



**Elektronenenergieverlustspektroskopische
Untersuchungen an dünnen Gold-Aufdampfschichten
auf Silizium-, Glimmer- und Kohlenstoffunterlagen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Sönke Holst
aus Elmshorn

Hamburg 1992

Elektronenenergieverlustspektroskopische
Untersuchungen an dünnen Gold-Aufdampfschichten
auf Silizium-, Glimmer- und Kohlenstoffunterlagen

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Sönke Holst
aus Elmshorn

Hamburg 1992

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. W. Legler

Prof. Dr. C. Kunz

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. W. Legler

Prof. Dr. M. Harsdorff

Datum der Disputation:

3. Juni 1992

**Sprecher des Fachbereichs
Physik und Vorsitzender
des Promotionsausschusses:**

Prof. Dr. G. Mack

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden dünne Gold-Aufdampfschichten auf Silizium, Glimmer und Kohlenstoff in situ präpariert und mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht. Die Proben werden im Elektronenmikroskop charakterisiert.

Auf Silizium (111) wachsen bei 1073 K Cluster im Stranski-Krastanov-Modus auf einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Rekonstruktion. Sie haben Durchmesser bis in den μm -Bereich. Die Energieverlustspektroskopie zeigt, daß ab ca. 1,8 angebotenen Monolagen die Si-Oberflächenanregung verschwindet. Da die Cluster nur eine kleine Fläche belegen, repräsentieren die Spektren auch bei größeren angebotenen Materialmengen hauptsächlich die $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Rekonstruktion. Sie ähneln den Spektren, die andere Autoren bei einer Monolage und Raumtemperaturbelegung erhielten.

Die auf Glimmer und amorphem Kohlenstoff gewachsenen Kristallite bieten die Möglichkeit, nicht-eingebettete Cluster zu untersuchen. Die Spektren werden anhand der dielektrischen Streuthorie für Elektronenstreuung an Kugeln ausgewertet. Mit sinkender Teilchengröße wird die Plasmafrequenz größer, die Halbwertsbreite des Plasma-Peaks wird ebenfalls größer. Ein Vergleich mit theoretischen Berechnungen zeigt, daß die Clustergrößenabhängigkeit des Leitungsbandes mit in die Betrachtung einbezogen werden muß. Die Meßwerte stimmen gut mit Quanten-Box-Rechnungen überein, die eine Aufspaltung des Leitungsbandes kleiner Teilchen in diskrete Niveaus berücksichtigen.

Abstract

In the scope of this thesis thin gold deposits on silicon, mica, and carbon substrates are prepared in situ and investigated with electron energy loss spectroscopy. The samples are characterised in an electron microscope.

Clusters grow on silicon (111) at 1073 K on a $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ reconstruction in the Stranski-Krastanov mode. They have diameters up to the μm range. Energy loss spectroscopy shows that the Si surface excitation vanishes at about 1.8 offered monolayers. As the clusters cover only a small fraction of the surface, the energy loss spectra represent mainly the $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ reconstruction. They are similar to spectra obtained by other authors at one monolayer and room temperature deposition.

The crystallites grown on mica and amorphous carbon allow to investigate non embedded clusters. The spectra are evaluated using the dielectric theory for electron scattering from spheres. The plasma frequency shifts to higher energies with decreasing cluster diameters, and its FWHM enlarges, also. A comparison to theoretical calculations shows that the size dependence of the cluster conduction band must be included into the discussion. The measured values are in good agreement with quantum box calculations which consider a splitting up of the conduction band of small particles into discrete levels.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	3
2.	Theorie	7
2.1.	Elektronenenergieverlustspektroskopie an glatten Oberflächen	7
2.2.	Elektronenstreuung an Kugeln	12
2.3.	Die dielektrische Funktion kleiner Metallteilchen	17
3.	Experimentelle Voraussetzungen	22
3.1.	Apparative Realisierung	22
3.2.	Verwendete Unterlagen und Probenpräparation	28
3.3.	Ergänzende Meßverfahren	32
4.	Untersuchungen an Gold auf Silizium	34
4.1.	LEED, AES und REM-Untersuchungen	34
4.2.	Elektronenenergieverlustspektroskopie an Gold auf Silizium	42
5.	Untersuchungen an Gold auf Glimmer	48
5.1.	Charakterisierung der Aufdampfschichten	48
5.2.	Elektronenenergieverlustspektroskopie an Gold auf Glimmer	55
6.	Untersuchungen an Gold auf Kohlenstoff	66

6.1.	Gold auf Graphit	66
6.2.	Gold auf amorphem Kohlenstoff	68
6.2.1.	Charakterisierung der Aufdampfschichten	68
6.2.2.	Elektronenenergieverlustspektroskopie an Gold auf amorphem Kohlenstoff	71
7.	Zusammenfassende Diskussion	84
7.1.	Vergleich mit anderen Messungen	89
7.2.	Vergleich mit anderen Berechnungen	91
8.	Literaturverzeichnis	95

1. Einleitung

Da das Forschungsgebiet der Clusterphysik noch relativ jung ist, treten in der Literatur unterschiedliche Definitionen des Begriffs "Cluster" auf. Als Mikrocluster bezeichnet Hoare [1] "ein Gebilde aus Atomen, Ionen oder Molekülen, das so klein ist, daß sich ein nennenswerter Anteil dieser Einheiten an der Oberfläche befindet". Setzt man diesen Anteil mit 10 % an, so folgt, daß ein Mikrocluster aus höchstens 10^4 bis 10^5 Einheiten besteht. Kreibitz [2] unterscheidet zusätzlich zwischen Teilchen mit irregulärer Anordnung ("Cluster") und "Mikrokristallen", die eine regelmäßige Gitterstruktur haben. In der vorliegenden Arbeit werden Aggregate aus bis zu 10^5 Teilchen unabhängig von ihrer Struktur als Cluster bezeichnet.

Die Cluster liegen im Bereich zwischen Einzelatom und Festkörper, zwei gut erforschten Teilbereichen der Physik. Eine Motivation, die zu experimentellen und theoretischen Untersuchungen auf dem Gebiet der Clusterphysik führt, ist daher das Studium des Übergangs zwischen Atom- und Festkörpereigenschaften der Materie. Z.B. bilden sich aus den Atomniveaus Festkörperbandstrukturen. In Zeiten zunehmenden Interesses für kleine Strukturen (Mikroelektronik) sind natürlich die Eigenschaften kleiner (sozusagen nulldimensionaler) Systeme von besonderer Bedeutung.

Einen Überblick über das den Clustern geltende Interesse geben die Verhandlungen (Proceedings) der Konferenzen in Lyon [3], Lausanne [4], Berlin [5], Heidelberg [6], Hakone und Kawasaki [7], Richmond [8], Wangerooge [9], Aix-en-Provence [10] und Konstanz [11]. Die untersuchten Teilgebiete der Clusterphysik sind so umfangreich, daß hier keinesfalls an eine vollständige Auflistung der bisherigen Veröffentlichungen gedacht werden kann, es sei lediglich ein kleiner Überblick gegeben. Beispielsweise geben Granqvist und Hunderl [12] mehr als 50 Literaturhinweise über experimentelle Arbeiten an Clustern an.

Von großem Interesse ist, wie oben erwähnt, die Änderung der Eigenschaften der Materie beim Übergang Atom-Cluster-Festkörper. Für Edelgascluster sei hier z.B. auf den Artikel von Stapelfeld et al.

[13] verwiesen, dort wird die größenabhängige Entwicklung der Exzitonenniveaus durch Fluoreszenzspektroskopie mit Synchrotronstrahlung untersucht. Recht intensiv wurde die Entwicklung zum Festkörper bei Metallen am Beispiel von Goldclustern auf einer Unterlage untersucht. Auf experimentellem Gebiet durch Photoelektronenspektroskopie (Cordes u. Harsdorff [14], Lee et al. [15], Ley et al. [16], Mason [17], Wertheim et al. [18] und Poole et al. [19]), wie auch theoretisch (Citrin und Wertheim [20]) ist die Entwicklung der Bandstrukturen des Goldes bereits gut bekannt.

Neben Bandübergängen können in Metallen kollektive longitudinale Schwingungen des Elektronengases (Plasmonen) angeregt werden. Dies kann mit Photonen, aber auch mit Elektronen geschehen. Im Zusammenhang der Plasmonenanregung mit Elektronen sei auf die Veröffentlichungen von Daniels, v. Festenberg, Raether und Zeppenfeld [21] und Raether [22,23,24] verwiesen.

Experimentelle Untersuchungen der Anregung von Plasmonen in Clustern, es handelt sich hier durchweg um Oberflächenplasmonen, wurden z.B. von Batson [25], Charlé et al. [26], Doremus [27], Eversole und Broida [28], Fauth et al. [29,30], Granqvist und Hunderi [12], Kreibig und Zacharias [31], Kreibig [2,32,33,34,35,36,37], Schönauer et al. [38], Selby et al. [39] und Teo et al. [40] durchgeführt. Im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse erfolgen Vergleiche mit entsprechenden anderen Arbeiten.

Die grundlegende Theorie für Plasmonenanregung in kleinen Teilchen durch Licht wurde von Mie [41] entwickelt und von vielen Theoretikern erweitert. Die Theorie der Anregung von Oberflächenplasmonen mit Elektronen stammt von Ritchie [42]. Eine hydrodynamische Theorie für die Wechselwirkung von Elektronen mit kleinen Metallteilchen unter der Annahme, daß ein freies Elektronengas vorliegt, stammt von Fujimoto und Komaki [43]. Eine Behandlung dieses Problems, die über die freie Elektronengastheorie hinausgeht, geben Ferrell und Echenique [44,45,46].

Einen eingehenden Literaturüberblick über Berechnungen dielektrischer Eigenschaften kleiner Metallteilchen (über 55 Hinweise) geben Kreibig und Genzel [35], an jüngeren theoretischen Arbeiten seien die

von Beck [47], Ekardt [48], Pacheco und Broglia [49] sowie Tomiya und Kawamura [50] erwähnt. Die große Zahl insbesondere der jüngeren Veröffentlichungen gibt das steigende Interesse an Plasmonen in kleinen Teilchen wieder. Die theoretischen Ansätze lassen sich in Rechnungen nach dem Jellium-Modell, Random Phase Approximation, Density-Functional-Theorie, Einbeziehung diskreter Energieniveaus des Clusters, Thomas-Fermi-Näherung, Einbeziehung nichtlokaler Effekte oder zusätzlicher Cluster-Größen-Effekte einteilen. Da diese Ansätze unterschiedliche Folgerungen z.B. über die Größenabhängigkeit der Oberflächenplasmafrequenzen und Halbwertsbreiten ergeben, ermöglicht diese Arbeit, einen Vergleich mit den gewonnenen experimentellen Resultaten durchzuführen.

In der vorliegenden Arbeit werden dünne Goldschichten, die durch Aufdampfen auf verschiedenen Unterlagen erzeugt werden, mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht. Zur Anwendung kommen Elektronen des intermediären Energiebereichs (50 eV bis 200 eV). Durch die große Wechselwirkung der Elektronen mit den Oberflächenatomen hat man eine gute Oberflächensonde. Dieses Verfahren ermöglicht, nicht-eingebettete Cluster zu untersuchen, was einen Vorteil gegenüber optischen Messungen darstellt, die meist auf Glas- oder Edelgasmatrizen zurückgreifen. Außerdem können Hinweise auf den Einfluß der Unterlagematerialien auf das Wachstum und die dielektrischen Eigenschaften der Goldcluster gewonnen werden. Gold wird als Aufdampfmaterial aufgrund seiner chemischen Stabilität und wegen der bekannten optischen Messungen gewählt.

Als Unterlage dient zunächst das technologisch interessante Silizium. Es stellt sich im Rahmen der Messungen heraus, daß die beim Wachstum des Goldes auf Silizium entstehende Cluster-Flächenbelegung zu klein ist, um Informationen über die Goldcluster zu gewinnen, jedoch werden hier erstmals Energieverlustspektren von bei 1073 K präparierten Au-Schichten präsentiert. Besonders intensiv wird das Verhalten bei wenigen angebotenen Monolagen Gold untersucht. Die Unterlagen Glimmer und Kohlenstoff bieten die Möglichkeit, reine nicht-eingebettete Goldcluster zu untersuchen und die Ergebnisse mit anderen Arbeiten zu vergleichen.

Ziel dieser Arbeit ist, durch die Untersuchung der Anregungen kleiner

Goldteilchen, einen Beitrag zum Schließen der Lücke zwischen den bekannten Eigenschaften des Atoms (wie z.B. der energetischen Lage der angeregten Zustände [51] oder den atomaren Elektronenstreuquerschnitten [52,53]) und den optischen Eigenschaften des Festkörpers (wie sie Lynch und Hunter (in Palik [54]) angeben) zu leisten.

2. Theorie

2.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie an glatten Oberflächen

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie, die in der englischsprachigen Literatur als HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) oder auch nur als EELS bezeichnet wird, verwendet monochromatisierte Elektronen, die auf eine feste oder gasförmige Probe treffen. Reflektierte oder transmittierte Elektronen werden in einem Analysator energetisch getrennt und gezählt. Gasförmige Proben werden in der Atom- und Molekülphysik benötigt. Elektronenenergieverlustspektroskopie in Transmission mit hochenergetischen Elektronen wird verwendet, um die dielektrischen Eigenschaften von dünnen Festkörperfolien im Bereich von ca. 1 eV bis einigen 100 eV zu bestimmen (Daniels et al. [21], Raether [22-24]).

Verwendet man Elektronen des intermediären Energiebereichs (10 eV bis 500 eV) zur Reflexion an Festkörpern, so hat man eine oberflächenempfindliche Sonde, da die Wirkungsquerschnitte für Elektron-Atom-Streuprozesse relativ groß sind. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie findet Anwendung bei der Untersuchung von Adsorbaten (Vibrationsspektroskopie), bei der Untersuchung von reinen Oberflächen (Energieverlustspektroskopie zum Messen von Oberflächen- und Volumenzuständen, Bandübergängen, Plasmonen) und in der Materialwissenschaft (Augerelektronenspektroskopie, AES). Nahe verwandt ist die Beugung langsamer Elektronen zur Oberflächenstrukturbestimmung (LEED).

An dieser Stelle sei auf die einschlägige Literatur (Eichmeyer [56], Ertl und Küppers [56], Froitzheim [57], van Hove, Weinberg und Chan [58], Ibach [59], Ibach und Mills [60], Nizzoli [61], Schattschneider [62], Sheppard [63] und Zangwill [64]) verwiesen, wo sich eingehende Beschreibungen von Apparaturen, theoretische Behandlungen und Beispiele von Meßergebnissen finden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden winkelauflösende Messungen an dünnen Goldschichten auf verschiedenen Unterlagen durchgeführt. Die Anregungswahrscheinlichkeiten für Bandübergänge und Plasmonen,

deren Peak-Lagen und Halbwertsbreiten werden gemessen. Aufgrund der großen Wirkungsquerschnitte der Unterlage kann nur in Reflexion gemessen werden. Es ist bisher nicht gelungen, Schichten von so geringer Dicke mit ausreichender mechanischer Stabilität herzustellen, daß genügend Elektronen des hier verwendeten intermediären Energiebereichs von 50 eV bis 200 eV transmittiert werden, um sinnvolle Messungen zu ermöglichen.

Der Modus der EELS-Messungen sieht so aus, daß Elektronen mit fester Energie E_0 unter einem festem Winkel Θ_i gegen die Flächennormale auf die Probe treffen. Dadurch ist der Anfangsimpuls $\hbar\mathbf{K}$ festgelegt. Der Analysator steht ebenfalls unter festem Winkel Θ_s , der nicht notwendig gleich Θ_i ist, normalerweise steht der Analysator aber im Spekularwinkel. Der Energieverlust $\hbar\omega$ ist variabel. Es gelten der Energieerhaltungssatz

$$E^s(\mathbf{K}^s) = E_0(\mathbf{K}) - \hbar\omega, \quad (1)$$

wobei E^s die Energie des Elektrons nach dem Streuprozeß ist und \mathbf{K}^s seine Wellenzahl, wie bei glatten Proben auch der Impuls- bzw. Wellenzahlerhaltungssatz

$$\hbar\mathbf{K}^s = \mathbf{K}_\parallel - \mathbf{q}_\parallel \pm \mathbf{G}_\parallel. \quad (2)$$

$\hbar\mathbf{q}_\parallel$ ist der Impulsübertrag des Elektrons parallel zur Oberfläche, \mathbf{G}_\parallel ein reziproker Gittervektor, der durch eine Oberflächenmasche festgelegt ist. Wegen der Unterbrechung der Periodizität senkrecht zur Oberfläche ist die Impulserhaltung nur parallel zur Oberfläche gültig, daher wurde der Index "||" eingeführt.

Die inelastische Elektronenstreuung läßt sich klassisch durch die dielektrische Theorie beschreiben. Quantenmechanische Berechnungen liefern das gleiche Ergebnis (Froitzheim [57]). Im Fall der Reflexion an einem dielektrischen Halbraum wird das von einem bewegten Elektron hervorgerufene Feld durch einen Faktor $1/(\epsilon+1)$ durch Polarisation abgeschwächt. Man erhält daher für die Energieverlustwahrscheinlichkeit W_s für die Oberfläche

$$W_s(q, \omega) \sim \frac{\epsilon_2}{|\epsilon+1|^2} = \text{Im} \frac{-1}{\epsilon+1}. \quad (3)$$

Der Term $\text{Im}(-1/[\epsilon+1])$ wird in der Literatur als Oberflächenenergieverlustfunktion bezeichnet. Die quantenmechanische Beschreibung der

dielektrischen Theorie bietet die Möglichkeit, mittels eines Zwei-Stufen-Modells (Energieverlust gefolgt von elastischer Beugung bzw. umgekehrt) einen quantitativen Zusammenhang zwischen Energieverlustwahrscheinlichkeit und dielektrischer Funktion anzugeben. Diese Theorie geht von der Schrödingergleichung aus und fordert nur, daß die Anregungen Feldfluktuationen langer Reichweite außerhalb des Kristalls hervorrufen. Die Natur der Anregung (ob Phononen, Plasmonen oder Bandübergänge angeregt werden) hat nur insofern Einfluß auf die Rechnung, daß die dielektrische Funktion des jeweiligen Materials eingeht.

Erweitert man das Zwei-Stufen-Modell zu einem Zwei-Schichten-Modell aus einer Unterlage mit der dielektrischen Funktion ϵ_b und einer Oberflächenschicht mit dielektrischer Funktion ϵ_s , erhält man nach Ibach und Mills [60] die folgende differentielle Energieverlustwahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreut wird und die Energie $\hbar\omega$ verliert:

$$\frac{d^2 W_a}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{2 |R|^2}{\pi^2 a_0 K E_0 \cos \Theta_I} \cdot (1 - 2 \cdot \alpha_E)^{1/2} \cdot \frac{[(\alpha_E \sin \Theta_I + \alpha \cos \Theta_I \cos \beta)^2 + \alpha^2 \sin^2 \beta]^{1/2}}{[\alpha^2 + \alpha_E^2]^2} \cdot \text{Im} \frac{-1}{1 + \tilde{\epsilon}} \quad (4)$$

Die auftretenden Größen haben folgende Bedeutung: $|R|^2$ ist die Reflektivität der Oberfläche, die für elastisch wie inelastisch gestreute Elektronen als gleich angenommen wird, a_0 ist der Bohrsche Radius. Die Winkel α und β messen die Winkelabweichung der reflektierten Elektronen von der Spekularrichtung. Der Winkel zwischen dem Wellenvektor \underline{K}_s des gestreuten Elektrons und dem Spekularstrahl ist α , während β die azimutale Orientierung von \underline{K}_s mißt, wenn man von oben auf den Spekularstrahl blickt. Bei $\beta = 0$ zeigt der gestreute Wellenvektor am weitesten nach oben, d.h. in Normalenrichtung. Es gilt ferner $\alpha_E = \hbar\omega/2E_0$ und

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_s \frac{1 + \Delta(\omega) \exp(-2q=d)}{1 - \Delta(\omega) \exp(-2q=d)}, \quad (5)$$

wobei d die Dicke der Oberflächenschicht ist und

$$\Delta(\omega) = (\epsilon_b - \epsilon_s) / (\epsilon_b + \epsilon_s). \quad (6)$$

Falls $q=d$ groß gegen 1 ist, gilt $\tilde{\epsilon} = \epsilon_s$, entsprechend gilt bei $d = 0$

$\bar{\epsilon} = \epsilon_b$. Gleichung (4) beschreibt die inelastische Streuung im Vakuumgebiet, d.h. die Wechselwirkung der Elektronen mit den elektrischen Feld-Fluktuationen, die durch Anregungen in der Unterlage bzw. in der Oberflächen-Schicht produziert werden. Das Eindringen der Elektronen in den Festkörper ist nicht berücksichtigt. Gl. (4) ist gültig, falls der Energieverlust $\hbar\omega$ sehr viel kleiner als die Primärenergie E_0 ist und die Änderung des Wellenzahlvektors parallel zur Oberfläche q_{\parallel} klein ist mit

$$q_{\parallel} = K[(\alpha_E \sin \Theta_I + \alpha \cos \Theta_I \cos \beta)^2 + \alpha^2 \sin^2 \beta]^{1/2}, \quad (7)$$

so daß z.B. in Metallen keine Dispersionsrelation berücksichtigt werden muß. Die Gültigkeit von Gleichung (4) läßt sich experimentell überprüfen. Für kleine Analysator-Öffnungswinkel $\Omega < \pi\alpha^2$ und ideale (nur in den Bereich des Spekularwinkels reflektierende, d.h. glatte) Oberflächen kann man $\beta = 0$ setzen und erhält für die differentielle Energieverlustwahrscheinlichkeit folgende Abhängigkeit von α , Θ_I und α_E :

$$\frac{dW_s}{d(\hbar\omega)} \sim \frac{|\alpha_E \tan \Theta_I + \alpha|}{(\alpha_E^2 + \alpha^2)^2}. \quad (8)$$

Hier ist α positiv, falls Θ_s kleiner als Θ_I ist, anderenfalls ist α negativ. Für kleine q_{\parallel} , die man für kleine Energieverluste $\hbar\omega$ im Spekularwinkel (d.h. $\alpha=0$) erhält, ist die differentielle Energieverlustwahrscheinlichkeit proportional zu $\tan \Theta_I$. Hiermit läßt sich die Gültigkeit von (4) überprüfen. Außerdem hat die Intensität eine Verteilung um den Spekularwinkel mit einer von Θ_I abhängigen Halbwertsbreite (für große Θ_I etwa $\alpha_E/2$). Falls Volumen-Streueffekte auftreten sollten, wird die Intensitätsverteilung um den Spekularwinkel weicher sein. Für den Fall reiner Volumenstreuung in Transmission gilt nach [23], [62]:

$$\frac{d^2W}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{4\pi\epsilon_0 D}{(\epsilon n_0 K)^2 (\alpha_E^2 + \alpha^2)} \operatorname{Im} \frac{-1}{\epsilon}. \quad (9)$$

Hier bedeutet e die Elementarladung und D die im Festkörper zurückgelegte Wegstrecke. Für ein Zwei-Stufen-Modell der inelastischen Reflexion müßte zusätzlich noch die elastische Beugung berücksichtigt werden. Die aus Gleichung (9) folgende Intensitätsverteilung um den Spekularwinkel ist mit einem Halbwertswinkel von α_E offensichtlich breiter als die nach (4).

Falls $\Omega < \pi\alpha_E^2$ nicht erfüllt ist, d.h. bei großen Öffnungswinkeln oder kleinen Energieverlusten, erhält man nach Integration von Gleichung (4) über $d\Omega$ statt (8) folgenden Zusammenhang:

$$\frac{dW_a}{d(hw)} = \frac{1}{\alpha_E \cos \theta_i} \quad (10)$$

Auch diese Gleichung läßt sich durch die Proportionalität zu $1/\cos \theta_i$ überprüfen. Falls die Probenoberfläche nicht ideal ist, wie z.B. bei amorphen, verschmutzten oder mit Stufen behafteten Proben, wo der Elektronenstrahl nicht nur in einen kleinen Bereich um den Spekularwinkel, sondern in einen größeren Winkelbereich reflektiert wird und der Analysator folglich Elektronen nachweist, die aus einem großen Winkelbereich α stammen, berechnet sich die differentielle Energieverlustwahrscheinlichkeit durch die Faltung der Winkelverteilung der elastisch gestreuten Elektronen mit der Winkelverteilung nach Gleichung (4).

Bei der Untersuchung dünner Aufdampfschichten auf Silizium (wo noch keine Cluster entstanden sind) ist die hier beschriebene Theorie anwendbar, z.B. kann Gl. (8) experimentell verifiziert werden (Kapitel 4.2.). Befinden sich jedoch Goldcluster auf der Oberfläche (z.B. Glimmer- bzw. Kohlenstoff-), kann die Annahme der glatten Oberfläche nicht aufrechterhalten werden. Daher werden diese Energieverlustspektren anhand der dielektrischen Theorie für Elektronenstreuung an Kugeln [44-46], die im nächsten Kapitel beschrieben wird, ausgewertet.

2.2. Elektronenstreuung an Kugeln

Da die Goldcluster als näherungsweise kugelförmig angenommen werden können (Kapitel 5.1.), wird die dielektrische Streutheorie nach Ferrell und Echenique [44-46] angewendet. Auch hier ist ein Zwei-Stufen-Modell zu benutzen, da die Elektronen an der Oberfläche der Unterlage elastisch reflektiert werden und anschließend inelastisch mit der Kugel wechselwirken. Dieser Prozeß kann selbstverständlich auch in umgekehrter Reihenfolge auftreten, wobei die Reflektivität der Oberfläche als unabhängig von einem eventuell vorher erfolgten Energieverlust angenommen wird.

Die differentielle Energieverlustwahrscheinlichkeit $dW/d(h\nu)(b)$ dafür, daß ein in der Entfernung b an einer Kugel mit dem Radius a vorbeifliegendes Elektron den Energieverlust $h\nu$ erfährt, ist nach [45]:

$$\frac{dW}{d(h\nu)}(b) = \frac{2a}{\pi a_0 E_0} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \frac{(2-\delta_{0m})}{(l+m)! (l-m)!} \cdot (wa/v)^{2l} \cdot K_m^2(wb/v) \cdot \text{Im} \frac{\epsilon(h\nu) - 1}{\epsilon(h\nu) + 1 + 1/l} \quad (11)$$

wobei E_0 die Primärenergie des Elektrons, v seine Geschwindigkeit, δ die Kronecker-Funktion und K_m die modifizierte Besselfunktion m -ter Ordnung ist. $\epsilon(h\nu)$ ist die dielektrische Funktion der Kugel.

Gleichung (11) ist gültig, falls der Analysator alle inelastisch gestreuten Elektronen auffängt [45]. Die an der Unterlage elastisch reflektierten Elektronen werden in einen Konus mit einigen Grad (Glimmer) bzw. einigen 10 Grad Öffnungswinkel (amorpher Kohlenstoff) gestreut. Die Messungen (Kapitel 5.2. und 6.2.2.) zeigen, daß sich die inelastisch gestreuten Elektronen in demselben Winkelbereich befinden. Die Winkeländerung bei der inelastischen Wechselwirkung ist also gegenüber dem Öffnungswinkel des Kegels der elastisch reflektierten Elektronen vernachlässigbar. Stellt man den Analysator in den Spekularwinkel, integriert er daher über die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen, obwohl sein Akzeptanzwinkel weniger als 1° beträgt. Gleichung (11) ist also anwendbar.

Für einen Vergleich mit dem Experiment ist (11) mit der räumlichen Verteilung des einfallenden Primärstrahls zu falten [45]. Da hier ein breiter, ortsunabhängiger Strahl auf die Probe fällt, ist diese Faltung zu einer Integration über die Fläche $2\pi b$ db äquivalent. Hier ist die untere Integrationsgrenze a , da die verwendeten langsamen Elektronen nicht in die Kugeln eindringen können. In der Theorie [44-46] ist ein Eindringen nicht vorgesehen. Direkte Treffer von Clustern werden vernachlässigt. Führt man die Integration über die gesamte untersuchte Fläche der Probe aus, erhält man die mittlere differentielle Energieverlustwahrscheinlichkeit:

$$\frac{dW}{d(hw)} = \frac{N P}{\cos \theta_i} \int_a^{\infty} \frac{dW}{d(hw)}(b) \cdot 2\pi b db, \quad (12)$$

wobei N die Kristallitdichte und θ_i der Einfallswinkel der Elektronen gegen die Flächennormale der Unterlage ist. P repräsentiert die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron elastisch an der Unterlage in den Akzeptanzwinkel des Analysators gestreut wird. Außerdem wird angenommen, daß die Kugeln gleich groß sind. Das Integral ist analytisch lösbar:

$$\begin{aligned} \frac{dW}{d(hw)} &= \frac{2 a^3 N P}{a_0 E_0 \cos \theta_i} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ \sum_{m=0}^l \frac{(2-\delta_{0m})}{(l+m)! (l-m)!} \cdot (wa/v)^{2l} \cdot \right. \\ &\quad \left. [K_{m-1}(wa/v) \cdot K_{m+1}(wa/v) - K_m^2(wa/v)] \cdot \right. \\ &\quad \left. \operatorname{Im} \frac{\varepsilon(hw)-1}{\varepsilon(hw) + 1 + 1/l} \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

In Abb. 1 sind die Produkte aus dem Stoßparameter b und den von b und l abhängigen Faktoren aus (11) dargestellt, wobei Y_1 folgendermaßen definiert ist:

$$Y_1 = \frac{4 a}{a_0 E_0} \sum_{m=0}^l \frac{(2-\delta_{0m})}{(l+m)! (l-m)!} \cdot (wa/v)^{2l} \cdot K_m^2(wb/v) \cdot b.$$

Man erhält damit:

$$\frac{dW}{d(hw)} = \frac{N P}{\cos \theta_i} \sum_{l=1}^{\infty} \int_a^{\infty} Y_1 db \cdot \operatorname{Im}[(\varepsilon-1)/(\varepsilon+1+1/l)].$$

Die Parameter für E_0 bzw. v und hw entsprechen einer Primärenergie von 200 eV, wie sie bei der Messung von Gold auf Glimmer eingesetzt wird, und der Lage der Gold-Oberflächenplasmafrequenz. Bei der kleinen Kugel (Abb. 1a, 1 nm Radius) ist die ($l=1$)- (Dipol-) Mode die mit der größten Anregungswahrscheinlichkeit, sie ist auch die, die bei größeren Entfernungen noch angeregt wird. Bei der größeren Kugel (Abb. 1b, 2,5 nm Radius) hat die ($l=2$)- (Quadrupol-) Mode bereits einen größeren Einfluß.

