

Untersuchungen zur Plasmonenanregung von Silber- und Goldteilchen auf Al₂O₃/NiAl(110) mittels Kathodolumineszenz

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Maik Adelt
aus Würselen

vom Fachbereich 5 – Chemie
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
genehmigte Dissertation

Promotionsauschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. J. Müller

1. Bericht: Prof. Dr. H.-J. Freund

2. Bericht: Prof. Dr. G. H. Findenegg

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 3. Juli 2000

Berlin 2000

D 83

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Dezember 1996 bis Juli 2000 in der Abteilung Chemische Physik des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Freund angefertigt.

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund für die herausfordernde Themenstellung und die Möglichkeit unter ausgezeichneten Bedingungen am Fritz-Haber-Institut selbständig arbeiten zu können,

Herrn Prof. Dr. G. H. Findenegg für seine Bereitschaft als zweiter Berichterstatter zu fungieren,

Herrn Dr. Wolfgang Drachsel für seine Betreuung und Hilfe in allen wissenschaftlichen Lebenslagen und die angenehme Atmosphäre im gemeinsamen Büro,

Herrn Dipl.-Phys. Niklas Nilius für viele anregende Diskussionen,

Herrn Rainer Körber für seine Mitarbeit im Labor, insbesondere bei der Inbetriebnahme der Elektronenquelle,

Herrn Dr. Jacques Jupille und Herrn Remi Lazzari vom Laboratoire CNRS / Saint Gobain ‚Surface du Verre et Interface‘, Aubervilliers, Frankreich für ihre umfassende Unterstützung bei der theoretischen Modellierung, die Möglichkeit eine Woche in ihrem Labor zu verbringen und die Überlassung des Programms ‚Spheroids‘,

Frau Dipl.-Phys. Christiane Koch für ihre Hilfe dieses Programm in Berlin zum Laufen zu bringen,

der Feinmechanikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Tesky, insbesondere für die Herstellung der Elektronenquelle,

dem Elektroniklabor unter der Leitung von Herrn Heine für die Entwicklung des Netzgerätes für die Elektronenquelle

und allen Angehörigen der Abteilung Chemische Physik, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Mein besonderer Dank gilt Frau Isabelle Lefebvre, Ph. D.

Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Lichtemission von Nanopartikeln aus Silber und Gold untersucht. Die Teilchen wurden auf einem ultradünnen, geordneten Aluminiumoxidfilm, der auf einem NiAl Einkristall gezüchtet wurde, präpariert. Durch Beschuß mit Elektronen aus einer selbst entworfenen und angefertigten Elektronenquelle wurden die Proben zur Lichtemission angeregt (Kathodolumineszenz).

Es konnten die Banden der Inselfilme in den Kathodolumineszenzspektren durch Vergleich mit Vorhersagen aus eigenen Simulationsrechnungen den verschiedenen Moden von Mie Plasmonen zugewiesen werden. Die Bestimmung der Polarisation des Lumineszenzlichts bestätigte die Zuordnung.

Für die Kathodolumineszenz des unbedeckten NiAl Substrats konnte ein einfaches Modell erstellt werden. Eine Interpretation mit Hilfe bekannter Ansätze schlug fehl.

Durch Variation der Präparationsbedingungen konnten die Nanopartikel bezüglich ihrer Größe, Anzahl und Form variiert werden. Dies geschah durch Aufdampfen verschiedener Mengen Silber bzw. Gold und/oder einer tieferen Temperatur des Substrats während der Präparation. Geringe effektive Schichtdicken führten zu kleinen und eher runderen Partikeln, während größere und flachere Teilchen aus größeren Mengen Deponat resultierten. Das Absenken der Substrattemperatur führte ebenso zu flacheren Inseln. Die Gestalt und Größe der Teilchen hatte Einfluß auf die Resonanzfrequenz und -breite der Mie Plasmonen.

Durch kurzzeitiges Tempern der Silberinsellfilme konnten Veränderungen in der Morphologie der Teilchen hervorgerufen werden, die unmittelbar Auswirkungen auf die energetische Lage und Halbwertsbreite der Banden in den Kathodolumineszenzspektren hatten. Die Teilchen bildeten durch die Erwärmung eine mehr rundere Form. Dies führte zu einer Reduzierung der Aufspaltung der Moden des Mie Plasmons in den Silberpartikeln. Gleichzeitig nahm die Größenverteilung aufgrund von Ostwald Reifung ab und folglich beobachtete man eine Abnahme der Halbwertsbreite der Plasmonenbanden.

Die im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Autoren und der Simulationsrechnungen hohen energetischen Lagen für die (1,0) Mode verschiedener Silberteilchen konnten durch eine Phasenverschiebung zwischen oszillierendem Dipol und Bildladungsdipol im NiAl Substrat erklärt werden.

Die Auswirkung der Adsorption von Kohlenmonoxid auf den Silberteilchen wurde untersucht und es wurde eine Verbreiterung der Plasmonenresonanzen gefunden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	6
2 Grundlagen	10
2.1 Mie Theorie und ihre Erweiterungen	10
2.1.1 Eigenschaften der Mie Plasmon Resonanzen	13
2.1.1.1 Substrateinfluß	15
2.1.1.2 Abweichung von der Kugelform und Polarisierung des Lichts	18
2.1.2 Größen- und Formverteilungen	19
2.1.3 Wechselwirkung von Teilchen untereinander	20
2.2 Korrektur der dielektrischen Funktion für kleine Partikel	21
2.2.1 Einfluß der reduzierten freien Weglänge der Elektronen, $1/R$ Gesetz	21
2.2.2 Einfluß der s- und d-Elektronen bei Silber	22
2.2.3 Weitere Effekte	23
2.3 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion.....	23
2.4 Wachstum von Übergangsmetallpartikeln auf dielektrischen Substraten.....	24
2.4.1 Das Substrat $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$	25
2.4.2 Wachstum von Edelmetallen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$	26
3 Kathodolumineszenz	34
4 Experimentelles	37
4.1 Ultrahochvakuumkammer.....	37
4.2 Elektronenquelle	39
4.2.1 Konzept	40
4.2.1.2 Elektronenkanone	40
4.2.1.3 Kathode und Lichtfalle	42
4.2.2 Netzgerät.....	44
4.2.3 Simulation der Elektronentrajektorien	46
4.2.4 Leistungsdaten	48

4.3 Lumineszenzdetektor.....	50
4.4 Justierung	51
4.5 Probenpräparation	53
5 Experimentelle Ergebnisse	54
5.1 Das Al ₂ O ₃ /NiAl(110) Substrat.....	54
5.2 Silberpartikel.....	59
5.2.1 Bei 300 K präparierte Filme	60
5.2.1.1 Ursprung der Lichtemission.....	63
5.2.2.2 Polarisation des emittierten Lichts.....	64
5.2.2.3 Lage und Halbwertsbreite.....	66
5.2.2.4 Vergleich mit Untersuchungen an einzelnen Teilchen	70
5.2.2 Bei 90 K präparierte Filme	71
5.2.2.1 Temperverhalten	74
5.2.3 Bei 30 K präparierte Filme	79
5.2.3.1 Temperverhalten	83
5.2.4 Adsorption von Kohlenmonoxid	89
5.3 Goldpartikel.....	93
5.4 Anregungsmechanismus.....	97
5.5 Abschätzung der absoluten Strahlungseffizienz.....	99
6 Ergebnisse der Simulationsrechnungen.....	102
6.1 Grundlage der Simulation.....	102
6.2 Ergebnisse	104
6.2.1 Silber	104
6.2.2 Gold.....	109
6.3 Diskussion	114
7 Vergleich der Ergebnisse der Experimente und der Simulation.....	116

Verzeichnis der Abkürzungen

CCD	Charge Coupled Device
CDI	Chemical Interface Damping
CLS	Cathodoluminescence Spectroscopy, Kathodolumineszenzspektroskopie
CRT	Cathode Ray Tube; Kathodenstrahlröhre
DK	wellenlängenabhängige (energieabhängige) komplexe dielektrische Zahl
ε	wellenlängenabhängige (energieabhängige) komplexe dielektrische Zahl; $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$
ε_0	Dielektrizitätszahl des Vakuums; $\varepsilon_0 = 1$
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EEV	Elektronenenergieverlust
ESD	Elektronenstimulierte Desorption
IPE	Inverse Photoemission
η	Strahlungseffizienz, definiert als das Verhältnis der an die Probe abgegebenen elektrischen Leistung zur Leistung des emittierten Lichts
LEED	Low Energy Electron Diffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen
n	Brechungsindex; $n = \sqrt{\varepsilon}$
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
RTM	Rastertunnelmikroskop
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum
UV-VIS	Spektralbereich des ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Lichts; 200 nm (6,2 eV) bis 800 nm (1,6 eV) Wellenlänge (Photonenenergie)

1 Einleitung

Die besonderen optischen Eigenschaften kleiner Gold- oder Silberpartikeln sind schon seit geraumer Zeit bekannt. So rührt die rötliche Farbe des Römerglases von fein dispersen, eingelagerten Goldpartikeln her. Auch die Farbe vieler alter Kirchenfenster hat ihre Ursache in eingeschlossenen kleinen Metallpartikeln. Das wissenschaftliche Interesse an solchen Teilchen, die eine Größe von einigen Ångstrom bis zu mehreren zehn nm haben, fand einen ersten bedeutenden Höhepunkt in der Arbeit von Mie von 1908 [1]. In dieser Arbeit entwickelte Mie eine Theorie über die optischen Eigenschaften kleiner Metallteilchen. Seitdem sind eine Fülle experimenteller Arbeiten auf diesem Gebiet im Laufe der Zeit entstanden. Dabei lassen sich vier größere Teilbereiche zur Klassifizierung unterscheiden. Neben Teilchen in Gläsern, zu denen man auch, zumindest was ihre Eigenschaften und theoretische Beschreibung angeht, Teilchen in Edelgasmatrixen zählen kann, haben ebenfalls kolloidale Lösungen von Metallteilchen großes experimentelles Interesse gefunden. Untersuchungen wurden zum Beispiel schon vor mehr als einem Jahrhundert von Michael Faraday durchgeführt [2]. Mit dem Fortschritt in den experimentellen Möglichkeiten wurden kleine Partikel dann auch in der Gasphase und auf Oberflächen untersucht.

Fast alle Metalle, die bezüglich ihrer optischen Eigenschaften bedeutsam sind, lassen sich anhand des Periodensystems in zwei Klassen einteilen. Da sind zum einen die schon erwähnten Münzmetalle Silber und Gold, die zusammen mit Kupfer die erste Nebengruppe des Periodensystems bilden, und die Alkalimetalle, hierbei insbesondere Natrium und Kalium. Eine Besonderheit stellt in diesem Zusammenhang Aluminium dar, das ebenfalls Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist [3]. Die drei d-Gruppen Elemente zeichnen sich durch ihr ungepaartes einzelnes s Elektron aus, das sich aufgrund seines großen Abstands zum Kern und den Elektronen der gefüllten Innenschalen in grober Näherung im Festkörper wie ein freies Elektron verhält. Hierunter versteht man ein Elektron, das dann nicht an ein einzelnes Atom gebunden (lokalisiert) ist, sondern als Leitungselektron im Ortsraum stark verschmiert ist. Ähnlich verhält es sich bei den Alkalimetallen, die neben den Elektronen der geschlossenen Schalen ein einzelnes s-Elektron besitzen. Auch diese Metalle lassen sich gut durch ein freies Elektronengas beschreiben.

Das Deponieren kleiner Metallpartikel in Silikatgläsern ist technisch ein recht einfacher Prozeß, der auch eine wirtschaftliche Bedeutung besitzt. Eine Möglichkeit besteht im Zusetzen von Metall in die flüssige Glasschmelze [4]. Silberpartikel lassen sich aber auch durch Eintauchen von Glas in Silbernitrat-schmelzen gewinnen [5]. Beim Tempern des Glases bilden

sich dann fein verteilte Partikel. Besondere Effekte lassen sich erzielen, wenn das Glas danach unter Erwärmung anisotrop gedehnt wird. Durch die dann ellipsoide Form der Partikel sind die optischen Eigenschaften nicht mehr unabhängig von der Beobachtungsrichtung. Mit solchen Gläsern lassen sich zum Beispiel polarisationsabhängige Farbfilter herstellen [6]. Eine mögliche weiteres Feld ist die Verwendung als nicht lineares optisches Medium [7].

Kolloidale Metallpartikellösungen können generell durch chemische Reduktion von Metallsalzlösungen sowohl in wässriger Lösung als auch in vielen organischen Lösemitteln hergestellt werden [8]. Eine notwendige Stabilisierung kann durch Salzgehalt (elektrostatische Stabilisierung [9]) oder auch Zugabe von Gelatine (Hinderung der Diffusion [10]) oder stabilisierenden Liganden (chemische Stabilisierung, insbesondere durch Phosphine und Thiole [11]) erreicht werden. Diese kolloidalen Lösungen lassen sich vergleichsweise einfach in größeren Mengen und höheren Konzentrationen herstellen und sind in der Regel auch stabil gegenüber Koagulation. Sie bieten somit einen guten experimentellen Zugang zur Untersuchung solcher kleiner Metallpartikel [12].

Freie Metallpartikel in der Gasphase lassen sich durch Verdampfen des Metalls aus einer Knudsenzelle mit anschließender adiabatischer Expansion erzeugen. Eine andere Methode besteht in der Plasmaerzeugung durch Beschuss eines Targets mit einem Laser und Expansion in einem Trägergas durch eine Düse [13] und Abkühlen des Gasgemisches in einer kryogenen Kammer [14]. In Kombination mit einem Massenspektrometer können die erzeugten Partikel nach ihrer Größe selektiert und nachfolgend untersucht werden. Dies ist insbesondere mit Alkalimetallen durchgeführt worden [13], da größere Partikel bei schwereren Elementen sich nur schlecht herstellen und trennen lassen. Hierfür sind Massenspektrometer mit einer sehr hohen Auflösung notwendig sind.

Metallpartikel auf Oberflächen lassen sich z. B. durch Aufbringen von freien Partikeln aus der Gasphase [15], Strukturherstellungsverfahren der Halbleitertechnik [16] oder auch, wie in der vorliegenden Arbeit, durch Kondensation und Nukleation von Metallatomen auf der gewünschten Oberfläche herstellen. Dies erlaubt das Arbeiten unter Ultrahochvakuum (UHV) Bedingungen und den damit verbundenen Vorteilen. Als erstes ist hier die Sauberkeit während des Versuchs zu nennen. Das Substrat und auch die Silber- und Goldpartikel, die in dieser Arbeit erzeugt wurden, sind frei von Verunreinigungen, Kontamination aus der Umgebung ist weitestgehend ausgeschlossen. Dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber allen anderen oben aufgeführten Methoden, bei denen Verunreinigungen im Glas, den Lösemitteln oder Matrixgas nicht ausgeschlossen werden können. Auch Fremdstoffe geringer Konzentration können experimentelle Ergebnisse verfälschen, wenn sie bevorzugt auf den Teilchen ad-

sorbieren. Hieraus bietet sich die Möglichkeit an, gezielt unter genau definierten Bedingungen den Einfluß von Gasen auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wie sie z. B. durch Kohlenmonoxid und andere Adsorbate hervorgerufen werden. Zusätzlich stehen mehr Strukturbestimmungsmethoden im Ultrahochvakuum zur Verfügung als für Teilchen in Matrizes oder der Gasphase.

Ein starkes Interesse an den physikalischen und chemischen Eigenschaften kleiner Metallpartikel besteht auch in der Katalyseforschung. Viele heterogene Katalysatoren setzen sich aus einem Trägermaterial, meist einem inerten Oxid (z. B. Silikagel oder Aluminiumoxid) oder Karbid und kleinen Metallpartikeln zusammen. Zum fundamentalem Verständnis der atomaren und molekularen Funktionsweise sind Modellsysteme untersucht worden, die aus Metallpartikeln auf dielektrischen Einkristallen oder ultradünnen Oxidfilmen auf metallischen Einkristallen bestehen [17, 18, 19]. Für diese Systeme bietet die Oberflächenwissenschaft ein breites Spektrum an verschiedenartigen Untersuchungsmethoden, die einen sehr umfassenden Einblick ermöglichen. Von den Münzmetallen spielt Silber neben Kupfer eine wichtige Rolle als Katalysator für die industrielle Oxidation von Ethen zu Ethenepoxid, einem wichtigen Zwischenprodukt für die Herstellung von Glykolen. Es findet auch technische Anwendung für die oxidative Dehydrogenierung von Methanol zu Formaldehyd [20]. Auch Gold hat in letzter Zeit Interesse als Katalysatormaterial auf sich gezogen. Neue Arbeiten zeigen, daß sehr kleine Goldpartikel sich zur katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid eignen [21, 22]

Die optischen Untersuchungen von Metallpartikeln auf dielektrischen Substraten erstrecken sich in der Regel auf Messungen der Lichtabsorption [10, 23, 24, 25, 3, 26]. Die dazu erforderliche Stukturanalyse ist nur mit Hilfe der Elektronenmikroskopie oder Rasterkraftmikroskopie möglich. Aufgrund der schlechten Wärme- und elektrischen Leitfähigkeit sind andere Methoden der Oberflächenforschung nicht anwendbar.

In dieser Arbeit wird nun gezeigt, daß die optischen Eigenschaften von Silber- und Goldteilchen auf einem ultradünnen Aluminiumoxidfilm auch in der Emission bestimmt werden können. Bei dieser Untersuchung wird die Probe mit niederenergetischen Elektronen bestrahlt und die emittierten Photonen spektral aufgelöst nachgewiesen (Kathodolumineszenz). Gegenüber älteren Arbeiten zur Kathodolumineszenz wurden die Versuche unter UHV Bedingungen durchgeführt und somit potentielle Verunreinigungen der Partikel ausgeschlossen [10, 27, 28]. Zusätzlich war die Energie der verwendeten Elektronen um drei Größenordnungen geringer, so daß strukturelle Änderungen durch den Beschuß höchst unwahrscheinlich sind. Optische Extinktionsmessungen neuerer Zeit wurden zum Teil unter UHV Bedingungen durchge-

führt, der Vorteil der Kathodolumineszenzmethode besteht jedoch darin, daß nur Plasmonen Übergänge beobachtet werden und Interbandübergänge hingegen nicht [29, 24, 26].

