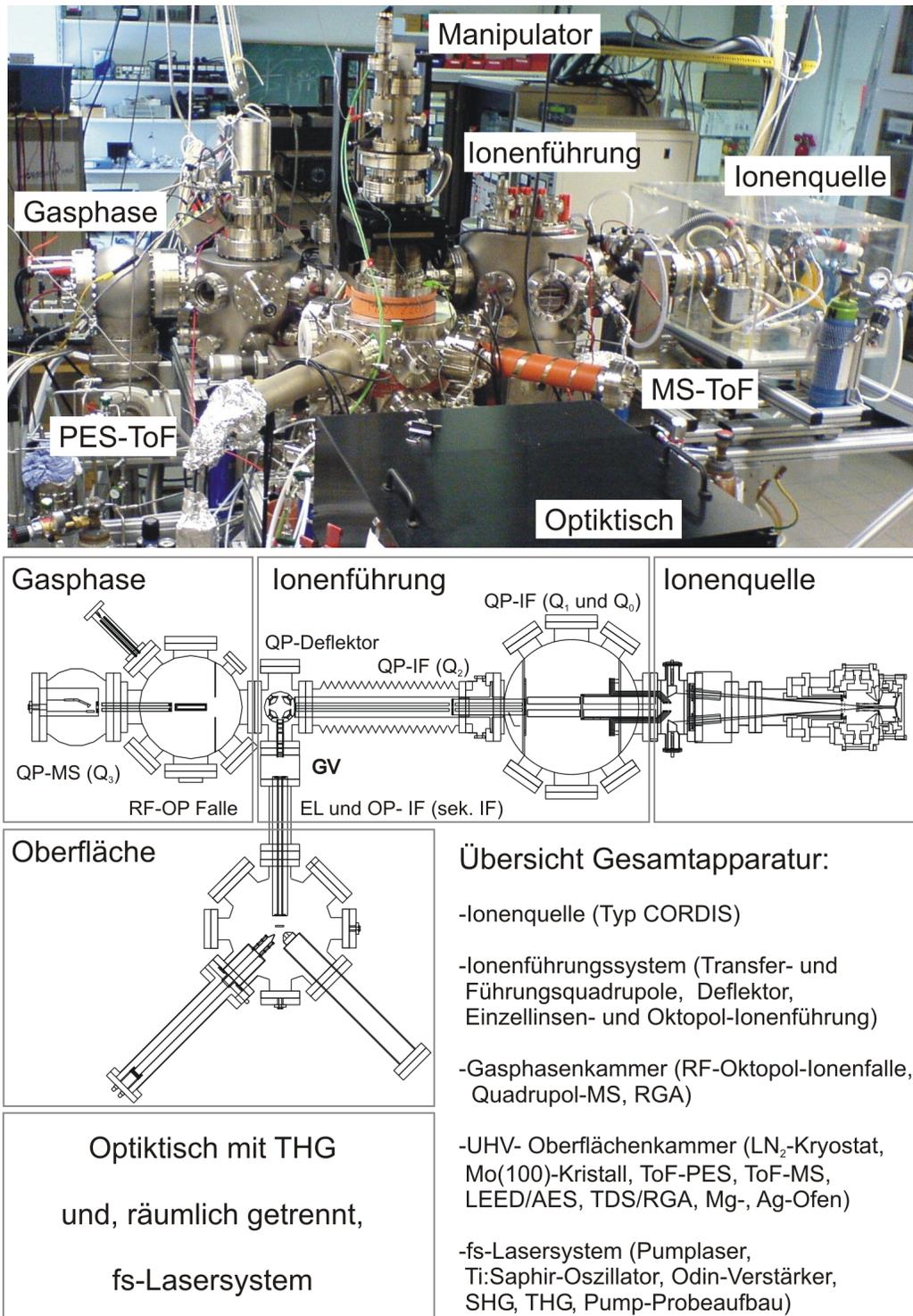


Abbildung 3.1: Gesamtaufbau

Die Gasphasenkammer mit der dazugehörigen Triple-Quadrupol(QP)-Ionenführung und der CORDIS¹-Clusterquelle basiert im Wesentlichen auf dem von H. Heß [61] und S. Wolf [62] vorgestellten System, wie es auch von J. Hagen [63], L. Socaciu [64] beschrieben und verwendet wurde.

Um die Clusterapparatur für UHV-Standard zu adaptieren, wurde sie renoviert und neu aufgebaut. Im Rahmen seiner Masterarbeit erweiterte M. Vaida [65] die Ionenführung (IF) um eine sekundäre Ionenführung. Diese besteht aus einem Quadrupoldeflektor, einer Einzellinse (EL), sowie einem Führungsoktopol (OP-IF) und verbindet die Ionenquelle mit der Oberflächenkammer (vgl. Abb. 6.3).

Das gesamte Quellen- und Triple-Quadrupolsystem ist beweglich auf einem Schienensystem gelagert und kann gegen Gasphasen- und Oberflächenkammer verfahren werden. Beide Kammern sind starr über die Deflektorkammer verbunden. Die Deflektorkammer enthält den Quadrupol-Deflektor. Dieser Deflektor kann mittels einer vertikalen Lineardurchführung soweit angehoben werden, so daß die QP-IF(Q₂) unter dem Deflektor hindurchgefahren und vor der RF-Oktopolfalle positioniert werden kann. In dieser Position stehen die Cluster für Gasphasenexperimente zur Verfügung, wie beispielsweise in [66, 67, 68] beschrieben.

Um Cluster für Depositionsexperimente auf die Oberfläche zu führen, wird die QP-IF(Q₂) 5 cm bis 8 cm vor dem heruntergelassenen Deflektor positioniert. Ein elektrostatisches Potential lenkt die in den Deflektor eintretenden Clusterionen um 90° in Richtung Oberflächenkammer um und in die sekundäre IF hinein. Von EL und OP-IF werden die Cluster auf die Oberfläche zur Deposition geführt. Auf das gesamte verwendete Ionenführungssystem und die Clusterquelle wird in Abschnitt 3.5 noch näher eingegangen.

Mit einem Schiebeventil (GV) kann die Oberflächen-Kammer von der restlichen Apparatur abgetrennt werden, so dass Experimente in beiden Kammern separat betrieben werden können.

Vier Turbomolekularpumpen (Pfeiffer, 2x TPU 510 PMP, 1x TPU 2200, 1x TPU 270) erzeugen das Hochvakuum der Ionenquelle und des Ionenführungssystems. Drei Pumpstufen erhalten im Betrieb ein Druckgefälle über vier Größenordnungen in der Clusterapparatur aufrecht. Der Basisdruck der Gasphasenkammer von $6 \cdot 10^{-9}$ mbar wird von zwei weiteren Turbomolekularpumpen (TPU 510 PMP) erzeugt. Vier Drehschieberpumpen (Balzer 3x Duo 16B und 065DC) evakuieren die insgesamt sechs Turbopumpen vor.

¹Cold Reflex Discharge Ion Source

3.2 Oberflächen(UHV)-Apparatur

3.2.1 Vakuum und Pumpensystem

Die Oberflächen-Experimentierkammer weist einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar auf, der mittels eines dreistufigen Pumpensystems realisiert wird.

Zwei Drehschieberpumpen (Edwards E2M2 und Balzers Duo 016B) evakuieren die Kammer bis zu einem Vorvakuum von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Ab 10^{-2} mbar wird die zweite Pumpstufe in Betrieb genommen, die aus zwei Turbomolekularpumpen (Pfeiffer Vakuum, TPU 510PMP und TPU 170) besteht. Die TPU 170 pumpt zudem die Druckstufe zwischen UHV-Kammer und Clusterdeflektor, sowie die Vitondichtung der Manipulator-Drehdurchführung. Beide Turbos sind separat durch Schiebeventile (Firma VAT) von der Kammer abtrennbar und erreichen bei einer Gesamtpumprate von 700 l/s einen Druck $p \leq 2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Zu ihrer Unterstützung werden ab 10^{-6} mbar eine Ionengetterpumpe (Physical Electronics, 220 l/s), sowie ab 10^{-7} mbar eine wassergekühlte Titansublimationspumpe (ST22, AML TSP2) zugeschaltet.

Nach einem 48 stündigem Ausheizen der Kammer bei 420 K wird der Basisdruck erreicht. Dazu wird die Kammer mit Ausheizdecken ummantelt und mittels eines PID²-Kontrollers gesteuerten Heizbändern aufgeheizt. Nach Beendigung des Ausheizvorganges werden alle internen Filamente in die noch heiße Kammer ausgegast.

Der Kammerdruck wird entsprechend des jeweiligen Arbeitsbereiches mittels Pirani, Ionisations-Messkopf (AML) und dem Getterpumpenstrom bestimmt. Der kalibrierte Restgasanalysator (RGA, Thermo-Onyx) wurde zusätzlich zur Referenzdruckmessung verwendet.

3.2.2 Aufbau der UHV-Oberflächenkammer

Prinzipiell besteht die UHV-Kammer aus dem Manipulatorsystem mit Flüssig-Stickstoff(LN₂)-Kryostat und Probenhalter, der Experimentierkammer zur Probenpräparation, sowie Oberflächenspektroskopie und der unteren Pumpkammer. Zur Minimierung von störenden Wechselwirkungen der Photoelektronen mit externen elektromagnetische Feldern, wurde die gesamte Experimentierkammer mit einer internen μ -Metall Abschirmung ausgestattet.

Die Kammer selbst ist, wie in Abb. 3.2 veranschaulicht, entsprechend der Funktion in drei Ebenen unterteilt.

Die oberste Ebene (Abb. 3.2A) ist mit zwei Eigenbau Flugzeit-Spektrometern (2, 6) versehen, die für Experimente zur zeitaufgelösten Massendesorptionsspektrometrie, [69] und Zweiphotonen Photoemissionsspektroskopie verwendet werden. Zwischen beiden befindet sich das Laser-Eintrittsfenster (1) aus Saphirglas.

²Proportional-Integral-Differentialregler

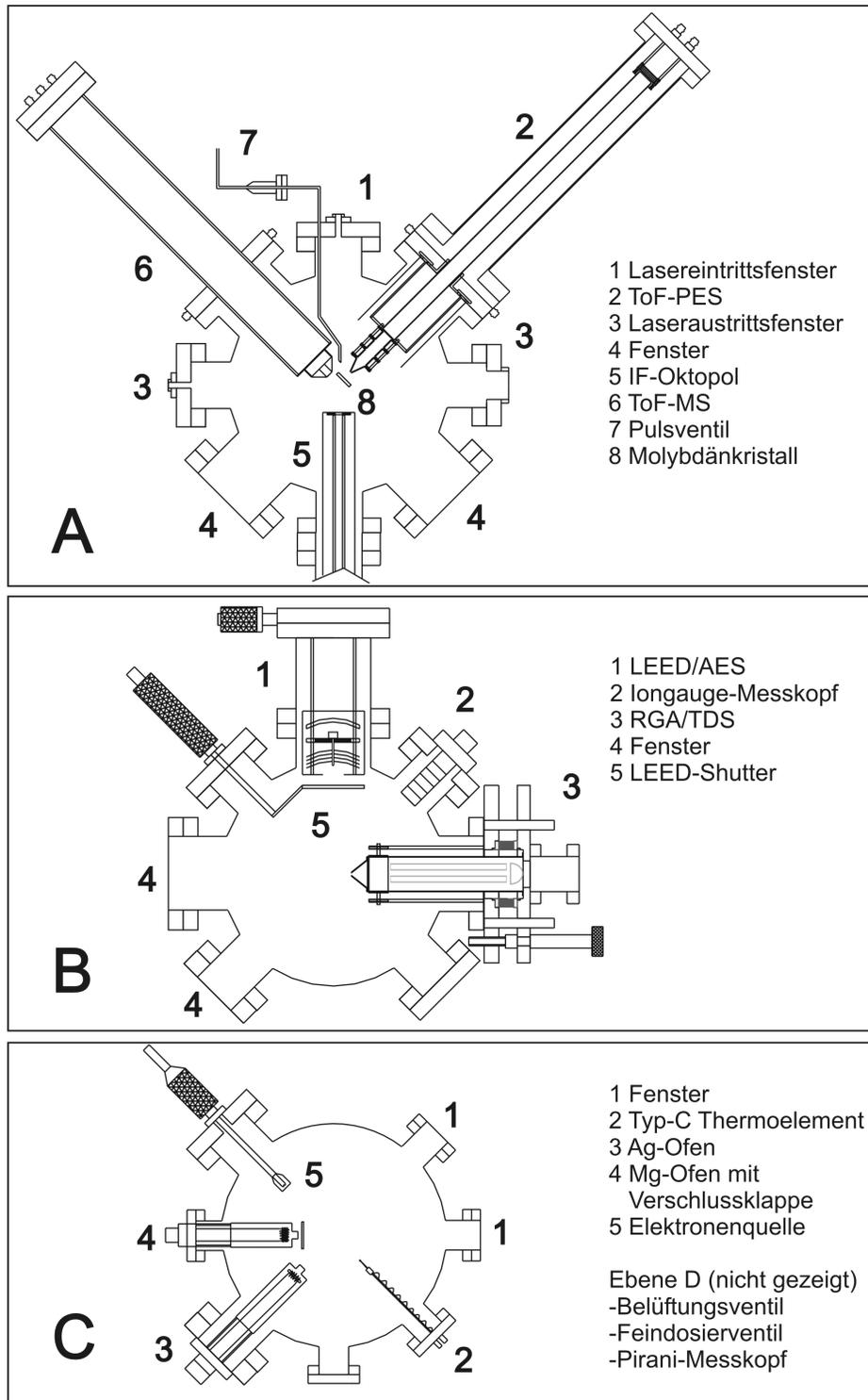


Abbildung 3.2: Übersicht über den Aufbau der Oberflächenkammer

Entsprechend der Ausrichtung der Kristalloberfläche (8) (ToF-PES- oder ToF-MS-Experiment) tritt das Licht unter 90° aus einem der Fenster (4) wieder aus. Zudem ermöglicht ein Pulsventil (7) die Adsorbatbelegung des Substrates. Zur Deponierung von massenselektierten Clustern wird die Probenoberfläche vor dem Oktopolausgang (5) des Ionenführungssystems [65] positioniert. Auf das in dieser Arbeit verwendete PES-Spektrometer wird im Abs. 3.7.1 im Detail eingegangen.

Die mittlere Charakterisierungsebene (Abb. 3.2B) ist mit einem LEED/ AE-Spektrometer (1, Firma OCI Vacuum Microingenieering) und einem für TD-Spektroskopie (3) umgebauten Quadrupol-Restgasanalysator (Firma Thermo Onyx) ausgestattet (siehe Abschnitt 3.3.1). Das LEED/ AE-Spektrometer besitzt eine MCP-Nachverstärkung, so daß auch mit niedrigen Elektronenströmen empfindliche Präparationen vermessen werden können. Zudem kann es in die Kammermitte auf 15 mm Abstand an die Probe und wieder zurückgefahren werden. Eine separate Verschlussklappe (5) schützt die Netze vor Kontaminierung. Der Ionisations-Messkopf (2) wird zur Druckmessung verwendet.

Die untere Präparationsebene (Abb. 3.2C) ist mit Magnesium- und Silber-Verdampfungsöfen, einer Elektronenstoßheizung (5) und Feindosierventilen (nicht dargestellt) ausgestattet. Bei den Verdampfungsöfen handelt es sich um selbstgebaute Quellen, in denen ein um das Verdampfungsgut (Magnesiumband 99.996% (4) oder Ag (3)) gewickelter Tantaldraht ($\phi = 0.4$ mm) mit 1 A bis 2 A (Mg-Ofen) bzw. 6 A (Ag Ofen) Heizstrom das Metall aufheizt und es verdampft. Eine Skimmerabschirmung läßt nur eine gerichtete Ausbreitung der desorbierenden Metallatome auf die 30 mm (Mg) bzw. 15 mm (Ag) entfernte Oberfläche zu. Zusätzlich besitzt der Ag-Ofen ein Thermoelement (Typ K) am Verdampfgut zur Temperaturkontrolle. Der Mg-Ofen ist zudem mit einer Verschlussklappe ausgerüstet. Die Elektronenstoßheizung (5) besteht aus einer handelsüblichen 12 V (50 W) Halogenlampe, deren Glasmantel bis auf Höhe der Glühwendel entfernt und auf einer Lineardurchführung gegen das Kammerpotential isoliert gehalten wurde. Aus der Glühwendel werden mit einem Filamentstrom von 3 A (Stromversorgung: LNG 16-6) Elektronen emittiert und mit 3 kV (Spannungsquelle Knürr-Heinzinger, HN-5000-04) auf die Rückseite des Molybdenkristalls beschleunigt. Mit dieser Elektronenstoßheizung können Temperaturen von bis zu 2100 K erreicht werden.

Als Referenz zur Kalibrierung der Temperaturmessung mittels Typ C Thermoelement (Abs. 3.2.4) wurde ein separates Typ K Thermoelement (2) installiert.

3.2.3 Kryostat und Probenhalter

Ein Manipulatorsystem ermöglicht es, die Probe zwischen den Ebenen zu bewegen und vor den entsprechenden Geräten zu positionieren. Es besteht aus einem Hebetisch zur Vertikalbewegung und einem xy-Verschiebetisch, der eine Bewegung in der Ebene um ± 14 mm zuläßt. Eine Viton gedichtete Drehdurchführung erlaubt die Rotation des Probenhalters um 360° .

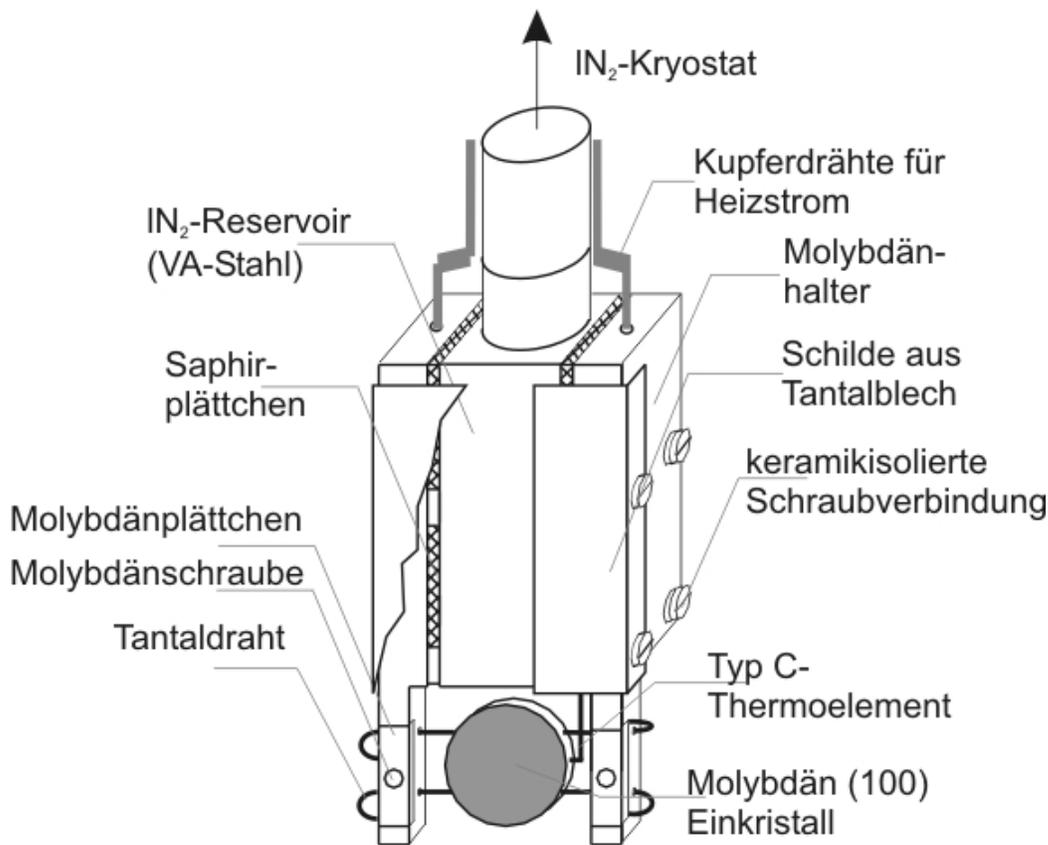


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Probenhalters

Wie in der Einführung bereits erwähnt, wurde das System MgO/Mo(100) als Substrat für weiterführende PES-Experimente an Silberoxid und deponierten Silberclustern gewählt. Aus den einzelnen Präparationsschritten (z.B. Reinigung der Mo-Oberfläche, Clusterimmobilisierung, weiteres siehe Abs. 3.4) ergaben sich einige technische Anforderungen an den Probenhalter, sowie an das Kühl- und Heizsystem.

So mussten Probentemperaturen und deren Messung von 100 K bis 2100 K ermöglicht werden. Für TDS-Messungen sollte sich die Probentemperatur im Bereich von 100 K bis 1200 K stufenlos anfahren lassen können. Zudem musste die Probe gegenüber der Kammermasse isolierbar sein, um das Anlegen einer

Vorspannung³ für die PES zu ermöglichen.

Dazu wurde der von U. Heiz et al. [20] vorgestellte Probenhalter entsprechend Abb. 3.3 modifiziert. Der zentrale Edelstahlblock (VIIA-Stahl) stellt das LN₂-Reservoir dar. Er ist im oberen Drittel hohl gebohrt und direkt mit dem Kryostaten verbunden. Die Stahloberfläche wurde poliert, um den thermischen Kontakt zu den jeweils zwei Saphirplättchen (10 mm x 10 mm x 1 mm) zu optimieren. Diese isolieren die zwei Kristallhalter zu beiden Seiten elektrisch gegen den Kryostaten bei gutem thermischen Kontakt. Zwischen diesen beiden Kristallhaltern ist der Kristall mittels zweier Tantaldrähte (0.4 mm) eingespannt.

Verwendet wird ein scheibenförmiger Molybdänekristall der Firma Matek mit einer auf 0.4° Präzision geschnittenen (100)-Oberfläche. Diese wurde auf besser als 30 nm Rauigkeit einseitig poliert. Der Kristall hat einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 2 mm. In die Seiten wurden oben und unten zwei parallele Nuten von 0.4 mm Breite eingelassen, um den Kristall zwischen die Tantaldrähte einspannen zu können. Diese Drähte wurden mittels Molybdänschräubchen an den Kristallhaltern fixiert, was ein unkompliziertes Austauschen ermöglicht.

Die Halter sind aus Molybdän gefertigt und mit Kupferdrähten (1.4 mm Durchmesser) verbunden, die rückseitig und keramikisoliert am Kryostaten entlang nach oben zu einem externen Anschluß geführt werden. Über diesen Anschluß können die Tantaldrähte mit dem Netzgerät (Lambda Z, UP10-40) verbunden werden, das einen regelbaren Strom bis 40 A bereitstellt⁴. Dieser Strom heizt die Ta-Drähte über deren Widerstand und den eingespannten Mo-Kristall bis 1300 K auf. Für höhere Temperaturen bis 2100 K wird die Elektronenstoßheizung verwendet (Filamentstrom 2.9 A bis 3.1 A bei 3 kV). Vor dem Heizen des Kristalls wird der Kryostat mit LN₂ befüllt.

Um das Bedampfen der Seiten der isolierenden Saphirplättchen mit Metallfilmen während der Filmherstellung (Ausbildung von endlichen Widerständen zur Kammermasse) zu vermeiden, wurden Schutzschilde aus Tantalblech (0.4 mm Stärke) angebracht.

Mittig und parallel zu den Nuten im Mo-Kristall wurde per Funkenerosion ein 3.5 mm tiefes Loch mit einem Durchmesser von 700 µm gebohrt, in welches das Typ-C⁵ Thermoelement (Firma Omega) fest eingesteckt wurde. Die Thermodrähte werden innerhalb einer Keramikisolierung zwischen den Kupferdrähten an der Kryostatrückseite nach außen geführt.

Versuche, das Thermoelement mittels Punktschweißens an der Seite des Kristalls zu befestigen, wurden als zu störanfällig verworfen. Typischerweise wurden Probertemperaturen von 80 K bis 2100 K erreicht.

³Im Folgend als Bias-Spannung bezeichnet.

⁴ab 25-30 A, je nach Betriebsdauer, verdampfen die Ta-Drähte

⁵Wolfram/Rhenium: W5%Rh/W26%Rh

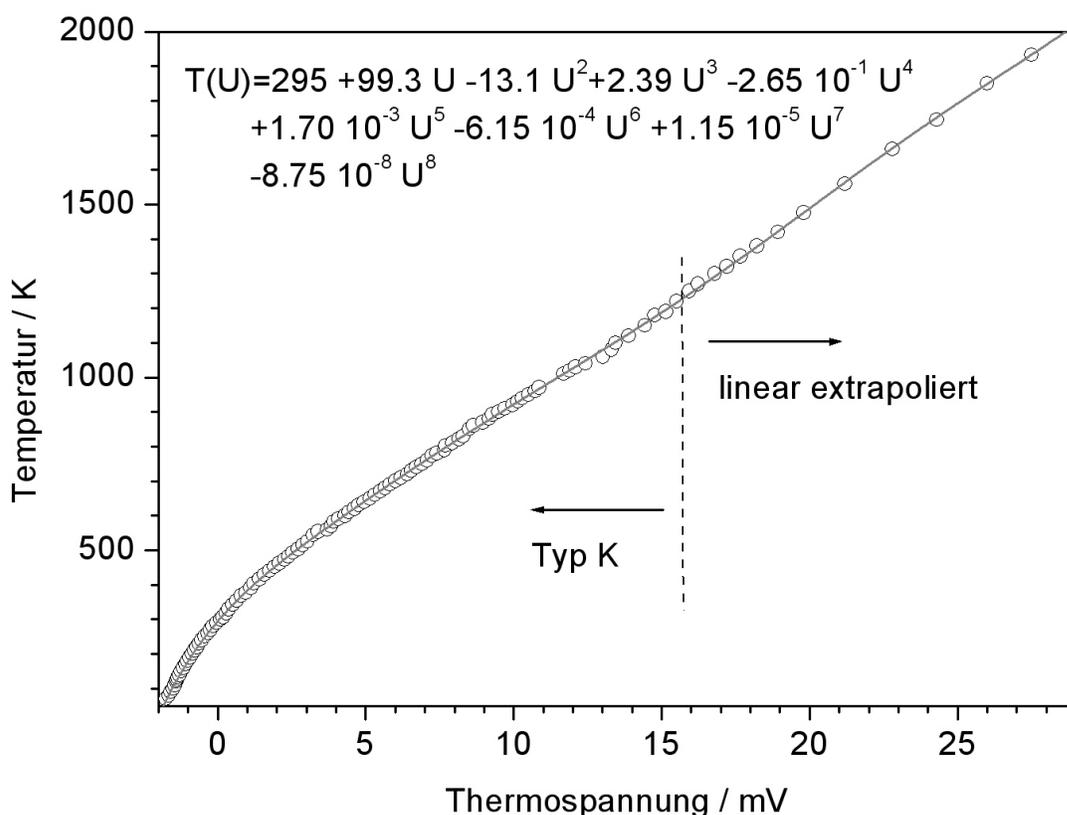


Abbildung 3.4: Kalibrierung des Typ-C Thermoelements

3.2.4 Temperaturmessung und Kontrolle

Bedingt durch das große Temperaturintervall, in dem die Temperaturmessung realisiert werden musste (80 K bis 2100 K), wurde das bis 2300 K stabile W5%Rh/W26%Rh-Thermoelement (Typ-C) verwendet und wie oben beschrieben im Mo-Kristall befestigt.

Die gemessene Thermospaltung⁶ wurde in Referenz zu einem mit der Rückseite des Mo-Kristalls kontaktierbaren und kalibrierten Typ-K Thermoelement (Nickel-Chrom/Nickel) bis 1300 K geeicht (siehe Abb. 3.4). Oberhalb von 1300 K wurde in erster Näherung die Temperatur-Spannungsabhängigkeit linear extrapoliert (vgl. [70]). Die so gewonnenen Werte wurden mit einem Polynom achten Grades angefitet, das dann die Kalibrierfunktion lieferte (Abb. 3.4). Aus Wiederholungsmessungen und Vergleich mit bekannten TDS-Messungen von Mg/Mo(100)[71] wurde ein maximaler Fehler von 5 % oberhalb 200 K bestimmt. Darunter lag er zwischen 10 bis 15 %. Als Referenztemperatur wurden 273 K von Eiswasser in einem Dewar verwendet, das aufgrund der hohen Wärmekapazität eine große thermische Stabilität aufweist.

⁶Seebeckeffekt

Die Thermospannung wurde mit einem Multimeter (Hewlett Packard 34401 A) ausgelesen, das über eine GPIB⁷-Schnittstelle mit einem PC verbunden wurde. Durch ein in Labviewumgebung programmiertes *VI*⁸ konnte die Thermospannung über die Kalibrierfunktion direkt in die aktuelle Temperatur umgerechnet werden. Ein in das Programm integriertes PID-Regelmodul regelte den Heizstrom der Tantaldrähte, so daß ein Sollwert auf 15 K genau mit einer linearen Temperaturrampe angefahren werden konnte. Dazu wurde die aktuelle Temperatur in eine Feedback-Schleife eingelesen und mit den Sollwerten Endtemperatur und Heizrate abgeglichen. Daraus wurde eine Steuerspannung ermittelt und über eine GPIB gesteuerte A/D⁹-Computerschnittstelle (Stanford Research SRS 245) an das Stromnetzgerät gesendet. Dieses regelte dann den entsprechenden Strom ein. Typische Heizraten wurden mit 0.5 K/s bis 4 K/s gefahren. Die Kühlgeschwindigkeit lag entsprechend dem Temperaturbereich und dem Gegenheizstrom zwischen 0.5 K/s bis 5 K/s.

⁷externer paralleler Datenbus (engl. General Purpose Interface Bus)

⁸Virtual Instrument

⁹Analog/Digital

3.3 Methoden der Oberflächenspektroskopie

Im folgenden Teil werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Oberflächenspektroskopie vorgestellt. Sie fanden im Wesentlichen Verwendung bei der Charakterisierung der Magnesiumoxid- und Silberoxidfilme. Da es sich um Standardverfahren handelt, wird auf die Methoden nur überblicksmässig eingegangen. Weiterführende Darstellungen finden sich unter anderem in *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, G. Ertl und J. Küppers [18], *Surface Physical Chemistry*, K. Christmann [72] und *Oberflächenphysik des Festkörpers*, M. Henzler and W. Göpel [36]. Die Methode der Zweiphotonen Photoemission und ihre Realisierung wird gesondert in Abschnitt 3.7.1 beschrieben.

3.3.1 Thermo-Desorptionsspektroskopie(TDS)

Die TD-Spektroskopie untersucht energetische und kinetische Eigenschaften eines Adsorbat-Substratsystems. So lassen sich unter anderem Bindungsenergien bestimmen.

Standardmässig ist das Spektrometer aus einem Quadrupolstabsystem, einem Detektor (Faraday Cup oder Elektronenmultiplier) und einer aufheizbaren Probenoberfläche aufgebaut. Die Oberfläche wird nach Belegung mit Adsorbaten (Bedeckung Θ) bei niedriger Temperatur vor der Quadrupolöffnung positioniert und mit einer konstanten Rate (β) aufgeheizt (0.1 K/s bis 10 K/s).

$$\beta = \frac{\delta T}{\delta t} \quad (3.1)$$

Werden bestimmte kritische Temperaturen erreicht, so desorbieren die Adsorbate von der Oberfläche in die Quadrupolöffnung hinein und können bei geeigneter Wahl des Quadrupolwechselfeldes bis zum Detektor geführt und dort registriert werden.

Allgemein gilt bei Multilagensystemen, daß das Maximum des Massendesorptionssignals bei höchster Temperatur der Bindungsenergie der Adsorbate zum Substrat entspricht. Treten bei niedrigeren Temperaturen weitere Peaks auf, so können sie zumeist Bindungen auf einer Adsorbatschicht zu geordnet werden.

Die Desorptionsrate (R) wird als Funktion der Zeit oder der Temperatur gemessen.

$$R(\Theta) = -\frac{\delta \Theta}{\delta t} = \nu \Theta^n e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (3.2)$$

In diese Gleichung, auch als Polanyi-Wigner-Gleichung bezeichnet [72], gehen die Boltzmannkonstante (k), die Temperatur (T), die Desorptionsenergie (E_D) und die Reaktionsordnung (n) ein. Der Frequenzfaktor (ν) wird nach Redhead [73] mit 10^{13}s^{-1} angegeben.

Entsprechend der Desorptionsmechanismen wird zwischen den Reaktionsordnungen (n) unterschieden.

Die nullte Ordnung beschreibt Desorption aus Multilagen. Unabhängig von der Konzentration der Adsorbate haben die Maxima die gleiche Anstiegsflanke, die dann schnell abfällt, sobald das Adsorbatreservoir aufgebraucht ist.

Bestimmt die Adsorbat-Substratbindung die Desorptionskinetik, so wird der Mechanismus als Desorption erster Ordnung bezeichnet. Die Desorptionsspektren besitzen einen asymmetrischen Kurvenverlauf, die Position des Intensitätsmaximums ist unabhängig von der Adsorbatbedeckung. Unter Kenntnis der Temperatur (T_{max}) läßt sich hier die Polanyi-Wigner-Gleichung nach Redhead [73] approximieren.

$$E_{Des} = kT_{max}(\ln(\frac{\nu T_{max}}{\beta}) - 3.64) \quad (3.3)$$

Für Desorptionen zweiter Ordnung wird eine Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen bei zunehmender Bedeckung beobachtet. Hier ist die Rekombination von atomaren Adsorbaten zu den desorbieren Molekülen der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Die Peaks weisen eine symmetrische Form auf.

Gebrochenzahlige Ordnungen beschreiben Desorptionen von Rändern der Inselstrukturen auf Oberflächen.

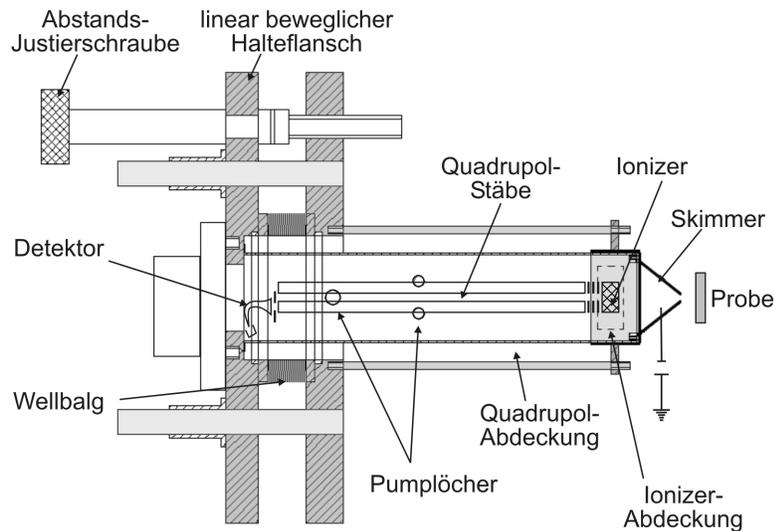
Das hier verwendete TDS wurde so konstruiert, daß auch ein Betrieb als Restgasanalysator möglich ist. Dafür wurde ein kommerzieller Quadrupol-RGA (VGQ 100, Thermo Onix) mit einer zylindrischen Abschirmung und einem Skimmer versehen. Seitlich der Abschirmung wurden zum differentiellen Pumpen Löcher [20], sowie in Höhe des Ionizers breite Öffnungen angebracht. Dies ist schematisch in Abb. 3.5 veranschaulicht.

Wurde im TDS-Mode (Abb. 3.5a) das Spektrometer in die Kammermitte gefahren, so wurde die Ionizeröffnung durch den feststehenden Verschlussring bedeckt. Ausschließlich Atome und Moleküle aus der Region der Skimmeröffnung konnten nun ionisiert und detektiert werden. Diese wurden beim Hochheizen der Probenoberfläche in die 3 mm entfernte Skimmeröffnung¹⁰ desorbiert.

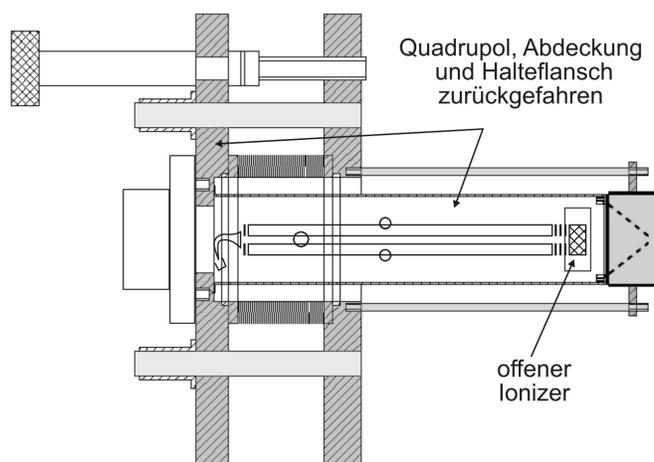
Aus der RGA-Betriebssoftware *Gasworks*, *Multi Ion Monitoring Modus* wurden die Detektorströme des spektroskopierten Massensignals als dynamische Daten ausgelesen und in Abhängigkeit der dazugehörigen Temperatur in ein Labviewprogramm eingebunden. Daraus ergab sich eine Darstellung des Massensignals der desorbierten Moleküle bzw. Atome in Abhängigkeit der Proben-temperatur.

¹⁰An den Skimmer kann eine Spannung angelegt werden, um einen Elektronenstrom vom Ionisator auf die Oberfläche zu vermeiden [20].

3.3. Methoden der Oberflächenspektroskopie



(a) TDS-Mode



(b) RGA-Mode

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des TDS/RGA-Spektrometers für beide Betriebsmodi

Um im RGA-Modus zu messen (Abb. 3.5b), wurden Abschirmung und Spektrometer zurückgefahren, bis die Öffnungen seitlich des Ionisators freigelegt wurden. Somit konnten Restgase des Vakuums ionisiert und gemessen werden. Der detektierbare Massenbereich war auf 100 amu beschränkt.

3.3.2 Elektronenspektroskopie

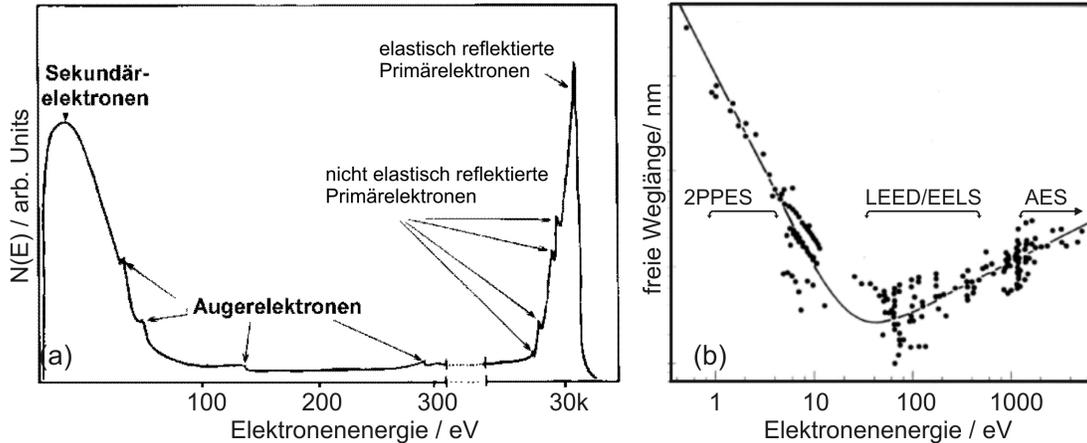


Abbildung 3.6: (a) Elektronenverteilung in Abhängigkeit von Detektionsenergie; (b) mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern, in Abhängigkeit von ihrer Energie nach Seah et al. [74]

Werden Elektronen auf eine Probe geschossen, so wechselwirken sie mit der Oberfläche, erzeugen Sekundär- und Auger-Elektronen, oder werden inelastisch und elastisch gestreut (Abb. 3.6a). Ihre Eindringtiefe hängt dabei stark von ihrer Energie ab (Abb. 3.6b). So weisen Elektronen mit Energien von 10 eV bis 3000 eV eine Eindringtiefe von nur wenigen Atomlagen auf, so daß sich ihre Wechselwirkungsprozesse zur Oberflächenspektroskopie eignen.

Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Entsprechend der de Broglie Beziehung, in die der Impuls (p_e) und die Masse (m_e) der Elektronen eingehen,

$$\lambda = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} \quad (3.4)$$

lassen sich Elektronen durch ihre Wellenlänge beschreiben. Setzt man kinetische Energien (E_{kin}) von 50 eV bis 500 eV voraus, so ergeben sich Wellenlängen von 0.8 Å bis 1.3 Å, die in der Größenordnung von Festkörper-Gitterstrukturen liegen. Die Elektronen können an diesen Gittern gebeugt werden, was nach der Bragg-Bedingung zu Interferenzeffekten führt. Diese geben dann Auskunft über die Gitterstruktur.

Abb. 3.7 zeigt den schematischen Aufbau eines typischen Spektrometers zur Detektion gebeugter Elektronen in der Viergitter-LEED-Anordnung. Von der Kathode emittierte Elektronen werden durch ein Potential beschleunigt und mittels

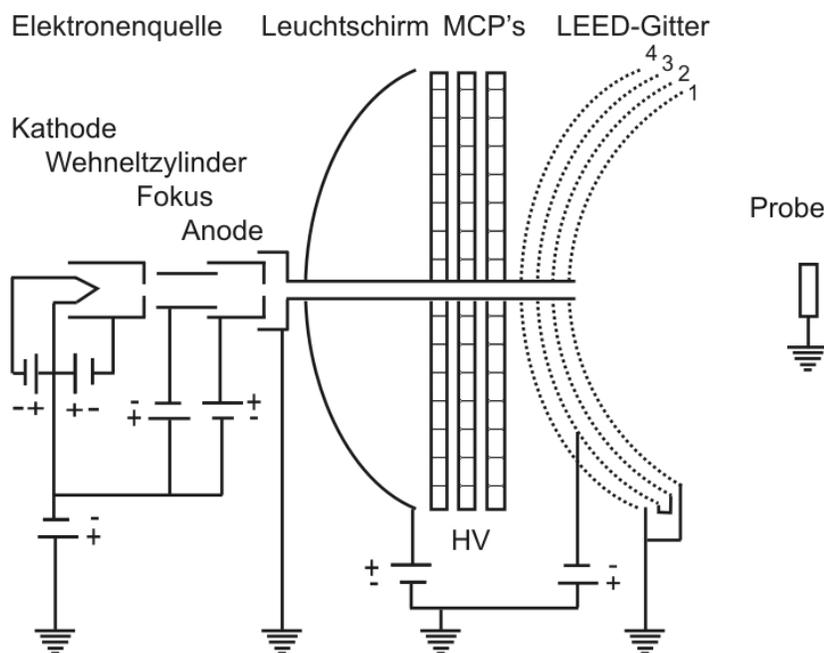


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Viergitter-LEED-Optik

Anode und Wehneltzylinder auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Elektronenquelle, Probe und Gitter 1 liegen auf Kammermassenpotential um Elektronenablenkung durch elektrische Felder zu minimieren.

Neben den an der Oberfläche gebeugten Elektronen treten auch inelastisch gestreute Elektronen auf, die mittels elektrostatischem Abbremspotential (Gitter 2 und 3) herausgefiltert werden. Die gebeugten Elektronen passieren die Gitter und treffen dann auf einem Leuchtschirm auf (Gitter 4 auf Kammermasse). Im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers werden die Elektronen zuvor durch eine MCP-Anordnung verstärkt. Auf dem Leuchtschirm leuchten die von den Elektronen getroffenen Stellen auf und machen das charakteristische Beugungsbild sichtbar. Dieses wird von einer, hinter dem Schirm und dem Fenster der Vakuumkammer befestigten CCD-Kamera registriert. Im Allgemeinen wurden in den hier dargestellten Experimenten die folgenden Einstellungen verwendet:

- Primärenergie: 50 eV bis 120 eV,
- Fokusspannung: 3.5 kV bis 4 kV,
- Oberflächenstrom: 1 μA bis 2 μA ,
- MCP-Spannung: 700 V bis 800 V.

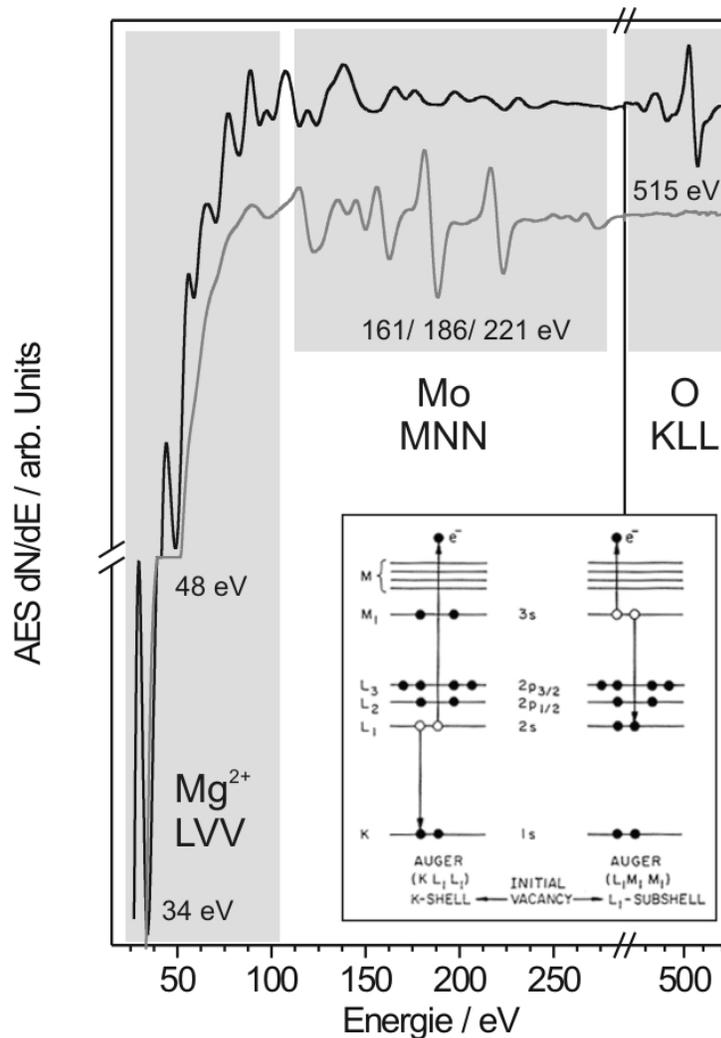


Abbildung 3.8: Auger-Spektren von Mo(100) und MgO/Mo(100); Inset: Schematische Darstellung von AES-Übergängen

Auger-Elektronenspektroskopie(AES)

Werden Probenoberflächen mit energiereichen Elektronen in der Größenordnung von 1 keV bis 4 keV beschossen, so sind die Elektronen in der Lage weitere Elektronen aus kernnahen Schalen herauszuschlagen.

In dem im Inset der Abb. 3.8 dargestellten Beispiel wird ein Sekundärelektron aus der K-Schale emittiert. Das entstandene Kation relaxiert, indem ein Elektron aus einer höheren Schale (hier L-Schale) nachrückt. Die dabei freiwerdende Energie kann zum einen in Form eines Röntgenquants abgegeben werden oder ein weiteres Elektron emittieren (hier auch aus der L-Schale). Dieses wird entsprechend des Prozesses als Auger-Elektron bezeichnet, dessen nähere Bezeichnung sich dann von den beteiligten Schalen ableitet (hier KLL, oder LMM im Inset).

Die Energie dieser Elektronen ist elementspezifisch, so daß sich die Methode aufgrund ihrer Oberflächensensitivität als Sonde zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung (Probenreinheit) eignet.

Als AE-Spektrometer wurde die Viergitter-Optik des LEED-Spektrometers verwendet (vgl. Abb. 3.7). Elektronenquelle, Probe und Gitter 1 befinden sich auf Kammermasse, so daß die emittierten Auger-Elektronen einen nahezu feldfreien Raum durchlaufen. Die Potentiale auf Gitter 2 und 3 fungieren als Filter, die nur Elektronen mit einer Energie grösser als das Gegenfeld ($e \cdot U$) transmittieren lassen. Das 4. Gitter hat wieder Massenpotential und verhindert eine kapazitative Kopplung der Modulationsspannung von Gitter 2, 3 zur MCP/Leuchtschirm-Anordnung, die als Elektronenkollektor fungiert. Durch die Modulationsspannung kann dem Signal eine Frequenz aufgepägt werden, die eine Signalverstärkung mittels Lock-In-Technik ermöglicht. Die sich daraus ergebende differentielle Darstellungsform dN/dE wird im Allgemeinen aufgrund der Übersichtlichkeit beibehalten.