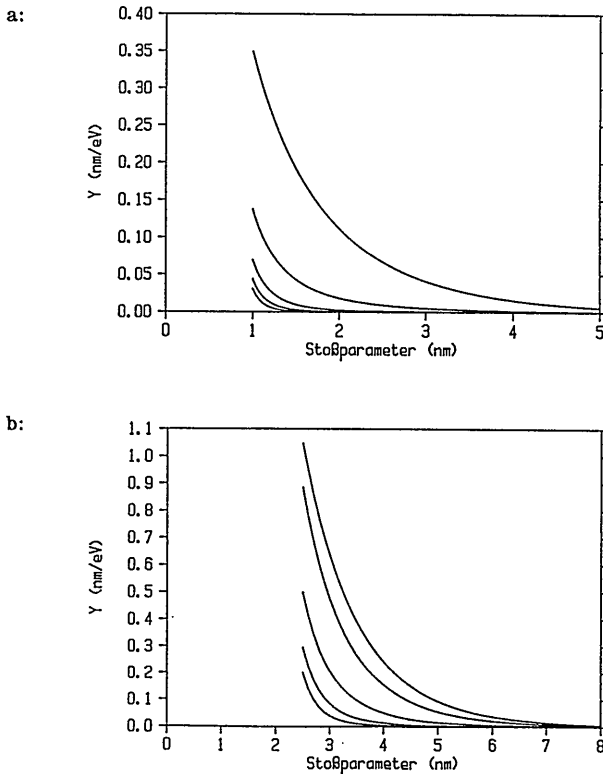
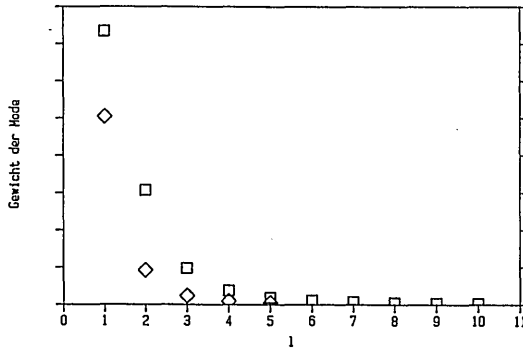


Abb. 1. Zur Ortsabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit nach Gl. (11). a: 200 eV Primärenergie und 2,5 eV Energieverlust, 1 nm Radius. Von oben nach unten: 1 = 1,2,3,4,5. b: wie a, jedoch 2,5 nm Radius.

Die Ergebnisse der Integration über b sind in Abb. 2a dargestellt. Wie man nach Abb. 1 erwartet, ist die ($l=1$)-Mode dominierend, die ($l=2$)-Mode hat nur ca. 20 % ($a = 1$ nm) bzw. 40 % ($a = 2$ nm) ihres Ge-

wichts. Bei 200 eV Primärenergie kann man die höheren Moden zunächst vernachlässigen und nur von einer Anregung der Dipol-Mode ausgehen. Bei einer Primärenergie von 50 eV (der Energie, die bei Kohlenstoff-Unterlagen eingesetzt wird), aber gleichem hw ergibt sich Abb. 2b. Hier ist bei $a = 1$ nm die ($l=1$)-Mode dominierend, bei größeren Kugeln gewinnen die höheren Moden jedoch entscheidend an Bedeutung. Der Einfluß der Moden nach Gleichung (13) auf die Energieverlustspektren wird in den Kapiteln 5.2. und 6.2.2. diskutiert.

a:



b:

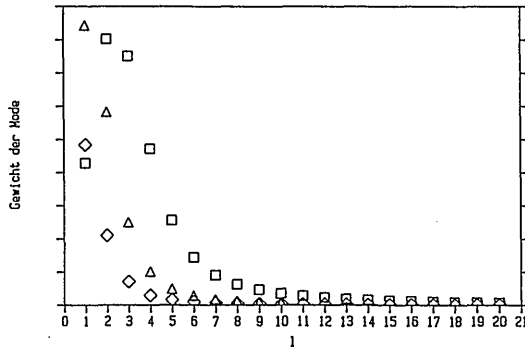


Abb. 2. a: Gewichte der einzelnen Moden nach Gl. (13) bei 200 eV Primärenergie, 2,5 eV Energieverlust und 1 nm Radius (Rauten) bzw. 2 nm (Quadrate). b: wie a, jedoch 50 eV Primärenergie und 1 nm Radius (Rauten), 1,4 nm (Dreiecke) und 2,5 nm (Quadrate).

Der Imaginärteil in der letzten Zeile von Gl. (13) läßt sich umformen in

$$\text{Im} \frac{\varepsilon(\hbar\omega) - 1}{\varepsilon(\hbar\omega) + 1 + 1/l} = \frac{\varepsilon_2(\hbar\omega) \cdot (2 + 1/l)}{(\varepsilon_1(\hbar\omega) + 1 + 1/l)^2 + \varepsilon_2^2(\hbar\omega)} . \quad (14)$$

Für die Dipol-Mode der Kugel ($l=1$) erhält man eine differentielle Energieverlustwahrscheinlichkeit, die zu $\text{Im}(-1/[\varepsilon+2])$ proportional ist, für Moden mit hohem l ist sie zur Oberflächenenergieverlustfunktion $\text{Im}(-1/[\varepsilon+1])$ proportional.

2.3. Die dielektrische Funktion kleiner Metallteilchen

Von Interesse ist der Zusammenhang zwischen der untersuchten dielektrischen Funktion ϵ und dem Verhalten der Elektronen des Festkörpers. Im einfachsten Fall eines klassischen freien Elektronengases können Schwankungen δn der Dichte n als ebene Wellen der Amplitude δn_{\max} angeregt werden:

$$\delta n(x,t) = \delta n_{\max} \exp i(qx - \omega t), \quad (15)$$

wobei ω der Frequenz und q dem Wellenzahlvektor entspricht. Hat das freie Elektronengas die Relaxationszeit τ und nimmt man den Wellenzahlvektor q als klein gegen ω_p/v_F (v_F ist die Fermigeschwindigkeit) an, erhält man die dielektrische Funktion

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1+i/\omega\tau}, \quad (16)$$

wobei die Plasmafrequenz ω_p der Gleichung

$$\omega_p^2 = \frac{n e^2}{m \epsilon_0} \quad (17)$$

genügt und m die Elektronenmasse ist. Sind gebundene Elektronen mit Eigenfrequenzen ω_n vorhanden, verändert sich ϵ :

$$\epsilon = 1 + \frac{n_b e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\omega/\tau} + \frac{n_f e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{-\omega^2 - i\omega/\tau}, \quad (18)$$

wobei n_f die Dichte der freien, n_b die der gebundenen Elektronen ist [23]. Die Beiträge der Bandübergänge und der Plasmaschwingung zu ϵ sind also additiv. Falls ω_n kleiner als ω_p ist, wird die Lage des Maximums der Plasmaschwingung nach unten verschoben, Beispiele hierfür sind Gold und Graphit. Nach Genzel et al. [65] kann man Gl. (16) in diesem Fall zu

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1+i/\omega\tau}, \quad (19)$$

erweitern. ϵ_{∞} repräsentiert hier die Bandübergänge.

In Grenzflächen können durch transmittierte oder reflektierte Elektronen longitudinale Schwingungen des Elektronengases angeregt werden [42], die sich auf dieser Oberfläche ausbreiten. Für diese Oberflächenplasmonen erhält man unter gleichen Voraussetzungen (freies

Elektronengas, kleine Wellenzahlen) eine Oberflächenplasmafrequenz w_s (Lage des Maximums der Energieverlustfunktion) von

$$w_s = \frac{w_p}{(1+\epsilon_m)^{1/2}}, \quad (20)$$

wobei ϵ_m die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ist. Im Vakuum erwartet man die Oberflächenplasmafrequenz also bei $w_p/\sqrt{2}$, für Kugeln liegt das Maximum von $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ nach Gleichung (14) für ein freies Elektronengas bei $w_p/(2+1/l)^{1/2}$.

Zu beachten ist der Einfluß des Wellenzahlvektors q . Für ein freies Elektronengas erhält man die Dispersionsrelation [23]:

$$w^2(q) = w_p^2 + \frac{3}{5} v_F^2 q^2 + \dots, \quad (21)$$

wobei v_F die Fermigeschwindigkeit ist. Da der Analysator über verschiedene Streuwinkel α integriert, wird auch über die Wellenzahlvektoren integriert. Dies führt bei Gold in Abhängigkeit von E_0 zu einer Verbreiterung und Blau-Verschiebung des Plasmapeaks um einige meV. Der Einfluß dieser Dispersion kann jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden (s. Kapitel 5.2. und 6.2.2.).

Läßt man die Annahme, ein freies Elektronengas liege vor, fallen, gilt die Gleichung (20) nicht mehr. Bei Aluminium oder Magnesium z.B. ist die Näherung des freien Elektronengases relativ gut gültig, bei schwereren Elementen wie Silber oder Gold ist sie nicht mehr gültig, da sich z.B. Bandübergänge bemerkbar machen. Die dielektrische Funktion $\epsilon(w,q)$ und die Dispersionsrelation $w_p(q)$ sind für diese Elemente nur experimentell bzw. durch aufwendigere Theorien zugänglich.

Untersucht man $\text{Im}(-1/[1+\epsilon+1/l])$ in der Umgebung der Oberflächenplasmafrequenz, legt bei einem freien Elektronengas-Metall ϵ_1 die Lage des Maximums (Plasmafrequenz) und ϵ_2 die Halbwertsbreite fest. Nach Gl. (19) (s. auch Genzel et al. [65] und Fujimoto und Komaki [43]) kann man $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ durch eine Lorentz-ähnliche Funktion, deren Halbwertsbreite und Lage des Maximums durch $\Gamma = 1/\tau$ bzw. durch w_s repräsentiert werden, beschreiben; dieses wird später beim Vergleich der gemessenen Kurven mit den Theorie-Werten ausgenutzt. Mit Gl. (19) erhält man:

$$\operatorname{Im} \frac{-1}{\varepsilon+1+1/l} = \frac{1}{\varepsilon+1+1/l} \cdot \frac{w_s^2 w \Gamma}{(w_s^2 - w^2)^2 + w^2 \Gamma^2}, \quad (22)$$

wobei $w_s = w_p/(\varepsilon+1+1/l)^{1/2}$ ist. ε muß hier reell sein. Das Maximum dieser Funktion liegt bei $(w_s^2 - \Gamma^2/4)^{1/2}$, die halbe Halbwertsbreite der niederenergetischen Flanke ist etwa $\Gamma/2$.

Bei kleinen Teilchen erwartet man Unterschiede in der dielektrischen Funktion gegenüber dem beliebig großen Festkörper. An dieser Stelle sollen zwei theoretische Ansätze sowie weitere in die Rechnung einzubeziehende Effekte kurz vorgestellt werden. Die klassische Theorie nach Drude geht davon aus, daß die isotrope Streuung der Elektronen an der Oberfläche des Clusters einen beträchtlichen Anteil an der reziproken Lebensdauer $1/\tau$ des Plasmons hat, Genzel et al. [65] erhalten:

$$\Gamma = \tau^{-1} = \tau_{\text{bulk}}^{-1} + v_F / a. \quad (23)$$

Hier ist a der Radius des Teilchens, τ_{bulk} ist die mittlere Streuzeit im Festkörper. Die Lage des Maximums von $\operatorname{Im}(-1/[\varepsilon+1+1/l])$ nach Gl. (22) ist dann bei

$$w_M = [w_s^2 - 1/4 \cdot (1/\tau_{\text{bulk}} + v_F/a)^2]^{1/2}, \quad (24)$$

wobei $w_s = w_p/(\varepsilon+1+1/l)^{1/2}$ ist. w_s ist vom Radius des Clusters unabhängig. Für kleine Cluster vergrößert sich also die Halbwertsbreite und die Lage des Maximums von $\operatorname{Im}(-1/[\varepsilon+1+1/l])$ verschiebt sich nach unten ("red-shift").

Das Modell des Potentialtopfs nach Genzel et al. [65] geht davon aus, daß bei kleinen Metallteilchen das Leitungsband in diskrete Niveaus aufbricht. Unter der Ausnutzung der Symmetrie in einem dreidimensionalen Potentialtopf berechnen diese Autoren die dielektrische Funktion und erhalten für Γ :

$$\Gamma = \Gamma_{1b} + \tau_{\text{bulk}}^{-1} + v_F / a. \quad (25)$$

Hier ist Γ_{1b} ein Beitrag der Bandübergänge zur Dämpfung der Plasmaschwingung.

Für w_s ergibt sich:

$$w_s^2 = w_p^2 / (\epsilon_{-1}(w_s) + 1 + 1/l) + \frac{\pi}{2} (v_F/a)^2 - (1/\tau_{bulk} + v_F/a)^2. \quad (26)$$

$\epsilon_{-1}(w_s)$ ist der Realteil der dielektrischen Funktion, der durch die Bandübergänge an der Stelle w_s hervorgerufen wird. Bei Gold ist $1/\tau_{bulk}$ etwa 24 meV, w_s vergrößert sich nach (26) für Goldteilchen mit Durchmessern unter 19 nm. Auch die Lage des Maximums von $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ verschiebt sich nach oben ("blue-shift"). Für in eine Glasmatrix eingebettete Silberteilchen erhalten Genzel et al. [65] gute Übereinstimmung mit der Theorie, für Goldcluster erhält Kreibig [32] jedoch kein systematisches Verhalten der Plasmafrequenz (d.h. große Streuung der Meßwerte), aber Übereinstimmung der Steigung der Halbwertsbreiten. Verwendet man andere Matrizen für die Einbettung, erhält man nach Kreibig u. Genzel [35] andere Abhängigkeiten der Plasmafrequenz und Halbwertsbreiten vom Radius, man führt einen Faktor A ein mit

$$\Gamma_{exp} = \Gamma_{bulk} + A v_F / a. \quad (27)$$

Außer den beiden vorgestellten existieren viele weitere Modelle zur Berechnung dieses Problems. Kreibig und Genzel [35] geben einen Überblick. Hier können jedoch nicht alle Ansätze diskutiert werden. Es sind Modelle zu unterscheiden, die

- (a) Elektrodynamische Effekte in kleinen Teilchen untersuchen, ohne weitere Phänomene ((b) und (c)) zu berücksichtigen.
- (b) Änderungen der Kristallstruktur kleiner Teilchen im Unterschied zum Festkörper sowie den Einfluß z. B. der Wachstumstemperatur berücksichtigen und daraus Unterschiede im dielektrischen Verhalten ableiten.
- (c) Wechselwirkungen der kleinen Teilchen untereinander berücksichtigen.

Besonders die Effekte nach (b) und (c) können sich bei Clustern, die eng zusammenliegen oder nicht-sphärische Formen haben oder bei niedrigen Temperaturen wachsen (durch Gitterfehler), bemerkbar machen (s. Kreibig und Genzel [35]).

Ziel dieser Arbeit ist, Halbwertsbreiten und Plasmafrequenzen für

nicht-eingebettete, aufgedampfte Goldcluster zu bestimmen und mit bekannten Modellen zu vergleichen. Im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse wird ein Vergleich mit den beiden näher vorgestellten Modellen durchgeführt. Dabei wird zusätzlich der Einfluß der Gleichung (13) berücksichtigt. Mit sinkender Teilchengröße erwartet man nach (13) ein Absinken der Lage des Maximums, da dann nur die Mode mit $l=1$ angeregt wird, diese hat die niedrigste Plasmafrequenz. Außerdem sollte die Halbwertsbreite kleiner werden, da bei größeren Teilchen die Mischung mehrerer Moden mit verschiedenen Resonanzfrequenzen zu einer Verbreiterung führt. Bei der Untersuchung größerer Gold-Teilchen (12,5 bis 36 nm Durchmesser) mit schnellen Elektronen (51 keV) finden Kreibitz und Zacharias [31] dieses Verhalten. Im Rahmen dieser Arbeit zeigt sich jedoch, daß bei kleineren Kugeln im Gegensatz zu den in [31] untersuchten die Clustergrößen-Abhängigkeit der dielektrischen Funktion berücksichtigt werden muß.

3. Experimentelle Voraussetzungen

3.1. Apparative Realisierung

Das verwendete Elektronenspektrometer ist vom Kugelkondensator-Typ, wie ihn Kuyatt und Simpson [66] beschreiben. Es wurde von R. Schulz konstruiert und von Newjoto [67] beschrieben, eine kurze Beschreibung findet sich auch bei Holst et al. [53]. Abbildung 3 zeigt eine Schnittzeichnung.

Die von der Rhenium-beschichteten Flächenkathode des Einschußsystems (1) emittierten Elektronen werden durch ein elektrostatisches Linsensystem auf die Ausgangsblende eines als Vormonochromator dienenden Viertelkugelkondensators (2) fokussiert, durch diesen und den Halbkugelkondensator (3) monochromatisiert. Der Sollbahnradius in den Kondensatoren beträgt 30 mm. Die Blenden A1 (4 mm Durchmesser), A2 und A3 (je 0,5 mm Durchmesser) definieren die Strahlform und die Energieauflösung des Monochromators. Bei einer Passenergie von 10 eV hat der Elektronenstrahl eine Energiehalbwertsbreite von 70 meV und eine Intensität von 10^{-7} A. Die Ebene von A3 ist die Brennebene des Mehrelemente-Linsensystems (4), welches den Strahl formt und beschleunigt. Bei einer Primärenergie von 100 eV hat der Strahlquerschnitt auf der Probe die Form einer Ellipse mit den Achsen 1 mm bzw. $1 \text{ mm}/\cos(\Theta_r)$, die Strahldivergenz ist kleiner als $0,4^\circ$. Die durch die verwendeten Netzgeräte festgelegte höchstmögliche Primärenergie ist 400 eV. Bei 10 eV Passenergie ist die kleinste elektronenoptisch mögliche Energie 50 eV, kleinere Energien können durch Multiplikation der Linsenpotentiale mit einem Faktor, der kleiner als 1 ist, erzielt werden. Dabei wird durch die kleinere Passenergie die Auflösung verbessert, die Ströme werden jedoch kleiner. Die Linsenpotentiale wurden von Newjoto [67] berechnet.

Das Analysatorsystem besteht aus einer weiteren Mehrelemente-Zoomlinse (6), einem Viertel- (7) und Halbkugelkondensator (8) wie der Monochromator. Die Öffnungen A4 (4 mm Durchmesser), A5 und A6 (je 0,5 mm Durchmesser) definieren die Energieauflösung des Analysators (50 meV bei 10 eV Passenergie). Zusammen mit dem Linsensystem (6) definieren sie die Fläche und den Öffnungswinkel des Elektronennach-

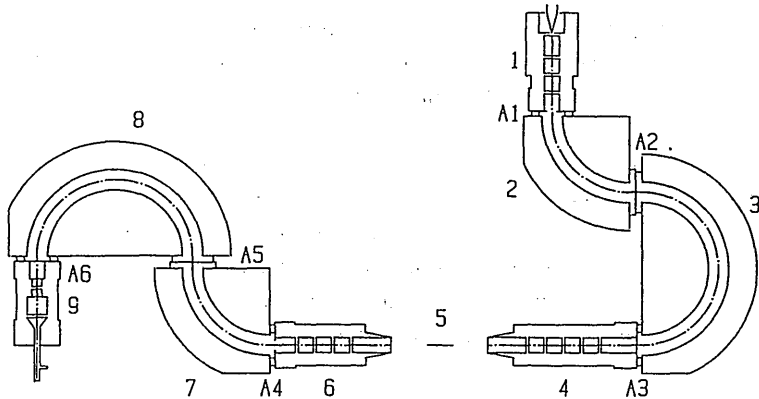


Abb. 3. Schnittzeichnung des Elektronenspektrometers. Monochromatorsystem: Kathode und Einschlußlinsensystem (1); Viertelkugelmonochromator (2); Halbkugelmonochromator (3); elektrostatisches Linsensystem (4). Probe (5). Analysatorsystem (drehbar um die Probenachse): elektrostatisches Linsensystem (6); Viertelkugelanalysator (7); Halbkugelanalysator (8); Nachweissystem mit Channeltron (9). Die Blenden A1 bis A6 definieren Energieauflösung, Strahlform und Nachweisgebiet in Ort und Richtung (s. Text).

weises. Da die Brennebene der Kombination des Linsensystems (6) und des Viertelkugelkondensators (7) in der Ebene von A5 liegt, definiert diese Blende den Öffnungswinkel des Analysators. Bei einer Primärenergie von 100 eV ist die auf der Probe beobachtete Fläche näherungsweise eine Ellipse mit den Achsen 1,8 mm bzw. $1,8 \text{ mm}/\cos(\theta_a)$, da der Analysator im allgemeinen nicht senkrecht über der Probe steht. Die beobachtete Fläche ist damit größer als der Primärfleck, solange $\cos(\theta_a) < 1,8 \cdot \cos(\theta_r)$ ist. Der Akzeptanzwinkel beträgt ca. 10^{-4} sr bei 10 eV Pass- und 100 eV Primärenergie und hängt von beiden Energien ab. Die durch den Analysator transmittierten Elektronen werden auf 300 eV beschleunigt und mit einem Channeltron nachgewiesen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit des Channeltrons und des Diskriminators (zusammen ca. 70 %) ist bereits aus der Messung von Streuquerschnitten von Argonatomen bekannt [52]. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wird das Channeltron stets mit derselben Betriebsspannung (3,6 kV) betrieben. Durch Verändern des Potentials des Analysatorsystems gegenüber der Kathode können Energieverlustspektren aufgenommen werden, wobei die Nachweiswahrscheinlichkeit bis 15 eV Energieverlust bei 50 eV Primärenergie konstant bleibt, wie durch Vergleich von mit diesem Spektrometer gemessenen mit anderen (gemessenen und berechneten) Streuquerschnitten für inelastische

Elektronenstreuung an Argonatomen nachgewiesen wurde [52]. Der Analysator ist gegenüber dem Monochromator von -20° bis 140° drehbar. Die gesamte Winkelauflösung des Spektrometers ist etwa 1° .

Der Streubereich wird durch eine Kupfer-Abschirmdose, die wegen der größeren als ursprünglich [67] verwendeten Proben erweitert wurde, gegen elektrische Felder abgeschirmt. Das gesamte Spektrometer ist durch einen Mu-Metallmantel gegen äußere Magnetfelder abgeschirmt. In diesen sind Öffnungen für den Probentransport und zur Beobachtung bei der Probenübergabe eingebracht.

Die Signalverarbeitung übernimmt nach dem Kanalelektronenvervielfacher eine Auskoppelschaltung, die die Signale von der Hochspannung zum Betrieb des Channeltrons trennt, ein Vorverstärker, Diskriminator und Zähler. Die Aufnahme der Energieverlustspektren, d.h. Steuerung der Rampenspannung für das Potential des Analysators mit einem Digital-Analog-Wandler und die Auswertung des Zählers übernimmt ein Personal-Computer mit einem entsprechenden Multi-Channel-Scaler-Programm [68]. Dieses Programm bedient außerdem weitere Digital-Analog- und Analog-Digital-Wandler, die wiederum andere Geräte (Netzgeräte, Quadrupol-Massenanalysator, Elektrometer, Lock-in-Verstärker) steuern bzw. deren Meßdaten aufnehmen. So können z.B. Restgasspektren aufgenommen werden, die Aufnahme der Auger-Elektronen-Spektren (Kapitel 3.3.) erfolgt ebenfalls hier. An demselben Rechner können die Spektren weiter bearbeitet (geglättet, Maxima, Minima und Halbwertsbreiten bestimmt) werden.

Eine nähere Beschreibung der Probenpräparation gibt Schwarz [69] in seiner Diplomarbeit, hier erfolgt daher nur eine kurze Beschreibung. Die Probe in der Größe 9.9 mm^2 wird in situ in einem Präparationsrezipienten (Abb. 4) gereinigt und bedampft. Anschließend wird sie mit einem Transportsystem in den Spektrometerrezipienten transferiert und von einem Probenhalter, der mit dem im Präparationsrezipienten identisch ist, übernommen. Dieser Probenhalter ist an einem Probenmanipulator befestigt, um den Winkel θ_1 von 0° bis 70° drehbar und mit einer Zweitrotation um $\pm 5^\circ$ in der Inklination ("Tilt") schwenkbar. Außerdem bestehen Translationsmöglichkeiten in drei Richtungen. Die Probe kann indirekt elektrisch bis ca. 1073 K aufgeheizt werden.

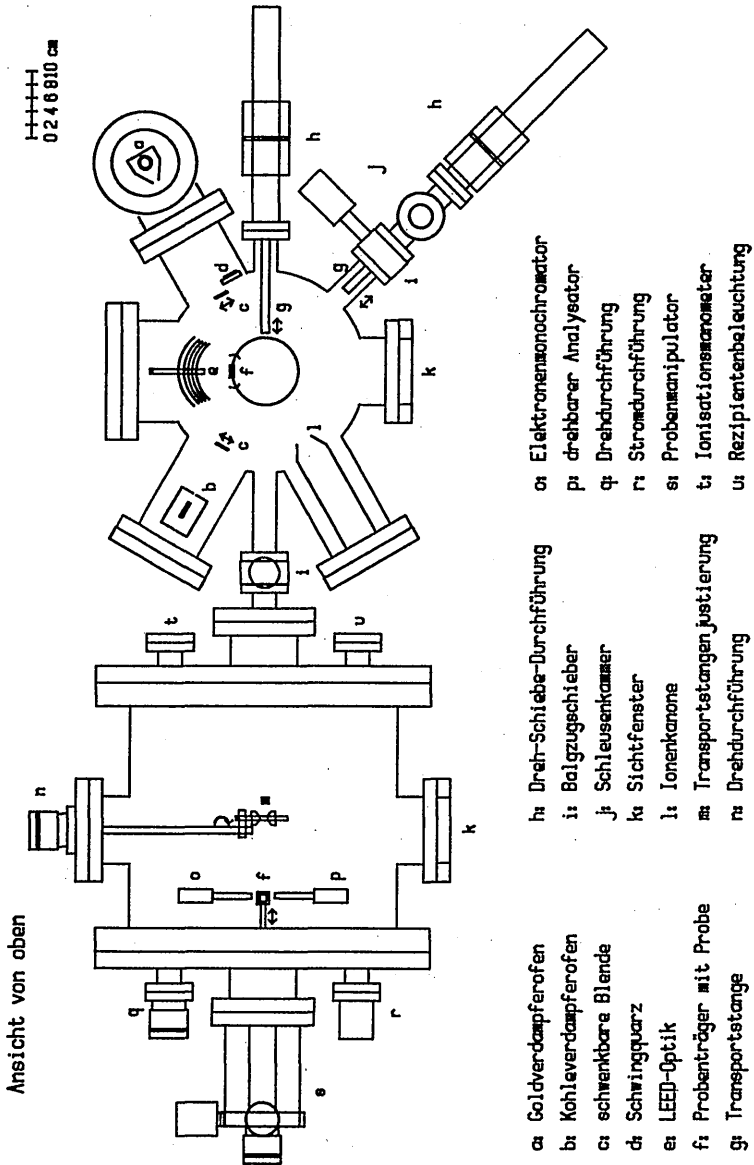


Abb. 4. Schnittzeichnung des Spektrometerrezipienten und des Präparationsrezipienten mit Schleusenkammer.

Die Probertemperatur wird mit einem NiCr-Ni-Thermoelement kontrolliert. Die Elektronenenergieverlustmessungen erfolgen bei Raumtemperatur.

Der Präparationsrezipient ist durch einen Balgzugschieber mit dem Spektrometerrezipienten verbunden. Die beiden Rezipienten können daher getrennt belüftet und ausgeheizt werden, die Probe kann im Vakuum präpariert und der Analyse zugeführt werden. Die Präparationskammer wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut, da im Spektrometerrezipienten nicht mehr genügend Platz zur Verfügung steht, um die notwendigen Geräte unterzubringen, außerdem wird eine Kontamination des empfindlichen Spektrometers durch beim Probenreinigen und -bedampfen entstehende Restgase verhindert. Die Schleusenkammer ist ein weiterer separater Vakuumbehälter, der einen Probenwechsel ohne Beeinflussung des Vakuums in den beiden anderen Rezipienten ermöglicht.

Der Probenträger mit aufgelöteter bzw. -geschraubter Probe wird mit der Dreh-Schiebe-Durchführung von der Schleusenkammer in den Präparationsrezipienten transferiert und dort von dem Probenhalter, der an einem Probenmanipulator befestigt ist, übernommen. Der Probenhalter ist ein U-förmig gebogenes Tantal-Blech, in das der Träger genau hineinpäßt, er wird durch Federkraft gehalten. Im Unterteil des Halters ist ein Bornitrid-Block, durch den ein Tantaldraht verläuft, angebracht. Diese Heizung ermöglicht, die Probe bis über 1173 K aufzuheizen. Ein Strahlenschirm verhindert die unnötige Abstrahlung von Wärme. Die Temperatur wird mit einem NiCr-Ni-Thermoelement gemessen. Der Probenhalter ist gegenüber dem Rezipienten isoliert, mit der Zuleitung des Thermoelementes können Probenströme gemessen bzw. das Probenpotential variiert werden.

Der Probenmanipulator erlaubt, die Probe um 360° zu drehen und um 90° in der Inklination zu schwenken. Außerdem kann Translation in drei Richtungen vorgenommen werden. So ist es möglich, die Probe vor eine Vier-Gitter-LEED-Optik, vor den Goldverdampferofen, einen Kohleverdampferofen oder vor eine Argon-Ionen-Kanone zu positionieren.

Die LEED-Optik, die durch ein Fenster beobachtet werden kann, läßt

eine Untersuchung der Oberflächenstruktur der Probe zu, beschädigte oder verunreinigte Oberflächen lassen sich so gut erkennen. Dieser LEED-Gegenfeld-Analysator wird außerdem zur Auger-Elektronen-Spektroskopie mit Probenpotentialmodulation benutzt (Kapitel 3.3.), um Verunreinigungen zu untersuchen, außerdem kann das Goldclusterwachstum so verfolgt werden. Eine Umschalteneinheit bietet die Möglichkeit, schnell zwischen LEED und AES umzuschalten.