Der epitaktisch auf einem NiAl (110) aufgewachsene, extrem dünne Al_2O_3 Films eröffnet nun die Möglichkeit, das breite Spektrum der Oberflächenanalytik anzuwenden. Er wurde eingehend u. a. auch in unserem Arbeitskreis untersucht, so daß auf bestehende Kenntnisse und Erfahrungen zurückgegriffen werden konnte. Der Einfluß der metallischen Unterlage auf die optischen Eigenschaften der Silber- und Goldteilchen besteht natürlich und wird durch die Anwendung klassischer Elektrodynamik theoretisch modelliert.

2 Grundlagen

Im Folgenden soll die Mie Theorie und damit im Zusammenhang stehende Fragen beschrieben werden, soweit sie für das Verständnis der optischen Eigenschaften von kleinen Teilchen nötig ist. Das Wachstum von Metallpartikeln auf dielektrischen Substraten unter besonderer Berücksichtigung des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ wird ebenfalls behandelt.

2.1 Mie Theorie und ihre Erweiterungen

Die optischen Eigenschaften von mikroskopischen, kugelförmigen Metallteilchen in einem optisch isotropen Medium, wie Vakuum oder einem Glas, lassen sich im Rahmen der Mie Theorie gut erklären [1]. Zur verfeinerten Beschreibung von Teilchen, die von der Kugelform abweichen, wobei die Teilchen möglicherweise miteinander wechselwirken oder auf einem Substrat deponiert sind, ist diese Theorie weiter entwickelt worden [30, 31, 32]. Des weiteren kann eine Größen- oder Formverteilung der Partikel durch Verfeinerung der Mie-Theorie ebenfalls berücksichtigt werden [3].

Die Mie Theorie beruht auf den Konzepten der klassischen Elektrodynamik. Die Behandlung nicht kugelförmiger Teilchen im Rahmen dieser Theorie ist durch komplexere Randbedingungen gekennzeichnet. Neben der Geometrie des Systems treten als materialspezifische Größen nur die komplexen, wellenlängenabhängigen dielektrischen Funktionen $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ des Partikels und des umgebenden Mediums auf.

Grundlage aller Berechnungen bilden die Maxwell Gleichungen (in SI Einheiten):

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad 2.1$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 2.2$$

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad 2.3$$

$$\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad 2.4$$

Gleichung 2.1 setzt das elektrische Feld E in Beziehung zur Ladungsdichte ρ . Das Induktionsgesetz, das das elektrische Feld E mit der magnetischen Induktion B verknüpft, ist in Gleichung 2.2 erfaßt. Die Tatsache, daß keine magnetischen Monopole existieren, ist in Gleichung 2.3 berücksichtigt. Gleichung 2.4 beschreibt den Zusammenhang zwischen der magnetischen

Induktion B und der elektrischen Stromdichte j und der zeitlichen Änderung des elektrischen Felds E (siehe z. B. [33]).

In dieser Form gelten die Gleichungen nur im Vakuum und die Materialabhängigkeit ist noch nicht berücksichtigt. Hierzu macht man Gebrauch von den drei Materialgleichungen:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad 2.5$$

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad 2.6$$

$$\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H} \quad 2.7$$

Gleichung 2.5 verknüpft über die elektrische Leitfähigkeit σ das elektrische Feld mit der Stromdichte j . Die materialspezifische Dielektrizitätszahl ϵ verbindet die elektrische Verschiebung D mit der elektrischen Feldstärke E (Gl. 2.6). Die magnetische Induktion B hängt über die materialabhängige Permeabilität μ von der magnetischen Feldstärke H ab. Für nicht magnetische Materialien, wie sie in den Experimenten dieser Arbeit vorliegen, erfährt das magnetische Feld nur eine unwesentliche Veränderung ($\mu \approx 1$).

Die Verknüpfung der Maxwell Gleichungen führt zu einer Wellengleichung, die die Ausbreitung des Lichts, oder allgemeiner von elektromagnetischer Strahlung, beschreibt. Zur Anwendung auf die Situation der Nanoteilchen kann die mathematische Beschreibung weiter vereinfacht werden, wenn man den Durchmesser des Teilchens als wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichts ($\lambda \approx 300 \text{ nm}$) ansieht, was mit einem experimentellen Teilchendurchmesser $d \approx 5 - 20 \text{ nm}$ auch gerechtfertigt ist. Wenn man auf diese Weise auf retardierende Effekte in der Beschreibung verzichtet, vereinfacht sich die zu lösende Gleichung in der quasi-statischen Näherung zu

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad 2.8$$

In der Poisson Gleichung 2.8 bedeutet Ψ das elektrische Potential nach der Beziehung

$$\vec{E} = -\nabla \Psi \quad (\nabla \equiv \text{grad}) \quad 2.9$$

Im ladungsfreien Raum ($\rho = 0$) geht sie in die Laplace Gleichung 2.10 über:

$$\nabla^2 \Psi = 0 \quad 2.10$$

In der quasi-statischen Näherung wird also die Frequenzabhängigkeit über die dielektrische Funktion eingeführt. D. h. für eine bestimmte Frequenz ω_0 wird die Laplace Gleichung mit einem $\epsilon = \epsilon(\omega_0)$ gelöst. Insbesondere an den Rändern zwischen verschiedenen Materialien ergeben sich für das Potential zwei Forderungen.

An der Grenzfläche zwischen zwei Medien A und B (z. B. Metallpartikel und Vakuum) muß das Potential stetig sein:

$$\lim_{r \rightarrow r_{\text{Grenze}}^-} \Psi_A(r) = \lim_{r \rightarrow r_{\text{Grenze}}^+} \Psi_B(r) \quad 2.11$$

Gleiches muß für die Normalkomponenten der Feldstärke gelten:

$$\lim_{r \rightarrow r_{\text{Grenze}}^-} \varepsilon_A(\omega) \partial_n \Psi_A(r) = \lim_{r \rightarrow r_{\text{Grenze}}^+} \varepsilon_B(\omega) \partial_n \Psi_B(r) \quad 2.12$$

Statt der dielektrischen Zahl ε wird häufig bei transparenten Medien, bei denen der Imaginärteil $\varepsilon_2 = 0$ ist, der Brechungsindex $n = \sqrt{\varepsilon}$ verwendet. Außer in besonderen Fällen, wie dem einer freien Kugel oder eines freien Ellipsoids, die exakt lösbar sind (eine Übersicht gibt [30]), wird das Potential normalerweise durch eine Multipolentwicklung in Kugelkoordinaten beschrieben [34]:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \text{const} + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm} R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad 2.13$$

Für das Potential innerhalb des Körpers wird die Radialkomponente $R(r) = r^l$, außerhalb $R(r) = r^{-l-1}$ gesetzt. Das Produkt aus Radialteil und den Kugelflächenfunktionen Y_{lm}

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-1)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) (-1)^m e^{im\varphi} \quad 2.14$$

mit den assoziierten Legendre Polynomen $P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$ und $x = \cos(\theta)$ bilden eine vollständige Basis. Theoretisch ist damit das Problem wie mit jeder vollständigen Basis zwar exakt gelöst, aber die Koeffizienten a_{lm} müssen für das konkrete Problem bestimmt werden. In der numerischen Berechnung wird man die Reihenentwicklung nach einer gewissen Zahl von Schritten abbrechen müssen und erhält somit eine Näherungslösung. Die Anzahl bis zum Erreichen der gewünschten Genauigkeit hängt dabei auch von der Wahl des Koordinatenursprungs ab. In besonderen Fällen kann es auch sinnvoll sein, statt in Kugelkoordinaten in einem anderen Koordinatensystem zu arbeiten.

Zur Berechnung nähert man die ausgehende oder einfallende elektromagnetische Welle des Lichts durch ein externes, statisches, elektrisches Feld. Somit fällt erst einmal die Frequenzabhängigkeit weg. Man bestimmt die Koeffizienten der Multipolentwicklung durch Lösen des Gleichungssystems, das durch die Gleichungen 2.11 und 2.12 definiert ist, für das ε einer bestimmten Frequenz. Diesen Schritt wiederholt man für alle weiteren Frequenzen und kommt somit zur Frequenzabhängigkeit.

Die Kunst besteht nun darin, das Koordinatensystem so zu wählen, daß ein schneller Abbruch der Multipolentwicklung möglich ist, und das lineare Gleichungssystem, das durch die Gleichungen 2.11 und 2.12 definiert ist, möglichst stark zu vereinfachen.

2.1.1 Eigenschaften der Mie Plasmon Resonanzen

Die Koeffizienten der Multipolentwicklung haben teilweise anschauliche Bedeutung, es lassen sich z. B. die frequenzabhängige Dipolpolarisation, der Absorptionsquerschnitt für Licht und andere optische Parameter leicht berechnen [35, 36]. Diese optischen Parameter zeigen ausgeprägte Extrema für bestimmte Frequenzen.

Im atomistischen Bild, das jedoch selbst nicht aus der klassischen Elektrodynamik folgt, korrespondieren die Extrema dieser Parameter mit kollektiven Oszillationen des gesamten Elektronengases, die in diesem Fall als Mie Plasmonen bezeichnet werden. Diese unterscheiden sich wesentlich von den Volumen- oder Oberflächenplasmonen. Das Mie Plasmon kann nämlich an das elektromagnetische Strahlungsfeld ankoppeln, d. h. Licht absorbieren und emittieren. Bei Lichtabsorption und Emission müssen zwei physikalische Größen erhalten bleiben. Neben der Energie muß auch der Impuls bei der Absorption bzw. Emission von Licht vom Photon auf das Plasmon bzw. umgekehrt vollständig übertragen werden. Die Dispersionsrelation (der Zusammenhang zwischen Energie und Impuls des (Quasi-) Teilchens) eines Volumen- oder Oberflächenplasmons kreuzt niemals die des Photons, so daß Energie und Impuls nicht gleichzeitig erhalten werden können. Photonenabsorption oder -emission ist daher nicht möglich. Beim Mie Plasmon ist dies jedoch anders.

Ein einfacher Zugang zur Bestimmung der Resonanzbedingung für das Mie Plasmon erhält man, wenn man das innere elektrische Feld einer Kugel (Materie) in einem äußeren Feld (Vakuum) betrachtet. Die Schwächung des Feldes innerhalb der Kugel wird durch Lösung der Laplace Gleichung bestimmt zu (z. B. [34]):

$$E_{innen} = \frac{3}{\epsilon_{außen} + 2} \cdot E_{außen} \quad 2.15$$

Man sieht direkt, daß ϵ gegen -2 gehen muß, um ein hohes inneres Feld, d. h. hohe Polarisation zu erreichen. Ist ϵ wie bei Metallen eine komplexe Größe $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, so wird die Bedingung zu

$$[\epsilon_1(\omega) + 2]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2 = Minimum \quad 2.16$$

was bei $\epsilon_2 \ll 1$ oder $\partial\epsilon_2/\partial\omega$ in $\epsilon_1(\omega) \rightarrow -2$ übergeht, wie es auch in der Tabelle 2.1 aufgelistet ist. Für eine umgebende Matrix mit einer dielektrischen Zahl ϵ_m ist in den Beziehungen 2.15 und 2.16 die Zahl 2 durch ϵ_m zu ersetzen.

Eine einfache Vorstellung der kollektiven Elektronenschwingung, die dem Mie Plasmon zugrunde liegt, erhält man aus dem theoretischen Konzept des freien Elektronengases [31]. Dieses Modell erklärt eine Reihe der metallischen Festkörpereigenschaften und kann auch herangezogen werden, um die kollektiven Schwingungen der Elektronen gegenüber dem kationischen Gitter zu beschreiben. In dem einfachen Fall einer dünnen Metallplatte führt die Auslenkung z quer zur Platte des Elektronengases zu Oberflächenladungen, die mit der Elektrodendichte n gemäß der Gleichungen 2.8 und 2.9 zu einem inneren Feld E_i führen:

$$E_i = \frac{n \cdot e}{\epsilon_0} \cdot z \quad 2.17$$

Dies ist die Differentialgleichung eines harmonischen Oszillators mit der Eigenfrequenz

$$\omega_{Plasmon} = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}} \quad 2.18$$

Dies ist die Resonanzfrequenz für das sogenannte Volumenplasmon. Für eine Kugel oder einen Ellipsoid geht es in das Mie Plasmon über.

Aus den theoretischen Ableitungen findet man, daß die Resonanzen der verschiedenen Plasmonen bei bestimmten Werten des Realteils der Dielektrizitätszahl auftauchen. Die Resonanzfrequenzen der einzelnen Plasmonen stehen im Fall eines freien Elektronengases untereinander in Beziehung. Eine Übersicht hierzu gibt Tabelle 2.1.

Man erkennt aus der Tabelle, daß das Volumenplasmon die höchste Resonanzenergie vor dem Oberflächenplasmon und dem Mie Plasmon bei Kugelsymmetrie besitzt. Der Depolarisationsfaktor L_m ist ein Maß für die Abweichung eines Ellipsoids von der Kugelform. Je nach Form des Ellipsoids können zwei (Rotationsellipsoid) oder auch drei unterschiedliche Resonanzen auftauchen. Festzuhalten ist auch, daß für die Mie Plasmonen keine extrinsischen Größeneffekte auftreten, die Resonanzbedingung ist unabhängig vom Radius der Teilchen. Dies gilt jedoch nur so lange, wie Annahme des quasi-statischen Limits Gültigkeit besitzt, d. h. die Wellenlänge des Lichts deutlich kleiner als ein Teilchen ist. Intrinsische Größeneffekte, also eine Variation der dielektrischen Zahl des Teilchenmaterials mit der Partikelgröße, werden weiter unten behandelt.

	Resonanzbedingung (quasi-statische Näherung)	Resonanzfrequenz (freies Elektronengas)
Volumenplasmon	$\epsilon_1(\omega_{Resonanz}) = 0$	$\omega_{Resonanz} = \omega_{Plasmon}$
Oberflächenplasmon	$\epsilon_1(\omega_{Resonanz}) = -1$	$\omega_{Resonanz} = \omega_{Plasmon} / \sqrt{2}$
Mie Plasmon: Kugel	$\epsilon_1(\omega_{Resonanz}) = -2$	$\omega_{Resonanz} = \omega_{Plasmon} / \sqrt{3}$
Mie Plasmon: Ellipsoid	$\epsilon_1(\omega_{Resonanz}) = -\frac{1-L_m}{L_m}$	$\omega_{Resonanz} = \omega_{Plasmon} / \sqrt{L_m}$

Tabelle 2.1: Resonanzbedingung und -frequenzen verschiedener Plasmonen. Angrenzendes

Medium ist jeweils Vakuum. Der Asymmetrieparamter L_m ist definiert mit $\sum_{m=1}^3 L_m = 1$

Für eine freie Kugel im Vakuum gilt als Resonanzbedingung $\epsilon_1(\omega) = -2$ [3]. Aufgrund von Gl. 2.12 wird sich die Resonanzfrequenz in Matrizes ändern. Mit zunehmendem Brechungsindex des umhüllenden Mediums verschiebt sich die Resonanz zu kleineren Frequenzen [3]. Für viele Metalle ist die berechnete Resonanzenergie des Mie Plasmons größer als die Einsatzenergie für Interbandabsorption. In diesem Fall sind Absorptionsspektren ausschließlich durch Interbandübergänge bestimmt. Dies gilt jedoch nicht für Silber und Gold, bei denen die unteren Schwellen der Interbandabsorption bei 3,87 bzw. 2,45 eV liegen [37].

2.1.1.1 Substrateinfluß

Wird die Isotropie des Raumes aufgehoben, indem man die Kugel auf eine Oberfläche bringt, so spaltet das Mie Plasmon in zwei Moden auf, die sich in ihrer Resonanzfrequenz unterscheiden (Abbildung 2.1). Die Mode senkrecht zur Oberfläche besitzt dabei die höhere Resonanzenergie.

Dieser Effekt läßt sich anschaulich erklären, wenn man bedenkt, daß das elektrische Feld des Dipols im Partikel einen Bildladungsdipol im Substrat induziert (siehe Abbildung 2.2) [31]. Die rückstellende Kraft, die auf die Elektronen wirkt, ist die Coulomb Kraft, die von den positiv geladenen Atomrümpfen stammt. Das elektrische Feld des Bildladungsdipols ist dem der Kerne gleichgerichtet und führt zu einer kleineren Gesamtrückstellkraft, d. h. einer kleineren Resonanzenergie.

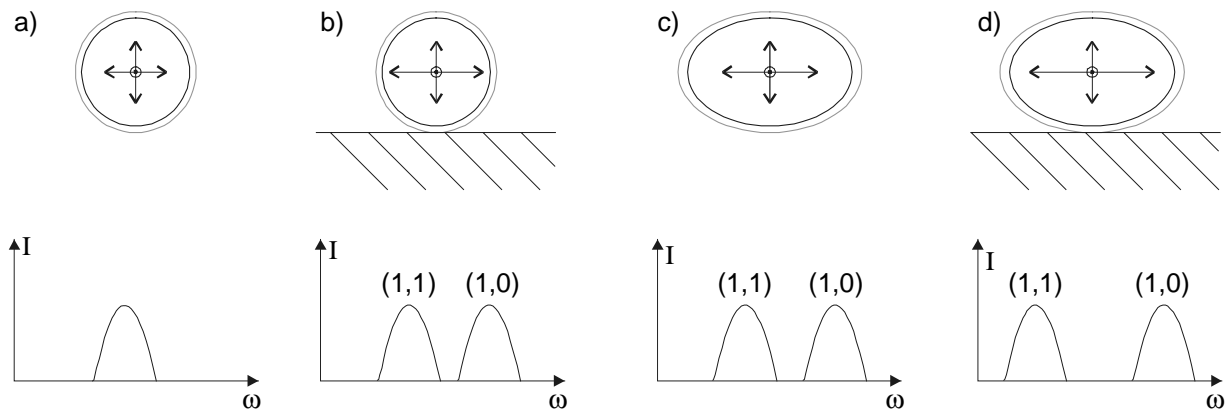


Abbildung 2.1: a) Freie Kugel: Drei energetisch entartete Moden; b) Kugel auf Substrat: Zwei entartete Moden und eine nicht entartete Mode; c) Freier Ellipsoid: Zwei entartete Moden und eine nicht entartete Mode; d) Ellipsoid auf Substrat: Zwei entartete Moden und eine nicht entartete Mode. Die entartete Mode wird als (1,1) Mode, die nicht entartete als (1,0) Mode bezeichnet.