Abb. 3.8 zeigt typische Auger-Elektronenspektren einer Molybdän-Oberfläche und eines 12 ML starken Magnesiumoxidfilms auf dem Molybdänsubstrat. Man erkennt beim reinen Molybdän die typischen MNN-Übergänge bei 186 eV und 221 eV. Der bei 270 eV auftretende Peak kann sowohl Kohlenstoff, als auch dem Molybdän selbst zugeordnet werden [75]. Mit zunehmender MgO-Bedeckung nimmt die Intensität der Mo-Peaks ab und MgO-Strukturen bei 34 eV (Mg^{2+} , LVV) und 515 eV (O, KLL) bilden sich heraus. Der 34 eV LVV-Übergang ist typisch für oxidiertes Magnesium, der Hauptpeak von metallischem Mg liegt dagegen bei 44 eV, so daß die Position des Übergangs als Monitor für Untersuchungen der Magnesiumoxidation verwendet werden kann [71]. Die 48 eV und 59 eV Strukturen werden nach Janssen et al. [76] den MgO Doppelionisationen zugeordnet.

Typische Parameter zum Betrieb des AE-Spektrometers sind im Folgenden zusammengestellt:

- Primärenergie: 2 keV,
- Oberflächenstrom: 50 μA ,
- LI-Modulationsspannung: 10 V,
- LI Time Sensitivität: 3 s, 1 V.

Elektronen-Energieverlustspektroskopie(EELS)

Bedingt durch die niedrigen kinetischen Energien, mit der die Elektronen auf die Oberfläche beschleunigt werden, stellt EELS eine sehr oberflächensensitive Methode zur Spektroskopie von elektronischen Strukturen dar.

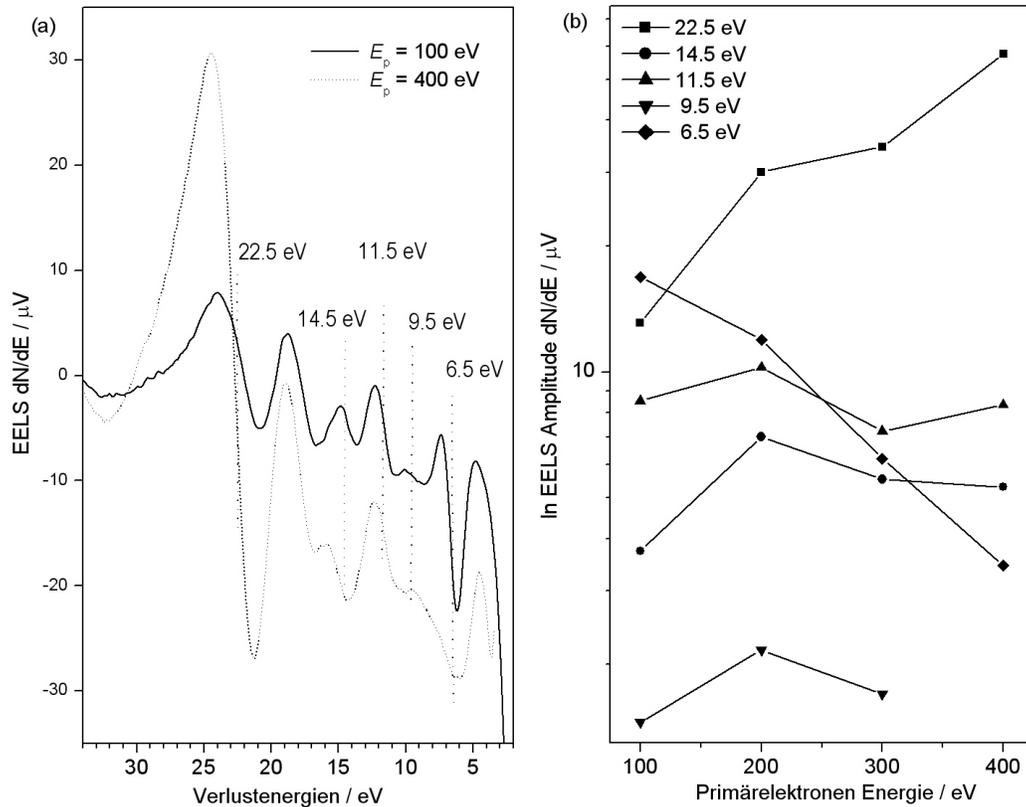


Abbildung 3.9: (a) EELS dN/dE von MgO/Mo(100) für Primärenergien E_p 100 eV und 400 eV; (b) Amplitude der Verluststrukturen in Abhängigkeit von E_p

Die von der Probe inelastisch reflektierten Elektronen wurden detektiert und bezüglich ihrer Energieverluste untersucht. Da analog zum AES-Modus Lock In-Technik zur Signalverstärkung verwendet wurde, ergaben sich die Spektren in differentieller Form dN/dE . In der Literatur finden sich sowohl Darstellungen in dieser Form, als auch in der integrierten Variante. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde in dieser Arbeit jeweils die in der Literatur verwendete Form gewählt.

Abb. 3.9a zeigt Elektronen-Energieverlustspektren von Magnesiumoxidfilmen in der differentiellen Darstellung. Abhängig von der Primärenergie (E_p) änderte sich die Amplitude der Verluststrukturen, wie in Abb. 3.9b dargestellt.

So nahm beispielsweise die Amplitude der 22.5 eV Struktur mit steigendem E_p zu. Da mit E_p auch die Eindringtiefe der Elektronen größer wurde (vgl. Abb. 3.6), konnte auf eine Innerlagen- bzw. Festkörperwechselwirkung geschlossen wer-

den. Dagegen sank die Intensität der 6.5 eV Struktur mit steigendem E_p ab. Die Verluste müßten also von Wechselwirkungen an der Oberfläche stammen. Die übrigen detektierten Verluststrukturen bei 9.5 eV, 11.5 eV und 14.5 eV zeigten keine systematische Intensitätsänderungen.

Diese Beobachtungen wurden durch die Zuordnung der Strukturen zu Verlustmechanismen entsprechend den Publikationen von Hayden et al. [77] und Henrich et al. [78] bestätigt (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: MgO EELS Verlustenergien

Verlustenergie	Wechselwirkung
6.5 eV	Interbandübergang in Oberflächen korrelierte Zustände
9.5 eV	O-Mg interionischer Übergang
11.5 eV	O-Mg interionischer Übergang
14.5 eV	O-Mg interionischer Übergang
22.5 eV	MgO Festkörperplasmonen (O_{2p}^{2-})

Da das Viergitter-Spektrometer ursprünglich nicht für derartige EELS-Experimente konzipiert wurde, ist die Energieauflösung mit etwa 0.5 eV relativ eingeschränkt. Die besten Spektren wurden mit dem folgenden Parametersatz aufgenommen:

- Primärenergie: 100 eV, 200 eV, 300 eV, 400 eV,
- Wehneltspannung: 0 V,
- Oberflächenstrom: 8 μ A,
- LI-Modulationsspannung: 2 V,
- LI-Time/Sensitivität: 1 s/250 meV.

3.4 Probenpräparation

Wie bereits in der Einführung beschrieben wurde ein zur Photoemissionsspektroskopie an auf Oberflächen deponierten Adsorbaten, geeignetes Substratsystem gesucht.

Zum einen sollte die elektronische Struktur der Adsorbate von der des Substrates separierbar sein, zum anderen das Substrat eine hohe thermische Leitfähigkeit (Cluster-Immobilisierung) besitzen und Oberflächenaufladungen durch Elektronenemission vermieden werden. Diese Eigenschaften vereinen dünne Isolatorfilme auf einem Metallsubstrat.

Derartige Filme besitzen eine große Bandlücke [79], in das idealerweise keine Zustände angeregt werden können. Damit sollten Valenzzustände der Adsorbate unabhängig spektroskopierbar sein. Sind die Filme dünn genug (7-12ML), so können Elektronen aus dem Metall nachtunneln [21], was Oberflächenaufladungen durch Photoemission verhindert.

Ein solches vielfach untersuchtes System stellen ultradünne Magnesiumoxidfilme dar, die auf einer Molybdän (100)-Oberfläche aufgewachsen wurden [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 20]. Diese Filme weisen eine gute thermische Leitfähigkeit und thermische Stabilität (bis 1300 K) [20] auf.

Im Folgenden werden zusammenfassend die grundlegenden Präparationsparameter zusammengestellt. Speziell auf die MgO-Filme wird detailliert in Kapitel 4.1 eingegangen.

3.4.1 Molybdän(100)-Substrat

Molybdän ist ein grau glänzendes Metall mit einer Austrittsarbeit von 4.53 eV an der (100)-Oberfläche [80] und einem Gitterabstand von 3.15 Å. Durch die hohe Schmelztemperatur von 2900 K und nur 5 % Gitterfehlانpassung der bcc-Kristallstruktur zum MgO-Gitter, ist Molybdän ein ideales Trägersubstrat.

Um die Molybdänoberfläche von Adsorbaten und Verunreinigungen, wie Kohlenstoff, Schwefel und anderen Beimischungen zu befreien, wurde der Kristall in einer $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 Atmosphäre auf 1200 K bis 1300 K geheizt [71]. Dabei wurden die auf der Oberfläche befindlichen Verunreinigungen zum Großteil oxidiert und konnten desorbieren. Ein anschließendes Hochheizen auf 1900 K bis 2000 K desorbierte das gebildete Molybdänoxid und brachte weitere Verunreinigungen aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche. Diese Reinigungsprozedur wurde in mehreren Zyklen solange durchgeführt, bis im LEED scharfe Beugungsreflexe zu erkennen waren und die Konzentrationen der Verunreinigungen wie Schwefel unterhalb der Detektionsempfindlichkeit des AES lagen. Da sich bei 270 eV der Kohlenstoff-Hauptpeak und ein Molybdänpeak im Rahmen der Spektrometerauflösung überlagern [75], wurde nur die Peakreduzierung auf ein Minimum erreicht.

Um die Mo(100)-Oberfläche vor einer neuen Präparation von den MgO-Filmen

zu befreien, wurde die Probe auf über 1800 K geheizt. Bei dieser Temperatur konnte MgO vollständig desorbieren.

3.4.2 Ultradünne Magnesiumoxidfilme

Die MgO-Filme wurden entsprechend den Untersuchungen in Kap. 4 präpariert. Die sich daraus hinsichtlich Stöchiometrie, Struktur und Fehlstellendichte ergebenden optimalen Parameter und Verfahrensweisen sind wie folgt zusammengefaßt.

Der dabei und im Folgenden verwendete Begriff des *Annealens*, bezeichnet das langsame Aufheizen einer Probe auf eine bestimmte Temperatur mit anschließendem Halten der Temperatur. Typische Heizraten lagen zwischen 2 K/s bis 5 K/s. Wesentlich schnelleres Heizen bis 30 K/s, auch als Flashen bezeichnet, wurde ausschließlich mit der Elektronenstoßheizung realisiert. Das Herunterkühlen der Probe gegen LN₂ erfolgte entsprechend dem Temperaturbereich mit 10 K/s bis 20 K/s oberhalb 1100 K, darunter langsamer mit 6 K/s bis 1 K/s.

MgO/Mo(100)-Filme mit geringer Defektdichte:

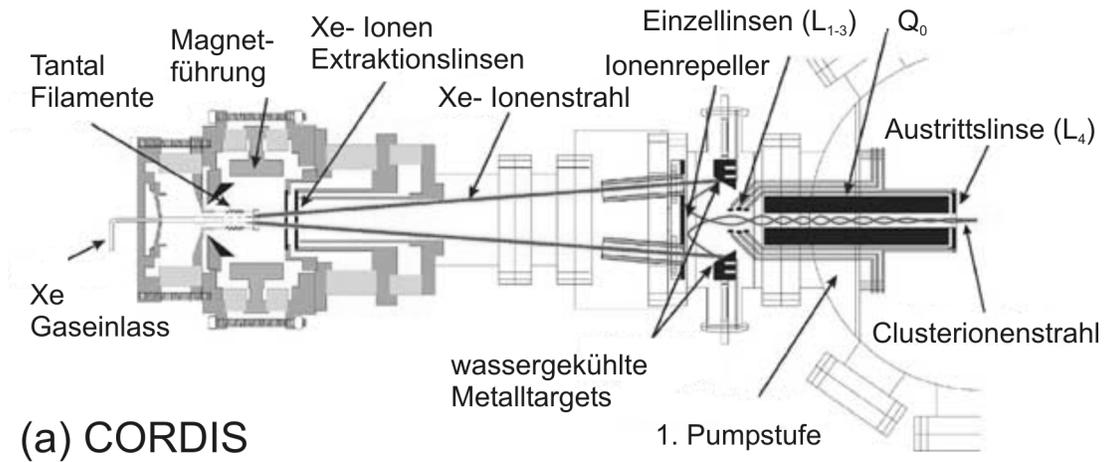
- Reinigung Mo(100)-Oberfläche,
- Positionierung der Mo(100)-Oberfläche 3 cm bis 4 cm vor der Ofenöffnung und heizen des Kristalls auf 600 K,
- 10 min vorheizen des Mg-Ofens bei geschlossenem Shutter, um Verunreinigungen zu entfernen und einen konstanten Mg-Fluß zu ermöglichen,
- Aufdampfen von Mg in $1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar O₂ mit niedrigen Aufdampfzeiten von 0.10(5) ML/ min bei 600 K Kristalltemperatur,
- Annealen des MgO-Films bei 1000 K bis 1040 K für wenige Sekunden.

MgO/Mo(100)-Filme mit Oberflächen O-Fehlstellen (F_S-Zentren):

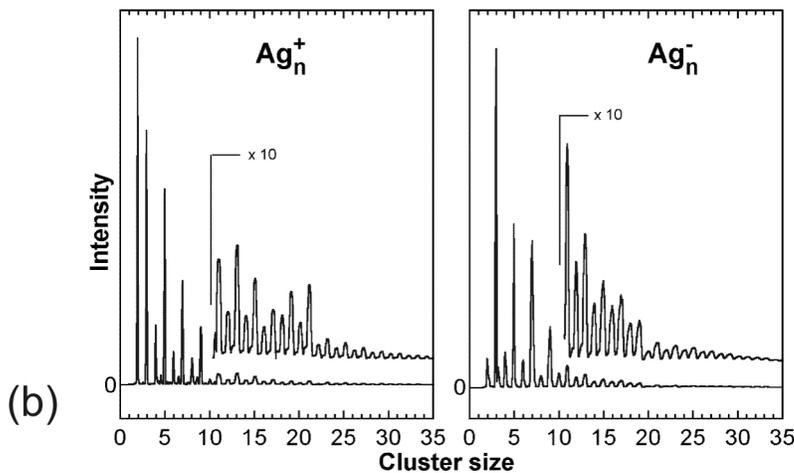
- MgO-Filme mit geringer Defektdichte herstellen, wie oben beschrieben,
- heizen auf Temperaturen größer 1060 K für 0.5 min bis 2 min (entsprechend Temperatur),
- oder Beschuß des MgO-Films mit 14 mA·s Elektronen ($E_{kin} = 100$ eV).

3.5 Clusterquelle und Ionenführung

Mittels einer Sputter-Ionenquelle wurden Silbercluster hergestellt, die für die in Kapitel 6.1 vorgestellten Depositionsexperimente verwendet wurden. Die dafür genutzte Primärquelle vom Typ CORDIS¹¹ (Firma Rokin) wird in Kombination mit einem Tripelquadrupolsystem (Firma Extrel) betrieben [81, 64, 63] (Abb. 3.10).



(a) CORDIS



(b)

Abbildung 3.10: (a) Schematische Darstellung der CORDIS-Sputterquelle; (b) Massenverteilung von Silberclustern, die mit der CORDIS hergestellt wurden [81]

Xenongas, das in die Primärquelle eingelassen wird, wird durch Kollision mit Elektronen ionisiert, die von sechs Wolframfilamenten emittiert werden. Mittels einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und elektrostatischen Austrittslinsen

¹¹Cold Reflex Discharge Ion Source

werden die Xenon-Ionen beschleunigt und auf vier wassergekühlte Targets (hier 2-3 mm starke Silber-Goldfolie) geschossen. Bedingt durch ihre hohen kinetischen Energien lösen sie Atome und Cluster aus den Targets heraus. Ein kleiner Anteil (ca. 1 % [82]) dieser gesputterten Teilchen weist eine Ladung auf und kann durch die Ionenrepeller-Elektrode und ein Einzellsenssystem (L_{1-3}) in den ersten Quadrupol Q_0 geführt werden (zum Vergleich auch Abb. 6.3). Die heißen Cluster zeigen noch eine breite Massen- und Energieverteilung. Durch Stöße mit Heliumatomen (Reinheit 6.0) werden die Clusterionen thermalisiert, sowie kollimiert. Dadurch reduziert sich die Breite der energetischen Energieverteilung ΔE_{kin} drastisch. Im nachfolgenden Quadrupol Q_1 werden die Clusterionen masseselektiert (Einstellung Ladung-Masseverhältnis) und mittels weiterer Linsen in den Transferquadrupol Q_2 geleitet. Hier erfolgt ein weiterer Thermalisierungsschritt und die Clusterführung in den Quadrupoldeflektor. In Abb. 3.10b sind typische Massenspektren von Anionen und Kationen dargestellt, wie sie mit reinen Silbertargets hergestellt und auf den Gitterstäben von Q_2 gemessen wurden [81].

Der Quadrupoldeflektor lenkt die Cluster um 90° in ein weiteres Einzellsenssystem, das die Ionen weiterführt und durch das geöffnete Gateventil in einen Transferoktopol (OP-IF) fokussiert. Von hier werden die Cluster dann bis auf die Oberfläche geleitet (Abb 3.1). Entsprechend der kinetischen Energie der Ionen (≈ 8 eV) wird die Oberfläche mit einem repulsiven Potential versehen, um die Teilchen auf *Softlanding*-Depositionsenergien mit $E_{kin} \leq 1$ eV pro Atom abzubremsen. Typischerweise zeigten Ag_3 -Cluster des 5.3(2) mm breiten Clusterstrahls eine kinetische Energieverteilung von 1.9(1) eV, das heißt, 0.6 eV pro Clusteratom (siehe Abb. 6.2).

Eine ausführliche Beschreibung dieser sekundären Ionenführung findet sich in M. Vaidas Masterarbeit [65]. Die Charakterisierung des Clusterstrahls und die Darstellung der durchgeführten Depositionsexperimente findet sich in Abs. 6.1.

3.6 Femtosekunden-Lasersystem

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde ein kommerzielles Femtosekunden(fs)-Lasersystem verwendet, das sich im Wesentlichen aus einem Titan:Saphir(Ti:Sa)-fs-Oszillator, einem Multipass-Verstärkersystem und den dazugehörigen Pumplasern zusammensetzt.

Im Folgenden sollen kurz die wichtigsten Aspekte zum Prinzip von fs-Lasersystemen dargelegt und das Gesamtsystem vorgestellt werden.

3.6.1 Titan:Saphir-Oszillator

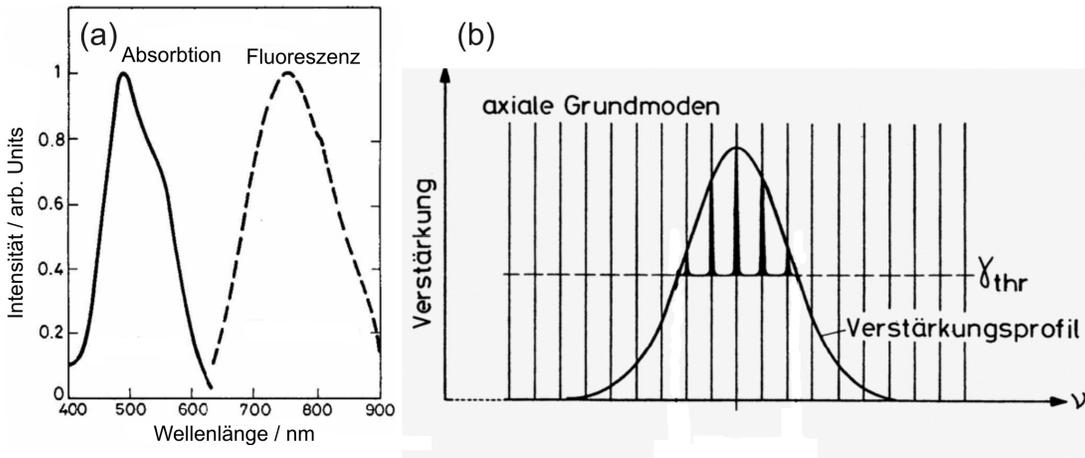


Abbildung 3.11: (a) Fluoreszenz und Absorptionsspektren eines Ti:Sa-Kristalls, (b) Verstärkung von Lasermoden innerhalb eines Verstärkungsprofils und oberhalb eines Schwellwertes γ_{thr}

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit einem modengekoppelten Ti:Sa-fs-Oszillator vom Typ Kapteyn-Murmane [83, 84] durchgeführt. Das laseraktive Medium ist ein mit Ti^{3+} -Ionen dotierter Saphirkristall (Al_2O_3), der eine Absorptionsbande um 500 nm aufweist. Die Ti^{3+} -Ionen, die mit dem Kristallgitter wechselwirken, verursachen eine als Laserübergang nutzbare Emissionsbande mit einem Maximum um 790 nm. Abb. 3.11a stellt die Absorptions- und Emissionsbande eines Ti:Sa-Kristalls dar [85].

Um die emittierten Photonen als Laserstrahlung nutzen zu können, müssen sie mehrfach den Kristall innerhalb eines Resonators durchlaufen und weitere stimulierte Emission induzieren. Dabei hängen die Frequenzen der Oszillatormoden von der optischen Länge des Resonators (L) ab [86].

$$\nu_i = i \frac{c_0}{2L} \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (c_0 \text{ Lichtgeschwindigkeit}) \quad (3.5)$$

Liegen die Intensitäten der Moden, wie in Abb. 3.11b gezeigt, über einem Schwellwert (γ_{thr}) und innerhalb eines Verstärkerprofils, so können diese Moden verstärkt werden. Durch Phasenkopplung dieser longitudinalen Moden (10^6) ergeben sich diskrete Laserpulse. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Pulsen entspricht der Dauer eines Resonatorumlaufes.

Die Modenkopplung (engl. Mode Locking) kann durch verschiedene Mechanismen realisiert werden. In dem hier beschriebenen Oszillator-System wurde das Kerr-Lens-Mode-Locking [87] verwendet.

Als Kerr-Linse wird die Selbstfokussierung intensiver Laserfelder bezeichnet. Bei diesen hohen Intensitäten des elektromagnetischen Feldes (E_0) kann der nicht-lineare Anteil des Brechungsindex nicht mehr vernachlässigt werden, er wird intensitätsabhängig.

$$n(\omega) = n_0(\omega) + n_{nl}(\omega) |E_0(\omega)|^2 \quad (3.6)$$

Fokussiert man den Pumplaser in den Ti:Sa-Kristall, so wird eine Besetzungsinversion aufgebaut, die durch stimulierte Emission unter Aussendung von Photonen relaxiert. Diese Photonen erzeugen einen kontinuierlichen Laserstrahl, der einen räumlichen Intensitätsgradienten über den Strahlquerschnitt aufweist. Dieser Intensitätsgradient führt zu einer Verbiegung der Wellenfronten und damit zur Selbstfokussierung. Der Resonator wird nun so konfiguriert, daß die stärker fokussierten Strahlanteile mit gekoppelten Moden eine effektivere Verstärkung erfahren, während die Verluste für nicht gekoppelte Moden hoch sind. Es kann sich daraus ein stabiler Puls mit gekoppelten Moden ausbilden.

Je mehr Moden ein Puls enthält, umso größer wird seine spektrale Breite (FWHM $\Delta\nu$). Gleichzeitig nimmt nach Heisenberg die zeitliche Pulslänge (FWHM $\Delta\tau$) ab.

$$\Delta\tau\Delta\nu \geq K \quad (3.7)$$

Die Konstante K wird durch die Pulsform definiert. Für gaußförmige Pulse gilt $K = 0.441$, für sech² Pulse $K = 0.315$. Damit kann aus der spektralen Breite des Pulsspektrums ($\Delta\lambda$) die minimale Pulslänge abgeschätzt werden.

$$\Delta\tau \geq K \frac{\lambda_0^2}{c_0 \Delta\lambda} \quad (3.8)$$

Abb. 3.12 zeigt schematisch den Aufbau und Strahlengang des KML-Ti:Sa-Oszillators [88] im konventionellen Mode-Locking-Modus. Über einen Einkopplungsspiegel wird die zweite Harmonische des Nd:YVO₄-Pumplasers (Spectra, Millennia) eingekoppelt. Passend zu der Ti:Sa-Absorptionsbande liegt diese bei 532 nm. Linse und Fokussierspiegel bündeln das Licht im Kristall. Die entstehenden Pulse im Wellenlängenbereich von 790 nm bis 810 nm durchlaufen resonatorintern ein Prismenpaar zweimal um die durch optische Elemente auftretende Gruppengeschwindigkeitsdispersion zu kompensieren. Da die roten Wellenlängenanteile des Pulses gegenüber den blauen eine höhere Geschwindigkeit aufweisen, würden die

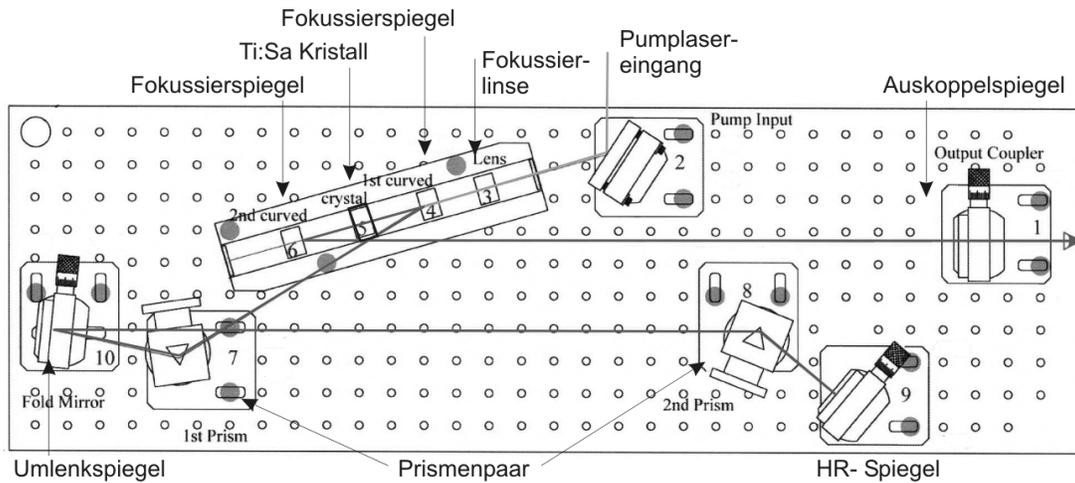


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau des Titan:Saphir-fs-Oszillators (Kapteyn-Murnane Labs.). Der Resonator ist über den Umlenkspiegel (HR) gefaltet aufgebaut.

Pulse ohne Kompression eine zeitliche Verbreiterung erfahren. Dieser, sogenannte positive Chirp, würde schon nach wenigen Umläufen zur Pulsdestabilisierung führen. Mittels einer Intensitätsfluktuation innerhalb des Resonators läßt sich die Modenkopplung initiieren. Standardmäßig wird dazu ein Prismentisch angestoßen.

Die Pulse werden schließlich durch einen halbdurchlässigen Spiegel ausgekoppelt. Zur Pulscharakterisierung standen ein Faserspektrometer (Avantes, AVS-S2000, 600 nm bis 900 nm) und ein Autokorrelator (APE) zur Verfügung. Im Normalbetrieb ergaben sich die folgenden Parameter:

- Zentralwellenlänge: 805 ± 10 nm,
- Spektrale Breite: 60 nm bis 70 nm,
- Pulslänge: > 50 fs, (> 30 fs am Fourierlimit),
- Repitionsrate: 87 MHz,
- gemittelte Leistung: 320 ± 30 mW,
- Pulsenergie: 3.7 ± 0.4 nJ,

Etwa 7 % der Gesamtleistung wurden mittels Strahlteiler (BSP) abgetrennt, um in Spektrometerfaser und Fotodiode (EOT) eingekoppelt zu werden. Die restlichen Laserpulse wurden als Seed-Pulse für das nachgeschaltete optische Verstärkersystem verwendet.

3.6.2 Multipassverstärker

Dieses Verstärkersystem (Odin, Quantronix) ist ein Multipass-System, das nach dem *chirped pulse amplification*-Prinzip [89] betrieben wurde. Um optische Komponenten zu schonen, wurden die Pulse mittels optischer Gitter zeitlich auf 30 ps bis 100 ps aufgeweitet (gechirped). Eine vom Seed-Laser getriggerte (EOT Diode) Pockelszelle selektierte aus den 87 MHz Pulsen des Oszillators einen Puls aus 87tausend heraus und erzeugte so eine Puls-Repitionsrate von 1 kHz. Die transmittierten Pulse wurden in einen vorgepumpten Ti:Sa-Kristall fokussiert, in dem sie die Emission induzierten. Um die Besetzungsinversion vollständig zu depopulieren, durchliefen die Seedpulse den Kristall achtfach (Multipass). Anschliessend wurden die nun um das $3 \cdot 10^5$ fache verstärkten Pulse mittels Gitterkompressor wieder komprimiert.

Zur Erzeugung der Besetzungsinversion im Ti:Sa-Kristall wurde ein Nd:YLF-Laser (Quantronix, 527 DQ-1, 14 W) verwendet. Es ergaben sich für die verstärkten Pulse typischerweise:

- Zentralwellenlänge: 800 ± 10 nm,
- Pulslänge: > 45 fs,
- Repetitionsrate: 1 kHz,
- gemittelte Leistung: 1000 ± 50 mW,
- Pulsenergie: 1 mJ,

3.6.3 Optischer Aufbau

Abb. 3.13 zeigt den schematischen Gesamtaufbau. Um weitere Anregungswellenlängen zur Verfügung zu haben, wurde aus der Fundamentalwellenlänge von 800 nm die zweite (SHG: 400 nm) oder dritte Harmonische (THG: 266 nm) erzeugt [86].

Dazu wurde hinter dem Verstärkerausgang ein nichtlinearer BBO-Kristall (SHG) positioniert, der einen Teil der Pulse in die zweite Harmonische mit 400 nm konvertierte. Die nichtkonvertierten 800 nm Pulse wurden mittels Strahlteiler (BSP) optisch abgetrennt und über eine feste Kompensatorstrecke geführt. Der blaue 400 nm Anteil lief über eine motorisierte Verzögerungstrecke (Newport, GPIB gesteuert) zur kontinuierlichen Veränderung des zeitlichen Abstands zum 800 nm Puls. Beide Strahlen wurden zum Heber (Turm) gelenkt, der die Strahlenebene von der des Tisches auf Kammerebene anhob und durch ein Fenster in das Maschinenlabor leitete.

3.7 Zweiphotonen Photoemissionsspektroskopie

Im folgenden Abschnitt wird eine kurze Einführung in die verwendete Methode der Zweiphotonen Photoemission gegeben. Das dafür aufgebaute Flugzeitspektrometer und der Messaufbau werden vorgestellt. Desweiteren wird auf die Auswertung der Daten eingegangen.

3.7.1 Methode der 2PPE-Spektroskopie

Basierend auf dem Photoeffekt [19] wird bei der Zweiphotonen Photoemission durch ein Pump-Photon ein Elektron aus einem besetzten Zustand in einen unbesetzten Zustand angehoben. Ein zweites Photon (Probe-Photon) emittiert das Elektron ins Vakuum, worauf das Elektron dann energieaufgelöst detektiert wird. Durch Variation des zeitlichen Abstandes der beiden Pulse kann eine Information über die Zustandslebensdauer gewonnen werden.

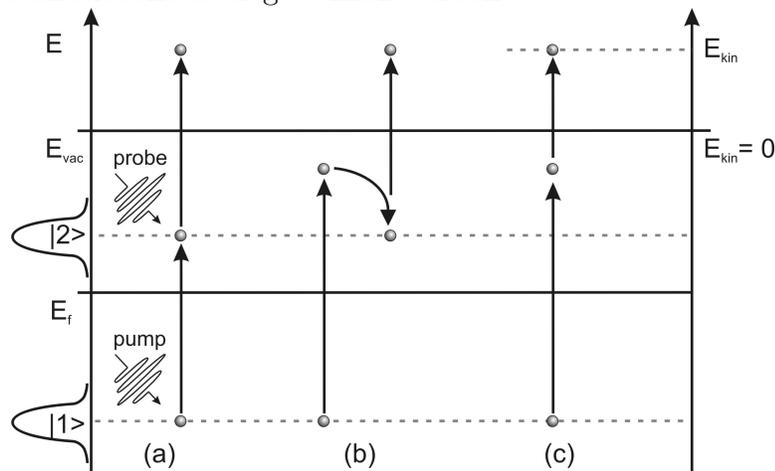


Abbildung 3.14: 2PPES Anregungsmechanismen; (a) resonante Anregung; (b) sekundäre Streuprozesse, PE-Energie unabhängig von $h\nu_{Pump}$; (c) virtueller Übergang

Abb. 3.14 zeigt mögliche zweiphotonische Anregungsmechanismen [91]. Entspricht die Energie des Pump-Photons ($h\nu_{Pump}$) der Energiedifferenz aus Anfangs ($E_{|1\rangle}$)- und reellen Zwischenzustand ($E_{|2\rangle}$), daß heißt $h\nu_{Pump} = |E_{|1\rangle} - E_{|2\rangle}|$, so wird die Anregung als resonant bezeichnet (Abb. 3.14a).

Ist dagegen $h\nu_{Pump} > |E_{|1\rangle} - E_{|2\rangle}|$, so können sekundäre Streuprozesse die Energie des Elektrons oberhalb E_f in den reellen Zwischenzustand absenken. Die Energie des emittierten Elektrons ist unabhängig von $h\nu_{Pump}$, da der gleiche Zwischenzustand detektiert wird (Abb. 3.14b). Als mögliche Streumechanismen kommen Elektronen, Defekt- und Phononenstreuung in Frage.

Existiert dagegen kein reeller Zwischenzustand, so kann bei ausreichend hohen

Pulsintensitäten eine Anregung über virtuelle Zwischenzustände erfolgen (Abb. 3.14c).

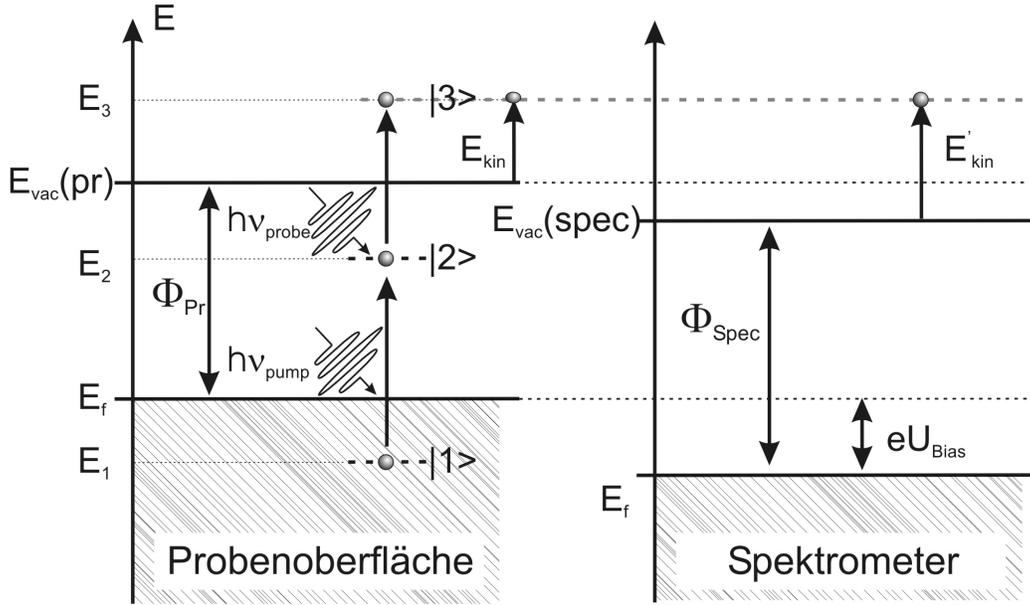


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Meßprinzips

Abb. 3.15 stellt das Messprinzip dar. Zur Vereinfachung werden Streuprozesse vernachlässigt. Zweiphotonisch wird ein Elektron über das Vakuumniveau (E_{vac}) der Probe angeregt. Der Abstand zwischen Fermienergie (E_f) der Probe und E_{vac} der Probe wird als Austrittsarbeit (Φ_{Pr}) bezeichnet. Die Austrittsarbeit der Probe ist materialspezifisch und hängt von Struktur¹², Adsorbaten oder auch Defekten (Dotierungen) ab.

Es werden alle Elektronen emittiert, deren Endzustandsenergien größer als E_{vac} der Probe sind. Der energetische Abstand der Elektronen zu E_{vac} des Spektrometers entspricht dann der gemessenen kinetischen Energie (E'_{kin}) (vgl. Abb. 3.15). Die schnellsten gemessenen Elektronen kommen aus den höchsten besetzten Ausgangszuständen des Systems¹³. Dagegen können die langsamsten gemessenen Elektronen nur knapp E_{vac} ¹⁴ der Probe überwinden. Sie stammen aus den tiefsten spektroskopierbaren Zuständen und haben im Fall von Ausgangszuständen die größte Bindungsenergie. Es gilt also:

$$E_{bindg} = E_{vac}(pr) - E_1 = E_f - E_1 + \Phi_{pr}. \quad (3.9)$$

¹²Die Mo-Oberfläche besitzt entsprechend ihrer Struktur verschiedene Austrittsarbeiten (nach S. Berge et al. [80] ist $\Phi_{Mo(100)} = 4.53(2)eV$, dagegen $\Phi_{Mo(110)} = 4.95(2)eV$)

¹³bei Metall von E_f

¹⁴ $E_{vac}(Probe) \leq E_{vac}(Spektrometer)$ wird durch Einstellung des Oberflächenpotentials U_{bias} sichergestellt

Liegen Probe und Spektrometer auf gleichem Potential ($U_{bias} = 0$), so gleichen sich ihre Fermienergien an. Das hat zur Folge, daß bei unterschiedlichen Vakuumenergien die im Spektrometer gemessenen kinetischen Elektronenenergien sich von den ursprünglich von der Probe emittierten, um die Differenz der Austrittsarbeiten ($\Delta E_{vac} = \Delta\Phi$) unterscheiden. Die gemessene kinetische Energie der Elektronen $E_{kin}(\text{Spektrometer})$ wird in Referenz zu $E_{vac}(\text{Spektrometer})$ bestimmt (vgl. Abb. 3.15).

Ist $E_{vac}(\text{Probe}) < E_{vac}(\text{Spektrometer})$, so können die langsamsten aus der Probe emittierten Elektronen $E_{vac}(\text{Spektrometer})$ nicht überwinden und werden aus dem detektierten Spektrum geschnitten. Um dies zu vermeiden wird eine Biasspannung U_{bias} ($eU_{bias} > \Delta E_{vac}$) von 2 V bis 5 V angelegt, die $E_{vac}(\text{Probe})$ relativ zu $E_{vac}(\text{Spektrometer})$ anhebt und dadurch die Detektion aller Elektronen erlaubt. Gilt also:

$E_{vac}(\text{Probe}) + eU_{bias} \geq E_{vac}(\text{Spektrometer})$, so werden alle emittierten Elektronen detektiert. Unter Kenntnis der minimalen kinetischen Elektronenenergie (E_{kin}^{min}) und E_f der Probe (bei Metallen die maximale kinetische Energie E_{kin}^{max}) kann die Austrittsarbeit der Probe Φ_{Pr} bestimmt werden.

$$\Phi_{Pr} = h\nu_{pump} + h\nu_{probe} - E_{kin}^{min} - E_f \quad (3.10)$$

3.7.2 Aufbau des Flugzeit-Spektrometers und Messwertfassung

Wie im obigen Abschnitt beschrieben, wird mittels Photoemission die Elektronenzustandsenergie über die kinetische Energie der emittierten Elektronen detektiert. Eine Möglichkeit E_{kin} der Elektronen zu bestimmen, stellt die Messung ihrer Flugzeit (ToF) über eine bekannte Strecke dar. Diese Methode wird als Flugzeitspektroskopie bezeichnet.

Der Aufbau des Flugzeit-Photoemissionsspektrometers ist in Abb. 3.16 dargestellt. Es besteht hauptsächlich aus der Probenoberfläche, einem Flugrohr und einer Detektoreinheit. Um eine möglichst feldfreie Flugstrecke zu erhalten, wurde das Flugrohr aus einer doppelten μ -Metallröhre (Wandstärke je 0.5 mm) aufgebaut und mit einer zusätzlichen externen μ -Metallabschirmung versehen (innere Kammerverkleidung und Spektrometerkammer).

Desweiteren ist das Spektrometer vor dem Flugrohr mit einem Skimmer und einer Einzellinse ausgestattet. Der Skimmer besitzt eine Eintrittsöffnung von 2.9 mm Durchmesser. Seine Aufgabe ist die Selektion eines kleinen Raumwinkels von Elektronen, die von der 4 mm entfernten Probe emittiert wurden. Damit soll eine zusätzliche Verbreiterung durch Elektronen die unter einem zu großen Winkel zur Oberflächennormalen emittiert wurden, vermieden werden.

Das Einzellinsensystem wurde konzipiert, um die vom Skimmer transmittierten Elektronen bei geeigneten Potentialen zu parallelisieren und so die Transmission des Spektrometers zu erhöhen. Es wurde aber in dieser Arbeit nicht

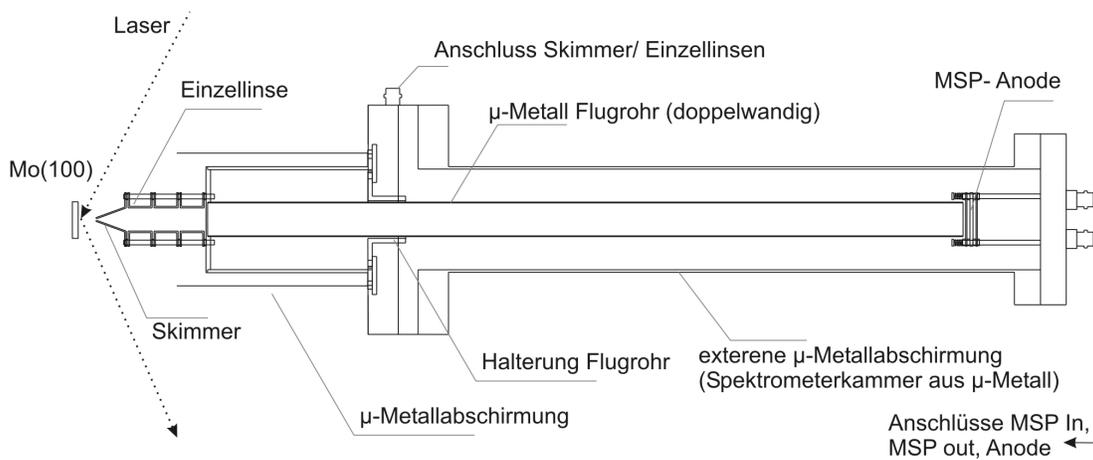


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers

verwendet, Skimmer und Linsen wurden auf Kammerpotential betrieben und als Verlängerung des Flugrohres (auch Kammermasse) betrachtet. Daraus ergab sich eine Gesamtflugstrecke, inklusive Probenabstand, von 541 mm.

Um Störfelder durch Inhomogenitäten der Austrittsarbeit zu minimieren und um die Spektrometerraustrittsarbeit zu definieren, wurden das gesamte Flugrohr, der Skimmer, die Linsen und das Netz vor dem Detektor mit Sprühgraphit versehen. Damit ergab sich die Spektrometerraustrittsarbeit $\Phi_{spec} = 4.45$ eV nach Hotzel [92].

Unter etwa 60° zur Oberflächennormalen traf der Laser auf die Probe und löste Elektronen heraus, die in Richtung der Normalen detektiert wurden. Durch das Laseraustrittsfenster wurde der Strahl wieder aus der Kammer geführt. In der Praxis wurde die Laserposition auf der Probe auf ein maximales Detektorsignal optimiert und eine identische Strahlposition bei Kammeraustritt angestrebt.

Messung und Signalverarbeitung

Vor Kammereintritt wurde etwa 1 % des Strahls durch einen Strahlteiler ausgekoppelt und in einer Photodiode als Referenzsignal registriert. Dieses Signal wurde als START-Puls in die Multichannelscalerkarte (Fast P7887) im Messrechner eingelesen. Der schematische Aufbau der Datenerfassung ist in Abb. 3.17 wiedergegeben.

Durch Auftreffen des Laserpulses wurde im Idealfall im Mittel weniger als ein Elektron aus der Oberfläche gelöst¹⁵ und durch die angelegte repulsive Biasspannung zum Flugrohreingang (Skimmeröffnung) beschleunigt. Anschließend durchlief das Elektron die feldfreie Flugstrecke mit konstanter Geschwindigkeit.

¹⁵Zur Vermeidung von Raumladungseffekten und Selbstbeschleunigung [93, 94] der Elektronen sollten pro Puls weniger als ein Elektron emittiert werden.

3.7. Zweiphotonen Photoemissionsspektroskopie

Am Ende der Flugstrecke passierte das Elektron ein graphitisiertes Netz und wurde mit 120 V auf eine MSP¹⁶-Anordnung (El-Mul Technologies) beschleunigt. Diese Anordnung bestand aus beschichteten Glasperlen (20 nm bis 100 nm Durchmesser), die zwischen zwei Elektroden (MSP IN und MSP OUT) gruppiert wurden. Trafen Elektronen auf die Perlenbeschichtung im Bereich des MSP-Eingangs (In), so wurden Sekundärelektronen herausgelöst. Mittels der, zwischen den Elektroden angelegten Hochspannung (3.2 kV) wurden die Elektronen in Richtung MSP-Ausgang (Out) beschleunigt, wobei durch weitere Kollisionen der Elektronenstrom kaskadenhaft um Faktor 10^6 - 10^7 verstärkt wurde. Diese Elektronenlawine wurde weiter auf den Anodenteller (300 V) beschleunigt und als Spannungspuls detektiert.

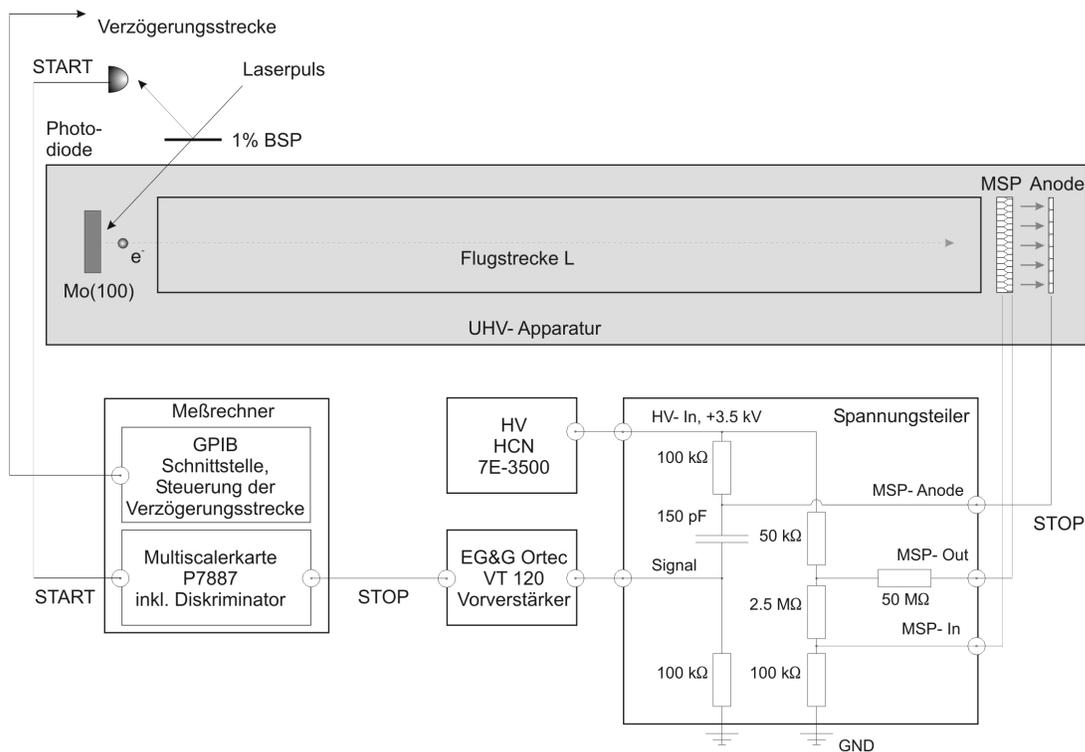


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Datenaufnahme-Elektronik zur Flugzeitmessung

Dieser Spannungspuls wurde möglichst kammernah über einen Kondensator ausgekoppelt und vorverstärkt (EG&E Ortec VT 120). Dies musste vor dem Kabel zur Signalübertragung in den PC erfolgen, um Störsignale nicht mitzuverstärken. Der Schaltplan des Spannungsteilers, der die 3.5 kV Eingangsspannung der HV-Versorgung (HCN 7E-3500) auf das Detektorsystem aufteilt, ist ebenfalls in Abb. 3.17 gegeben.