Zur Reinigung der Proben ist eine Argon-Ionen-Kanone nach Kanthack [70] eingebaut. Sie liefert Ar^+ -Ionen mit einer Energie von maximal 3 keV und einer Stromdichte von $10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. Der Druck im Präparationsrezipienten wird durch das eingelassene Argon auf 10^{-4} Pa heraufgesetzt. Eine Ablenkeinheit ermöglicht ein Abrastern der Probe. Hier wird die Ionenkanone jedoch nicht benutzt.

Der Goldverdampferofen nach Pickuth [71] wird indirekt elektrisch geheizt, die Aufdampftrate wird über einen Schwingquarzschildtickenmeßgerät kontrolliert. Die Heizung des Ofens erfolgt mit stabilisierter Leistung. Die Ofentemperatur wird mit einem PtRh10-Pt-Thermoelement gemessen. Der Ofen kann ca. 5 g Gold aufnehmen, es wird Feingold mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet. Die Aufdampftrate auf der Probe beträgt ca. $6,5 \cdot 10^{12} \text{ Atome cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Eine schwenkbare Blende definiert die Bedampfungszeit auf ca. 0,5 s genau.

Die fertig präparierte Probe wird mit einer weiteren Dreh-Schlebe-Durchführung in den Spektrometerrezipienten transferiert und dort von dem anderen Probenhalter übernommen. Nach der Untersuchung im Elektronenspektrometer wird die Probe wieder in den Präparationsrezipienten transferiert.

Zum Schutz vor Atmosphäreneinflüssen und zur Fixierung kann eine Kohlenstoffschicht auf die Probe gedampft werden. Der Kohlenstoffverdampferofen wird ebenfalls von Pickuth [71] beschrieben, er besteht aus einem Graphitstab, der mit Elektronen, die aus einer ringförmigen Kathode emittiert werden, beschossen wird. Bei Emissionsströmen von 230 mA und 1,8 kV Beschleunigungsspannung erreicht man nach ca. 3 min eine amorphe Kohlenstoffschicht von ca. 15 nm Dicke. Auch hier definiert eine schwenkbare Blende die Bedampfungszeit.

Durch die Schleusenkammer kann die Probe schließlich zur weiteren Untersuchung aus der Vakuumkammer entfernt werden.

Das Spektrometer befindet sich in einem ausheizbaren, metallgedichteten Edelstahlrezipienten. Dieser wird durch eine Turbomolekularpumpe und eine Drehschiebervorpumpe evakuiert. Der Enddruck der Anlage liegt bei $2 \cdot 10^{-8}$ Pa. Für die Messungen an Silizium erwies es sich als notwendig, die in diesem Rezipienten eingebaute Kryopumpe in Betrieb zu nehmen, der Enddruck liegt dann bei ca. $3 \cdot 10^{-9}$ Pa. Die metallgedichtete, ausheizbare Präparationskammer wird wie der Spektrometerrezipient mit einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschiebervorpumpe evakuiert. Der Druck ist kleiner als 10^{-7} Pa und steigt bei Betrieb des Goldverdampferofens auf ca. 10^{-6} Pa an. Der Betrieb des Kohlenstoffverdampfers bewirkt einen größeren Druckanstieg, das ist jedoch ohne weitere Bedeutung, da die Probe bei dessen Betrieb bereits fertig präpariert und ausgemessen ist. Die Schleusenkammer wird ebenfalls mit einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschiebervorpumpe evakuiert, man erreicht in einer Stunde ca. 10^{-4} Pa. Ein in die Präparationskammer eingebauter Quadrupol-Massenanalysator ermöglicht die Aufnahme von Restgaspektren.

3.2. Verwendete Unterlagen und Probenpräparation

Die Auswahl der Aufdampfunterlagen erfolgt anhand der Forderung, daß diese die Energieverlustspektren der Goldcluster möglichst wenig beeinflussen. Daraus folgen einige Kriterien. Zunächst soll die Unterlage keine zu hohen Maxima der Energieverlustfunktion (z.B. durch Plasmaschwingungen oder Bandübergänge) im zu untersuchenden Energieverlustbereich zwischen 1 eV und 6 eV haben. Um hohe Zählraten zu erhalten, ist eine hohe Reflektivität und eine schmale Verteilung der Intensität um den Spekularwinkel wünschenswert, beim Aufdampfen von Clustern ist allerdings mit einer Verbreiterung der Winkelverteilung des elastischen Peaks zu rechnen. Weiterhin sind Bedingungen an das Wachstum der Cluster auf der Aufdampfunterlage

zu stellen. Die Unterlage soll ein möglichst homogenes Clusterwachstum ermöglichen und nicht etwa das Schichtwachstum nach Frank-Van der Merve (wie z.B. bei Gold auf SiO_2) bevorzugen. Letztlich soll das Gold mit der Unterlage keine chemische Reaktion oder Legierung eingehen, da eine solche Bindung natürlich die elektronische Struktur des Goldes beeinflusst und die Meßwerte verfälscht.

Die Forderung nach hoher Reflektivität und deren Konzentration um den Spekularwinkel bzw. um einen beliebigen LEED-Reflex wird durch die Wahl einer kristallinen Unterlage erfüllt. Verwendet man einen schwach dotierten Halbleiter, der eine Plasmafrequenz unterhalb des untersuchten Energieverlustbereiches hat, vermeidet man außerdem Aufladungsprobleme, die sich bei isolierenden Unterlagen ergeben können. Beim (111)-Silizium mit (7·7)-Rekonstruktion ergeben sich nach Froitzheim [57] keine störenden Bandübergänge im hier interessierenden Energieverlustbereich. Die zunächst verwendete Aufdampfunterlage ist (111)-Silizium mit p- (Bor) Dotierung ($5 \cdot 10^{16}$ Atome/cm³), das als Wafer von 0,375 mm Stärke poliert von Wacker-Chemie, Burgdorf bezogen wird.

Außerdem wird Muskovit-Glimmer als Aufdampfunterlage verwendet. Da Glimmer ein Isolator ist, muß bei den Energieverlustmessungen eine Primärenergie von 200 eV verwendet werden, um Probenaufladungerscheinungen zu vermeiden. Wegen der großen Bandlücke (ca. 10,5 eV) ist sehr wenig störender Untergrund in den Energieverlustspektren zu finden, was die Untersuchung sehr kleiner Cluster erleichtert. Das Wachstum von Gold auf Glimmer wurde bereits von Cardoso und Harsdorff [72] untersucht, Elektronenenergieverlustspektroskopie an reinem Glimmer führte Büchner [73] durch.

Schließlich werden Kohlenstoffschichten als Unterlage verwendet. Graphit ist ebenfalls einkristallin, gut spaltbar und leitfähig. Elektronenenergieverlustspektroskopisch untersucht wurde es von Venghaus [74], das Wachstum von Gold auf Graphit wurde von Humpert et al. [75,76] untersucht. Pyrolithische Graphit-Einkristalle werden von Union Carbide (Cleveland, Ohio) bezogen. Außerdem werden amorphe Kohlenstoffschichten untersucht. Sie erlauben, besonders kleine Cluster zu untersuchen, außerdem können niedrigere Primär-

energien als bei Glimmer benutzt werden, da keine Aufladungsercheinungen auftreten. Die amorphen Schichten werden durch Aufdampfen auf einer Bortrioxid-Unterlage, die auf Si aufgedampft wird, erzeugt. Die Bortrioxid-Schicht ermöglicht ein Ablösen in Wasser und eine Untersuchung der Probe im Transmissionselektronenmikroskop. Amorphe Kohlenstoffschichten werden als Unterlage für Photoelektronenspektroskopie an Goldaufdampfschichten verwendet, das Wachstumsverhalten ist ebenfalls bekannt [77].

Die Probenpräparation soll hier kurz anhand eines Zyklus erläutert werden. Ein Molybdänträger wird zur Reinigung in einem Gemisch aus vier Teilen Salpetersäure und neun Teilen Wasser oxidiert, in Wasser gespült und schließlich wird mit Salzsäure die Oxidschicht aufgelöst. Nach der Schlußspülung in Wasser wird er im Stickstoffstrom getrocknet. Graphit- und Glimmerproben werden an der Luft gespalten und mit Tantal-Schrauben am Träger befestigt. Zur Befestigung von Si-Proben wird der Träger auf 523 K im Stickstoffstrom erwärmt und mit Indium bestrichen. Anschließend wird die vorgewärmte Probe daraufgedrückt, das Indium stellt eine bis mindestens 1173 K haltbare Verbindung her. Nach der Arbeit im Vakuum wird der Träger wiederum erwärmt, die Probe mit einer Pinzette entfernt. Das Indium wird durch erhitzte 30%ige Salzsäure aufgelöst, der Träger anschließend in destilliertem Wasser gespült.

Die Reinigung der Si-Wafer erfolgt folgendermaßen: Ein (111)-Siliziumwafer wird entlang zweier Hauptorientierungen, die durch eine gerade Kante des Wafers gekennzeichnet sind, geritzt und in Quadrate der Größe 9.9 mm² gebrochen. Anschließend erfolgt die chemische Vorbehandlung. Zunächst wird der Wafer in Chloroform erhitzt, um etwaige Reste der Polierpaste vollständig zu lösen. Danach wird er fünfmal nacheinander in Aceton und fünfmal in Methanol erhitzt und gründlich mit destilliertem Wasser gespült. Die anschließende anorganische Reinigungsprozedur erfolgt nicht wie die organische in einem Becherglas, sondern in einem (flußsäurefesten) Polypropylenbecher. Zunächst wird der Wafer in Flußsäure geätzt, um die natürliche Oxidschicht zu entfernen und kristallines Material freizusetzen. Danach wird er gründlich gespült, mit 30 %iger Salzsäure für 20 Minuten behandelt, gespült, nochmals in Salzsäure getaucht und abschließend

gründlich mit destilliertem Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Probe wird dann auf den Probenträger gelötet.

Die amorphen Kohlenstoffschichten werden wie folgt hergestellt: Ein Siliziumstück wird gereinigt und in einer anderen Vakuum-Anlage bei Raumtemperatur mit 30 nm Bortrioxid und ca. 10 nm Kohlenstoff bedampft.

Nach dem Einschleusen und Transferieren in die Präparationskammer werden die Proben folgendermaßen behandelt: Si-Proben werden im Laufe einer Stunde kontinuierlich bis auf 1173 K aufgeheizt, dann auf 1073 K abgekühlt und das Gold aufgedampft. Die Graphit- und Glimmer-Proben werden eine Stunde lang bei 873 K ausgeheizt, die Goldschichten werden auf Glimmer bei 573 K aufgedampft. Auf einige Graphit-Proben wird zunächst bei Raumtemperatur eine zehntel Monolage Kohlenstoff aufgedampft, um das Goldwachstum der Goldcluster nicht nur in Spaltstufen, sondern auch auf den glatten Flächen, auf denen das Gold sonst nicht haftet, zu ermöglichen. Das Goldaufdampfen erfolgt bei Raumtemperatur oder bei 633 K. Die amorphen Kohlenstoffschichten werden bei Raumtemperatur nochmals mit ca. 5 nm Kohlenstoff und mit Gold bedampft, einige dieser Proben werden anschließend bei 633 K getempert.

Um Schädigungen der Oberflächen durch Elektronenbeschuß bei AES zu vermeiden, werden die Proben zunächst ins Elektronenspektrometer transferiert und untersucht. Danach können LEED- und AES-Untersuchungen durchgeführt werden. Die Glimmer- und Kohlenstoff-Proben werden anschließend mit 15 nm bzw. 5 nm Kohlenstoff bedampft. Nach der Untersuchung im Vakuum werden die Glimmer- bzw. Bortrioxidunterlagen in Flußsäure bzw. Wasser abgelöst, die Kohlenstoffschichten mit den Goldclustern werden mit Netzchen aufgefangen und im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Bei den Graphitunterlagen wird auf weitere Untersuchungen verzichtet.

3.3. Ergänzende Meßverfahren

Die ergänzenden Meßverfahren teilen sich auf in die Elektronenbeugung (LEED), die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die Charakterisierung der Proben.

Die Vier-Gitter-LEED-Optik im Präparationsrezipienten wird mit einer Umschalteneinheit betrieben, die es ermöglicht, in kurzer Zeit von AES auf LEED umzuschalten und somit fast gleichzeitig Beugungsbilder und Auger-Spektren einer Probe zu erhalten.

Die Elektronenbeugung bietet die Möglichkeit, saubere, einkristalline Oberflächen auf Überstrukturen zu untersuchen. Fehlende LEED-Bilder weisen auf verschmutzte oder beschädigte Oberflächen hin. Es wird meist mit einer Primärenergie von 50 eV gearbeitet, die Beugungsbilder können fotografisch festgehalten werden.

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie der fertig präparierten Probe gibt Aufschluß über die elementare Zusammensetzung ihrer Oberfläche und daher auch über den Oberflächenanteil der Goldatome, da die Auger-Elektronen-Spektroskopie ein oberflächensensitives Meßverfahren ist. Außerdem können Verunreinigungen untersucht werden. Als Modulationsverfahren wird die Probenpotentialmodulation, die Brodersen et al. [78] beschreiben, gewählt, da sie apparativ einfach zu realisieren ist und nur Informationen über die charakteristischen Elektronen (Auger- und Sekundärelektronen) der Probe liefert, andere jedoch unterdrückt. Es wird eine Primärenergie von 1 keV verwendet, die gute Intensitäten der Gold- und Si-Auger-Übergänge liefert. Die Spektren werden von einem Lock-in-Verstärker und dem Rechner, der auch das Elektronenspektrometer steuert, aufgenommen. Näheres über das Auger-Spektroskopie-Verfahren findet sich bei Schwarz [69].

Zur Probencharakterisierung der auf amorphen Kohlenstoff- und Glimmer-Unterlagen erzeugten Goldschichten dient die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM 12). Die Beschleunigungsspannung beträgt 100 keV und die Vergrößerung 260000 bzw. 340000. Ein Bildanalyse-System (Zeiss Vidas) bestehend aus Videokamera und Personalcomputer ermöglicht die Untersuchung der Negative

auf Clusterdichte, Größenverteilung der Cluster und Flächenbelegung.

Die auf der Siliziumunterlage gewachsenen Cluster werden im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Da sie relativ groß sind (einige μm), reicht die Auflösung dieses Mikroskopes aus, um sie zu charakterisieren. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDAX) ermöglicht, die elementare Probenzusammensetzung zu untersuchen, sie hat jedoch eine zu geringe Ortsauflösung, um genaue Aussagen über die Zusammensetzung der Cluster zu gewinnen.

4. Untersuchungen an Gold auf Silizium

4.1. LEED, AES und REM-Untersuchungen

Die in diesem Abschnitt beschriebenen LEED- und AES-Messungen sind in Zusammenarbeit mit Schwarz durchgeführt worden, er gibt in seiner Diplomarbeit [69] eine eingehende Dokumentation der Untersuchungen. Da diese die Elektronenenergieverlustmessungen zu verstehen helfen, erfolgt hier eine Beschreibung.

Die organisch und anorganisch gereinigten Si(111) - Wafer werden im Vakuum kontinuierlich in einer Stunde bis 1173 K ausgeheizt, um Kontaminationen zu entfernen, außerdem verdampft die SiO₂-Schicht. Nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur erhält man ein scharfes Elektronenbeugungsbild, das allerdings die erwartete 7x7 - Rekonstruktion vermissen läßt. Es werden verschiedene Ansätze verfolgt, eine Überstruktur zu erhalten.

Im ursprünglichen Auger-Spektrum zeigt sich ein Nickel-Peak; das Nickel diffundiert beim Ausheizen aus dem Edelstahl der Schrauben, mit denen die Probe auf dem Träger befestigt wird, auf die Probe. Daher werden die ursprünglich verwendeten VA-Schrauben durch solche aus Tantal ersetzt. Das Beugungsbild wird schärfer, zeigt jedoch keine reproduzierbare 7x7-Rekonstruktion.

Der Einsatz der Argon-Ionen-Kanone führt ebenfalls nicht zum Ziel, durch das Sputtern wird die Oberfläche rauher, das LEED-Bild unschärfer.

Da die Goldaufdampfschichten ein Wachstumsverhalten zeigen, das auch von anderen Autoren festgestellt wird, kann davon ausgegangen werden, daß sich die 7x7-Überstruktur wegen geringfügiger Verunreinigungen nicht einstellt. Die Konstruktion des Probenhalters erlaubt kein kurzzeitiges Aufheizen der Probe auf ca. 1500 K (sog. "flashen"), das üblicherweise zum Erfolg führt. Außerdem ist der Restgasdruck im Rezipienten im unteren 10⁻⁶ Pa-Bereich beim Ausheizen der Probe so hoch, daß kleine Mengen an Verunreinigungen die Entstehung einer 7x7-Überstruktur verhindern. Eine Verbesserung

würde auf eine Neukonstruktion des Probenhalters hinauslaufen, man müßte den Si-Wafer direkt durch Stromfluß erwärmen und würde einen Druckanstieg durch miterwärmte Teile vermeiden. Wegen Platzmangels im Elektronenspektrometer wäre eine solche Konstruktion jedoch problematisch.

Da im Auger-Spektrum die Verunreinigungen unterhalb der Nachweisgrenze bleiben und sich auch die erwarteten $5x1$ - und $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ -Rekonstruktionen nach der Goldbedampfung einstellen, wird auf weitere Versuche zur Erzeugung der $7x7$ -Überstruktur verzichtet, da die Untersuchung des Wachstums von Goldclustern auf Silizium das eigentliche Ziel dieses Kapitels darstellt.

Eine Monolage Au auf Si ist nach allgemeiner Definition [79] erreicht, wenn auf jedes Si-Oberflächenatom ein Au-Atom kommt, dies entspricht $7,8 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm² oder einer äquivalenten Schichtdicke von 0,13 nm. Die Atomdichte für eine Lage mit Goldatomen ist im übrigen $1,39 \cdot 10^{15}$ Atome/cm², wie man aus der Gold-Gitterkonstanten errechnet. Bei einer angebotenen Gold-Materialmenge von ca. 0,8 Monolagen wird eine Koexistenz einer $5x1$ - mit einer $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ -Rekonstruktion beobachtet. Die $5x1$ -Rekonstruktion liegt in dreizähliger Symmetrie vor, was auf eine Domänenstruktur zurückzuführen ist. Bei höheren angebotenen Materialmengen stellt sich nur noch eine $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ -Überstruktur ein, die im folgenden mit $\sqrt{3}$ abgekürzt wird. Bietet man mehr als sieben Monolagen an, erhält man immer noch eine $\sqrt{3}$ -Überstruktur, jedoch wird das Beugungsbild insgesamt etwas unschärfer.

Diese Ergebnisse stimmen überein mit Untersuchungen anderer Autoren:

Ichikawa et al. [80] beobachten bei 1073 K, daß sich zunächst eine $5x1$ -Überstruktur bildet, die bei ca. 0,7 Monolagen abgeschlossen ist. Bei ca. 1,1 Monolagen finden sie eine Koexistenz von $5x1$ - und $\sqrt{3}a$ -Rekonstruktion, wobei der Index d für diffus steht. Bei ca. 1,5 Monolagen stellen sie dann die bekannte (scharfe) $\sqrt{3}$ -Überstruktur fest. Der Unterschied zwischen scharfer und diffuser $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion kann in der vorliegenden Arbeit nicht reproduziert werden. Bei etwa 3 Monolagen finden sie haubenförmige (Gold-) Cluster, die wei-

terhin im Stranski-Krastanov-Modus wachsen. Eine Diskussion des Clusterwachstums erfolgt später.

Ichinokawa et al. [81] dampfen einen kleinen Fleck mit mehreren Monolagen Gold auf Si(111) und heizen die Probe bei 1073 K aus. Sie stellen danach Koexistenz zwischen der 5×1 - und $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion fest. Da Gold lateral über (und in) die Probe diffundieren kann, stellt sich eine Gold-Konzentration von 0,25 Monolagen bei der 5×1 - und einer Monolage bei der $\sqrt{3}$ -Überstruktur ein.

Erwähnt seien noch LEED-Untersuchungen an Au auf Si, die bei abweichenden Proben Temperaturen durchgeführt werden. Bei 873 K findet man bei mehr als einer Monolage z.B. eine 6×6 -Überstruktur [82], die bei höheren Temperaturen in eine $\sqrt{3}$ -Struktur übergeht. Die 6×6 -Struktur wird auch erreicht, wenn man die Probe mit mehr als ca. 1,7 Monolagen länger als 5 Minuten im Temperaturbereich zwischen 543 K und 643 K ausheizt [83]. Genannt seien außerdem Veröffentlichungen von Swiech et al. [84], Ichinokawa et al. [85], Telleps und Bauer [86] und Gavriljuk und Lifshits [79].

In Abb. 5 ist ein Auger-Elektronen-Spektrum (1. Ableitung) einer Schicht mit 38 angebotenen Monolagen Gold auf Silizium dargestellt. Bei 69 eV liegt der Au (N_{VV})-Übergang, bei 92 eV der Si (L_{VV})-Übergang. Trotz der hohen angebotenen Goldmenge ist der Si-Peak größer als der des Goldes. Dieses Spektrum wird nach der Untersuchung im Elektronenspektrometer aufgenommen und zeigt, daß auch dann noch die Verunreinigung durch Kohlenstoff (Auger-Übergang bei 272 eV) unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Eine Aufspaltung des Si-Peaks, wie sie beim Aufdampfen bei Raumtemperatur von Hiraki und Iwami [87] beobachtet wird, ist nicht festzustellen.

Um die Auger-Amplituden zu erhalten, muß ein Abzug des Untergrundes der wahren Sekundärelektronen erfolgen, auf dessen Flanke die Au- und Si-Übergänge liegen. Die Auger-Amplitude ist die Differenz aus Maximum und Minimum des jeweiligen Auger-Peaks. Es muß außerdem eine Normierung der Spektren auf den Primärstrom und die Verstärkung des Lock-in-Verstärkers erfolgen. Der Fehler der Auger-Amplituden liegt bei ca. 10 %.

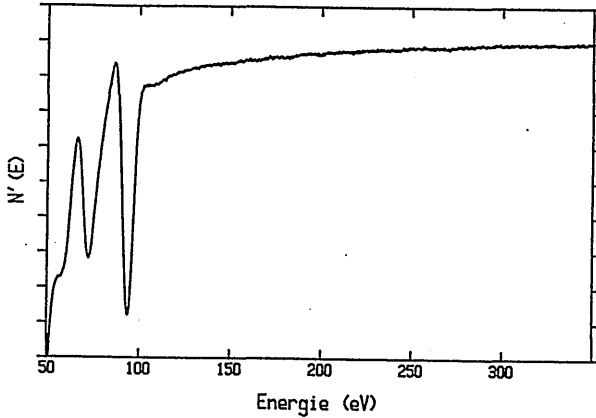


Abb. 5. Auger-Elektronen-Spektrum von 38 Monolagen Gold auf Silizium (111)

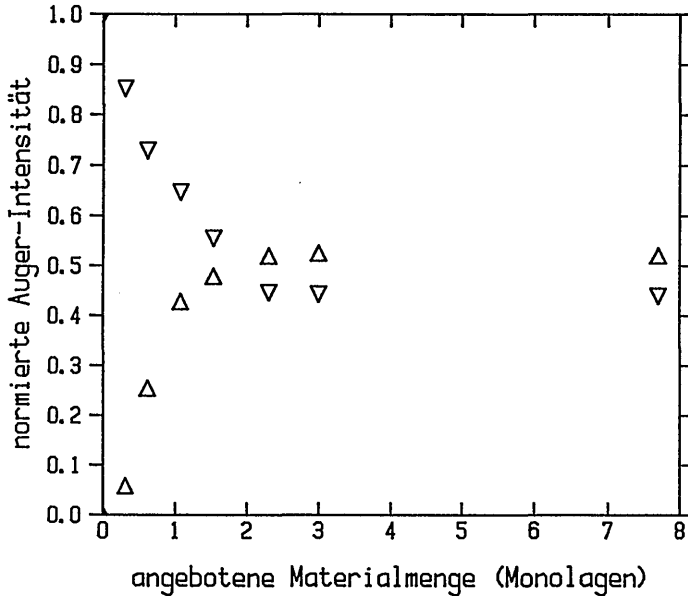


Abb. 6. Auf die Amplitude eines Goldblechs bzw. Siliziumwafers normierte Auger-Intensitäten von Gold (Δ) und Silizium (∇).

In Abb. 6 sind die gemessenen Auger-Intensitäten als Funktion der angebotenen Materialmenge dargestellt. Sie sind auf die Amplituden eines Goldblechs bzw. Siliziumwafers normiert. Bis kurz über 1,2 Monolagen steigt das Gold-Signal nahezu linear an, danach wird die Steigung kleiner und geht bei ca. 2,5 Monolagen in eine Sättigung

über. Die (nicht eingezeichnete) Messung bei 38 Monolagen reproduziert das Ergebnis von 7,8 Monolagen. Das Silizium-Signal fällt in dem Maße, in dem das Gold-Signal ansteigt.

Dieser Kurvenverlauf wird qualitativ auch von LeLay et al. [82] bei 973 K festgestellt, jedoch liegt bei dieser Temperatur der erste Knick bei einer Monolage, der zweite bei 1,5 Monolagen. LeLay [88] führt den ersten Knick auf den Abschluß der $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion zurück, da dann auf jedes Si-Oberflächenatom ein Au-Atom kommt. Ein Modell der 5×1 -Struktur geben Ichikawa et al. [80], eines der $\sqrt{3}$ -Struktur findet sich bei LeLay und Faurie [89]. Bei weiterer Deposition bildet sich (bei 973 K) eine 6×6 -Überstruktur, die weitere Goldatome aufnimmt, wobei eine zweite Lage angefangen wird. Wegen der geringen Austrittstiefe der 72 eV-Gold-Augerelektronen (etwa eine Monolage) steigt das Auger-Signal schwächer als zuvor an. Der zweite Knick (bei 1,5 Monolagen bei 973 K) wird auf das Wachstum dreidimensionaler Cluster zurückgeführt. Da auch hier nur die oberste Schicht zum Auger-Signal beiträgt, wächst das Gold-Signal kaum mehr an.

Das hier bei 1073 K festgestellte Verhalten entspricht also bis zu ca. einer Monolage dem bei 973 K. Der spätere Beginn der Sättigung der Auger-Amplitude bei ca. 2,5 Monolagen ist darauf zurückzuführen, daß das Clusterwachstum wegen der höheren Temperatur erst später einsetzt. Z.B. finden Ichikawa et al. [80] bei 1073 K und 1,5 Monolagen keine, bei 3,1 Monolagen jedoch Cluster. Daher ist mehr Gold in der $\sqrt{3}$ -Phase enthalten.

Eine Wiederverdampfung von Gold kann vernachlässigt werden. Bei 1073 K wird eine Desorption aus der $\sqrt{3}$ -Phase gerade nachweisbar, während die aus der 5×1 -Phase erst bei 1173 K festzustellen ist (LeLay et al. [82]). Die Annahme der thermischen Desorption aus der $\sqrt{3}$ -Phase führt auf einen Haftkoeffizienten von ca. 0,4, was jenseits der thermischen Desorptionsrate nach [82] liegt. Nach Gavriljuk und Lifshits [79] ist im Submonolagenbereich eine Diffusion von Goldatomen in den Festkörper bedeutend unwahrscheinlicher als ihre Wiederverdampfung.

Zur Clustergröße und -konzentration finden sich ebenfalls unterschiedliche Literaturangaben:

Gavrilyuk und Lifshits [79] erhalten bei 1073 K und 10 bis 20 angebotenen Monolagen Cluster mit ca. 1 μm Durchmesser, die ca. 5 % der Fläche bedecken.

Ichikawa et al. [80] sehen Cluster ähnlicher Konzentration, aber mit ca. 3 μm Durchmesser. Sie schreiben von reinen Gold-Clustern.

LeLay [88] berichtet von 30 % Flächenbedeckung bei 773 K bei über 100 Monolagen, jedoch nicht von der Größe.

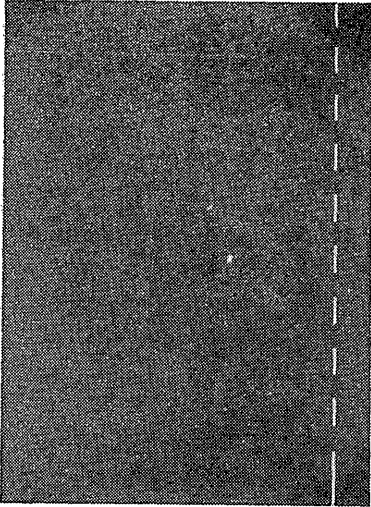
Ichinokawa et al. [81] erhalten bei 973 K und mehreren 10 Monolagen Cluster mit Durchmessern von ca. 3 μm . Mit Auger-Mikroskopie können sie die elementare Zusammensetzung der Cluster bestimmen: sie sind polykristallin, enthalten eine Mischung aus fast reinem Gold und fast reinem Silizium, ihre Gesamtzusammensetzung ist $\text{Au}_{0,66}\text{Si}_{0,34}$, also fast entsprechend dem Eutektikum $\text{Au}_{0,69}\text{Si}_{0,31}$.

Da die zitierten Arbeiten unterschiedliche Ergebnisse enthalten, werden die hier präparierten Schichten nachträglich im Raster-Elektronen-Mikroskop charakterisiert. Es wird eine Primärenergie von 25 keV verwendet, der Strahldurchmesser beträgt 40 nm.

Abb. 7 zeigt die Entwicklung der Cluster. Auf Proben mit weniger als drei angebotenen Monolagen zeigen sich keine Cluster. Bei drei angebotenen Monolagen (Abb. 7a) sind zwei größere (ca. 3 μm Durchmesser) und etwa sieben kleinere (ca. 1 μm) Cluster auf einer Fläche von $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ zu sehen. Der zweitgrößte Cluster (oben) zieht eine "Spur" hinter sich her, wie sie bei der Bewegung der Cluster in Richtung höherer Temperaturen entsteht (Ichinokawa et al. [81]).