Ein Beobachter in großem Abstand sieht immer die Summe von Dipol und Bildladungsdipol. Ist der induzierte Dipol von gleicher Größe wie der induzierende, was bei gut polarisierbaren Substraten wie z. B. Metallen der Fall ist, so ist diese Summe für horizontal angeordnete Dipole null und es findet Auslöschung statt. Die Summe der beiden senkrechte Dipole hingegen ist doppelt so groß wie ein einzelner Dipol, es findet also Verstärkung statt.

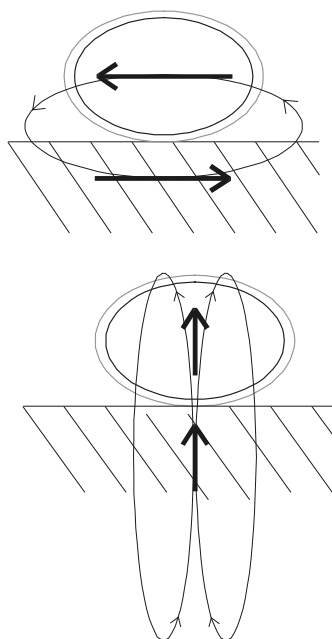


Abbildung 2.2: Der Dipol im Partikel induziert einen Bildladungsdipol im Substrat. Im Falle eines horizontalen Dipols ist der Bildladungsdipol antiparallel ausgerichtet, im Falle eines vertikalen Dipols hingegen parallel. Die elektrischen Feldlinien des Bildladungsdipols zeigen immer parallel zum induzierenden Dipol.

Diese Betrachtung geht von einem statischen Dipol aus. Sie ist gültig, solange im Substrat keine dissipativen Vorgänge stattfinden, d. h. $\epsilon_2(\omega) = 0$, wie es für reine Dielektrika gegeben ist. Für die verwendete metallische Unterlage ist dies aber nicht gegeben.

Die Auswirkung der Dämpfung läßt sich in einem einfachen Bild leicht abschätzen. Betrachtet man lokal den Einfluß eines mit der Frequenz ω oszillierenden Feldes E mit

$$E = E_0 e^{i\omega t}, \quad 2.19$$

so ergibt sich nach der Definition der Polarisation

$$P = \epsilon_0 (\epsilon(\omega) - 1) E_0 e^{i\omega t}. \quad 2.20$$

Für die zeitabhängige Polarisation mit der Phasenverschiebung α gilt:

$$P_0 e^{i(\alpha + \omega t)} = \epsilon_0 (\epsilon(\omega) - 1) E_0 e^{i\omega t} \quad 2.21$$

Der Wert der Phasenverschiebung α ergibt sich aus

$$\tan \alpha = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) - 1}. \quad 2.22$$

Für Dielektrika ($\epsilon_2 = 0$) schwingen Dipol und Bildladungsdipol in Phase ($\alpha = 0^\circ$). Für den Fall von NiAl ist der Wert von α in Abbildung 2.3 für den UV-VIS Bereich dargestellt (die dielektrische Funktion von NiAl findet sich im Anhang). Man erkennt im gesamten wiedergegebenen Bereich eine Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Feld und der induzierten Polarisation von 78 bis 103°. Überträgt man dieses Bild auf den schwingenden Dipol des Mie Plasmons im Teilchen und seinen Bildladungsdipol in der NiAl Unterlage, so bedeutet dies, daß entgegen dem statischen Fall in Abbildung 2.2 beide nicht mehr in Phase schwingen. Während im Fall $\alpha = 0^\circ$ die rückstellende Kraft der Kerne auf die Elektronen des Plasmons durch das Bildladungsfeld etwas geschwächt wird, ist dies im Fall $\alpha = 90^\circ$ nicht der Fall. Folglich steigt die Resonanzenergie der (1,0) Mode durch das NiAl Substrat an. Für die (1,1) Mode lassen sich analoge Überlegungen anstellen. Ihre Resonanzenergie steigt ebenfalls durch das metallische Substrat. Diese Überlegung beschreibt zwar nicht den Bildladungsdipol im Substrat, aber die lokale Phasenverschiebung bewirkt letztlich das oben beschriebene Verhalten.

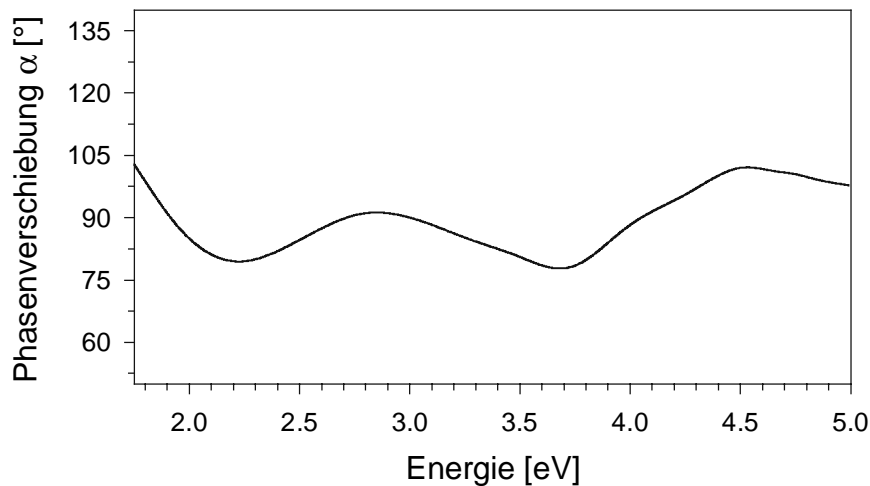


Abbildung 2.3: Die nach Gleichung 2.22 berechnete Phasenverschiebung α in Abhängigkeit der Energie des oszillierenden elektrischen Feldes für NiAl.

In den Experimenten dieser Arbeit wird ein Substrat bestehend aus einer ultradünnen Aluminiumoxidschicht (5 Å Dicke) auf einem NiAl Einkristall verwendet. Das Mie Plasmon induziert sowohl in der Oxidschicht als auch im metallischen Substrat Bildladungen. Die Bildladung im NiAl wird aber auch eine Bildladung im Oxid hervorrufen. Der umgekehrte Fall tritt zusätzlich auch noch auf: Die Bildladung im Oxid bewirkt eine weitere Bildladung im Metall. Zusätzlich werden die Bildladungen im Metall eine Phasenverschiebung gegenüber ihren induzierenden Ladungen haben.

Während für NiAl die dielektrische Funktion bekannt ist, gilt dies nicht für den dünnen Aluminiumoxidfilm. Aufgrund der nur wenige Atomlagen starken Dicke kann man die dielektrische Funktion von z. B. Saphir nur als eine Näherung betrachten.

Das gesamte Bild ist also sehr komplex und es ist nur eine Abschätzung möglich des Einflusses dieses Schichtsubstrats auf die Plasmonenresonanzen. Da die Polarisierbarkeit des dielektrischen Aluminiumoxidfilms deutlich geringer ist als die des metallischen Substrats und der Abstand zwischen NiAl Unterlage und Inselpartikel sehr gering ist, wird der Einfluß des Metalls den des Dielektrikums übertreffen.

2.1.1.2 Abweichung von der Kugelform und Polarisation des Lichts

Für von der Kugel abweichende Formen ist eine analytische Lösung nur für Ellipsoide möglich. Während in einer Kugel das Elektronengas in drei unabhängigen Raumrichtungen mit

gleicher Frequenz oszillieren kann, so spalten diese drei Moden in einem Rotationsellipsoid in eine nicht entartete und eine zweifach entartete Mode auf. Die Oszillation entlang der kurzen Halbachse wird als (1,0) Mode und die in Richtung der langen Halbachse als (1,1) Mode bezeichnet (Abbildung 2.1). Die Energieseparation der beiden Moden hängt nur vom Verhältnis der Halbachsen ab. Sie nimmt mit steigendem Achsverhältnis zu.

Die oszillierende Elektronenbewegung im Teilchen, d. h. das Mie Plasmon, kann als Hertz'scher Dipol angesehen werden [38]. Hieraus wird klar, daß das elektrische Feld des Lichts im Fernfeld und die Schwingungsrichtung des Plasmons parallel sind. Dies bedeutet, das absorbierte oder emittierte Licht ist polarisiert. Bei einem oblaten Ellipsoiden auf einer Oberfläche ist die Lichtemission der (1,0) Mode p-polarisiert und die der entarteten (1,1) Mode s- und p-polarisiert (Abbildung 2.4).

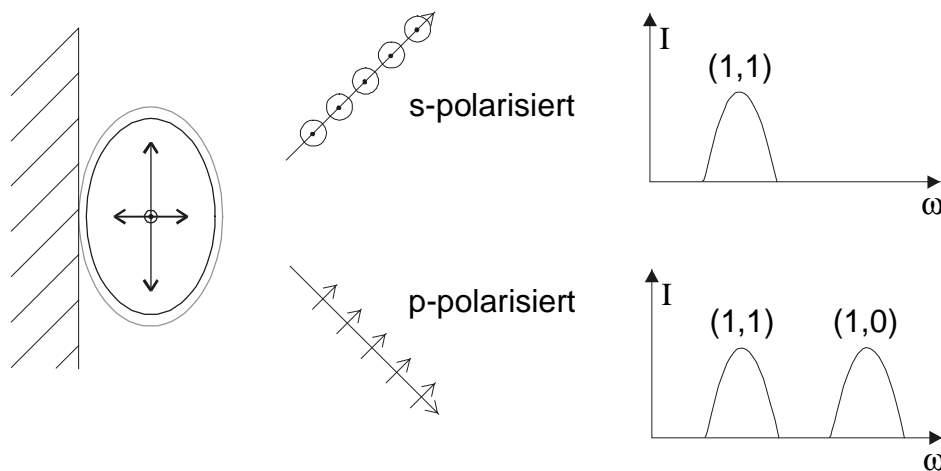


Abbildung 2.4: Die Lichtemission der (1,1) Mode ist s- und p-polarisiert, die der (1,0) Mode hingegen nur p-polarisiert. Bei Verwendung eines Detektorsystems für ausschließlich s-polarisiertes Licht beobachtet man daher nur eine Bande im Lumineszenzspektrum.

2.1.2 Größen- und Formverteilungen

Bis jetzt wurde nur ein einzelnes Nanopartikel betrachtet. Die optischen Spektren eines Ensembles gleichartiger Teilchen ohne Wechselwirkung entstehen nun einfach durch Addition, ohne daß Linienverschiebung oder -verbreiterung eintritt. Die Absorption bzw. Emission wird proportional zur Teilchendichte zunehmen. Dieser einfache Fall trifft jedoch nur unter speziellen Versuchsbedingungen zu. In der Regel wird man es mit einer Größenverteilung

von Teilchen zu tun haben. Man kann für jede Teilchengröße im Ensemble die optischen Eigenschaften berechnen und dann die Eigenschaften des betrachteten Systems durch gewichtete Summation der Einzelspektren darstellen. In gleicher Weise geht man bei der Behandlung der Formverteilung vor. Das Spektrum eines Teilchens einer Form wird berechnet und die Gesamtintensität gleicher Teilchen durch Addition aufgestellt. Dies wird für jede Teilchenform im Ensemble durchgeführt. Das Spektrum des gesamten Systems wird dann durch weitere Summation gebildet. Da die Spektren i. A. größen- und formabhängig sind, wird man eine inhomogene Linienverbreiterung und eine mögliche Verschiebung der Maxima erwarten.

2.1.3 Wechselwirkung von Teilchen untereinander

Der theoretisch schwierigste Fall stellt die Berechnung der Wechselwirkung von Teilchen untereinander dar. Ein einfacher Ansatz stellt die Einführung eines effektiven Mediums mit ϵ_{eff} dar [3]. Mit dieser effektiven Dielektrizitätszahl werden nun die optischen Eigenschaften eines einzigen Teilchens wie oben aufgeführt berechnet. In ihr wird neben dem Einfluß des Matrixmediums auch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander berücksichtigt. Es existieren verschiedene Ansätze, wovon der bekannteste der von Maxwell Garnett ist [32], jedoch ist diese Methode höchstens für gleichmäßig verteilte Partikel in einer Matrix brauchbar. Eine andere Methode beruht auf dem oben schon erwähnten Ansatz von Yamaguchi [31]. In einem ersten Schritt wird wieder nur ein einzelnes Teilchen behandelt. Unter Annahme einer regulären räumlichen Anordnung der Partikel kann nun der Einfluß der als statisch angesehenen Dipole untereinander im Rahmen der klassischen Elektrostatik berechnet werden. Für den Fall von oblaten Ellipsoiden auf einer Oberfläche führt dies zu einer Absenkung der Resonanzenergie der (1,1) Mode und einer höheren Eigenfrequenz der (1,0) Mode. Im ersten Fall wirkt das induzierte elektrische Feld entgegen dem erzeugenden Dipolfeld, dessen Eigenfrequenz also dadurch erhöht wird, während es im zweiten Fall umgekehrt ist.

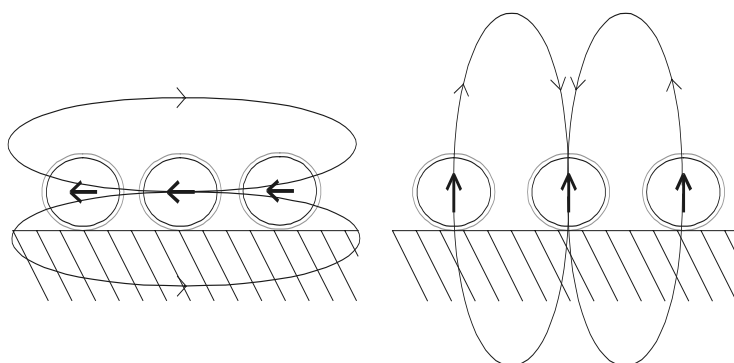


Abbildung 2.5: Bei der Absorption von Licht schwingen die Mie Plasmonen in nicht zu weit entfernten, benachbarten Teilchen in Phase

2.2 Korrektur der dielektrischen Funktion für kleine Partikel

Da die dielektrische Zahl $\epsilon(\omega)$ bei den meisten Substanzen nur für das Volumenmaterial bekannt ist, folgt hieraus unmittelbar, daß die Theorie mit diesen Werten nur für Teilchen oberhalb einer bestimmten, materialabhängigen Mindestgröße richtige Ergebnisse liefern kann. Wie oben diskutiert zeigen die Mie Plasmonenresonanzen dann keine Teilchengrößenabhängigkeit. Als Faustregel gilt, daß der Radius der Teilchen größer als 10 nm sein sollte. Für kleinere Teilchen ist es möglich die dielektrische Funktion zu korrigieren [35, 39].

2.2.1 Einfluß der reduzierten freien Weglänge der Elektronen, 1/R Gesetz

Eine Veränderung der dielektrischen Funktion tritt auf, wenn die Größe des Teilchens die freie Weglänge der Elektronen erreicht. Diese beträgt bei Silber 52 nm und bei Gold 42 nm [40]. In diesem Fall ist die Streurate der Elektronen an der Oberfläche der Nanopartikel erhöht. Streuung der Elektronen führt aber zu einer Verminderung der Lebensdauer eines Plasmons, was sich in einer Verbreiterung der Plasmonresonanz äußert. Die kollektive Oszillation der Elektronen wird durch elastische und unelastische Streuprozesse durch Verlust der Phasen- und der Impulskohärenz gestört. Der Einfluß auf die dielektrische Funktion von Nanoteilchen wird in der folgenden Beziehung nach [39] berücksichtigt.

$$\epsilon_R(\omega) = \epsilon_{Bulk}(\omega) + \frac{\omega_{Plasmon}^2}{\omega^2 + i\omega\tau_{Bulk}^{-1}} - \frac{\omega_{Plasmon}^2}{\omega^2 + i\omega\tau_R^{-1}} \quad 2.23$$

wobei $\omega_{Plasmon}$ die Frequenz des Volumenplasmons und τ_{Bulk} die Relaxationszeit der Elektronen im Volumenmaterial ist. Der Parameter τ_R ist definiert als

$$\tau_R^{-1} = \tau_{Bulk}^{-1} + v_{Fermi} / R^* \quad 2.24$$

v_{Fermi} ist die Fermi Geschwindigkeit der Elektronen und R^* der effektive Radius des Teilchens. Die in Formel 2.24 einzusetzenden Werte für Silber und Gold sind in Tabelle 2.2 angegeben.

	Ag [135]	Au [35]
$\hbar\omega_{Plasmon}$ [eV]	9,17	8,99
$\hbar\tau_{Bulk}^{-1}$ [eV]	0,018	0,027
$\hbar v_{Fermi}$ [eVnm]	0,915	0,93

Tabelle 2.2: Korrekturparameter für Teilchengrößeneffekt

Die Begründung, warum dieses Verfahren eine physikalisch sinnvolle Korrektur bewirkt, geht von der dielektrischen Funktion des Drude-Lorentz-Sommerfeld Modells des freien Elektronengases aus [41]. Danach ist

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{Plasmon}^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}} \quad 2.25$$

Die Volumenplasmonfrequenz $\omega_{Plasmon}$ ist nach diesem Modell gegeben durch 2.26 und variiert mit der Elektronendichte n

$$\omega_{Plasmon} = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad 2.26$$

und die Relaxationskonstante $\tau = v_{Fermi}/l$ hängt von der Fermi Geschwindigkeit der Elektronen sowie der freien Weglänge l ab.

Der freie Elektronengasanteil der dielektrischen Zahl im Festkörper wird also in dem Verfahren durch einen um die reduzierte Relaxationszeit korrigierten Ausdruck ersetzt. Zerlegt man die dielektrische Zahl nach 2.25 in ihren Real- und Imaginärteil

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_{Plasmon}^2}{\omega^2 + \tau^{-2}}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_{Plasmon}^2 \tau}{\omega(\omega^2 + \tau^{-2})}$$

so sieht man den starken Einfluß der geänderten Relaxationszeit auf die Dämpfung (ε_2) im Energiebereich der Mie Plasmonen. Durch die erhöhte Dämpfung und die damit verbundene Verkürzung der Lebensdauer des Plasmons werden die Banden der Mie Resonanzen verbreitert. Hierbei besteht ein invers proportionaler Zusammenhang zwischen der Inselgröße und der Breite der Plasmonbande nach Gleichung 2.24, der in der Literatur als 1/R Gesetz bezeichnet wird [4, 10].

Die Änderung im Realteil ist weniger ausgeprägt. Sie führt zu einer geringen Absenkung der Mie Resonanzenergie, wie sie z. B. für sehr kleine Alkalimetallteilchen gefunden wurde [42, 43].