¹⁶MSP-Micro Sphere Plates

Das Anoden-Signal wurde in die Multichannelscalerkarte als STOP-Puls registriert. Mit Hilfe des internen Diskriminators wurden Untergrundrauschen und Störsignale minimiert. Die Scalerkarte hatte mit einer Datenrate von 4 Ghz eine Zeitaufösung von 250 ps und konnte pro Startpuls mehrere Ereignisse detektieren (Multiple Hit). Daher traten neben denen des MSP-Detektors keine weiteren Totzeiten auf. Typischerweise wurden mit folgenden Einstellungen der Skalerkarte gearbeitet:

- Binwidth: 0.25 ns,
- Sweeps: $2 \cdot 10^5$,
- Acquisition Delay: 176 ns oder 352 ns,
- Discriminator Level: 2 meV bis 5 meV.

3.7.3 Datenanalyse und Energieauflösung

Datenanalyse

Auf der feldfreien Flugstrecke ($L = 0.541$ m) besaßen die Elektronen eine konstante Geschwindigkeit. Durch Anlegen einer Bias-Spannung zwischen Probe und Flugrohr erfuhren die Elektronen eine Beschleunigung auf den ersten 4 mm zwischen Probe und Flugrohrspitze. Dieser nichtlineare Beitrag zur Gesamtgeschwindigkeit konnte vernachlässigt werden. Damit ergab sich aus der Flugdauer ($\Delta t = t - t_0$) für die gemessene kinetische Energie der Elektronen:

$$E'_{kin} = \frac{m_e}{2} \left(\frac{L}{\Delta t} \right)^2. \quad (3.11)$$

Der Startzeitpunkt (t_0), an dem das Elektron beim Auftreffen des Laserpulses auf die Probenoberfläche emittiert wurde, unterschied sich aufgrund der Signallaufzeitunterschiede etwas vom Diodenstartsignal. Um t_0 zu bestimmen wurde eine Serie von Spektren mit unterschiedlicher Biasspannung an der Probenoberfläche aufgenommen. Die Energiespektren wurden nach Abzug der Biasspannung grafisch dargestellt und bis zu optimaler Überlagerung unter Variation von t_0 verschoben¹⁷. Damit ergab sich für die resultierende kinetische Energie der Elektronen (E_{kin})

$$E_{kin} = \frac{m_e}{2} \left(\frac{L}{t - t_0} \right)^2 - eU_{bias}. \quad (3.12)$$

Bei der Transformation des Flugzeitspektrums

$$\left| \frac{dN}{dt} \right| \longrightarrow \left| \frac{dN}{dE_{kin}} \right| \quad (3.13)$$

¹⁷Dies stellt eine Variation der Verfahrensweise dar, E_{kin} in Abhängigkeit von eU_{bias} graphisch aufzutragen und t_0 als Parameter des quadratischen Fits zu bestimmen.

müssen ebenfalls die Intensitäten reskaliert werden. Dabei gilt:

$$\frac{dN}{dE_{kin}} = \frac{dN}{dt} \left| \frac{dt}{dE_{kin}} \right| = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{(t - t_0)^3}{m_e L^2} \quad (3.14)$$

$$= \frac{dN}{dt} \cdot \sqrt{\frac{m_e L^2}{8}} \cdot E_{kin}^{-3/2}. \quad (3.15)$$

Ist Φ_{Spekt} bekannt, so kann bei bekannter Anregungsenergie aus E_{kin} die Zwischenzustandsenergie (E_2) und die Ausgangszustandsenergie (E_1) bestimmt werden (siehe Abb. 3.14). Dabei gilt:

$$E_2 - E_f = E_{kin} + \Phi_{spec} - h\nu_{probe}$$

und

$$E_1 - E_f = E_{kin} + \Phi_{spec} - h(\nu_{pump} + \nu_{probe}). \quad (3.16)$$

Analyse- und Messsoftware

Um die Datentransformation einfacher und schneller zu gestalten, wurde in einer Labview-Umgebung ein Auswerteprogramm *TofPESV7.vi* geschrieben (Abb. 3.18). Es erlaubte die direkte Konvertierung der Daten von der Flugzeit- auf die E_{kin} -Skala (Abb. 3.18a), ihre Darstellung, sowie die Speicherung der transformierten Daten. Bis zu vier Spektren konnten getrennt eingeladen und verglichen werden. So war eine schnelle erste Begutachtung der Messdaten möglich. Zudem konnte, wie oben beschrieben, durch Variation von t_0 bei einer Spektrenserie mit verschiedenen Biasspannungen, die t_0 -Kalibrierung durchgeführt werden.

Durch Eingabe der Anregungswellenlängen des Pump- und Probephotons (Abb. 3.18b), sowie der Spektrometerraustrittsarbeit ($\Phi_{spec} = 4.45$ eV) konnten die Spektren auch als Zwischen- oder Ausgangszustandsspektren dargestellt werden.

Desweiteren stand für die Pump-Probe-Messung ein von M. Vaida ebenfalls in Labview-Umgebung geschriebenes Messprogramm zur Verfügung. Dieses ermöglichte die Messung der Transienten, indem die Anzahl registrierter Elektronen über 2000 Sweeps gezählt und mit der aktuellen Position der Verzögerungsstrecke kombiniert wurden. Danach wurde entsprechend der gewählten Schrittweite die Verzögerungsstrecke gefahren und ein neuer Messpunkt begonnen. Auf diese Weise wurden mehrere Transienten gemessen und anschließend gemittelt.

Spektrometerkalibrierung

An dieser Stelle soll kurz die Spektrometerkalibrierung am Beispiel Mo(100) beschrieben werden.

Es wurde ein Satz von PE-Spektren mit verschiedenen Biasspannungen aufgenommen. Nach Abzug der verschiedenen Biasspannungen wurde t_0 variiert, bis eine optimale Überlagerung der Spektren erreicht wurde.

Kapitel 3. Neuer experimenteller Aufbau und Methoden

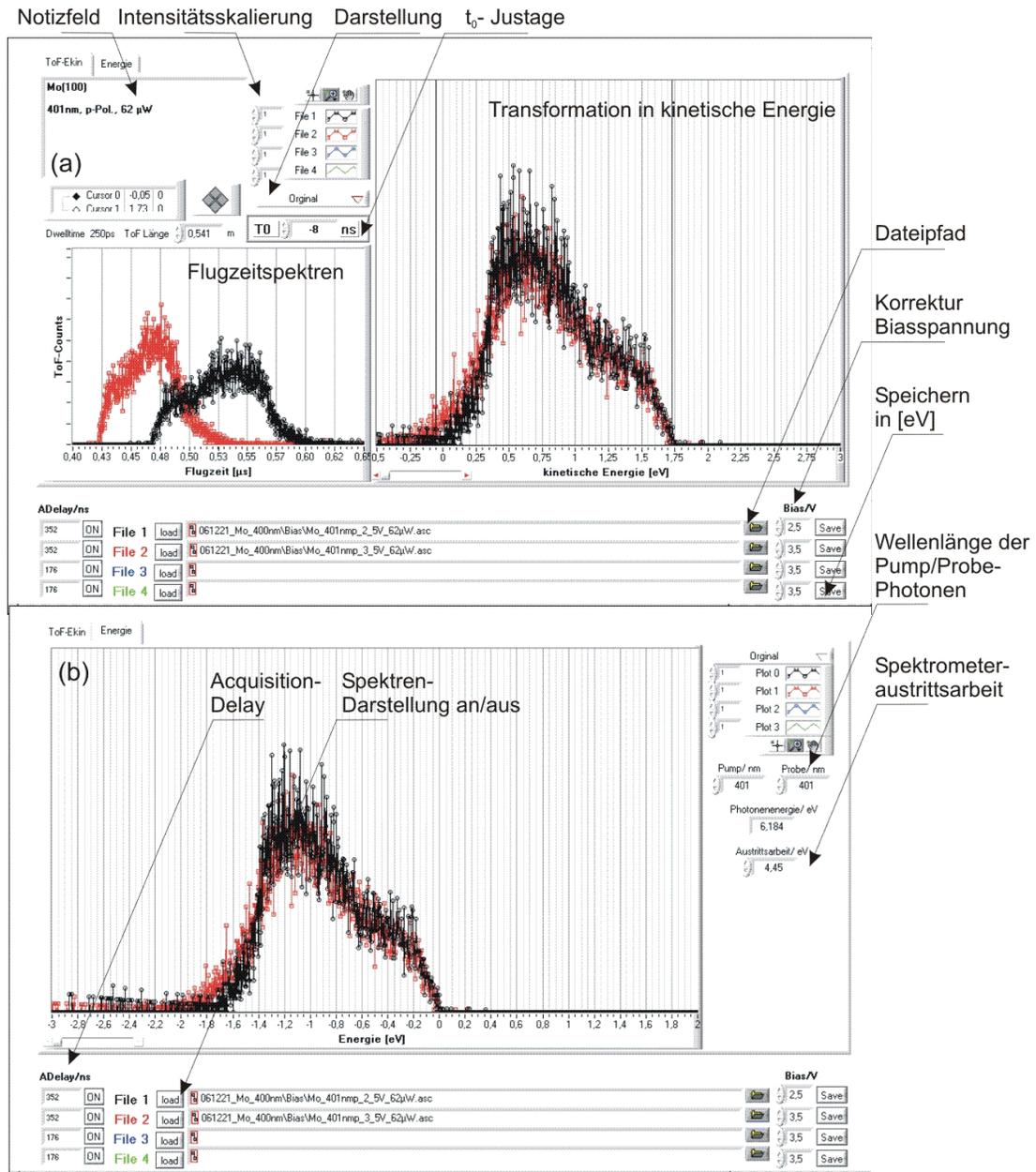


Abbildung 3.18: Auswerteprogramm: TofPESV7.vi zur Konvertierung der ToF-Spektren und deren Analyse

In Abb. 3.18 werden nur zwei Spektren zur besseren Übersichtlichkeit gezeigt. Es ergab sich für die zweiphotonische 401 nm Anregung ein t_0 von $-8(2)$ ns. Da $\Phi_{spec} = 4.45$ eV [92] ebenso wie die Anregungsenergie von 6.18 eV (2×3.09 eV (401 nm)) bekannt sind, kann der Ausgangszustand nach Glg. 3.9 berechnet werden, wie in (Abb. 3.18b) dargestellt.

Die schnelle Spektrenkante liegt mit einer Unsicherheit von 50 meV bei 0 eV (E_f), was im Rahmen der Spektrometerauflösung ($E_{kin} = 4.7$ eV bzw. 5.2 eV, vgl. Abb. 3.19) liegt. Die langsame Kante befindet sich bei -1.7 eV mit einer Unsicherheit von 20 meV. Daraus ergibt sich $\Phi_{Mo(100)} = 4.50(2)$ eV, was gut mit dem Literaturwert von $\Phi_{Mo(100)} = 4.53$ eV [80] übereinstimmt.

Energieauflösung und Fehlerbetrachtung

Zum Abschluß sollen nun Fehler und ihr Einfluß auf Messgenauigkeit und energetische Auflösung des Spektrometers diskutiert werden. Es muss prinzipiell zwischen statistischen und systematischen Fehlern unterschieden werden.

Hauptquellen für systematische Fehler liegen in der:

- Bestimmung der Flugstrecke (1 mm) und Probenpositionierung nach Manipulatorskala auf 1 mm genau, was einem systematischen Fehler der Flugstrecke von 1.4 mm bedeutet und 0.6 % der Energieauflösung entspricht,
- Bestimmung des Zeitnullpunktes $t_0 \pm 2$ ns. Dies bedeutet eine Verschiebung der sekundären Kante¹⁸ um 30 meV, was 2 % der gemessenen kinetischen Energie (ohne Potentialkorrektur)¹⁹ entspricht,
- Spektrometeröffnung die eine Winkelverteilung von 1.2° ergibt, das bedeutet 0.1 mm Abweichung von der Gesamtflugstrecke (0.02 % Unsicherheit, wird vernachlässigt).

Damit ergibt sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung für den systematischen Fehler:

$$\Delta E_{kin}^{syst} = E_{kin} \sqrt{0.6^2 + 2^2} \cdot 10^{-2} = 21 \cdot 10^{-3} E_{kin} \quad (3.17)$$

Statistische Fehler tragen vor allem zur Zunahme der Linienbreiten und damit zur Reduzierung des Auflösungsvermögens bei. Dies sind im Wesentlichen die folgenden Beiträge:

- MSP Puls-Anstiegszeit von 1.5 ns [95],
- Jitter des Diodentriggers 1 ns,
- Auflösung Multichannelskaler 0.25 ns,

¹⁸niederenergetische Kante in der Darstellung der kinetischen Energie

¹⁹bei typischen 3.5 V Biasspannung gemessen

- Schwankungen der Laserleistung.

Um Laserschwankungen zu kompensieren, wurden die Spektren wiederholt aufgenommen und gemittelt. Aus den einzelnen Unsicherheiten der Zeitmessung ergibt sich ein Gesamtwert von 1.8 ns. Damit ergibt sich für das Auflösungsvermögen des Spektrometers:

$$\Delta E_{kin}^{stat} = \sqrt{\left(E_{kin} \frac{2\Delta L}{L}\right)^2 + \left(E_{kin} \frac{2\Delta t}{t - t_0}\right)^2} = E_{kin} \sqrt{\frac{8E_{kin}}{m_e L^2} (\Delta t)^2}$$

$$\Delta E_{kin}^{stat} = 4.0 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{[eV]^2} E_{kin}^{3/2}. \quad (3.18)$$

Damit ergibt sich, daß das Auflösungsvermögen nichtlinear von der gemessenen kinetischen Energie und damit von der Biasspannung abhängt. Durch Wahl kleinerer Biasspannungen kann die Auflösung optimiert werden. Wird sie allerdings zu klein gewählt, dann kann bei $\Phi_{pr} > \Phi_{spec}$ der oben beschriebene Verlust der langsamen Elektronen und eine Abnahme der Detektionsrate auftreten. Es gilt also ein Optimum zu finden, das für diese Arbeit zwischen 3 V bis 4 V Biasspannung gewählt wurde. Die sich daraus ergebenden effektiven kinetischen Energien liegen innerhalb des Rechtecks (gepunktete Linie) in Abb. 3.19.

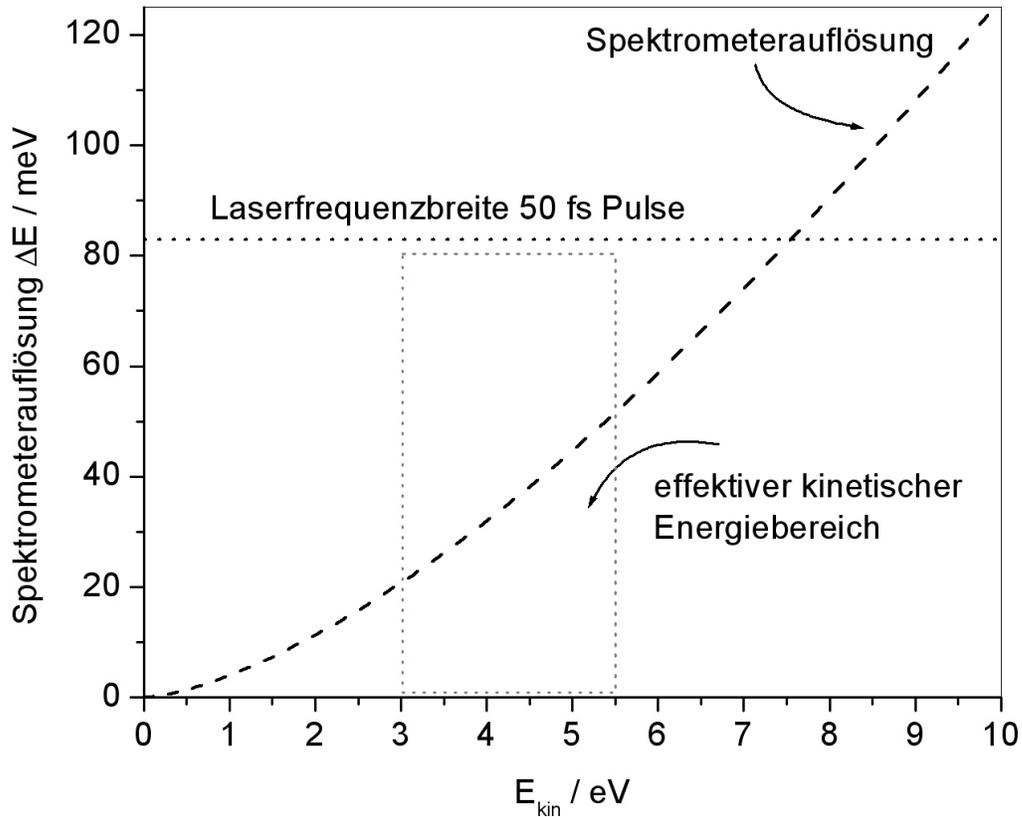


Abbildung 3.19: Spektrometerrauflösung (gestrichelt) mit $\Delta E_{kin}^{stat} = 4.0 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{[eV]^2} E_{kin}^{3/2}$, 80 meV Laserfrequenzbreite (gepunktet) von 50 fs Pulsen; Bereich effektiver kinetischer Energie (Rechteck)

Betrachtet man nun die Verbreiterung der kinetischen Energie aufgrund der energetischen Breite der fs-Pulse (Laserfrequenzbreite), so ergibt sich für 50 fs Pulse (nahe Fourierlimitierung) eine Energiebreite von 80 meV. Diese Energiebreite limitiert das energetische Auflösungsvermögen des Experiments. Abb. 3.19 zeigt, dass die Spektrometerrauflösung in dem Energiebereich der verwendeten effektiven kinetischen Energien (Rechteck) deutlich unter der Laserfrequenzbreite liegt.

Kapitel 4

Ultradünne Magnesiumoxid Filme

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Untersuchungen am Substratsystem ultradünner Magnesiumoxidfilme, die auf einem Molybdän-Einkristall mit (100)-Oberfläche aufgewachsen wurden, vorgestellt. Im ersten Abschnitt wird die Präparation der Filme und ihre Charakterisierung mittels der Methoden LEED, TDS und AES beschrieben. Darauf aufbauend wurden 2PPES-Experimente an diesen Filmen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studien, insbesondere der Einfluß von Punktdefekten auf die elektronische Struktur der MgO-Filme wird untersucht und diskutiert.

4.1 Herstellung von ultradünnen MgO Filmen

In der sehr umfangreichen Literatur finden sich eine Vielzahl von Präparationsmethoden mit zum Teil sehr unterschiedlichen Parametern. So variieren für die hier verwendete Methode des Aufdampfens, Kristalltemperatur¹, Aufdampfrate², Sauerstoffpartialdruck³ und die Bedeutung des Annealens recht stark. Daher wurde versucht, durch eine sorgfältige Untersuchung die geeigneten Werte zur Herstellung von definierten und möglichst defektarmen Substratsystemen zu bestimmen. Die MgO-Filme wurden prinzipiell unter UHV-Bedingungen durch Verdampfen von metallischem Mg in einem O₂-Hintergrund auf einer gesäuberten Mo(100)-Oberfläche (siehe 3.4.2) hergestellt.

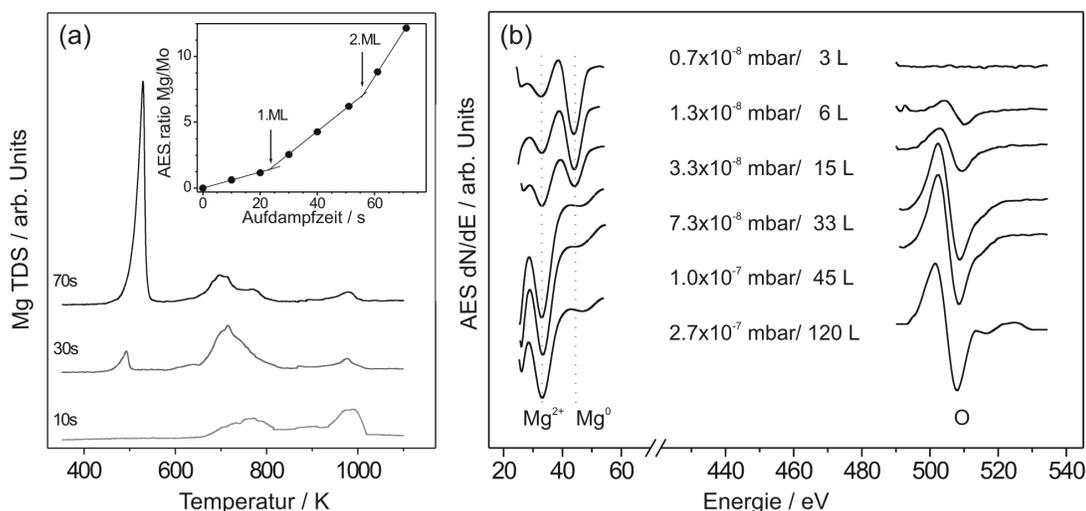


Abbildung 4.1: (a) Kalibration der Mg-Aufdampfrate mittels Mg-TDS und Auger-Elektronenspektroskopie (Inset); (b) Mg (LVV)- und O (KLL)-AES von MgO Filmen nach Aufdampfen bei verschiedenen O₂ Hintergrunddrücken

4.1.1 Präparation

Zu Anfang der Experimente wurde die Aufdampfrate des Magnesiumofens für reines Mg auf Mo(100) mittels AES und TDS analog zu Wu et al. [71] bestimmt. Dabei wurde davon ausgegangen, daß der Haftkoeffizient der Mg-Atome während des Wachstums metallischer und oxidischer Filme annähernd vergleichbar ist. Da zudem eine Lage MgO die gleiche Anzahl von Mg-Atomen aufweist, wie eine Lage metallischem Magnesiums, konnte durch Kalibration der Mg-Aufdampfrate auf die MgO-Bildungsrate geschlossen werden [28].

Abb. 4.1a zeigt eine Serie von TD-Spektren für zunehmende Depositionszeit und konstanten Heizstrom. Bei mehr als 30 s Aufdampfzeit konnte eine neue Struktur bei 510 K beobachtet werden, die dann nach 70 s Aufdampfzeit eine deutliche Intensitätszunahme erfuhr und das Spektrum dominierte. Dieser Peak wurde in der Literatur [71, 28] der Desorption von Mg-Multilagern zugeordnet. Die bei höheren Temperaturen auftretenden Desorptionsstrukturen wurden Mg-Submonolagen zugeschrieben. Dementsprechend bildete sich die zweite monoatomare Lage zwischen 10 s bis 30 s Aufdampfzeit aus.

Der Inset zeigt das Intensitätsverhältnis der AES Peaks, das aus dem 44 eV Mg (LVV)-Peak und den 186 eV/221 eV Mo (MNN)-Peaks gebildet wurde (vgl. Abb. 3.8). Dieses Verhältnis wurde in Abhängigkeit von der Mg-Aufdampfzeit dargestellt. Mit zunehmender Aufdampfzeit nahm das Mg-Signal zu, bei gleichzeitiger

¹300 K [71, 20] bis 600 K [96]

²0.15 ML/ min [96] bis 1 ML/ min [21]

³9·10⁻⁸ mbar [97]-1·10⁻⁶ mbar [96, 20]

Mo-Signal Abnahme, was insgesamt zum Verhältnisanstieg führte. Die Unstetigkeiten korrelieren typischerweise mit dem Abschluß von atomaren Lagen. Sie traten nach 23 s, bzw. 56 s auf und stehen damit in sehr guter Übereinstimmung mit den TDS-Untersuchungen, die nach 30 s Aufdampfzeit erste Multilagendesorption zeigte.

Da apparativ bedingt⁴ keine konstante Aufdampfprate bei gleichem Heizstrom über Monate garantiert werden kann, wurden direkt nach der Kalibrierung des Mg-Ofens MgO-Referenzfilme mit bekannter Aufdampfgeschwindigkeit hergestellt. Diese wurden mittels AES vermessen und bezüglich des Intensitätsverhältnisses der AE-Signale von 34 eV Mg (LVV) zu Mo (MNN) ausgewertet. Dies ergab eine Kalibrierung der MgO-Filmstärke abhängig vom AES-Intensitätsverhältnis (Abb. 4.2).

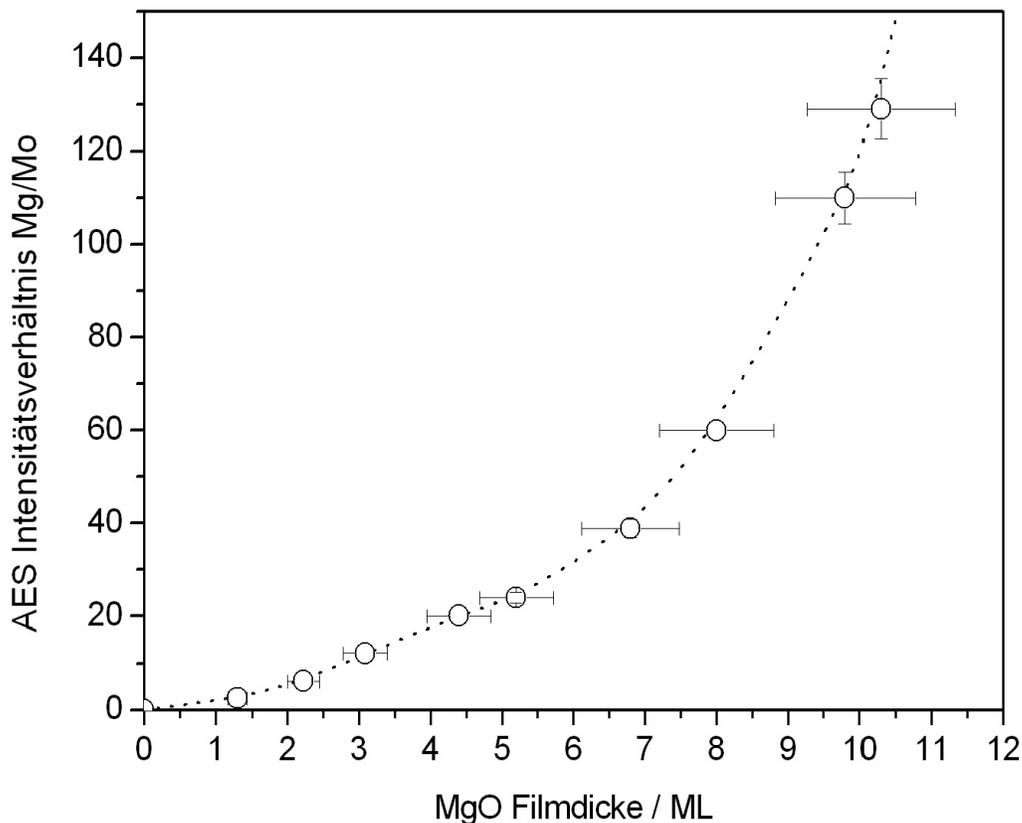


Abbildung 4.2: Verhältnis der AES Intensitäten von Mg²⁺ (LVV) und Mo (MNN) als Funktion der MgO-Filmstärke

Im nächsten Schritt wurde nun bestimmt, wieviel Sauerstoffdosierung nötig

⁴Lageänderung des Verdampfungsgutes innerhalb der Heizschleifen durch Materialverlust oder Neubefüllung bedingt Änderung des Widerstands und damit der Temperatur bei gleichem Heizstrom

ist, um das Magnesium vollständig zu oxidieren und eine ideale 1:1 Stöchiometrie zu erhalten.

In Abb. 4.1b sind die AE-Übergänge von Mg ($L_{23}VV$) und O (KLL) für verschiedene O-Drücke bzw. Dosierungen dargestellt. Mit zunehmender O_2 -Dosierung nahm die Intensität des dem metallischen Magnesium (Mg^0) zugeordneten Peaks bei 44 eV ab und verschwand bei 45 L völlig. Dagegen bildeten sich Mg^{2+} -Signal (34eV), sowie O-Signal (515 eV) erst mit zunehmender O-Dosierung aus und erreichten bei 1.0×10^{-7} mbar bzw. 45 L ihr Intensitätsmaximum, das auch bei weiterer O-Zugabe konstant blieb.

Dieses vollständige Verschwinden des metallischen Peaks und die Sättigung des ionischen Signals wurde mit der vollständigen Oxidation des Mg und der Herstellung der Stöchiometrie interpretiert (im Rahmen der AES-Empfindlichkeit). Standardmässig wurde sicherheitshalber, um die vollständige Oxidation zu gewährleisten, oberhalb dieses Grenzwertes mit $1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar O_2 -Hintergrunddruck deponiert.

Die nun im Folgenden vorgestellten Untersuchungen der Oberflächenmorphologie und der Rolle des Annealens der Filme gaben Aufschluß über die geeignete Wahl der weiteren Präparationsparameter, wie Aufdampftrate und Oberflächentemperatur während der Deposition.

4.1.2 Geometrische Struktur

In diesem Abschnitt wird anhand von LEED-Untersuchungen die geometrische Struktur und die Oberflächenmorphologie der MgO-Filme diskutiert.

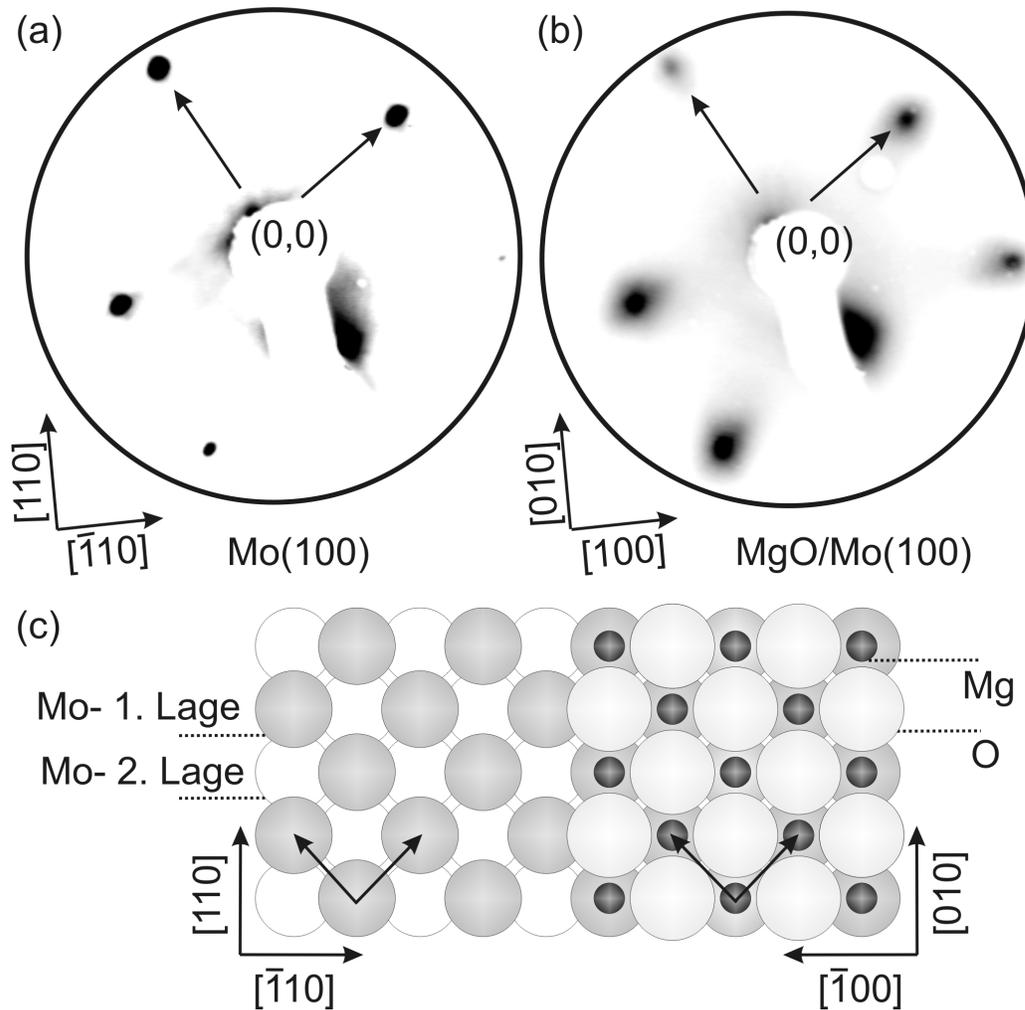


Abbildung 4.3: LEED, $E_p = 87$ eV; (a) Mo(100), (b) 11 ML MgO/Mo, annealed 1050K, (c) Kugelmodell zu (a, b)

Wie bereits in Abs. 3.4.2 beschrieben, wurde die Molybdänoberfläche durch wiederholtes Ausheizen bei 1300 K in $2 \cdot 10^{-7}$ mbar O_2 und Flashen zu 1900 K von Verunreinigungen befreit [71], bis deren Konzentration unterhalb der Detektionsempfindlichkeit des AES lag und das LEED kleine scharfe Reflexe zeigte.

Um temperaturabhängige Verbreiterungen der LEED-Spots zu vermeiden, wurden alle LEED-Untersuchungen bei Kristalltemperaturen unter 150 K durchgeführt. Abb. 4.3a zeigt das graustufeninvertierte LEED-Bild der gereinigten Mo(100)-Oberfläche des Substrateinkristalls. Man erkennt Spots, die entsprechend dem (100)-Schnitt der bcc-Kristallstruktur des Molybdäns (Abb. 4.3c linke Seite des Kugelmodells), in einer (1x1) Struktur angeordnet sind. Aus der gleichen Größe der primitiven Zelle des MgO-Films (Abb. 4.3b) kann auf epitaktisches Wachstum des MgO auf Mo(100) geschlossen werden. Dabei ist die (100)-MgO Oberfläche parallel zur (100)-Molybdänoberfläche orientiert. Die MgO [110]-Richtung ist entlang [100] des Substrates ausgerichtet, was eine 45° -Drehung der MgO-Einheitszelle gegenüber dem Mo bedeutet. In der Ebene weist MgO einen Kationenabstand von 2.98 \AA (Mg-O 2.11 \AA) auf. Mo(100) besitzt dagegen einen Abstand von $a_0 = 3.15 \text{ \AA}$ zwischen den Atomen, was in einer Lagenfehlpassung von 5 % resultiert [28, 27, 26]. Abb. 4.3b zeigt die (1x1) Beugungsstruktur der MgO(100)-Oberfläche und (Abb. 4.3c, rechts) das Kugelmodell der Filmstruktur.

Im Vergleich zum Mo(100) sind die MgO-Reflexe verbreitert, oder weisen eine Satelliten-Überstruktur auf. Dies ist in Abb. 4.4 für verschiedene Präparationsparameter, wie Aufdampftemperatur, Rate und Filmdicke, dargestellt.

Bereits bei einer Bedeckung von 1 ML bis 2 ML (Abb. 4.4a) bildeten sich um die Mo-Reflexe verbreiterte, diffuse Spots aus, bei gleichzeitiger Zunahme der Hintergrundhelligkeit. Nahm die Bedeckung weiter zu, so wurden die Spots intensiver und kontrastreicher, bei gleichzeitiger Abnahme der Hintergrundhelligkeit.

Anschließendes Annealen der Filme bei Temperaturen zwischen 1000 K und 1100 K für 2 min, erhöhte Spotintensität und Kontrast weiter, bei gleichzeitiger Abnahme des Spotdurchmessers.

Dies kann als eine Reduzierung der Oberflächenrauigkeit, sowie eine Erhöhung der lokalen Ordnung des Kristallgitters interpretiert werden und steht im Einklang mit STM-Untersuchungen. So berichteten Gallagher et al. [27], eine 10fache Zunahme der Domänengrösse nach dem Ausheizen des MgO-Films.

Ein Einfluss des Sauerstoffdrucks während des Annealens auf die LEED-Struktur konnte in den hier vorgestellten Untersuchungen nicht beobachtet werden.

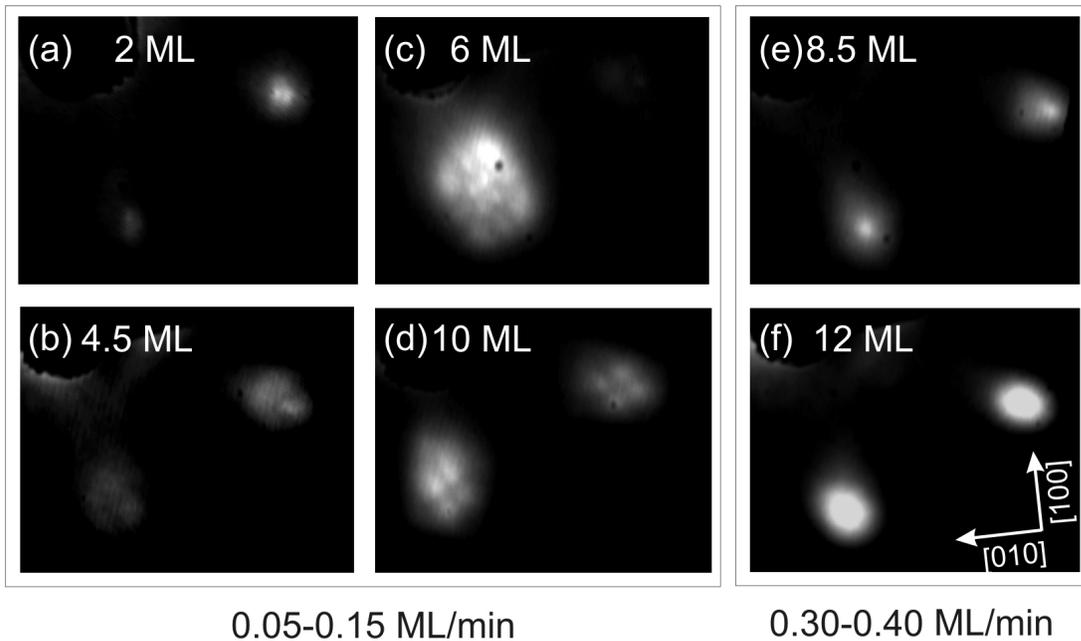


Abbildung 4.4: Vergrößerte Darstellung der LEED-Spots für verschiedene Filmstärken; die LEED-Spots wurden (links) für niedrige Aufdampfraten von 0.05 - 0.15 ML/min und (rechts) höhere Aufdampfraten von 0.30 - 0.40 ML/min zusammengestellt; $E_p = 87$ eV

Abb. 4.4 zeigt vergrößerte Einzelspots, welche nach Aufdampfzeiten (Abb. 4.4(a-d) 0.05-0.15 ML/min und Abb. 4.4(e,f) 0.30-0.40 ML/min), sowie nach unterschiedlichen MgO-Filmstärken (2-12 ML), geordnet wurden. Prinzipiell wurden für die größeren Aufdampfzeiten breitere und intensivere Reflexe beobachtet (Abb. 4.4e,f), während kleinere Raten meist in schärferen Spots mit Überstrukturen bzw. Spotaufspaltung (Abb. 4.4a-d) resultierten. Diese zweidimensionalen und symmetrischen Überstrukturen waren entlang MgO[110] ausgerichtet. Abhängig von der primären Elektronenenergie erschien und verschwand der zentrale Spot jeder Reflexstruktur.

Benedetti et al. [26] interpretierten diese Spotaufspaltung als Interferenzeffekt benachbarter MgO-Domänen. Sie zeigten, daß die Aufspaltung des Reflexes linear von der Primärelektronenenergie abhängt und interpretierten dies als Bildung von Moiré-Strukturen durch Elektronen, die an geneigten Mosaikfacetten gebeugt wurden. Diese Ausbildung von Mosaikstrukturen bei MgO-Filmen wurde bereits mehrfach mittels STM [25] oder LEED [24, 98] beobachtet und in der Literatur beschrieben.

Abb. 4.5a zeigt die STM-Aufnahme eines 3 ML starken MgO-Films von Street al. [29]. Dieser zeigte ausgeprägte rechteckige Mosaikstrukturen mit Kantenlängen von 40 nm x 60 nm. Abb. 4.5b nach Wollschäger et al. [24, 98], veranschaulicht die Bildung der Mosaikstruktur. Bedingt durch die Gitterfehlpass-

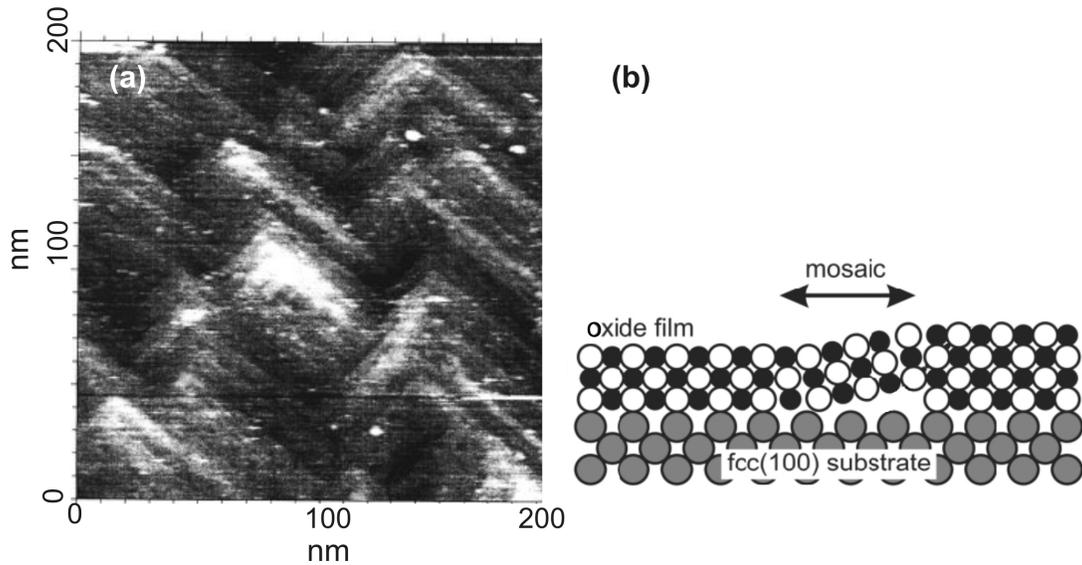


Abbildung 4.5: (a) STM bei RT von 3 ML MgO deponiert auf Mo(100) nach Street et al. [29]; (b) Modell der Ausbildung von Mosaikstrukturen nach Wollschäger et al. [24]

sung (hier 5 %) treten während des Filmwachstums Verspannungen auf, die in Form von Domänen- bzw. Mosaikbildung relaxieren.

Allerdings konnten in unseren Untersuchungen die von Benedetti et al. beschriebene Filmdickenabhängigkeit der Reflexstrukturen nicht in allen Punkten nachvollzogen werden. Zwar konnte eine schichtdickenabhängige Änderung der Spotdurchmesser (siehe Abb. 4.4), sowie der Aufspaltungsformen (Abb. 4.4a-d) beobachtet werden, allerdings noch für dickere Filme, als von Benedetti et al. beschrieben (dort bis maximal 5 ML).

Das Auftreten von Reflexaufspaltungen scheint dagegen von der Aufdampfgeschwindigkeit abzuhängen. So könnten niedrigere Wachstumsgeschwindigkeiten der MgO-Filme zu einem gleichmäßigeren Abbau von Verspannungen in Form von Domänen bzw. Mosaikstrukturen führen. Diese treten dann homogener auf, was kohärente Elektronenstreuung und damit die Ausbildung des Interferenzeffektes begünstigt. Größere Aufdampfraten dagegen erzeugen durch unregelmäßige Oberflächenmorphologie Inkohärenz, was in breiten und strukturlosen Reflexen resultiert.

Aus der Breite der Reflexe Abb. 4.4 ließen sich entsprechend

$$\Delta k_x/k_x \approx 1/N_x \quad (4.1)$$

die Anzahl der Streuer in x-Richtung (N_x) [27] und damit auch die Domänengröße abschätzen. Es ergab sich eine durchschnittliche Ausdehnung von etwa 25(8) Å. Aufgrund der Kohärenzbegrenzung eines konventionellen LEEDs kann dies nur eine untere Abschätzung sein. Die Abschätzung liegt daher unter den Ergebnissen

von LEED- und STM-Untersuchungen für annealte Filme. So findet man in der Literatur Angaben von 60 Å [98], über 150 Å [27] bis 600 Å [29].

Ein Einfluß der Depositionstemperatur auf die Filmstruktur konnte mit LEED nicht beobachtet werden. Beide Reflexstrukturtypen traten sowohl im Fall der bei 300 K deponierten Filme, als auch im Fall der bei 600 K deponierten Filme auf. In der Literatur beschriebene STM-Untersuchungen [27] zeigten eine Zunahme der Domänengröße bei gleichzeitiger Abnahme der Filmrauhigkeit, wenn die Präparationstemperatur der Filme von 300 K auf über 900 K erhöht wurde.

Die im Folgenden vorgestellten Experimente wurden mit langsam aufgewachsenen und damit homogenen MgO-Filmen durchgeführt.

4.2 Elektronische Struktur

Im diesem Teil wird ein Überblick über die in den folgenden Abschnitten näher untersuchten Photoelektronenspektren und ihre Interpretationen gegeben.

4.2.1 2PPES von MgO/Mo(100)

Soweit im Folgenden nicht explizit angegeben, wurden die 7 ML bis 10 ML dicken MgO-Filme bis 1040 K annealed (siehe Abs. 3.4.2) und mit p-polarisierten, 60 fs (800 nm) bis 120 fs (270 nm) breiten Laserpulsen zur Photoelektronen-Emission angeregt. Die Anregungsleistung wurde soweit reduziert, daß keine Spektrenverbreiterungen bedingt durch Raumladungseffekte beobachtet werden konnten.

270 nm Anregung

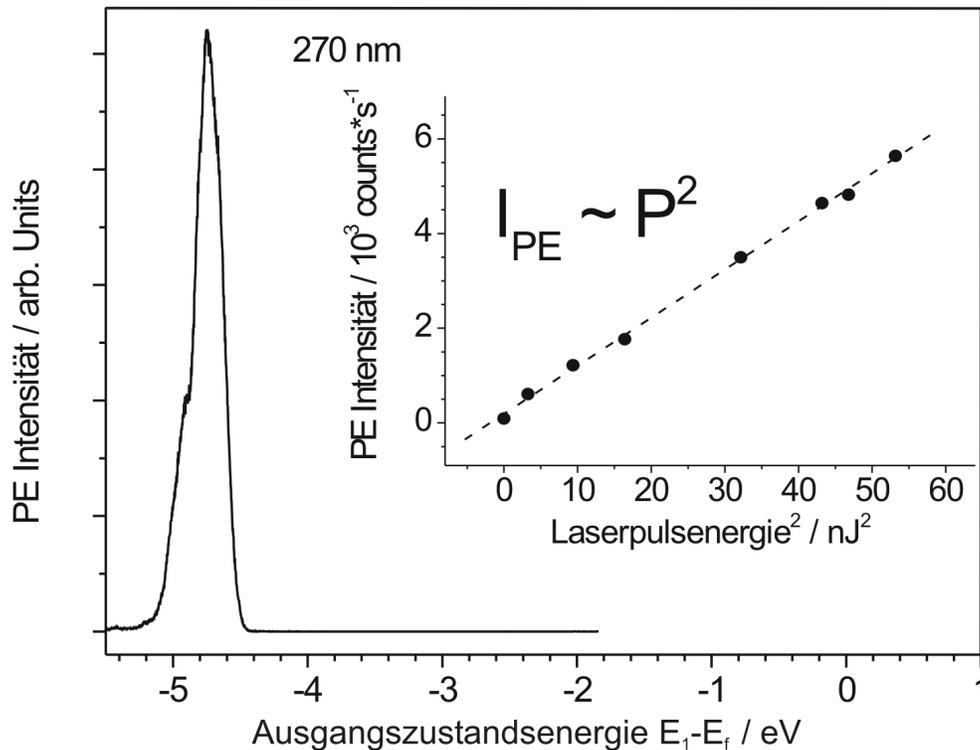


Abbildung 4.6: (links) 270 nm PE-Spektrum von MgO/Mo(100), 3 nJ; (rechts) linearisierte Abhängigkeit der integralen Intensität von der Laserenergie

In Abb. 4.6 ist ein PE-Spektrum nach 270 nm Anregung dargestellt. Entsprechend den folgend diskutierten Punkten ist es auf die Energieskala des Ausgangszustandes normiert. Typisch für diese Spektren ist die steil abfallende Kante bei niedrigen Ausgangszustandsenergien (4.5 eV) und die große Elektronenausbeute.