Bei ca. acht angebotenen Monolagen entsteht Abb. 7b. Hier ist die Flächenbelegung mit Clustern bereits deutlich größer geworden. Es sind auf der gleichen Fläche wie in Abb. 7a etwa zehn größere Cluster (ca. 3 μm) und etwa 150 kleinere (ca. 1 μm) zu finden. Offenbar hat ein starkes Clusterwachstum stattgefunden, wobei auch teilweise Koaleszenz zu bemerken ist (in Bildmitte). Mit der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDAX) lassen sich größere Cluster (3 μm) untersuchen, sie bestehen danach aus $\text{Au}_{0,53}\text{Si}_{0,47}$, was mit dem Ergebnis von Ichinokawa et al. [81] $\text{Au}_{0,66}\text{Si}_{0,34}$ näherungsweise übereinstimmt. Bei der EDAX ist jedoch die Ortsauflösung problematisch, da der untersuchte Bereich wegen Mehrfachstreuung größer ist als der primär bestrahlte mit 40 nm Durchmesser. Man erhält also ein überpro-

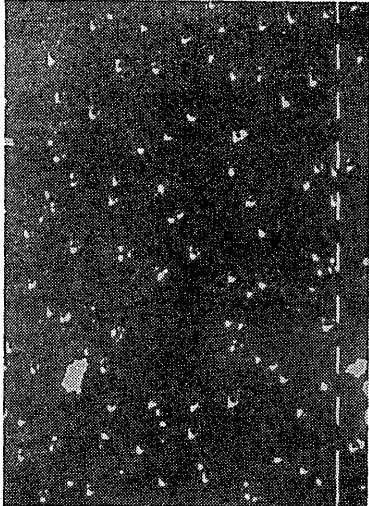
a:



b:



c:



d:



Abb. 7. Im Raster-Elektronen-Mikroskop aufgenommene Bilder von Gold auf Silizium (111). a: drei angebotene Monolagen, b: acht Monolagen, c und d: 38 Monolagen. Ein Balken bedeutet 10 μm (a-c) bzw. 1 μm (d).

portional großes Si-Signal aus der Umgebung des Clusters, möglicherweise auch vom Material darunter.

In Abb. 7 c und d sind Proben mit ca. 38 angebotenen Monolagen dargestellt. Der Unterschied zu Abb. 7b liegt darin, daß die Kristallite größer sind und eine andere Form haben (Abb. 7d). Die Kristallitdichte ist näherungsweise gleich. Setzt man ein Gold-Silizium-Mischungsverhältnis von $Au_{0,66}Si_{0,34}$ [81] voraus, kann man aus der angebotenen Materialmenge und der gemessenen Kristallitdichte ein Verhältnis der Höhe zum Radius von 0,55 berechnen, dies gilt sowohl für die Cluster in Abb. 7b wie in 7c.

Die Cluster in Abb. 7c bestehen teilweise aus drei zusammengesetzten gleichseitigen Dreiecken mit der Kantenlänge von ca. 2,5 μm . Diese Dreiecke sind alle in einer Richtung ausgerichtet. Neben den Dreiecken sind einige runde Cluster mit ca. 3 μm Durchmesser vorhanden. Die beiden großen Gebilde im unteren Bildteil sind Staubpartikel. Die dreieckige Form der Kristallite wird ebenfalls von Swiech et al. [84] bei 900 K beobachtet, beim Abkühlen auf 650 K verändert sie sich jedoch in eine runde Form. Beim Aufheizen auf 900 K nehmen sie wieder die dreieckige Form an. Die dort beobachteten Dreiecke haben allerdings Kantenlängen von nur 1,5 μm .

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ab ca. drei Monolagen Cluster auf dem Silizium aufwachsen. Bei ca. 38 Monolagen findet man dreieckige Cluster. Die Flächenbedeckung mit Clustern ist bei ca. 8 Monolagen etwa 0,5 %, bei 38 Monolagen 2 %.

4.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie an Gold auf Silizium

Um über einige Stunden reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten, muß bei den Untersuchungen an Silizium im Spektrometerrezipienten die Kryopumpe in Betrieb genommen werden. Beim Pumpen ausschließlich mit der Turbopumpe liegt der Restgasdruck bei ca. $4 \cdot 10^{-8}$ Pa, das führt zu maximalen Meßzeiten von 30 Minuten. Beim Betrieb der Kryopumpe (mit flüssigem Helium) liegt der Druck bei ca. $3 \cdot 10^{-9}$ Pa, was einige Stunden Meßzeit erlaubt.

Abb. 8 zeigt ein Energieverlustspektrum einer ausgeheizten sauberen Si(111)-Probe. Die Primärenergie liegt bei 50 eV und der Winkel θ_i bei 60° . Diese Parameter führen zu höheren Zählraten als kleinere Winkel bzw. höhere Energien. Die Energieauflösung liegt bei ca. 80 meV, was für diese Anwendung ausreicht und gute Primärströme (ca. 100 nA) und hohe Zählraten liefert. Der Analysator steht im Spekularwinkel über der Probe.

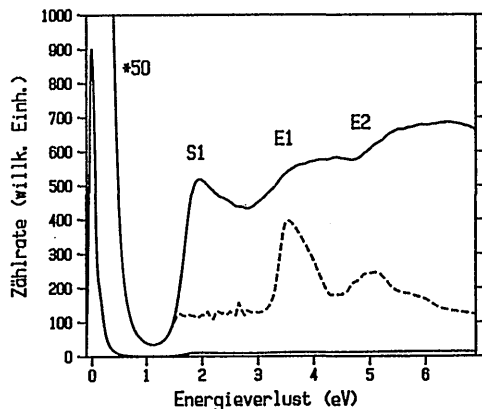


Abb. 8. Elektronenenergieverlustspektrum von sauberem Si (111) bei 50 eV Primärenergie, $\theta_i = 60^\circ$, im Spekularwinkel. Die untere Kurve ist mit einer optisch gemessenen dielektrischen Funktion von Si nach Edwards (in Palik [54]) berechnet. S1 entspricht einer Änderung von Oberflächenzuständen, E1 und E2 sind Volumenbandübergänge.

Neben dem Maximum der elastisch reflektierten Elektronen erkennt man in Abb. 8 verschiedene Energieverluste. Die gestrichelte Kurve repräsentiert ein aus einer dielektrischen Funktion, die optisch gemessen worden ist (nach Edwards, in [54]), errechnetes Energieverlustspektrum. Die verschiedenen Energieverlustmaxima sind gekennzeichnet: S1 ist ein Übergang, an dem Oberflächenzustände beteiligt sind. Er taucht in der Energieverlustfunktion, die aus der dielektri-

schen Funktion des Volumens berechnet wurde, natürlich nicht auf. E1 und E2 sind Volumenbandübergänge, wobei E1 im gemessenen Spektrum besser reproduziert wird als der weichere E2. Wegen der indirekten Bandlücke sieht man bei 1,1 eV keinen Bandübergang. Die erhöhte Breite des Peaks der elastischen Streuung gegenüber der des Primärstrahls erklärt sich aus der Aufspaltung des Oberflächenbandes mit Bandlücke von 250 meV der 2×1 -Rekonstruktion (die man nach Spalten erhält) beim Ausheizen in viele Sub-Bänder der 7×7 -Überstruktur [60]. Abb. 8 stimmt gut mit einem von Froitzheim [57] an Si(111)- 7×7 gemessenen Spektrum überein.

Variiert man den Einfallswinkel Θ_i , erwartet man nach Gl. (8) im Spekularwinkel eine Intensität, die proportional zu $\tan(\Theta_i)$ ist. Abb. 9 zeigt die Zählraten bei 6 eV Energieverlust, Abb. 10 die für die S1-Anregung. In beiden Fällen ist die Zählrate näherungsweise proportional zu $\tan(\Theta_i)$. Abweichungen resultieren hauptsächlich aus der Schwierigkeit, den Analysator genau im Spekularwinkel zu justieren.

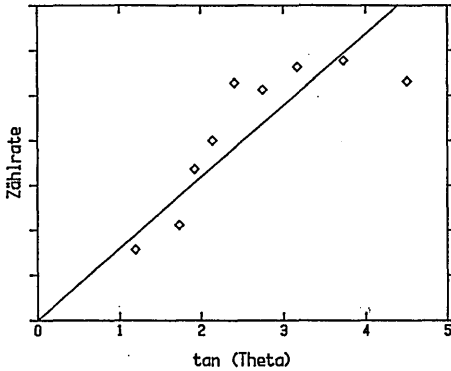


Abb. 9. Zählraten bei einem Energieverlust von 6 eV für Si (111) bei 50 eV Primärenergie im Spekularwinkel.

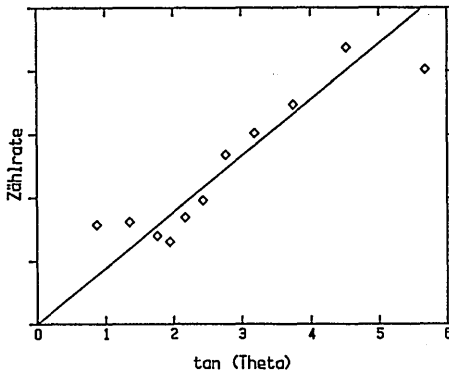
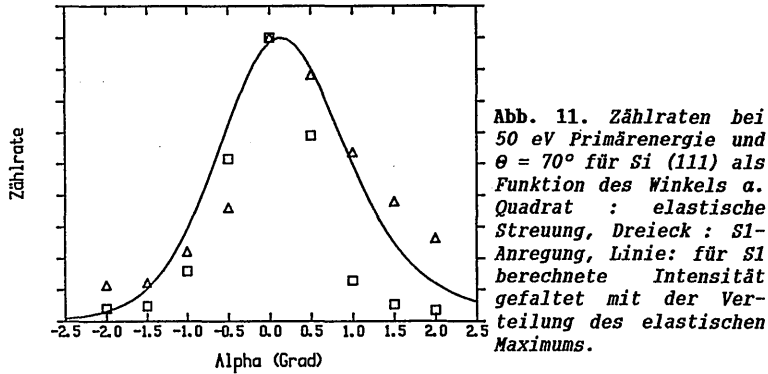


Abb. 10. Zählraten der S1-Anregung des Si (111) bei 50 eV Primärenergie im Spekularwinkel.



In Abb. 11 sind die Zählraten für elastische Streuung (\square) und für die S1-Anregung (\triangle) dargestellt, hier wurde die saubere Siliziumprobe mit Elektronen unter $\theta_1 = 70^\circ$ beschossen und der Analysator um den Spekularwinkel gedreht. Der Analysatorwinkel gegenüber der Flächennormalen ist hier (wie in Gl. (8)) $\theta_s = \theta_1 - \alpha$. Die Halbwertsbreite des elastisch gestreuten Strahls ist etwas größer als 1° , dies erklärt sich aus der Überlagerung der Winkeldivergenz des Primärstrahls mit dem Öffnungswinkel des Analysators. Die Verbreiterung durch die Probe ist also vernachlässigbar. Dies gilt im übrigen auch, falls mehrere Monolagen Gold aufgedampft werden. Die Verteilung der S1-Anregung ist breiter als die des Peaks der elastischen Streuung, das Maximum ist ein wenig (ca. $0,2^\circ$) in Richtung der Oberflächen-Normalen verschoben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Intensität nach Gleichung (8) gefaltet mit der Verteilung des Maximums der elastischen Streuung, die als Gauss-Kurve angenähert wird. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die gemessenen Werte mit der Theorie überein, wobei die Fehler beim Messen des Winkels α mit ca. $0,2^\circ$ durch die Hysterese des Antriebs des Analysators die größten sind. Außerdem wird hier die Streuung in Seiten-Richtung, die durch die Integration über β repräsentiert wird, vernachlässigt. Statistische Fehler der Zählraten sind vernachlässigbar. Aus Abb. 11 ist ersichtlich, daß Energieverlustmessungen nur im Spekularwinkel sinnvoll sind, da andernfalls die Zählraten im Verhältnis zum Untergrundrauschen unnötig absinken.

In Abbildung 12 sind Energieverlustspektren von Proben mit unterschiedlichen angebotenen Goldmengen dargestellt. Mit steigender Materialmenge ändern sich die Spektren:

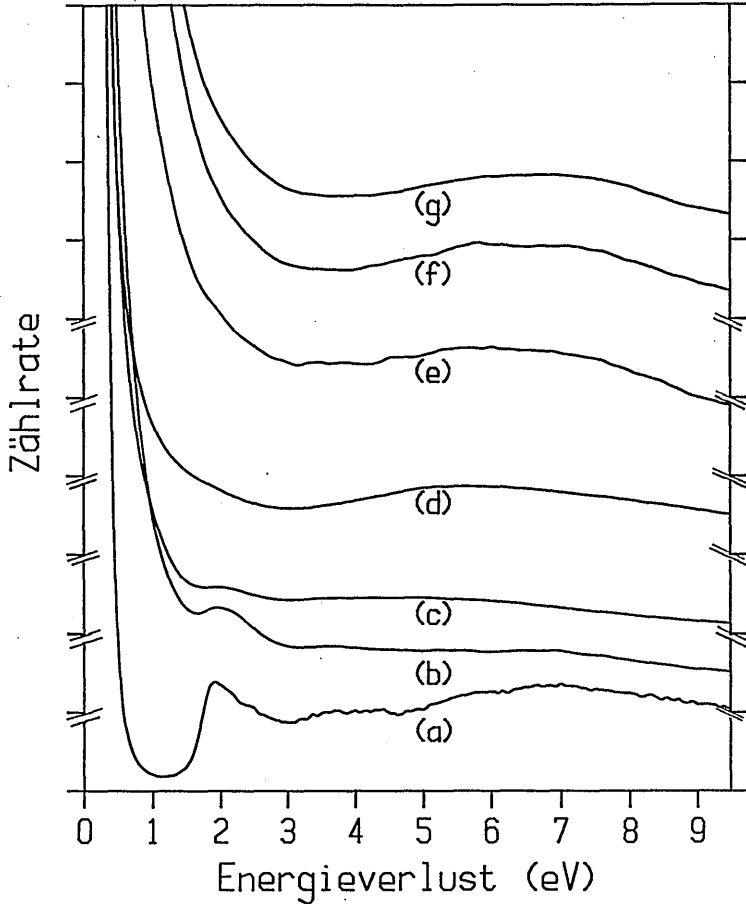


Abb. 12. Elektronenenergieverlustspektren für verschiedene bei 1073 K aufgedampfte Goldschichten auf Si (111) bei 50 eV Primärenergie, $\theta_r = 70^\circ$ im Spekularwinkel. (a): 0 angebotene Monolagen, (b): 1 Monolage, (c): 1,5 Monolagen, (d): 2,2 Monolagen, (e): 3 Monolagen, (f): 8 Monolagen, (g): 38 Monolagen.

Die S1-Anregung wird kleiner und verschwindet bei ca. 1,8 Monolagen ganz. Abb. 13 zeigt ihre Intensität nach Untergrundabzug als Funktion der angebotenen Materialmenge. Der Meßpunkt bei 0,6 Monolagen liegt (wahrscheinlich wegen einer verschmutzten Probenoberfläche durch schlechten Wärmekontakt beim Ausheizen) etwa um einen Faktor 2 bis 3 zu niedrig. Ansonsten fällt die S1-Intensität monoton mit wachsender angebotener Materialmenge und verschwindet bei 1,8 Monolagen ganz. Offenbar verhindert die Gold-Deposition die S1-Anre-

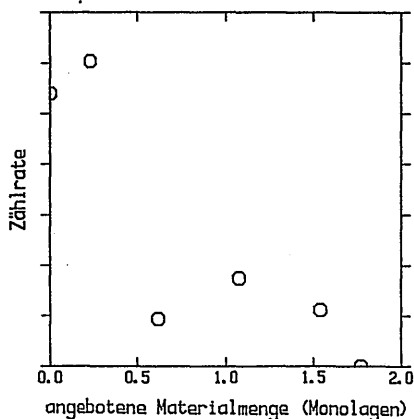


Abb. 13. Zählraten der Si-Anregung bei 50 eV, $\theta_r = 70^\circ$, im Spekularwinkel.

gung. Da diese erst bei 1,8 Monolagen verschwindet, wird anscheinend eine zweite Lage mit Gold angefangen, ehe auf der gesamten untersuchten Fläche der Probe die erste Lage vollendet ist. Da sich die Goldatome zunächst bevorzugt an Oberflächenstufen ($\sqrt{3}$ -Phase) bzw. auf Terrassen ($\sqrt{3}$ -Phase) (Ichikawa et al. [80]) anlagern, existiert eine Beweglichkeit der Au-Atome auf der Oberfläche, die genügend große Bereiche freiläßt (wahrscheinlich auf glatten Flächen), um Si-Übergänge zu ermöglichen. Die Auger-Spektroskopie ist zu ungenau um nachzuweisen, daß bei einer angebotenen Monolage etwa 25 % der Fläche unbedeckt bleiben, dafür andere Stellen bereits mit einer zweiten Lage bedeckt sind. Ab ca. 1,8 Monolagen ist jedoch die gesamte Silizium-Oberfläche mit Gold bedeckt. Für eine genaue quantitative Diskussion wäre zu berücksichtigen, daß Analysator und Monochromator unter 70° zur Probennormalen stehen.

Im Silizium-Interbandbereich (3 eV bis 9 eV) wird der Kurvenverlauf zunächst flacher (1 bis 1,5 Monolagen), ab 2,2 Monolagen entsteht ein breites Maximum bei ca. 5,2 eV, das sich mit steigender angebotener Materialmenge nicht mehr signifikant verändert. Die Breite des Peaks für elastische Streuung steigt mit wachsender Materialmenge bis 3 Monolagen an und ändert sich dann nicht mehr. Da die Spektren (d)-(g) in Abb. 12 im wesentlichen die $\sqrt{3}$ -Phase repräsentieren, sind sie von der angebotenen Materialmenge unabhängig. Ihr Verlauf ist sehr ähnlich mit dem, den Mathieu et al. [90] bei einer Monolage Au auf Si (111) bei Raumtemperatur erhalten. Offenbar hat die höhere Aufdampftemperatur fast keinen Einfluß auf die Energieverlustfunk-

tion der AuSi-Phase. Allerdings verhindert sie anscheinend, daß reine Goldcluster mit relativ großer Flächenbelegung entstehen, wie sie Mathieu et al. [90] bei 300 K finden.

Keines der Spektren zeigt den für Gold typischen Plasma-Energieverlust bei 2,5 eV. Auch durch Abzug von Spektren mit kleiner (2,2 Monolagen) von solchen mit großer (38 Monolagen) Goldbedeckung kann kein Plasmapeak, der oberhalb des Rauschens liegt, festgestellt werden. Da die Bedeckung der Oberfläche mit Clustern unter 2 % liegt, repräsentieren die Spektren hauptsächlich die $\sqrt{3}$ -Phase. Da die Zählraten der $\sqrt{3}$ -Phase mit denen einer Goldschicht vergleichbar sind (s. Abb. 8, 9 und 23), kann hier leider kein Rückschluß auf die Zusammensetzung der Cluster gezogen werden. Um eine Flächenbedeckung von 10 % zu erreichen, müßte man ca. 400 Monolagen Gold aufdampfen. Leider ist das Fassungsvermögen des verwendeten Ofens zu klein, um diese Materialmenge zu verdampfen. Außerdem dürfte die Verschmutzung der Probe durch Restgas in der langen Bedampfungszeit nicht mehr zu vernachlässigen sein.

Ein Vergleich zwischen den Spektren der $\sqrt{3}$ -Phase und der von Hauser et al. [91] für Gold-Silizium-Legierungen $Au_{1-x}Si_x$ (mit $x = 0$ bis 0,25) gemessenen Volumenenergieverlustfunktion $Im(-1/\epsilon)$ ist hier nicht sinnvoll, da die $\sqrt{3}$ -Phase etwa einem x von 0,45 entspricht, eine solche Legierung wird von Hauser jedoch nicht untersucht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei 1073 K und mehr als drei angebotenen Monolagen Cluster auf dem Silizium wachsen. Die Energieverlustspektren erlauben keine quantitativen Aussagen über ihre Zusammensetzung. Die Spektren der bei 1073 K präparierten $\sqrt{3}$ -Phase entsprechen denen, die Mathieu et al. [90] bei Raumtemperatur und einer Monolage erhalten. Die (lateral mittelnde) Elektronenenergieverlustspektroskopie ist zu unsicher interpretierbar, um weitere Erkenntnisse als die hier vorgestellten zu liefern. Für nachfolgende Arbeiten wäre eine systematische In-situ-Untersuchung des Wachstums von Gold auf Silizium mit einem Transmissions- oder Rastertunnelmikroskop von Interesse, da eine Ortsauflösung bei der Interpretation der Ergebnisse von großem Vorteil ist.

5. Untersuchungen an Gold auf Glimmer

5.1. Charakterisierung der Aufdampfschichten

Die luftgespaltenen Muskovit-Glimmer-Proben ($\text{KAl}_2\text{Si}_2\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) werden nach dem Einschleusen zunächst eine Stunde lang bei 873 K getempert. Im Restgas-Massenspektrum erkennt man neben H_2O , CO_2 und deren Spaltprodukten auch Kalium, das von der Oberfläche verdampft. Die abgedampften Kalium-Atome sorgen für Oberflächen-Defekte, an denen Gold-Kristallite wachsen können. Die Ausheizprozedur entfernt außerdem Verunreinigungen von dem Kristall. Man erhält nach dem Tempern ein scharfes LEED-Bild.

Die Goldschichten werden mit einer Rate von $5,9 \cdot 10^{12}$ Atomen pro $\text{s} \cdot \text{cm}^2$ bei 573 K aufgedampft. Abb. 14 zeigt ein Auger-Elektronen-Spektrum einer Schicht mit $6,5 \cdot 10^{14}$ Atomen/ cm^2 . Außer Aluminium, Silizium und Kalium erkennt man an dem kleinen Dip bei 69 eV, daß nur eine geringe Flächenbedeckung mit Gold-Atomen erreicht wird. Da die relativen Fehler beim Auswerten dieser kleinen Auger-Amplituden sehr groß werden, wird auf ihre systematische Untersuchung verzichtet. Der Anteil der Kohlenstoffverunreinigungen (272 eV) entspricht der Nachweisgrenze und ist nicht weiter störend.

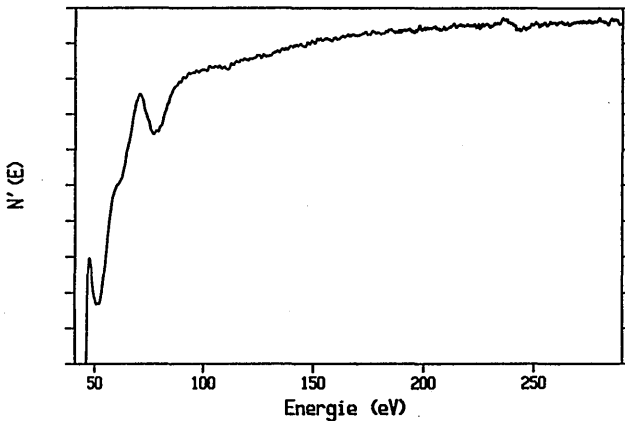


Abb. 14. Auger-Elektronen-Spektrum von $6,5 \cdot 10^{14}$ Goldatomen/ cm^2 auf Glimmer bei 573 K aufgedampft. Der Peak von Al liegt bei 51 eV, der von Au bei 69 eV, der von Si bei 85 eV und der von K bei 245 eV.

Die Charakterisierung der Proben stützt sich hier auf die Transmissionselektronenmikroskop-Untersuchungen. Die im Spektrometer untersuchten Proben werden im Präparationsrezipienten mit ca. 20 nm Kohlenstoff bedampft, die Glimmerunterlagen in Flußsäure aufgelöst und die Schichten auf Goldnetzchen aufgefangen. Einige Proben werden in Wasser abgelöst, was jedoch nur eine Erfolgsquote von 20 % hat, in den anderen Fällen löst sich die Kohlenstoffschicht nicht von der Unterlage. Diese mit Wasser abgelösten Schichten dienen der Kontrolle, ob die Goldcluster womöglich von der Flußsäure angegriffen werden. Es stellt sich kein nennenswerter Unterschied heraus, die Cluster werden also nicht geätzt. Es werden Schichten von $5,3 \cdot 10^{14}$ bis $29,5 \cdot 10^{14}$ Atomen pro cm^2 untersucht.

Die Schichten werden wie die auf der Kohlenstoffunterlage aufgedampften Proben elektronenmikroskopiert, die Negative mit einem Bildauswerteverfahren ausgewertet. Wegen der geringen Flächenbedeckung werden bei jeder Probe zwei Negative an je drei bis vier Stellen ausgewertet, um zu einer ausreichenden statistischen Sicherheit zu kommen.

Abb. 15 zeigt die Kristallitgrößenverteilung bei $6,5 \cdot 10^{14}$ Goldatomen/ cm^2 . Der relativ steile Abfall zu großen Durchmessern deutet darauf hin, daß noch keine Koaleszenz stattgefunden hat. In Abb. 16 ($2,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ist der Anteil der größeren Kristallite gewachsen, wahrscheinlich hat hier schon die Koaleszenz eingesetzt. Die Verteilung der Kristallite ist in beiden Fällen ausreichend schmal (die Halbwertsbreite ist etwa 40 % des mittleren Durchmessers), so daß in der Betrachtung in Kapitel 5.2. jeweils nur der aus der mittleren Fläche berechnete Durchmesser benutzt wird.

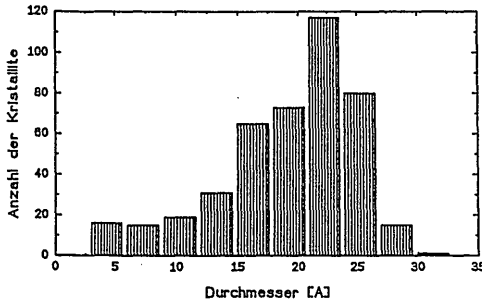


Abb. 15. Kristallitgrößenverteilung von $6,5 \cdot 10^{14}$ Goldatomen/ cm^2 auf Glimmer, bei 573 K aufgedampft.

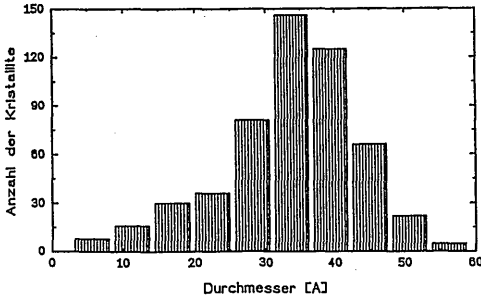


Abb. 16. Kristallitgrößenverteilung von $2,9 \cdot 10^{15}$ Goldatomen/cm² auf Glimmer, bei 573 K aufgedampft.

Abb. 17 zeigt das Elektronenbeugungsbild einer Probe mit 10^{15} Goldatomen/cm². Offenbar hat hier epitaktisches Wachstum stattgefunden (die Beugungsringe zeigen helle Punkte mit sechszähliger Symmetrie), was auf eine saubere Unterlage und eine geringe Aufdampfrate schließen läßt. Das Gold wächst nach Thèye [92] mit der $\langle 111 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Unterlage auf, so entsteht die sechszählige Symmetrie.

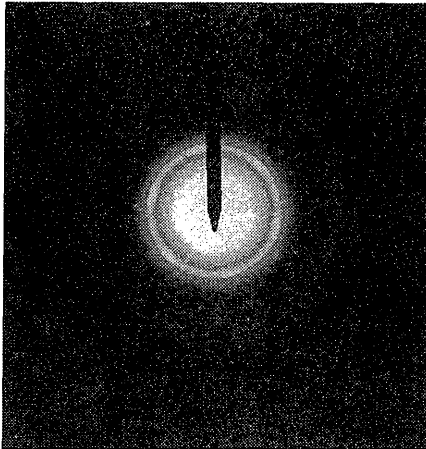


Abb. 17. Elektronenbeugungsbild einer Probe mit 10^{15} Atomen/cm² Gold auf Glimmer

Das Wachstum von Gold auf Glimmer wurde von Elliot [93] und von Cardoso und Harsdorff [72] untersucht. Jüngere Untersuchungen (Putnam et al. [94], Chidsey et al. [95]) benutzen Raster-Tunnel-Mikroskope, um die Eigenschaften dickerer Goldschichten auf Glimmer, insbesondere ihre Eignung als Unterlage bei der Untersuchung organischer Moleküle festzustellen.

Nach Cardoso und Harsdorff läßt sich das Wachstum von Gold auf Glimmer mit der kinetischen Keimbildungstheorie beschreiben. Gold-

atome treffen auf die Probenoberfläche, dort können sie in Fehlstellen der Unterlage gefangen werden, wiederverdampfen oder zweiatomige Moleküle bilden. Unter Berücksichtigung der Defektstellen in den Ratengleichungen (Schmeißer u. Harsdorff [96]) erhält man für die Kristallitdichte bei genügend kleinen Raten (das Entstehen zweiatomiger Moleküle durch zufälliges Treffen zweier Atome auf einer defektfreien Oberfläche wird vernachlässigt) eine lineare Abhängigkeit von der angebotenen Materialmenge, solange keine Koaleszenz auftritt. Die mittleren Clusterdurchmesser sind der Wurzel der angebotenen Materialmenge und daher der Wurzel der Aufdampfzeit proportional. Der durch Goldcluster belegte Anteil der Oberfläche ist dann zum Quadrat der Aufdampfzeit proportional.

Abb. 18 zeigt die Kristallitdichten als Funktion der angebotenen Materialmenge. Es werden im folgenden nur Cluster, die größer als 0,5 nm im Durchmesser sind, berücksichtigt, da kleinere Cluster nicht von Phasenkontrasten zu unterscheiden sind. Die Meßwerte der mit Wasser (\diamond) bzw. Flußsäure (\square) abgelösten Proben weichen nur unbedeutend voneinander ab. Die Streuung der Meßwerte erklärt sich aus Fehlern in der Messung der angebotenen Materialmenge (max. 10 % beim Ablesen des Schwingquarzes) und bei der Schwellenwertsetzung bei der Bildauswertung (ca. 8 %) sowie in der Temperatureinstellung, wo zwischen Probentemperatur und der vom Thermoelement gemessenen Temperatur Abweichungen von einigen K auftreten können.