Die dielektrische Funktion für ein freies Elektronengas ist im Anhang graphisch dargestellt.

2.2.2 Einfluß der s- und d-Elektronen bei Silber

Im Falle von Silberteilchen wurde experimentell bei abnehmendem Teilchenradius erst eine Rotverschiebung (Erniedrigung) der Mie Resonanzenergie gefunden, bevor dann für sehr kleine Teilchen ($R < 2$ nm) eine Blauverschiebung (Erhöhung) eintritt [44]. Eine quantitative,

quantenmechanische Erklärung stammt von Liebsch [45], die hier qualitativ wiedergegeben soll.

Während die s-Elektronen im Silber als näherungsweise freie Elektronen angesehen werden können, sind die d-Elektronen stärker in Kernnähe lokalisiert. Die Polarisierung der d-Elektronen durch die s-Elektronen führt zu einer Absenkung der Plasmonenenergie. Im Bereich der Oberfläche treten die s-Elektronen weiter aus dem Material heraus als die d-Elektronen. Einfluß letzterer auf die s-Elektronen wird somit verringert, die Resonanzenergie der Plasmonen ändert sich also Richtung freies Elektronengas und steigt somit an. Für größerer Kugeln ist dieser Effekt aufgrund der sehr viel größeren Anzahl an Atomen im Kugelvolumen zur Menge Oberflächenatome vernachlässigbar. Dies ändert sich jedoch bei sehr kleinen Teilchen, so daß insgesamt eine Anhebung der Mie Resonanzenergie auftritt.

Dieses sehr anschauliche Modell ist jedoch unter Theoretikern nicht ganz unumstritten [46].

2.2.3 Weitere Effekte

Neben den zwei diskutierten Größeneffekten, die Korrekturen bewirken, sind weitere Veränderungen der dielektrischen Zahlen denkbar.

Die elektronischen Eigenschaften und damit die dielektrischen Zahlen hängen von den interatomaren Abständen ab. Sind die Atome nicht in der Lage die Volumenkristallstruktur einzunehmen, so wird sich die dielektrische Zahl ändern. Insbesondere sehr kleine Partikel können amorph sein. Dies wird in der Literatur im Zusammenhang mit den optischen Eigenschaften von Nanopartikeln jedoch nicht diskutiert.

Für sehr kleine Ellipsoide müßte man eine raumrichtungsabhängige dielektrische Zahl verwenden. Die freien Weglängen der Elektronen sind nicht in alle Richtungen gleichermaßen vermindert. Auch hierfür gibt es in der Literatur keine Informationen wie dies berücksichtigt werden könnte.

Das Fehlen ausführlicher Untersuchungen zu diesen beiden Einflüssen in der Literatur legt den Schluß nahe, daß beide Effekte jedoch nur eine geringe Auswirkung auf die dielektrischen Zahlen haben sollten und daher die energetische Lage und Halbwertsbreite der Plasmonenbanden nur wenig verändern.

2.3 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion

Die dielektrische Funktion steht im funktionellen Zusammenhang zur elektronischen Bandstruktur des Materials. Die Bandstruktur wiederum ist abhängig vom interatomaren Abstand,

der selbst eine Funktion der Temperatur ist. Folglich muß man für die dielektrische Funktion eine Temperaturabhängigkeit erwarten. Dies wurde für Oberflächenplasmonen auf der Silber (001) Oberfläche experimentell beobachtet [47]. Im Bereich von 100 bis 400 K wurde eine lineare Abhängigkeit der Resonanzenergie mit einem Temperaturkoeffizienten von ungefähr $-9 \cdot 10^{-5}$ eV/K gefunden. Eine ähnliche Abhängigkeit ist für das Mie Plasmon zu erwarten. Unter Extrapolation ergibt sich also für seine Resonanzenergie eine Verschiebung um ca. 0,02 eV zu höherer Energie beim Absenken der Temperatur von 300 auf 30 K. Als Fazit ist zu ziehen, daß die Temperatur gegenüber anderen Einflüssen sehr viel geringer ist.

Beeinflussung durch		(1,0) Mode des Mie Plasmons	
		Verschiebung nach	Halbwertsbreite
Abnahme Teilchengröße	1/R Gesetz	rot (kleinere Energie)	Verbreiterung
	s-d Elektronen Ag	blau (höhere Energie)	
Temperaturerniedrigung		blau	Einengung
Substrat (Dielektrikum)		rot	Verbreiterung
Streckung des Ellipsoids		blau	
Größen u. Formverteilung			Verbreiterung
Wechselwirkung der Teilchen		blau	Verbreiterung

Tabelle 2.3: Kurze Übersicht über die verschiedenen Einflußgrößen auf Resonanzenergie und Halbwertsbreite der (1,0) Mode eines Mie Plasmons.

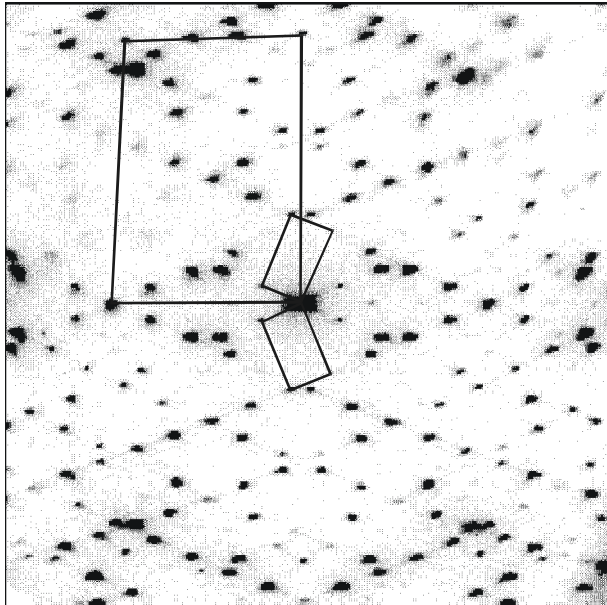
2.4 Wachstum von Übergangsmetallpartikeln auf dielektrischen Substraten

Das Wachstum von Inselfilmen aus Übergangsmetallen auf massiven dielektrischen Substraten und dünnen Oxidfilmen auf geeigneten Unterlagen stellt ein großes Gebiet der Oberflächenwissenschaft dar [17, 18]. In unserer Arbeitsgruppe ist das Wachstum von katalytisch relevanten Edelmetallen wie Platin, Palladium, Cobalt, Nickel, Rhodium und Vanadium auf ultradünnen Aluminiumoxidfilmen, die auf einem NiAl(110) Einkristall präpariert werden, untersucht worden [19, 48]. Die Verwendung von extrem dünnen Oxidfilmen (einige Å dick) auf metallischen Substraten hat gegenüber massiven Dielektrika den Vorteil, daß die ganze Vielfalt der Methoden aus der Oberflächenwissenschaft eingesetzt werden kann, da wegen des Tunneleffekts eine elektrische Aufladung nicht auftritt. Das Verhalten der Deponate auf

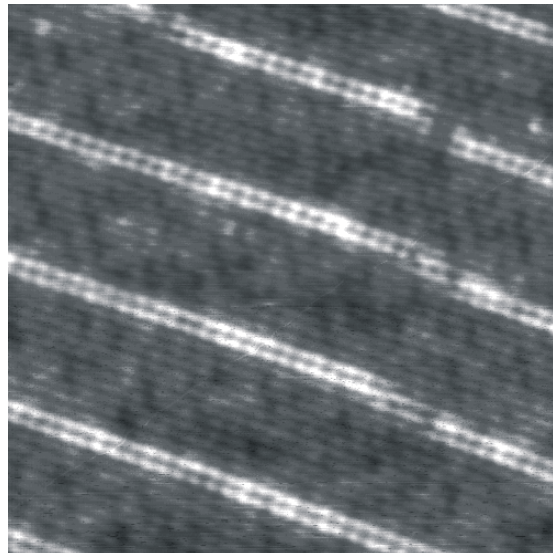
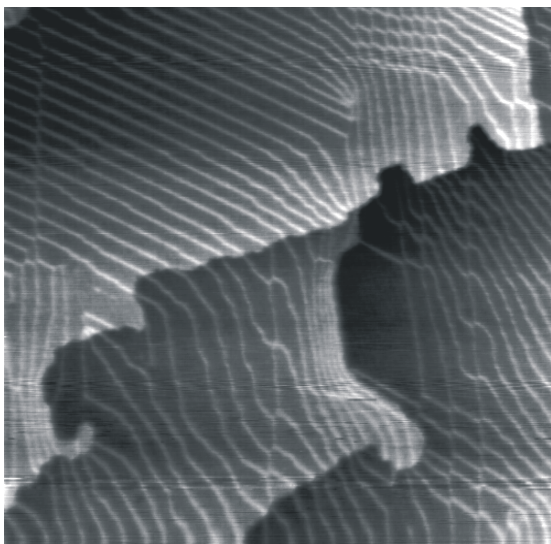
dem Oxidfilm wird dabei jedoch nicht durch das metallische Substrat beeinflusst. Bevor aber auf das Inselwachstum der Edelmetalle auf dieser Unterlage eingegangen wird, soll das Substrat $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ selbst besprochen werden.

2.4.1 Das Substrat $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$

Durch Wahl geeigneter Oxidationsbedingungen (siehe auch Kapitel Experimentelles) kann auf der (110) Fläche eines NiAl Einkristalls ein geordneter Aluminiumoxidfilm hergestellt werden [49]. Die Eigenschaften dieses Films sind eingehend untersucht worden [50, 51, 52, 53]. Er läßt sich routinemäßig gut präparieren. Die Dicke beträgt ca. 5 Å, das Wachstum läßt sich nicht weiter fortsetzen, indem man mehr Sauerstoff anbietet. Der Film ist durch Sauerstoffionen terminiert, so daß Kohlenmonoxid schon zwischen 30 und 70 K desorbiert, während es von vielen Metallen erst bei höheren Temperaturen desorbiert. Dies erleichtert Untersuchungen zur Gasadsorption und -desorption, da der Oxidfilm inert ist. Die Struktur entspricht keiner der bekannten Erscheinungsformen des Aluminiumoxids, kommt aber der γ -Modifikation am nächsten. Herausragendes Merkmal des Films ist sein sehr hoher Ordnungsgrad, wie er aus Beugungsbildern niederenergetischer Elektronen und rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich wird (Abbildungen 2.6 und 2.7). Zwei Arten von Liniendefekten sind erkennbar. Zum einen liegen zwei Rotationsdomänen vor, die Verdrehung zweier ansonsten gleicher Einheitszellen gegeneinander um 48° entstehen. Die Grenzlinie bildet die eine Art von Liniendefekt. Ihre Einheitszellen sind in Abbildung 2.6 durch die beiden kleinen Rechtecke gekennzeichnet. Das unter dem Oxid liegende Substrat trägt auch zu Reflexen bei; seine Einheitszelle ist als großes Rechteck eingezeichnet. Zum anderen treten innerhalb einer Rotationsdomäne Antiphasendomänen (Parallelverschiebung zweier Einheitszellen um ein nicht ganzzahliges Vielfaches der Seitenlänge) auf. Sie sind in der Abbildung 2.7 als parallel verlaufende Streifen zu erkennen. Es sind außerdem die Rotationsdomänen erkennbar. Aus Messungen des Wachstumsverhaltens konnte zudem geschlossen werden, daß auf den scheinbar intakten Flächen innerhalb einer Antiphasendomäne Punktdefekte existieren [48].



Abbildungen 2.6: Elektronenbeugungsbild von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$. Das große Rechteck beschreibt die Einheitszelle des NiAl Substrats. Die beiden kleinen Rechtecke kennzeichnen die Einheitszellen des Aluminiumoxidfilms in den beiden Rotationsdomänen. Aufgrund von Abbildungsfehlern der Elektronenoptik erscheint das Bild leicht verzerrt [48].



Abbildungen 2.7: RTM Aufnahmen von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$. In der linken Abbildung erkennt man verschiedene Terrassen ($5000 \times 4400 \text{ \AA}^2$). Parallele, helle Streifen stammen von den Grenzen von Antiphasendomänen innerhalb einer Rotationsdomäne, die in der rechten Abbildung vergrößert wiedergegeben ist ($500 \times 500 \text{ \AA}^2$) [54, 48].

2.4.2 Wachstum von Edelmetallen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$

Drei verschiedene Arten des Wachstums von Deponaten auf Oberflächen sind prinzipiell möglich, wenn sich die thermodynamisch stabile Phase ausbilden kann [55]. Die thermody-

namischen Größen, die den Wachstumsprozeß steuern, sind die Oberflächenspannungen des Substrats γ_s und des Deponats γ_D , sowie die Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Deponat γ_{DS} . Wird erst eine Schicht Deponat vollständig geschlossen, bevor eine neue Schicht anfängt zu entstehen, spricht man von Schicht- oder Frank-van der Merwe-Wachstum. Für diesen Fall gilt $\Delta\gamma = \gamma_D + \gamma_{DS} - \gamma_s < 0$. Im Gegensatz dazu steht der Vollmer-Weber Modus ($\Delta\gamma > 0$), bei dem ein dreidimensionales Inselwachstum vorliegt. Eine Zwischenstellung nimmt der Stranski-Krastanov Modus ein, bei dem Inseln auf einer zuvor geschlossenen Schicht wachsen. Den ersten Lagen wird die Gitterkonstante des Substrats aufgezwungen, wodurch sie sehr verspannt sind, wenn die Gitterkonstanten nicht übereinstimmen. Ab einer gewissen Schichtdicke kann die Spannung so groß werden, daß neue Lagen aufreißen und keine geschlossenen Schicht mehr entstehen.

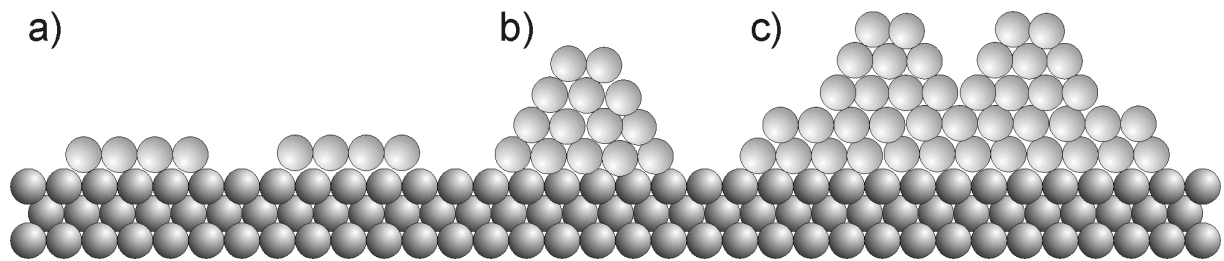


Abbildung 2.8: a) Schichtwachstum (Frank-van der Merwe Modus); b) dreidimensionales Inselwachstum (Vollmer-Weber Modus); c) Schichtwachstum gefolgt von Inselbildung (Stranski-Krastanov Modus).

Die Grenzflächenspannung und damit die Adhäsionsenergie bestimmt also im wesentlichen den Wachstumsmodus. Für den Fall von oxidischen Substraten korreliert letztere mit der Bildungsenthalpie der jeweiligen Metalloxide [56]. Die Oxidationsenthalpie stellt ein Maß für die Sauerstoffaffinität des Metalls dar. Da für Edelmetalle diese Energie vergleichsweise niedrig und die Bindungsenergie der Metallatome untereinander deutlich höher ist, besitzen Adatome eine hohe Mobilität. Daher wird auf solchen Unterlagen generell dreidimensionales Inselwachstum beobachtet.

In den wenigsten Fällen wird sich die thermodynamisch stabilste Form der Aggregate ausbilden können, weil die Energiebarrieren auf dem Reaktionsweg bei den gegebenen Temperaturen nur partiell überwunden werden können, so daß ohne Berücksichtigung der Dynamik eine Betrachtung der Inselbildung unvollständig ist [57].

Die wesentlichen Schritte zur Nukleation und zum Inselwachstum sollen anhand Abbildung 2.9 besprochen werden. Der erste Schritt des Inselwachstums ist die Keimbildung, d. h. eine kritische Anzahl Atome müssen sich auf der Oberfläche zusammenschließen, ohne daß später wieder ein Zerfall eintritt. Häufig liegt die kritische Keimgröße schon bei zwei Atomen. Weiter muß zwischen der heterogenen Nukleation an Defekten des Substrats sowie der homogenen Keimbildung auf normalen Gitterplätzen unterschieden werden. Vielfach reichen schon geringe Mengen Defekte aus, um praktisch vollständig das Nukleationsverhalten zu dominieren [58]. Neben eindimensionalen Defekten wie Fehlstellen und Fremdatomen sind auch zweidimensionale wie Stufenkanten und Domänengrenzen von Bedeutung. Die Dekoration solcher Defekte auf Natrium- oder Kaliumchlorideinkristalloberflächen durch Edelmetallatome nutzt man zum Beispiel in der Elektronenmikroskopie aus, um diese Defektstrukturen besser zu erkennen [59].

Ein deponiertes Metallatom kann sich natürlich auch an ein schon gebildetes Teilchen anlagern oder auch darauf landen und so zum Wachstum größerer Aggregate beitragen. Diese können dann bei sehr hohen Inseldichten zusammenwachsen. Daneben ist aber auch das Ablösen von Atomen von Aggregaten möglich. Je nachdem welcher der unterschiedlichen Reaktionswege dominiert, wird sich ein charakteristischer Zusammenhang zwischen deponierter Menge Metall und der Inseldichte und Partikelgröße einstellen.

Die Inseldichte steigt mit der Menge deponierten Metalls an. Zu Anfang überwiegt die Bildung neuer Inseln, schon bestehende wachsen nur langsam. Im weiteren Verlauf der Bedampfung wird die Wahrscheinlichkeit kleiner, daß sich einzelne, diffundierende Atome zu Keimen zusammenlagern, sondern die Tendenz steigt, daß sie sich an eine der schon vorhandenen anlagern. Die Inseldichte erreicht dann ein Maximum. Weitere aufgebrauchte Atome tragen also überwiegend zum Wachstum bestehender Inseln bei, wobei sie zunehmend schon direkt auf Inseln landen können. Neue Inseln entstehen praktisch nicht mehr. Mit zunehmender Ausdehnung der Inseln führt die Koaleszenz, d. h. das Zusammenwachsen benachbarter Inseln, zu einer Abnahme der Inseldichte.