Die integrale Elektronenausbeute (I) in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie (E_{puls}) (siehe Inset)

$$I \propto P^n \propto E_{puls}^n \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

wurde durch Potenzierung der Leistung linearisiert und gibt so durch den Exponenten (n) Aufschluß über die für die Anregung benötigte Anzahl der Photonen.

Der hier vorliegende Anregungsprozeß ist zweiphotonisch, so daß die Elektronen mit einer Gesamtphotonenenergie von 9.2 eV (2x 4.6 eV) von ihren Ausgangszuständen ins Vakuum angehoben werden. Bereits geringe Laserenergien von 1 bis 4 nJ pro Puls führten zu einer 60 bis 100fach größeren Elektronenausbeute im Vergleich zu den nachfolgend vorgestellten 400 nm (30 nJ bis 50 nJ) und 800 nm (bis 1500 nJ) Anregungen (Abb. 4.7). Dies deutete entweder auf eine resonante 270 nm Anregung, oder eine stark besetzte Ausgangszustandsdichte hin.

Da der Zwischenzustand nach Pumpanregung (4.6 eV) unterhalb E_F zu liegen käme, konnte ein Anregungsprozeß über einen unbesetzten reellen Zwischenzustand ausgeschlossen werden. Vielmehr musste es sich um zweiphotonisch angeregte Elektronenemission aus Ausgangszuständen mehr als 4.5 eV unterhalb E_f handeln, die von einem virtuellen Niveau gestützt wurde.

Etwa 4.6 eV [26] unterhalb E_f beginnt das O_{2p} -Valenzband der MgO-Filme. Deren Bindungsenergie, sowie ihre hohe Zustandsdichte entsprechen den gemessenen 270 nm Spektren und dürften deren Ausgangszustände darstellen.

400 nm und 800 nm Anregung

Dagegen weist das ebenfalls zweiphotonisch angeregte 400 nm Photoelektronenspektrum eine andere Charakteristik auf (Abb. 4.7, oben). Im Bereich zwischen 1.2 eV und 3.1 eV in der Zwischenzustandsenergie-Darstellung wurden nur wenige Elektronen detektiert, wobei die Anzahl der registrierten Elektronen zu niedrigeren Energien hin schwach ansteigt. Danach nahm die Elektronendichte der Zwischenzustandsenergie etwas stärker bis 0.3 eV zu, wo sie mit einer Kante bei etwa 0.1 eV abbrach. Die bei 3.1 eV detektierten Elektronen mussten, da zweiphotonisch angeregt (2 x 3.1 eV), ihre Anfangszustände mit geringer Zustandsdichte direkt unter E_f haben.

Ähnlichkeiten zu diesem 400 nm PE-Spektrum weist das mit 800 nm angeregte PE-Spektrum auf (Abb. 4.7, unten). Bis etwa 1.2 eV ist die PE sehr schwach ausgeprägt, ab 1.2 eV nimmt dann aber die PE etwas stärker als im 400 nm Spektrum an Intensität zu, erreicht bei 0.5 eV ein Maximum und bricht bei etwa 0 eV ab. Die Leistungsabhängigkeit der integralen Elektronenausbeute zeigt, das vier Photonen (4 x 1.55 eV) zur Emissionsanregung nötig waren.

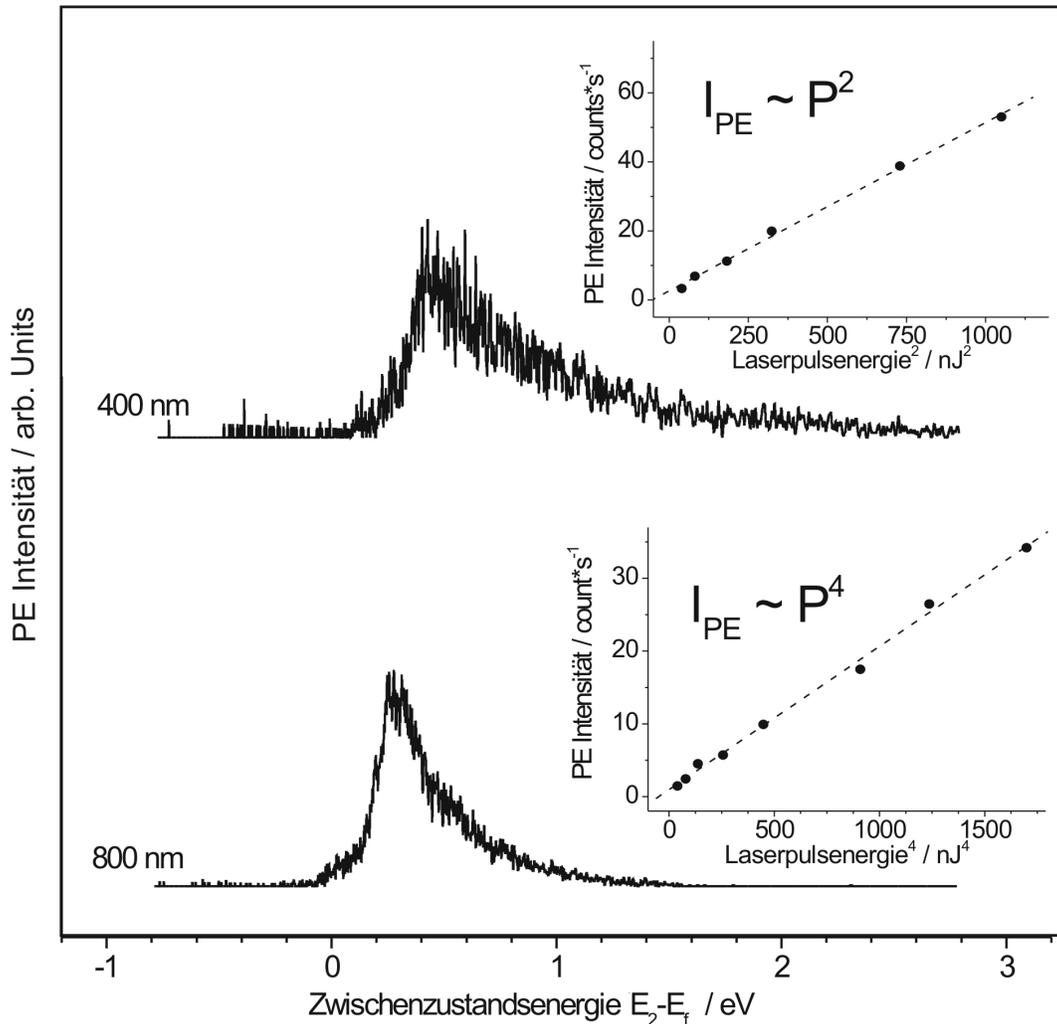


Abbildung 4.7: (links) PE-Spektren für 400 nm und 800 nm Anregung; (rechts) entsprechende linearisierte Abhängigkeit der integralen Intensität von der Laserpulsenergie

Entsprechend der gleichen Gesamtanregungsenergien von 6.2 eV und der ähnlichen Struktur der 400 nm und der 800 nm Spektren konnte angenommen werden, daß die Anregung aus den gleichen Zuständen erfolgte. Dementsprechend wurde die Zwischenzustandsenergie für 800 nm Anregung als ein zweiphotonischer Pumpschritt (3.1 eV) festgelegt.

Da diese Ausgangszustände dementsprechend innerhalb des Isolatorgaps liegen, musste es sich hierbei um zusätzliche Zustände von Defektstrukturen handeln.

In Bindungsenergie und Form vergleichbare 2PPES-Spektren wurden von Onda et al. an TiO₂(110) gemessen und publiziert [99, 100]. Die Autoren interpretier-

ten die Zustände als Band von 5fach koordinierten $\text{Ti}_{5c}^{+4-\delta}$ -Defektzuständen an der Oxidoberfläche. Diese entstehen durch Ladungsumverteilung an O-Fehlstellen.

Deutliche Unterschiede in der PE-Spektrenform weist der Energiebereich zwischen 1.2 eV bis 3.1 eV auf. Während bei 400 nm Anregung Elektronen in diesem Bereich detektiert wurden, zeigen die 800 nm PE-Spektren hier fast keine Elektronensignale (bei vergleichbaren Intensitäten der Spektrenmaxima).

Dieser Unterschied der Spektren zwischen 1.2 eV bis 3.1 eV bei vergleichbaren Intensitäten zwischen 0 eV bis 1 eV muss an unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Bereiche liegen, die dann beim Vergleich von Anregungen mit unterschiedlicher Photonenzahl beobachtbar sind. Dies kann zwei prinzipielle Ursachen haben, (1.) Unterschiede in der Dichte der Ausgangszustände oder (2.) Übergänge, die von reellen Zwischenzuständen gestützt werden:

(1.) Eine sehr geringe Zustandsdichte am Fermi-niveau führt in nichtresonanter vierphotonischer Anregung nur zu einer vereinzelter Elektronenemission ins Vakuum. Zweiphotonisch ist der Übergang sehr viel wahrscheinlicher. Mit zunehmender Bindungsenergie steigt die Dichte der Ausgangszustände an und wird etwa 2.5 eV unterhalb E_f groß genug, so daß eine vierphotonische Anregung möglich wird.

Mittels STM (dz/dV_s -Messung) dokumentierten Benedetti et al. [26] bei ultradünnen Magnesiumfilmen besetzte Zustände von Stufen, Kante und Ecken mit Bindungsenergien zwischen 2 eV bis 3 eV unter E_f . Diese Zustände passen energetisch gut zu den PE-Spektren und können die Ursprünge für die Zunahme der Zustandsdichte sein.

(2.) Ein weiterer Aspekt zur Klärung der Intensitätsunterschiede könnte in der Existenz eines unbesetzten Zustandsbandes 0.5 eV bis 1 eV oberhalb E_f liegen. Im Fall der 800 nm Anregung hätte ein jeweils zweiphotonischer Pump- und Probenschritt über diesen Zustand eine deutlich höhere Übergangswahrscheinlichkeit als der vierphotonische Schritt über rein virtuelle Niveaus. Analoges gilt für die 400 nm Anregung. Aufgrund der höheren Ordnung sollte der Unterschied zwischen Übergängen mit und ohne reellen Zwischenzustand bei der 800 nm Anregung stärker ausgeprägt sein. Dies würde der Beobachtung entsprechen.

Sollte tatsächlich ein reeller Zwischenzustand existieren, dann würde sich für die 400 nm Spektren ergeben, daß mit steigender Laserleistung die Elektronenanregung über den unbesetzten reellen Zwischenzustand (0 eV bis 1.2 eV) stärker zunimmt, als der Übergang über ein rein virtuelles Niveau (1.2 eV bis 3 eV).

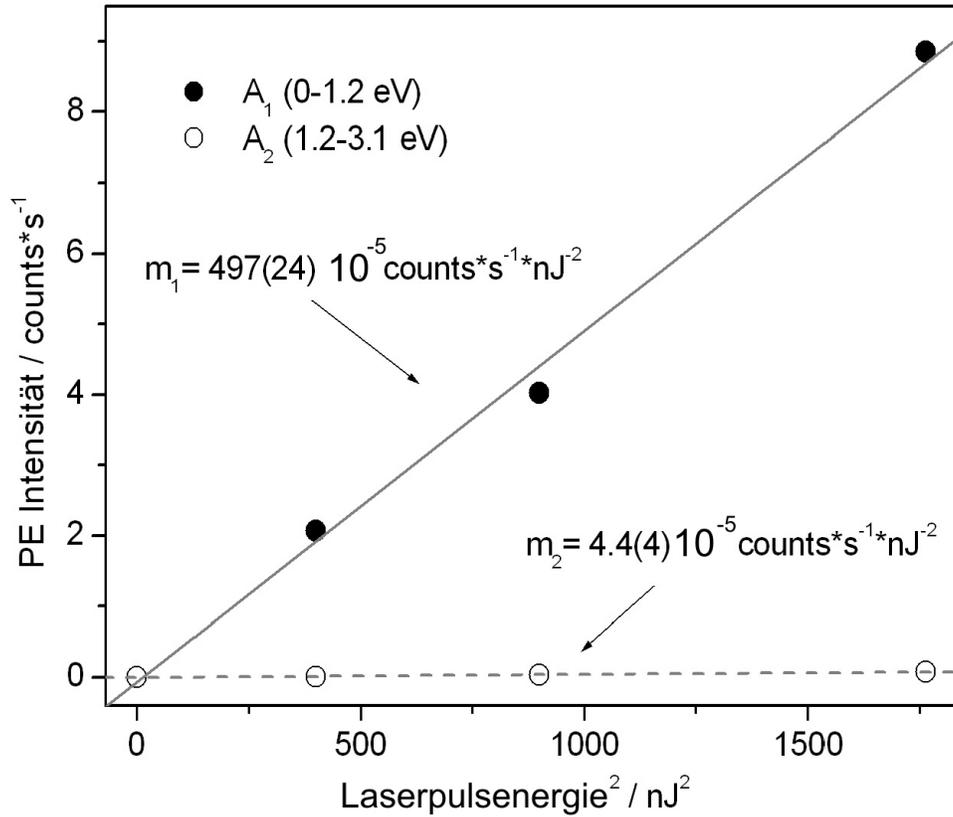


Abbildung 4.8: Linearisierte Abhängigkeit der integralen PE-Intensität von der Laserenergie für $A_1 = 0$ eV bis 1.2 eV und $A_2 = 1.2$ eV bis 3.1 eV

Abb. 4.8 stellt das integrale Signal dieser Spektrenbereiche A_1 (0 eV bis 1.2 eV) und A_2 (1.2 eV bis 3.1 eV) in Abhängigkeit von der Laserenergie dar. In der bereits durch Potenzierung der Laserenergie linearisierten Darstellung zeigt der Energiebereich A_1 mit $497(24) \cdot 10^{-5} \cdot \text{counts} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nJ}^{-2}$ eine 110fach stärkere Intensitätszunahme mit steigender Laserenergie, als der Bereich A_2 mit $4.4(4) \cdot 10^{-5} \cdot \text{counts} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nJ}^{-2}$. Dieser Befund untermauert das Auftreten eines unbesetzten Zwischenzustandes.

Allerdings kann dies nur als weiterer Hinweis und nicht als Beweis verstanden werden. Hierfür wären Experimente mit Laserpulsen notwendig, deren Energie sich variieren lassen. Solch ein Aufbau stand leider noch nicht zur Verfügung. Jedoch erscheint Erklärung (2) als sehr wahrscheinlich.

Zusätzlich wurde dieses Ergebnis gestützt durch Rechnungen von G. Pacchioni und Mitarbeitern [26], nach denen in diesem Energiebereich um 0.3 eV bis 0.8 eV ein breites, unbesetztes Band auftritt, welches F^0 -Zentren an Stufen zugeordnet wird. Das schmalere unbesetzte Band der F^0 -Zentren auf Terrassen wurde für Energien zwischen 0.8 eV bis 1 eV berechnet.

Schema der elektronischen Struktur

Abb. 4.9 faßt die bisherigen PES-Ergebnisse in einem Schema zusammen.

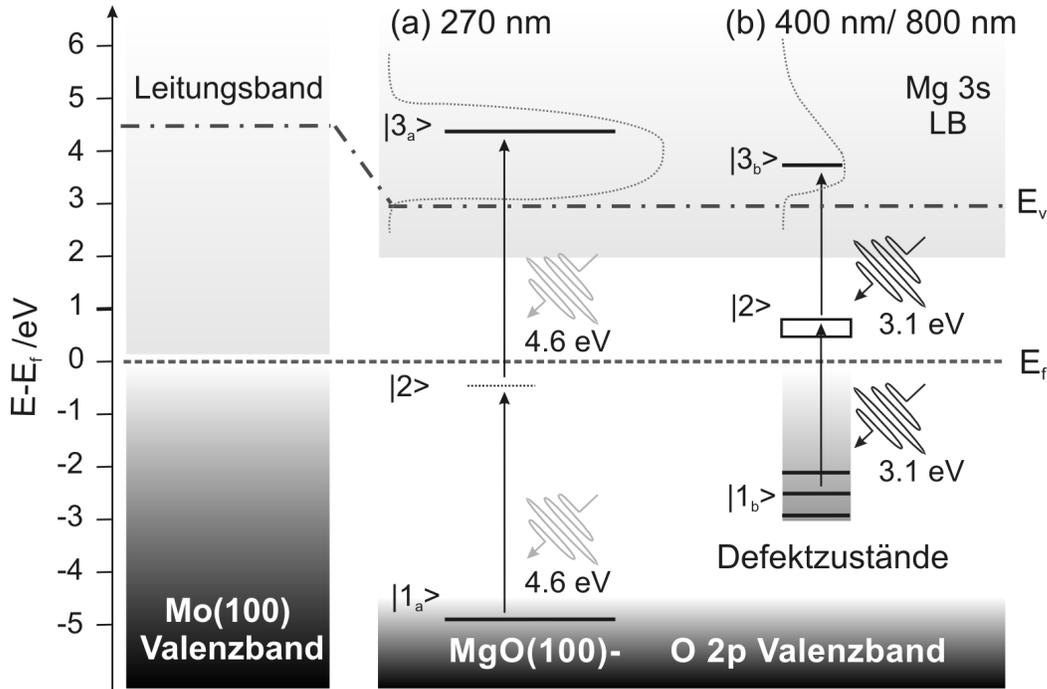


Abbildung 4.9: Schema der elektronischen Struktur von MgO/Mo(100), abgeleitet aus den 2PPES-Untersuchungen (siehe Text)

270 nm Pulse (Abb. 4.9a) emittieren durch nichtresonante zweiphotonische Anregung (9.3 eV) Elektronen aus dem O_{2p} -Valenzband $|1_a\rangle$ ins Vakuum $|3_a\rangle$.

Durch Bestrahlung der MgO-Filme mit 800 nm oder 400 nm Pulsen (Abb. 4.9b) werden Elektronen aus Zuständen $|1_b\rangle$ 2 eV bis 3 eV unter E_f mit 6.2 eV (vier- bzw. zweiphotonisch) ins Vakuum $|3_b\rangle$ angeregt. Die Ausgangszustände können nach [26] Stufen, Kanten und Ecken zugeordnet werden.

Zudem kann Photoemission aus einem Defektband mit niedriger Zustandsdichte direkt unterhalb E_f mit zweiphotonischer 400 nm Anregung detektiert werden (vgl. Onda et al. [99]).

Der mögliche Einfluß eines reellen Zwischenniveaus $|2\rangle$, 0.5 eV über E_f , wird aufgrund der Spektrenform und der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten vermutet.

Da die Zustandsdichte der Defekte gegenüber der des Valenzbandes sehr klein ist und geringe Pulsleistungen⁵ verwendet wurden, konnten die bei 400 nm und 800 nm beobachteten Defektstrukturen mit 270 nm nicht spektroskopiert werden.

⁵höhere Pulsleistungen führten sofort zu drastischer Spektrenverbreiterung

4.2.2 Annealing

Dieser Abschnitt widmet sich der Rolle des Annealens auf die elektronische Struktur der MgO-Filme. Bereits in Abs. 4.1.2 wurde diskutiert, daß das Heizen die lokale Ordnung des Kristallgitters erhöht, sowie die Oberflächenrauigkeit reduziert. Hier soll nun der Einfluß dieses Prozesses auf die elektronische Struktur der Filme mittels 2PPES untersucht und mit EELS-, sowie TDS-Messungen verglichen werden. Die Experimente wurden an bei 300 K deponierten MgO-Filmen durchgeführt.

2PPES an geheizten MgO-Filmen

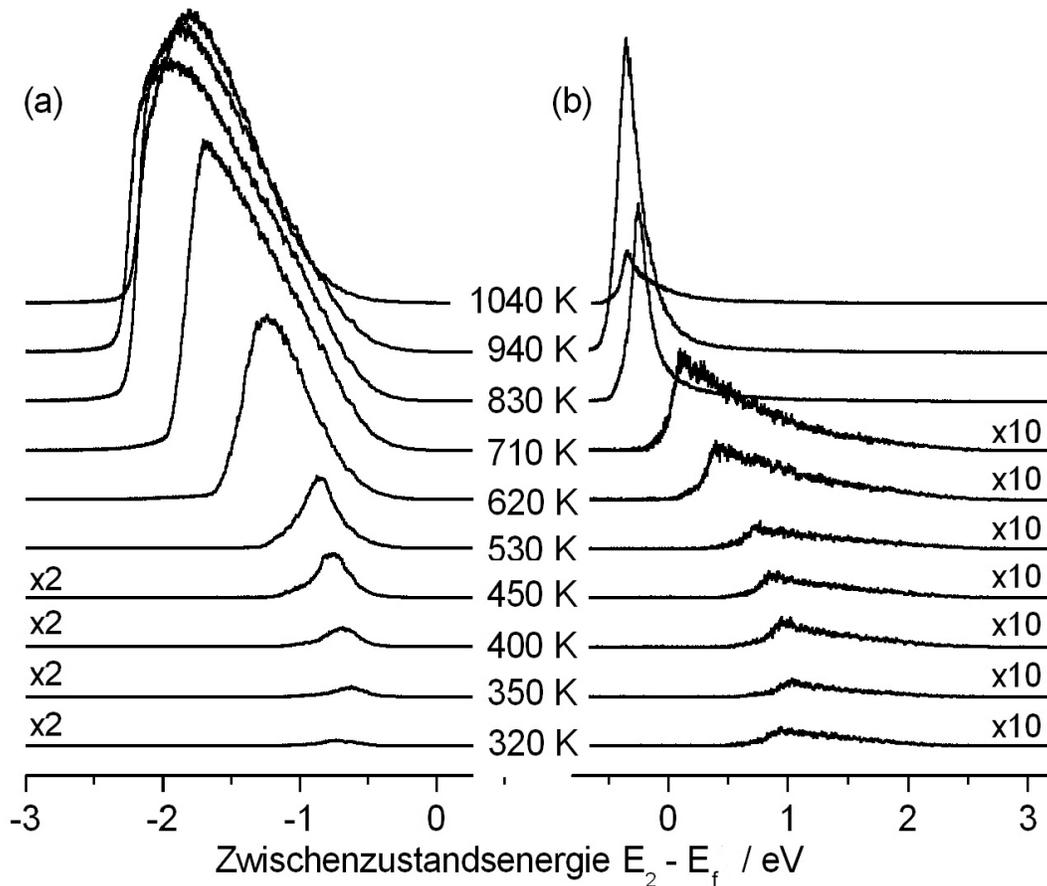


Abbildung 4.10: PE-Spektren eines bei 300 K deponierten MgO Films nach Heizen auf verschiedene Annealtemperaturen, gemessen bei 200 K mit (a) 267 nm und (b) 400 nm Anregungswellenlänge

Abb. 4.10 zeigt eine Serie von Photoemissionsspektren eines solchen, bei 300 K deponierten Films. Der Film wurde bei Temperaturen von 320 K bis 1040 K

jeweils 5 s lang geheizt, bis 200 K abgekühlt und anschliessend mit 267 nm (Abb. 4.10a) und 400 nm (Abb. 4.10b) spektroskopiert. Die Abkühlung erfolgte mit 1 K/s bis 3 K/s langsam, um thermisches Quenschen⁶ zu vermeiden [25, 96].

Mit steigender Annealingtemperatur nahmen Elektronenausbeute und Spektrenbreite bei beiden Anregungswellenlängen stetig bis 940 K zu und nahmen danach wieder etwas ab. Dabei blieb die Position der primären Kante⁷ konstant. Spektrenverbreiterungen aufgrund zu intensiver Elektronenemission konnte daher ausgeschlossen werden. Dagegen verschob sich die Position der sekundären Kante⁸ zu kleineren Energien, was auf das Absinken der Vakuumenergie relativ zur Fermienergie und damit auf eine Reduzierung der Austrittsarbeit hindeutete. Für Annealtemperaturen ≥ 830 K zeigten die 400 nm Spektren Emissionen aus negativen Zwischenzustandsenergien. Wie im Folgenden noch beschrieben, sank hier die Austrittsarbeit unter die Energie eines 400 nm Photons, so daß einphotonische und daher intensive Photoemission möglich wurde.

Abb. 4.11 zeigt die quantitative Auswertung dieser beiden Spektrenserien aus Abb. 4.10. Der obere Teil (Abb. 4.11a) stellt die integrale Elektronenausbeute abhängig von der Annealingtemperatur dar. Für 267 nm Anregung stieg die Elektronenausbeute ab etwa 550 K deutlich an und erreichte bei 890 K bis 910 K ihr Maximum mit der 380fachen Intensität gegenüber ihres Ausgangswertes bei 320 K. Danach nahm die Intensität wieder auf das 260fache des Ausgangswertes ab. Ein ähnliches Verhalten zeigten die mit 400 nm Anregung aufgenommen Spektren. Ab 550 K nahm die Elektronenausbeute etwas, ab 700 K wesentlich deutlicher zu, und erreichte bei 900 K bis 920 K ihr Maximum mit dem 70fachen ihres Ausgangswertes. Danach fiel die Intensität auf das 14fache des Ausgangswertes ab.

Im unteren Teil der Abb. 4.11b wurde aus der temperaturabhängigen Verschiebung der sekundären Kante die Austrittsarbeit für beide Meßserien bestimmt und aufgetragen. Beide Anregungswellenlängen zeigten einen identischen Verlauf der Austrittsarbeitsänderung. Die Austrittsarbeit sank von 3.6 eV bei 320 K nur langsam auf 3.4 eV bei 540 K ab. Mit weiter ansteigender Annealingtemperatur nahm die Austrittsarbeit nun wesentlich schneller ab und erreichte bei 930 K ihr Minimum von 2.3 eV. Nach weiterem Heizen der Filme bis 1040 K nahm der Wert wieder auf 2.5 eV zu.

Eine Zunahme von Defektzustandsdichten in den PE-Spektren, die auf die Entstehung neuer Defektstrukturen hinweisen, konnten nicht beobachtet werden. AES-Untersuchungen zeigten, daß Änderungen der MgO-Filmdicke ausgeschlossen werden können.

⁶werden heiße MgO-Filme zu schnell abgekühlt (>6 K/s), dann kann die Oberflächendiffusion quasi eingefroren werden, was in einer höheren Filmrauigkeit und größerer Defektdichte resultiert [25, 96]

⁷höherenergetische Kante der Zwischenzustandsenergie

⁸niederenergetische Kante der Zwischenzustandsenergie

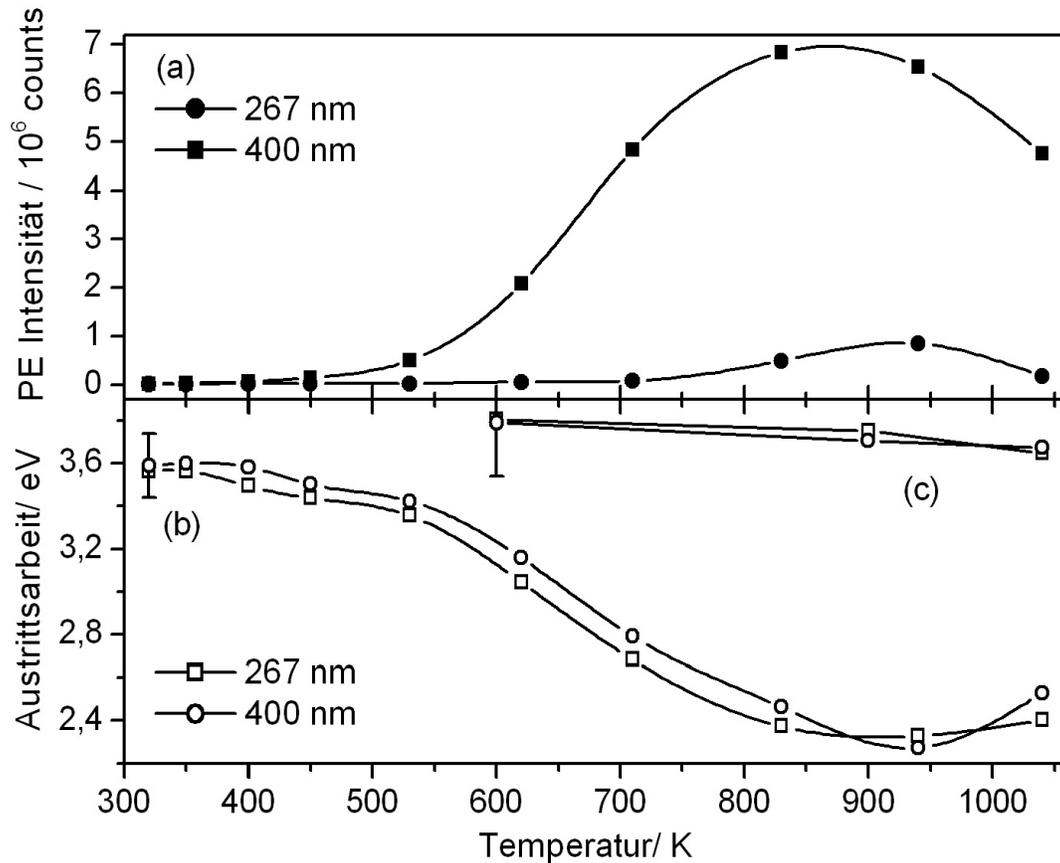


Abbildung 4.11: zu Abb. 4.10 gehörende Darstellung der (a) totalen PE Ausbeute, sowie (b) Änderung der Austrittsarbeit (c) Austrittsarbeit eines bei 600 K deponierten MgO Filmes; repräsentative Fehlerbalken wurden in (b,c) gegeben

Abb. 4.11c stellt die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Annealtemperatur eines vergleichbaren MgO-Films, der bei 600 K deponiert wurde dar. Dieser zeigte bei 600 K eine 20 % gößere Austrittsarbeit, die nur geringfügig nach dem Ausheizen von 3.8 eV auf 3.7 eV abnahm. Offensichtlich spielte hier die Depositionstemperatur eine relevante Rolle.

EELS an geheizten MgO-Filmen

EELS wurde im folgenden angewandt, um weiteren Aufschluß über die Änderung der elektronischen MgO-Struktur in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur zu bekommen.

Analog zu obigem Experiment wurde ein bei 300 K hergestellter 10 ML starker MgO-Film kurzzeitig zu Temperaturen zwischen 380 K bis 1050 K geheizt und daraufhin bei 180 K vermessen.

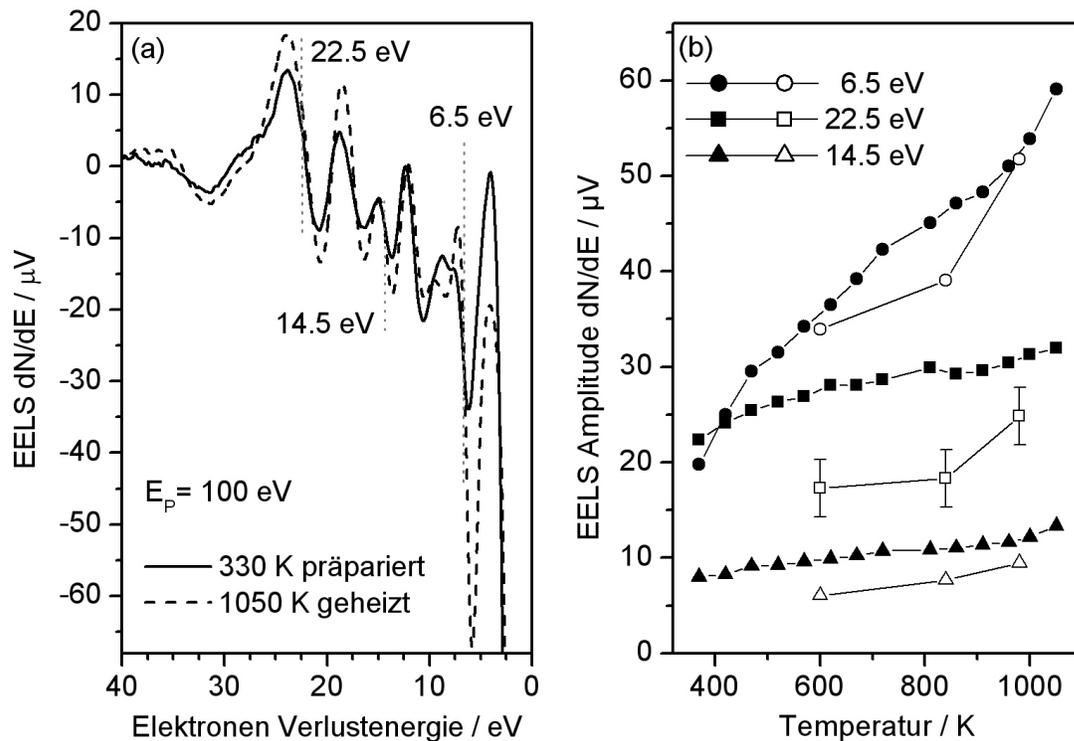


Abbildung 4.12: (a) EELS-Spektren (dN/dE) eines bei 300 K deponierten MgO-Films vor und nach Annealen auf 1050K; (b) Annealtemperatur abhängig Änderung der 6.5 eV, 14.5 eV und 22.5 eV Verluststrukturamplituden von MgO: 9.5 ML bei 300 K deponiert (gefüllte Symbole) und, sowie 6 ML bei 600 K deponiert (offene Symbole), alle Spektren wurden mit $E_p = 100$ eV bei 180 K aufgenommen. (eiteres siehe Text)

Abb. 4.12a zeigt zwei differentielle Verlustspektren nach 330 K und 1050 K Annealen in der differentiellen Darstellung. Nach dem Heizvorgang gewannen alle Strukturen an Intensität (Peak zu Peak). Wie bereits in Abs. 3.3.2 beschrieben, konnten diese Strukturen zu Verlustmechanismen zugeordnet werden [77, 78]. Exemplarisch wurden die Verluste durch Bulkplasmonen (22.5 eV), interionische Innerlagenübergänge (14.5 eV) und Übergänge in Oberflächenzustände (6.5 eV) einer Serie für steigende Annealtemperaturen in Abb. 4.12b aufgetragen (gefüllte

Symbole). Im Vergleich dazu, wurden die Ergebnisse einer Serie eines bei 600 K deponierten Films mit 6 ML Filmdicke dargestellt (offene Symbole). Durch Normierung der Einzelspektren auf identische Intensitäten des elastischen Peaks wurden Schwankungen des Primärelektronenstroms kompensiert und damit die Spektren vergleichbar gemacht.

Prinzipiell nahmen die Intensitäten aller Verluststrukturen beider Präparationen mit steigender Annealtemperatur zu. Dies wurde als allgemeine Stabilisierung des Kristallgitters interpretiert.

Die Analyse der Präparationen bezüglich ihrer Depositionstemperatur zeigte für die Intensitätsänderungen jeweils identische Anstiege. Während die Oberflächen bezogenen Strukturen (6.5 eV) auch in ihren Intensitäten identisch waren, lagen die durch Wechselwirkungen an den inneren (festkörperartigen) Lagen verursachten Verluste des bei 600 K deponierten Films etwas unter den Intensitäten des bei 300 K hergestellten Films. Dies ließ sich auf die um etwa ein Drittel geringere Filmdicke des 600 K Films und die damit geringere Anzahl innerer Lagen zurückführen.

Vergleiche der Regionen der Filme, an denen die Wechselwirkungen auftraten, zeigten für die Innerlagenverluststrukturen (14.5 und 22.5 eV) gleiche Intensitätsänderungen (Anstiege) mit der Annealtemperatur. Wesentlich stärker, etwa 14fach, nahm dagegen die Wechselwirkung mit Oberflächenzuständen (6.5 eV) zu. Dabei handelte es sich um die Anregung von Elektronenübergängen aus dem besetzten O_{2p} -Valenzband in das Mg 3s-Leitungsband. Aufgrund der reduzierten Koordination der Oberflächenionen wurde dabei das Mg 3s-Band von 8.5 eV auf 6.5 eV abgesenkt [78].

Es läßt sich festhalten, daß Annealen der MgO-Filme die elektronische Struktur der inneren Lagen stabilisiert, vor allem aber die Oberfläche beeinflusst. So wird das Mg 3s-Band abgesenkt und der Beitrag der niederkoordinierten Gitterionen zur elektronischen Struktur und damit der Oberflächencharakter des Gesamtsystems verstärkt. Die Substrattemperatur während der Filmherstellung scheint dabei keine nachweisbare Rolle zu spielen.

TDS an MgO-Filmen

Wurden Magnesiumoxidfilme bei 300 K Substrattemperatur hergestellt und direkt nach der Präparation geheizt, so konnte eine einmalige Sauerstoffdesorption mittels TDS beobachtet werden.

In Abb. 4.13 sind (a) O- und (b) Mg-Desorptionsspektren von MgO-Filmen dargestellt. Sie wurden direkt nach der Filmherstellung, sowie nach anschliessendem Annealen bei 1050 K bis 1100 K aufgenommen. Es zeigte sich, daß beim erstmaligen Heizen atomarer Sauerstoff zwischen 300 K und 600 K (Struktur (i), geringe Intensität), sowie zwischen 850 K und 900 K (Struktur(ii)) desorbiert. Diese Strukturen konnten nichtstöchiometrischem Sauerstoff zugeordnet werden. Nach dem Annealen trat in den Bereichen (i) und (ii) keine Desorption auf, erst

oberhalb 1150 K (iv) konnten wieder O-Atome detektiert werden.

Das Mg-TDS (4.13b) zeigte beim ersten Heizen einen kleinen Peak bei 1000 K (iii). Analog zum O-Signal nahm das Mg-Signal deutlich ab 1180 K (iv) an Intensität zu. Der Signalanstieg beider Massen um 1150 K hatte seine Ursache in der beginnenden thermischen Zersetzung von MgO [20, 101]. Die Herkunft des Mg-Signals bei 1000 K ließ sich mit hoher Wahrscheinlichkeit mit der Zersetzung von MgO, das auf den Tantaldrähten des Probenhalters gebildet wurde, erklären. Nichtstöchiometrische Mg-Atome von der MgO-Oberfläche konnten aufgrund ihrer niedrigen Adsorptionsenergie von 0.45 eV auf Terrassenplätzen [102] und 1.26 eV an Stufen [103] bei 1020 K ausgeschlossen werden.

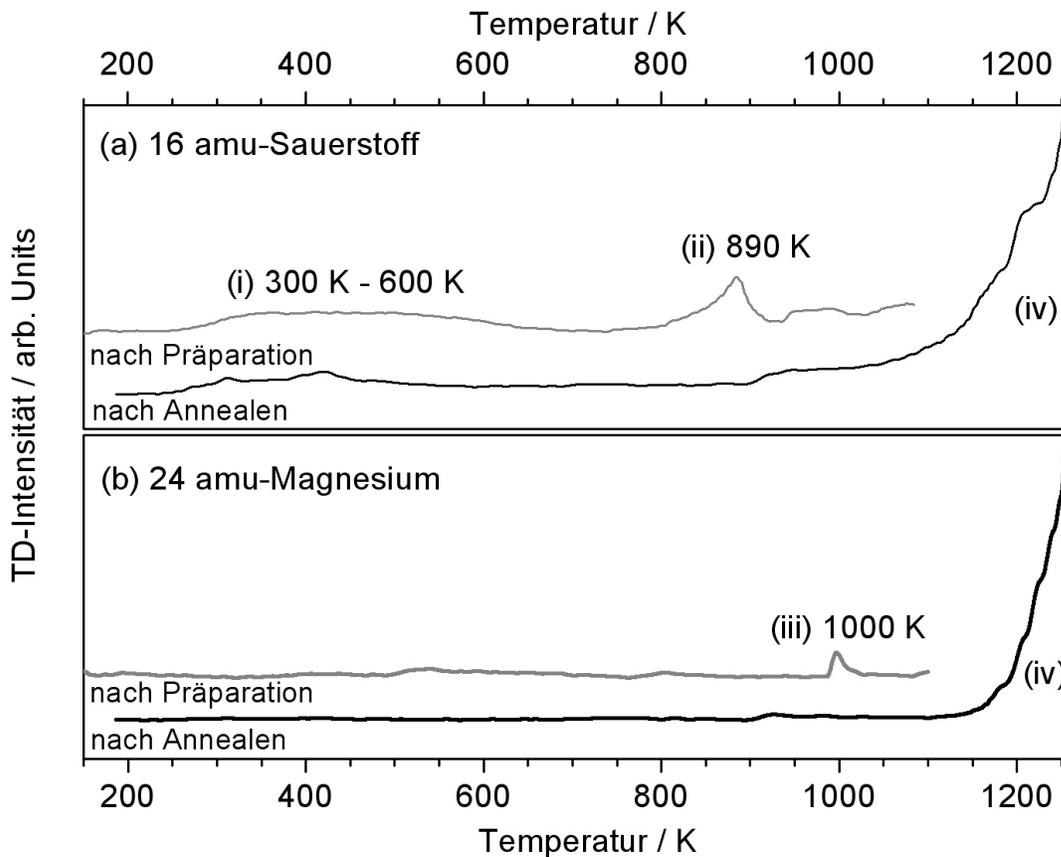


Abbildung 4.13: TDS eines bei 300 K deponierten MgO Films direkt nach der Filmherstellung und nach Annealen bei 1050 K; (a) Desorptionssignal bei 16 amu Sauerstoff; (b) Desorptionssignal bei 24 amu Magnesium; Heizrate 3 K/s

Interessant sind aber vor allem die O-Desorptionspeaks in Hinblick auf die obigen temperaturabhängigen 2PPES und EELS Untersuchungen. Nach der Redhead-Approximation (Glg. 3.3) ließ sich aus der O-Desorptionstemperatur von 870 K eine Adsorptionsenergie (E_{ad}) von 2.4(1) eV abschätzen. Dieser Wert entspricht etwa dem von Geneste et al. [102] berechneten $E_{ad}(O^U) = 2.29$ eV von

nichtstöchiometrischen Sauerstoff in peroxidischer Bindung.

O^U bezeichnet O-Atome, die unpolarisiert⁹ an O_S^{2-} -Oberflächenionen gebunden werden und so O_2^{2-} -Peroxygruppen ausbilden. Dies stellt die stabilste berechnete O_2^{2-} -Bindung dar, bei der -0.79 e (Elementarladung) zum adsorbierten O_{ad} transferiert werden.

Für spinpolarisierte Sauerstoffe (O^P) in peroxidischer Bindung wurde von Geneste et al. [102] eine Adsorptionsenergie von $E_{ad}(O^P) = 1.51$ eV bestimmt, was etwa 550 K in erster Näherung¹⁰ entspricht. Möglicherweise kann dieser Adsorptionsprozeß Struktur (i) zugeordnet werden, die durch Multilagensorption zu niedrigeren Temperaturen verbreitert wird.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zum Effekt des Annealens an bei 300 K präparierten dünnen MgO-Filmen

An dieser Stelle sollen die mittels 2PPES, EELS und TDS erhaltenen Ergebnisse an annealten MgO-Filmen zusammengefaßt und in Zusammenhang gestellt werden.

Die 2PPE-Untersuchungen zeigten mit steigender Annealtemperatur eine Zunahme der Elektronenausbeute. Dies konnte auf eine Verringerung der MgO Austrittsarbeit zurückgeführt werden. Die Austrittsarbeit der bei 300 K präparierten Filme lag vor dem Annealen bei etwa 3.6(3) eV. Dieser Wert liegt deutlich über den für dünne MgO-Filme erwarteten Werten zwischen 2.4 eV [104] bis 2.7 eV [103].

Mit dem Heizen begann Φ erst langsam abzusinken, ab etwa 540 K nahm dann die Änderung der Austrittsarbeit pro Heizschritt deutlich zu. Bei 910 K wurde die kleinste Austrittsarbeit mit $\Phi_{MgO}(910\text{ K}) = 2.3(2)$ eV erreicht. Danach stieg Φ_{MgO} wieder leicht an. Die Entstehung neuer Defektstrukturen konnte im PES nicht beobachtet werden.

Die Analyse der EEL-Spektren zeigte eine leichte Zunahme der mit inneren Lagen korrelierten Übergänge bzw. Verluste. Daraus wurde auf eine Stabilisierung der MgO-Gitterstruktur geschlossen. Wesentlich deutlicher trat die Änderung an der elektronischen Oberflächenstruktur auf. Das Mg 3s-Band wurde abgesenkt, was auf einen stärkeren Beitrag der niedrig koordinierten Gitterionen zur elektronischen Struktur schließen ließ.

Frisch präparierte MgO-Filme wiesen bei erstmaligem Heizen eine schwach ausgeprägte O-Desorptionen zwischen 300 K und 600 K, sowie eine relativ intensive O-Desorption um 870 K auf. Letztere konnte nichtstöchiometrischem Sauerstoff aus der stabilsten peroxidischen Bindung $E_{ads} = 2.29$ eV zugeordnet werden.

⁹Abhängig von Ladungstransfer und Hybridisierung der O 2p-Zustände können die ungepaarten Elektronen des adsorbierten O-Atoms spinpolarisiert werden (O^P), was die Bindungsstärke, neben dem Bindungsplatz, stark beeinflusst. O^U zeigt prinzipiell die grösste Adsorptionsenergie [102].

¹⁰kein Desorptionsprozeß erster Ordnung

Einmalig annealte Filme zeigten diese Desorption nicht mehr. Ab 1150 K begann die thermische Zersetzung der MgO-Filme.

Zur Interpretation der Befunde kann das folgende Bild vorgeschlagen werden. Werden MgO-Filme bei 300 K präpariert, so wird ein Teil des atomaren Sauerstoffs nichtstöchiometrisch in den oberen Lagen und an der Oberfläche gebunden [105, 106]. Durch $0.6 e^-$ bis $0.79 e^-$ Ladungstransfer vom O_s^{2-} -Ion zum O_{ad} -Atom wird eine Peroxidgruppe O_2^- gebildet [104] und $\Phi_{MgO(100)}$ von dem erwarteten Wert 2.4 eV [104] bis 2.7 eV [103] auf 3.6 eV erhöht. Thermisch zugeführte Energie induziert die Aufspaltung der Peroxobindung, und damit O-Diffusion, sowie partielle O-Desorption. Dies ist mit einem Ladungsrücktransfer zum Substrat und damit der Abnahme von $\Phi_{MgO(100)}$ verbunden.

Nach Geneste et al. [104] haben schwächer gebundene polarisierte Sauerstoffe eine Adsorptionsenergie von 1.51 eV. Bei 560 K kann diese Bindung aufgespalten und deren Diffusion und Desorption induziert werden. Diese 560 K Desorptionstemperatur stimmt gut mit dem Temperaturbereich um 550 K in den 2PPES überein, ab dem $\frac{-\Phi_{MgO}}{dT}$ stark zunimmt. Es kann angenommen werden, daß beim Abkühlen der Oberfläche vor jeder Messung ein Teil des diffundierenden O wieder adsorbiert. Mit Erreichen höherer Temperaturen nimmt die Konzentration resorbierter, polarisierter Atome durch Desorption ab. Bei Temperaturen über 870 K wird auch die unpolarisierte Peroxidbindung aufgebrochen (vgl. [107]). Da die thermische Energie hier höher als alle Adsorptionsenergien zu stöchiometrischen Bindungsplätzen ist, können die Atome nicht mehr resorbieren. Ihre Desorption wird dann mit TDS um 900(20) K beobachtet. Nach vollständiger Desorption und damit maximalem Ladungsrücktransfer hat $\Phi_{MgO(100)}$ den Minimalwert erreicht.