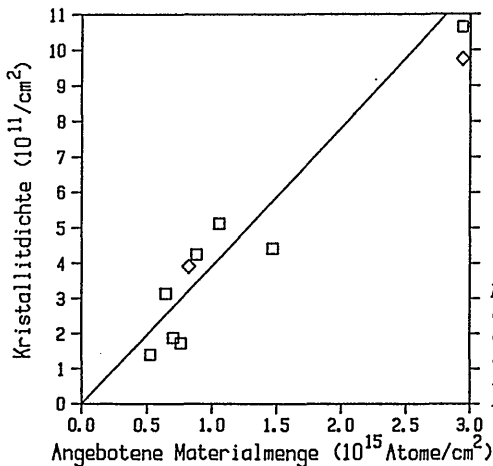


Abb. 18. Kristallitdichten von Gold auf Glimmer, bei 573 K aufgedampft, die Rate beträgt $5,9 \cdot 10^{12}$ Atome/cm 2 s.

Die arithmetischen Mittel der Clusterdurchmesser (Abb. 19) sind der Wurzel der Aufdampfzeit im Rahmen der Meßgenauigkeit proportional. Auch hier zeigt sich, wie bei den Flächenbedeckungen (Abb. 20), kein signifikanter Unterschied zwischen den mit Wasser (\diamond) und den mit Flußsäure abgelösten (\square) Schichten.

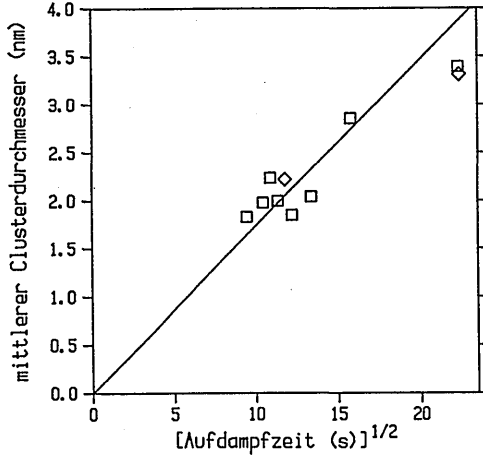


Abb. 19. Clusterdurchmesser als Funktion der Wurzel der Aufdampfzeit, die Rate beträgt $5,9 \cdot 10^{12}$ Atome/cm²s, die Temperatur 573 K.

Abb. 20 zeigt die Anteile der durch Goldcluster belegten Fläche. Diese Anteile sind (im Rahmen der Meßgenauigkeit) proportional zum Quadrat der Aufdampfzeit.

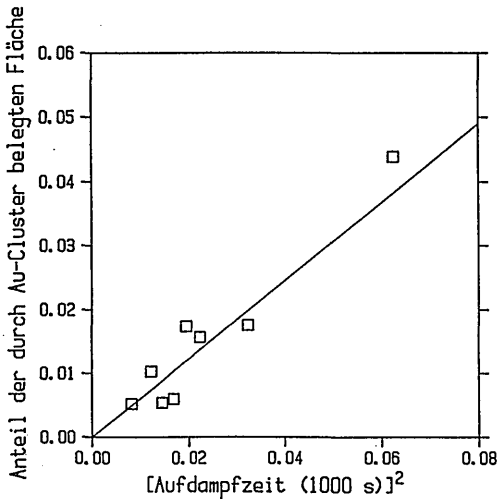


Abb. 20. Flächenbelegungen als Funktion des Quadrates der Aufdampfzeit, die Rate beträgt $5,9 \cdot 10^{12}$ Atome/cm²s, die Temperatur 573 K.

Das Verhalten, daß die Flächenbedeckung proportional zum Quadrat der Aufdampfzeit und die Durchmesser zur Wurzel derselben sind, legt

eine Mindestclustergröße für sinnvolle Untersuchungen fest. Bei der dünnsten untersuchten Schicht beträgt die Zählrate nur ca. 14 s^{-1} beim Gold-Plasmaenergieverlust. Will man halb so große Cluster untersuchen, erhält man nur noch $1/16$ der Flächenbelegung und damit Zählraten unter 1 s^{-1} , was nicht mehr sinnvoll meßbar ist, die 14 s^{-1} stellen bereits eine Untergrenze dar. Die erhaltenen kleinen Flächenbelegungen haben den Vorteil, daß bei der Energieverlustspektroskopie davon ausgegangen werden kann, daß sich die Cluster nicht gegenseitig beeinflussen.

Um Erkenntnisse über die Form der Cluster zu gewinnen, wurde Abb. 21 aufgenommen. In Abb. 21 a ist eine Probe mit $2,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ angebotenen Goldatomen unter 0° aufgenommen. In Abb. 21 b und c ist dieselbe Stelle um $+45^\circ$ bzw. -45° verkippt aufgenommen. Die Drehachse verläuft senkrecht durch die Abbildung. Wären die Cluster halbkugelförmig, sollten sie in der Projektion unter 45° in der Richtung senkrecht zur Drehachse um einen Faktor $1/2 + \sqrt{2}/4 \approx 0,85$ verkürzt erscheinen. Der hier erkennbare Verkürzungsfaktor beträgt jedoch nur ca. 0,95, wobei sich Unterschiede von Kristallit zu Kristallit bemerkbar machen. Die Cluster werden daher im folgenden als näherungsweise kugelförmig betrachtet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Goldcluster ein aus anderen Arbeiten erwartetes Wachstumsverhalten zeigen.

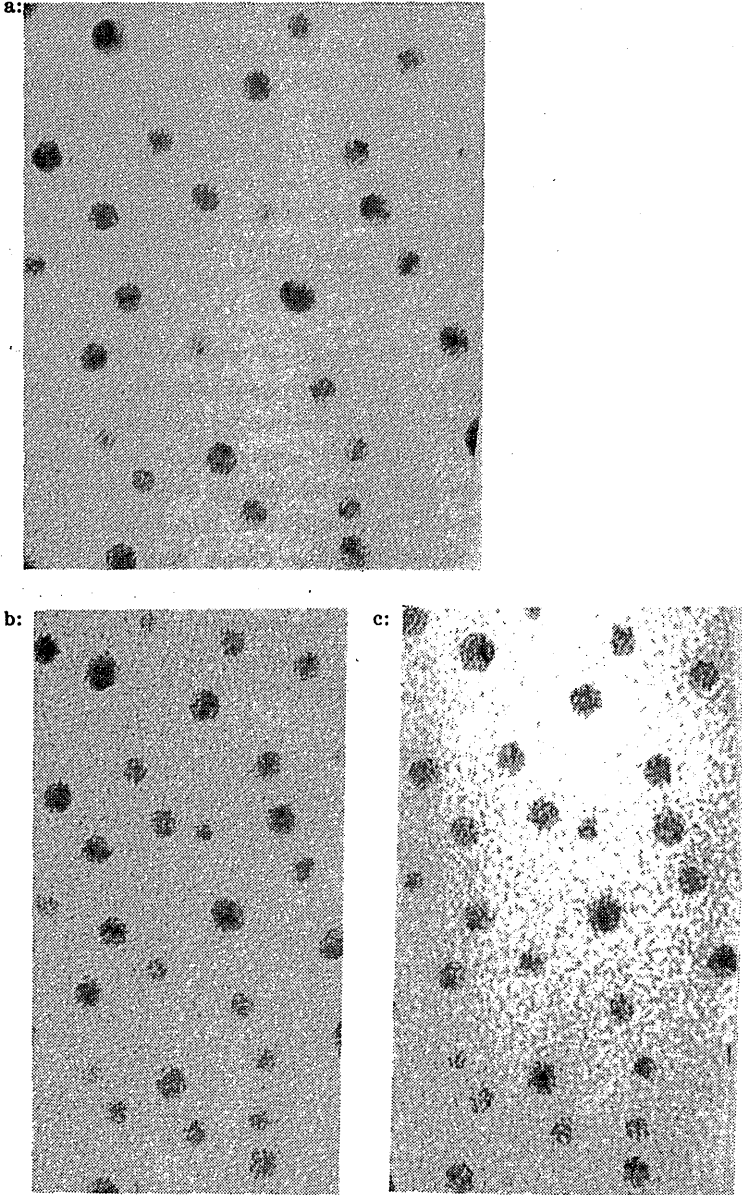


Abb. 21. Zur Form der Cluster: Probe mit $2,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ angebotenen Goldatomen, unter 0° (a), unter 45° (b) und unter -45° (c) aufgenommen. Die Drehachse verläuft senkrecht. Da die Winkeländerung die Projektion der Cluster auf den Film nicht signifikant beeinflusst, kann man näherungsweise von einer Kugelform ausgehen.

5.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie an Gold auf Glimmer

Abb. 22 zeigt ein Elektronenenergieverlustspektrum einer sauberen Glimmer-Probe. Die Primärenergie beträgt 200 eV, da sich bei niedrigeren Energien Aufladungserscheinungen bemerkbar machen. Der Energieverlustbereich vom Peak der elastischen Streuung bis ca. 6 eV zeigt sehr geringe Zählraten, ab ca. 6 eV machen sich verschiedene Anregungen bemerkbar. Der Verlauf bis ca. 20 eV entspricht der von Büchner [73] mit schnellen Elektronen gemessenen Energieverlustfunktion. Die Zählraten zwischen 1 und 6 eV resultieren wahrscheinlich aus Oberflächen-Verunreinigungen. Bei ca. 9,9 eV liegt nach Büchner eine Exzitonenanregung im SiO_4 des Glimmers, bei 11,2 eV ein Bandübergang, bei 15,4 eV und 20,1 eV liegen Anregungen der Si-O-Bindungen vor.

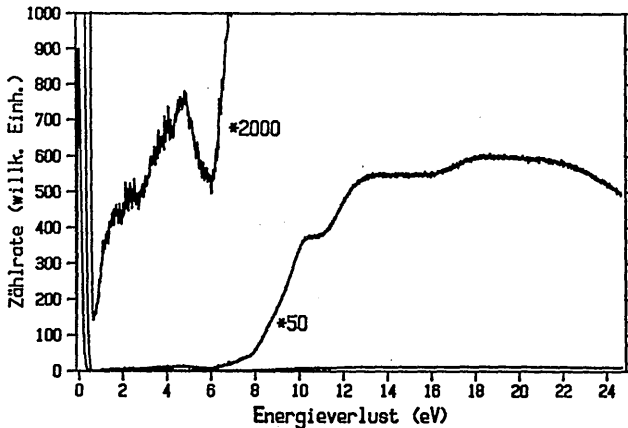


Abb. 22. Elektronenenergieverlustspektrum von Glimmer bei 200 eV Primärenergie, $\theta_i = 70^\circ$, im Spekularwinkel.

Die niedrige Zählrate bis 6 eV Verlustenergie erlaubt, ϵ_2 für Glimmer näherungsweise null zu setzen, für ϵ_1 erhalten Atkins und Misell [97] ca. 1,1, wobei ϵ_1 zwischen 1 eV und 5 eV mit einer Genauigkeit von ca. 5 % als konstant angesehen werden kann. Die niedrigen Zählraten in diesem Bereich halten den Fehler beim Untergrundabzug gering. Da die Gold-Flächenbedeckungen recht klein sind, kann man die normierten Spektren direkt voneinander subtrahieren. Bei Proben mit großer Flächenbelegung kann sogar auf einen Untergrundabzug verzichtet werden.

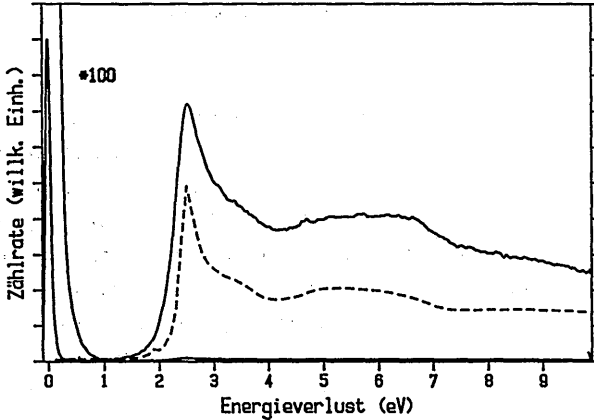


Abb. 23. Elektronenenergieverlustspektrum einer Goldschicht mit ca. 10 nm Kristallitdurchmesser auf Glimmer bei 200 eV Primärenergie, $\theta_i = 70^\circ$ im Spekularwinkel, bei 573 K aufgedampft. Gestrichelte Kurve: nach optischen Daten (Lynch und Hunter in [54]) berechnet.

In Abb. 23 ist in der oberen Kurve das Energieverlustspektrum der größten untersuchten Schichtdicke (Cluster mit ca. 10 nm Durchmesser) auf Glimmer dargestellt. Die gestrichelte Kurve darunter wird mit einer von Thèye [92] optisch gemessenen dielektrischen Funktion, die bei Lynch und Hunter (bei Palik [54]) aufgelistet ist, errechnet. Da die Cluster relativ groß sind, ist Gleichung (4) anwendbar. Bei ca. 2,5 eV liegt die Oberflächenplasmaschwingung, bei höheren Energieverlusten finden 5d-6sp-Bandübergänge [30] statt. Da der mit Gold belegte Flächenanteil groß ist, sind keine auf die Unterlage zurückzuführenden Anteile im Spektrum festzustellen. Die gemessene Kurve reproduziert die aus den optischen Messungen errechnete gut, wenn man berücksichtigt, daß die Cluster hier 10 nm Durchmesser haben, die von Thèye optisch untersuchte Schicht nach Aspnes et al. [98] jedoch aus Kristalliten mit ca. 20 nm Durchmesser besteht. Der Plasma-Peak der hier untersuchten Probe ist daher breiter und niedriger. Es stand leider kein Gold-Einkristall zur Verfügung, um eine quasi unendliche Kristallitgröße zu untersuchen.

Da bei kleineren Clustern die dielektrische Streutheorie für glatte Oberflächen nicht mehr gültig ist, wird hier für diese die Theorie für Elektronenstreuung an Kugeln [44-46], Gl. (13) angewendet. Für den Vergleich der Energieverlustspektren mit theoretischen Ergebnissen sind mehrere Wege möglich, deren Vor- und Nachteile im folgenden

kurz geschildert werden:

Falls Moden, die oberhalb der ($l=1$)-Mode liegen, vernachlässigbar wären, könnte man mit Gl. (13) die Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/(\epsilon+2))$ berechnen und mit Kramers-Kronig-Analyse nach [21] $\text{Re}(-1/(\epsilon+2))$ errechnen, wobei für Energieverluste über 6 eV die dielektrische Funktion nach [54] einzusetzen wäre. Damit könnte man $\epsilon(\hbar\omega)$ berechnen. Da hier aber auch andere als die Dipol-Mode angeregt werden (Abb. 2a), ist $\text{Im}(-1/(\epsilon+2))$ nicht direkt aus den Spektren zu evaluieren, die Kramers-Kronig-Analyse also nicht sinnvoll einzusetzen.

Der umgekehrte Weg, theoretisch berechnete ϵ in die Gleichung (13) einzusetzen und die errechneten mit den gemessenen Energieverlustspektren zu vergleichen, wäre zwar möglich, aber (u.a. aus Rechenzeitgründen) zu aufwendig.

In der weiteren Betrachtung wird zunächst davon ausgegangen, daß bei 200 eV die ($l=1$)-Mode den größten Anteil hat, die Moden mit höherem l werden vernachlässigt. Anstelle der dielektrischen Funktion wird im folgenden die Größenabhängigkeit von Γ und w_s nach Gl. (22) evaluiert und mit anderen Arbeiten verglichen.

In Abb. 24 ist der Faktor Y_1 , mit dem $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ zur Berechnung der differentiellen Energieverlustwahrscheinlichkeit nach Gl. (13) für $l=1,2,3$ zu multiplizieren ist, für eine Kugel mit 1,5 nm Radius als Funktion des Energieverlusts dargestellt. Die Integration über den Stoßparameter b ist durchgeführt. Man erhält damit:

$$\frac{dW}{d\hbar\omega} = \frac{N P}{\cos \theta_1} \cdot \sum_{l=1}^{\infty} Y_l \cdot \text{Im} \frac{-1}{\epsilon+1+1/l} .$$

Für $l= 2$ bzw. 3 ist Y_l im hier interessierenden Bereich unter 3 eV näherungsweise konstant und um einen Faktor von mindestens drei kleiner als Y_1 . Die durchgezogene Linie ist proportional zum Kehrwert des Energieverlusts. Sie nähert sich (mit kleinen Abweichungen zwischen 1,5 eV und 2 eV) gut an die berechneten Y_l an. Für die Auswertung der Energieverlustspektren wird zur Vereinfachung zunächst angenommen, daß nur die Dipol-Mode angeregt wird. Y_1 wird mit $1/\hbar\omega$ angenähert. Da andere Fehlerquellen (s. Diskussion der

Halbwertsbreiten) größere Abweichungen als die in Abb. 24 erkennbare verursachen, ist diese Vereinfachung vertretbar.

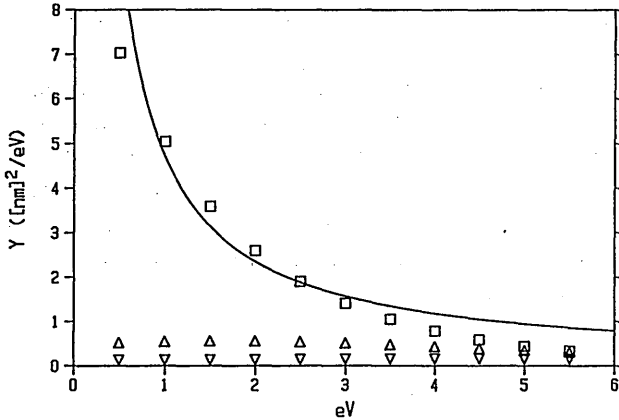


Abb. 24. Energieverlustabhängigkeit des Faktors Y_1 für die Moden mit $l=1$ (□), 2 (△) und 3 (▽) bei 200 eV Primärenergie und 1,5 nm Radius nach Gl. (13). Die durchgezogene Linie ist proportional zum Kehrwert des Energieverlusts und dient als Näherung für die ($l=1$)-Mode.

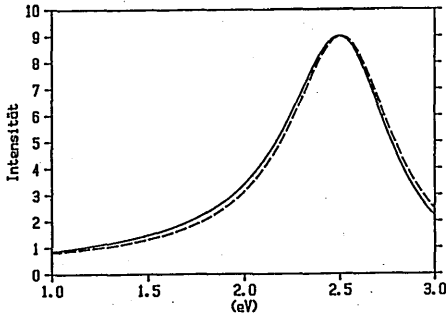


Abb. 25. Vergleich des Einflusses von Gl. (13) nach Abb. 24 für $l=1$ auf eine Lorentz-Funktion mit Maximum bei 2,55 eV und 0,66 eV Halbwertsbreite. Durchgezogene Linie: nach Gl. (13), gestrichelte Linie: durch hw dividiert.

In Abb. 25 ist für den oben beschriebenen Fall einer Kugel mit 1,5 nm Radius eine Lorentz-ähnliche Funktion [Gl. (22)] nach (13) umgerechnet bzw. durch hw dividiert, dargestellt. Die Halbwertsbreite wird mit (23) berechnet. Die Zählraten nach (13) sind zwischen 1 eV und 2,5 eV größer als die durch den Energieverlust dividierten. Die Halbwertsbreiten weichen nur um etwa 10 meV ab, wobei die nach Gl. (13) berechnete Kurve schmäler ist. Die Lage des Maximums ist nach (13) um etwa 20 meV niedriger als die mit der Näherung berechnete. Da diese Näherung im folgenden benutzt wird,

werden diese kleinen Abweichungen in die Fehlerbetrachtung einbezogen.

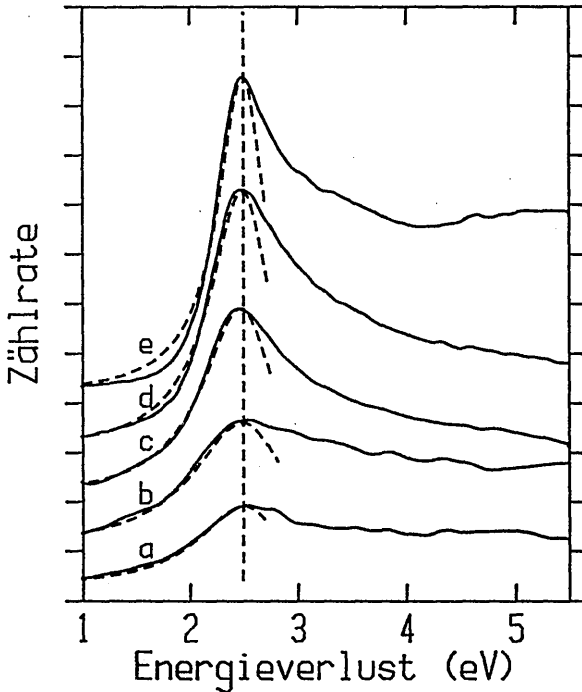


Abb. 26. Elektronenenergieverlustspektren von Gold auf Glimmer bei 200 eV Primärenergie, $\theta_i = 70^\circ$, im Spekularwinkel. a: 2 nm, b: 2,4 nm, c: 3 nm, d: 3,5 nm, e: 10 nm mittlerer Durchmesser. Die angepaßten Lorentz-Kurven sind gestrichelt.

Abb. 26 zeigt Energieverlustspektren (durchgezogene Linien) verschiedener Goldaufdampfschichten nach Untergrundabzug. Mit sinkendem Durchmesser steigt die Breite der niederenergetischen Flanke der Plasmaschwingung bei ca. 2,5 eV an, die Lage des Plasmapeaks bleibt aber näherungsweise gleich. Die Spektren sind auf den Primärstrom und den Anteil der mit Gold bedeckten Fläche normiert. Der Zusammenhang zwischen der Höhe des Plasmapeaks und der Clustergröße läßt sich mit der Größenabhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit erklären.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Zählraten von einer Abweichung des Analysatorwinkels vom Spekularwinkel ergibt sich, daß der Strahl elastisch in einen Konus mit ca. 2° Öffnungswinkel

gestreut wird. Die Zählraten für inelastische Streuung sind proportional zu denen für elastische Streuung. Gl. (13) ist also anwendbar, da der Analysator über die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen integriert.

Die gestrichelten Linien sind Lorentz-Kurven nach (22), die durch den Energieverlust hw dividiert sind. Die Zählraten ab 2,5 eV, die oberhalb der Lorentz-Kurven liegen, lassen sich Bandübergängen zuordnen. Daher wird im folgenden nur die untere Flanke der Plasmaschwingung untersucht. Bei der Probe mit großen Clustern (10 nm Durchmesser, Abb. 26 e) liegt die angepaßte Kurve bei ca. 1,8 eV höher und zwischen 2 eV und 2,5 eV tiefer als die gemessene. Dies liegt daran, daß sich die Meßkurve als Summe mehrerer (schmalerer) Lorentz-Kurven mit verschiedenen l und unterschiedlichen Peaklagen zusammensetzt. Die gemessene Halbwertsbreite Γ ist daher größer als die theoretisch berechnete. Bei Proben mit kleineren Clustern ist die Abweichung von der Lorentz-Kurve kleiner, hier spielen die höheren Moden anscheinend keine große Rolle. Moden mit größerem l hätten, wie in Kapitel 2.3. beschrieben, höhere Plasmafrequenzen. Die Überlagerung mehrerer Moden bedeutet also eine Peak-Verbreiterung und eine Blau-Verschiebung der Plasmafrequenz. Um eine Aussage über den Einfluß der Überlagerung der Moden auf die Plasmapeaks zu treffen, ist das freie Elektronengas-Modell, wie bereits in Kapitel 2.3. festgestellt wurde, nicht anwendbar. Man muß daher auf Messungen der Plasmafrequenzen w_B zurückgreifen. Die Plasmafrequenz der ($l=1$)-Mode entspricht nach Kreibitz und Zacharias [31] (für Teilchen mit über 10 nm Durchmesser) ca. 2,34 eV, die für $l=2$ ca. 2,42 eV. Diese Werte erscheinen im Hinblick auf Abb. 26 etwas zu niedrig, auch mit den ϵ nach Thèye [54] errechnet man etwa um 0,1 eV höhere Werte. Der Abstand der beiden Moden beträgt ca. 80 meV.

Die Dispersion der Plasmafrequenzen könnte zu einer Blau-Verschiebung der Plasmaschwingung und zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreiten führen. Nach Gleichung (21) (für das freie Elektronengas, leider steht keine "bessere" Theorie zur Verfügung) erhält man bei 200 eV, $w_B = 2,5$ eV, $v_F = 1,39 \cdot 10^6$ m/s und dem Impulsübertrag von $q = w_B/v \approx 0,4$ nm⁻¹ $w_B(q) = 2,509$ eV. Die Verschiebung der Plasmafrequenz durch Dispersion ist also wesentlich kleiner als der Meßfehler. Entsprechendes gilt für die Halbwertsbreiten: Da man über ver-

schiedene Impulsüberträge integriert, ergibt sich eine Verbreiterung der Plasmaschwingung, die jedoch unter 15 meV bleibt. Mehrfach-Energieverluste lassen sich ebenfalls vernachlässigen.

Der Untergrundabzug hat nur geringen Einfluß auf die Halbwertsbreiten und Plasmafrequenzen, die Fehler liegen bei ca. 10 bis 20 meV, was man durch absichtlich falsches Abziehen verifizieren kann. Die Fehler in den Durchmessern liegen bei ca. 8 % bei der Bildverarbeitung.

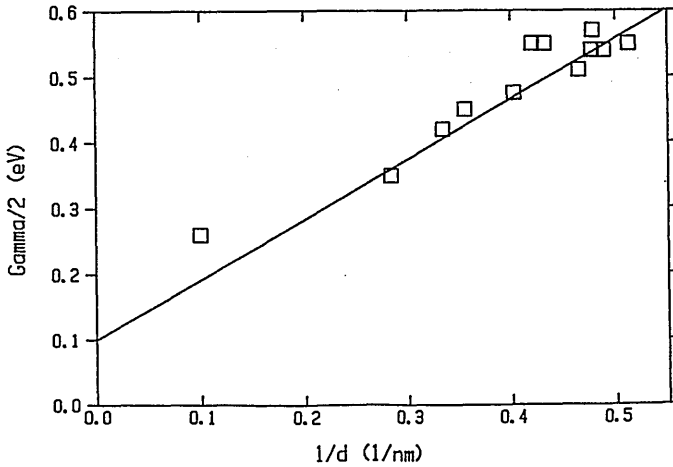


Abb. 27. Halbe Halbwertsbreiten der Plasmaschwingung von Gold auf Glimmer. Durchgezogene Linie: nach Genzel et al. [65] (Gl. (25))

In Abb. 27 sind die halben Halbwertsbreiten $\Gamma/2$, die in (22) eingesetzt wurden, um die Meßkurven anzupassen, dargestellt. Die durchgezogene Linie wird nach Gl. (25) berechnet, wobei der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ($\Gamma_{\text{bulk}}/2$) bei ca. 100 meV aus den gemessenen Γ evaluiert wird. Die gemessene Steigung stimmt mit der berechneten gut überein, man kann in Gl. (27) also $A = 1$ setzen. Fehler der Halbwertsbreiten sind durch die Dispersion und die Überlagerung der Dipol-Mode mit höheren Moden gegeben. Außerdem könnte die auf einer Probe vorhandene Größenverteilung der Cluster wegen der unterschiedlichen Plasmafrequenzen für eine Verbreiterung sorgen. Die Abweichung der Halbwertsbreiten nach Abb. 25 kann hier vernachlässigt werden. Man könnte annehmen, daß in den kleinen Clustern Kristallbaufehler vorhanden sind, die die Dämpfung im Volumen über $1/\tau_{\text{bulk}}$ in Gl. (25) und damit Γ_{bulk} vergrößern. Nach Genzel et al.

[65] ist die Halbwertsbreite vom Volumen des Clusters abhängig. Wenn diese nicht ganz kugelförmig wären, wäre der effektive mittlere Radius kleiner und die Steigung daher größer. Der Wert für $\Gamma/2$ bei den Clustern mit 10 nm Durchmesser ist um etwa 70 meV größer als die durchgezogene Linie, dies liegt an Kristallbaufehlern und an der Anregung höherer Moden.

Bei in Glas eingebetteten Goldclustern ergeben sich Halbwertsbreiten nach Gl. (27) mit $\Gamma_{\text{bulk}} \approx 70 \text{ meV}$ und $A=1$ [32].

Abb. 28 zeigt die zur Anpassung der Lorentz-Kurven in (22) eingesetzten Plasmafrequenzen w_s als Funktion des mittleren Durchmessers.

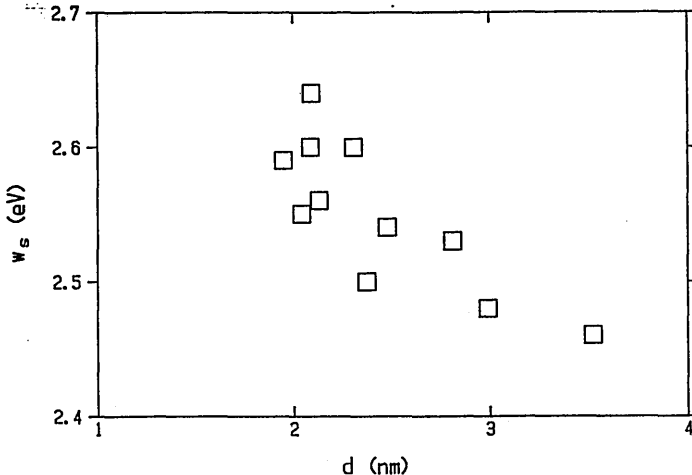


Abb. 28. Größenabhängigkeit der Plasmafrequenzen w_s von Goldclustern auf Glimmer. Sie werden zur Anpassung in Abb. 26 eingesetzt.