Parallel dazu variiert auch die Inselgröße mit der Menge des aufgebrauchten Metalles. In der Anfangsphase wachsen die Inseln nur sehr beschränkt, da Keimbildung überwiegt. Das Wachstum der Inseln nimmt mit ihrer Dichte zu, jedoch mit abnehmender Geschwindigkeit. Die auftreffenden Atome werden auf immer mehr Inseln verteilt, so daß eine einzelne nur langsamer wachsen kann. Mit dem Einsetzen von Koaleszenz nimmt nun die Inselgröße wieder stark zu. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.10 für das Wachstum von Palladium auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ (110) bei 300 K dargestellt [60].

Das Wachstumsverhalten hängt auch entscheidend von der Temperatur des Substrats ab. Die Diffusion der Atome auf der Oberfläche ist ein thermisch aktivierter Vorgang. Das bedeutet, bei höheren Temperaturen ist die mittlere freie Weglänge eines Adatoms größer und damit die Wahrscheinlichkeit höher, daß es auf eine schon existierende Insel trifft und zu deren Wachstum beiträgt. Daher entstehen insgesamt wenige große Inseln. Umgekehrt wird man bei tiefen Temperaturen eine höhere Inseldichte mit kleineren Inseln bei gleicher Menge Deponat erhalten.

Das Wachsen großer Inseln auf Kosten kleiner Inseln, die dabei ganz verschwinden, wird als Ostwald Reifung bezeichnet [61, 62]. Es handelt sich dabei aber nicht um einen Koaleszenzvorgang. Alle Inseln stehen im Gleichgewicht mit einer ‚Gasphase‘ bestehend aus einzelnen, auf der Substratoberfläche diffundierenden Atomen. Kleinere Inseln besitzen einen größeren „Dampfdruck“ als größere, so daß letztere weiter wachsen. Ostwald Reifung ist ein bei tiefen Temperaturen über den Zeitraum der Experimente zu vernachlässigender Vorgang. Sie wird durch Erhöhung der Proben temperatur, wie zum Beispiel beim Tempern, begünstigt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei das Ablösen der Atome von den Aggregaten im Randbereich der Inseln, da die energetische Barriere hierfür größer ist als die Diffusionsbarriere der Atome auf dem Oxidfilm.

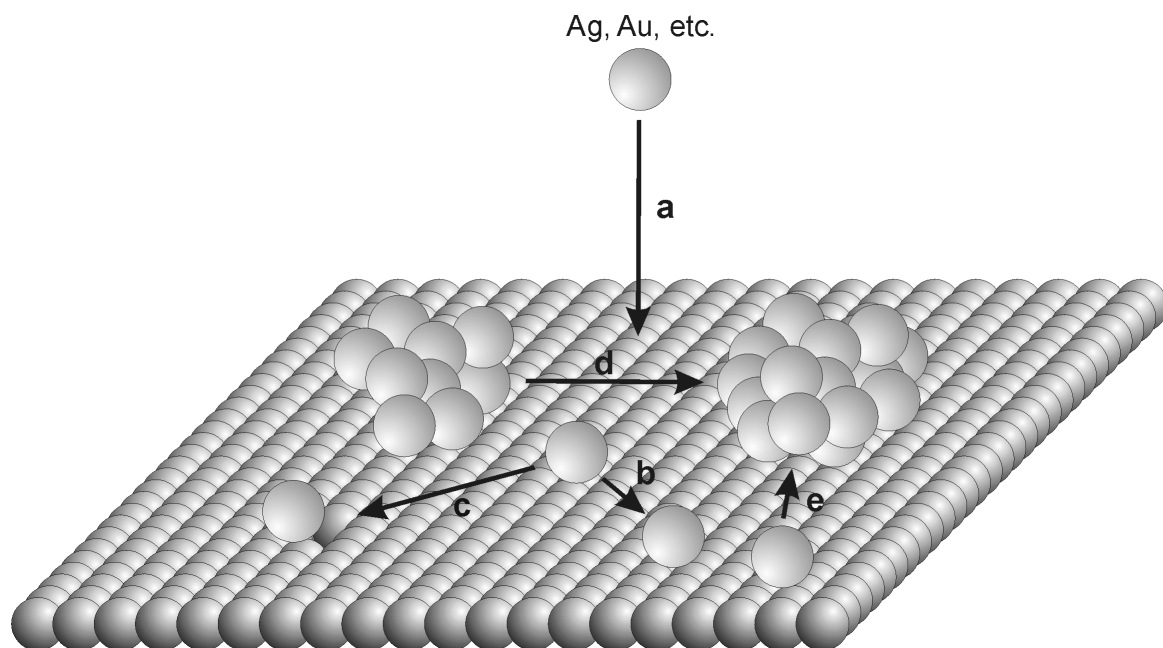


Abbildung 2.9: Die verschiedenen Schritte der Nukleation und des Inselwachstums: a) Kondensation des Deponats auf der Oberfläche; b) homogene Keimbildung; c) heterogene Keimbildung an einem Punktdefekt; d) Ostwald Reifung; e) Inselwachstum.

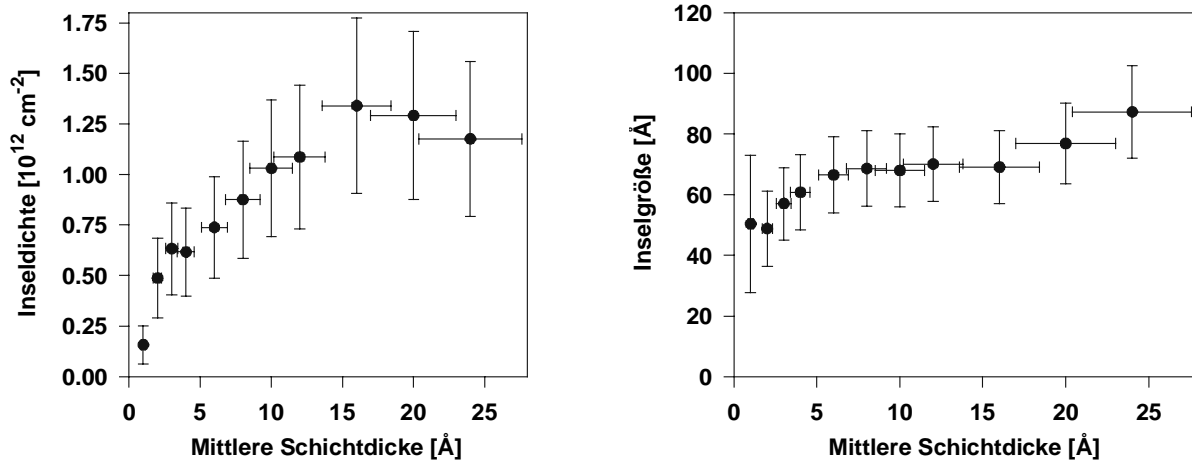


Abbildung 2.10: Abhängigkeit der Inseldichte (links) bzw. der Inselgröße (rechts) von der deponierten Metallmenge. Die Zahlen wurden für das Wachstum von Palladium Partikeln auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ bei Raumtemperatur ermittelt [60].

Neben der Inseldichte ist natürlich auch die Form der Teilchen ein wichtiger Parameter zur Beschreibung des Systems. Die Ausbildung der thermodynamisch bevorzugten Form, die gekennzeichnet ist durch kristalline Teilchen mit niedrigindizierten Grenzflächen, kann nur bei hinreichend großer Diffusionsgeschwindigkeit der Adatome auf der Partikeloberfläche erfolgen. Daher wird man bei Präparation bei genügend tiefer Temperatur ungeordnete Teilchen erhalten.

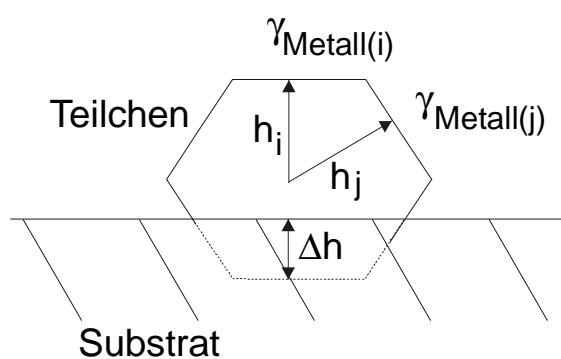


Abbildung 2.11: Wulff Polyeder zur Bestimmung der thermodynamisch stabilsten Inselform

Die thermodynamisch bevorzugte Gestalt der Teilchen wird als Wulff Polyeder bezeichnet und lässt sich berechnen [63, 18] (siehe auch Abbildung 2.11).

$$\Delta h/h_i = E_{\text{Adh}}/\gamma_{\text{Metall}(i)} \quad 2.27$$

mit der freien Oberflächenenergie der kristallographischen Fläche i des Metalls $\gamma_{\text{Metall}(i)}$ und der Adhäsionsenergie pro Flächeneinheit

$$E_{\text{Adh}} = \gamma_{\text{Metall}(i)} + \gamma_{\text{Oxid}} - \gamma_{\text{Grenzfläche}} \quad 2.28$$

Untersuchungen zur Form sind jedoch äußerst schwierig. Die Rastertunnel- oder Rasterkraftmikroskopie kann nur eine Aufsicht auf die Probe liefern. Die Elektronenmikroskopie kann nur mit größerer Ungenauigkeit quantitative Aussagen über die dreidimensionale Gestalt treffen. Daneben läßt sich auch niemals mit Sicherheit bestimmen, ob die im Experiment festgestellte Form tatsächlich die thermodynamisch bevorzugte ist.

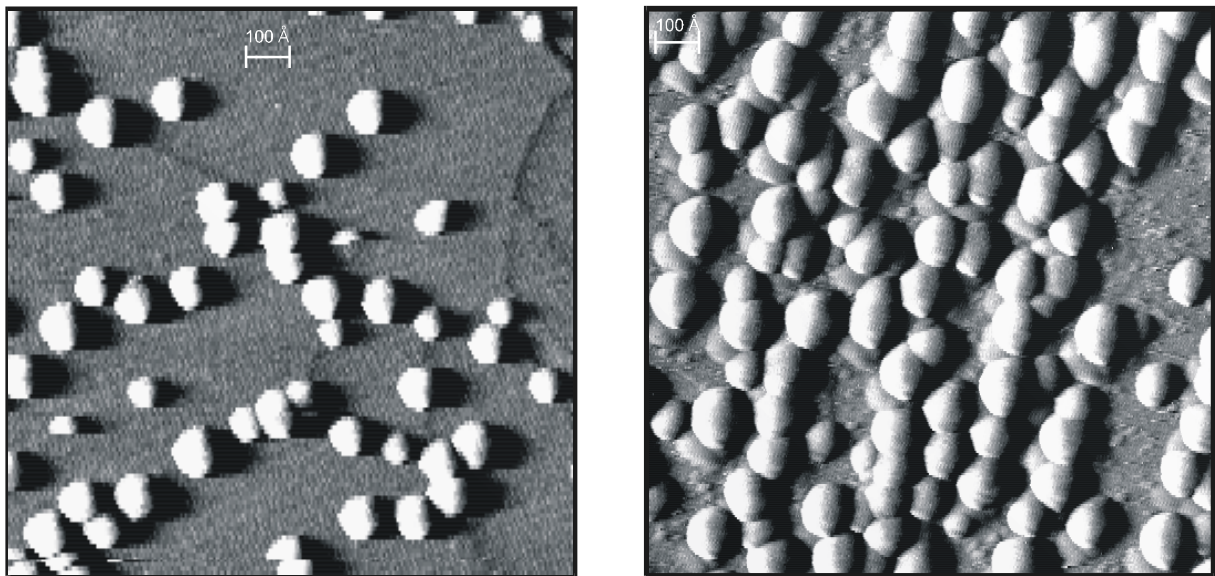
Die Arbeiten unseres Arbeitskreises zum Wachstum von Edelmetallen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ führen zu Ergebnissen, die den Erwartungen aus der Theorie und den experimentellen Erfahrungen aus Messungen an anderen Systemen entsprechen [48]. Alle Metalle wachsen als dreidimensionale Inseln auf. Untersucht wurden u. a. das Verhalten von Platin, Palladium, Rhodium [48] und, jedoch bis jetzt wenig detailliert, Silber [64, 65]. Im Vergleich zeigt Silber die höchste Beweglichkeit der Atome auf der Oberfläche gefolgt von Palladium, Rhodium und Platin. Hieraus resultiert eine Abnahme der heterogenen Nukleation an den Liniendefekten des Oxidfilms in dieser Reihe zugunsten einer mehr statistischen Verteilung der Partikel, die wahrscheinlich durch Keimbildung an Punktdefekten bewirkt wird [48]. Dies liegt an der unterschiedlichen Bindungsstärke zwischen den Metallatome und den verschiedenen Defekten, die in dieser Reihenfolge abnimmt. Während Silber bei Raumtemperatur fast ausschließlich an Stufenkanten und Domänengrenzen aufwächst [65] (siehe Abbildung 2.12), zeigt die Verteilung der Rhodiumteilchen statistisches Verhalten. Palladium liegt zwischen diesen beiden Extremfällen. Bei Präparationen bei 90 K verschiebt sich das Verhalten zu Gunsten statistischer Inselverteilung.

Palladium und Silber wachsen insbesondere bei höheren Bedeckungen bei Raumtemperatur geordnet in Form von Kristalliten auf, während die anderen Metalle ungeordnete Aggregate bilden. Bei tiefen Präparationstemperaturen ist die Inseldichte erwartungsgemäß größer und die Inseln entsprechend kleiner im Vergleich zum Wachstum bei Raumtemperatur bei gegebener Deponatmenge. Gold, das eine noch geringere Oxidbildungsenthalpie als Silber besitzt, ist also auf der Al_2O_3 Oberfläche auch sehr mobil, daher sollte das Wachstum der Aggregate ähnlich wie bei Silber verlaufen. Genauere Untersuchungen stehen jedoch noch aus.

Beim Aufwachsen von Inseln können drei Arten von Filmen entstehen. Bei sehr geringen Mengen Metall bilden sich individuelle Inseln, die sich nicht berühren. Im Rahmen dieser Arbeit wird dies als Inselfilm bezeichnet. Werden die Teilchen größer und bilden ein ge-

geschlossenes Netz, so soll dies als poröser Inselfilm bezeichnet werden. Wird so viel Metall aufgebracht, das die Inseln zusammenwachsen und das Substrat vollständig bedeckt ist, so kann man von einem geschlossenen Inselfilm sprechen, der aufgrund seiner Entstehung rauh ist.

Aus den rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen läßt sich für eine effektive Schichtdicke von 5 Å beim Aufdampfen bei 300 K ein um die Spitzenfunktion korrigierter mittlerer Teilchendurchmesser von 6 nm ableiten. Unter der effektiven Schichtdicke eines Inselfilms versteht man die Dicke einer geschlossenen, glatten Schicht der selben Menge Deponat. Für 2 Å Silber ergeben sich Inseln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 4 nm. Das Aspektverhältnis (Quotient aus Breite und Höhe, manche Autoren verwenden auch dessen Kehrwert) beträgt dabei 0,6, die Inseln sind also oblate Ellipsoide [66]. Mit zunehmender Größe werden die Nanopartikel flacher.



Abbildungen 2.12: RTM Aufnahmen des Wachstums von Silberinseln auf $Al_2O_3/NiAl(110)$ bei Raumtemperatur. Im linken Bild wurden 2 Å, im rechten 5 Å Metall deponiert [65].

Neben der Formänderung und der Ostwald Reifung wurde bei Metalldeponaten auf sehr dünnen Oxidfilmen auch das Verschwinden von Deponat bei Erwärmung beobachtet [60, 67, 68]. Aus den Untersuchungen geht klar hervor, daß die Nanopartikel nicht in die Gasphase abdampften, sondern durch den Oxidfilm hindurch in das Substrat diffundierten. Dieser Vor-

gang tritt je nach Metall zwischen 400 und 1100 K auf. Bevorzugt findet dies an größeren Defekten statt [54].

Neben dem Eindringen in die Unterlage ist bei erhöhter Temperatur auf das Verdampfen der Teilchen in die Gasphase möglich. Von einem Saphirkristall setzt Desorption von Silber bei Temperaturen von gut 900 K bei Bedeckungen von 5 Å ein [69]. Bei der Diskussion der eigenen, experimentellen Ergebnisse der Temperversuchen wird hierauf eingegangen.

3 Kathodolumineszenz

Kathodolumineszenzspektroskopie (Cathodoluminescence Spectroscopy, CLS) ist eine etablierte Methode zur Untersuchung von Oberflächen und oberflächennahen Bereichen von Festkörpern [141]. Der Name signalisiert die Verwendung von Kathodenstrahlen und die Detektion von emittiertem Licht (Lumineszenz) im Experiment. Kathodenstrahl ist eine ältere, mittlerweile weniger gebräuchliche Bezeichnung für Elektronenstrahl (Fernseher, Monitore, etc. werden gelegentlich auch noch als Kathodenstrahlröhren bezeichnet; im Englischen hat sich die Bezeichnung ‚cathode ray tube‘ (abgekürzt crt) stärker gehalten). Der Beschuß einer Probe mit Elektronen führt zu elektronischen Anregungen, die zum Teil unter Lichtaussendung im sichtbaren und ultravioletten Frequenzbereich zerfallen. Diese Lumineszenz wird spektral aufgelöst registriert, so daß man Informationen über elektronisch angeregte Zustände erhalten kann.

Bevor einige Einsatzgebiete von Kathodolumineszenzuntersuchungen beispielhaft vorgestellt werden, sollen die experimentellen Voraussetzungen besprochen werden. Die Entwicklung der Methode ist eng mit dem Einsatz von Elektronenmikroskopen verknüpft [136]. Diese bieten von Haus aus einen intensiven Elektronenstrahl hoher Energie. Da die Lumineszenzintensität mit der elektrischen Leistung des Elektronenstrahls zunimmt, bieten sich Elektronenmikroskope mit Elektronenenergien von typischerweise mehreren zehn bis wenigen hundert keV an. Es muß von außen an das Mikroskop daher nur noch ein UV-VIS Spektrometer angeschlossen werden. Vielfach werden entsprechende Einheiten als Zubehör zu Elektronenmikroskopen kommerziell angeboten. Die Kombination bietet den Vorteil, daß an der selben Probe und in einem Gerät sowohl die Struktur als auch die elektronischen Eigenschaften untersucht werden können. Vielfach wird die Probe bei den Messungen stark gekühlt, um Beschädigungen durch Erhitzen durch den Elektronenstrahl zu vermeiden und um schmalere Lumineszenzbanden zu erhalten. Bei Einsatz eines Rasterelektronenmikroskops kann zusätzlich auch räumlich aufgelöst gemessen werden. Mit einem stark fokussierten Elektronenstrahl kann dabei eine laterale Auflösung von weniger als 50 nm erreicht werden [136].