Ein weiterer Aspekt, der bei der Diskussion des Annealens von MgO-Filmen betrachtet werden muss, ist die Relaxation des Kristallgitters. Die beim epitaktischen Aufwachsen der MgO-Filme auf Mo(100) entstehende 5 % Fehlanpassung des Kristallgitters des Films gegenüber dem Festkörper resultiert unter anderem in Bindungslängenänderungen und Gitterverspannungen des MgO-Films. Durch Zufuhr thermischer Energie kann ein Teil der Verspannungen über die Bildung kleinerer Untereinheiten in Form von Mosaikstrukturen, bzw. Domänen, sowie über Oberflächenreorganisation relaxieren. Daraus resultiert neben der Ionengitterrelaxation, eine Bindungsstabilisierung¹¹. Die Aufwerfung der Mosaik-Bruchstücke erhöht zudem die Anzahl niederkoordinierter Gitterplätze durch Bruchkanten. Werden eine durchschnittliche Mosaikgröße von 150 nm x 300 nm [27] und drei offene Lagen an der Bruchkante vorausgesetzt, dann nimmt die Anzahl der Oberflächenatome um 15 % zu. Dies trägt ebenfalls zur Absenkung des Vakuumniveaus und damit der Austrittsarbeit bei (vgl. Abb. 4.12).

Auftretende Konkurrenzprozesse scheinen für die erneute leichte Zunahme von $\Phi_{MgO(100)}$ durch weiteres Heizen über 950 K verantwortlich zu sein. So zeigten STM-Untersuchungen von Gallagher et al. [27], daß im Fall von bei 300 K depo-

¹¹Ausheilen von Innerlagendefekten, vgl. EELS

nierten MgO-Filmen durch Annealen über 1100 K die Filmrauhigkeit ab und die Größe der Domänen deutlich zunimmt. Daraus folgt eine Reduzierung der Anzahl niederkoordinierter Gitterplätze an den Domänenkanten auf bis zu 3%.

Deponierung bei 600 K Substrattemperatur

Filme, die bei 600 K deponiert wurden, zeigen die Abnahme der Austrittsarbeit nicht so stark ausgeprägt. Sie besitzen nach der Herstellung mit $\Phi = 3.8(3)$ eV eine etwas höhere Austrittsarbeit als die 300 K Präparationen, die dann auch nur schwach bis 3.7(3) eV durch Ausheizen abnimmt.

Bedingt durch die Depositionstemperaturen über 600 K kann die Bildung von spinpolarisierten Peroxiden und der damit verbundene Ladungstransfer vernachlässigt werden. Die Bildung spinunpolarisierter Peroxo-Gruppen wäre dagegen möglich.

Weitere mögliche Ursachen für die hohe Austrittsarbeit sind vor allem im Wachstumsmechanismus zu suchen. So zeigten STM-Untersuchungen von Gallagher et al. [27] an bei hohen Temperaturen deponierten MgO-Filmen eine deutlich ausgeprägtere 2D-Struktur mit geringerer Filmrauhigkeit und damit einer Reduktion niederkoordinierter Kanten- und Eckenionen als bei Messungen an 300 K Präparationen.

Im Folgenden werden ausschließlich bei 600 K deponierte und danach ausgeheizte MgO-Filme verwendet. Sie ermöglichen aufgrund der größeren Austrittsarbeit für 400 nm zweiphotonische Elektronenanregungen (2×3.1 eV).

4.2.3 MgO-Filme mit Farb-Zentren

In diesem Abschnitt sollen nun die elektronischen Eigenschaften von MgO-Filmen untersucht werden, die mit zusätzlichen Fehlstellendefekten versehen wurden. Diese spielen für die optischen, elektronischen und chemischen Eigenschaften vieler oxidischer Substratsysteme eine zentrale Rolle [38, 37, 26].

400 nm Zweiphotonen Photoemission

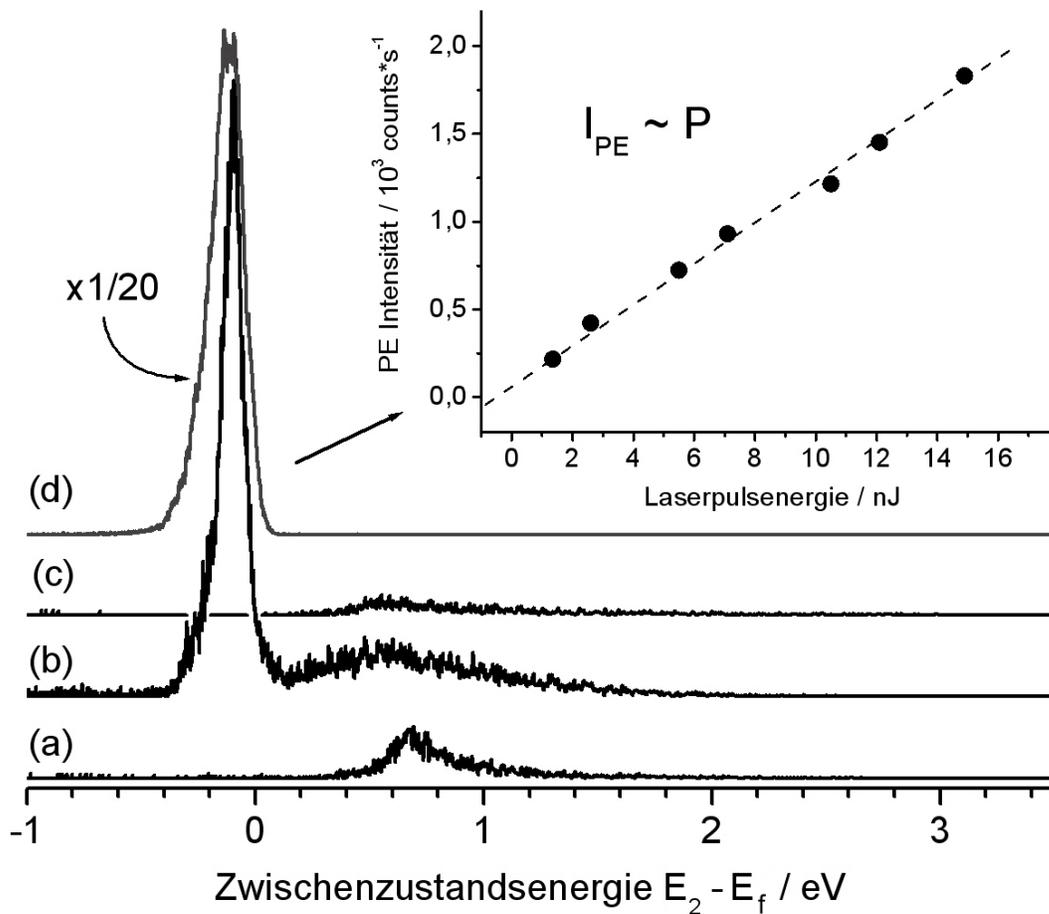


Abbildung 4.14: PE-Spektren von MgO/Mo(100) nach 397 nm Anregung (3.1 eV); (a) defektarmer Film nach 600 K Präparation und 950 K Annealen; (b) nach anschließendem Elektronenbeschuß mit $E_p = 100 \text{ eV}$ (14 mA·s); (c) nach Elektronenbeschuß und anschließendem O_2 -Annealen (800 K und 320 L O_2); (d) vergleichbarer MgO-Film nach Heizen für 2 min auf 1060 K; Inset: Die lineare Intensitätsabhängigkeit von der Laserpulsenergie zeigt eine einphotonische Anregung (Laserpulsenergie: (a-c) 40 nJ; (d) 10 nJ)

Abb. 4.14 stellt eine Serie von PE-Spektren eines MgO-Filmes dar, der durch Elektronenbeschuß (b) oder thermisch induzierter Fragmentation (d) mit zusätzlichen Defekten versehen und anschließend mit 397 nm fs-Pulsen spektroskopiert wurde.

Abb. 4.14a zeigt das für defektarme MgO-Filme typische 400 nm Spektrum, wie es bereits in Abs. 4.2.1 beschrieben und diskutiert wurde.

Spektrum (b) (Abb. 4.14) wurde nach Beschuß der Filmoberfläche mit niederenergetischen Elektronen¹² $E_p = 100$ eV aufgenommen. Dafür wurde ein Elektronenstrom von 14 mA·s zwischen Oberfläche und Elektronenquelle verwendet.

Bei etwa -0.1 eV in der Darstellung der Zwischenzustandsenergie, bildete sich nach Elektronenbeschuß eine zusätzliche intensive Struktur aus. Die niederenergetische Kante der Struktur bei 0.8 eV verschob sich um etwa 0.4 eV bis E_f . Die Position der niederenergetischen Kante des Gesamtspektrums bei -0.4 eV demonstriert eine Abnahme der Austrittsarbeit um 1 eV durch Bildung der Defekte.

Im Anschluß an diese PE-Messung wurde der MgO-Film in einer Sauerstoffumgebung von $4 \cdot 10^{-7}$ mbar für 10 min bei 800 K geheizt. Abb. 4.14c zeigt das dazugehörige Spektrum. Die intensive Struktur unterhalb E_f war nicht mehr zu beobachten. Die niederenergetische Kante wurde wieder zum Ausgangswert von 0.4 eV zurückgesetzt und entsprach auch sonst in Form und Verlauf Spektrum (a) (Abb. 4.14), bei etwas geringerer Intensität.

Abb. 4.14d zeigt einen mit Abb. 4.14a vergleichbaren MgO-Film, der eine Minute bei 1060 K geheizt wurde. Wie in Abb. 4.14b entstand ein sehr intensives und etwas verbreitertes PE-Signal unterhalb E_f . Diese thermisch erzeugte Struktur ließ sich im Anschluß ebenfalls durch Annealen in Sauerstoffumgebung zurückbilden (nicht dargestellt).

Die lineare Leistungsabhängigkeit des integralen Signals (Abb. 4.14, Inset) und die negative Energie des Zwischenzustandes zeigten, daß die Elektronen der intensiven Struktur aus Zuständen direkt unter E_f stammen, die einphotonisch angeregt wurden.

Die Ausheilbarkeit der Defekte durch O₂-Annealen belegte, daß es sich um O-Fehlstellen handelt. Vergleichbare Experimente zur Entstehung von Farbzentren (F-Zentren) durch Elektronenbeschuß oder thermisch induzierter O-Desorption wurden bereits in der Literatur beschrieben [101, 96].

Vergleichsexperimente mit höherenergetischen Elektronen von $E_p = 3$ kV (große Eindringtiefe) zeigten keine Abnahme der Austrittsarbeit, weshalb auf einen Oberflächeneffekt, das heißt, auf die Bildung von F_S-Zentren geschlossen wurde.

Ob es sich bei den intensiven Strukturen in Abb. 4.14b,d um Elektronen aus neu entstandenen besetzten Zuständen unterhalb E_f handelt, oder um Elektronen, die einphotonisch aus bereits vorhandenen Zuständen mit größerer Übergangs-

¹²geringe Eindringtiefe

wahrscheinlichkeit angeregt wurden, als bisher zweiphotonisch, kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden.

270 nm Zweiphotonen Photoemission

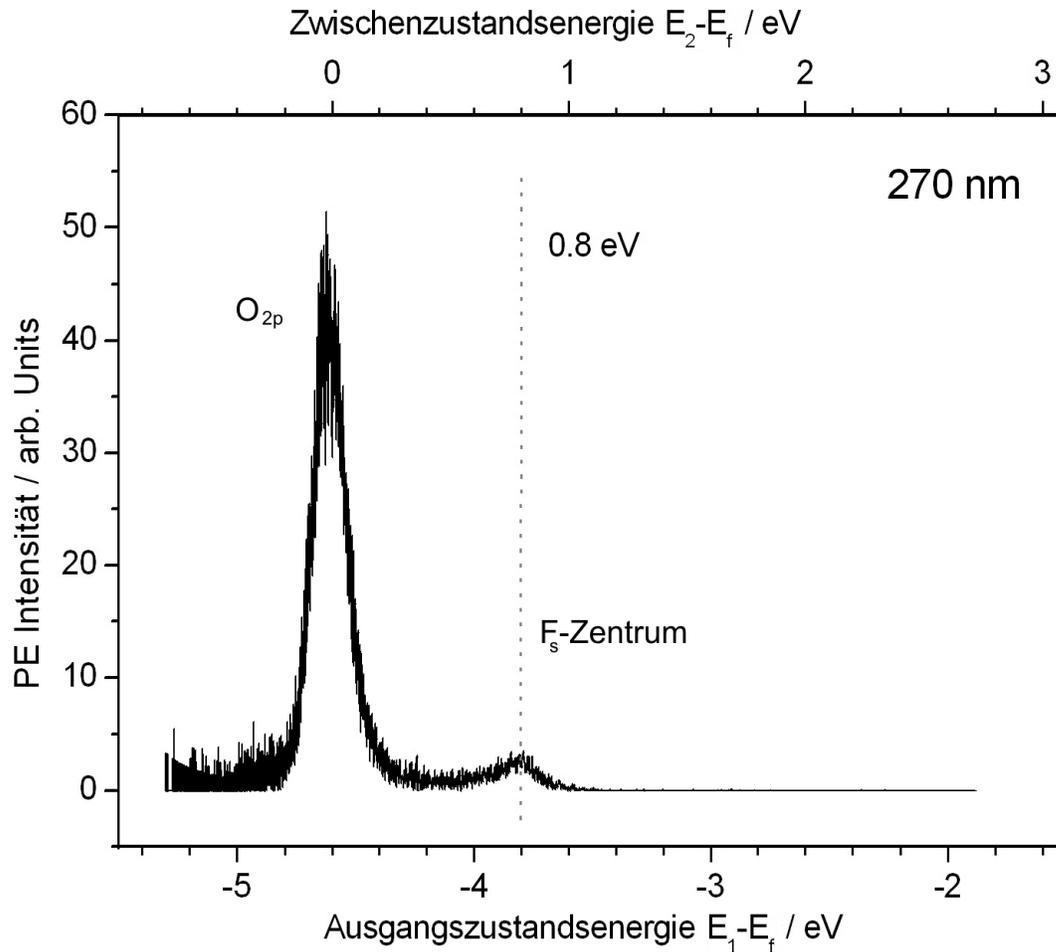


Abbildung 4.15: 2PPES von defektreichem MgO mit 270 nm Anregung und 1 nJ Laserenergie

Abb. 4.15 zeigt das 270 nm Spektrum eines MgO Films mit thermisch erzeugten F_S-Zentren. Der intensive niederenergetische Peak kann entsprechend der oben geführten Diskussion an defektarmen MgO-Filmen als zweiphotonische Anregung von Elektronen des O_{2p}-Bandes identifiziert werden¹³.

¹³Die Biasspannung wurde in diesem Fall zu klein gewählt, weshalb die langsamen Elektronen nicht detektiert wurden. Damit bricht die niederenergetische Kante zu früh ab, woraus eine zu schmale Struktur resultiert.

Im Unterschied zu defektarmen MgO-Filmen zeigt dieser defektreiche Film eine neue Struktur bei 0.8 eV Zwischenzustandsenergie. Aufgrund der energetischen Lage der Struktur, kann auf einen zweiphotonischen Anregungsmechanismus gefolgert werden¹⁴.

Diese neue, durch Defektgenerierung entstandene PE-Struktur liegt in ihrer Zwischenzustandsenergie von 0.8 eV im Bereich des reellen Zwischenzustandsbandes von 0.5 eV bis 1 eV. Die Existenz dieses Bandes wurde bereits aus der Interpretation von 800 nm und 400 nm PE-Spektren defektarmer MgO-Filme im Einklang mit publizierten Rechnungen abgeleitet. Die defektarmen Filme zeigten aber, im Unterschied zu dem hier diskutierten defektreichen MgO-Film, keine zweiphotonische 270 nm Anregung über die Besetzung dieses Zwischenzustandsbandes. Mit der Erzeugung von F_S -Oberflächendefekten entstehen demnach Ausgangszustände, von denen nun eine Anregung über diese leeren Zustände oberhalb E_f durch 270 nm (4.6 eV) Laserpulse möglich ist.

Die Absorption von 4.6 eV Photonen im eigentlich transparenten Bandgap von MgO wurde mittels paramagnetischer Elektron Resonanz (EPR) [108], STM [26], Photolumineszenz [109, 110] und Ionendesorption [111, 112] experimentell untersucht und mit theoretischen Modellen [109, 113, 114] beschrieben. Zumeist wurden die Experimente an hochstrukturierten, polykristallinen und nichtstöchiometrischem MgO Filmen durchgeführt. Hier konnten nach Joly et al. [111, 113] dreifach koordinierte Ionen an Ecken und Kanten als mögliche Ausgangszustände für Exzitonenanregung durch 4.6 eV Absorption identifiziert werden.

Da durch O_2 -Annealen der Ausgangszustand der Defektstruktur wieder zurückgebildet wird, können Zustände von niederkoordinierten Ionen nicht als Ausgangspunkte für den hier beobachteten Anregungsprozeß in Frage kommen. Es läßt dagegen auf ein F_S -Zentrum an der Oberfläche mit einer energetischen Lage 3 eV bis 4 eV unterhalb E_f schliessen.

Sushko et al. berechneten Ionisierungsenergien von MgO-Defektstrukturen [115, 114]. Nach den Ergebnissen dieser Autoren kommen als Ausgangszustände einfach geladene O-Fehlstellen an Terrassen (F_{terra}^+) in Frage. Diese liegen etwa 1 eV über dem O_{2p} -Valenzband und damit 3 eV bis 4 eV unter E_f und würden daher, aufgrund ihrer Natur sowie ihrer energetischen Lage, die beobachteten PE-Strukturen gut beschreiben (vgl. Abb. 4.16). Eine Besetzung des leeren F^0 -Bandes durch mit 4.6 eV angeregte Elektronen wäre mittels eines exzitonischen Elektronentransportes möglich. Allerdings kann die nichtresonante Besetzung des Zwischenniveaus aus F-Zentren mit kleinerer Bindungsenergie als F^+ ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Da eine eindeutige Identifizierung des O-Defektzustandes bisher¹⁵ nicht mög-

¹⁴Im Falle einer einphotonischen Anregung müßten die Elektronen aus besetzten Zuständen stammen, die energetisch oberhalb E_f zu liegen kämen, dies kann ausgeschlossen werden.

¹⁵Durch Variation der Photonenenergie könnte die energetische Lage des Ausgangszustandes detaillierter charakterisiert werden. Dieser spektroskopische Aufbau stand während der Arbeit nicht zur Verfügung.

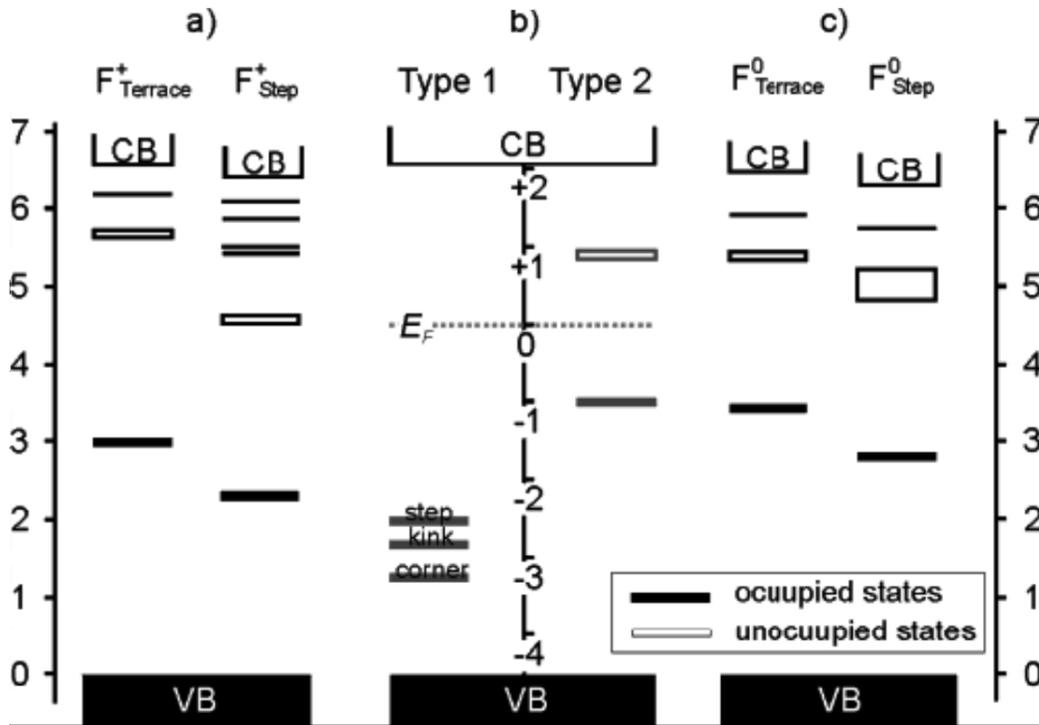


Abbildung 4.16: MgO Energieniveau-Schema MgO/Ag(100) nach Benedetti al. [26]; (a) berechnete F^+ -Zentren an Terrassen und Stufen; (b) mittels Tunnelspektroskopie (STS) beobachtete Zustände; (c) berechnete F^0 -Zentren an Terrassen und Stufen

lich war, wird er im folgenden allgemein als F_S -Ausgangszustand bezeichnet.

Abb. 4.16 zeigt das zum Vergleich der PE-Strukturen mit spektroskopierten (b) und berechneten (a, c) Zuständen bereits des öfteren zitierte Zustandsenergieschema nach Benedetti al. [26]. Abb. 4.16b stellt die, mittels Tunnelspektroskopie (STS) an dünnen MgO-Filmen auf Ag(100), beobachteten besetzten und unbesetzten Zustände dar. Diese Zustände werden im Vergleich mit von Pacchioni und Mitarbeitern berechneten Zustandsenergien von (a) F^+ - und (c) F^0 -Zentren an Terrassen und Stufen in Abb. 4.16 gezeigt. Insbesondere die leeren Zustandsbänder der F^0 -Zentren konnten in unseren 2PPES-Messungen beobachtet werden.

800 nm Zweiphotonen Photoemission

MgO-Filme wurden nach der oben beschriebenen Methode (vgl. Abb. 4.14) mit 100 eV Elektronen beschossen, um die MgO-Oberfläche mit F_S -Zentren zu dotieren. Die so behandelten Filme wurden mit 800 nm Anregung und Laserleistungen von $2.8 \mu\text{J}$ spektroskopiert. An defektarmen MgO-Filmen (vgl. Abb. 4.7) wurde gezeigt, daß eine vierphotonische Anregung mit 800 nm mit einer zweiphotonischen 400 nm Anregung vergleichbar ist, da der gleiche Zwischenzustand mit einer Probepuls-Gesamtenergie von 3.1 eV spektroskopiert wird. Am defektarmen Film wurde eine PE-Struktur bei etwa 0.5 eV Zwischenzustandsenergie mit 800 nm spektroskopiert (Abb. 4.7).

In Abb. 4.17a ist das 800 nm PE-Spektrum des defektreichen MgO-Films auf der kinetischen Elektronenenergieskala dargestellt.

Im Unterschied zum defektarmen Film (Abb. 4.7, unten), wies der mit den O-Fehlstellen versehene MgO-Film im PE-Spektrum zwei Strukturen (A und B in Abb. 4.17) auf, die beide vierphotonisch angeregt wurden, wie leistungsabhängige Messungen zeigten.

Der intensivere um -0.8 eV kinetische Energie (relativ zu E_{vac} des Spektrometers) zentrierte Peak A in Abb. 4.17a entspricht dem an defektarmen Filmen mit 800 nm und 400 nm spektroskopierten Zwischenzustand, der mit 3.1 eV jeweils besetzt und geprobt werden konnte (vgl. Abb. 4.7).

Nach der Erzeugung von F_S -Zentren auf den MgO-Filmen konnte ein neuer PE-Peak B bei -1.4 eV kinetischer Elektronenenergie spektroskopiert werden (Abb. 4.17a). Ohne durchstimmbare Photonenenergien für Pump- oder Probepuls ist eine Identifizierung der Zwischenzustandsenergie des neuen Peaks B nicht eindeutig.

Prinzipiell sind zwei Anregungs-Mechanismen vorstellbar, die zur Veranschaulichung in Abb. 4.17b dargestellt wurden:

(1) Es wird analog zu dem oben diskutierten 0.5 eV PE-Peak eine zweiphotonische (3.1 eV) Anregung des Zwischenzustandes angenommen, die mit einem ebenfalls zweiphotonischen Schritt geprobt wird. Damit läßt sich Peak B in Abb. 4.17a einem zwischen -0.1 eV und 0.2 eV befindlichen Zwischenzustand zuordnen, wie in Abb. 4.17b.1 dargestellt. Rechnungen von Pacchioni et al. [26] postulieren in diesem Energiebereich (0.1(1) eV) einen unbesetzten Zustand von einfach geladenen F-Zentren an Stufen (F_{Step}^+) (vgl. Abb. 4.16a). Die bei negativen Energien liegende niederenergetische Flanke kann auf gestreute Elektronen zurückgeführt werden.

(2) In der zweiten möglichen Variante stammen die Elektronen aus Zwischenzuständen, die mit dreiphotonischer Anregung populiert ($3 \times 1.55 \text{ eV}$) und entsprechend mit nur einem Photon (1.55 eV) emittiert wurden. Dies würde zu der in Abb. 4.17b.2 gezeigten Peakposition auf der Zwischenzustandsenergieskala um 1.6 eV führen. Auch hier werden nach Pacchioni et al. Zustände von F^0 - und F^+ -Zentren an Stufen und Terrassen erwartet (vgl. Abb. 4.16).

Schema der elektronischen Struktur F_S -Zentren dotierter MgO-Filme

Aus der Analyse der PE-Spektren und dem Vergleich mit in der Literatur vorhandenen Daten ergibt sich das in Abb. 4.18 dargestellte Bild.

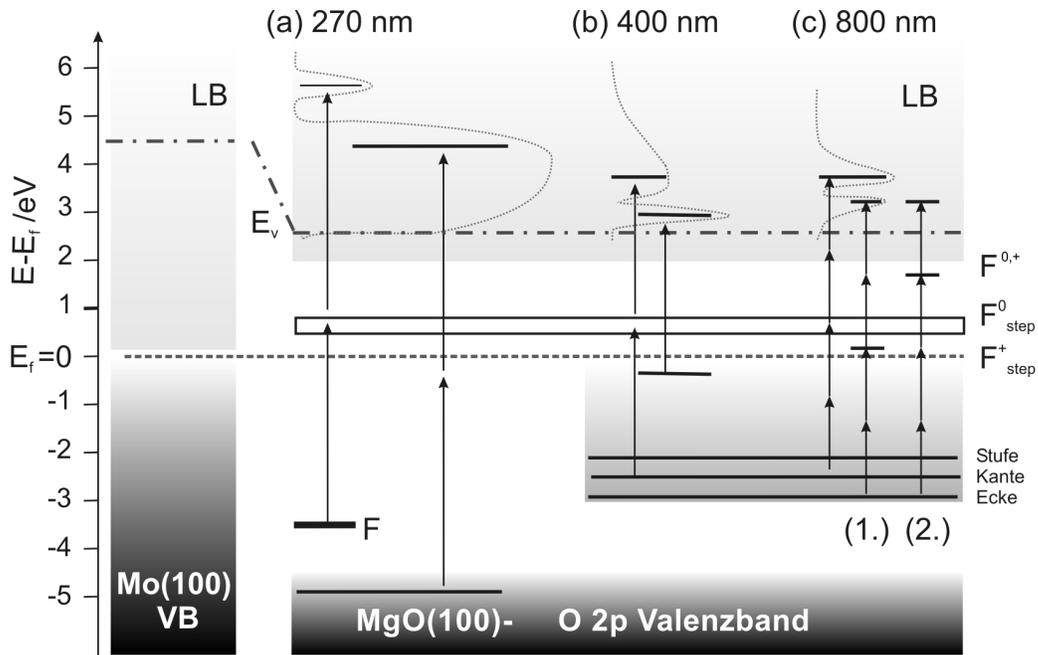


Abbildung 4.18: Schema der elektronischen Struktur von mit F_S -Zentren dotierten MgO-Filmen auf Mo(100), abgeleitet aus den 2PPES-Untersuchungen (siehe Text)

Durch Elektronenbeschuss werden in der Isolatorbandlücke neue besetzte Zustände von O-Fehlstellen 3 eV bis 4 eV unterhalb E_f erzeugt. Diese ermöglichen eine Besetzung des F^0 -Zwischenzustandsbandes 0.3 eV bis 0.8 eV über E_f mit 4.6 eV (270 nm) Anregungsenergie (Abb. 4.18). Die erzeugten Ausgangszustände lassen sich F_S -Zentren zuordnen.

Mit der Erzeugung neuer Zustände im Bandgap sinkt E_{vac} und damit die Austrittsarbeit um 1.0 eV auf etwa 2.7 eV ab. Dies macht eine einphotonische 400 nm Emission (3.1 eV) aus Zuständen des Defektbandes direkt unterhalb E_f möglich (4.18b).

Gleichzeitig können auch neue unbesetzte Zustände mit 800 nm Photonen spektroskopiert werden. Da der Anregungsmechanismus noch nicht vollständig geklärt ist, kommen zwei mögliche Anregungspfade in Frage:

Entweder (siehe Abb. 4.18c.1) handelt es sich um einen jeweils zweiphotonischen Pump-, Probeschritt über ein schmales unbesetztes F^+ -Band 0.1(1) eV über E_f [26], oder um (siehe Abb. 4.18c.2) eine dreiphotonische Besetzung von

leeren F-Zuständen 1.6 eV bis 1.7 eV oberhalb E_f ¹⁶ [26], die einphotonisch gepumpt werden.

Beide Mechanismen würden unbesetzte Zustände involvieren, die entsprechend ihrer energetischen Lage bereits berechneten Zuständen zugeordnet werden konnten (vgl. Abb. 4.16).

4.2.4 Zeitaufgelöste 2PPES

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluß von F-Zentren auf die elektronische Filmstruktur mittels 2PPES ohne Zeitauflösung analysiert. In diesem Abschnitt soll nun die Rolle der F_S -Zentren auf Anregungs- oder Relaxationspfade mittels Pump-Probe PE-Spektroskopie untersucht werden.

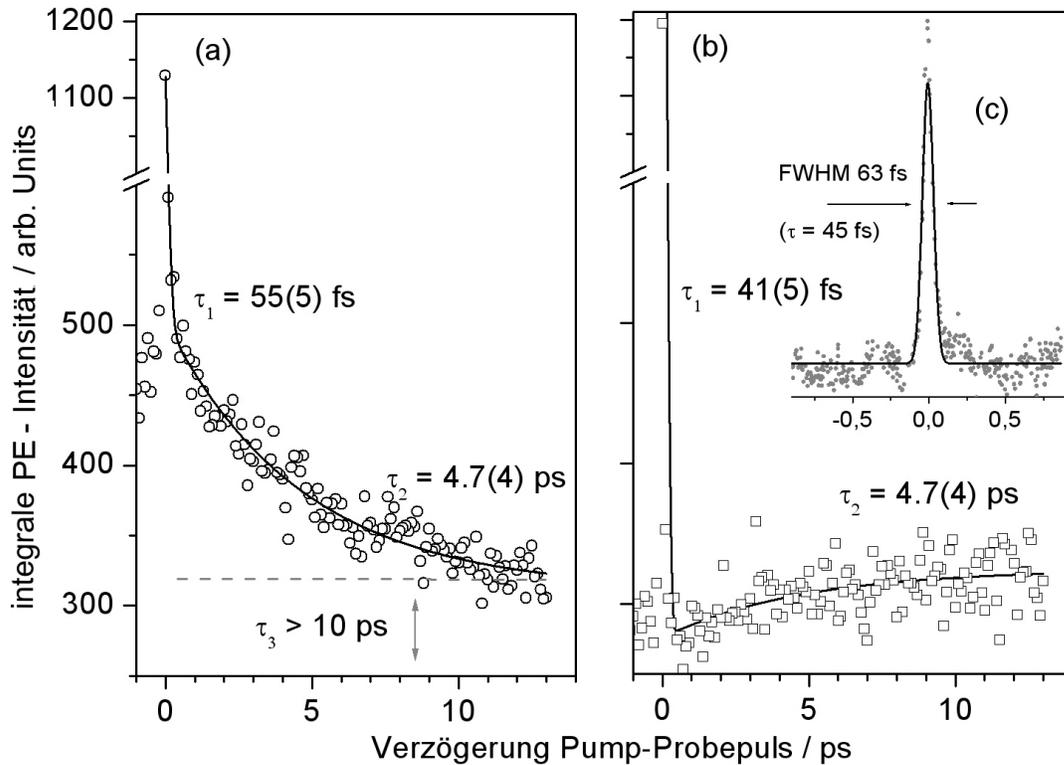


Abbildung 4.19: PE-Intensität in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls (beide 800 nm), (a) F/MgO/Mo(100) nach 100 eV Elektronenbeschuß; (b) gleicher Film nach O_2 -Annealen; Inset (c) Kreuzkorrelation der 800 nm Pulse (FWHM 63 fs)

¹⁶Diese Zustände lägen 0.3 eV bis 0.4 eV unter dem Leitungsband.

Abb. 4.19a zeigt das Pump-Probe PE-Signal eines mit F_S -Zentren präparierten MgO-Films. Abb. 4.19b stellt das Pump-Probe PE-Signal des gleichen Films nach dem Ausheilen der F-Zentren durch O_2 -Annealen dar. Zwei 800 nm Pulse mit je $1.4 \mu J$ Laserpulsenergie wurden über eine zeitliche Verzögerung von 14 ps Verfahren.

Das Pump-Probesignal der F/MgO/Mo(100)-Präparation (Abb. 4.19a) weist drei Zerfallszeiten auf. Zentriert um den Nullpunkt¹⁷ tritt ein gaußförmiges und intensives Signal mit schnellem Abfall von $\tau_1 = 55(5)$ fs auf. Die Zeitkonstante des gaußförmigen Signalabfalls liegt etwa in der Größenordnung der mittels Kreuzkorrelation (Abb. 4.19c) bestimmten temporalen Puls-Halbwertsbreite von 63 fs.

Anschließend ist ein weiterer Zerfallsschritt mit $\tau_2 = 4.7(4)$ ps zu beobachten. Nach 12 ps ist in dieser Darstellung kein weiterer Signalabfall zu beobachten. Die PE-Ausbeute bei 14 ps ist jedoch noch größer Null. Entweder tritt eine dritte Zeitkonstante $\tau_3 \succ 10$ ps auf, oder es handelt sich um PE-Anregung aus einem einzelnen Puls¹⁸. Daß dieser Offset kein Meßartefakt darstellt, zeigt die Dynamik in Abb. 4.19b.

Mit dem Ausheilen der F_S -Defekte durch 5 min O_2 -Annealing bei 800 K ändert sich die Dynamik (Abb. 4.19b). Das kohärente Signal am Nullpunkt nimmt sehr schnell $\tau_1 = 41(5)$ fs bis auf ein Minimum ab. Danach steigt das PE-Signal innerhalb der nächsten $\tau_2 = 4.7(4)$ ps wieder an und erreicht nach etwa 12 ps einen Sättigungswert oberhalb der minimalen Intensität.

Von Isolatoren und Halbleitern ist bekannt, daß hohe Photonendichten, wie sie von fs-Laserpulsen erzeugt werden, freie Frenkel-Exzitonen (e^-h^+ -Paare) im (heiße Exzitonen) oder unterhalb des Leitungsbandes generieren. Die Exzitonen können sich, aufgrund der hohen Lochmobilität des MgO, durch den Kristall hindurch an die Oberfläche bewegen und dann über die Oberfläche diffundieren [116], bis sie zerfallen oder an Defekten gebunden werden.

Zerfallszeiten auf ps-Zeitskala wurden für laserinduzierte Anregungsprozesse unter Bildung von Exzitonen in Halbleitern und Isolatoren, wie KBr, LiF und MgO beobachtet [112]. Insbesondere MgO-Filme wurden bezüglich des Einflusses von Struktur- und Punktdefekten mittels Photolumineszenz [109, 110] und zeitaufgelöster Ionendesorption untersucht [111, 108]. 2PPES Untersuchungen an diesem System werden hier erstmalig dargestellt.

Joly et al. [111, 117] untersuchten Anregungsdynamiken an dünnen MgO-Filmen mittels 265 nm Pump-Probe Mg-Massendesorption. Diese Filme wurden sowohl defektreich (Abb. 4.20a), also auch defektarm (Abb. 4.20b) hergestellt. Prinzipiell zeigten die Pump-Probe-Desorptionsspektren eine, den jeweiligen in

¹⁷zeitlicher Pulsüberlapp

¹⁸Die jeweils einzelnen Leistungen der Pump-Probe-pulse wurden sorgfältig auf minimale PE-Anregung durch einzelne Pulse justiert. Ein Auftreten eines Untergrundes konnte aber nie vollständig ausgeschlossen werden.

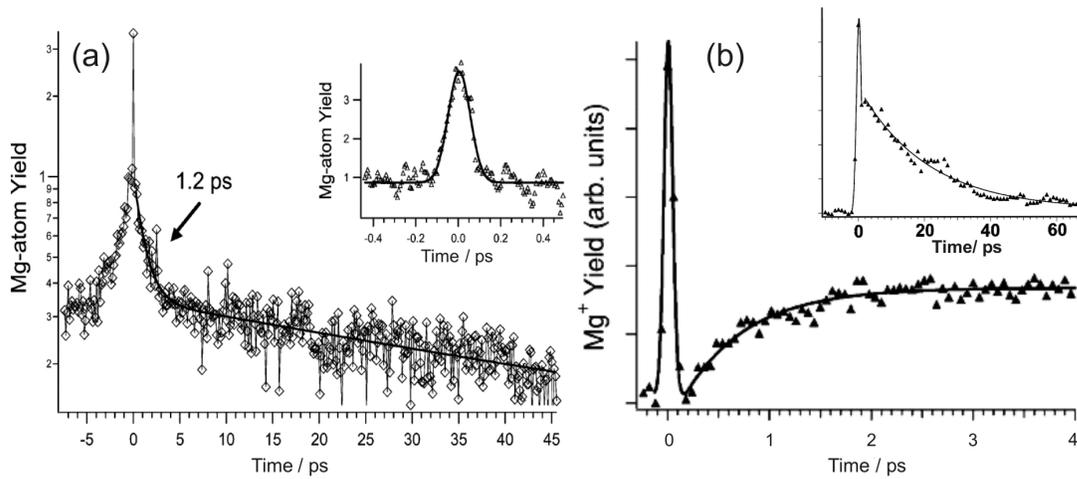


Abbildung 4.20: Mg-Desorptionssignal von MgO, abhängig von 265 nm Pump-Probeverzögerung nach Joly et al.; (a) Mg-Desorption von hochstrukturiertem und nichtstöchiometrischem MgO, aus Ref. [111]; (b) Mg-Desorption von defektarmer MgO-Einkristalloberfläche, Inset zeigt Darstellung des ausgedehnten Zeitbereiches von 0 ps bis 60 ps, Probelaser wurde für Verzögerungen kleiner -2 ps geblockt um Nulllinie zu bestimmen, aus Ref. [117]; (Details siehe Text)

dieser Arbeit untersuchten MgO-Filmen (mit und ohne F-Zentren) analoge Dynamik.

An nichtstöchiometrischen und stark strukturierten RBD¹⁹-MgO-Filmen, die eine hohe Defektdichte aufweisen, studierten die Autoren [111] mittels 265 nm Pump-Probe Mg-Massendesorption Exzitonendynamiken. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abb. 4.20a dargestellt.

Das von der Verzögerung der Pump-Probeimpulse abhängige Signal der Mg-Desorption teilte sich in drei Zerfallszeiten auf. Ein schneller Signalabfall am zeitlichen Nullpunkt wurde als simultane, multiphotonisch induzierte Desorption interpretiert, deren Zeitkonstante von der Laserpulsbreite (150 fs) bestimmt wurde.

Nach diesem kohärenten Signal, konnte ein Intensitätsabfall mit $\tau = 1.2$ ps beobachtet werden, dem sich ein weiterer langlebiger Zerfall anschloss. Die lange Zerfallszeit wurde auf 100 ± 50 ps abgeschätzt.

Von den Autoren wurden zwei komplexe Modelle zur Beschreibung der langlebigen Desorptionsdynamik vorgeschlagen (das Zwei Exzitenen Modell (Abb. 4.21), sowie das Elektron plus Exzitenen Modell). Die Modelle beschreiben Elektronenanregungen mit 4.7 eV Photonen, die von niederkoordinierten MgO-Gitterpositionen ($\text{Mg}_{3C}^{2+}\text{-O}_{4C}^{2-}$)²⁰ ausgehend, Exzitenen ($(\text{Mg}_{3C}^+\text{-O}_{4C}^-)^*$) bilden. Diese Ex-

¹⁹Reactive Ballistic Deposition

²⁰O_{4C} beschreibt vierfach koordinierte O-Ionen nahe 3fach koordinierten Mg_{3C}-Ionen

zitonen relaxieren in den niedrigsten angeregten Tripletzustand ($\text{Mg}_{3C}^+-\text{O}_{4C}^-$), von dem aus ein zweites 4.7 eV Photon den Desorptionsprozeß initiiert (vgl. Abb. 4.21).

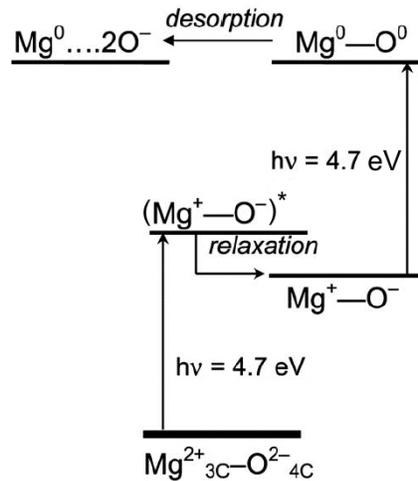


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung des Zweisexitonen-Modells nach Beck et al. [118] (siehe Text)

Die 1.2 ps Dynamik wurde mit der Exzitonenrelaxation assoziiert, während der 100 ± 50 ps Zerfall der Mg_{3C}^+ -Lebensdauer zugeordnet wurde.

Im Unterschied zu diesen, an nichtstöchiometrischem und stark strukturierten MgO durchgeführten Experimenten, wiesen defektarme MgO-Einkristalloberflächen eine veränderte Dynamik in den 265 nm Pump-Probe Massendesorptionsspektren (Abb. 4.20b) auf. Die Dynamik ließ sich nach Joly et al. [117] ebenfalls in drei zeitliche Bereiche aufteilen.

Analog zu den hier vorgestellten PE-Pump-Probespektren von defektarmen MgO-Filmen, zeigten die Desorptionsspektren ein schnelles, kohärentes Signal am Zeitnullpunkt, resultierend aus multiphotonisch direkt angeregter Desorption. Dieser schnellen Desorptionsstruktur schloß sich ein Signalwachstum auf der Zeitskala von 1 ps bis 2 ps (Inset) an, daß in einen langsamen Signalzerfall größer 25 ps überging.

Das Wachstum des Mg-Signals wurde von den Autoren als die zeitliche Entwicklung eines besetzten Zwischenzustandes (Precursor) interpretiert, der innerhalb von 1 ps bis 2 ps in einen weiteren Zwischenzustand relaxierte. Dieser neu besetzte Zwischenzustand ist Ausgangspunkt der weiteren Elektronenanregung durch den Probepuls, die letztendlich zur Desorption führt und dessen Lebensdauer den Zerfallsprozeß größer 25 ps beschreibt.

Insgesamt zeigten die von Joly et al. an defektarmen und defektreichen MgO-Oberflächen durchgeführten Mg-Desorptionsexperimente Dynamiken, die in Signalevolution und zeitlicher Größenordnung mit den in dieser Arbeit beobachte-

ten 2PPE-Pump-Probe-Spektren, entsprechend der jeweiligen Defektdichte, vergleichbar sind. Daraus kann auf vergleichbare Anregungsprozesse und vergleichbare involvierte Zwischenzustände geschlossen werden.

Joly et al. demonstrierten, daß zur Ausbildung von den, die Anregungsdynamik bestimmenden Exzitonem 4.7 eV Anregungsenergien beteiligt sind. Für die Interpretation der vierphotonischen 800 nm PE-Spektur B des defektreichen MgO-Films in Abb. 4.17 macht dies, in Analogie zu Joly et al., eine dreiphotonische 800 nm Pumpanregung (3×1.55 eV) und einen einphotonischen Probeschritt (1.55 eV) wahrscheinlich (Fall 2 in Abb. 4.18c.2).

Zudem steht das Anwachsen der Signalintensität im Fall der defektarmen MgO-Filme (Abb. 4.19b) nach der fs-Dynamik in Übereinstimmung mit den Mg-Desorptionsexperimenten (Abb. 4.20b). Die Dynamik kann auf eine Population eines langlebigen Zwischenzustandes aus einem schnelleren vorhergehenden Zerfall zurückgeführt werden. Diese Besetzung zerfällt dann auf einer hier nicht beobachtbaren Zeitskala (größer 15 ps).

Allgemein wird durch Ausbildung von F_S -Zentren Einfluß auf den Anregungsmechanismus genommen. Dies ist sowohl durch Ausbildung neuer Ausgangs- und Zwischenzustände, als auch durch Lokalisierung von Exzitonem an F-Zentren möglich. Eine detaillierte Identifizierung der involvierten Mechanismen ist an diese Stelle aber nicht möglich.

Kapitel 5

Silberoxidfilme auf MgO/Mo(100)

Basierend auf den im Kap. 2 vorgestellten Experimenten wurden Untersuchungen an unter UHV-Bedingungen hergestellten Silberoxidfilmen durchgeführt. Diese sollten weiteren Einblick in die Aktivierungsmechanismen geben. Dazu wurden die Silberoxidfilme auf dünnen MgO-Filmen aufgewachsen und hinsichtlich der thermischen Reduktion und Aktivierbarkeit analysiert. Im folgenden Kapitel findet sich eine Darstellung dieser Untersuchungen, der eine kurze Darstellung von 2PPES-Referenzexperimenten an metallischen Silberpartikeln auf MgO/Mo(100) vorangeht.

5.1 Silber-Nanopartikel auf MgO/Mo(100)

Um die in den nachfolgenden 2PPES-Untersuchungen behandelten Ag_2O -Strukturen einordnen zu können, wurden 2PPE-Spektren von metallischen Ag-Nanopartikelfilmen verschiedener Bedeckung aufgenommen. Diese Partikel wurden auf 7 ML bis 8 ML dicken MgO-Filmen auf Mo(100) bei 300 K deponiert und anschliessend annealed. Der Silber-Verdampfungssofen wurde analog zu der weiter unten in Abs. 5.2 beschriebenen Verfahrensweise betrieben (ohne O_2 -Partialdruck in der Kammer).

Abb. 5.1 zeigt die zweiphotonisch angeregten 400 nm (2×3.1 eV) 2PPE-Spektren metallischer Ag-Partikelfilme mit von Abb. 5.1a nach Abb. 5.1c zunehmender Bedeckung. Die Bedeckungsangaben entsprechen Mengenäquivalenten, da von Ag auf MgO/Mo(100) stark ausgeprägtes Volmer-Weber-Wachstum (3D) bekannt ist, das zur Bildung von Partikelfilmen führt [119].