Es läßt sich mit sinkendem Durchmesser eindeutig eine Verschiebung der Plasmafrequenz w_s zu höheren Energien feststellen. Die scheinbare Unabhängigkeit der Plasmafrequenz von der Clustergröße in Abb. 26 kommt daher, daß die Lorentz-ähnliche Kurve dort durch den Energieverlust dividiert wird und daß mit sinkendem Radius die Halbwertsbreite wächst und sich die Lage des Maximums nach oben verschiebt. Die Theorie nach Drude [65] läßt sich anscheinend nicht anwenden, da sie keine Verschiebung von w_s vorhersagt. Ein quantitativer Vergleich mit dem Quanten-Box-Modell von Genzel et al. [65] ist hier leider nicht sinnvoll, da die Lage der Mode mit $l=1$

nicht genau bekannt ist und die experimentellen Unsicherheiten, die in der Diskussion der Halbwertsbreiten erwähnt werden, hier ebenfalls auftreten. Auch streuen die Meßwerte stark. Grob läßt sich die hier gemessene Verschiebung von w_0 um 0,1 eV bei 2 nm Durchmesser aber mit Gl. (26), die ca. 80 meV ergibt, erfolgreich vergleichen. Das Maximum von $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ verschiebt sich dort um ca. 40 meV nach oben (22).

Abb. 29 zeigt die Produkte aus der Plasmapeakhöhe und den halben Halbwertsbreiten der auf Zählzeit, Primärstrom und Flächenbelegung normierten Spektren. Nach Gleichung (22) ist das Produkt aus $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ beim Plasma-Peak und der Halbwertsbreite konstant, wenn man die Größenabhängigkeit von w_0 vernachlässigt, was nach Abb. 28 möglich ist. Die Meßwerte in Abb. 29 repräsentieren daher die Clustergrößenabhängigkeit der differentiellen Energieverlustwahrscheinlichkeit nach Gl. (13), wobei der von ϵ abhängige Imaginärteil unabhängig vom Radius ist. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann man die Produkte aus gemessener Höhe und Breite als konstant betrachten. Die nach (13) berechneten Werte sind ebenfalls (in willkürlichen Einheiten) eingezeichnet, sie steigen bis ca. 1 nm Radius näherungsweise linear an und fallen danach langsam ab. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann man eine Übereinstimmung der relativen Werte mit dem Experiment feststellen.

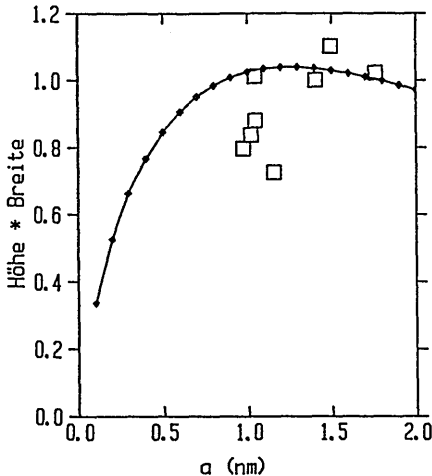


Abb. 29. Produkte aus Plasmapeakhöhen und Halbwertsbreiten für Gold auf Glimmer (in willkürlichen Einheiten). Die Zählraten sind auf den Primärstrom und den mit Kristalliten belegten Flächenanteil normiert. Die durchgezogene Linie wird nach (13) berechnet, wobei $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ als näherungsweise unabhängig von l betrachtet wird.

Aus Abb. 29 folgt, daß die differentielle Energieverlustwahrschein-

lichkeit für einen Cluster mit mehr als 1 nm Radius näherungsweise proportional zu seiner Fläche ist. Daher wird für die Abbildungen 26 bis 30 der mittlere Clusterdurchmesser der Kristallitgrößenverteilung als Mittelwert $\bar{d} = \langle d^2 \rangle^{1/2}$ berechnet, was die mittleren Durchmesser um etwa 5 % größer werden läßt als die als $\langle d \rangle$ errechneten.

Auf eine Berechnung der absoluten Verlustwahrscheinlichkeiten wird hier verzichtet, da dazu $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ aus anderen Messungen übernommen werden müßte. Die aus Gl. (22) resultierenden $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ geben zwar die Form der Plasmapeaks richtig wieder, die absoluten Werte sind jedoch nicht anwendbar. Außerdem sind hier viele andere Fehlerquellen zu berücksichtigen. Eine Berechnung nach Gl. (13) mit von Kreibitz gemessenen ϵ [32] ergibt bei Clustern mit 3 nm Durchmesser ein Verhältnis der Zählrate für inelastische Streuung (bei 2,5 eV) zur Zählrate für elastische Streuung von $8 \cdot 10^{-4}$; hier wird ausgenutzt, daß nach Frotzheim [57] gilt:

$$\frac{I_{in}}{I_{el}} = \frac{dW}{dh\nu} \cdot \frac{1}{P} \cdot E_{1/2} \quad , \quad (28)$$

wobei I_{in} und I_{el} die inelastische bzw. die elastische Zählrate und $E_{1/2}$ die Halbwertsbreite des elastischen Peaks ist. Die Messung ergibt ein Verhältnis von $1,2 \cdot 10^{-3}$; in Anbetracht der vielen Fehlerquellen (z.B. Kristallitdichte und -größenverteilung) kann man dies näherungsweise als Übereinstimmung werten.

Neben den Plasmaschwingungen enthalten die Energieverlustspektren Informationen über die Bandübergänge. Die Bandübergang-Einsatzschwelle liegt sehr nahe am Plasma-Peak, etwa bei 2,5 eV. Da die Zählraten oberhalb der Lorentz-Kurven auf Bandübergänge zurückzuführen sind, sind die Plasma-Peaks nicht symmetrisch. Eine Clustergrößen-Abhängigkeit der Schwelle, wie sie Kreibitz [32] feststellt, läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit jedoch nicht verifizieren. Die $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ im Interband-Bereich werden durch die Clustergröße ebenfalls nicht meßbar beeinflusst. Abb. 30 zeigt das Verhältnis der Zählraten der Plasmapeaks und (repräsentativ) der Raten bei 4 eV Energieverlust. Es ist proportional zur Clustergröße. Multipliziert man dieses Verhältnis mit der zugehörigen Halbwertsbreite der Plasmaschwingung, bekommt man näherungsweise eine Konstante. Das Produkt aus Plasmapeakhöhe und -halbwidthsbreite ist

konstant (Abb. 29), dies gilt also auch für die Zählrate im Interbandbereich, die dazugehörigen $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ sind von der Clustergröße unabhängig. Dies steht in Einklang mit Photoelektronen-Untersuchungen (z.B. Cordes und Harsdorff [14], Wertheim [18]), die bei Clusterdurchmessern über ca. 2 nm noch keine signifikanten Änderungen der Zustandsdichten in den Valenzbändern feststellen.

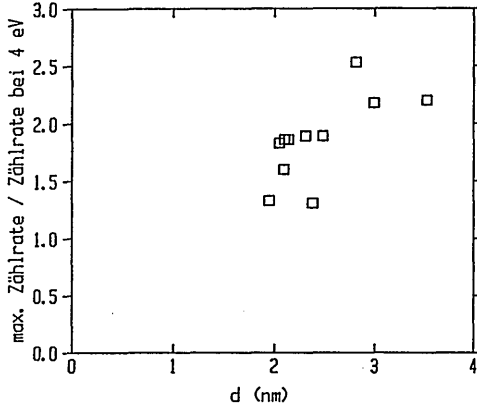


Abb. 30. Verhältnis der Zählrate des Plasmapeaks und der Zählrate bei 4 eV Energieverlust für Gold auf Glimmer.

6. Untersuchungen an Gold auf Kohlenstoff

6.1. Gold auf Graphit

Graphit-Einkristalle werden an der Luft senkrecht zur C-Achse gespalten und im Ultrahochvakuum über zwei Stunden bei 873 K ausgeheizt. Man erhält dann ein Beugungsbild mit 00-Reflex und ein leicht diffuses Sechseck. Das Auger-Elektronen-Spektrum (Abb. 31, Kurve a) zeigt neben Kohlenstoff (272 eV) im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verunreinigungen. Im Elektronenenergieverlustspektrum (Abb. 32, Kurve a) ergibt sich ein sehr breiter elastischer Peak und ein Maximum bei ca. 6 eV, was einer Oberflächen-Plasmaschwingung der π -Elektronen zugeordnet werden kann [23]. Diese Energieverlustfunktion steht im Einklang mit Messungen von $\text{Im}(-1/\epsilon_{\pm})$ von Venghaus [74], der mit 60 keV-Elektronen in Transmission arbeitete.

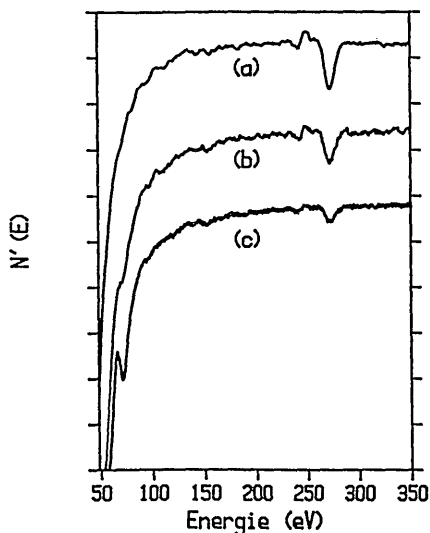


Abb. 31. Auger-Elektronen-Spektren von Gold auf Graphit. (a): reiner Graphit, (b) mit etwa 0,5 Monolagen C und $6 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm² Gold bei 633 K bedampft, (c) wie (b), jedoch bei Raumtemperatur bedampft.

Dampft man Gold ($6 \cdot 10^{15}$ Atome/cm²) bei 633 K auf, ändert sich weder das Beugungsbild noch das Auger-Spektrum. Humbert et al. [75,76] erhalten bei gleichen Präparationsbedingungen Clusterwachstum hauptsächlich an atomaren Stufen im Graphit, dies wird anhand von Raster-Tunnel- und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie nachgewiesen. Da die Flächenbedeckung des Goldes klein ist, läßt sich hier elektronenenergieverlustspektroskopisch keine Veränderung

gegenüber der Graphitunterlage feststellen. Um Wachstum von Gold auf der gesamten Probe zu erreichen, werden auf einer sauberen Graphitoberfläche ca. 0,5 Monolagen Kohlenstoff aufgedampft und bei 633 K wiederum $6 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² angeboten. Das Auger-Spektrum (Abb. 31, Kurve b) zeigt einen kleineren Kohlenstoff-Dip und einen Gold-Dip bei 69 eV. Das Elektronenenergieverlustspektrum ist noch immer identisch mit dem nach Abb. 32 (Kurve a).

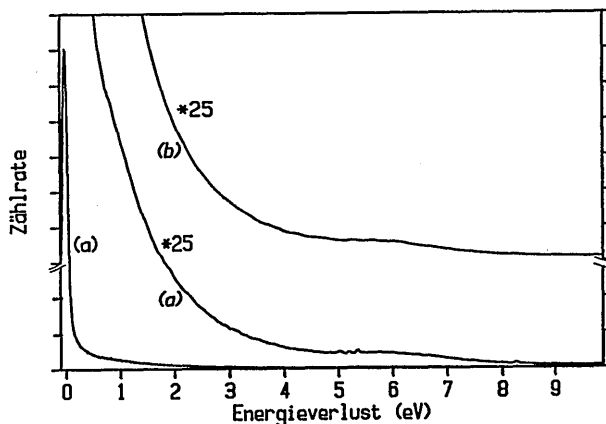


Abb. 32. Elektronenenergieverlustspektren von Gold auf Graphit bei 50 eV Primärenergie, $\theta_i = 70^\circ$, im Spekularwinkel. (a): reiner Graphit, (b): wie (c) aus Abb. 31 präpariert.

Schließlich wird diese Prozedur an einer frischen Probe wiederholt, das Gold jedoch bei Raumtemperatur aufgedampft. Im Auger-Spektrum (Abb. 31, Kurve c) ist ein höherer Gold-Anteil (69 eV) zu erkennen, der Kohlenstoff-Anteil (272 eV) ist deutlich geringer geworden. Das Energieverlustspektrum (Abb. 32, Kurve b) zeigt noch immer keinen Unterschied zur reinen Graphit-Unterlage. Offenbar ist die Energieverlustfunktion des Graphits im Bereich von 1 eV bis 6 eV so groß, daß die des Goldes völlig überdeckt wird, obwohl (besonders bei der zuletzt beschriebenen Präparationsmethode) ein größerer mit Gold bedeckter Anteil auf der Probenoberfläche vorhanden ist. Auf weitere Untersuchungen an Gold auf Graphit wird daher verzichtet.

6.2. Gold auf amorphem Kohlenstoff

6.2.1. Charakterisierung der Aufdampfschichten

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen wurden wie die in 4.1. dargestellten in Zusammenarbeit mit Schwarz [69] durchgeführt. Die mit ca. 30 nm Bortrioxid bedampften Si-Wafer werden in einer separaten Vakuum-Apparatur mit 10 nm Kohlenstoff belegt, eingeschleust und nochmals mit etwa 5 nm Kohlenstoff bedampft. Die Goldbedampfung erfolgt bei Raumtemperatur, einige Proben werden anschließend 30 Minuten bei 633 K getempert. Die Bedampfung erfolgt mit ca. $6,5 \cdot 10^{12}$ Atomen/s·cm². Zur Untersuchung im Transmissions-elektronenmikroskop wird die Bortrioxidschicht in Wasser abgelöst und die Kohlenstoffschicht mit einem Trägernetzchen aufgefangen.

Abb. 33 zeigt die bei Raumtemperatur (□) und bei 633 K (◇) erreichten Kristallitdichten in Abhängigkeit von der angebotenen Materialmenge. Cluster, die kleiner als 0,5 nm im Durchmesser sind, werden nicht berücksichtigt, da sie nicht von Phasenkontrasten zu unterscheiden sind. Bis ca. $8 \cdot 10^{14}$ angebotenen Atomen pro cm² steigt die Kristallitdichte steil an, danach macht sich Koaleszenz bemerkbar und die Dichte fällt wieder ab. Die bei 633 K präparierten Proben erreichen nur ca. 60 % der Kristallitdichte der ungetemperten Proben.

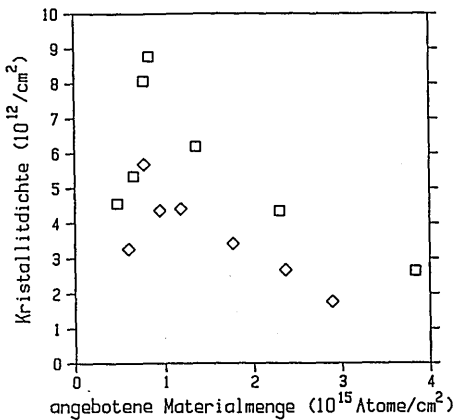


Abb. 33. Kristallitdichten von Gold auf amorphem Kohlenstoff. Quadrate: bei Raumtemperatur bedampft, Rauten: bei 633 K getempert.

Die gemessenen Clusterdurchmesser sind in Abb. 34 dargestellt. Sie

hängen näherungsweise linear von der angebotenen Materialmenge ab. Es treten relativ große Streuungen auf, die durch Fehler in der Messung der Materialmenge (etwa 10 %) und der Bildverarbeitung (ca. 8 %) verursacht werden. Die mittleren Clusterdurchmesser der getemperten Proben sind mit denen der ungetemperten Proben vergleichbar, nur bei den kleineren Materialmengen (um 10^{15} Atome/cm²) sind die getemperten Cluster etwas größer.

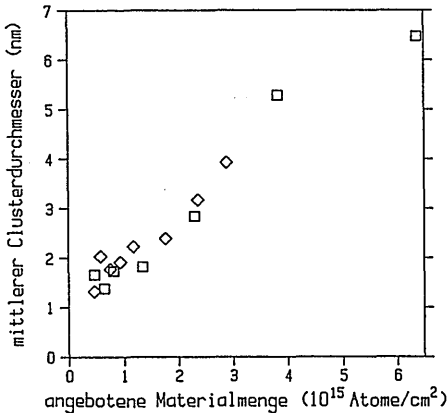


Abb. 34. Mittlere Clusterdurchmesser von Gold auf amorphem Kohlenstoff. Quadrate: bei Raumtemperatur bedampft, Rauten: bei 633 K getempert.

Die Kristallitgrößen einer einzelnen Probe lassen sich näherungsweise einer Gauss-Verteilung anpassen, die Standardabweichung beträgt etwa 20 % des mittleren Durchmessers (s. Schwarz [69]). Diese Verteilung ist schmal genug, um nur die jeweiligen mittleren Durchmesser einer einzelnen Probe in die Rechnung einfließen zu lassen. Die Durchmesser d in Abb. 34 sind die arithmetischen Mittelwerte. In Kapitel 6.2.2. wird d auf andere Art berechnet, da wie in 5.2. über die Oberfläche der Cluster gemittelt werden muß.

Die gemessenen Flächenbelegungen sind in Abb. 35 dargestellt. Die getemperten Proben haben durchweg kleinere Flächenbelegungen als die nicht getemperten.

Wegen des Einsetzens der Koaleszenz ab 10^{15} Atomen/cm² läßt sich leider kein Vergleich mit einer Wachstumstheorie durchführen, jedoch kann zusammenfassend bemerkt werden, daß die Gold-Cluster das bekannte [77,99] Wachstumsverhalten zeigen, wobei durch Tempern Unterschiede in den Kristallitdichten und mittleren Durchmessern hervorgerufen werden.

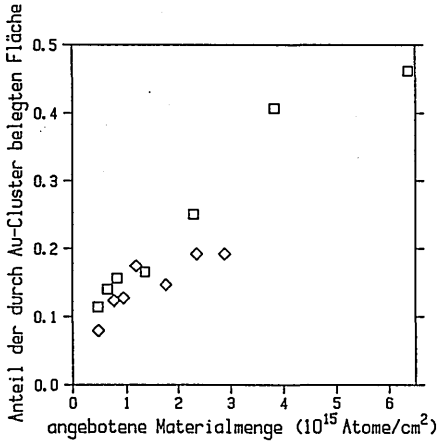


Abb. 35. Flächenbelegungen von Gold auf amorphem Kohlenstoff. Quadrate: bei Raumtemperatur bedampft, Rauten: bei 633 K getempert.

6.2.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie an Gold auf amorphem Kohlenstoff

In Abb. 36 sind Elektronenenergieverlustspektren einer Kohlenstoffschicht dargestellt, die bei Raumtemperatur präpariert (a) und danach bei 633 K (b), 773 K (c) und 873 K (d) ausgeheizt wird. Die Kurve e wird von Hagemann et al. [100] ebenfalls an amorphem Kohlenstoff gemessen. Sie ähnelt weniger den Kurven a bis d, sondern eher der Graphit-Probe in Abb. 32. Mit steigender Ausheiztemperatur ändern sich die Spektren der hier präparierten Proben. Bei 7 eV liegt ein zunächst flaches Maximum, das sich mit steigender Temperatur zu niedrigeren Energien hin (ca. 6 eV bei 873 K) verschiebt und ausgeprägter wird. Offenbar verändert das Tempern die Kristallstruktur des Kohlenstoffs in Richtung Graphit, aus dem amorphem wird durch Ausheizen polykristalliner Kohlenstoff. Der Unterschied zwischen Kurve d in Abb. 34 und Graphit (Abb. 32) ist nur noch gering. Das Maximum bei ca. 6 eV entspricht einer Plasmaschwingung der π -Elektronen (Raether [23]). Beim amorphen Kohlenstoff ist dieses Maximum stark gedämpft und zu ca. 7 eV verschoben.

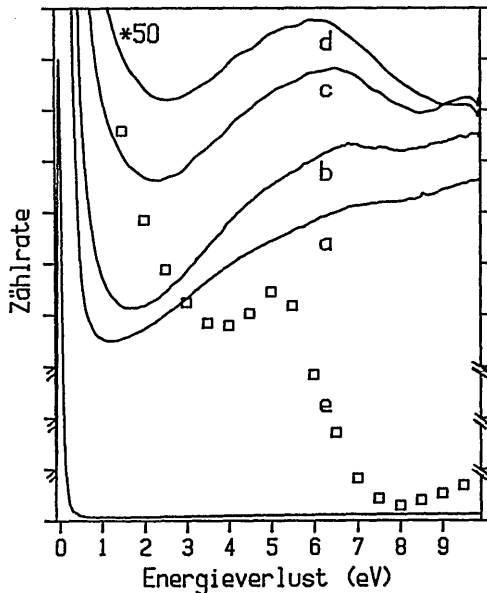


Abb. 36. Elektronenenergieverlustspektren von amorphem Kohlenstoff bei 50 eV Primärenergie, $\theta_i = 60^\circ$, im Spekularwinkel. a: bei Raumtemperatur aufgedampft, b: bei 633 K getempert, c: bei 773 K getempert, d: bei 873 K getempert, e: nach optischen Daten von Hagemann et al. [100].

Da der amorphe Kohlenstoff eine etwas größere Dichte (ca. $2,45 \text{ g/cm}^3$) als der Graphit (ca. $2,26 \text{ g/cm}^3$) besitzt (Shiojiri et al. [101]), erwartet man nach Gl. (17) eine nur wenig höhere Plasmafrequenz als beim Graphit. Die Blau-Verschiebung der Plasmafrequenz des amorphen Kohlenstoffs läßt sich quantitativ allein mit der Dichteänderung nicht erklären. Die Plasmafrequenz des Graphits entspricht nach Gl. (17) $12,6 \text{ eV}$, wird jedoch bei 6 eV gemessen, was daran liegt, daß Bandübergänge die Plasmafrequenz nach (18) zu niedrigeren Energien verschieben. Die Dämpfung ist im amorphen Kohlenstoff größer als im Graphit, daher verbreitert sich der Plasmapeak. Ohne Dämpfung würde er nach Gl. (24) bei einer noch höheren Energie liegen. Offenbar ändert sich beim Übergang vom Graphit zum amorphen Kohlenstoff auch die Bandstruktur, da die Verschiebung der Plasmafrequenz allein durch die Dichteänderung nicht erklärbar ist.

Unterhalb von 1 eV Energieverlust steigt die gemessene Energieverlustfunktion in Abb. 36 (a) steil an. Die Ursache hierfür ist die Anregung von Vibrationen von Kohlenwasserstoffen auf der Probenoberfläche. In Abb. 37 erkennt man einen auf der Flanke des Peaks der elastischen Streuung sitzenden Anregungspeak bei ca. 350 meV , bei 150 meV läßt sich eine weitere Anregung erahnen. Diese Positionen stimmen mit anderen Messungen überein [67].

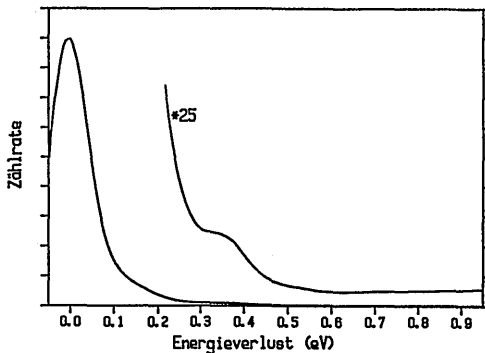


Abb. 37. Elektronenenergieverlustspektrum von amorphem C (300 K) bei 50 eV Primärenergie, $\theta_r = 60^\circ$, $\alpha = 0^\circ$.

In Abb. 38 sind Energieverlustspektren von ungetemperten, in Abb. 39 von 30 min bei 633 K getemperten Schichten mit Gold auf Kohlenstoff dargestellt. In beiden Fällen erkennt man deutlich das Anwachsen des Goldplasmapeaks bei ca. $2,5 \text{ eV}$ mit steigender ange-

botener Materialmenge. Wegen der hohen Untergrundzählraten ist es nicht möglich, die Energieverlustspektren des Goldes ohne Untergrundabzug zu betrachten.

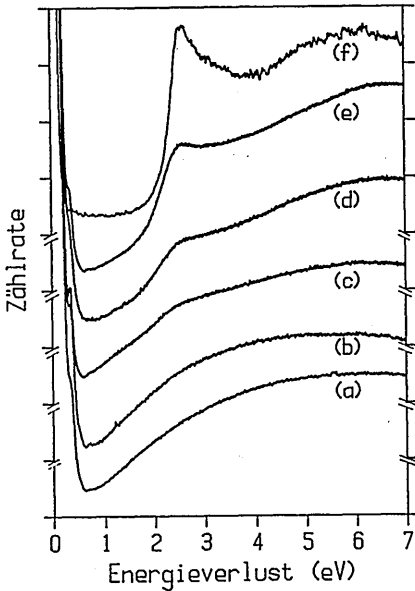


Abb. 38. Energieverlustspektren von Gold auf amorphem Kohlenstoff, nicht getempert. 50 eV, $\theta_r = 60^\circ$, im Spekularwinkel. a: Kohlenstoffunterlage, b: mittlerer Clusterdurchmesser unter 1 nm, c: 1,4 nm, d: 1,7 nm, e: 5,3 nm, f: Goldblech.

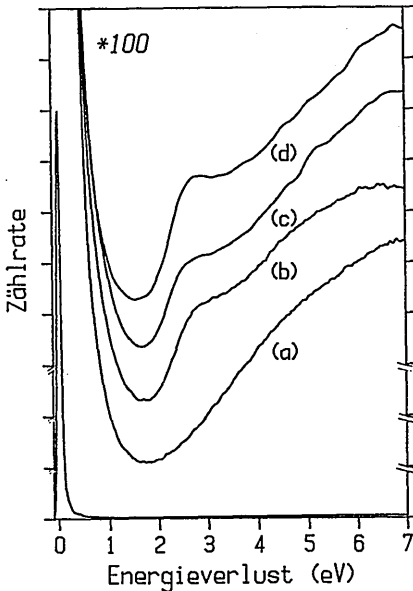


Abb. 39. Energieverlustspektren von Gold auf amorphem Kohlenstoff, 30 min bei 633 K getempert. 50 eV Primärenergie, $\theta_r = 60^\circ$, im Spekularwinkel. a: Kohlenstoffunterlage, b: mittlerer Clusterdurchmesser 1,5 nm, c: 2,2 nm, d: 3,2 nm.

In Abb. 38 stellt Kurve (f) das Verlustspektrum eines Goldblechs dar. Dieses Blech weist trotz chemischer Vorbehandlung mit Methanol zunächst eine hohe Kohlenstoffbelegung auf, die im Auger-Spektrum gut erkennbar ist. Durch Ausheizen bis 1173 K läßt sie sich nicht entfernen, auch Beschuß mit Argon bleibt erfolglos. Im Auger-Spektrum verschwindet der C-Dip, wenn bei 973 K Sauerstoff bis $2 \cdot 10^{-3}$ Pa für etwa 10 Minuten eingelassen wird. Trotzdem zeigt das Spektrum (f) hohe Zählraten im Interbandbereich, die auf Kohlenstoffkontamination zurückzuführen sind. Als Referenzspektrum für große Kristallite ist daher Abb. 23 besser geeignet.

Die Kurve (b) in Abb. 38 ist nur unwesentlich verschieden von der reinen Kohlenstoffschicht (Kurve a), da die Cluster in (b) klein sind (unter 1 nm Durchmesser) und die Flächenbedeckung gering ist. Da auch bei höheren angebotenen Goldmengen noch kleine Cluster zwischen den größeren vorhanden sind (Anton [99], Schwarz [69]), ist es von Vorteil, daß diese nicht störend in Erscheinung treten. In der weiteren Behandlung werden diese kleinen Kristallite vernachlässigt.

In Abb. 40 ist die Winkelabhängigkeit der Zählraten einer Probe mit $3,8 \cdot 10^{15}$ Goldatomen pro cm^2 dargestellt. Die Quadrate repräsentieren die elastischen, die Dreiecke die Zählraten für den Gold-Plasmaenergieverlust bei 2,5 eV nach Untergrundabzug. Die Elektronen fallen unter 45° auf die Probe, der Winkel α gibt die Stellung des Analysators relativ zum Spekularwinkel an, wobei negative α zur Probennormalen gerichtet sind. Der Spekularwinkel ($\alpha = 0$) macht sich hier nicht durch höhere Zählraten für elastische Streuung bemerkbar, stattdessen sind die größten Zählraten in Richtung des Primärstrahls zu finden. Der Analysator läßt sich aus konstruktiven Gründen nicht weiter in die Richtung des Monochromators drehen, um in dessen Nähe die Intensitäten zu untersuchen. Offenbar verhält sich die amorphe Kohlenstoffoberfläche anders als z.B. die kristalline Si-Oberfläche in Abb. 10, was zum einen an der Rauheit der Oberfläche, zum anderen an Mehrfachstreuungsprozessen im Inneren der Probe liegt. Eine genaue Untersuchung des zweiten Prozesses wurde von Zylla [102] durchgeführt, deshalb erfolgt hier keine weitere Diskussion. Die relativ hohe Flächenbedeckung (40 %) mit Au-Clustern macht sich für die elastische Streuung nicht weiter bemerkbar, auch reine C-Schichten zeigen diese Winkelabhängigkeit. Die Zählraten für die Plasmaanregung sind

näherungsweise proportional zur elastischen Zhtrate.

Abb. 41 zeigt eine zu Abb. 40 analoge Messung, hier treffen die Elektronen jedoch unter 75° gegen die Normale auf die Probe. Die Zhrraten für positive α fallen sehr schnell ab und sind bei ca. 2° bereits fast null. In der Umgebung des Spekularwinkels erkennt man ein sehr flaches, breites Maximum. Steht der Analysator näher in Richtung des Primärstrahls, steigen die Zhrraten wie in Abb. 40 wieder sehr stark an. Im gesamten untersuchten Winkelbereich ist die Zhrrate des Gold-Plasmaverlustes proportional zur Höhe des Peaks der elastischen Streuung.

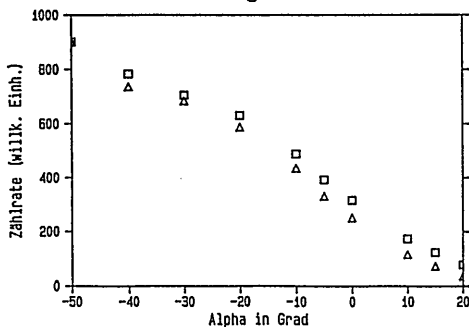


Abb. 40. Winkelverteilung des Peaks der elastischen Streuung (Quadrate) und des Maximums bei 2,5 eV Energieverlust (Dreiecke) für $3,8 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² Gold auf amorphem Kohlenstoff, ungetempert, $\theta_i = 45^\circ$, 50 eV Primärenergie. Negative α richten sich in Normalenrichtung der Probe.