Kathodolumineszenzuntersuchungen lassen sich an einer großen Zahl verschiedenster Systeme durchführen. So gibt es zahlreiche Arbeiten zur Lichtemission von Farbzentren (F Zentren) in Dielektrika [137, 138, 139]. Hierbei handelt es sich um Fehlstellen im Anionenuntergitter, die mit einem Elektron gefüllt sein können (F^+ Zentrum). Ein solches Farbzentrum kann im aller einfachsten Modell wie ein Wasserstoffatom beschrieben werden [140]. Mittels

CLS lassen sich die einzelnen Energieniveaus ermitteln. Auch andere Formen von Defekten können untersucht werden.

Ein sehr großes und technologisch bedeutendes Anwendungsfeld der Kathodolumineszenzspektroskopie ist die Erforschung von Heterostrukturen in Halbleitermaterialien. Hierzu gehören Untersuchungen zur Ausbildung von Grenzflächenzuständen zwischen Halbleiterelementen und der metallischen Kontaktierung [142]. Diese Zustände verschlechtern die elektronischen Eigenschaften des Übergangs, ein genaues Verständnis, zu dem CLS Experimente beitragen können, ist daher für die Entwicklung verbesserter Halbleiterchips wünschenswert.

Zu den Halbleiterheterostrukturen gehören aber ebenso Halbleitermaterialien, die sogenannte Quantentröge und -punkte (quantum troughs, quantum dots) beinhalten. Es handelt sich dabei um strukturierte Substanzen aus zwei verschiedenen Halbleitermaterialien. Bei der Herstellung bilden sich im Volumen geordnete Strukturen einer Komponente aus, die die Form von Trögen oder Punkten haben. Die Leitungselektronen sind in ihrer Bewegung durch diese Strukturen beschränkt, so daß sich neue elektronische Zustände ausbilden. Solchen Materialien wird ein hohes Potential für die Entwicklung neuer Leuchtdioden und Lasern zugeschrieben [143]. Ihre Untersuchung ist mittels Kathodolumineszenzspektroskopie möglich [136].

In der vorliegenden Arbeit befinden sich die Strukturen, die das Kathodolumineszenzsignal hervorrufen, nämlich die Silber- und Goldpartikel, nicht wie in den obigen Beispielen im Volumen oder in oberflächennahen Bereichen der Probe, sondern direkt an der Oberfläche. Während die hohen Energien der Elektronenstrahlen in den Elektronenmikroskopen mit ihren dadurch vergleichsweise hohen Eindringtiefen für die angegebenen Untersuchungen positiv zu bewerten sind, so sind für die Experimente der vorliegenden Arbeit Elektronen deutlich geringerer Energie wünschenswert, um eine höhere Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen. Aus diesem Grund wurde ein anderer experimenteller Aufbau gewählt und eine eigene, der experimentellen Fragestellung angepaßte Elektronenquelle entwickelt, die im folgenden Kapitel besprochen wird.

Eine der CLS vom experimentellen Prinzip her ähnliche Methode ist die inverse Photoemission [70]. Auch hier wird die Probe mit Elektronen beschossen und die hervorgerufene Lichtemission registriert. Jedoch ist der Mechanismus der Anregung und der Lichtemission ein anderer. Bei der CLS dienen die auftreffenden Elektronen zur Anregung von elektronischen Zuständen, die dann unter Lichtaussendung zerfallen. Bei der inversen Photoemission hingegen besetzt ein auftreffendes Elektron einen elektronischen Zustand der Probe oberhalb der Fermienergie. Seine Überschußenergie gibt es dabei in Form eines Photons ab [144]. Die beiden Mechanismen sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Bei den Experimenten der inversen

Photoemission wird nur Licht einer Wellenlänge detektiert und die Elektronenenergie variiert, um ein Spektrum zu erhalten.

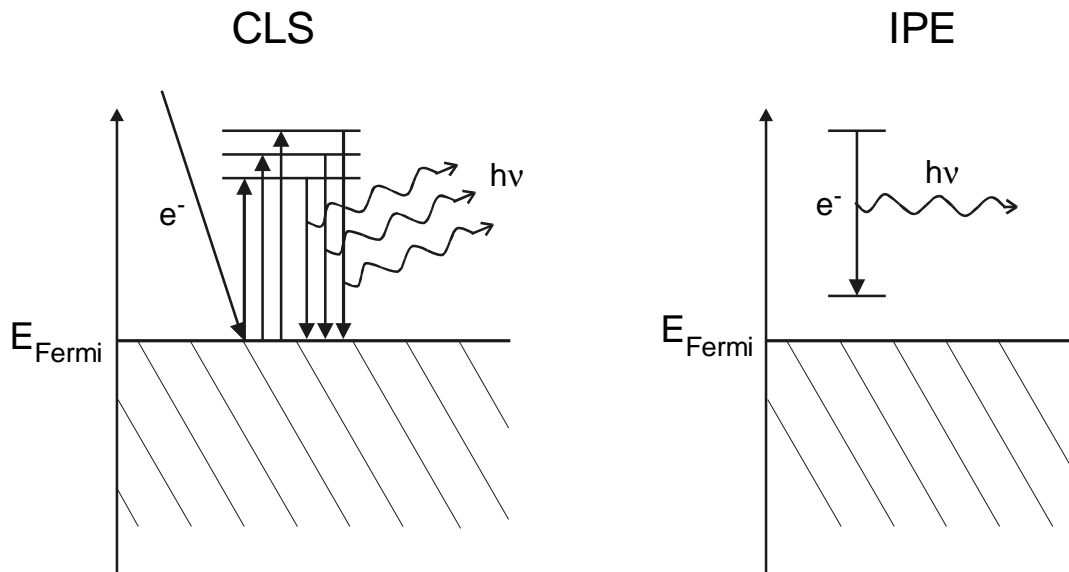


Abbildung 3.1: Bei der Kathodolumineszenz erzeugt ein auftreffendes Elektron eine elektronische Anregung, die dann strahlend zerfällt (links). Bei der inversen Photoemission besetzt ein Elektron einen Zustand oberhalb der Fermienergie und gibt dabei seine Überschussenergie als Photon ab.

4 Experimentelles

4.1 Ultrahochvakuumkammer

Die Experimente wurden in einer Ultrahochvakuum (UHV) Kammer mit einem Basisdruck von $9 \cdot 10^{-11}$ mbar durchgeführt. Die Flansche des Rezipienten, die zur Aufnahme der für die Probenpräparation und für die Messung notwendigen Komponenten dienen, sind in einer Ebene angeordnet. Hierzu gehören eine Ionenkanone zum Reinigen der Probe und eine Einheit (ErLEED der Firma VSI) zur Aufnahme von Beugungsbildern niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED), die auch zur Messung von Auger-Elektronenspektren dient, und zur Überprüfung der Probenpräparation (Ordnungsgrad und Reinheit des Oxidfilms) verwendet wird. Ein Elektronenstrahlverdampfer (EFM 3 der Firma Omicron) mit eigens dafür selbst angefertigten Molybdäntiegeln dient zur Präparation der Silber- bzw. Goldinsselfilme. Ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) (QMG 112A der Firma Balzers) mit Feulner-Becher wird zur Überwachung der Reinheit der eingelassenen Gase (Argon, Sauerstoff, Kohlenmonoxid) eingesetzt und kann auch für thermische Desorptionsspektroskopie genutzt werden. Die niederenergetische Elektronenquelle, die weiter unten im Detail beschrieben wird, ist ebenfalls in dieser Ebene angeordnet. Die Kathodolumineszenzspektren werden durch ein Magnesiumfluoridfenster außerhalb der Kammer aufgenommen. Das Detektionssystem wird weiter unten vorgestellt. Der Winkel zwischen der Oberfläche der Probe und dem Elektronenstrahl bzw. der optischen Achse des Detektorsystems beträgt jeweils ca. 45° . Dies erlaubt die Aufnahme beider Moden des Mie Plasmons mit gleicher Effizienz. Die Abbildung 4.1 zeigt die schematische Anordnung der einzelnen Komponenten. Gepumpt wird das System durch eine Turbomolekularpumpe (TPU 240 der Firma Pfeiffer), die mit einer weiteren Turbomolekularpumpe (TPU 170) und dann einer Drehschieberpumpe (Modell E2M8, Firma Edwards) vorevakuiert wird. Weiterhin ist zusätzlich eine Titansublimationspumpe, die optional mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann, eingebaut. Das Massenspektrometer wird über eine eigene Turbomolekularpumpe (TPU 62) mit Drehschieberpumpe (Modell E2M8, Edwards) differentiell gepumpt.

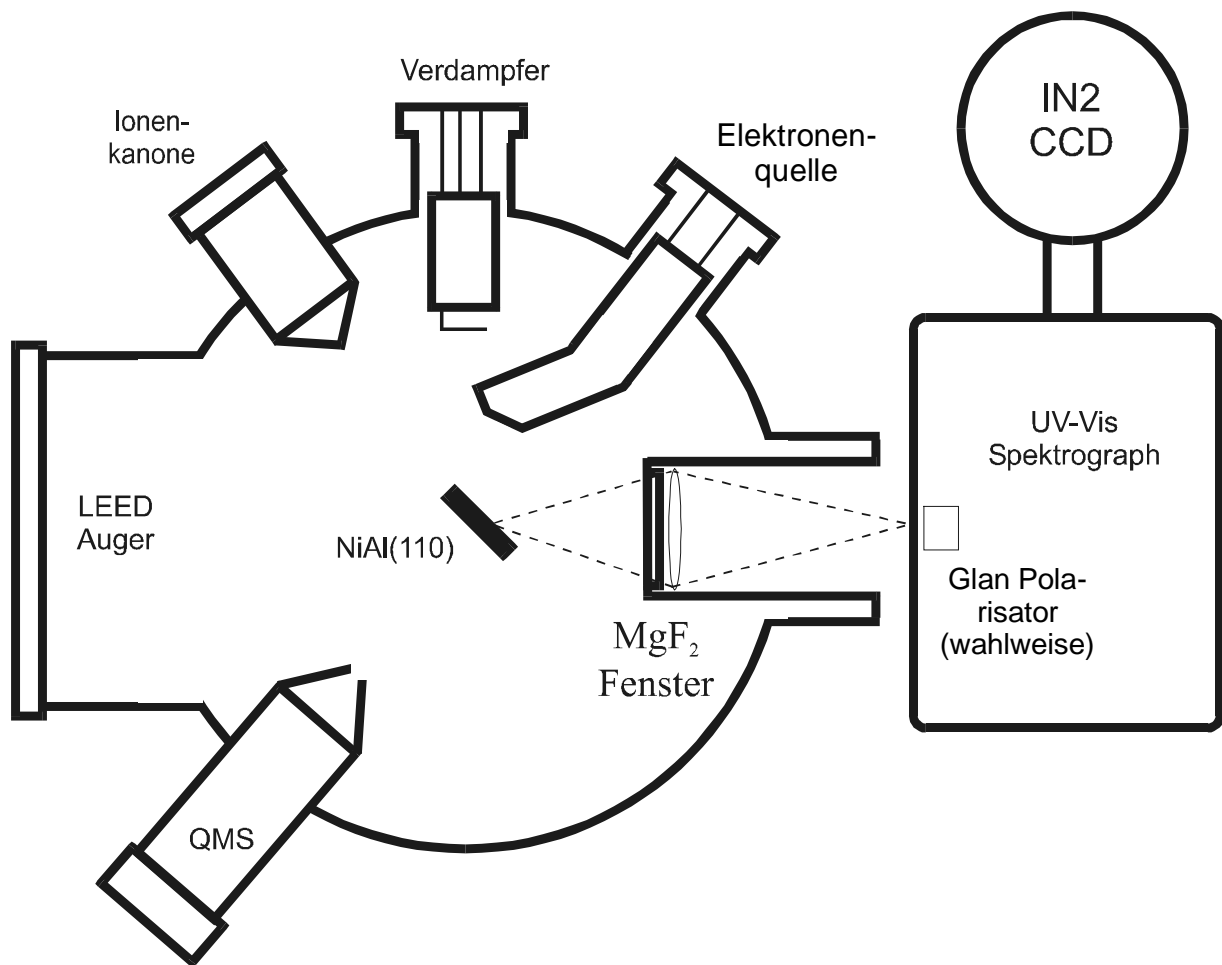


Abbildung 4.1: Schematische Aufsichtsdarstellung der UHV Kammer.

Der rechteckige NiAl Einkristall (ca. 12 x 6 mm) wird mittels zweier horizontaler Tantaldrähte (Stärke 0,3 mm) an zwei senkrechten 1,0 mm starken Tantaldrähten durch Punktschweißen befestigt. Diese wiederum werden in Bohrungen in einem Saphirkristall eingepresst. Dies gewährleistet eine gute thermische Anbindung an den Kühlfinger, mit dem der Saphir verschraubt wird, bei gleichzeitiger elektrischer Isolation. An einem weiteren Tantalsteher, der in gleicher Weise am Kühlfinger befestigt ist, ist ein Wolframblech (15 x 6 x 0,2 mm) angebracht, das mit einem dünnen CaWO₄ Film belegt ist. Es dient, wie weiter unten beschrieben, zur Justierung von Elektronenstrahl und der optischen Auskoppelung. Über ein ebenfalls isoliert befestigtes Filament aus thoriertem Wolframdraht kann die Probe entweder durch Wärmestrahlung oder zur Erlangung höherer Temperaturen durch Elektronenstoßheizen erhitzt werden. Für letzteres wird das glühende Filament auf Erdpotential gehalten und die Probe selbst auf eine positive Spannung von mehreren hundert Volt gelegt. Die Temperatur

der Probe kann mittels eines Typ K (NiCr–Ni) oder Typ E (NiCr–CuNi) Thermoelements, das rückseitig angepunktet ist, fortlaufend ermittelt werden. Zur Vermeidung von metallischen Ablagerungen, die beim Ionenbombardment entstehen können und dann zu Kurzschlüssen führen, oder auch Aufladungen durch z. B. Sekundärelektronen, die beim Beschuß der Probe mit Elektronen auftreten, ist der Saphir zur Probe hin mit einem dünnen Tantalblech abgeschirmt.

Der Probenaufbau wird an einem Kühlfinger für flüssigen Stickstoff bzw. einem Durchflußkryostaten für flüssiges Helium befestigt. Messungen bei Raumtemperatur sind natürlich mit beiden Aufbauten möglich. Der Kühlfinger ist in einem x, y, z, ϕ Manipulator mit Dreibeinverkipfung montiert. Ohne Gegenkühlung kann mit beiden Anordnungen eine maximale Temperatur von 1300 K erreicht werden. Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird als tiefste Temperatur an der Probe 90 K gemessen. Bei Verwendung von flüssigem Helium als Kühlmittel wird eine Temperatur von 30 K erreicht.

4.2 Elektronenquelle

Die Anregung der Probe zur Lichtemission soll im Rahmen dieser Arbeit mit niederenergetischen Elektronen erfolgen. Dies ist aus folgenden drei Gründen wünschenswert.

Elektronen geringer Energie besitzen einmal eine kleine Eindringtiefe in den Festkörper mit einem Minimum von einigen Å zwischen 40 und 100 eV [70]. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit ist im vorliegenden Experiment erforderlich, da dann mehr Elektronen zur Photonenemission der Metallpartikel beitragen.

Zwei weitere Gründe sprechen für die Verwendung niederenergetischer Elektronen. Die in die Probe eingebrachte elektrische Leistung soll möglichst klein sein, um eventuelle Änderungen der Morphologie des Inselfilms durch lokales Erwärmen zu vermeiden. Bei einer Elektronenenergie von 50 eV und einem typischen Strom von 4 μ A führt das zu einer thermischen Belastung der Probe von 0,2 mW. Das entspricht einer Fluenz von 20 mW/cm², die zu einer nicht meßbaren Temperaturerhöhung der Probe führt. Veränderungen am Substrat können auch durch elektronenstimulierte Desorptionsprozesse eintreten. So findet Desorption von Sauerstoff von Saphiroberflächen durch Auger-Prozesse bei Elektronenenergien über 74 eV statt [71]. Um ein möglichst starkes Lumineszenzsignal zu erhalten, sind allerdings hohe Elektronenströme zu erstreben, was jedoch im Konflikt zur Anforderung an geringe Elektronenenergie steht. Bei geringer Energie treten nämlich Raumladungseffekte bei hohen Elektronendichten vermehrt auf, die zu einer Herabsetzung des effektiven Stroms führen.

Bei der Konstruktion der Elektronenquelle ist darüber hinaus darauf zu achten, daß das schwache Lumineszenzlicht nicht durch das Streulicht der Elektronenkanone überstrahlt wird. Diese Anforderungen an niedriger Elektronenenergie bei hohen Strömen und geringer Streulichtemission werden von kommerziell erhältlichen Elektronenkanonen nicht erfüllt, wie eigene Versuche belegten. Gewöhnliche LEED Kanonen liefern zwar Elektronen geringer Energie, jedoch erfüllen sie die beiden anderen Kriterien nicht. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach erfolglosen Versuchen der Modifikation vorhandener Elektronenquellen ein eigenes, neues Konzept entworfen und realisiert.

4.2.1 Konzept

Der Entwurf der Elektronenquelle sieht vor, die beiden Aufgaben Erzeugung eines hohen Elektronenstromes bei niedriger Elektronenenergie und die Unterdrückung der Streuphotonen räumlich zu separieren. Eine Elektronenkanone mit einer Kathode niedriger Austrittsarbeit und geeignetem Linsensystem für hohe Ströme wird mit einem 30° Tandem Analysator als Lichtfalle kombiniert. Die Eintritts- und Austrittsspalte werden groß gewählt, da eine Selektion der Elektronen nach ihrer Energie nicht erforderlich ist. Beim Entwurf wurde besonderes Augenmerk darauf gelegt, daß die Quelle sich problemlos in der schon vorhandenen UHV Kammer betreiben läßt, d. h. Montage auf einem CF 40 Flansch mit einem Innendurchmesser von ca. 38 mm. Diese Einschränkung mußte beim Entwurf berücksichtigt werden. Die Anordnung zweier identischer Analysatoren (Tandem) führt zu einem tolerierbaren Parallelversatz des Elektronenstrahles.