Abb. 5.1a zeigt das Spektrum eines mit 5.0(5) ML Ag bedeckten MgO-Films nach 600 K Annealen in der Zwischenzustandsenergiedarstellung. Bereits 4 nJ Anregungslaserenergie resultierten in einem intensiven PE-Spektrum. Dieses Spektrum weist zwischen 3 eV und 2 eV auf eine geringe Zustandsdichte hin, die

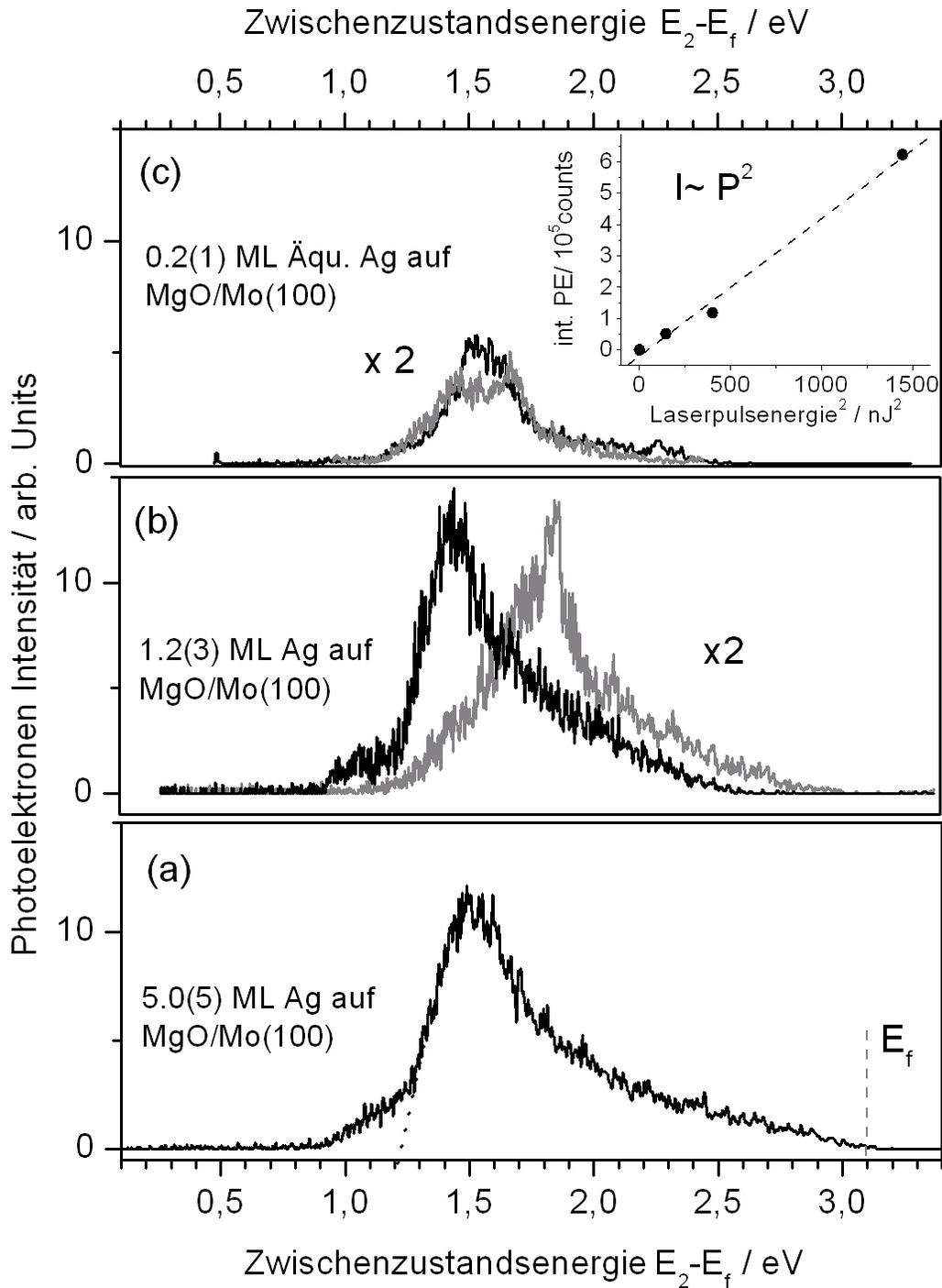


Abbildung 5.1: 2PPES von Ag auf MgO/Mo(100) 400 nm, p-pol., vor (grau) und nach (schwarz) Annealen auf 600 K; (a) nur nach 600 K, 5.0(5) ML Ag, 4 nJ (gestrichelte Linie markiert E_f); (b) 1.2(3) ML Ag, 12 nJ; (c) 0.2(1) ML Ag, 23 nJ; Inset: linearisierte Leistungsabhängigkeit zeigt den zweiphotonischen Anregungsprozeß

zu niedrigeren Zwischenzustandsenergien zunimmt und dann in einer Kante abbricht. In Form und Verlauf entspricht das Spektrum den von Evers et al. publizierten 2PPES-Spektren (2×3.16 eV) von metallischen Ag-Nanopartikeln (0.1 nm bis 0.9 nm) auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ [120]. Aus der niederenergetischen Abbruchkante¹ wurde eine Austrittsarbeit von $\Phi_{\text{Ag}} = 4.3(2)$ eV bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert für metallisches Ag von 4.3 eV [121] gut überein.

Das Spektrum (b) in Abb. 5.1 stellt das 400 nm 2PPE-Spektrum eines mit einem Mengenäquivalent von 1.2 ML Ag bedeckten MgO-Films dar. Nach der Deposition bei 300 K zeigte sich eine etwa symmetrische Emissionsstruktur mit einem Maximum bei 1.5 eV (grau). Nach dem Annealen auf 600 K verschob sich das Spektrenmaximum um 0.3 eV zu niedrigeren Energien und bildete dadurch eine asymmetrische Struktur aus, die der Form des Spektrums in Abb. 5.1a entspricht. Die niederenergetische Kante wurde gegenüber dem 5.0(5) ML Films in Abb. 5.1 um 0.2 eV verschoben, was eine Abnahme der Austrittsarbeit auf $\Phi = 4.1$ eV bedeutete. Gleichzeitig zeigte der höherenergetische Bereich zwischen 2.5 eV bis 3.0 eV eine geringere Zustandsdichte, als der des 5.0(5) ML Partikelfilms. Die Zustandsdichte wurde durch den Annealprozeß weiter reduziert.

Wurde das Silber in Submonolagen deponiert (Abb. 5.1c), so wurde eine weitere Reduzierung der gesamten Elektronenausbeute beobachtet (hier wurde die Anregungslaserpulsenergie auf 23 nJ erhöht). Das Spektrum zeigte bereits vor dem 600 K Annealen eine asymmetrische Form. Gegenüber den stärkeren Bedeckungen zeigte die niederenergetische Kante eine Zunahme von Φ auf 4.5 eV. Die Spektrenformen wiesen vor und nach dem Annealen keine prinzipiellen strukturellen Unterschiede oder Verschiebungen des Maximums (1.5 eV) auf.

Das 3D-Wachstum von Ag-Partikeln auf Metalloxiden ist vielfach untersucht worden [122, 120, 123]. So zeigten Robach et al. [122], daß bei 300 K auf eine MgO(100)-Oberfläche deponiertes Ag bis 30 ML inselförmig aufwächst und damit Nanopartikel ausbildet. Zwischen 4 ML bis 6 ML Bedeckung (vergleichbar Abb. 5.1a) konnte eine laterale Inselausdehnung von 90 Å nachgewiesen werden, die bei kleineren Bedeckungen zwischen 0.5 ML und 4 ML auf 35 Å zurückging. Für alle Größenbereiche wurde ein Höhen zu Seitenverhältnis der Silberinseln von 0.37 ± 0.05 bestimmt.

Diese Abhängigkeit der gebildeten Partikelgröße von der Bedeckung, dürfte auch die Ursache für die Abnahme der Elektronenausbeute mit sinkender Ag-Bedeckung sein. So wurde trotz steigender Laserpulsenergie (von 4 nJ auf 23 nJ), mit abnehmender Bedeckung ein deutlich reduzierter Emissionsquerschnitt beobachtet. Auf Dielektrika deponierte Ag-Partikel zeigen bedingt durch Plasmonenabsorption eine starke Abhängigkeit des PE-Querschnitts von Partikelgröße und Anregungswellenlänge. So wurde demonstriert [120], daß Ag-Partikel bei 3.2 eV Anregung eine maximale Elektronenausbeute bei einem mittleren Durchmesser von 100 Å aufweisen. Bereits eine Halbierung des Durchmessers reduziert die

¹gestrichelte Linie bei 1.2 eV

PE-Ausbeute um einen Faktor drei.

Die in Abb. 5.1b beobachtete thermisch induzierte Änderung der Spektrenform durch Verschiebung des Maximums deutet auf Partikelagglomeration hin, wie sie bei 0.2(1) ML Bedeckung (Abb. 5.1c) nicht auftrat. Hier hatte sich offensichtlich bereits bei 300 K eine stabile Partikelgröße und Dichte ausgebildet.

5.2 Präparation von Ag₂O auf MgO/Mo(100)

Die Silberoxidfilme wurden in der UHV-Kammer hergestellt und spektroskopiert. Dazu wurde aus einem Eigenbau-Ag-Verdampfungssofen (vgl. Abs.3.2.2) Ag in einem O₂-Hintergrunddruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar auf dünnen MgO(100)-Filmen mit einer Depositionsrate von 0.3 ML/min aufgewachsen. Die Substrattemperatur lag bei 90 K bis 100 K. Der Heizstrom der Tantalfilamente wurde mittels eines am Verdampfungsgut installierten Typ-K Thermoelements kontrolliert. Zum Erreichen der verwendeten Verdampfungs-temperatur von 960 K wurden üblicherweise 5.5 A bis 6 A eingeregelt. Die Aufdampf- rate wurde aus LEED- und AES-Untersuchungen bestimmt.

Die eigentliche Schwierigkeit der Präparation des Silberoxids stellten die zwei möglichen Oxidationsstufen des Silbers dar. Ursprünglich sollten die gebildeten Oxide an der energetischen Position der Ag AE-Strukturen identifiziert und optimiert werden. Diese sollten sich entsprechend dem Oxidationszustand um 1 eV bis 2 eV verschieben [124, 125]. Leider zeigte sich, daß das energetische Auflösungsvermögen des AES-Viergitter-Analysators oberhalb 200 eV stark abnimmt² [126], so daß diese Energieverschiebungen bei 350 eV nicht mehr aufgelöst werden konnten.

Um trotzdem Zugang zu dem Oxidationsgrad des Silbers zu bekommen, wurde die elektronische Filmstruktur mittels EELS untersucht und mit den Ergebnissen von Hoflund et al. verglichen [127].

Abb. 5.2 zeigt EEL-Spektren von 5 ML Ag (Abb. 5.2a) und 5 ML Ag₂O (Abb. 5.2b,c) auf MgO/Mo(100). Das 5 ML Ag₂O EEL-Spektrum in Abb. 5.2b wurde direkt nach der Filmpräparation aufgenommen, während das Spektrum in Abb. 5.2c vom selben Film 22 h später gemessen wurde.

²Die Messgeometrie ist für Elektronenenergien zwischen 50 eV bis 150 eV angepaßt.

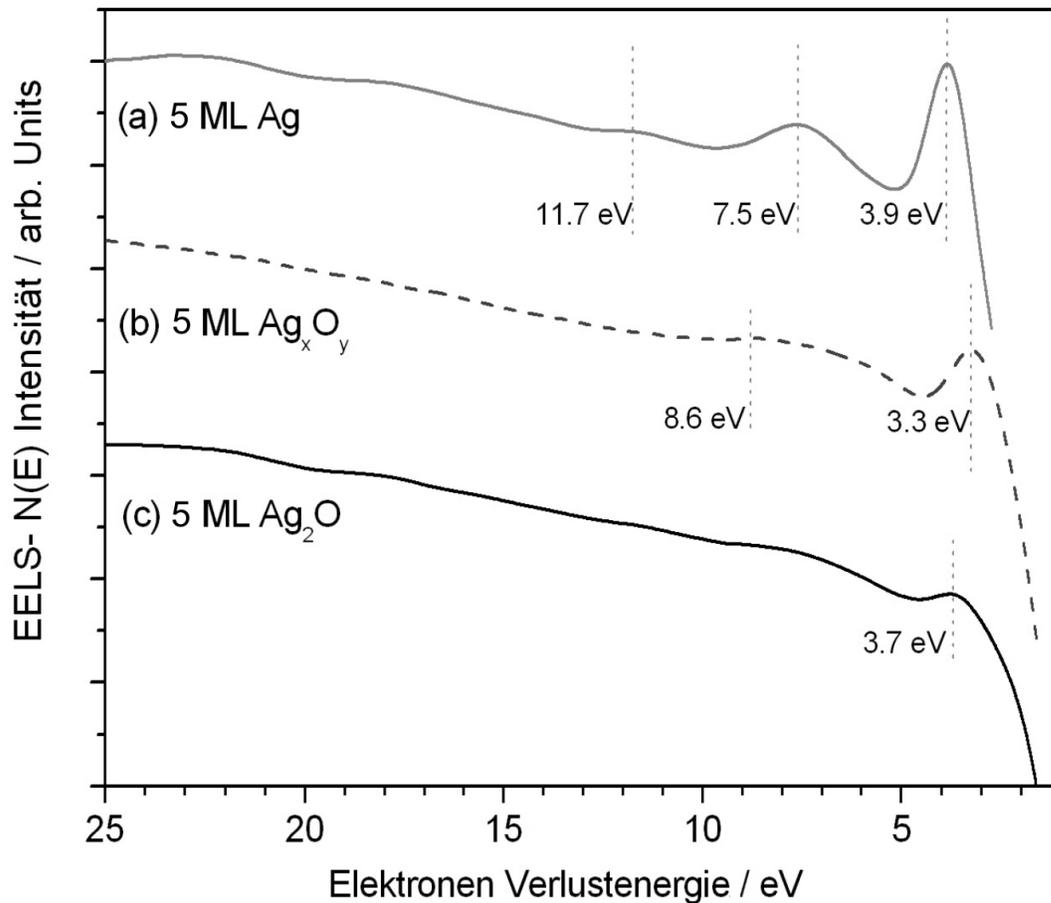


Abbildung 5.2: Elektronen-Energieverlustspektren, $E_p = 100$ eV; (a) 5 ML Ag auf 7 ML $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$; (b) 5 ML Ag_xO_y auf 8 ML $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ direkt nach Deposition bei 1200 L O_2 ; (c) Präparation (b) 22 h nach Deposition

Das Spektrum des reinen Silbers (Abb. 5.2a) weist charakteristische Verluststrukturen bei 3.9 eV, 7.5 eV und 11.7 eV auf. Diese entsprechen in ihrer energetischen Lage und ihren Intensitätsverhältnissen den Strukturen der EEL-Messungen von Hoflund et al. an metallischem Silber.

Wurde das Silber durch Deponierung in einer O_2 -Umgebung oxidiert, so zeigten sich in den unmittelbar nach der Deponierung aufgenommenen EEL-Spektren des Silberoxides (Abb. 5.2b) Verluste bei 3.3 eV und 8.6 eV. Etwa 22 h nach dieser Messung wurde der Film erneut mit EELS untersucht. Die entsprechenden EEL-Spektren in Abb. 5.2c zeigten eine Intensitätsabnahme der charakteristischen Strukturen und eine Verschiebung des niederenergetischen Verlustpeaks von 3.3 eV (Abb. 5.2b) zu 3.7 eV (Abb. 5.2c).

Diese Verluststrukturen stehen im Einklang mit den publizierten Ergebnissen an Silberoxid-Filmen. So beobachteten Hofflund et al. an AgO bei gleicher Primärenergie (100 eV) einen dominanten 8.6 eV Peak, sowie einen schwach ausgeprägten 3.8 eV Peak, der eine niedrigere Intensität als beim reinen Ag aufwies (3.8 eV EEL-Strukturen werden auch bei metallischem Silber beobachtet).

Das von den Autoren publizierte Ag₂O-Spektrum zeigte im Vergleich zu AgO eine Intensitätsabnahme aller charakteristischer Strukturen und entspricht in Form und Verlauf dem Spektrum (c) in Abb. 5.2. In Tab.5.1 findet sich die Zusammenfassung der beobachteten Verluststrukturen für Ag, Ag_xO_y und Ag₂O, sowie ihre Zuordnung.

Tabelle 5.1: Ag und Ag_xO_y EEL-Strukturen

Probe	EEL-Struktur	Zuordnung nach Hofflund et al. [127]
Ag	3.9 eV	Oberflächenplasmonenverlust
	7.5 eV	Volumenplasmonenplasmon
	11.7 eV	Ag _{2s} → Ag _{5p} Übergang
		Ag _{2s} → Ag _{4p-5d} Übergang
Ag _x O _y	3.3 eV	Ag-MgO Grenzflächenplasmon [128, 129]
	8.6 eV	Ag _{4d} -O _{2p} → CB Übergang
Ag ₂ O	3.7 eV	O _{2p} → CB Übergang

Die Verschiebung des Peakmaximums in Abb. 5.2 von (b) 3.3 eV zu (c) 3.7 eV kann als Monitor für die vollständige Oxidation des Silbers innerhalb der 22 h betrachtet werden. Der 3.7 eV Übergang wird der Anregung von Elektronen des O_{2p}-Bandes in das Leitungsband zugeordnet (vgl. Abb. 5.3) [124]. Der 3.3 eV Peak entspricht dem Plasmonenverlust an der Ag-MgO Grenzfläche [128, 129] und ist damit ein Anzeichen für nichtoxidierte Ag-Partikel.

Aus AES- und UPS-Untersuchungen von Tjeng et al. [124] erstellten Hoflund et al. [127] ein Energieschema und ordneten die Silberoxid-Verluststrukturen Interbandübergängen zu. Dieses Ag_2O -Schema ist zum Vergleich in Abb. 5.3 dargestellt.

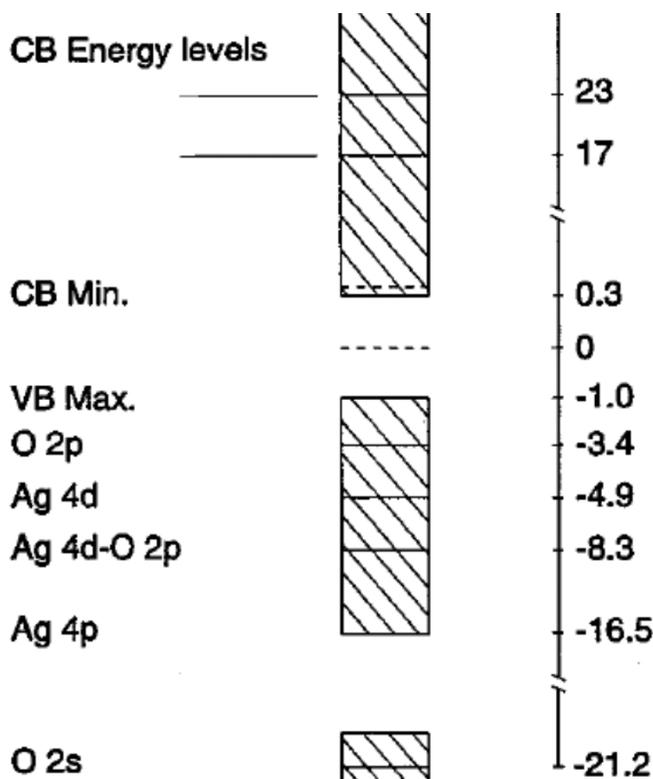


Abbildung 5.3: Energie Diagramm für Ag_2O ; aus Hoflund et al. [PRB62HS]

Ergänzend wurden an derartig präparierten Ag_2O -Filmen AES- und LEED-Untersuchungen durchgeführt. Abb. 5.4a zeigt ein AE-Spektrum eines 5 ML Ag_2O -Films auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$.

Die dominante Struktur bei 355 eV und die etwas niederenergetischeren Peaks bei 260 eV, sowie 300 eV konnten den Ag-MNN AES-Übergängen zugeordnet werden [75]. Die O-KLL AES-Übergänge traten bei 510 eV, 488 eV und 470 eV auf. Während vom Mg^{2+} -LVV Übergang noch ein minimales Signal zu erkennen war, konnten keine Mo AES-Strukturen (186 eV und 221 eV, vgl. Abb. 3.8) mehr identifiziert werden. Die gepunktete Linie in Abb. 5.4a zeigt die Intensität des O AE-Signal des unbedeckten MgO -Filmes. Die etwa doppelte Intensität des O-Signals weist auf die doppelt so hohe Konzentration von O-Atomen in MgO im Vergleich zu Ag_2O hin. Während MgO -Filme eine 1:1 Stöchiometrie von Metall- zu Sauerstoffionen besitzen, weisen Ag_2O -Filme eine 2:1 Stöchiometrie von Metall- zu Sauerstoffionen auf.

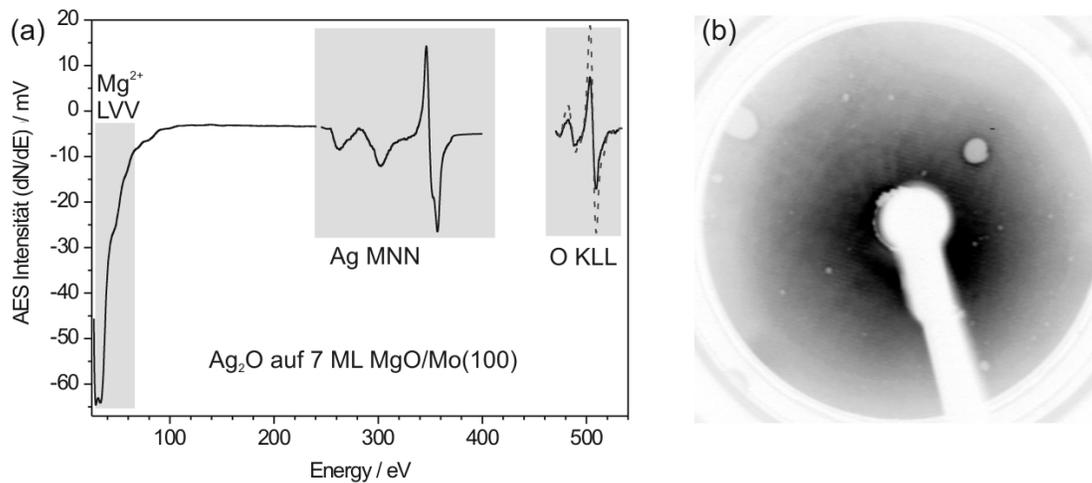


Abbildung 5.4: 5 ML Ag₂O auf MgO/Mo(100); (a) AE-Spektrum, (gepunktete Linie: O-AES des MgO-Films); (b) LEED 87 eV (die erkennbaren Punkte sind artifizuell und resultieren aus aufgeladenen Staubpartikeln auf den LEED-Netzen)

Abb. 5.4b stellt das typische LEED-Bild eines 5 ML starken Ag₂O-Films auf MgO/Mo(100) dar. Während bei 1 ML bis 2 ML noch schwach die MgO LEED-Reflexe in einem diffusen Hintergrund identifiziert werden konnten, waren bei 5 ML Bedeckung keine LEED-Strukturen mehr erkennbar. Dies wies auf eine sehr große Rauigkeit der Ag₂O-Oberflächenmorphologie und die Ausbildung amorpher Strukturen hin.

Im Folgenden werden Reduktionsexperimente an diesen Ag₂O-Filmen vorgestellt, die entsprechend Abb. 5.2c präpariert wurden.

5.3 Thermische Reduktion von Silberoxid

In Abs. 2.3.2 wurde demonstriert, daß durch thermische Behandlung lumineszierende Spezies in Ag_2O /Gelatine-Filmen ausgebildet werden können. Aufgrund recht unterschiedlichen Literaturangaben zu kritischen Reduktionstemperaturen wird im folgenden Abschnitt der thermische Reduktionsprozeß mit AES, EELS, TDS und 2PPES analysiert.

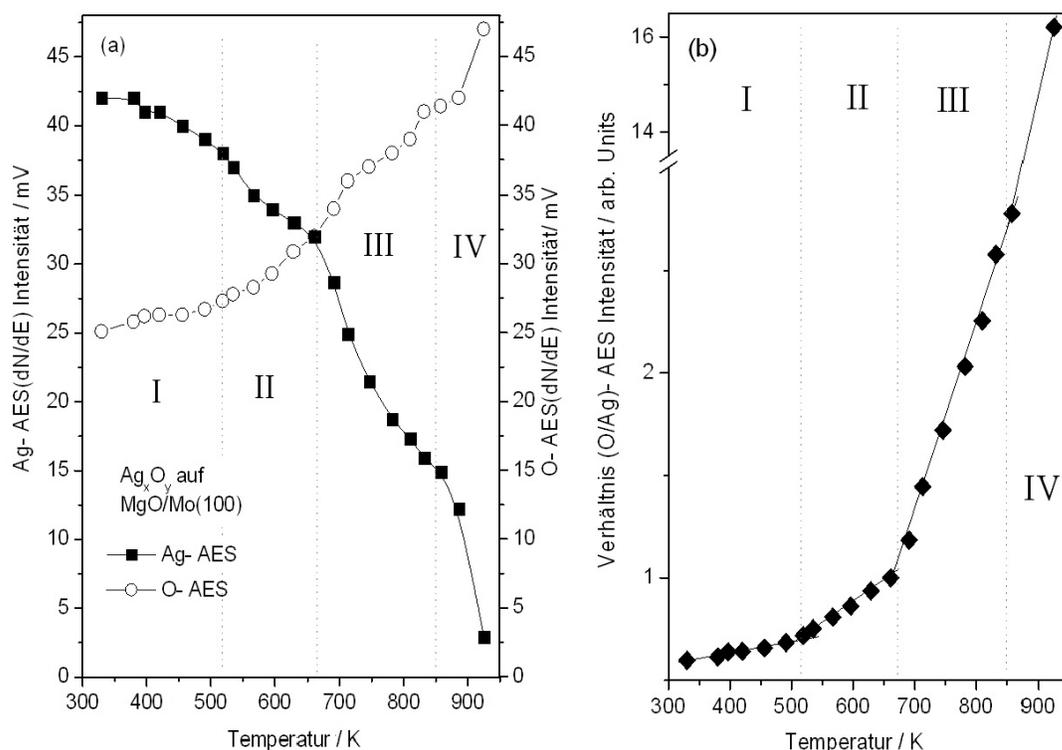


Abbildung 5.5: AES von 2 ML Ag_2O auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$; (a) Ag- und O-Intensitäten in Abhängigkeit von der Annealingtemperatur; (b) Verhältnis O/Ag AE-Intensitäten; I-IV umfaßt Bereiche mit jeweils konstanten Anstiegen des O/Ag-Verhältnisses

Die in Abb. 5.5a vorgestellte AE-Untersuchung zeigt die Peak zu Peak Signalintensitäten von Ag und O. Das daraus gebildete Verhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur, auf die die Filme jeweils 10 s geheizt wurden, ist in Abb. 5.5b dargestellt. Die Messungen wurden jeweils nach Abkühlung unter 200 K durchgeführt.

Die Schwierigkeit in der Auswertung dieser Abbildung besteht darin, dass die einsetzende O-Desorption die Adsorbatfilmstärke reduziert und damit den Beitrag des O-Signals aus MgO erhöht. MgO weist eine 1:1 Stöchiometrie und damit eine höhere Konzentration an O-Ionen als Ag_2O auf. Gleichzeitig kann

sich durch das Heizen bei höheren Temperaturen die Filmmorphologie und damit der AE-Anregungsquerschnitt ändern. Kritische Temperaturen, bei denen ein beschleunigter Stoffumsatz erfolgt, sind trotzdem durch Steigungsänderungen der O/Ag-Kurve in Abb. 5.5b beobachtbar.

Allgemein finden sich in Abb. 5.5b vier Segmente (I-IV), in denen das Intensitätsverhältnis O/Ag eine nahezu konstante Steigung aufweist. Die Unstetigkeiten, die durch die senkrechten Linien markiert sind, kennzeichnen kritische Punkte, an denen, durch einsetzende oder beendete Prozesse, sich das Konzentrationsverhältnis sprunghaft ändert. Zum Vergleich wurden die Segmente auch in Abb. 5.5a eingezeichnet. Prinzipiell nahm die Änderung des Intensitätsverhältnisses von I nach IV zu.

Bereich I in Abb. 5.5b zeigte eine nur geringe Steigung bis 520 K, dem sich jeweils Steigungszunahmen in den Bereichen II, von 520 K bis 670 K, und III, 670 K bis 850 K, anschlossen. Segment IV, ab 850 K, wies die größte Steigung auf. Ein Vergleich mit Abb. 5.5a zeigte in III und IV eine deutliche Ag-Signalabnahme, die in Bereich (III) auf O-Desorption aus Multilagern und in Bereich (IV) auf O-Desorption aus Submonolagern zurückgeführt wurde. Die O-Desorption aus Submonolagern war bei 930 K abgeschlossen.

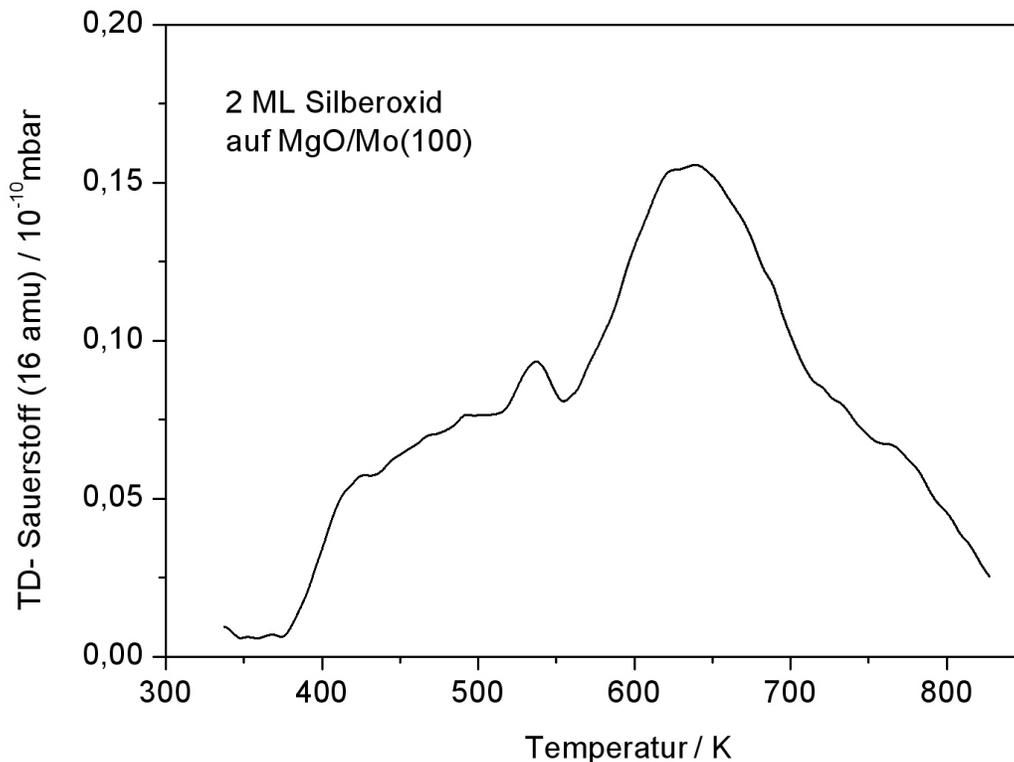


Abbildung 5.6: thermische O(16 amu)-Desorption von 2 ML Silberoxid auf MgO/Mo(100); $\beta = 2.5$ K/s

5.3. Thermische Reduktion von Silberoxid

Zum Vergleich wurden thermische Desorptionsexperimente an den Ag_2O -Filmen durchgeführt. Ein TDS von 2 ML Silberoxid auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ ist in Abb. 5.6 dargestellt. Das O-Desorptionssignal (16 amu) stieg bei 380 K an und ging dann in eine peakförmige Desorptionsstruktur zwischen 560 K und 700 K über.

Tab. 5.2 faßt die Ergebnisse der AES- und TDS-Untersuchungen zusammen und vergleicht sie mit den entsprechenden thermischen Reduktionsschritten nach Waterhouse et al. [50] zu. Die Autoren untersuchten chemisch hergestellte AgO - und Ag_2O -Pulver mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie und Röntgenbeugung.

Tabelle 5.2: Thermische Reduktion von Silberoxid, Vergleich von AES- und TDS-Messungen mit Ergebnissen von Waterhouse et al. [50]

AES	TDS	Ref. [50]	Prozeß
I 320 K-520 K	380 K-560 K	373 K-473 K	$2 \text{ AgO} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{O}$
II 520 K-670 K	560 K-700 K	623 K-673 K	$2 \text{ Ag}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag} + \text{O}$
III 670 K-850 K	700 K-830 K		Ag Multilagendesorption O/MgO Desorption
IV 850 K-930 K			Ag/MgO Desorption

Obwohl die EEL-Untersuchungen eine Dominanz des Ag_2O (einwertiges Ag) im Oxid zeigten, wiesen die TD- und AE-Messungen auf einen nicht zu vernachlässigenden Anteil von AgO (ein- und dreiwertiges Ag) hin. Das Verhältnis der Oxide variierte etwas zwischen den Präparationen, wie eine Reihe von Desorptionsmessungen zeigten. Prinzipiell könnte der Ag_2O -Anteil durch Reduzierung der O_2 -Dosierung weiter erhöht werden, wobei aber auch die Bildung von nichtoxidierten Silberpartikeln begünstigt werden würde. Da dies vermieden werden sollte, wurde die bisher beschriebene Präparation verwendet und entsprechend des Hauptanteils als Ag_2O bezeichnet.

Analog zu diesen Experimenten wurden Elektronen-Energieverlustspektren von 5 ML Ag_2O auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ für verschiedene Annealtemperaturen aufgenommen. Diese wurden in Abb. 5.7a zusammengestellt. In Abb. 5.7b wurde die Amplitude des differenzierten Signals im Bereich zwischen 3 eV bis 4 eV abhängig von den jeweiligen Heizschritten aufgetragen (leere Rechtecke). Die gefüllten Kreise repräsentieren die Position des Peakmaximums in Abhängigkeit von der Annealingtemperatur in diesem Energiebereich.

Ausgehend von 300 K nahm mit steigender Temperatur die Signalintensität zu und das Peakmaximum verschob sich von 3.65(5) eV zu grösseren Energien. Bei 540 K erreichte die Signalintensität ein Plateau und Peakposition ihren Maximalwert bei 3.80(5) eV (nun konstant). Die anfängliche Peakposition von 3.65(5) eV wies auf einen Beitrag des Ag-MgO-Grenzflächenplasmons (3.2 eV) und damit die Beimischung von kleinen Ag-Clustern hin (vgl. Tab. 5.1).

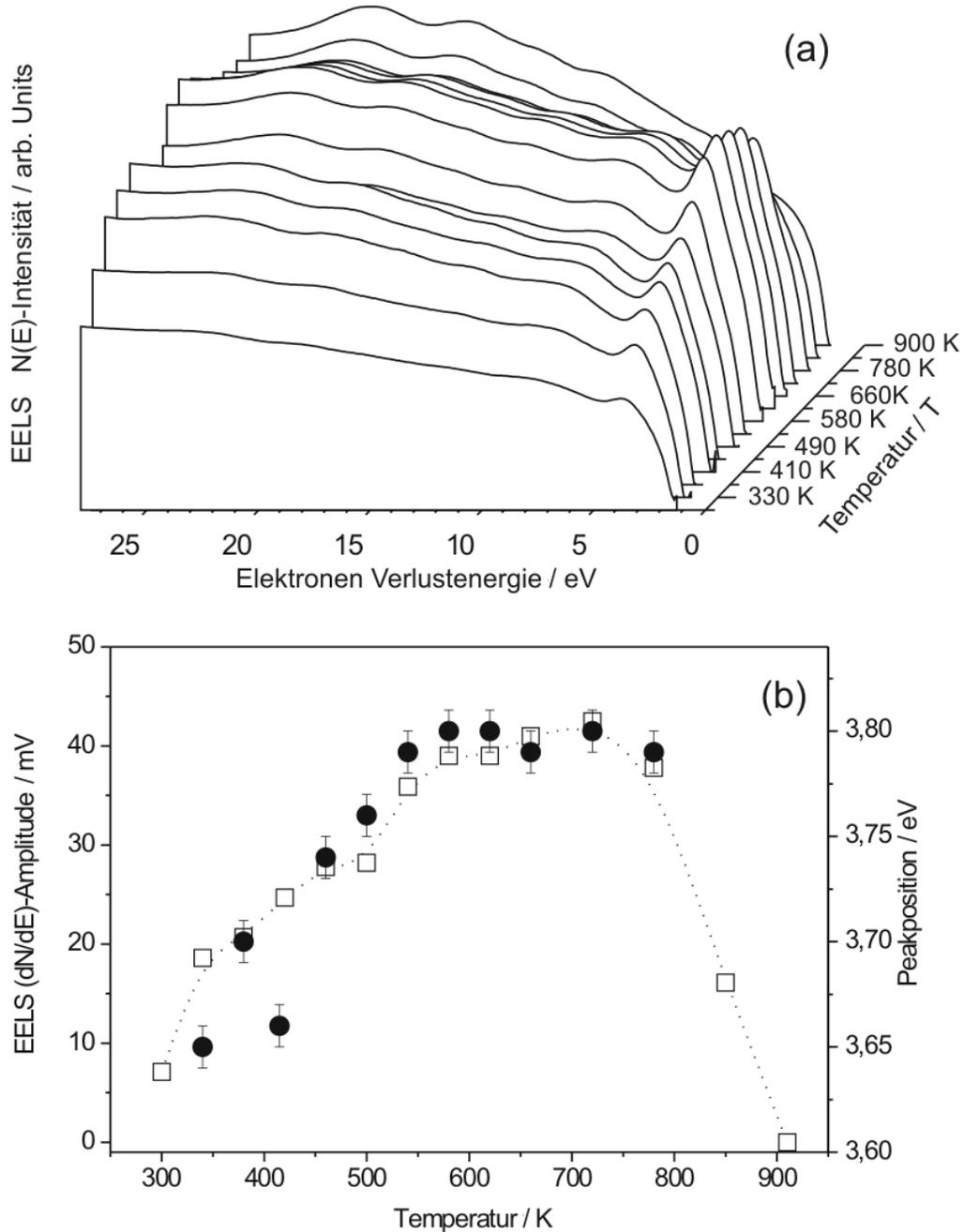


Abbildung 5.7: EEL-Spektroskopie an 2 ML Ag_2O auf MgO/Mo(100) in Abhängigkeit von der Annealingtemperatur; (a) EEL(T)-Spektren $N(E)$, $E_p = 100$ eV; (b) (leere Rechtecke) dN/dE -Amplitude im Bereich 3 eV bis 4 eV in Abhängigkeit von der Annealingtemperatur, (volle Kreise) Position des Peakmaximums in Abhängigkeit von der Annealingtemperatur

Die durch Annealen induzierte Verschiebung des Peaks von 3.65 eV zu 3.8 eV wurde als Abnahme der Ag-Beiträge auf der MgO-Oberfläche durch Oxidation interpretiert (vgl. Abb. 5.2b,c). Die Abnahme der Ag- und AgO-Konzentrationen bei gleichzeitiger Ag₂O-Bildung (vgl. Tab. 5.2) und Stabilisierung des Kristallgitters bedingte auch die Verstärkung des Signalmaximums.

Ab 620 K stieg die Intensität des 3.8 eV Peaks noch einmal leicht an und erreichte bei 700 K ihr Maximum. Dies entsprach der Reduktion von Ag₂O zu metallischem Silber, die dann bei 700 K abgeschlossen wurde.

Weiteres Annealen über 800 K führte zu einsetzender Ag-Desorption (vgl. Abb. 5.5a), was die Signalintensität des 3.8 eV Peaks reduzierte, der dann ab 920 K nicht mehr feststellbar war.

Weiterhin wurde der Reduktionsprozeß mit 2PPES untersucht. Abb. 5.8 zeigt 404 nm PE-Spektren von 5 ML Ag₂O auf MgO/Mo(100), wie präpariert (300 K), sowie nach Heizen auf 460 K, 580 K, 680 und 810 K.

Angeregt mit einer Laserpulsenergie von 24 nJ zeigte das PE-Spektrum des ungeheizten Silberoxides nur vereinzelt detektierte Elektronen zwischen 1.8 eV und 3.0 eV. Erst die beginnende thermische Reduktion des Films durch Heizen auf

460 K, bildete ein deutliches PE-Signal in diesem Energiebereich aus. Weiteres Tempern zu 580 K führte zu einer weiteren Signalzunahme (vgl. Inset), verbunden mit einer Spektrenverbreiterung und der Verschiebung des Maximums von 2.3 eV zu 2.0 eV. Weiteres Annealen zu Temperaturen oberhalb der Ag₂O-Zerfallstemperatur von 670 K resultierte in weiterer Intensitätszunahme, Spektrenverbreiterung und der für metallische Silberpartikel typischen Spektrenform (vgl. Abb. 5.1). Die beiden Spektren der vollständig reduzierten Filme bei 680 K und 810 K unterschieden sich kaum.

Die aus der Position der niederenergetischen Kante bestimmte Austrittsarbeit für die 800 K Präparation lag mit 4.1(1) eV unter dem Bulkwert. Die Ausbildung von Filmen mit großer Oberflächenrauigkeit war eine mögliche Ursache dafür.

Allgemein konnte aus diesen Messungen geschlußfolgert werden, daß durch thermische Reduktion Zustände unterhalb E_f entstehen, die bei höheren Temperaturen zu größeren PE-Ausbeuten führten. Werden Temperaturen oberhalb der Ag₂O-Zerfallstemperatur erreicht, so zeigten die PE-Spektren die Struktur des metallischen Ag-Filmes.

Zur Erzeugung lumineszierender Spezies ist also der Temperaturbereich unterhalb 620 K interessant, da oberhalb dieses Temperaturbereiches Silberpartikel mit metallischen Eigenschaften gebildet werden.

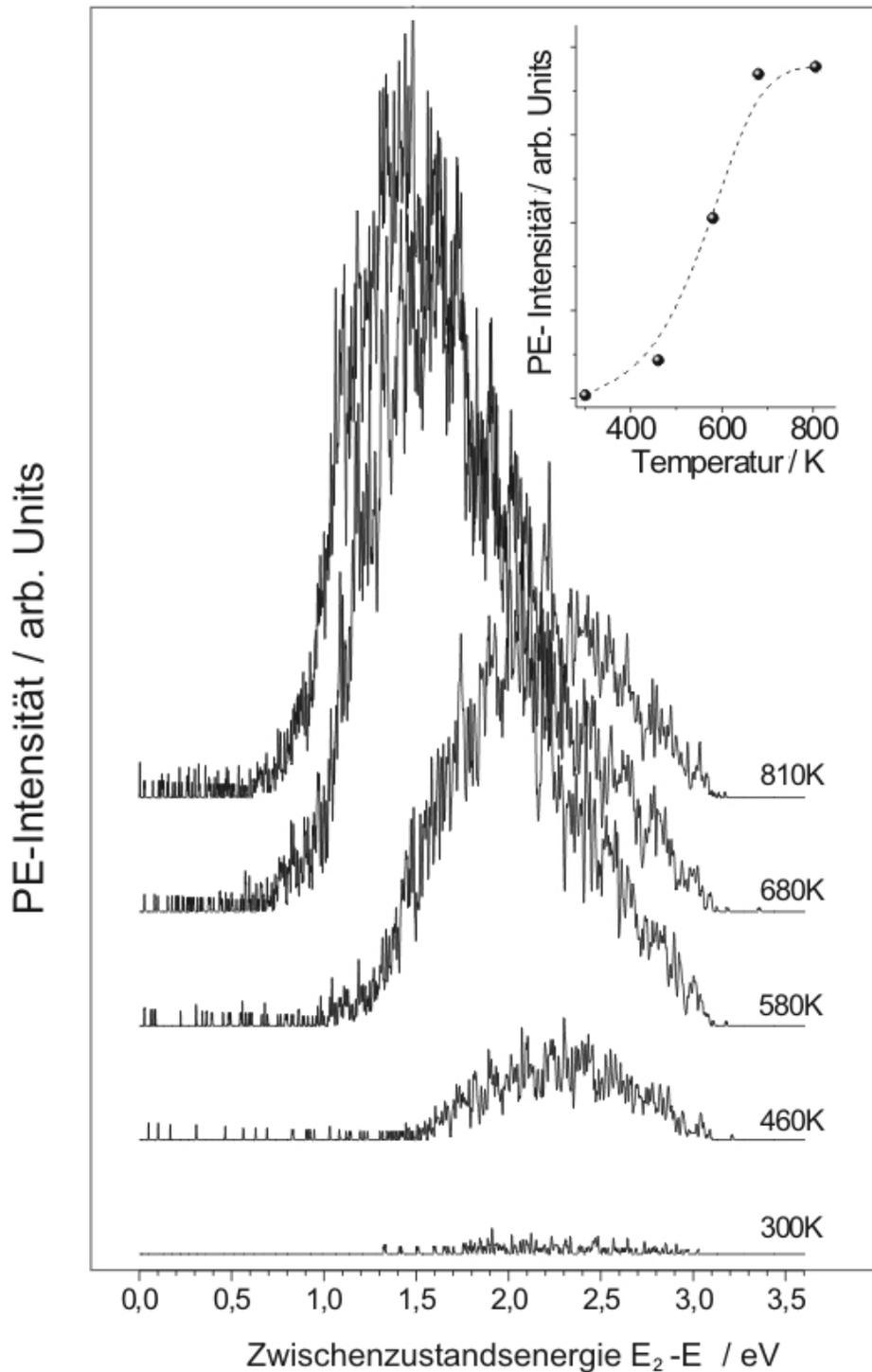


Abbildung 5.8: 404 nm 2PPE-Spektren von 5 ML Ag₂O auf MgO/Mo(100) für verschiedene Annealtemperaturen; Der Inset zeigt die Zunahme des integralen Signals mit der Temperatur; 24 nJ Laserpulsenergie

5.4 Aktivierung von Silberoxidfilmen

In Abs. 2.3.2 wurde die Aktivierung von Ag_2O -Filmen untersucht. Als Aktivierung wurde die Bildung von zur Lumineszenz fähigen Spezies bezeichnet. Dieser Prozeß konnte sowohl durch hohe Photonendichten in fokussierten 800 nm fs-Pulsen, als auch thermisch induziert werden.

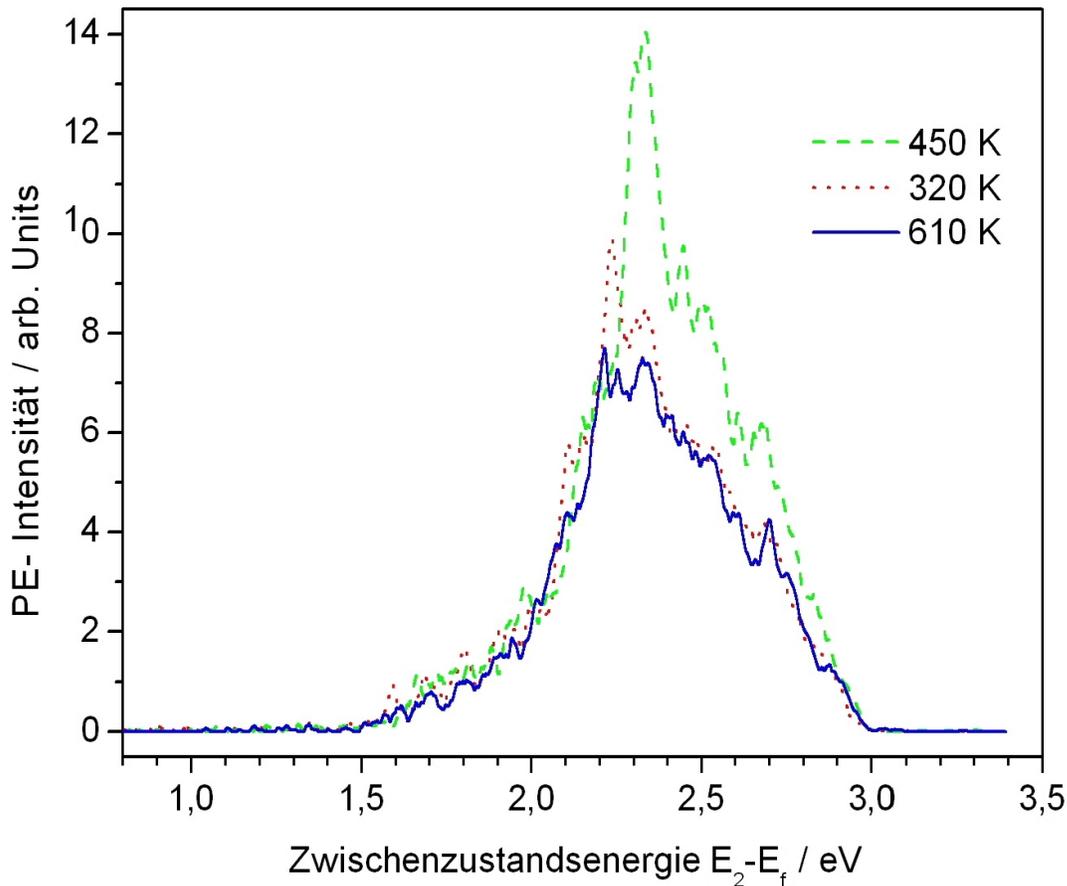


Abbildung 5.9: 400 nm 2PPE-Spektren eines Ag_xO_y -Films auf MgO nach Annealen auf 320 K, 450 K und 610 K; 20 nJ

Abb. 5.9 zeigt 400 nm PE-Spektren eines Ag_xO_y -Films auf MgO nach Annealen auf 320 K, 450 K und 610 K. Das 320 K PE-Spektrum zeigt bereits Emissionen und deutet eine unvollständige Oxidation an. Der Film wurde von 320 K auf 450 K geheizt. Es konnte eine Intensitätszunahme zwischen 2.2 eV und 2.9 eV, bei gleicher Spektrenform beobachtet werden. Weiteres Heizen auf 610 K bildete die Struktur wieder auf das Ausgangsspektrum zurück.