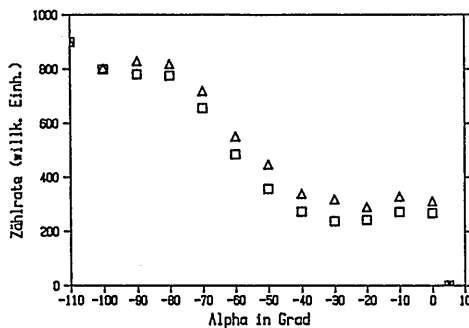


Abb. 41. Wie Abb. 40, jedoch $\theta_i = 75^\circ$.

Durch die Wahl einer höheren Primärenergie ließe sich ein höheres Maximum im Spekularwinkel erreichen. Es zeigt sich jedoch, daß die höchsten Zhrraten für inelastische Streuung bei 50 eV Primärenergie erreicht werden. Diese Primärenergie sorgt dafür, daß w/v relativ groß ist, was die Anregung höherer Moden bevorzugt. Offenbar hat der amorphe Kohlenstoff für EELS-Experimente den Nachteil, daß die Elektronen in einen sehr großen Winkelbereich gestreut werden und

man daher im Analysator nur relativ geringe Zählraten erreicht. Da die Ergebnisse mit denen von Zylla [102] zumindest qualitativ im Einklang stehen, wird hier auf eine weitere Diskussion verzichtet.

Abb. 42 zeigt die Zählraten im Spekularwinkel, der Einfallswinkel Θ_r wird variiert. Die Zählraten für elastische Streuung sind am größten bei kleinen Θ_r , bis 55° fallen sie linear ab, danach sind sie etwa konstant. Die Zählraten für den Plasmaverlust zeigen ein ähnliches Verhalten, steigen ab 55° jedoch wieder an, über 75° ist wiederum ein Absinken zu registrieren.

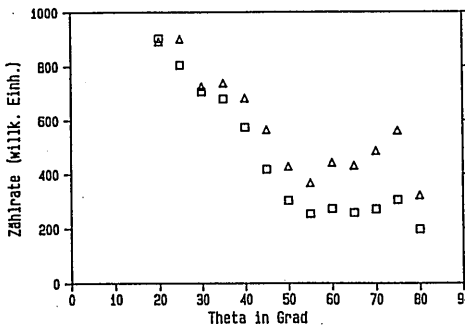


Abb. 42. Winkelverteilung der Zählrate für elastische Streuung (Quadrate) und des Maximums bei 2,5 eV Energieverlust (Dreiecke) für $3,8 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² Gold auf amorphem Kohlenstoff, ungetempert, 50 eV Primärenergie. Der Analysator steht im Spekularwinkel.

Der Quotient aus Zählrate des Plasmaenergieverlusts und der Rate für elastische Streuung aus Abb. 42 ist in Abb. 43 gegen $1/\cos(\Theta_r)$ aufgetragen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist der Quotient proportional zu $1/\cos(\Theta_r)$. Große Winkel vergrößern die effektive Kristalldichte $N/\cos(\Theta_r)$, wobei bei Winkeln über ca. 60° eine Sättigung einzutreten scheint. Im folgenden wird der Winkel Θ_r auf 60° festgehalten und der Analysator in den Spekularwinkel gedreht.

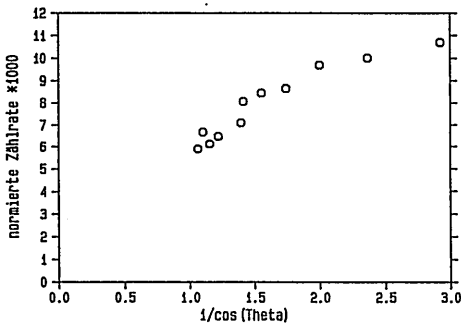


Abb. 43. Quotient aus Zählrate bei 2,5 eV Energieverlust und Zählrate für elastische Streuung für $3,8 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² Gold auf amorphem Kohlenstoff, ungetempert, 50 eV Primärenergie. Der Analysator steht im Spekularwinkel.

Hier erfolgt analog zu Kapitel 5.2. ein Vergleich der gemessenen

Spektren mit der Theorie unter Inanspruchnahme von Lorentz-Funktionen nach Gl. (22). In Abb. 44 ist der Faktor, der nach Gl. (13) die Verlustwahrscheinlichkeit bestimmt, analog zu Abb. 24 dargestellt. Y_1 ist hier wie in Abb. 24 definiert. In Abb. 44 a erkennt man, daß für einen Cluster mit einem Radius von 1 nm die (l=1)-Mode dominiert. Die Energieverlustwahrscheinlichkeit nach (13) ist zwischen 1 eV und 2 eV größer als die, die man durch Division mit dem Energieverlust erhält. Der durch diese Näherung entstehende Fehler wird in der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt.

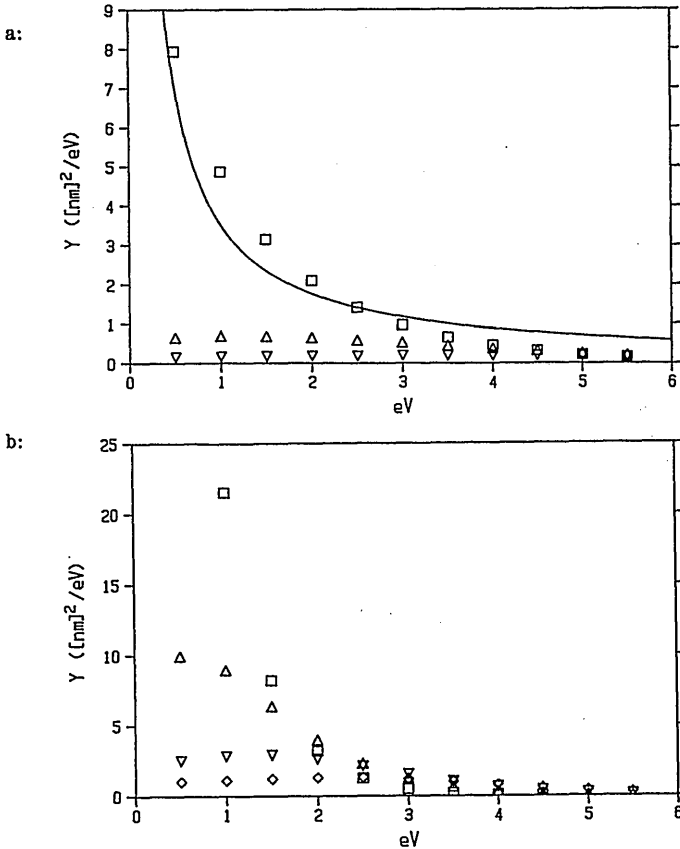


Abb. 44. a: Energieverlustabhängigkeit des Faktors Y_1 für die Moden mit $l=1$ (\square), $l=2$ (\triangle) und $l=3$ (∇) bei 50 eV Primärenergie und 1 nm Radius nach Gl. (13). Die durchgezogene Linie ist proportional zum Kehrwert des Energieverlusts und dient als Näherung für die ($l=1$)-Mode. b: wie a, jedoch für 2,5 nm Radius, $l=1$ (\square), $l=2$ (\triangle), $l=3$ (∇), und $l=4$ (\diamond).

In Abb. 44 b sind die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für eine Kugel mit 2,5 nm Radius dargestellt. Die ($l=1$)-Mode dominiert nur bis 1,5 eV, darüber haben die höheren Moden größere Anregungswahrscheinlichkeiten. Um hier einen exakten Vergleich mit berechneten Energieverlustfunktionen durchzuführen, müßte man diese in (13) einsetzen und die berechneten mit den gemessenen Spektren vergleichen. Da aber die genaue Lage der Moden nicht bekannt ist, ist eine solche Rechnung nicht sinnvoll. Eine Kramers-Kronig-Analyse ist ebenfalls nicht sinnvoll. Bei diesen größeren Clustern erwartet man also eine Vergrößerung der Halbwertsbreite der Plasmaschwingung, da wie bereits in 5.2. beschrieben wurde, die höheren Moden höhere Plasmafrequenzen haben.

Der Vergleich unter Benutzung der Lorentz-ähnlichen Kurven dient hier nur zu einer qualitativen Abschätzung der Halbwertsbreiten. Bei kleinen Clustern (Abb. 44 a) ist die sich nach Anpassung an eine durch hw dividierte Kurve ergebende Halbwertsbreite größer als die, die die exakte Rechnung nach (13) ergibt. Die Abweichung ist ähnlich der, die in Abb. 25 dargestellt ist und wird zunächst vernachlässigt. Bei den größeren Clustern erwartet man größere Abweichungen zwischen den Verlustspektren und den Lorentz-ähnlichen Kurven, da höhere Moden angeregt werden. Außerdem läßt sich die Energieverlustwahrscheinlichkeit nach Abb. 44 b nicht gut an die $1/hw$ - Kurve anpassen.

In Abb. 45 sind Energieverlustspektren von bei Raumtemperatur präparierten Goldclustern nach Untergrundabzug dargestellt. Hierzu werden zunächst entsprechend dem Anteil der nicht mit Clustern belegten Fläche von den auf Zählzeit und Primärstrom normierten Spektren solche von reinen Kohlenstoffschichten abgezogen. Das führt jedoch in einigen Fällen dazu, daß wegen unterschiedlicher Probenreflektivität und anderer Meßfehler zu wenig Untergrund abgezogen wird, was zu viel zu kleinen Halbwertsbreiten führt. In Abb. 45 wird ausgenutzt, daß die Goldcluster (fast) keine Zählraten im Bereich zwischen 0,6 eV und 1 eV produzieren (Abb. 23). Es wird soviel Kohlenstoffuntergrund abgezogen, daß sich in diesem Bereich eine minimale Zählrate ergibt.

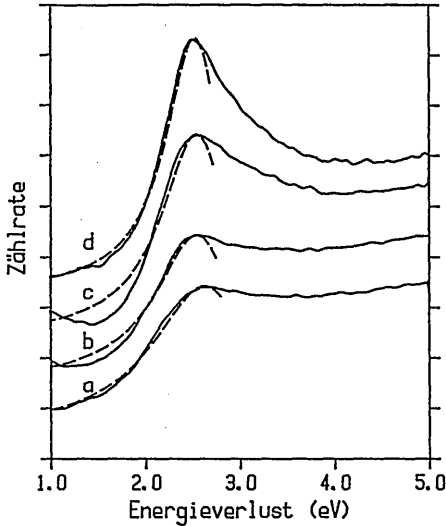


Abb. 45. Nach Untergrundabzug erhaltene Energieverlustspektren von Gold auf amorphem Kohlenstoff, bei Raumtemperatur präpariert. 50 eV Primärenergie, $\theta_i = 60^\circ$, im Spekularwinkel. Mittlere Clusterdurchmesser: a: 1,8 nm, b: 2,3 nm, c: 2,8 nm, d: 6,5 nm. Die angepaßten Lorentz-ähnlichen Kurven sind gestrichelt eingezeichnet.

Die in Abb. 45 dargestellten Spektren sind auf den jeweiligen Primärstrom und den belegten Flächenanteil normiert. Sie verhalten sich qualitativ wie die in Abb. 24: mit sinkendem Durchmesser steigt die Halbwertsbreite der unteren Flanke des Plasmapeaks. Die Plasmapeaklage verschiebt sich um etwa 100 meV zu höherer Energie. Die angepaßten Lorentz-Kurven sind gestrichelt gezeichnet. Bei den größten Clustern (Abb. 45 a) ist die Abweichung von der Lorentz-ähnlichen Kurve klein, offenbar werden hier hauptsächlich höhere Moden angeregt, die ähnliche Plasmafrequenzen haben. Bei den Proben mit einem mittleren Durchmesser von 2,3 nm und 2,8 nm (Abb. 45 b und c) ist die Abweichung von der Lorentz-ähnlichen Kurve größer, wegen der Anregung der Dipolmode und höherer Moden ergibt sich eine (breitere) Kurve, die zwischen 2 eV und 2,5 eV kleiner und im Bereich um 1,5 eV größer als die gemessenen Kurven ist. Bei kleinen Clustern (Abb. 45 a, 1,8 nm Durchmesser) stimmen die Lorentz- und die gemessene Kurve wieder besser überein. Es sei angemerkt, daß bei den Glimmer-Proben (Abb. 26) die Anpassung an die Lorentz-ähnlichen Kurven in allen Fällen mit kleineren Abweichungen gelingt.

In Abb. 46 sind, wie in Abb. 45, Spektren der getemperten Proben dargestellt. Sie sind auf Primärstrom und Flächenbelegung normiert. Der Untergrundabzug erfolgt analog zu dem der nicht getemperten

Proben: Ein Kohlenstoffspektrum wird so normiert und subtrahiert, daß die Zählraten im Bereich zwischen 0,5 eV und 1 eV konstant bleiben. Die Kurven verhalten sich wie die in Abb. 45: Mit sinkendem Durchmesser steigt die Halbwertsbreite und die Peaklage verschiebt sich, hier jedoch um über 200 meV, nach oben. Die Lorentz-ähnliche Kurve läßt sich an Kurven für große (3 nm Durchmesser, d) und für kleine (1,6 nm, a) Cluster gut, für die mittleren Durchmesser schlechter anpassen.

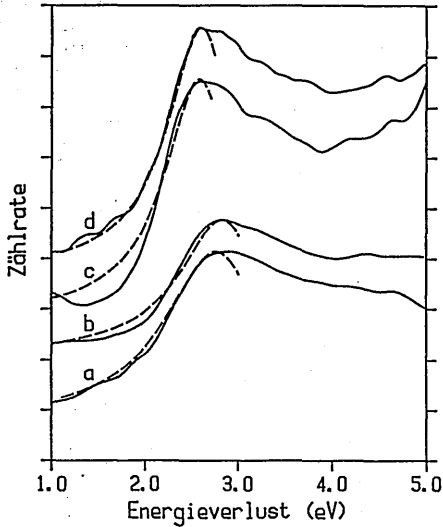


Abb. 46. Nach Untergrundabzug erhaltene Energieverlustspektren von Gold auf amorphem Kohlenstoff, getempert. 50 eV Primärenergie, $\theta_r = 60^\circ$, im Spekularwinkel. Mittlere Clusterdurchmesser: a: 1,6 nm, b: 1,9 nm, c: 2,1 nm, d: 3 nm. Die angepaßten Lorentz-ähnlichen Kurven sind gestrichelt eingezeichnet.

Die in Gl. (22) eingesetzten halben Halbwertsbreiten $\Gamma/2$ sind in Abb. 47 dargestellt. Die Halbwertsbreite des Peaks für elastische Streuung (100 meV) wurde unter der Annahme quadratischer Überlagerung subtrahiert. Die Fehler der Durchmesser betragen etwa 8 %. Beim Untergrundabzug entstehen Fehler von ca. 10 %. Die Verbreiterung durch Dispersion (nach Gl. (21) ca. 20 meV) wird vernachlässigt. Die durchgezogene Linie repräsentiert die in Abb. 27 an Gold auf Glimmer dargestellte Halbwertsbreite. Die Art der Präparation hat im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die gemessenen Halbwertsbreiten. Die Meßwerte sind bis ca. 3,5 nm Durchmesser näherungsweise konstant, darunter steigen sie leicht an und stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Γ der Goldcluster auf Glimmer überein.

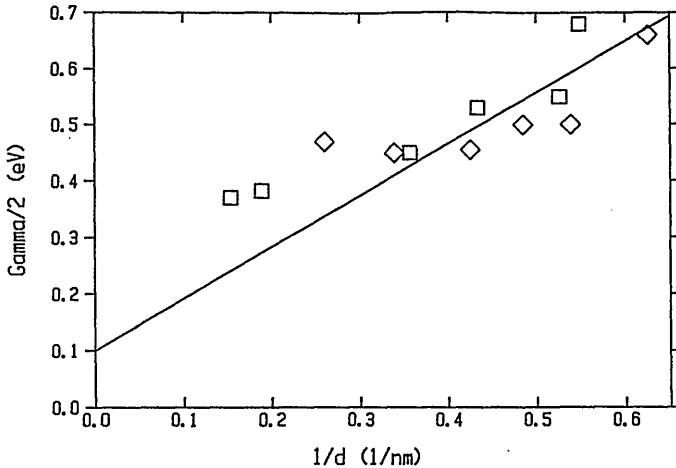


Abb. 47. Halbe Halbwertsbreiten der Plasmaschwingung von Gold auf amorphem Kohlenstoff. Quadrate: bei Raumtemperatur, Rauten: bei 633 K präpariert. Durchgezogene Linie: entsprechend Abb. 27 ($\Gamma/2$ für Goldcluster auf Glimmer).

Neben der Abweichung der Γ für Cluster über 3,5 nm Durchmesser von der Geraden, die durch die Anregung höherer Moden bedingt ist, können Kristallbaufehler für eine Vergrößerung der Halbwertsbreite sorgen. Beim Zusammenwachsen zweier Cluster im Koaleszenzbereich entsteht möglicherweise nicht ein größerer einkristalliner, sondern ein "polykristalliner" Cluster. Solche Zwillingsbildung wurde von Iijima und Ichihashi [103] beobachtet. An den Grenzflächen findet Elektronenstreuung statt (Kreibitz [34]), daher haben solche Cluster näherungsweise die gleiche dielektrische Funktion wie kleinere. Ein Einfluß von Löchern, die Folge solcher Korngrenzen sind, kann hier nicht festgestellt werden. Solche Löcher führen nach Aspnes et al. [98] zu einer Verringerung des Betrages der durchschnittlichen dielektrischen Funktion ϵ um einen Faktor $(1-3/2-f_l)$, wobei f_l der Volumen-Lochanteil ist. Da die Lochanteile im Prozent-Bereich liegen [98], ist die durch die Löcher bestimmte Modifizierung der dielektrischen Funktion kleiner als die Meßfehler.

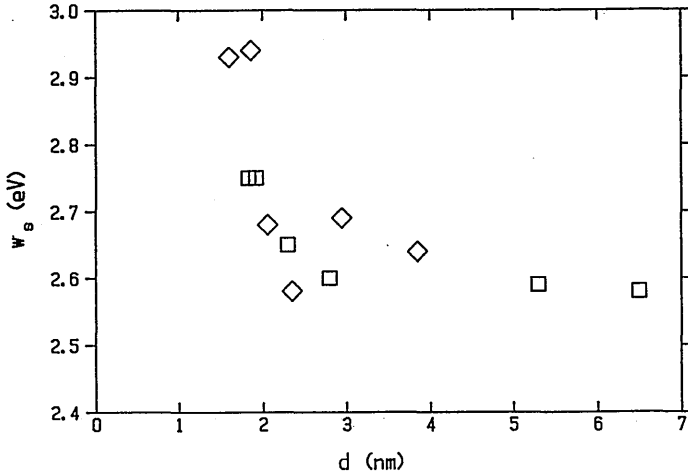


Abb. 48. Plasmafrequenzen von Gold auf amorphem Kohlenstoff. Quader: bei Raumtemperatur, Rauten: bei 633 K präpariert.

Abb. 48 zeigt die in (22) eingesetzten Plasmafrequenzen w_s für bei Raumtemperatur präparierte (□) und für bei 633 K getemperte Proben (◇). Wie bei den auf Glimmer präparierten Clustern (Abb. 28) findet eine Verschiebung der Plasmafrequenzen zu höheren Energien bei sinkenden Durchmessern statt ("blue-shift"). Die Theorie nach Drude reproduziert die gemessenen Werte nicht, da sie keine Verschiebung vorhersagt. Die Plasmafrequenzen der kleinsten, getemperten Cluster weichen um ca. 200 meV von den anderen Werten ab, was wahrscheinlich durch einen systematischen Fehler beim Untergrundabzug bedingt ist.

Auch hier ist, wie in Abschnitt 5.2., ein quantitativer Vergleich zur Theorie von Genzel et al. [65] problematisch, da:

- die verschiedenen Moden überlagert sind und nicht, wie in 5.2., näherungsweise nur die Dipol-Mode berücksichtigt werden kann;
- wegen Dispersion eine Blauverschiebung um ca. 20 meV stattfindet nach Gl. (21), wegen der geringeren Primärenergie ist der Impulsübertrag $\hbar q$ größer als bei den Messungen an Glimmer;
- der Untergrundabzug Fehler um 50 meV beinhaltet. Da die Zählraten der reinen C-Schicht mit einer Au-Schicht vergleichbar sind und die Flächenbelegungen im 10 % - Bereich liegen, ist ein richtiger Untergrundabzug von großer Bedeutung. Durch die Normierung auf die

Zählraten im Bereich von 0,5 eV bis 1 eV kann der Fehler wesentlich verringert werden.

In Abb. 49 sind die Produkte aus Plasmapeakhöhe (normiert auf Primärstrom und Flächenbelegung) und den halben Halbwertsbreiten dargestellt. Die nach Gl. (13) berechnete differentielle Energieverlustwahrscheinlichkeit ist ebenfalls eingezeichnet, wobei $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ als unabhängig von l angenommen wird. Das gemessene Produkt aus Höhe und Breite des Plasmapeaks ist näherungsweise proportional zum Radius, falls dieser kleiner als 1 nm ist. Für größere Radien bleibt es näherungsweise konstant. Die Abweichungen von der Kurve nach (13) resultieren aus Fehlern bei der Evaluierung der Flächenbelegung und beim Normieren auf den Primärstrom. Auf eine absolute Normierung wird aus den in Kapitel 5.2. geschilderten Gründen verzichtet.

Wie in Kapitel 5.2. wird der mittlere Clusterdurchmesser als $\bar{d} = \langle d^2 \rangle^{1/2}$ berechnet, da der so berechnete Durchmesser zur Energieverlustwahrscheinlichkeit proportional ist. Diese Berechnung ergibt ca. 5 % größere mittlere Clusterdurchmesser als mit $\langle d \rangle$ berechnete.

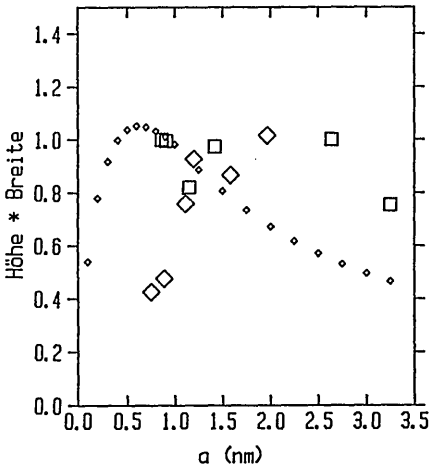


Abb. 49. Produkte aus Plasmapeakhöhen und halben Halbwertsbreiten für Gold auf Kohlenstoff (in willkürlichen Einheiten). Quadrate: bei Raumtemperatur präpariert, Rauten: bei 633 K getempert. Die Zählraten sind auf den Primärstrom und den mit Kristalliten belegten Flächenanteil normiert. Die durchgezogene Linie wird nach (13) berechnet, wobei $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ als näherungsweise unabhängig von l betrachtet wird.

Abschließend sei erwähnt, daß $\text{Im}(-1/[\epsilon+1+1/l])$ im Interbandbereich ab 3 eV wie bei den auf Glimmer präparierten Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit von der Clustergröße unabhängig ist. Auf eine Darstellung wird hier verzichtet, da sie Abb. 30 reproduziert.

7. Zusammenfassende Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit werden dünne Gold-Aufdampfschichten auf verschiedenen Unterlagen untersucht. Dabei zeigen die auf Silizium aufgedampften Schichten vom Wachstum her ein grundsätzlich anderes Verhalten als die auf Glimmer bzw. amorphem Kohlenstoff aufgedampften.

Auf Silizium bildet Gold bei 1073 K zunächst eine 5×1 -, dann (ab einer angebotenen Monolage) eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Rekonstruktion. Auf dieser Rekonstruktion wachsen dann ab ca. drei angebotenen Monolagen Cluster mit Durchmessern bis in den μm -Bereich im Stranski-Krastanov-Modus. Bei großen angebotenen Materialmengen ändert sich die Form der zunächst runden Cluster in komplexere, polygonale Strukturen. Die Energieverlustspektren geben durch die Si-Anregung der Si-Oberfläche Auskunft über den Anteil der noch nicht belegten Fläche. Eine Gold-Plasmaanregung wird nicht beobachtet. Da die hier erreichte Flächenbelegung klein ist, repräsentieren die Energieverlustspektren auch bei größeren angebotenen Materialmengen hauptsächlich die $\sqrt{3}$ -Phase und nicht die Cluster. Sie ähneln den Spektren, die Mathieu et al. [90] bei Raumtemperatur und einer Monolage Gold erreichen.

Da die Ergebnisse der Untersuchungen an Gold auf Silizium mit bekannten Arbeiten übereinstimmen und die Energieverlustspektren von den Gold-Clustern unabhängig sind, sei der Schwerpunkt der Diskussion auf die Cluster auf Glimmer- bzw. amorphen Kohlenstoff-Unterlagen gesetzt.

Auf diesen Unterlagen wachsen die Cluster im bereits von Cardoso und Harsdorff [72] (Glimmer) bzw. Anton [99] und Cordes [77] (amorpher Kohlenstoff) beobachteten Volmer-Weber-Modus.

Das Modell für Elektronenstreuung an Kugeln nach Ferrell und Eche-nique [44-46] wird hier zur Beschreibung der Wechselwirkung der Elektronen mit den Clustern verwendet. In Verbindung mit einem Zwei-Stufen-Modell der elastischen Reflexion und der inelastischen Wechselwirkung kann es erfolgreich angewendet werden. Ein Eindrin-

gen der streuenden Elektronen in die Cluster wird in der Theorie nicht berücksichtigt. Die Form der Cluster wird hier als kugelförmig angenommen, was die TEM-Bilder bestätigen.

Von den gemessenen Energieverlustspektren wird die Höhe, die Halbwertsbreite der niederenergetischen Flanke und die Lage des Maximums der Plasmaschwingung ausgewertet. Dazu werden Lorentz-ähnliche Funktionen an die Plasma-Peaks angepaßt. Die Zählrate im Interbandbereich wird repräsentativ bei 4 eV evaluiert.

Die gemessenen Produkte aus Plasmapeak-Höhe und Γ verhalten sich im Rahmen der Meßgenauigkeit wie die dielektrische Streutheorie [44-46] vorhersagt. Die nach dieser Theorie in Verbindung mit Gl. (22) ausgewerteten, gemessenen Γ lassen sich bei Gold auf Glimmer (Abb. 27) näherungsweise als

$$\Gamma_{\text{exp}} = \Gamma_{\text{bulk}} + A \cdot \nu_F / a \quad (27)$$

beschreiben, wobei sich ein Γ_{bulk} von ca. 0.2 eV ergibt. Für A ergibt sich 1. Bei Gold auf Kohlenstoff (Abb. 47) ist bei Clustern mit über 3,5 nm Durchmesser eine größere Halbwertsbreite als nach (25) festzustellen, da höhere Moden als die Dipol-Mode angeregt werden. Außerdem machen sich hier Kristallbaufehler bemerkbar. Die Γ der Cluster unter 3,5 nm stimmen mit denen auf Glimmer im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

Die Plasmafrequenzen ω_p lassen sich nicht durch eine einfache Gleichung darstellen, zumal sich relativ große Streuungen der gemessenen Werte (speziell bei den getemperten Clustern auf Kohlenstoff) ergeben. Wie bereits in Kapitel 5.2 und 6.2.2. festgestellt wird, gibt es eine Blau-Verschiebung bei kleinen Kristalliten und näherungsweise Übereinstimmung mit der Rechnung von Genzel et al. [65]. Eine $1/a$ -Abhängigkeit, wie sie von Charlé et al. [26] an eingebetteten Silber-Clustern gemessen wird, läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ausschließen. Die dielektrische Funktion im Interbandbereich (ab ca. 2,5 eV Energieverlust) bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit von der Teilchengröße unabhängig.

Bei der Interpretation der Elektronen-Energieverlustspektren sind

hauptsächlich drei Aspekte zu berücksichtigen. Diese sind die Fragen, ob die benutzte dielektrische Streutheorie [44-46] gilt, ob der Einfluß von Kristallbaufehlern und ob der Einfluß der Unterlage berücksichtigt werden muß. Vernachlässigt werden im folgenden jedoch eventuelle elektromagnetische Wechselwirkungen der Cluster untereinander (s. Kreibig und Genzel [35]), da die meisten Proben eine geringe Flächenbedeckung haben. Abweichungen der Form der Cluster von der Kugelform (s. Kreibig [34]) werden ebenfalls nicht berücksichtigt, da solche weder aus TEM- noch Energieverlustmessungen feststellbar sind. Außerdem wird die Dispersion, d.h. die Abhängigkeit der Plasmafrequenz vom Wellenzahlvektor des gestreuten Elektrons vernachlässigt.

Die höheren Moden treten nach Ferrell und Echenique [44-46] [Gl. (13)] sowohl bei 50 eV als auch bei 200 eV und dem hier interessierenden Energieverlust von 2,5 eV auf, wenn der Radius der Kugel mehr als 1 nm beträgt. Bei den Untersuchungen an Gold auf Glimmer erreicht man trotzdem (bei Berücksichtigung der $(l=1)$ -Mode) im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Übereinstimmung der Steigung der gemessenen Γ mit anderen Arbeiten. Der Wert für Γ_{bulk} von ca. 200 meV enthält Meßungenauigkeiten durch Dispersion, Teilchengrößenunterschiede (und daher unterschiedliche Plasmafrequenzen) auf einer Probe und Fehler beim Untergrundabzug und beim Anpassen der Lorentz-Funktion sowie den Einfluß höherer Moden. Die Übereinstimmung der Steigung der Halbwertsbreiten mit anderen Arbeiten (s. Abschnitt 7.1. und 7.2.) zeigt, daß die dielektrische Streutheorie hier anwendbar ist.

Bei Goldclustern auf amorphem Kohlenstoff, die größer als 3,5 nm im Durchmesser sind, treten Abweichungen der Halbwertsbreiten auf. Bei diesen Clustern ist $\Gamma/2$ um über 70 meV größer als $\Gamma/2$ bei Gold auf Glimmer. Ob dieses durch die Anregung höherer Moden allein erklärbar ist, ist fraglich. Der Abstand der $(l=1)$ und $(l=2)$ -Moden ist nach Kreibig und Zacharias [31] nur 80 meV. Die $(l=3)$ -Mode liegt nach [31] noch näher an der mit $l=2$. Bei den Clustern mit über 3,5 nm Durchmesser spielt die $(l=1)$ -Mode im Plasmapeak-Bereich fast keine Rolle mehr. Für die Abweichung der Halbwertsbreiten dieser Cluster dürften daher auch Kristallbaufehler mitverantwortlich sein, die, wie

in Kapitel 6.2.2. diskutiert wird, Γ vergrößern [34].