4.2.1.2 Elektronenkanone

Der Aufbau der Elektronenkanone beruht auf einem Vorschlag von Erdman und Zipf [72] und wurde nach unseren Erfordernissen modifiziert [73]. Die erstellte Ausführung ermöglicht einen intensiven Strahl von bis zu mehreren 10 μA von Elektronen im Energiebereich von wenigen bis mehreren hundert Volt.

Die Elektronen werden von einer Bariumoxid (BaO) Kathode (K in Abbildung 4.2) emittiert, deren Potential (~ 10 bis 500 V) gegenüber der Probe bzw. Erddpotential die Elektronenenergie festlegt. Die Kathode ist über eine Stange (S) an einer Z-Verschiebung befestigt, so daß sich ihr Abstand zur Anode (An) auch während des Betriebs den Erfordernissen entsprechend einstellen läßt. Der Abstand, der nur wenige Millimeter beträgt, hat einen starken Einfluß auf den Elektronenstrahldurchmesser und den Strom. Die Elektronen treten nach Emission durch ein

Loch in der Anode von 1,0 mm Durchmesser. Sie werden hierbei durch das positive Potential (dem Betrag nach fünf mal größer als die Elektronenenergie) am ersten Linsensegment extrahiert. Das Konzept verzichtet auf einen eigentlichen Wehnelt Zylinder. Eine elektrostatische Einzellinse (E) kollimiert den Strahl, bevor er den Kanonenteil durch eine auf Erdpotential liegende Austrittsblende (Au) verläßt und in die Lichtfalle eintritt. In der Abbildung sind zusätzlich noch die wichtigen Abmessungen angegeben. Für die Funktion der Quelle ist aber nicht der absolute Wert entscheidend, sondern das Verhältnis der Abmessungen zueinander.

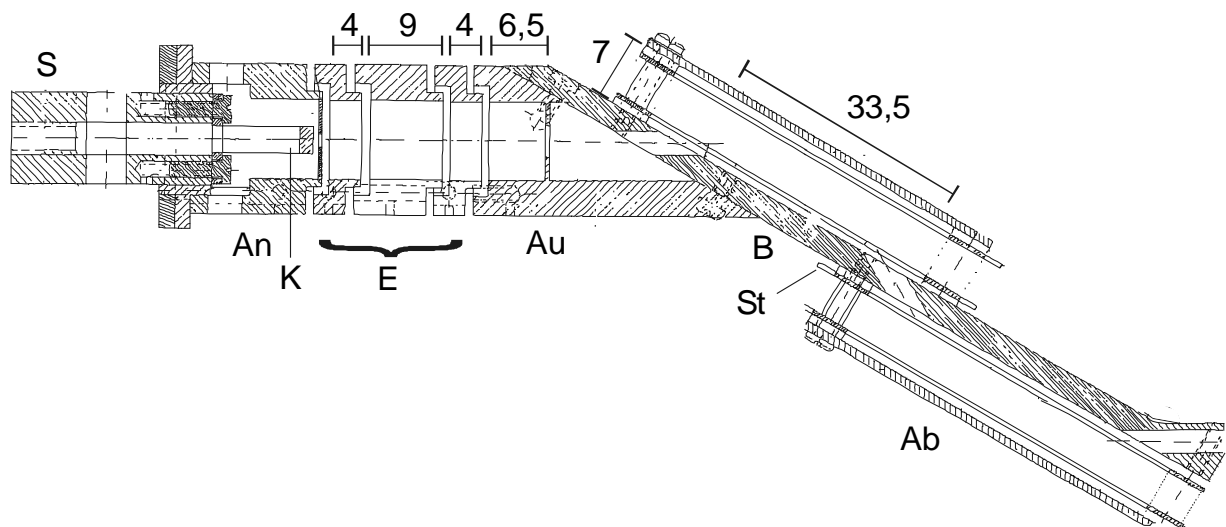


Abbildung 4.2: Bauplan der Elektronenquelle. Der linke Teil stellt die Elektronenkanone dar, der rechte die Lichtfalle. S Stange zur Aufnahme der Kathode; K BaO Kathode; An Anode; E Einzellinse, bestehend aus drei Segmenten; Au Austrittsblende; B Basisplatte der Lichtfalle; St Stützelektroden; Ab Ablenkplatte.

Auf bewegte Elektronen, wie auch auf andere geladenen Teilchen, wirkt in Magnetfeldern die Lorentzkraft. Besonders langsame Elektronen erfahren eine starke Ablenkung ihrer Bahnen, was bei der beabsichtigten Anwendung der Elektronenquelle zu einer unerwünschten Herabsetzung der Stromergiebigkeit führen würde. Daher wurde besonderer Wert gelegt auf die Verwendung nichtmagnetischer Materialien sowie eine gute Abschirmung äußerer Magnetfelder. Die Anode, die Elemente der Einzellinse und die Austrittsblende sind aus sauerstofffreiem Kupfer gefertigt. Die anschließende Vergoldung verhindert die Änderungen der Austrittsarbeit durch Adsorbate und bewirkt somit die zeitliche Konstanz der wirksamen elektrischen Felder innerhalb der Elektronenkanone.

Die Bolzen, die die einzelnen Elemente zusammenhalten, und die austauschbare Blende in der Anode sind aus Bronze hergestellt. Zudem werden unmagnetische Schrauben aus einer Kupfer-Nickel-Legierung benutzt. Elektrisch isolierende Komponenten sind hauptsächlich aus Polyimid gefertigt, das sich mit höherer Genauigkeit als Aluminiumoxidkeramik bearbeiten läßt. Im kathodennahen Bereich werden jedoch keramische Bauteile verwendet, da es hier aufgrund der höheren Arbeitstemperatur zu unerwünschter Wärmeausdehnung der Kunststoffisolierungen mit der Gefahr von Kurzschlüssen kommt. Die gesamte Elektronenquelle ist weiterhin mit μ -Metallblech (spezieller, sehr Nickel reicher Edelstahl mit niedriger magnetischer Remanenz) gekapselt, das äußere Magnetfelder abschirmt und zusätzlich das Entweichen von Streulicht behindert.

4.2.1.3 Kathode und Lichtfalle

Zwei Maßnahmen sind zur Unterdrückung der Streulichtemission durchgeführt worden. Zum einen wird eine BaO Kathode statt einer eher gebräuchlichen LaB₆ oder Wolframkathode verwendet. Diese thermionische, oxidische Kathode kann bei deutlich geringeren Temperaturen betrieben werden (ca. 1000 °C gegenüber sonst 1600 °C bzw. 2000 °C), so daß die Entstehung von Streulicht von vorne herein stark herabgesetzt ist. Zudem liefert dieser Kathodentyp höhere Stromdichten. Positiv am verwendeten Modell STD 134 der Firma HeatWave ist weiterhin, daß das Heizfilament vollständig gekapselt ist. Der Aufbau und auch die Funktionsweise unterscheiden sich deutlich von anderen thermionischen Kathoden wie Band- oder Haarnadelfilamenten. Herzstück ist ein aus Wolfram bestehender Sinterkörper (S in Abbildung 4.3), der mit Barium-, Calcium- und Aluminiumoxid imprägniert ist. Er ist an einem kleinen Rohrstück befestigt, das die Heizwendel (H) beinhaltet und an einer Basisplatte (B) befestigt ist. Bariumoxid diffundiert im Betrieb an die Emitterfläche (E). Die beiden anderen Oxide verhindern das Zusammenbacken der porösen Sintermatrix. Die Sauerstoffionen liegen dabei dichter an der Oberfläche als die Bariumionen, es bildet sich also eine Dipolschicht aus [74]. Auch an der Wolframoberfläche befindet sich eine Dipolschicht. Die positiv geladenen Atomrümpfe und die etwas aus der Oberfläche austretenden, gebundenen Elektronen bilden ein permanentes Dipolmoment. Elektronen, die das Metall verlassen wollen, werden von ihm zurückgehalten. Die Dipolschicht durch BaO steht ihm entgegen und hebt es teilweise auf, so daß die Austrittsarbeit von 4,6 eV für reines Wolfram auf 2,3 eV abgesenkt wird [74].

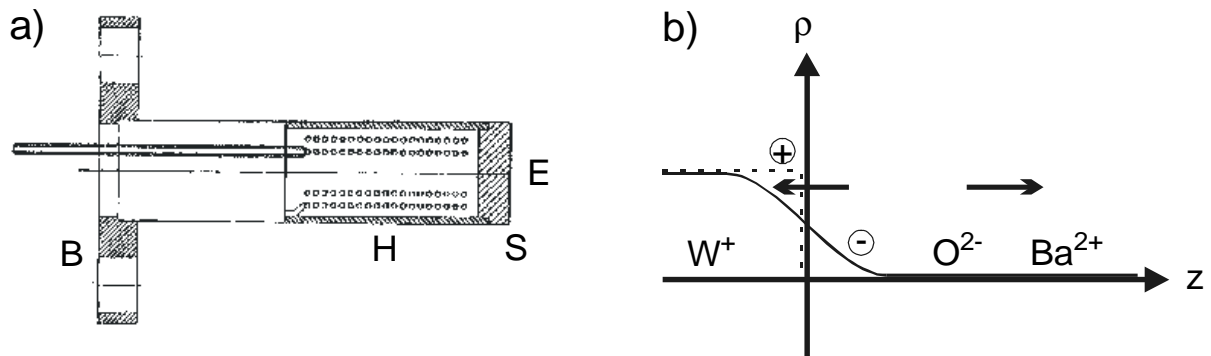


Abbildung 4.3: a) Schnitt durch die BaO Kathode. B Basisplatte, H gekapselte Heizwendel, S dotierter Sinterkörper aus Wolfram, E Emitterfläche; b) Mechanismus der Absenkung der Austrittsarbeit. Der nach links zeigende Pfeil symbolisiert den Dipol, der von den Wolframatomrümpfen (vereinfacht durch W^+ dargestellt, gestrichelte Linie) und den Elektronen (S-förmige Ladungsdichtekurve) gebildet wird. Die Sauerstoff- und Bariumionen bilden einen entgegengesetzten Dipol (Pfeil nach rechts).

Als zweite Maßnahme zur Streulichtreduktion wird ein 30° Tandem Analysator [75, 76] als Lichtfalle eingesetzt (siehe auch Abbildung 4.2). Der Elektronenstrahl beschreibt in ihm eine S-förmige Bahn und erfährt nur einen geringen Parallelversatz. Die Vorteile dieser Anordnung liegen in der doppelten Lichtabsorption an den beiden Ablenkplatten sowie der kompakten Abmessung und der einfachen Herstellung, da keine konkaven oder konvexen, sondern nur plane Flächen auftreten. Die Foci der elektrostatischen Abbildung liegen weit vor den Eintritts- und Austrittsaperturen. Das System ist so entworfen, daß die Austrittsblende (Au) vom ersten Analysator auf den Mittelpunkt der mittleren Apertur abgebildet wird. Da das System symmetrisch ist, bildet der zweite Analysator diesen Punkt nun auf einen äquidistanten Punkt vor seine Austrittsblende ab. Bei einem 30° Analysator handelt es sich im Grunde um einen Parallelplattenkondensator. Das Problem der Aberrationen des elektrischen Feldes im Randbereich der Platten ist durch den Einbau von vier zusätzlichen Stützelektroden (St) zwischen der Basisplatte und der Ablenkplatte (Ab) behoben worden [77]. Die Aperturen wurden so gewählt, daß alle Elektronen hindurch fliegen und eine Energieselektion nicht stattfindet; der Analysator arbeitet also gar nicht als solcher. Als weitere Maßnahme zur Streulichtunterdrückung sind alle Flächen schwarz graphitiert, um die Lichtreflektivität zu mindern. Die Basisplatte und die Deckplatten sind aus sauerstofffreiem Kupfer, die weiteren

Blenden aus Bronze gefertigt. Die Abstandshalter zwischen den Blenden sind aus Keramik hergestellt.

4.2.2 Netzgerät

Die Versorgung der Elektronenquelle erfolgte erst durch ein selbst gebautes Netzgerät, bevor später eine erweiterte Versorgungseinheit im hauseigenem Elektroniklabor angefertigt worden ist. Auf vorhandene Netzgeräte konnte nicht zurückgegriffen werden. Die benötigten Spannungen reichten von null bis mehreren tausend Volt. Zur leichteren Bedienung soll es möglich sein, daß sich bei manueller Variation einer Spannung alle weiteren sich mit einem frei wählbaren Faktor proportional ändern. Eine Versorgungseinheit, die dies ermöglichen würde, müßte umständlich aus vielen einzelnen Netzgeräten zusammengestellt werden. Daher wurde ein neues Netzgerät entwickelt, das kompakt ist und eine einfache Bedienung zuläßt. Die Funktionsweise der selbst entworfenen und der im Elektroniklabor angefertigten Einheiten ist sehr ähnlich, weshalb nur die letztere kurz beschrieben werden soll. Der Schaltplan ist in Abbildung 4.4 wiedergegeben. Ausgangspunkt für die Ansteuerung der verschiedenen Spannungs- und Stromversorgungsmodule ist eine stufenlos einstellbare Referenzspannung zwischen 0 und 10 V. Alle anderen Spannungen werden als Vielfaches v dieser Spannung erzeugt. Dies hat den Vorteil, daß durch Änderung der Referenzspannung alle weiteren Spannungen entsprechend proportional verändert werden und daher nicht neu optimiert werden müssen, wenn z. B. die Elektronenenergie geändert werden soll. Ein elektrostatisches Linsensystem arbeitet bezüglich der wirksamen elektrostatischen Felder linear, d. h. um Elektronen doppelter Energie auf den selben Trajektorien zu führen, müssen nur alle Spannungen verdoppelt werden.

Die BaO-Kathode wird von einem Strommodul versorgt, das maximal 7 V und 2 A liefert. Die Elektronenenergie kann bis zu 500 eV betragen; Anode, Einzellinse und Ablenkplatten der Lichtfalle können mit Spannungen von maximal 500 V, 3500 V bzw. 198 V betrieben werden. Die Spannungen für die Stützelektroden der Lichtfalle werden über eine Spannungsteilerkette aus fünf Widerständen im Verbindungsstecker erzeugt. Vorgesehen, aber noch nicht realisiert, ist eine Regelung zum Konstanthalten des Elektronenstroms auf der Probe, wozu die Linsenspannung variiert wird.

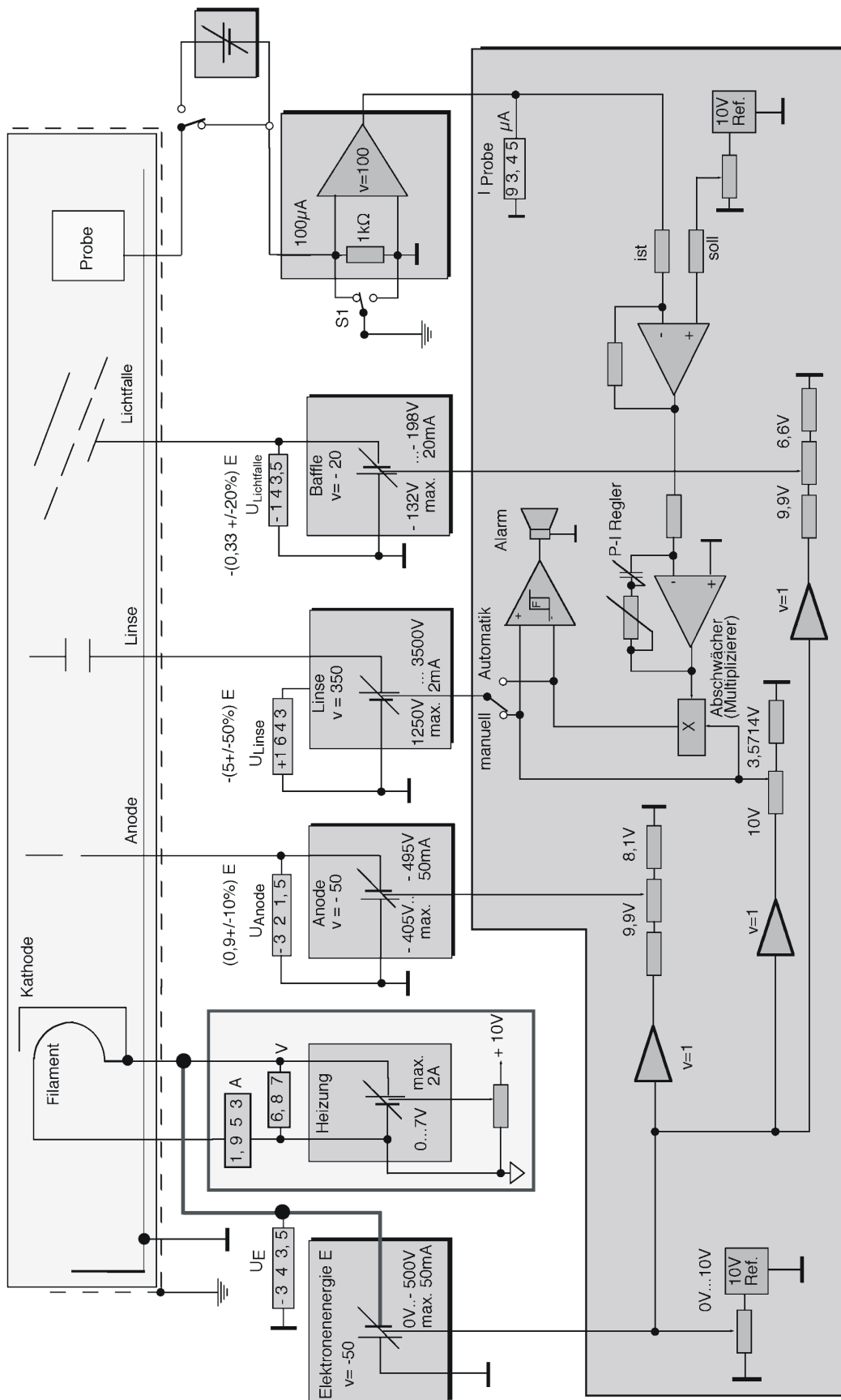


Abbildung 4.4: Schaltplan des Netzgerätes der Elektronenquelle. Die an den Elektroden anliegenden Spannungen ergeben sich als Vielfaches v der 10 V Referenzspannung.