Es werden also neue Zustände um 450 K gebildet, die durch Heizen auf 610 K oder höher wieder zerstört werden. Aufgrund des Temperaturbereiches, der Spek-

trennung und der Rückbildung des Zustandes kann Reduktion zu metallischem Silberpartikeln als Ursache für diesen Effekt jedoch ausgeschlossen werden.

Dies steht in Analogie zu den thermischen Aktivierungsexperimenten von Ag_2O -Nanopartikelfilmen in der Gelatinematrix in Abs. 2.3.2 (Abb. 2.11). Dort konnte gezeigt werden, daß sich durch Heizen der Filme ab 490 K lumineszierende Spezies bildeten. Dies äußerte sich in den 2PPE-Spektren in einer gestiegenen PE-Intensität. Weiteres Tempern auf 520 K verstärkte die Ausbildung lumineszierender Spezies, während 550 K bereits zu einer deutlichen Reduzierung der Lumineszenzintensität führten. Dementsprechend wurde bei 610 K wieder eine verringerte PE-Intensität in Abb. 5.9 gemessen.

Aus diesen Beobachtungen leiteten sich zwei Fragestellungen ab.

- (1) Kann in Analogie zum Laserscanning-Mikroskop eine derartige Aktivierung auch durch 800 nm fs-Pulse mittels 2PPES beobachtet werden?
- (2) Kann auf die Art der lumineszierenden Spezies geschlossen werden?

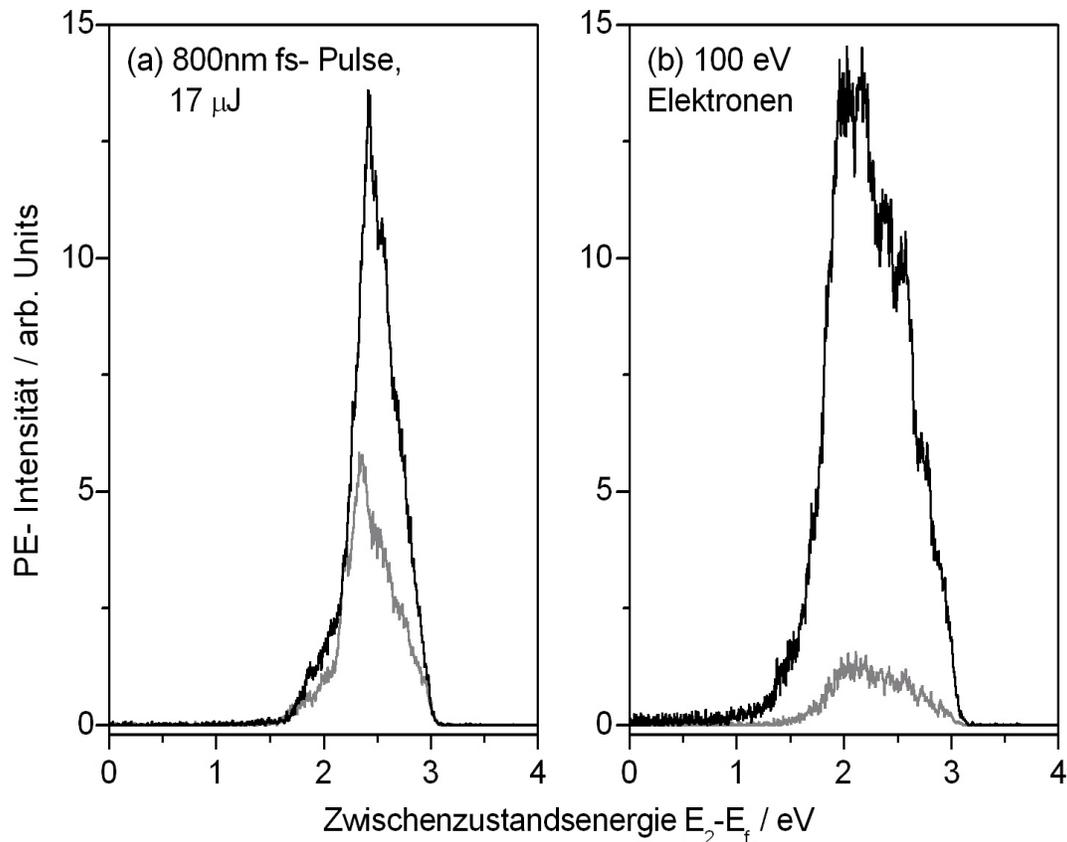


Abbildung 5.10: 400 nm PE-Spektren; (a) vor und nach 10 min Aktivierung mit 800 nm fs-Laserpuls, $17 \mu\text{J}$; (b) vor und nach 100 eV Elektronenbeschuß;

Um diese Fragestellungen unter UHV-Bedingungen zu untersuchen, wurden Silberoxidfilme mit $17 \mu\text{J}$, 800 nm fs-Pulsen für 10 min bestrahlt. Abb. 5.10a zeigt

die 400 nm 2PPE-Spektren vor und nach der fs-Aktivierung. Während Spektrenform und Breite konstant blieben, nahm die PE-Signalintensität bei gleicher 400 nm Anregungsenergie von 16 nJ um einen Faktor 2.5 zu. Dieses Verhalten glich dem zuvor beobachteten thermischen Prozeß beim Annealen von 320 K auf 450 K. Da während der Bestrahlung mit den 800 nm fs-Pulsen die Temperatur nicht über 100 K stieg, konnte ein laserinduziertes Aufheizen des Kristalls ausgeschlossen werden.

Bereits in Abs. 4.2.4 wurde die Möglichkeit der Defektbildung in Oxiden durch hochintensive kurze Laserpulse angesprochen. Im Analogieschluß könnte die Erzeugung von Defektstrukturen für Lumineszenzaktivierung verantwortlich sein.

An MgO-Filmen wurde in Abs. 4.2.3 demonstriert, daß thermische Reduktion des Magnesiums mit der Bildung von O-Fehlstellen beginnt, wie sie auch durch Elektronenbombardement induziert werden konnten (Abb. 4.14). Dies wäre auch für Silberoxid zu erwarten.

Auf dieser Basis wurden daher zum Vergleich auch niederenergetischen Elektronen mit $E_p = 100$ eV auf einen Ag_2O -Film geschossen. Abb. 5.10b stellt die 400 nm PE-Spektren vor und nach Beschuß des Silberoxidfilms dar. Analog zu beiden zuvor beschriebenen Prozessen (Filmheizen von 320 K auf 450 K oder intensive 800 nm fs-Pulse) wurde eine starke Signalzunahme, hier um einen Faktor 10, bei gleichzeitig nahezu konstanter Spektrenform und Breite beobachtet.

Dies gab einen starken Hinweis auf die Beteiligung von Defekten in Form von O-Fehlstellen (F-Zentren) am Aktivierungsprozeß, d.h. der Bildung von zur Lumineszenz fähigen Spezies. Betrachtet man die energetische Lage dieser zweiphotonisch (2×3.1 eV) angeregten Photoelektronen, so müssen sie aus besetzten Zuständen direkt unter E_f stammen. Bedingt durch die Bandlücke (vgl. Abb. 5.3) weist Silberoxid dort keine Zustände auf (Abb. 5.8, 300 K). Die Zustände müssen durch Defektbildung induziert worden sein. Als Vergleich weisen auch die Oxide TiO_2 [99, 100] und MgO (vgl. Abs. 4.2.1) in diesem Energiebereich Defektzustände auf.

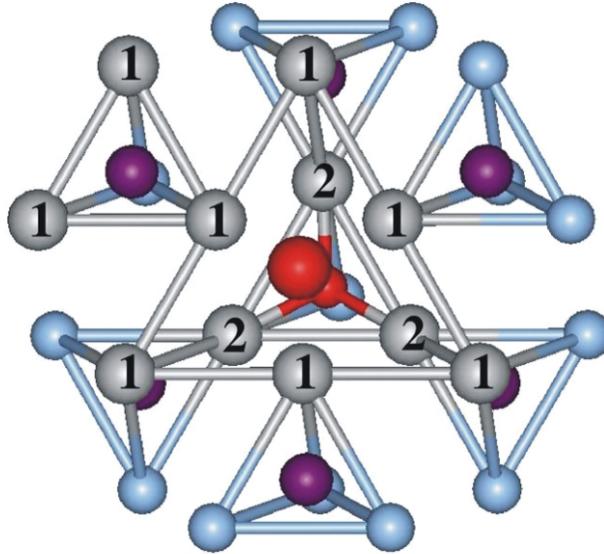


Abbildung 5.11: Aufsicht auf das Modell einer Ag_2O -Oberfläche nach Desorption eines Sauerstoffatoms; die grau dargestellten Ag-Ionen (1 erste atomare Lage, 2 zweite Lage) bilden eine Ag-Cluster, nach Bonačić-Koutecký et al. [130]

Diese Beteiligung von F-Zentren am Aktivierungsprozeß kann Einfluß auf verschiedene Anregungspfade und Mechanismen nehmen, die zur Bildung von Lumineszenz führen könnten.

Prinzipiell sind die zwei folgenden Mechanismen die wahrscheinlichsten.

(1) Die Bildung von neuen Zuständen könnten Ausgangspunkte für Exzitonen sein, die unter Bildung von Lumineszenz relaxieren. Erste zeitaufgelöste 2PPES-Experimente an aktivierten Silberoxid zeigten aber keine für Exzitonen typische ps-Dynamik. Zudem würde die Beschreibung der verschiedenen beobachteten Lumineszenzwellenlängen ein komplexes Modell mit Anregungswellenlängen spezifischen Relaxationspfaden erfordern.

(2) Wahrscheinlicher scheint das in Abb. 5.11 vorgestellte Modell nach Bonačić-Koutecký et al. [130]. Es veranschaulicht die Ausbildung einer O-Fehlstelle in Ag_2O . Desorbiert Sauerstoff aus der Ag_2O -Oberfläche, so bilden die nun freien Ag-Bindungen einen kleinen, hier sechsatomigen Ag-Cluster aus.

Damit könnte der Aktivierungsprozeß als eine Reduktion der Ag_2O -Oberfläche unter Ausbildung von F-Zentren beschrieben werden. Durch diese O-Fehlstellen werden Ag-Cluster gebildet. Diese könnten selbst der Ursprung der Lumineszenz sein oder durch Fragmentation, bzw. Agglomeration kleine, zur Lumineszenz fähige Cluster bilden.

Kapitel 6

2PPES von Ag_3 auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$

In diesem Kapitel findet sich eine Darstellung der 2PPES-Untersuchungen an Ag_3 -Clustern, die auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ unter Softlanding Bedingungen deponiert wurden. Zu Beginn wird kurz die Clusterdeposition beschrieben. Im Anschluß daran werden die 2PPE-Experimente an diesem System vorgestellt und diskutiert.

6.1 Clusterdeponierung

Als Softlanding werden im Allgemeinen Deponierungsbedingungen bezeichnet, die für Substrat und Cluster zerstörungsfreies Auflanden bedeuten. Ist die Kollisionsenergie der Cluster zu hoch, dann können diese fragmentieren oder im Substrat implantieren bzw. Defekte erzeugen [131].

Für kleine Cluster wurde gezeigt [132], daß die kinetische Energie, die zur Fragmentation der Cluster führt, kleiner als die Energie ist, die in Clusterimplantierung oder Oberflächendefektbildung resultiert. In erster Näherung wird diese Clusterfragmentationsenergie durch die Clusterbindungsenergie pro Atom gebildet.

Im Allgemeinen werden zur Realisierung dieser Softlandingbedingungen zwei Ansätze verfolgt. Zum einen, die Aufnahme und Absorption der kinetischen Clusterenergie durch Pufferschichten wie Edelgasmatrixen [133, 134] oder die Reduzierung der kinetischen Clusterenergie unter die Fragmentationsgrenze. Für die hier vorgestellten Experimente wurde letzterer Ansatz verwendet. Nach Bonačić-Koutecký et al. [135] beträgt für dreiatomige Silbercluster die Clusterbindungsenergie $E_{cb}(\text{Ag}_3^0) = 0.86 \text{ eV/Atom}$ (2.6 eV pro Cluster) bzw. $E_{cb}(\text{Ag}_3^+) = 1.51 \text{ eV/Atom}$ (4.5 eV pro Cluster). Diese Bindungsenergie des gesamten Clusters stellt also den oberen Grenzwert der kinetischen Clusterenergie dar.

In Abs. 3.5 wurden bereits Clusterherstellung durch Sputterprozesse mit be-

schleunigten Xe-Ionen, ihre Thermalisierung, Massenselektion und Führung beschrieben. Als Sputtertargets fanden 2 mm starke Metallfolien, bestehend aus einer AgAu -Legierung (70 % Ag und 30 % Au), Verwendung. Diese erzeugten für Ag_3^+ -Ionen die größten Clusterströme.

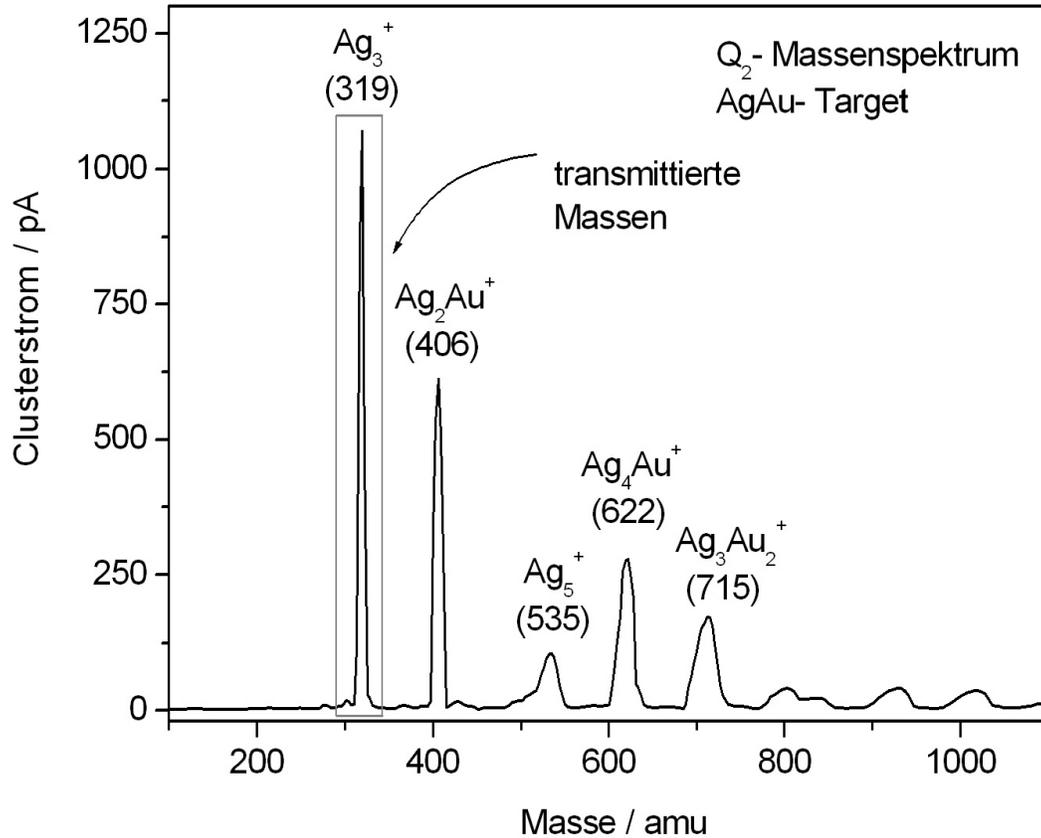


Abbildung 6.1: Massenspektrum eines gemischten AgAu -Targets (70 % Ag , 30 % Au) in Q_2 , das graue Rechteck markiert den Transmissionsbereich im Depositionsexperiment

Abb. 6.1 stellt ein Massenspektrum der AgAu -Targets dar, welches auf den Stäben des Transferquadrupols Q_2 bei scannendem Q_1 mittels Picoampermeter (Keithley K617) gemessen wurde. Der grau markierte Massenbereich wurde zur Oberfläche transmittiert. Die Ag_3 -Ströme, die auf der Oberfläche gemessen wurden, lagen typischerweise zwischen 80 pA und 160 pA.

Um die Breite des Clusterstrahls zu vermessen, wurde seitlich auf die 3 mm breiten Mo -Halter des Probenhalters deponiert. In Abhängigkeit von der Position der rechteckigen Mo -Stäbe senkrecht zum Clusterstrahl wurde der Strom gemessen, wie in Abb. 6.2a illustriert. Durch Entfalten der gaußförmigen Verteilung mit der Breite der Mo -Stäbe konnte eine Halbwertbreite des Strahls von 5.2(3)

mm bestimmt werden. Diese Breite variierte um etwa 0.5 mm entsprechend der elektrostatischen Potentiale auf der letzten Linse des Führungsoktopols.

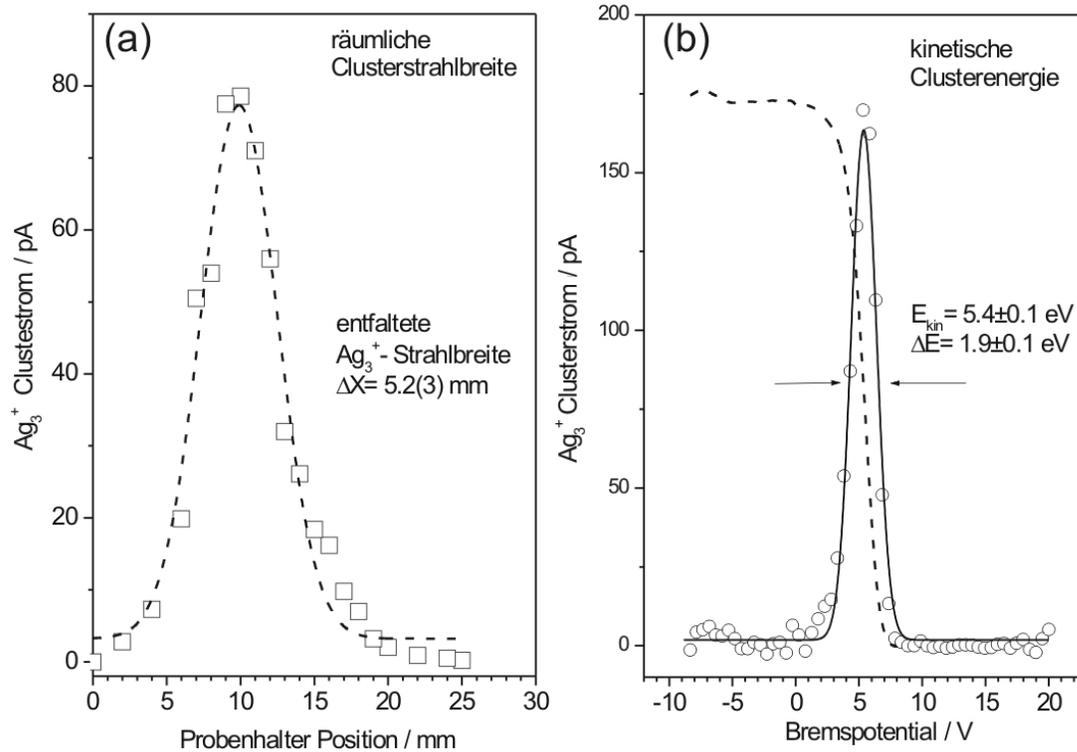


Abbildung 6.2: energetische und räumliche Charakterisierung des Ag_3 -Clusterstrahls; (a) 5.2(3) mm Clusterstrahlbreite; (b) kinetische Energie der Ag_3 -Cluster und Energieverteilung (Details siehe Text)

Zur Bestimmung der kinetischen Energie der Cluster wurde der Clusterstrom in Abhängigkeit von der angelegten Bremsspannung gemessen. Abb. 6.2b zeigt eine solche Abhängigkeit des Clusterstromes von der Gegenspannung. Die Halbwertbreite der Ableitung ist um die mittlere kinetische Energie zentriert und gibt die Breite der Energieverteilung (ΔE) an. Diese sollte kleiner als die Gesamtbindungsenergie im Cluster sein, um Fragmentationen auszuschließen. Es zeigte sich, daß die Wahl der Spannungen am Linsen- und Quadrupol- Oktopolsystem entscheidenden Einfluß auf die mittlere kinetische Energie und ihre Breite haben (vgl. Abb. 6.3). Insbesondere sind niedrige Spannungen im Extraktionsbereich (Repeller bis L_3) entscheidend. In Tab. 6.1 ist ein optimierter Parametersatz zum Betrieb der Deponierungs-Ionenoptik angegeben. Die Parameter können entsprechend Abb. 6.3 zugeordnet werden. Mit diesen Anfangseinstellungen wurde vor jeder Messung der Clusterstrahl hinsichtlich energetischer Breite und maximalem Clusterstrom optimiert.

Da große Ströme meist eine hohe Energiebreite aufwiesen, musste ein Optimum aus kinetischer Energiebreite und Clusterstromstärke gefunden werden. Dies ergab typischerweise kinetische Energien (E_{kin}) zwischen 5 eV bis 11 eV, sowie ein ΔE von 1.7 eV bis 2.2 eV pro Ag₃-Cluster¹.

Versuche durch zusätzliches He im Transferquadrupol Q₂ die bereits schmale Energieverteilung weiter zu reduzieren², brachten nur eine geringe Verbesserung der Breite der kinetischen Energie, so daß zugunsten eines besseren He-Partialdrucks während der Deponierung darauf verzichtet wurde. Der He-Partialdruck in der UHV-Kammer lag während der Deposition bei $p_{He6.0} = 9(1) \cdot 10^{-8}$ mbar.³

Nach Justage des Clusterstrahls und Bestimmung des Abbremspotentials (ΦE_{bias}) nach

$$\Phi E_{bias} \geq E_{kin} - \Delta E$$

wurde der MgO-Film nochmals durch Ausheizen auf 1040 K gereinigt und wieder abgekühlt. Bei Substrat-Temperaturen kleiner 90 K wurden die Cluster deponiert. Entsprechend der Clusterströme ergab sich die Depositionszeit für eine Ag₃-Bedeckung von 2% einer Monolage⁴ zwischen 30 min bis 60 min.

Die Ag₃-Bedeckung von 2% einer atomaren Lage lag unterhalb der Detektionsschwelle des AES-Spektrometers, so daß mit dieser Methode kein Nachweis über das Vorhandensein von Silber auf der Oberfläche möglich war.

Abb. 6.4 zeigt EEL-Spektren von 0.02 ML Ag₃/MgO/Mo(100) und reinem MgO/Mo(100) in der nichtdifferenzierten Darstellung. Neben den bekannten Strukturen zeigte der Ag₃/MgO-Film eine zusätzliche Struktur bei 3.2 eV.

HREEL⁵-Studien von Schaffner et. al. [129] an Ag bedeckten MgO/Mo(100)-Filmen zeigten für verschiedene Bedeckungen zwei charakteristische Strukturen: Die bei 3.2 eV auftretende Verluststruktur wurde dem Ag-MgO-Grenzflächenplasmon zugeordnet, während das bei höheren Bedeckungen auftretende Ag-Oberflächenplasmon bei 3.8 eV Elektronenenergieverluste erzeugt.

¹0.65(20) eV pro Ag-Atom

²U. Busolt [95] zeigte eine ΔE Abnahme von 18 eV auf 1 eV durch zusätzliches He in Q₂

³Zur Thermalisierung der Cluster wurde mittels LN₂-Kühlfalle zusätzlich gereinigtes He (Reinheit 6.0) in Q₀ verwendet.

⁴es wurde bei der Bedeckungsberechnung von planar auf der Oberfläche liegenden Ag₃-Clustern in triangularer Struktur ausgegangen

⁵High Resolution EELS

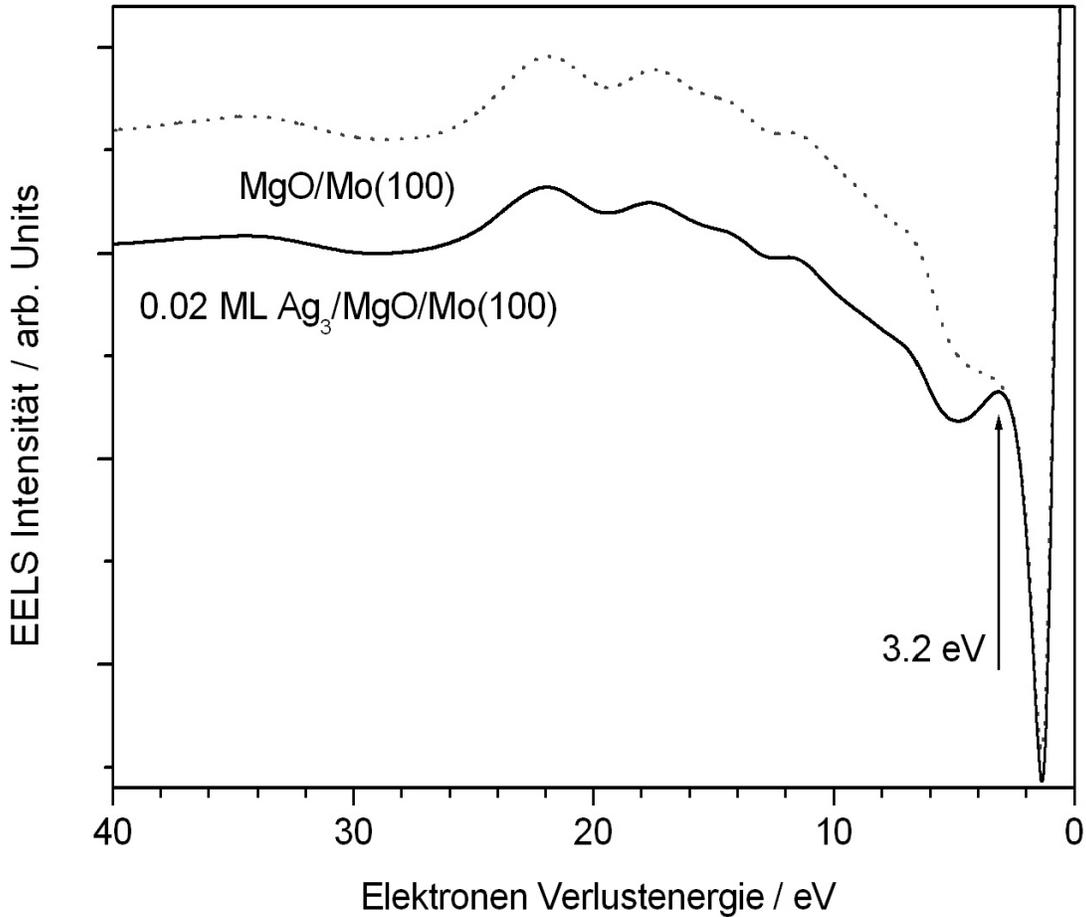


Abbildung 6.4: Elektron-Energieverlustspektren von 0.02 ML $\text{Ag}_3/\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ und $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$; $E_p = 100$ eV

Desweiteren untersuchten Schaffner et. al. [136] mittels HREELS massenselektierte Ag_{1-13} -Cluster, die auf dünnen MgO -Filmen deponiert wurden. Sie beobachteten bei allen untersuchten Clustergrößen breite, größenabhängig strukturierte Verluste zwischen 2 eV und 4 eV, mit Maxima bei 3 eV. Vergleiche mit Absorptionsspektren von massenselektierten Ag_{1-21} -Clustern in einer Edelgasmatrix [9] zeigen strukturelle Ähnlichkeiten.

Entsprechend diesen Untersuchungen wurde die, nach der Clusterdeponierung auftretende, 3.2 eV Struktur Elektronenenergieverlusten zugeordnet, die durch kleine Silbercluster induziert wurden.

6.2 2PPES von $\text{Ag}_3/\text{MgO}/\text{Mo}(100)$

Die Zweiphotonen Photoemission wurde angewandt, um die elektronische Struktur der Ag_3 -Cluster auf dem $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ -Substrat zu untersuchen. Abb. 6.5 stellt die 402 nm PE-Spektren (a) vor und (b) nach der Clusterdeponierung bezüglich ihrer Zwischenzustandsenergie dar.

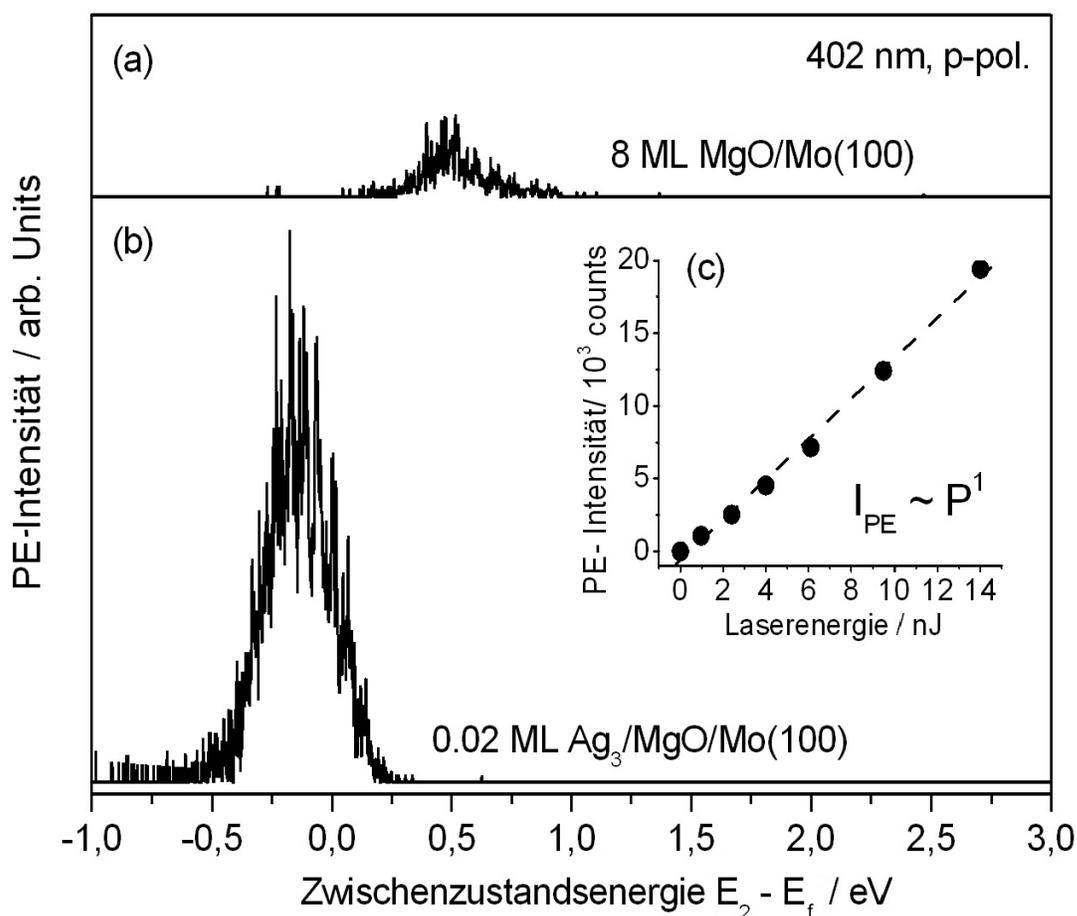


Abbildung 6.5: 2PPE-Spektren mit 3.08 eV (402 nm) Anregung; (a) 8 ML $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$, 7 nJ Laserenergie; (b) $\text{Ag}_3/\text{MgO}/\text{Mo}(100)$, 6 nJ; (c) Inset: die lineare Leistungsabhängigkeit der integralen PE-Intensität zeigt einen einphotonischen Anregungsprozeß

Das 2PPES der reinen MgO -Oberfläche (Abb. 6.5a) zeigt das für MgO -Filme typische Signal zwischen 0.5 eV und 1.0 eV nach zweiphotonischer Anregung mit 400 nm (vgl. Abs. 4.2 und Abb. 4.7).

Nach Deponierung von 2 % einer Monolage Ag_3 -Cluster bildete sich eine neue intensive Struktur um -0.2 eV unterhalb E_f aus. Die niedrigerenergetische Kante dieses Peaks wies auf eine Abnahme der Austrittsarbeit des Gesamtsystems um

0.9 eV auf 2.7 eV hin. Aus der linearen Abhängigkeit der integralen PE-Intensität von der Laserleistung (Abb. 6.5c) konnte auf einen einphotonischen Emissionsprozeß geschlossen werden.

Abb. 6.6 zeigt eine 403 nm 2PPES-Spektrenserie von 0.02 ML Ag_3 -Cluster auf 8 ML $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$. Ausgehend von Position $\Delta x = 0$ mm, bei welcher der mit Clustern dotierte Bereich (5 mm Durchmesser) gut mit dem Laserstrahlquerschnitt überlappte, wurde die Probenoberfläche in x-Richtung relativ zum Laserstrahl verfahren. Dabei blieb die Messgeometrie erhalten.

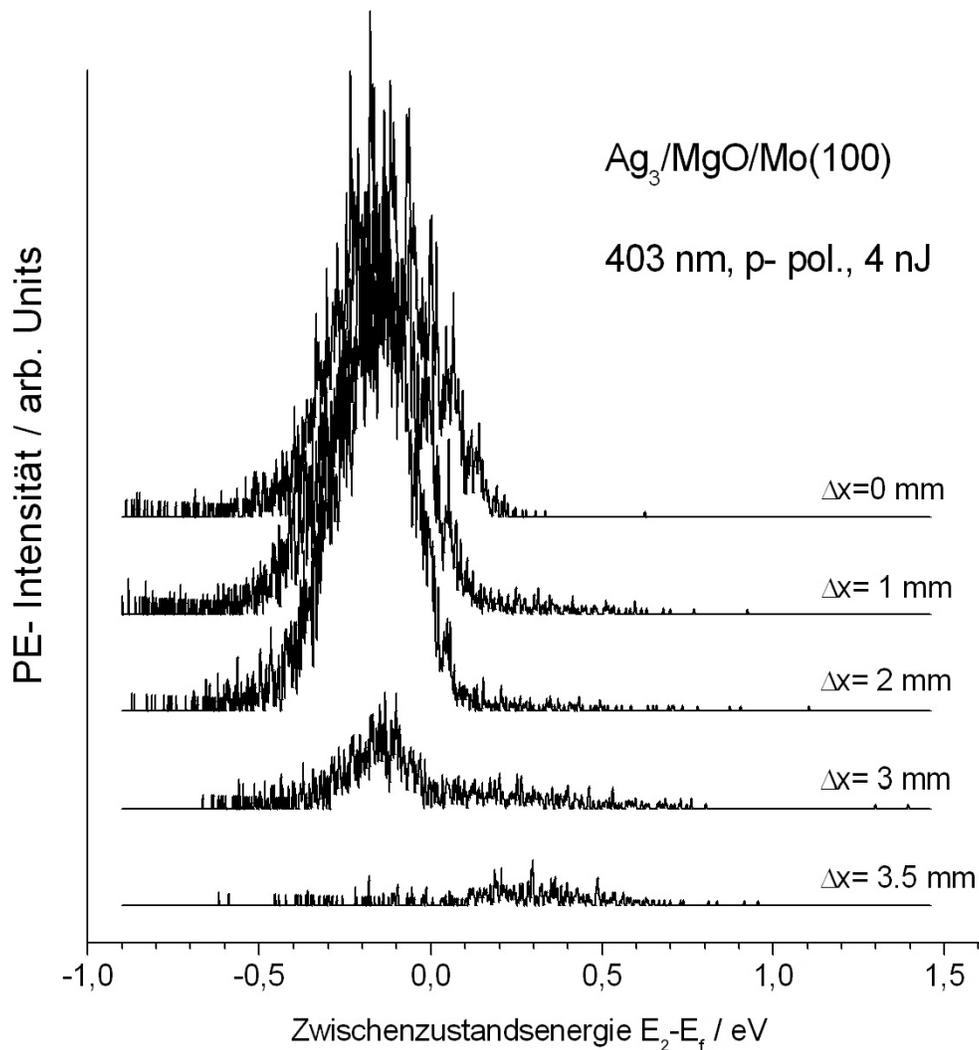


Abbildung 6.6: 403 nm 2PPES von 0.02 ML Ag_3 auf 8 ML $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$; die Probenoberfläche wurde relativ zur Laserposition bei gleicher Messgeometrie verfahren

Während der ersten 2 mm Verschiebung ($\Delta x = 0, 1, 2$ mm) änderte sich das Ag₃ PE-Spektrum strukturell nicht. Eine leichte Intensitätszunahme war zu beobachten. Mit zunehmendem Abstand vom Ausgangspunkt brach die Intensität des Ag₃-Peaks bei $\Delta x = 3$ mm deutlich ein. Gleichzeitig nahm die Intensität der MgO-Defektstruktur zu. Nach $\Delta x = 3.5$ mm Verschiebung war ausschließlich der bekannte MgO-Zwischenzustand zu beobachten (vgl. Abb. 6.5a). Im energetischen Bereich des Ag₃-Peaks waren nur noch vereinzelte Elektronen detektierbar.

Daraus ließen sich zwei Beobachtungen ableiten.

Zum einen nahm die Intensität der MgO-Defektstruktur, bei gleichzeitiger Intensitätszunahme des Ag₃-Peaks, ab. Daraus konnte auf eine Wechselwirkung der Cluster mit dem Substrat geschlossen werden. Diese Wechselwirkung könnte in einer geringeren Zustandsdichte der Ausgangs- und/oder Zwischenzustände durch Ladungstransfer resultieren.

Zudem beobachtete man die Intensitätsabnahme des Ag₃-Peaks zwischen $\Delta x = 2$ mm und $\Delta x = 3$ mm, bei konstanter Austrittsarbeit (noch unter der Photonenenergie). Da die Intensitätsabnahme von der Austrittsarbeit unabhängig ist, muss eine lokale Reduktion der Ausgangszustandsdichte die Ursache sein. Damit kann im Umkehrschluss der intensive Peak nicht allein auf einphotonische Emission aus dem Defektband zurückgeführt werden, sondern muss aus neuen, von Ag₃-Clustern induzierten Zuständen stammen.

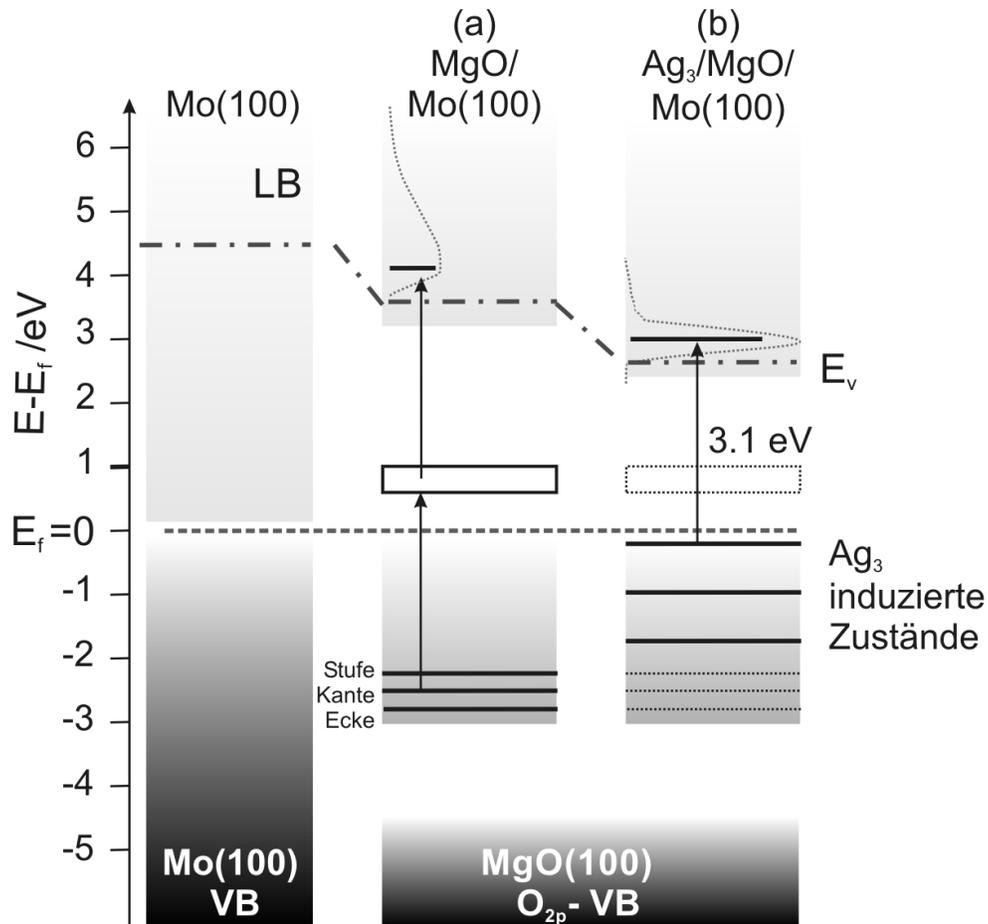


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur und der PE-Anregungsprozesse; (a) defektfreies MgO/Mo(100), zweiphotonische 400 nm (2 x 3.1 V) Anregung entsprechend Abb. 4.9; (b) Ag₃/MgO/Mo(100) zweiphotonische 400 nm Anregung

Abb. 6.7 faßt diese Punkte in einer schematischen Darstellung zusammen. Ein defektarmer 8 ML MgO Film, der auf Mo(100) aufgewachsen wurde (Abb. 6.7a), wies innerhalb der Bandlücke von 8 eV Zustände von Strukturdefekten auf, die durch zweiphotonische 400 nm (2 x 3.1 eV) Anregung mittels PES spektroskopiert werden konnten. Die Austrittsarbeit der Mo(100) Oberfläche wurde von $\Phi_{Mo(100)} = 4.5$ eV auf $\Phi_{MgO/Mo(100)} = 3.6$ eV reduziert. Durch zerstörungsfreies Deponieren von 0.02 ML Ag₃-Clustern sank die Austrittsarbeit weiter auf $\Phi_{Ag_3/MgO/Mo} = 2.7$ eV ab (Abb. 6.7b). Gleichzeitig wurde eine intensive einphotonische Emission bei 400 nm Anregung aus neuen Zuständen -0.2 eV unterhalb E_f in der Darstellung der Zwischenzustandsenergie beobachtet, die von den Ag₃-Clustern induziert wurde.

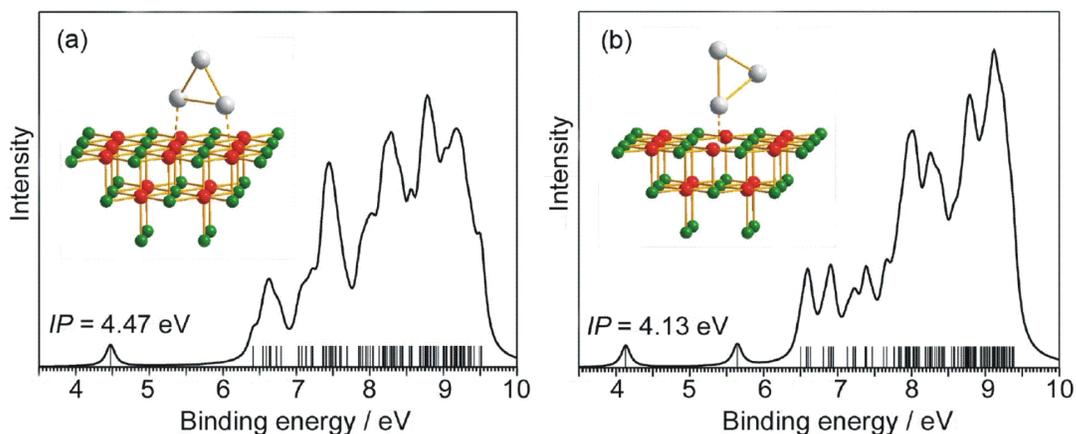


Abbildung 6.8: Berechnete PES für (a) Ag_3 auf $\text{MgO}(100)$; (b) Ag_3 auf $F_S/\text{MgO}(100)$; [137]

Um diese von Ag_3 -Clustern induzierte Elektronenemission bei -0.2 eV bezüglich ihrer Zustandsenergie mit von Bonačić-Koutecký und Mitarbeitern [137] berechneten Ag_3 -Ionisationspotentialen (IP) (Abb. 6.8) zu vergleichen, wurde nach Glg. 3.9 $IP_{exp} = 2.9 \text{ eV}$ bestimmt.

Die von Bonačić-Koutecký und Mitarbeitern durchgeführten Rechnungen (Abb. 6.8) ermittelten die Ionisationspotentiale der Ag_3 -Cluster entsprechend ihrer lokalen Bindungsposition auf der MgO -Oberfläche [137].

Für an stöchiometrische Bindungsplätze gebundene Ag_3 -Cluster (Abb. 6.8a) ergab sich $IP_{st} = 4.47 \text{ eV}$. Der Vergleich mit IP_{ex} belegte eine Diskrepanz von 1.5 eV , so daß diese Konstellation als PE-Emissionsursprung nicht in Frage kam.

Die in den PE-Spektren beobachtete Abnahme des MgO -Defektsignals nach Clusterdeponierung demonstrierte die Existenz von Defekten auf der MgO -Oberfläche, deutet aber auch durch die Abnahme auf eine Defektwechselwirkung hin. Wurden nun F_S -Zentren als Bindungspartner in das Modell integriert (Abb. 6.8b), so verschob sich das theoretische Ionisationspotential zu $IP_{F_S} = 4.13 \text{ eV}$. Auch dieses Ergebnis schloß eine eindeutige Identifizierung aus, zeigte aber den Trend, daß Wechselwirkungen mit Defektzentren das IP zu niedrigeren Werten und damit näher an das experimentelle Ergebnis verschieben.

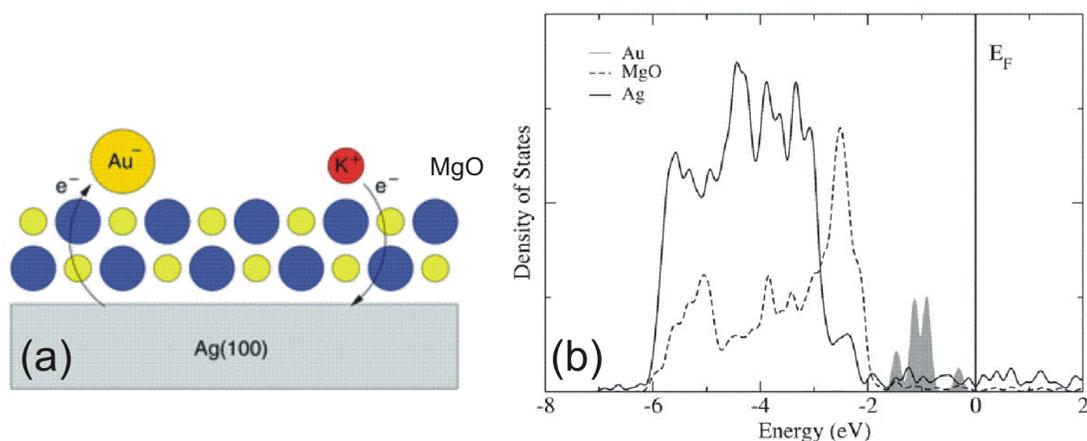


Abbildung 6.9: (a) Schema zur Aufladung von Metallatomen auf einem dünnen MgO-Film und Anionenbildung durch Ladungstransport aus dem Ag(100)-Substrat; (b) Zustandsdichte von Au-Atomen (grau), die auf einem 2 ML MgO-Film (gestrichelt) adsorbiert wurden, das Ag(100)-Substrat ist schwarz dargestellt; nach Giordano et al. [138]

Einen anderen Interpretationsansatz ermöglichte das von Giordano et al. veröffentlichte Modell [138, 139]. Dieses beschrieb die Aufladung von Metallatomen, die auf dünnen MgO-Filmen deponiert wurden, durch Tunnelprozesse von Elektronen aus dem Mo(100)- oder Ag(100)-Substrat auf das Atom. Abb. 6.9a veranschaulicht das theoretische Modell des Ladungstransfers auf die deponierten Cluster.