Der Wert von Γ_{bulk} von 200 meV setzt sich nach Gl. (25) aus einem Interband-Anteil und einem $1/\tau_{\text{bulk}}$ zusammen. Ob das aus der Leitfähigkeit des Goldes berechnete \hbar/τ_{bulk} von 24 meV auch für die hier untersuchten kleinen Cluster anzuwenden ist oder ob sich hier Kristallbaufehler bemerkbar machen und τ_{bulk} verkleinern, ist im Rahmen der Meßgenauigkeit problematisch zu entscheiden, wenn man vom oben diskutierten Einfluß auf die Cluster mit mehr als 3,5 nm Durchmesser auf Kohlenstoff absieht. Wie in Kapitel 5.2. beschrieben wird, ist die Halbwertsbreite der Plasmaschwingung nach Genzel et al. [65] vom Volumen abhängig, deshalb könnten nicht ganz kugelförmige Cluster den mittleren Radius verkleinern und die Halbwertsbreite vergrößern. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist eine eindeutige Aussage über den genauen Wert von Γ_{ib} und $1/\tau_{\text{bulk}}$ problematisch. Damit ist auch eine Aussage, ob für die Halbwertsbreiten Gl. (23) nach der Drude-Theorie oder Gl. (25) nach dem Potentialtopf-Modell nach Genzel et al. [65] anzuwenden ist, schwierig. Im Zusammenhang mit der Verschiebung der Plasmafrequenzen scheint das Potentialtopf-Modell jedoch die Veränderung der dielektrischen Funktion in den kleinen Clustern besser zu beschreiben.

Der Einfluß der Unterlage auf die Energieverlustspektren kann mit der dielektrischen Streutheorie für glatte Oberflächen nach Ibach und Mills [60] abgeschätzt werden. Danach sorgt die Unterlage dafür, daß die Oberflächenenergieverlustfunktion eines Dipols, der senkrecht auf der Oberfläche steht, durch eine Spiegelladung in der Unterlage mit einem Faktor $\epsilon_b^2/[\epsilon_b+1]^2$ beeinflusst wird. ϵ_b ist die dielektrische Funktion der Unterlage. Für die hier untersuchten Unterlagen kann ein Einfluß der Unterlage auf die Zählraten vernachlässigt werden, da ϵ für Glimmer im untersuchten Energiebereich reell und konstant ist (Kapitel 5.2.). Eine Abschätzung für Kohlenstoff anhand dielektrischer Funktionen nach [100] bzw. Gold nach [54] ergibt keinen signifikanten Einfluß.

Die Unterlage kann die Cluster außerdem auf eine andere Weise beeinflussen, da diese Elektronen an die Unterlage abgeben [77]. Dieser Effekt ist abhängig von der Bindungsenergie und dürfte für Glimmer und Kohlenstoff unterschiedlich sein. Im Rahmen der Meß-

genauigkeit wird bei großen Clustern keine Abweichung der Plasmafrequenz (und daher auch der Elektronendichte nach Gl. (17)) bei den verschiedenen Unterlagematerialien gefunden. Eine Abgabe von Elektronen an die Unterlage führt besonders bei kleinen Clustern nach Gl. (17) zu einer kleineren Plasmafrequenz. Da sich aber eine Blau-Verschiebung ergibt, kann dieser Einfluß hier vernachlässigt werden.

Zur Frage des Einflusses des Mediums bei optischen Messungen an eingebetteten Clustern sei auf Charlé et al. [26] und die Referenzen darin verwiesen. Mit der Theorie der elektromagnetischen Oberflächenantwort nach Feibelman [104] erklären diese Autoren die Abhängigkeit der Plasmafrequenz von Medium und Clustergröße.

7.1. Vergleich mit anderen Messungen

Im folgenden werden die Ergebnisse anderer Messungen an Gold-Clustern dargestellt:

Kreibig und Zacharias [31] untersuchen Goldcluster mit 12,5 nm bis 35,9 nm Durchmesser elektronenenergieverlustspektroskopisch mit 51 keV Primärenergie. Da die Plasmafrequenz mit sinkender Teilchengröße *abnimmt* und die Halbwertsbreite ebenfalls *abnimmt*, können sie darauf schließen, daß bei größeren Kugeln höhere Moden angeregt werden. Kleinere Kugeln werden von Kreibig und Zacharias nicht untersucht. Die Clustergrößen-Abhängigkeit der dielektrischen Funktion braucht von ihnen nicht berücksichtigt zu werden, da die Cluster relativ groß sind.

Doremus [27] untersucht in Glas eingebettete Au-Cluster optisch. Er stellt eine Blau-Verschiebung der Plasma-Frequenzen bei abnehmenden Durchmessern fest, gibt aber keine Halbwertsbreiten an.

Granqvist und Hunderl [12] sowie Eversole und Broida [28] untersuchen in Edelgas verdampftes, zu Clustern zusammengewachsenes Gold optisch. Granqvist und Hunderl untersuchen Teilchen zwischen 3 nm und 4 nm Durchmesser und stellen eine Blau-Verschiebung bei kleinen Teilchen fest, geben aber ebenfalls keine Halbwertsbreiten an. Der von Eversole und Broida untersuchte Spektralbereich beginnt bei ca. 2,5 eV, sie können also keine Gold-Plasma-Peaks feststellen.

Schönauer et al. [38] untersuchen ebenfalls einen Cluster-Strahl in Edelgas optisch, machen jedoch keine systematischen Aussagen über Halbwertsbreiten und Plasmafrequenzen. Sie erklären Abweichungen der gemessenen Extinktions-Spektren von berechneten mit ellipsoider Form der Cluster bzw. damit, daß diese in der Flug-Phase teilweise noch flüssig sind.

Die optischen Untersuchungen an chemisch präparierten Au-Clustern von Fauth et al. [29,30] ergeben nur eine stark gedämpfte Plasma-Schwingung, die nicht mit der Theorie übereinstimmt. Dieses resultiert wahrscheinlich aus der Wechselwirkung der Au-Atome mit

den Liganden.

Zu nennen bleiben die optischen Messungen an in einer Glas-Matrix eingebetteten Clustern von Kreibig [32]. Er erhält Halbwertsbreiten nach Gl. (27) mit $A=1$ und $\Gamma_{\text{bulk}} \approx 70$ meV und eine Blau-Verschiebung der Plasmafrequenzen, führt für die Plasma-Frequenzen aber keinen quantitativen Vergleich mit theoretischen Ergebnissen durch, da die Peak-Lagen relativ stark streuen.

Es seien hier noch optische Messungen an eingebetteten Silber-Clustern von Kreibig und Genzel [35,65] und Charlé et al. [26] erwähnt, die je nach Matrix-Material unterschiedliche Zusammenhänge zwischen Teilchengröße und Halbwertsbreite (die durch die Konstanten Γ_{bulk} und A in Gl. (27) repräsentiert werden) und unterschiedliche Größenabhängigkeiten der Plasmafrequenzen ergeben, wobei jedoch in allen Fällen Blau-Verschiebungen auftreten.

Untersuchungen an Aluminiumclustern von Batson [25], Au-Ag-Legierungs-Clustern von Teo et al. [40] oder Natriumclustern von Selby et al. [39] lassen sich u.a. wegen des freien Elektronengasmodells, das bei Al und Na anwendbar ist, nicht auf Gold übertragen und sollen deshalb hier nicht diskutiert werden.

Die hier erhaltenen Abhängigkeiten von der Clustergröße stimmen also in der Steigung A der Halbwertsbreiten gut mit denen von Kreibig [32] überein. Der Unterschied der Werte für Γ_{bulk} dürfte durch die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Meßungenauigkeiten bedingt sein. Auch mit den anderen vergleichbaren Messungen besteht Übereinstimmung.

7.2. Vergleich mit anderen Berechnungen

Die Abhängigkeit der Energieverlustspektren (und damit zusammenhängend der dielektrischen Funktion) von der Clustergröße kann sinnvollerweise nur im Zusammenhang mit den Bandübergängen diskutiert werden, wie ein Blick auf die Spektren (Abb. 23, 26, 45 und 46) oder das Versagen der Berechnung der Plasmafrequenzen nach dem Modell des freien Elektronengases [65] zeigt.

In der Diskussion der Meßergebnisse wird festgestellt, daß die Bandübergänge von der Clustergröße unbeeinflusst bleiben. Dies wird anhand der Zählraten bei 4 eV Energieverlust verifiziert. Nach Kreibitz [32] verschiebt sich die Interbandkante von 2,3 eV bei Teilchen mit 10^4 Atomen auf 1,8 eV in Teilchen mit 500 Atomen. Bei höheren Energien (ab 3 eV) ist die Größenabhängigkeit von ϵ_2 jedoch kleiner. Er evaluiert dieses aus seinen gemessenen dielektrischen Konstanten, von denen er die nach Genzel et al. [65] berechneten Plasmon-Anteile an ϵ_2 abzieht.

Der direkte Einfluß der durch die Bandübergänge hervorgerufenen dielektrischen Funktionen im Plasma-Peak-Bereich ist schwer abzuschätzen. Da hier eine Berechnung von ϵ in diesem Bereich nicht a priori als richtig angenommen werden soll, kann kein Abzug der (additiven) ϵ -Beiträge der Plasma-Schwingung von den gemessenen ϵ erfolgen, um die Interbandbeiträge zu ϵ zu berechnen. Außerdem müßte vorher eine Kramers-Kronig-Analyse erfolgen. Die Frage, ob die Blau-Verschiebung der Plasma-Peaks eine direkte Folge der Rot-Verschiebung der Interbandkante ist, oder ob beide Verschiebungen aus der Clustergrößen-Abhängigkeit von ϵ folgen, kann daher nicht ohne zusätzliche Annahmen beantwortet werden. Da jedoch z.B. bei Silber die Interband-Übergänge über 1 eV über der Plasmafrequenz liegen und dort eine ähnliche Blau-Verschiebung des Plasmapeaks stattfindet (Kreibitz und Genzel [36]), kann davon ausgegangen werden, daß die Blau-Verschiebung beim Gold nicht durch Interband-Zählraten im Plasmaschwingungsbereich hervorgerufen wird. Entsprechendes gilt für die Halbwertsbreiten.

Im folgenden wird ein systematischer Vergleich der gemessenen Halb-

wertsbreiten und Plasmafrequenzen mit theoretischen Arbeiten durchgeführt. Die eine Rot-Verschiebung (Ekardt [48]) vorhersagenden oder nur für sehr kleine Teilchen (Pacheco und Broglia [49], Tomiya und Kawamura [50]) gültigen Rechnungen seien nur am Rande erwähnt. Ebenso können Rechnungen nach der Drude-Theorie hier nicht angewendet werden. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der übrigen relevanten theoretischen Rechnungen aufgelistet.

Die Rechnung, die eine von den Eigenschaften des Volumens abweichende Oberflächenschicht (Ascarelli und Cini [105], die eine diffuse Oberfläche annehmen) berücksichtigt, ergibt eine Blau-Verschiebung der Plasma-Frequenzen, wenn man ein scharfes Oberflächen-Profil einsetzt. Ein diffuses Profil führt zu einer Rot-Verschiebung.

Die Blau-Verschiebung der Plasmafrequenzen und die von Kreibitz [32] beobachtete Rot-Verschiebung der Interbandkante sprechen für die Richtigkeit der Annahme der Aufspaltung der Valenzbandniveaus in kleinen Clustern (Genzel et al. [65]).

Nach Beck [47], der mit einem Jellium-Modell arbeitet, läßt sich die Blau-Verschiebung auch durch die vergrößerte Landau-Dämpfung (kollektive Anregungen zerfallen in Ein-Teilchen-Anregungen) in kleinen Teilchen erklären. Leider verhindert die große Zahl der untersuchten Cluster in einer Probe und die damit verbundene Mittelung der Durchmesser die Beobachtung der einzelnen Einzelanregungen. Beck gibt leider keine systematischen Angaben über die Clustergrößen-Abhängigkeit der Plasmafrequenz und der Halbwertsbreite, so daß hier kein quantitativer Vergleich möglich ist.

Die Rechnung nach Genzel et al. [65] hat zwar einige (hier bisher nicht diskutierte) Mängel, wie z.B. Nichteinhalten der f -Summenregel oder das unrealistische, unendlich hohe Wandpotential, jedoch stimmen ihre Vorhersagen mit den hier gemessenen Werten am besten überein. Die grundlegende Annahme dieser Rechnung, die Aufspaltung des Leitungsbandes in kleinen Clustern, sei hier nochmals erwähnt.

Autor	Jahr	Verschiebung der Plasmafrequenz	Halbwertsbreite $\Delta =$
-------	------	------------------------------------	-------------------------------

Diskrete Energieniveaus, Linear-Response-Theorie:

Kawabata u. Kubo [106]	1966	+70 meV bei $d = 1$ nm	0,5
------------------------------	------	------------------------	-----

Garniere et al. [107]	1975	+70 meV bei $d = 1$ nm	0,5
-----------------------------	------	------------------------	-----

Mit Oberflächen-Zuständen und Bandübergängen:

Cocchini et al. [108]	1985	> 0 bei positivem Oberflächenpotential	k.A.
-----------------------------	------	---	------

Quanten-Box-Modell:

Genzel et al. [65]	1975	0,08 eV bei $d = 2$ nm	1,0
--------------------------	------	------------------------	-----

Cini [109]	1981	ca. +50 meV bei $d = 3$ nm, mit Oszillation	k.A.
---------------	------	--	------

Thomas-Fermi-Näherung:

Ekardt [110]	1983	0,3 eV bei $d = 2$ nm	k.A.
-----------------	------	-----------------------	------

Hydrodynamisches Modell:

Lushnikov u. Simonov [111]	1974	0,2 eV bei $d = 4,5$ nm	$\pi/4$
----------------------------------	------	-------------------------	---------

Mit diffusem Elektronendichteprofil:

Ascarelli u. Cini [105]	1975	0,1 eV bei $d = 2$ nm	k.A.
-------------------------------	------	-----------------------	------

Tabelle 1. Ergebnisse der theoretischen Berechnungen für Halbwertsbreiten und Plasmafrequenzen kleiner Metallteilchen. k.A. = keine Angabe. Die Plasmafrequenzen mußten z.T. aus Graphiken abgeschätzt werden und sind daher als nur Angabe der Größenordnung zu verstehen. Zur Definition von Δ s. Gl. (27).

Man erwartet beim Übergang vom Einzelatom zum Festkörper, daß die Atom-Niveaus wegen des Pauli-Prinzips in diskrete Zustände aufspalten. Im unendlich großen Festkörper werden diese Zustände zu Bändern. Durch diese Annahme läßt sich die Abnahme des Abstandes der Valenzbandmaxima bei kleinen Clustern erklären [77]. Beim Gold resultiert sie daraus, daß beim Gold-Atom die $5d^9 6s^2 \ ^2D_{3/2}$ - und $5d^9 6s^2 \ ^2D_{5/2}$ -Zustände ca. 1,52 eV auseinanderliegen (s. z.B. [53]) und aus diesen Niveaus die Festkörper-Bänder, die ca. 2,9 eV auseinanderliegen, entstehen.

Die hier vorgestellten Experimente an Gold auf Glimmer und amorphem Kohlenstoff stützen dieses Modell. Die beobachtete, vergrößerte Halbwertsbreite und die Blau-Verschiebung der Plasmafrequenz bei kleineren Clustern auf den genannten Unterlagen lassen sich offenbar gut durch die erhöhte Dämpfung als Folge von Ein-Teilchen-Anregungen in die aufgespaltenen Festkörper-Bänder in den Clustern erklären.

8. Literaturverzeichnis

- [1] M.R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.* **40**, 49 (1979)
- [2] U. Kreibitz, *Habilitationsschrift*, Universität Saarbrücken (1977)
- [3] Proceedings of the first International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters, Lyon 1976 (Eds: J.P. Borel, B. Cabaud, J. Farges and P. Joyes), *J. Phys. (Paris)* **38** Colloq. C2
- [4] Proceedings of the second International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters, Lausanne 1980 (Eds: J.P. Borel and J. Buttet), *Surf. Sci.* **106**
- [5] Proceedings of the third International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters, Berlin 1984 (Eds: K.H. Bennemann and J. Koustecky), *Surf. Sci.* **156**
- [6] Proceedings on the International Symposium on Metal Clusters, Heidelberg 1986 (Eds: G. zu Putlitz and F. Träger), *Z. Phys. D* **3**, 99
- [7] Proceedings of the first N.E.C. Symposium: Fundamental Approach to New Material Phases, Microclusters, Hakone and Kawasaki 1986 (Eds: S. Sugano, Y. Nishina and S. Ohnishi), Springer-Verlag Berlin
- [8] Proceedings on the International Symposium on the Physics and Chemistry of Small Clusters, Richmond 1986 (Eds: P. Jena, B.K. Rao and S.N. Khanna), Plenum Press New York
- [9] Proceedings of the first International Workshop on the Physics of Small Systems, Wangerooze 1986 (Eds: E.R. Hilf, F. Kammer and K. Wien), Springer-Verlag Berlin
- [10] Proceedings of the fourth International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters, Aix-en-Provence 1988 (Eds: C. Chapon, M. Gillet and C. Henry), *Z. Phys. D* **12**
- [11] Proceedings of the fifth International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters, Konstanz 1990 (Eds: O. Echt and E. Recknagel), *Z. Phys. D* **19+20**
- [12] C.G. Granqvist and O. Hunderi, *Phys. Rev. B* **16**, 3513 (1977)
- [13] J. Stapelfeld, J. Wörmer and T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 98 (1989)
- [14] O. Cordes and M. Harsdorff, *Appl. Surf. Sci.* **33-34**, 152 (1988)
- [15] S.T. Lee, G. Apai, M.G. Mason, R. Benbow and Z. Hurych, *Phys. Rev. B* **23**, 505 (1981)
- [16] L. Ley, S. Kowalczyk, F. McFeely and D. Shirley, *Phys. Rev. B*

- 10, 4881 (1974)
- [17] M.G. Mason, *Phys. Rev. B* 27, 748 (1983)
- [18] G.K. Wertheim, S.B. Diczynski, S.E. Youngquist, *Phys. Rev. Lett.* 51, 2310 (1983)
- [19] R. Poole, R. Leckey, J. Jenkin and J. Liesegang, *J. Elec. Spectr.* 1, 371 (1972)
- [20] P.H. Citrin, G.K. Wertheim, *Phys. Rev. B* 27, 3176 (1983)
- [21] J. Daniels, C. v. Festenberg, H. Raether and K. Zeppenfeld, *Optical Constants of Solids by Electron Spectroscopy: Springer Tracts in Modern Physics 54*, Springer-Verlag Berlin (1970)
- [22] H. Raether, *Phys. Thin Films* 7, 145 (1977)
- [23] H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons: Springer Tracts in Modern Physics 88*, Springer-Verlag Berlin (1980)
- [24] H. Raether, *Surface Plasmons: Springer Tracts in Modern Physics 111*, Springer-Verlag Berlin (1988)
- [25] P.E. Batson, *Surf. Sci.* 156, 720 (1985)
- [26] K. Charlé, W. Schulze and B. Winter, *Z. Phys. D* 12, 471 (1989)
- [27] H. Doremus, *J. Chem. Phys.* 40, 2389 (1964)
- [28] J.D. Eversole and H.P. Broida, *Phys. Rev. B* 15, 1644 (1977)
- [29] K. Fauth, U. Kreibitz and G. Schmid, *Z. Phys. D* 12, 515 (1989)
- [30] K. Fauth, U. Kreibitz and G. Schmid, *Z. Phys. D* 20, 297 (1991)
- [31] U. Kreibitz and P. Zacharias, *Z. Phys.* 231, 128 (1970)
- [32] U. Kreibitz, *J. Phys. (Paris)* 38, C2-97 (1977)
- [33] U. Kreibitz, *Sol. St. Commun.* 28, 767 (1978)
- [34] U. Kreibitz, *Z. Phys. B* 31, 39 (1978)
- [35] U. Kreibitz and L. Genzel, *Surf. Sci.* 156, 678 (1985)
- [36] U. Kreibitz, *Growth and Properties of Metal Clusters* (Ed: J. Bourdon), Elsevier Amsterdam (1980) 371
- [37] U. Kreibitz, B. Schmitz and H.D. Breuer, *Phys. Rev. B* 36, 5027 (1987)
- [38] D. Schönauer, H. Lauer and U. Kreibitz, *Z. Phys. D* 20, 301 (1991)
- [39] K. Selby, M. Vollmer, J. Masui, V. Kresin, W.A. de Heer and W.D. Knight, *Z. Phys. D* 12, 477 (1989)
- [40] B.K. Teo, K. Keating and Y.H. Kao, *Am. Chem. Soc.* 109, 3494 (1986)
- [41] G. Mie, *Ann. Phys., Lpz.* 25, 377 (1908)
- [42] R. Ritchie, *Phys. Rev.* 106, 874 (1957)

- [43] F. Fujimoto and K. Komaki, *J. Phys. Soc. Japan* **25**, 1679 (1968)
- [44] T.L. Ferrell and P.M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1526 (1985)
- [45] P.M. Echenique, A. Howie and D.J. Wheatley, *Phil. Mag. B* **56**, 335 (1987)
- [46] T.L. Ferrell, R.J. Warmack, V.E. Anderson and P.M. Echenique, *Phys. Rev. B* **35**, 7365 (1987)
- [47] D.E. Beck, *Phys. Rev. B* **35**, 7325 (1987)
- [48] W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **31**, 6360 (1985)
- [49] J.M. Pacheco and R.A. Broglia, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1400 (1989)
- [50] S. Tomiya and K. Kawamura, *Z. Phys. D* **12**, 469 (1989)
- [51] C.E. Moore, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards 467, Vol. 3 p. 188, US Govt Printing Office, Washington (1958)
- [52] S. Holst, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1988)
- [53] S. Holst, W. Legler, R. Newjoto and J. Peters, *J. Phys. B* **23**, 2977 (1990)
- [54] E.D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Metals*, Academic Press New York (1985)
- [55] J. Eichmeyer, *Moderne Vakuumelektronik*, Springer-Verlag Berlin (1981)
- [56] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Weinheim (1985)
- [57] H. Froitzheim, *Electron Spectroscopy for Surface Analysis* (Ed: H. Ibach), Topics in Current Physics 4, Springer-Verlag Berlin (1977)
- [58] M.A. van Hove, W.H. Weinberg and C.M. Chan, *Low Energy Electron Diffraction*, Springer Series in Surface Science 6, Springer-Verlag Berlin (1986)
- [59] H. Ibach, *Dynamical Phenomena at Surfaces, Interfaces and Superlattices* (Eds: F. Nizzoli, K.H. Rieder and R.F. Willis), Springer Series in Surface Science 3, Springer-Verlag Berlin (1984)
- [60] H. Ibach and D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press New York (1982)
- [61] F. Nizzoli, *Dynamical Phenomena at Surfaces, Interfaces and Superlattices* (Eds: F. Nizzoli, K.H. Rieder and R.F. Willis), Springer Series in Surface Science 3, Springer-Verlag Berlin (1984)
- [62] P. Schattschneider, *Fundamentals of Inelastic Electron*

- Scattering*, Springer-Verlag Wien und New York (1986)
- [63] N. Sheppard, *Vibrational Spectroscopy of Adsorbates* (Ed: R.F. Willis), Springer Series in Chemical Physics 15, Springer Verlag Berlin (1980)
- [64] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press Cambridge (1988)
- [65] L. Genzel, T.P. Martin and U. Kreibitz, *Z. Phys. B* 21, 339 (1975)
- [66] C.E. Kuyatt and J.A. Simpson, *Rev. Sci. Instr.* 38, 103 (1967)
- [67] R. Newjoto, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1989)
- [68] H. Brodersen, *Programm MCS*, Universität Hamburg (1989)
- [69] S. Schwarz, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1991)
- [70] W. Kanthack, *Staatsexamensarbeit*, Universität Hamburg (1979)
- [71] A. Pickuth, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1984)
- [72] J. Cardoso and M. Harsdorff, *Z. Naturf.* 33a, 442 (1978)
- [73] U. Büchner, *J. Phys. C* 8, 2781 (1975)
- [74] H. Venghaus, *phys. stat. sol. b* 71, 609 (1975)
- [75] A. Humbert, R. Pierresnard, S. Sangay, C. Chapon, C.R. Henry and C. Claeys, *Europhys. Lett.* 10, 553 (1989)
- [76] A. Humbert, M. Bayez, S. Sangay, C. Chapon and C.R. Henry, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8, 311 (1990)
- [77] O. Cordes, *Dissertation*, Universität Hamburg (1987)
- [78] H. Brodersen, A. Pickuth and W. Legler, *Z. Naturf.* 42a, 935 (1987)
- [79] Y.L. Gavriilyuk and V.G. Lifshits, *Phys. Chem. Mech. Surf.* 2, 1091 (1984)
- [80] M. Ichikawa, T. Doi and K. Hayakawa, *Surf. Sci.* 159, 133 (1985)
- [81] T. Ichinokawa, Y. Ishikawa, M. Kemnochi, N. Ikeda, Y. Hosokawa and J. Kirschner, *Surf. Sci.* 176, 397 (1986)
- [82] G. LeLay, M. Manneville and R. Kern, *Surf. Sci.* 65, 261 (1977)
- [83] S. Ino, *RHEED and Reflection Electron Imaging of Surfaces* (Eds: P.K. Larsen and P.J. Dobson), Plenum Press New York and London (1988), p. 3
- [84] W. Swiech, E. Bauer and M. Mundschau, *Surf. Sci.* 253, 283 (1991)
- [85] T. Ichinokawa, I. Hamaguchi and M. Hibino, *Surf. Sci.* 209, L144 (1989)
- [86] W. Telleps and E. Bauer, *Ultramicroscopy* 17, 57 (1985)
- [87] A. Hiraki and M. Iwami, *Japan J. Appl. Phys. Suppl.* 2 Pt. 2,

749 (1974)

- [88] G. LeLay, *Surf. Sci.* **132**, 169 (1983)
- [89] G. LeLay and J.P. Faurie, *Surf. Sci.* **69**, 295 (1977)
- [90] G. Mathieu, R. Contini, J.M Layet, P. Mathiez and S. Giorgio,
J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2904
- [91] F. Hauser, R.J. Zirke, J. Tauc, J.J. Hauser and R.S. Nagel,
Phys. Rev. B **16**, 3513 (1978)
- [92] M.L. Thève, *Phys. Rev. B* **2**, 3060 (1970)
- [93] A.G. Elliot, *Surf. Sci.* **44**, 337 (1974)
- [94] A. Putnam, B.C. Blackford, M.H. Jericho and M. Watanabe,
Surf. Sci. **217**, 276 (1989)
- [95] C. Chidsey, D. Loiacono, T. Sleator and S. Nakahara,
Surf. Sci. **200**, 45 (1988)
- [96] H. Schmeißer and M. Harsdorff, *Z. Naturf.* **25a**, 1896 (1970)
- [97] A.J. Atkins and D.L. Misell, *J. Phys. C* **5**, 3153 (1972)
- [98] D.E. Aspnes, E. Kinsbron and D.D. Bacon, *Phys. Rev. B* **21**, 3290
(1980)
- [99] R. Anton, *Dissertation*, Universität Hamburg (1974)
- [100] H.J. Hagemann, W. Gudat and C. Kunz, *Desy SR-74/7* (1974)
- [101] M. Shiojiri, Y. Saito and H. Okada, *Japan J. Appl. Phys.* **16**,
1481 (1977)
- [102] P. Zylla, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1989)
- [103] S. Iijima and T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 616 (1986)
- [104] P.J. Feibelmann, *Prog. Surf. Sci.* **12**, 287 (1982)
- [105] A. Ascarelli and M. Cini, *Sol. St. Commun.* **18**, 385 (1976)
- [106] A. Kawabata and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1765 (1966)
- [107] I.D. Garniere, R. Rechsteiner and M.A. Smithard,
Sol. St. Commun. **16**, 113 (1975)
- [108] F. Cocchini, F. Bassani and M. Bourg, *Surf. Sci.* **156**, 851 (1985)
- [109] M. Cini, *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 386 (1981)
- [110] W. Ekaradt, D.B. Tran Thoai, F. Frank and W. Schulze,
Sol. St. Commun. **46**, 571 (1983)
- [111] A.A. Lushnikov, A.J. Simonov, *Z. Phys.* **270**, 17 (1974)

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg in der Forschungsgruppe "Elektronenspektroskopie" angefertigt.

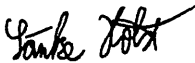
Herrn Prof. Dr. W. Legler danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, die vielen fördernden Diskussionen und wertvollen Anregungen.

Herrn Dipl.-Phys. St. Schwarz, der im Rahmen seiner Diplomarbeit das LEED/Auger-Spektrometer aufbaute und für die Probenpräparation und -charakterisierung (Gold auf Silizium und amorphem Kohlenstoff) verantwortlich war, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

Allen Mitgliedern der Forschungsgruppe "Elektronenspektroskopie" sei für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie für die freundliche, angenehme Arbeitsatmosphäre gedankt.

Auch allen übrigen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physik sei an dieser Stelle gedankt. Dies gilt besonders Herrn Dr. K.-W. Goller (für die Ideen für das Probentransfersystem und die Präparation der Probenträger) und Herrn Dipl.-Phys. A. Schmidt (für die Elektronenmikroskopie und die Unterstützung bei der Probencharakterisierung). Mein besonderer Dank gilt der Feinmechanik- und der Elektronikwerkstatt.

Ich versichere, diese Arbeit selbständig ausgeführt und nur die angegebenen Quellen benutzt zu haben.



Hamburg, im April 1992

Buch- & Offsetdruckerei Günter Stubbemann GmbH • Fotodruck an der Uni
Bundesstraße 8-10 • 2000 Hamburg 13 • Tel. 040 / 44 82 19 • Fax 45 31 61