Durch den Ladungstransfer können leere Zustände des deponierten Atoms, die beim Adsorptionsprozeß unterhalb E_f zu liegen kommen, aufgefüllt werden. Die so gebildeten Anionen zeigen schmale Zustände unterhalb E_f , wie in Abb. 6.9b grau dargestellt.

Die Berechnungen zeigten, daß neben der Filmdicke, die für den Tunnelprozeß dünn genug sein muss, die Elektronenaffinität eine entscheidene Rolle spielt. So transferieren Partikel mit schwächerer Elektronenaffinität, wie beispielsweise Kalium ($EA_K = 0.48 \text{ eV}$) einen Teil ihrer Valenzladung in das Substrat hinein und bilden kationische Systeme (siehe Abb. 6.9). Goldatome weisen dagegen ($EA_{Au} = 2.23 \text{ eV}$) eine hohe Elektronenaffinität auf, so daß eine negative Ladungsaufnahme möglich wird.

In Abb. 6.10 sind die Elektronenaffinitäten (dargestellt sind VDE^6 -Werte) kleiner freier Ag_n^- - und Au_n^- -Cluster ($n = 1 - 10$) nach Bernhardt [66] in Abhängigkeit von ihrer Clustergroße dargestellt. Die Werte wurden Ho et al. [140], Taylor et al. [141], sowie Häkkinen et al. [142] entnommen.

⁶Vertical Detachment Energy

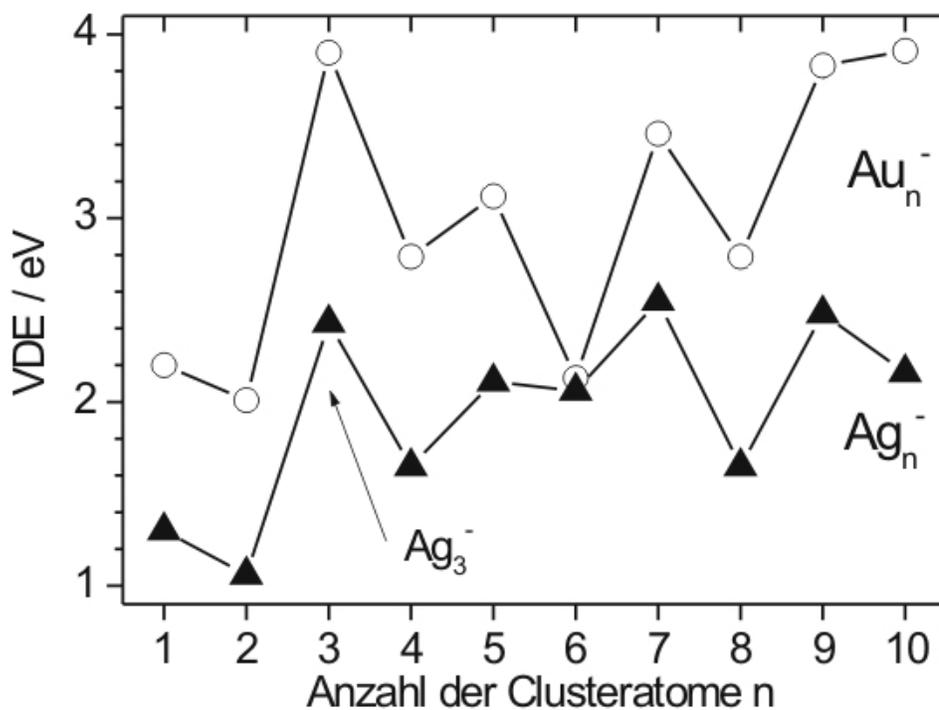


Abbildung 6.10: VDE kleiner freier Ag_n^- - und Au_n^- -Cluster ($n = 1 - 10$); nach [66]

Freie Ag_3^- -Cluster zeigen danach eine mit $\text{Au}_{1,2}^-$ -Clustern vergleichbare vertikale Elektronenablöseenergie. Daraus läßt sich eine vergleichbar hohe Elektronenaffinität ableiten. Damit sollten auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ deponierte Ag_3 -Cluster, analog zu $\text{Au}_{1,2}^-$ -Clustern, einen Ladungstransfer in unbesetzte Zustände unterhalb E_f aus dem Metallsubstrat erfahren können.

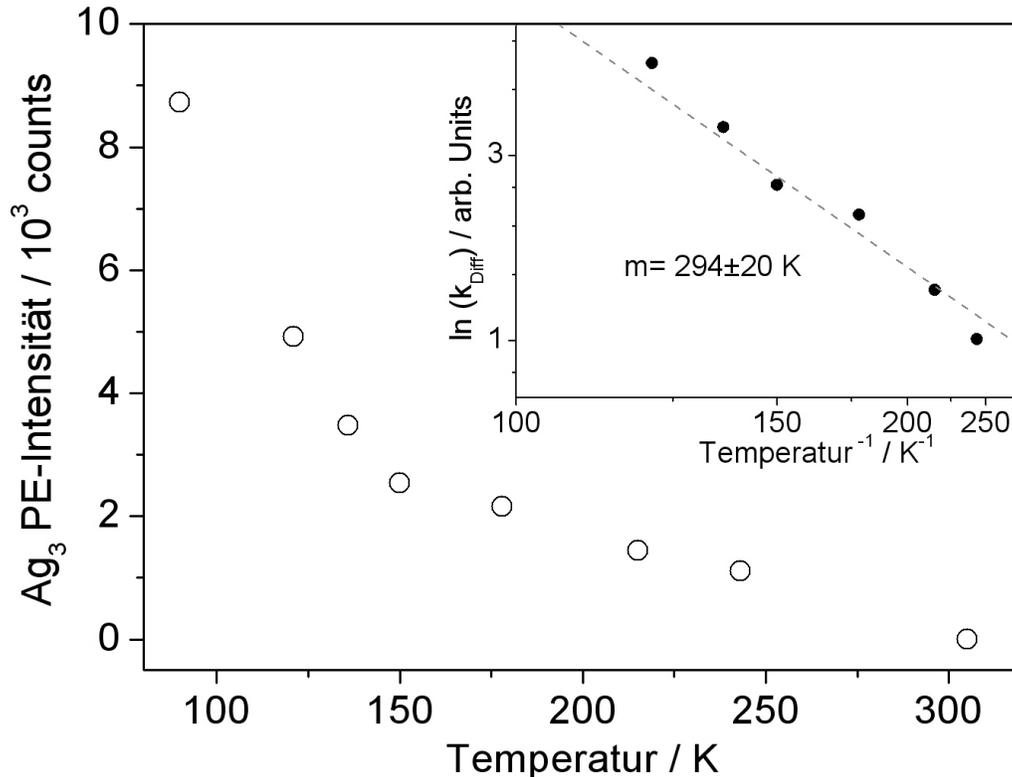
Temperaturabhängige PE-Untersuchung von Ag_3 auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$


Abbildung 6.11: PE-Intensität des Ag_3 -Peaks ($\lambda = 402$ nm) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur; Inset: linearisierte Darstellung im Arrhenius-Plot

Abb. 6.11 stellt die integrale PE-Intensität des einphotonischen Ag_3 -Cluster-Signals in Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur der Substratoberfläche dar. Dafür wurde über konstante Zeiten die Substratoberfläche auf die jeweilige Temperatur erwärmt und umgehend wieder abgekühlt. Bei Erreichen von 90 K wurde die Präparation auf die Intensität des Ag_3 -Cluster-Peaks untersucht. Bereits nach Erreichen einer Substrattemperatur von 120 K nahm die Intensität des Peaks um knapp die Hälfte ab und war bei etwa 300 K vollständig verschwunden (Abb. 6.11).

Da die thermisch zugeführten Energien (100 K bis 300 K) im Vergleich zur Clusterbindungsenergie (zwischen 2.6 eV (Ag_3^0) [143] und 3.54 eV (Ag_3^-) [135]) sehr gering waren, kann thermisch induzierte Clusterfragmentation als Ursache für die PE-Signalabnahme ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher dagegen ist einsetzende Diffusion der Cluster, was zur Bindung an Strukturdefekten (Stufen, Kanten) und Agglomerationen der Cluster führen würde. Dies würde eine Konzentrationsabnahme der Ag_3 -Cluster bedeuten und die PE-Intensität bei konstanter Heizzeit kann dann zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der

Diffusion (k_{Diff}) verwendet werden.

Der Inset zeigt die Arrheniusdarstellung von k_{Diff} . Aus dem Anstieg ($m = 294 \pm 20$ K) wurde die Energiebarriere zu $E_A = 25(3)$ meV bestimmt.

Diffusionsenergien von Ag_n- und Au_n-Clustern ($n = 1 - 4$) über eine MgO-Einkristalloberfläche wurden von Barcaro et al. [144] theoretisch ermittelt. Die Ergebnisse für Ag_n auf MgO wurden in Abb. 6.12 für die jeweils niedrigste berechnete Energie zusammengestellt.

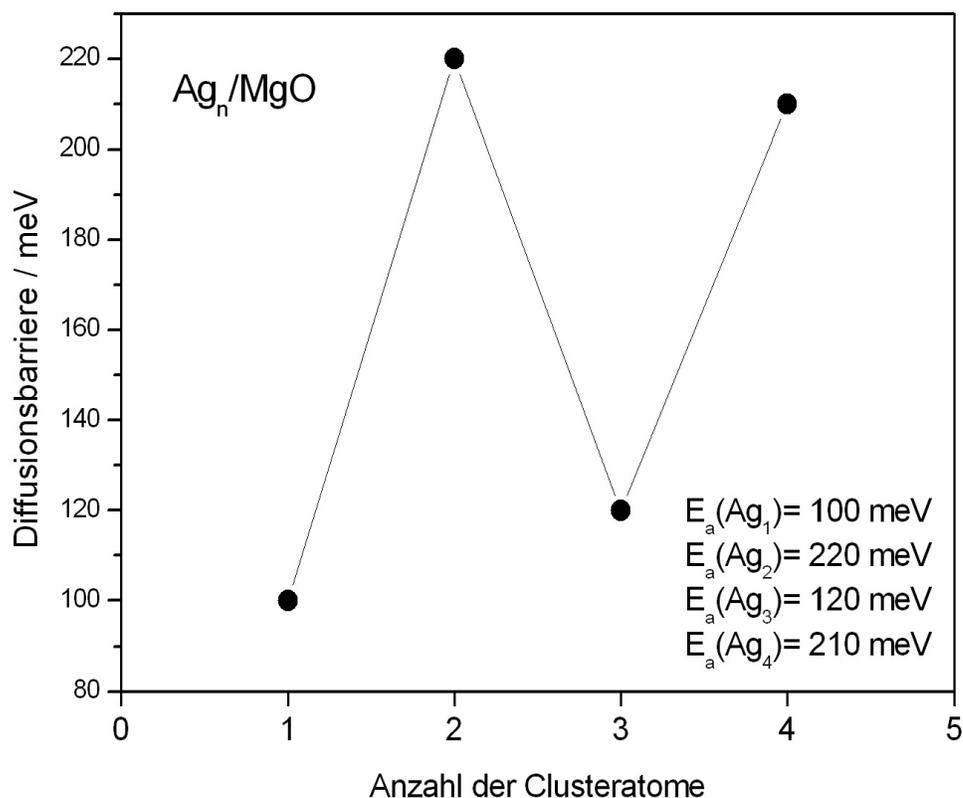


Abbildung 6.12: niedrigste berechnete Diffusionsenergien für Ag_n auf MgO, nach Barcaro et al. [144]

Als Barriere für Ag₃-Cluster wurde $E_{theo}(\text{Ag}_3) = 120$ meV bestimmt. Dieser Wert liegt über dem experimentell bestimmten Ergebnis $E_A = 25(3)$ meV, gibt aber die Größenordnung wieder und demonstriert, wie beobachtet, eine relativ niedrige Diffusionsbarriere.

Diskussion der 2PPES von Ag₃ auf MgO/Mo(100)

Ein Ziel dieser Arbeit war die PE-Spektroskopie an möglichst wechselwirkungsfrei auf ultradünnen Isolatorfilmen deponierten Silberclustern. Es sollten an diesen monodispersen Systemen molekulare elektronische Clusterzustände identifiziert werden, wie sie an freien Clustern in der Gasphase von Taylor et al. und anderen mit PES gemessen wurden [141]. Es zeigte sich im Fall von Ag₃ auf MgO/Mo(100), daß ein durch die Cluster induzierter Ausgangszustand direkt unterhalb der Fermienergie auftrat. Weitere Strukturen, die auf Clusterzustände mit größeren Bindungsenergien zurückzuführen wären, konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. PE-Spektren von auf MgO-Filmen deponierten Ag₂-Clustern wiesen ebenfalls keine Strukturen auf, die auf Clusterzustände hindeuteten. Daher konnte die elektronische Struktur der deponierten Cluster bei möglichst geringer Substratwechselwirkung nicht bezüglich ihrer Anregungs- und Relaxationspfade untersucht werden.

Vielmehr wurde die beobachtete, durch die Ag₃-Cluster induzierte Änderung der elektronischen Oberflächenstruktur als Folge eines Ladungstransfers vom Substrat auf die Cluster interpretiert, was auf eine relativ starke elektronische Substrat-Cluster-Wechselwirkung selbst im System Ag_n/MgO/Mo(100) hindeutet.

Aufbauend auf diesen Befund sollen daher im Folgenden einige generelle Aspekte der Photoemission an monodispersen Metallclustern bei Submonolagen-Bedeckungen diskutiert und ein Ausblick auf zukünftige Experimente gegeben werden.

Die Methode der Photoemissionsspektroskopie hat eine relativ geringe Oberflächensensitivität, da die Elektronenemission aus mehreren Atomlagen stammt und somit ein integrales Signal über die gesamte Filmstruktur liefert. Die geringe Clusterbedeckung von 2 % einer Atomlage resultiert in einer allein konzentrationsbedingt zwei bis drei Größenordnungen kleineren Zustandsdichte als im Vergleich zum O_{2p}-Band. In 2PPES-Experimenten an C₆₀ auf Cu(111) beobachteten Dutton et al. [16] erst ab C₆₀-Bedeckungen von 2 ML deutlich ausgeprägte PE-Strukturen, die den Fullerenen zugeordnet werden konnten.

Der Photoemissionsquerschnitt kleiner Metallcluster wird sich von dem der Kohlenstoffmodifikation sicherlich unterscheiden, doch ist darüber bisher nichts bekannt. Im Gegenteil dokumentieren PES-Untersuchungen von Kantorovich et al. [103] eine geringe Sensitivität der Methode für metallische s-Zustände. Ob dies auch für die molekularen s-Zustände der kleinen Edelmetallcluster gilt, die mit den beobachteten Lumineszenz-Erscheinungen in Verbindung gebracht werden, ist jedoch unklar. Daß ein kleiner Anregungsquerschnitt die detektierbare Zustandsdichte der Cluster weiter reduziert, deuten jedoch auch MIES⁷-Untersuchungen an, die an Mg auf ultradünnen MgO-Filmen durchgeführt wurden. MIES zeigte Signale, die auf die Bildung von Mg-Clustern zurückzuführen waren, während zugehörige PE-Spektren keine Änderung der elektronischen Struk-

⁷engl.: Metastable Impact Electron Spectroscopy

tur aufwiesen.

Erstrebenswert wäre also eine Erhöhung des Photoemissionsquerschnittes der monodispersen Cluster. In einer neuen Strategie könnte dies durch die gezielte Anbindung geeigneter organischer Chromophore, wie z. B. Tryptophan, an die Metallcluster erreicht werden. Dieser Ansatz stellt eine Analogie zur Fluoreszenzverstärkung durch Einbettung des Silberoxids in die Gelatine-Biopolymermatrix dar.

Die Abnahme der PE-Intensität der MgO-Defektzustände nach Ag_3 -Depositionierung in Abb. 6.6 deutete eine bevorzugte Clusterbindung an diesen Defekten an. Die gebundenen Cluster treten in starke Wechselwirkung mit den Defektstrukturen. Somit nimmt die Anzahl der wechselwirkungsfrei adsorbierten, also nicht an Oberflächendefekten gebundenen Cluster deutlich ab. Prinzipiell läßt sich das Auftreten von Defektstrukturen nicht gänzlich vermeiden. Auch eine Erhöhung der Partikelkonzentration ist in Hinblick auf Clusteragglomeration nicht beliebig steigerbar. Geeignete Ausnahmen bilden hier jedoch Clustersysteme, die auch in mehreren Lagen Substratbedeckung ihre individuelle Clusterstruktur erhalten, wie beispielsweise von C_{60} [16] oder Sb_4 [145] bekannt.

Ebenso kann die Leistung des Anregungslaserpulse nicht verstärkt werden, um höhere Elektronenausbeuten zu erhalten. Dies würde zur Clusterfragmentation durch Multiphotonenprozesse und zu Raumladungseffekten führen. Als Abhilfe ist hier der Einsatz eines fs-Lasersystems mit höheren Reptitationsraten geplant. Diese ermöglicht der im Aufbau befindliche neue Cascade Ti:Sa fs-Oszillator, welcher im Cavity Dumped Mode eine Wiederholfrequenz von bis zu 2 MHz erlaubt. Damit kann die Detektionsrate des Systems um drei Größenordnungen gesteigert werden.

Für derartige Experimente könnte auch der PE-Anregungsquerschnitt mittels eines geeigneten Prototypsystems, wie oben beschrieben, optimiert werden. Dafür würden sich neben den oben genannten Sb_4 -Clustern, mit denen eine Erhöhung der Bedeckung möglich wär, oder der genannten Anbindung organischer Chromophore an die Edelmetallcluster, insbesondere Systeme mit p-, oder d-Valenzzuständen eignen. In Frage kämen beispielsweise Nickelcluster, wie sie bereits in der Clusterapparatur hergestellt und untersucht wurden [146]. Jedoch ist außer bei den Ag_n und Au_n ($n = 2 - 10$) nichts über Lumineszenz der kleinen Cluster anderer Metalle bekannt.

Abstract

Starting point of the investigations presented in this work were luminescence experiments on activated silver oxide nanoparticle films. Focused femtosecond laser pulses were employed in a scanning-laser-microscope setup to generate luminescent species from the initially nonluminescent silver oxide particles. It was demonstrated that this setup meets the basic requirements for the application of silver oxide nanoparticle films as a data storage media. Structures as small as a few micrometers could be efficiently written (activated) and subsequently read out by luminescence excitation. These structures and thus the stored information were stable over months. By embedding silver oxide particles into a gelatin matrix the photosensitivity of the activation process and the luminescence quantum yield could be considerably increased. In addition, the mechanical stability of the material was improved. The investigations demonstrated that the activation process is connected to the chemical reduction of the silver oxide to metallic silver and that the activation could also be induced thermally. On basis of absorption and luminescence spectra the creation of small molecular silver clusters was discussed as possible origin of the observed luminescence.

In order to elucidate potential mechanisms that lead to the luminescence of photochemically reduced silver oxide nanoparticles under well-defined conditions a new experimental setup was constructed. For this purpose an existing gas phase molecular beam apparatus (consisting of a metal cluster source, an ion guiding system for mass selection and cluster transport, as well as an octopole ion trap) was adapted and extended by an ultra high vacuum surface science chamber. This new apparatus was equipped with surface preparation techniques, a photoemission spectrometer, and was combined with a commercial femtosecond laser system. To assess the time-resolved electronic structure of the investigated systems the method of pump-probe two-photon photoemission spectroscopy employing a new time-of-flight spectrometer was established. Ultrathin magnesium oxide films grown on a molybdenum single crystal (100)-surface were employed as substrate material. The reason for this choice were the insulating properties of these films with combined with their transparency for electron tunneling processes thus effectively avoiding charging effects during electron spectroscopy.

These films and their preparation were thoroughly characterized. Two-photon photoemission spectroscopy was applied to reveal the influence of surface defect

structures on the electronic structure of these films. It could be shown that the formation of color centers (oxygen vacancies) resulted in a reduction of the work function and thus of the insulator gap of the surface and also influenced the exciton dynamics.

In relation to the luminescence experiments carried out on activated silver oxide nanoparticles two-photon photoemission experiments were performed with silver oxide films prepared under ultra high vacuum conditions in the new apparatus to obtain further insight into the activation mechanisms. For this purpose, silver oxide particles were grown on thin MgO films. These particles were analyzed with respect to their thermal decomposition as well as to the possibility of photochemical activation. The activation process could be attributed to the formation of oxygen vacancies. These vacancies could represent a possible precursor stage to the generation of small molecular silver clusters on the oxide surface.

First photoemission experiments with small mass-selected silver clusters soft-landed onto MgO films were realized. For this purpose, Ag_3 clusters were produced and deposited without fragmentation onto MgO/Mo(100). Subsequent 2PPES investigations provided evidence for a partial electron transfer from the substrate to the metal cluster.

Literaturverzeichnis

- [1] British Museum, **Lycurgus Pokal** (www.thebritishmuseum.ac.uk), London.
- [2] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Samo und N. Yamada, *Chem. Lett.* **2** (1987), 405.
- [3] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi und S.J. Ijima, *J. Catal.* **115** (1989), 301.
- [4] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet und B.J. Delmon, *J. Catal.* **144** (1993), 175.
- [5] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D. Schneider, H. Häkkinen, R.N. Barnett und U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 9573.
- [6] B. Yoon, U. Landman, A. Würz, J.M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai und U. Heiz, *Science* **203** (2005), 403.
- [7] P. Fayet, F. Granzer, G. Hegenbart, E. Moisar, B. Pischel und L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 3002.
- [8] L.A. Peyser, A.E. Vinson, A.P. Bartko und R.M. Dickson, *Science* **291** (2001), 103.
- [9] S. Fedrigo, W. Harbich und J. Buttet, *Phys. Rev. B* **47** (1993), 10706.
- [10] N. Pontius, P. Bechthold, M. Neeb und W. Eberhardt, *Appl. Phys. B* **75** (2000), 351356.
- [11] M.A. Hoffmann, G. Wrigge, B. Issendorff, J. Müller, G. Ganteför und H. Haberland, *Eur. Phys. J. D* **16** (2001), 9.
- [12] G. Ganteför and and K. H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz, *Phys. Rev. A* **37** (1988), 2716.
- [13] C. Félix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, W.S. I. Rabin und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999), 105.

- [14] I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl, C. Félix, C. Sieber, W. Harbich und J. Buttet, *Chem. Phys. Lett.* **320** (2000), 59.
- [15] S. Minemoto, J. Müller, G. Ganteför, H.J. Münzer, J. Boneberg und P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 3554.
- [16] G. Dutton und X.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002), 5975.
- [17] W. Schattke und M.A. van Hove: *Solid- State Photoemission and Related Methods*. Wiley-VCH, Berlin, 2003.
- [18] G. Ertl und J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
- [19] A. Einstein, *Ann. Phys.* **17** (1905), 132.
- [20] U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento und W.D. Schneider, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997), 1986.
- [21] M.C. Gallagher, M.S. Fyfield, J.P. Cowin und S.A. Joyce, *Surf. Sci.* **339** (1995), L909.
- [22] D. Ochs, W. Maus-Friedrichs, M. Brause, J. Günster, V. Kempter, V. Puchin, A. Shluger und L. Kantorovich, *Surf. Sci.* **365** (1996), 557.
- [23] S.S. Perry und P.B. Merrill, *Surf. Sci.* **383** (1997), 268.
- [24] J. Wollschläger, D. Erdös, H. Goldbach, R. Höpken und K.M. Schröder, *Thin Solid Films* **400** (2001), 1.
- [25] J.A. Stultz, A. Kolmakov, X. Lai, Y.D. Kim und D.W. Goodman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **648** (2001), 9.5.1.
- [26] S. Benedetti, H.M. Benia, N. Nilus, S. Valeri und H.J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **430** (2006), 330.
- [27] M.C. Gallagher, M.S. Fyfield, L.A. Bumm, J.P. Cowin und S.A. Joyce, *Thin Solid Films* **445** (2003), 90.
- [28] M.C. Wu, J.S. Corneille, C.A. Estrada, J.W. He und D.W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **182** (1991), 472.
- [29] S.C. Street, C. Xu, und D.W. Goodman, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **48** (1997), 43.
- [30] H. Lüth: *Surfaces and Interfaces of Solid materials*. Springer-Verlag, Berlin, 1998.

-
- [31] F.C. Frank und J.H. v. d. Merwe, *Proc. Roy.Soc. A* **198** (1949), 205.
- [32] J.N. Stranski und L. Krastanov, *Ber. Akademie der Wissenschaften* **146** (1939), 797.
- [33] M. Volmer und A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119** (1926), 277.
- [34] A. Zangwill: *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [35] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, Band 10. R. Oldenburg-Verlag, München- Wien, 1993.
- [36] M. Henzler und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- [37] G. Pacchioni, *Chem. Phys. Chem.* **4** (2003), 1041.
- [38] A. Ferrari, L. Giardino, N. Rösch, U. Heiz, S. Abbet, A. Sanchez und G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 10612.
- [39] J. Jortner, *Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem.* **88** (1984), 188.
- [40] W.A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993), 611.
- [41] R. Jin, Y.C. Cao, E. Hao, G.S. Métraux, G.C. Schatz und C.A. Mirkin, *Nature* **425** (2003), 487.
- [42] I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl, C. Félix, C. Sieber, W. Harbich und J. Buttet, *Chem. Phys. Lett.* **320** (2000), 59–64.
- [43] I. Rabin, W. Schulze und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999), 394–398.
- [44] C. Sieber, J. Buttet, W. Harbich, C. Félix, R. Mitrić und V. Bonačić-Koutecký, *Phys. Rev. A* **70** (2004), 041201.
- [45] C. Félix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 2992.
- [46] B. Stegemann und T. Gleitsmann, *Patentanmeldung Akz 10 2004 005 062.7* (2004).
- [47] T. Gleitsmann, B. Stegemann und T.M. Bernhardt, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004), 4050.
- [48] T. Gleitsmann, T.M. Bernhardt und L. Wöste, *Appl. Phys. A* **82** (2006), 125.
- [49] H. Le Chatelier, *Z. Phys. Chem.* **1** (1887), 1.

- [50] G.I.N. Waterhouse, Graham, A. Bowmaker und J.B. Metson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001), 3838.
- [51] A.V. Kolobova, A. Rogalev, F. Wilhelm, N. Jaouen, T. Shima und J. Tominaga, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004), 1641.
- [52] U. Kreibig und M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, Berlin, 1995.
- [53] U. Kreibig, *Z. Phys. D* **3** (1986), 239.
- [54] U. Kreibig, A. Althoff und H. Pressmann, *Surf. Sci.* **106** (1981), 308.
- [55] V. Hornebecq, M. Antonietti, T. Cardinal und M. Treguer-Delapierre, *Chem. Mater.* **15** (2003), 1993.
- [56] J. Zheng und R.M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002), 13982.
- [57] J.T. Petty, J. Zheng, H.V. Hud und R.M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004), 5207.
- [58] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, M. Boiron und P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 3876.
- [59] W. Harbich, S. Fedrigo, F. Meyer, D.M. Lindsay, J. Lignieres, J.C. Rioal und D. Kreisle, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 8535.
- [60] I. Rabin, W. Schulze und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **108** (98), 5437.
- [61] H. Heß: *Femtosekunden Spektroskopie an kalten Metallclustern*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Dissertation, 1999.
- [62] S. Wolf: *Zeitaufgelöste Spektroskopie an Silberclustern*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Dissertation, 1997.
- [63] J. Hagen: *Reaktivität und Femtosekundendynamik kleiner Silbercluster und gemischter Silber-Gold-Cluster*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Dissertation, 2004.
- [64] L.D. Socaciu-Siebert: *Reaction Kinetics and Femtosecond Dynamic of Small Gold Clusters*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Dissertation, 2004.
- [65] M.E. Vaida: *Design and construction of a low energy ion guiding system for soft landing experiments with mass selected metal clusters*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Masterarbeit, 2004.

-
- [66] T.M. Bernhardt, *Int. J. Mass Spectro.* **243** (2005), 129.
- [67] L.D. Socaciu, J. Hagen, U. Heiz, T.M. Bernhardt, T. Leisner und L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **340** (2001), 282.
- [68] T.M. Bernhardt, J. Hagen, L.D. Socaciu, R. Mitrić, A. Heidenreich, J.L. Roux, D. Popolan, M. Vaida, L. Wöste, V. Bonačić-Koutecký und J. Jortner, *Chem. Phys. Chem.* **6** (2005), 243.
- [69] G. Stibenz: *Konstruktion eines Flugzeitmassenspektrometers zur Untersuchung von laserinduzierten Desorptionsvorgängen an Oberflächen*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Diplomarbeit, 2002.
- [70] V.S. Smentkowski und J.T. Yates, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996), 260.
- [71] M.C. Wu, J.S. Corneille, J.W. He, C.A. Estrada und D.W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992), 1467.
- [72] K. Christmann: *Surface Physical Chemistry*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1991.
- [73] P.A. Redhead, *Vacuum* **12** (1962), 203.
- [74] M.P. Seah und W.A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1** (1979).
- [75] G.E. McGuire: *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual*. Encyclopedia of Mathematical Sciences. Plenum Press, New York, 1979.
- [76] A.P. Janssen, R.C. Schoonmaker und M. Prutton, *Surf. Sci.* **45** (1974), 45.
- [77] B.E. Hayden, E. Schweizer, R. Kötz und A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **111** (1981), 26.
- [78] V.E. Henrich, G. Dresselhaus und H.J. Zeiger, *Phys. Rev. B* **22** (1980), 4764.
- [79] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A.D. Vita und W.D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 276801.
- [80] S. Berge and P. O. Gartland and B. J. Slagsvold, *Surf. Science* **43** (1974), 275.
- [81] R. Metzger: *Aufbau einer Apparatur zur Erzeugung von energie- und masselektierten Clusterionen*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Diplomarbeit, 1992.
- [82] R. Keller, F. Nöhmeier und P. Spätke, *Vacuum* **34** (1985), 31.

- [83] C.P. Huang, H.C. Kapteyn, J.W. McIntosh und M.M. Murnane, *Opt. Lett.* **17** (1992), 139.
- [84] M. Krenz: *Aufbau eines sub- 30 fs Ti:Saphir Oszillators und dessen Erweiterung um ein Multipass-Verstärkersystem mit nachgeschalteten TOPAS Pulscharakterisierung mittels eigenkonstruierten Photodioden-Autokorrelator*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Diplomarbeit.
- [85] P.F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* **3** (1985), 125.
- [86] C. Rullière: *Femtosecond Laser Pulses-Principles and Experiments*. Springer Verlag, Berlin- Heidelberg, 1998.
- [87] T. Brabec, C. Spielmann, P. Curly und F. Krausz, *Opt. Lett.* **17** (19), 1292.
- [88] KMLabs.: *Cascade Operating Manual*, 2006.
- [89] S. Backus, C.G. Durfee, H.C. Kapteyn und M.M. Murnane, *Rev. Sci. Instr.* **69** (1998), 1207.
- [90] M.E. Vaida. *Dissertation in Vorbereitung*.
- [91] J. Stähler: *Korrelation zwischen Struktur und Elektronendynamik ultradünner Eisschichten auf Ru(001)*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Diplomarbeit.
- [92] A. Hotzel: *Femtosekunden Elektronendynamik der Adsorbat bedeckten Cu(111)-Oberfläche*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Dissertation, 1999.
- [93] S. Passlack, S. Mathias, O. Andreyev, D. Mittnacht, M. Aeschlimann und M. Bauer, *J. Appl. Phys.* **100** (2006), 4912.
- [94] T.L. Gilton, J.P. Cowin, G.D. Kubiak und A.V. Hamza, *J. Appl. Phys.* **68** (1990), 4802.
- [95] U. Busolt: *Zwei-Photonen-Photoemission an massenselektierten Silber-Clustern auf Graphit*. Freie Universität Berlin, Deutschland, Institut für Experimentalphysik, Dissertation, 2000.
- [96] A. Kolmakov, J. Stultz und D.W. Goodman, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 7564.
- [97] P. Stracke, S. Krischok und V. Kempter, *Surf. Sci.* **473** (2001), 86.

- [98] C. Tegenkamp, H. Pfnür, W. Ernst, U. Malaske, J. Wollschläger, D. Peterka, K.M. Schröder, V. Zielasek und M. Henzler, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999), 9943.
- [99] K. Onda, B. Li und H. Petek, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 045415.
- [100] K. Onda, B. Li, J. Zhao, K.D.J.J. Yang und H. Petek, *Science* **308** (2005), 1154.
- [101] M.C. Wu, C.M. Truong und D.W. Goodman, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 12688.
- [102] G. Geneste, J. Morillo und F. Finocchi, *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 174707.
- [103] L.N. Kantorovich, A.L. Shluger, P.V. Sushko, J. Günster, P. Stracke, D.W. Goodman und V. Kempter, *Faraday Discuss.* **114** (1999), 173.
- [104] L. Giordano, F. Cinquini und G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 045414.
- [105] J. Wollschläger, J. Viernow, C. Tegenkamp, K.S. D. Erdös und H. Pfnür, *Appl. Surf. Sci.* **142** (1999), 129.
- [106] D. Peterka, C. Tegenkamp, K.M. Schröder, W. Ernst und H. Pfnür, *Surf. Sci.* **431** (1999), 146.
- [107] M.M. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989), 2096.
- [108] O. Diwald, M. Sterrer, E. Knözinger, P.V. Shusko und A. Shluger, *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 1707.
- [109] G.H. Rosenblatt, M.W. Rowe, G.P.W. Jr., R.T. Williams und Y. Chen, *Phys. Rev. B* **39** (1989), 10309.
- [110] S. Coluccia, A.M. Deane und A.J. Dench, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **74** (1978), 2913.
- [111] A.G. Joly, M. Henyk, K.M. Beck, P.E. Trevisanutto, P.V. Sushko, W.P. Hess und A.L. Shluger, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006), 18093.
- [112] A.G. Joly, W.P. Hess, K.M. Beck und J.T. Dickson, *Appl. Surf. Sci.* **189** (2002), 339.
- [113] P. Trevisanutto, P. Sushko, A. Shluger, K. Beck, M. Henyk, A. Joly und W. Hess, *Surf. Sci.* **593** (2005), 210.
- [114] P.V. Sushko, J.L. Gavartin und A.L. Shluger, *J. Chem. Phys.* **106** (2002), 2269.

- [115] P.V. Sushko, A.L. Shluger und C.R.A. Catlow, *Surf. Sci.* **450** (2000), 153.
- [116] W. Hess, A. Joly, K. Beck, R. Williams und J. Dickinson, *Appl. Phys. A* **69** (1999), 389.
- [117] A.G. Joly, W.P. Hess, K.M. Beck und J.T. Dickson, *Appl. Surf. Sci.* **186** (2002), 339.
- [118] K.M. Beck, M. Henyk, C. Wang, P.E. Trevisanutto, P.V. Sushko, W.P. Hess, und A.L. Shluger, *Phys. Rev. B* **74** (2006), 045404.
- [119] J.H. Larsen, J.T. Ranney, D.E. Starr, J.E. Musgrove und C.T. Campbell, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 195410.
- [120] F. Evers, C. Rakete, K. Watanabe, D. Menzel und H.J. Freund, *Surf. Sci.* **593** (2005), 43.
- [121] M. Bauer und M. Aeschlimann, *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena* **124** (2002), 225.
- [122] O. Robach, G. Renaud und A. Barbier, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 5858.
- [123] A.R. Canário, E.A. Sanchez, Y. Bandurin und V.A. Esaulov, *Surf. Sci.* **547** (2003), L887.
- [124] L.H. Tjeng, M.B.J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky und R.L. Johnson, *Phys. Rev. B* **41** (1990), 3190.
- [125] M. Biemann, P. Schwaller, P. Ruffieux, O. Gröning, L. Schlapbach und P. Gröning, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 235431.
- [126] O. J. Ociepa. *Private Mitteilung.*
- [127] G.B. Hoflund, Z.F. Hazos und G.N. Salaita, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 11 126.
- [128] F. Didier und J. Jupille, *Surf. Sci.* **307** (1994), 587.
- [129] M.H. Schaffner, F. Patthey und W.D. Schneider, *Surf. Sci.* **417** (1998), 159.
- [130] V. Bonačić-Koutecký. *Private Mitteilung.*
- [131] W. Harbich und K.H. Meiwes-Broer: *Metal Clusters at Surfaces*. Springer, Berlin, 2000.
- [132] T.M. Bernhardt: *Untersuchungen zur Wechselwirkung gröÙenselektierter Antimon- und Bismutclusterionen mit einer Graphit(0001)-OberfläÙe bei Energien bis zu 600 eV*. Humboldt-Universität Berlin, Deutschland, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Dissertation, 1997.

- [133] H.P. Cheng und U. Landman, *Science* **260** (1993), 1304.
- [134] K. Bromann, C. Félix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet und K. Kern, *Science* **274** (1996), 956.
- [135] V. Bonačić-Koutecký, L. Češpiva, P. Fantucci und J. Koutecký, *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 7981.
- [136] M.H. Schaffner, F. Patthey und W.D. Schneider, *Eur. Phys. J. D* **9** (1999), 609.
- [137] T. Gleitsmann, M.E. Vaida, T.M. Bernhardt, V. Bonačić-Koutecký, C. Bürgel, A.E. Kuznetsov und R. Mitrić, *Eur. Phys. J.* (im Druck).
- [138] L. Giordano und G. Pacchioni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006), 3335.
- [139] G. Pacchioni, L. Giordano und M. Baistrocchi, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005), 226104.
- [140] J. Ho, K. Ervin und W. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 6987.
- [141] K. Taylor, C. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky und R. Smalley, *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 3319.
- [142] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.J. Zahi und L.S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003), 6168.
- [143] V. Bonačić-Koutecký, L. Češpiva, P. Fantucci, J. Pittner und J. Koutecký, *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 490.
- [144] G. Barcaro und A. Fortunelli, *New J. Phys.* **9** (2007), 1.
- [145] T.M. Bernhardt, B. Stegemann, B. Kaiser und K. Rademann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003), 199.
- [146] Š. Vajda, S. Wolf, T. Leisner, U. Busolt, L.H. Wöste und D.J. Wales, *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 3492.

Literaturverzeichnis

Lebenslauf

Name: Tobias Gleitsmann
geboren: 10.08.1976 in Berlin
Familienstand: ledig

Schulbildung: 1983-1991 Allgemeinbildende Oberschule, Berlin
1992-1996 II. Gymnasium Treptow, Berlin
06/1996 Abitur

Wehrdienst: 09/1996-06/1997 Zentrales Institut der Bundeswehr, Berlin

Studium: 10/1997-03/2002 Studium der Physik,
Freie Universität Berlin

Diplomarbeit: Prof. Dr. Baberschke, Institut für Experimentalphysik, FU Berlin
Thema: *Einfluss des Surfactant Sauerstoff auf die elektronischen
und magnetischen Eigenschaften ultradünner Nickelfilme*

Diplom: 06/2002, Studienförderpreis WE-Heräusstiftung

Promotion: Beginn 04/2003

Beschäftigungs-
verhältnisse: 01/2003-04/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter,
Prof. Dr. Wöste, Institut für Experimentalphysik,
Freie Universität Berlin
04/2006-12/2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter,
Prof. Dr. Bernhardt, Institut für Oberflächenchemie
und Katalyse, Universität Ulm

Tutoren-
tätigkeit: Physikalisches Praktikum für Mediziner
Physikalisches Grundpraktikum für Naturwissenschaftler
Übung zur Vorlesung: Physik für Mediziner
Übung zur Vorlesung: Physik für Naturwissenschaftler

Publikationen

- T. Gleitsmann and B. Stegemann and T. M. Bernhardt, *Femtosecond-laser-activated fluorescence from silver oxide nanoparticles*, Appl. Phys. Lett., 84 (20), (4050-4052), 2004.
- T. Gleitsmann and T. M. Bernhardt and L. Wöste, *Luminescence properties of femtosecond-laser-activated silver oxide nanoparticles embedded in a biopolymer matrix*, Appl. Phys. A, 82 (1), (125-130), 2006.
- T. Gleitsmann and M. E. Vaida and T. M. Bernhardt and V. Bonačić-Koutecký and C. Bürgel and A. E. Kuznetsov and R. Mitrić, *Mass-selected Ag₃ clusters soft-landed onto MgO/Mo(100): Femtosecond photoemission and first-principles simulations*, Eur. Phys. J., im Druck.
- B. Stegemann and T. Gleitsmann, *Verfahren zur optischen Datenspeicherung in Schichten aus Silberoxid mittels ultrakurzer Laserpulse*, AKZ 10 2004 005 062.7, 2004.

Publikationen in Vorbereitung

- M. E. Vaida, T. Gleitsmann, D. M. Popolan, B. Stegemann, G. Stibenz, L. Wöste and T. M. Bernhardt, *Novel guided ion beam apparatus for femtosecond reaction dynamics studies on mass selected free and deposited noble metal clusters*.
- T. Gleitsmann, M. E. Vaida, R. Tchitnga, T. M. Bernhardt, *Temperature dependent femtosecond two-photon photoemission from MgO ultrathin films*.
- T. Gleitsmann, M. E. Vaida, R. Tchitnga, T. M. Bernhardt, *Femtosecond two-photon photoemission from MgO ultra-thin films on Mo(100): Characterization of electronic defect structure*.
- T. Gleitsmann, M. E. Vaida, R. Tchitnga, T. M. Bernhardt, *Femtosecond two photon photoemission spectroscopy of silver oxide thin films on MgO/Mo(100): Indications for thermal silver cluster generation*.

Konferenzbeiträge

- SYMPOSIUM ON SIZE SELECTED CLUSTERS, *Oxidation and Reduction Reactions of Small Silver Clusters*, T. Gleitsmann, L. D. Socaciu, J. Hagen, B. Stegemann, J. Le Roux, D. M. Popolan, M. E. Vaida, T. M. Bernhardt and L. Wöste, Brand (Österreich), 2003.
- DPG FRÜHJAHRSTAGUNG, *Fs laser activated fluorescence from silver oxide nanoparticles*, T. Gleitsmann, B. Stegemann und T. M. Bernhardt, Regensburg, 2004.
- ISSPIC XII, *Fluorescence from silver oxide nanoparticles photoactivated by fs-laserpulses*, T. Gleitsmann, B. Stegemann, T. M. Bernhardt and L. Wöste, Nanjing (China), 2004.
- SYMPOSIUM ON SIZE SELECTED CLUSTERS, *Fluorescence from silver oxide nanoparticles photoactivated by fs-laserpulses*, T. Gleitsmann, B. Stegemann, T. M. Bernhardt and L. Wöste, Brand (Österreich), 2005.
- ULTRAFast, *Two-photon-photoemission spectroscopy of silver oxide layers grown on an insulating MgO thin film on Mo(100)*, M. E. Vaida, T. Gleitsmann, B. Stegemann, T. M. Bernhardt and L. Wöste, Zeuthen, 2005.
- EUROPEAN CONFERENCE ON SURFACE SCIENCE 23, *Excited electronic state structure of thermally annealed silver oxide layers on MgO investigated by Two-Photon-Photoemission Spectroscopy*, T. Gleitsmann, M. E. Vaida, B. Stegemann, T. M. Bernhardt and L. Wöste, Berlin, 2005.
- EUROPEAN CONFERENCE ON SURFACE SCIENCE 23, *Structural and optical properties of thin film nano-materials built from mono-disperse metal clusters*, T. M. Bernhardt, T. Gleitsmann, M. E. Vaida, B. Stegemann and L. Wöste, Berlin, 2005.
- SPP1153 SEMINAR, *Fluorescence from silver oxide nanoparticles photoactivated by fs-laserpulses*, T. Gleitsmann, B. Stegemann, T. M. Bernhardt and L. Wöste, Bad Honnef, 2004.
- ISSPIC XIII, *The role of annealing to the structure of ultrathin Magnesia films for cluster deposition*, T. Gleitsmann, M. E. Vaida and T. M. Bernhardt, Göteborg, 2006.
- BUNSENTAGUNG, *Optimized femtosecond pulses for in vivo two photon microscopic imaging of neural activity*, T. Gleitsmann, B. Schmidt, T. Franke, L. Wöste and T. M. Bernhardt, Erlangen, 2006.

- SPP1153-SEMINAR, *Fs-Photoemission of MgO Ultrathin Films as Support for Metal Cluster Deposition*, T. Gleitsmann, M. E. Vaida and T. M. Bernhardt, Rostock, 2006.
- DPG FRÜHJAHRSTAGUNG, *Temperature dependent femtosecond two-photon photoemission from ultrathin MgO films*, T. Gleitsmann, M. E. Vaida and T. M. Bernhardt, Regensburg, 2007.
- DPG FRÜHJAHRSTAGUNG, *Electronic properties of silver nanoclusters on oxide supports: Fluorescence microscopy and femtosecond two photon photoemission*, T. Gleitsmann, M. E. Vaida and T. M. Bernhardt, Regensburg, 2007.

Vorträge

- *Fluoreszenzaktivierung von Silberoxid-Nanopartikeln mittels fs-Laserpulsen*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 2004.
- *Femtosecond Two Photon Microscopy at the InVivo-System Honeybee*, Seminar Sonderforschungsbereich 450, Berlin, 2006.
- *Light emitting silver clusters on metal oxide supports*, Institutsseminar, Ulm, 2006.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen 2003 und 2007 am Fachbereich für Experimentalphysik der Freien Universität Berlin und an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm. Bei allen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben und mich während dieser Zeit unterstützten, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Wesentlichen Anteil an der Entstehung dieser Arbeit hat **Prof. Dr. Thorsten M. Bernhardt**, der mir die Gelegenheit gab, über diese interessante und anspruchsvolle Aufgabenstellung zu promovieren. Für die Betreuung und Unterstützung während einer spannenden Zeit, in einem offenen und humorvollen Arbeitsklima, möchte ich mich sehr herzlich bedanken. Desweiteren gilt mein Dank meinen Kollegen der Arbeitsgruppe, **Denisia M. Popolan**, **Sandra Lang** und **Robert Tchitnga** für eine gute Atmosphäre, auch außerhalb des Labors, sowie die (teilweise kulinarischen) Einblicke in die rumänische, fränkische und kamerunische Kultur. Im speziellen möchte ich **Mihai E. Vaida** hervorheben, der großen Anteil am Aufbau der Apparatur hat und mit mir Tag und Nacht gegen die Gefahren des experimentellen Alltags kämpfte. *Mult'umesc foarte mult*. Den Ulmer Katalytikern bin ich für die freundliche Aufnahme in ihre Abteilung sehr verbunden.

Prof. Dr. L. Wöste danke ich, daß er mich in seine Arbeitsgruppe aufnahm und es mir ermöglichte, auch über den Tellerrand hinaus an interessanten Projekten teilzunehmen. Das nach Ulm geliehene Lasersystem machte einen Großteil der hier präsentierten Ergebnisse erst möglich. Desweiteren möchte ich der gesamten Berliner Arbeitsgruppe für eine schöne Zeit danken, im Speziellen bei **Frau Siegel** für ihre herzliche Art und ihrer Hilfe bei den bürokratischen Kleinigkeiten; sowie bei **Franziska Sauer**, die irgendwie an allem schuld ist, weil sie mir die Gruppe vorstellte. **Bruno Schmidt** und **Tilman Franke** danke ich für lustigen Messabende, bei denen einige Bienen und Biere dran glauben mussten.

Den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. K. Rademann, Prof. Dr. B. Röder und Prof. Dr. M. Heyn danke ich für die AFM-, Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen an den Silberoxid-Nanopartikelfilmen.

Nicht unerwähnt bleiben soll die großartige Arbeit der Feinwerkstätten und Elektronikabteilungen beider Institute und die unkomplizierte Zusammenarbeit bei vielen kleinen: *Kannst Du mal schnell...* Im speziellen möchte ich **T. Häring**, **G. Bräth** und **T. Hänsel** für ihre Geduld und Hilfe danken.

Für Unterstützung und Rückhalt außerhalb des Labors möchte ich meinen **Eltern** und all meinen **Freunden** danken. Vor allem aber **Nicole**, die mich während dieser Zeit mit viel Rücksicht und Geduld begleitete und immer für mich da war. **VIELEN DANK EUCH ALLEN!**

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Tobias Gleitsmann, die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet zu haben.

Ulm, den

Tobias Gleitsmann