4.2.3 Simulation der Elektronentrajektorien

Zur Überprüfung der Funktionsweise der Elektronenquelle sind Simulationsrechnungen durchgeführt worden. Hierzu ist das Programm SimIon 3D V6.0 auf einem Personal Computer eingesetzt worden [78]. Das Programm benutzt ein dreidimensionales Gitter aus kubischen Zellen, in das die verwendeten Elektroden eingebettet werden. Diesen werden dann vom Benutzer feste Potentiale zugewiesen. Das Programm berechnet daraufhin iterativ das elektrostatische Feld in allen weiteren Zellen, also dem Raum zwischen den Elektroden. In einem weiteren Schritt können geladene Teilchen wie Elektronen an Stellen im Raum positioniert werden und ihre Bewegung unter dem Einfluß des berechneten elektrostatischen Feldes simuliert werden. Raumladungseffekte werden dabei nicht berücksichtigt

In Abbildung 4.5 ist das Ergebnis der Simulation dargestellt. Die an die Elektroden angelegten Spannungen entsprechen denen aus der Literatur empfohlenen [72, 75]. Erkennbar ist die kollimierende Wirkung der Einzellinse und die leichte Divergenz des Strahles nach Verlassen der Lichtfalle. Letzteres rührt von der Tatsache, daß das elektrische Feld etwas in die Aperturen der Basisplatte hinein reicht. Dies könnte sowohl in der Wirklichkeit als auch in der Simulation durch den Einbau von Netzen an den Löchern vermieden werden. Es wurde jedoch darauf verzichtet, um den Elektronenstrom nicht zu behindern.

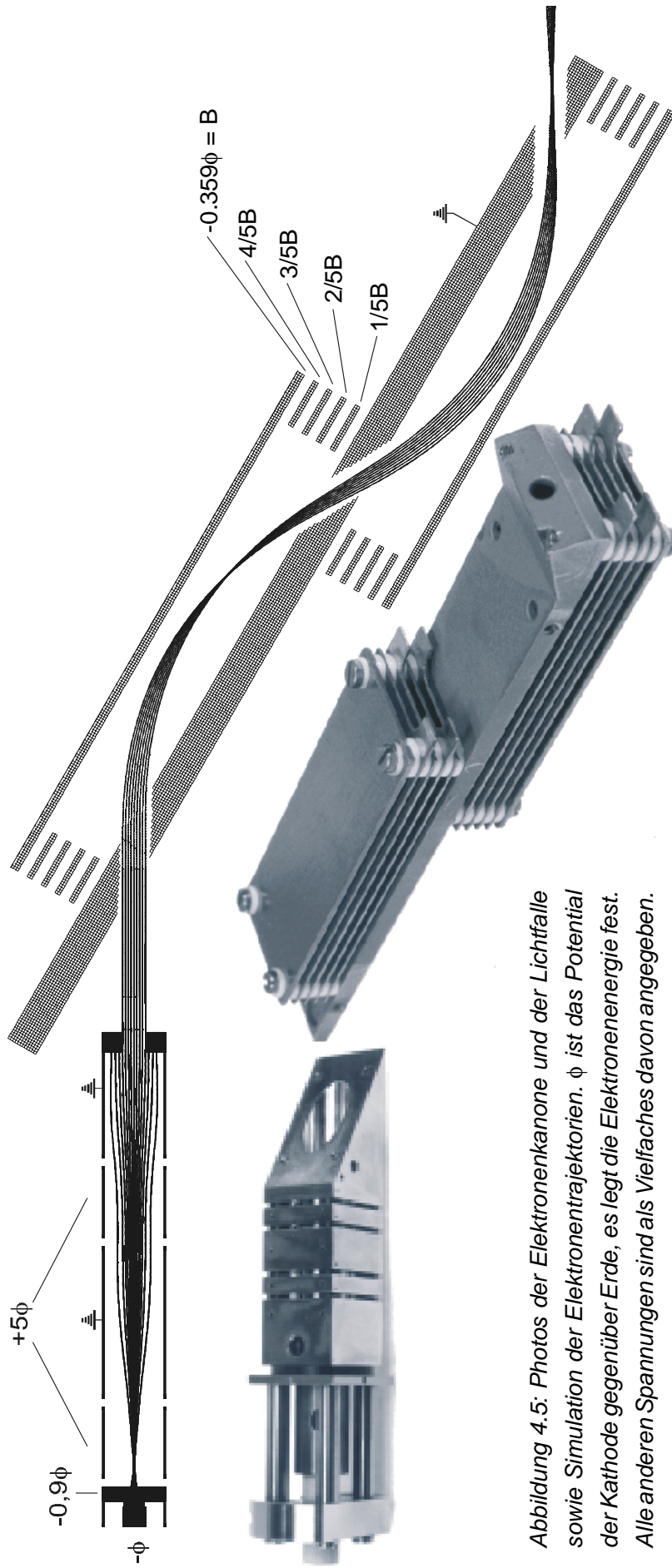


Abbildung 4.5: Photos der Elektronenkanone und der Lichtfalle sowie Simulation der Elektronentrajektorien. ϕ ist das Potential der Kathode gegenüber Erde, es legt die Elektronenenergie fest. Alle anderen Spannungen sind als Vielfaches davon angegeben.

4.2.4 Leistungsdaten

In der Praxis erfüllt die Elektronenquelle die Erwartungen aus den Simulationsrechnungen. Die experimentell optimierten Parameter für die einzelnen Versorgungsspannungen entsprechen denen aus der Literatur und der Simulation. Für Elektronenenergien ab ca. 25 eV können Ströme von über 1 μA erreicht werden (Abbildung 4.6). Am starken Abflachen der Kurve bei kleiner werdenden Energien erkennt man den Einfluß von Raumladungseffekten. Eine hohe Elektronendichte führt hierbei zu überlagerten elektrischen Feldern, die denen durch die Elektroden erzeugten entgegen wirken, so daß die resultierenden Felder kleiner werden.

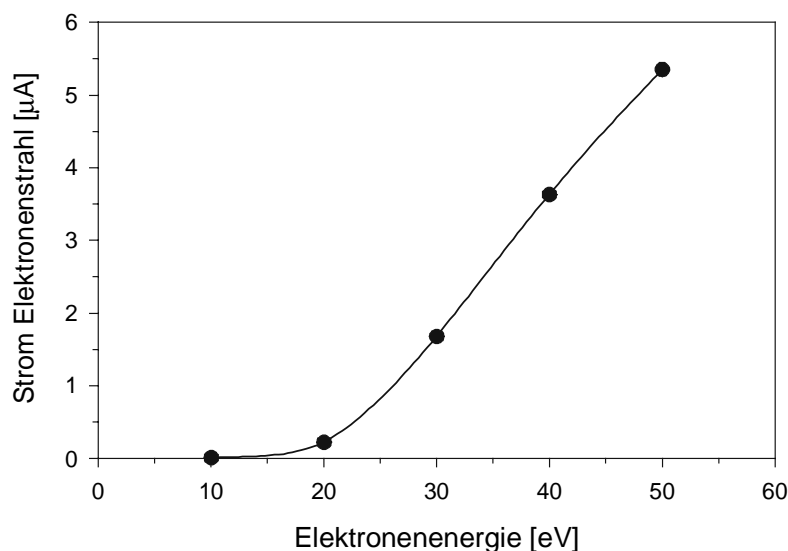


Abbildung 4.6: Erreichbare Elektronenstrahlstromstärken in Abhängigkeit der Elektronenenergie.

Das Streulicht ist gegenüber einer gewöhnlichen LEED Kanone mit LaB_6 Filament um mindestens drei Größenordnungen reduziert (Abbildung 4.7). Zudem liegt das Maximum der Glühemission aufgrund der geringeren Temperatur deutlich zu größeren Wellenlängen hin verschoben und somit außerhalb des Wellenlängenbereichs der Lumineszenz. In der Abbildung 4.8 ist die Elektronentransmission der Lichtfalle in Abhängigkeit der Deflektionsspannung dargestellt. Man erkennt an der gemessenen Halbwertsbreite von 1,4 eV, die größer ist als die thermische Energieverteilung der Elektronen $k_{\text{Boltzmann}} \cdot 1300 \text{ K} = 0,09 \text{ eV}$, daß eine Selektion nach der Energie nicht stattfindet.

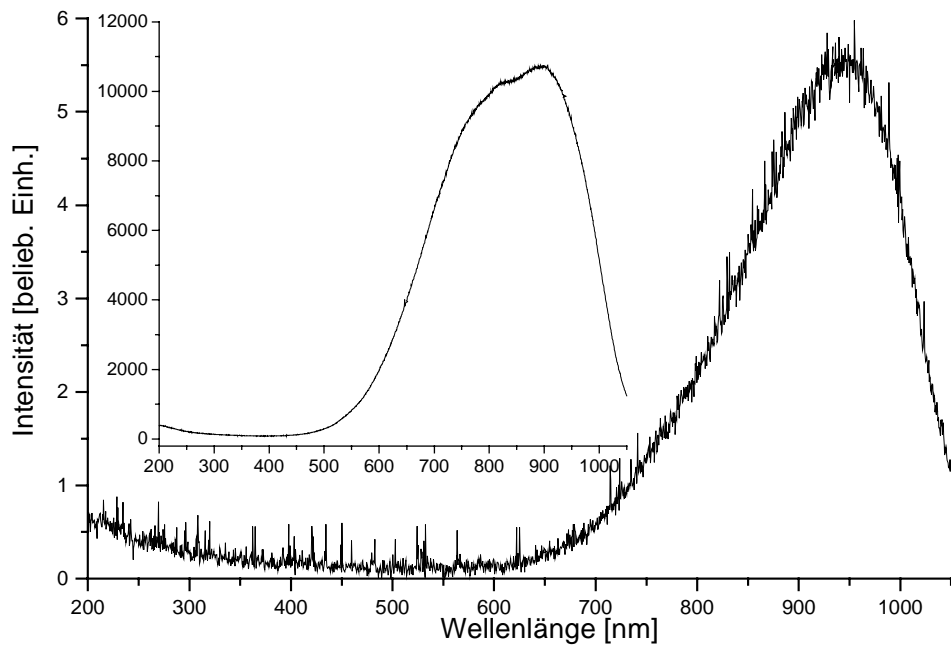


Abbildung 4.7: Streulichtspektrum der Elektronenquelle mit einem Emissionsmaximum bei über 900 nm. Als Einschub ist zum Vergleich das Spektrum einer LEED Elektronenkanone mit einem LaB₆ Filament abgebildet.

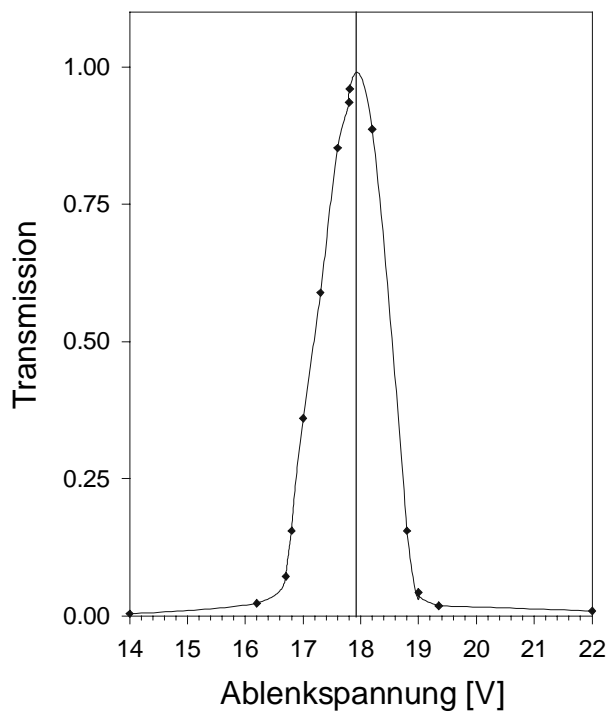


Abbildung 4.8: Transmission der Lichtfalle als Funktion der Ablenkspannung.

4.3 Lumineszenzdetektor

Die Lumineszenz der Proben ist sehr schwach, so daß ein extrem empfindliches Detektionssystem notwendig ist. Zu diesem Zweck wird eine spektrographische Anordnung gewählt, bei der das gesamte optische Spektrum von 200 bis 1050 nm (6,2 bis 1,18 eV) durch eine rauscharme und empfindliche zweidimensionale Photodiodenmatrix (CCD-Chip) erfaßt wird. Dazu kommt ein Triax 180 Spektrograph der Firma ISA Jobin Yvon zum Einsatz. Er ist ausgestattet mit einem 150 Linien Gitter, das eine Auflösung von 3 nm erreicht. Das Auslesen der Daten und deren Aufbereitung erfolgt über einen Personal Computer mit Hilfe des Programms Grams.

Der CCD-Chip besitzt eine spezielle Antireflex (AR) Beschichtung, die eine erhöhte Empfindlichkeit für UV Licht bewirkt. Zusätzlich wird er von der Rückseite beleuchtet, die im Vergleich zu normalen Chips dünner ist. Beide Maßnahmen führen zu einer Sensitivität, die der eines Sekundärelektronenvervielfachers nahe kommt (Abbildung 4.8). Gegenüber diesem besitzt die CCD-Anordnung jedoch den großen Vorteil, daß sie das ganze Spektrum simultan aufnimmt und damit zu einer drastischen Reduzierung der Integrationszeiten führt.

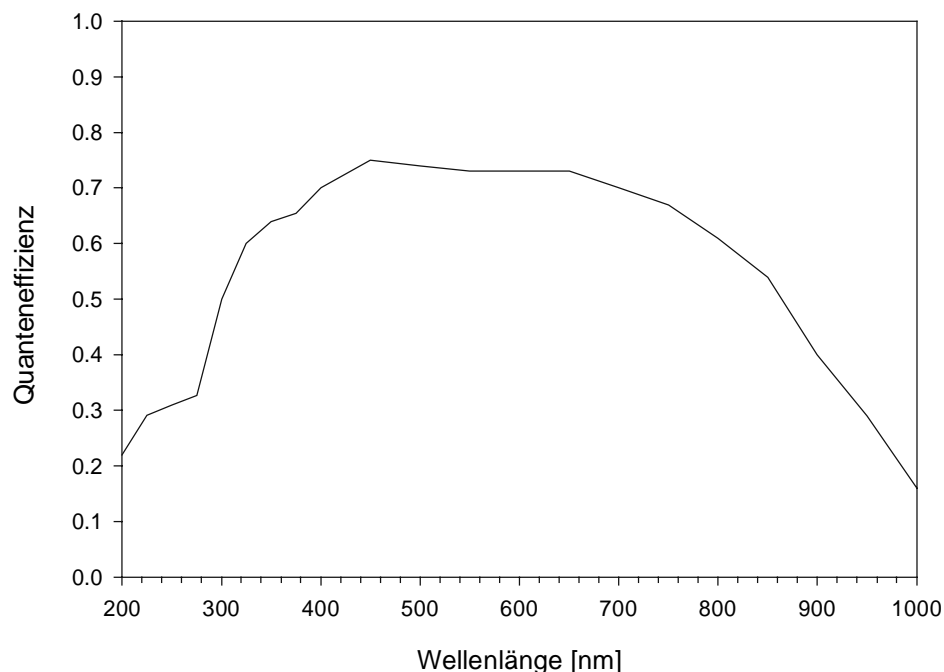


Abbildung 4.8: Quanteneffizienz des CCD-Chips in Abhängigkeit der Wellenlänge des zu detektierenden Lichts.

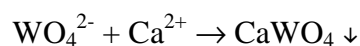
Der Aufprall der Elektronen auf der Probe erzeugt einen Leuchtfleck von ca. 1 mm Durchmesser, der mittels einer 2f-Abbildung (Quarzlinse der Brennweite 80 mm) auf den 0,1 mm weiten Eingangsspalt des Spektrographen abgebildet wird. Es werden in der Regel zwei Spektren pro Versuch aufgenommen. Durch Vergleich beider Aufnahmen beseitigt das Meßprogramm automatisch Störungen durch Höhenstrahlung. Um Störlicht aus der Umgebung auszuschalten, wird während der Messung das Labor komplett abgedunkelt.

Aufgrund der Anordnung der Linse kann ein Raumwinkel von 0,79 rad erfaßt werden. Dies entspricht ca. 13 % des gesamten Halbraumes über der Probe.

Hinter den Eingangsspalt des Spektrographen kann optional ein Glan-Polarisator eingefügt werden. Im Gegensatz zu Folienpolarisatoren besitzt der aus Kalkspat hergestellt und unverkittete Polarisator eine hohe Transmission im UV-Bereich. In dieser Meßanordnung wird die Polarisation des emittierten Lichts untersucht.

4.4 Justierung

Die Ausrichtung der Elektronenquelle, der Probe und des Detektionssystems ist erschwert, da aufgrund der extrem schwachen Lichtintensität ein visuelles Vorgehen nicht möglich ist. Ebenso ist die Optimierung mit Hilfe des Detektorsignals wegen der erforderlichen langen Integrationszeit über viele Minuten nicht praktikabel. Das Problem ist durch Verwendung einer zweiten Probe gelöst worden, die eine höhere Strahlungseffizienz [79] im sichtbaren Wellenlängenbereich hat. Ein dünner CaWO_4 Film, der auf dem am Kühlfinger befestigten Wolframblech präpariert wurde, wird in den Elektronenstrahl geschwenkt. Die Herstellung des Films erfolgt elektrochemisch gemäß einer Literaturvorschrift nach [80]. Zwei gereinigte Wolframbleche werden als Elektroden in eine gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lösung getaucht. Ein Gleichstrom von ungefähr 1 mA/cm^2 wird so lange durch die Lösung geleitet, bis ein starker Spannungsanstieg das Ende der Reaktion anzeigt.



Das mit einem kristallinen, ca. $3,5 \mu\text{m}$ dickem CaWO_4 Film bedeckte Wolframblech wird nach Spülen mit destilliertem Wasser im Trockenschrank getrocknet. Die Strahlungseffizienz von CaWO_4 beträgt 3 % [79]. Das bedeutet, daß bei einem Strom von $1 \mu\text{A}$ von Elektronen der Energie 1000 eV und damit einer elektrischen Leistung von 1 mW eine Lichtleistung von $30 \mu\text{W}$ abgestrahlt wird. Die spektral aufgelöste Lumineszenz findet sich in Abbildung 4.9.

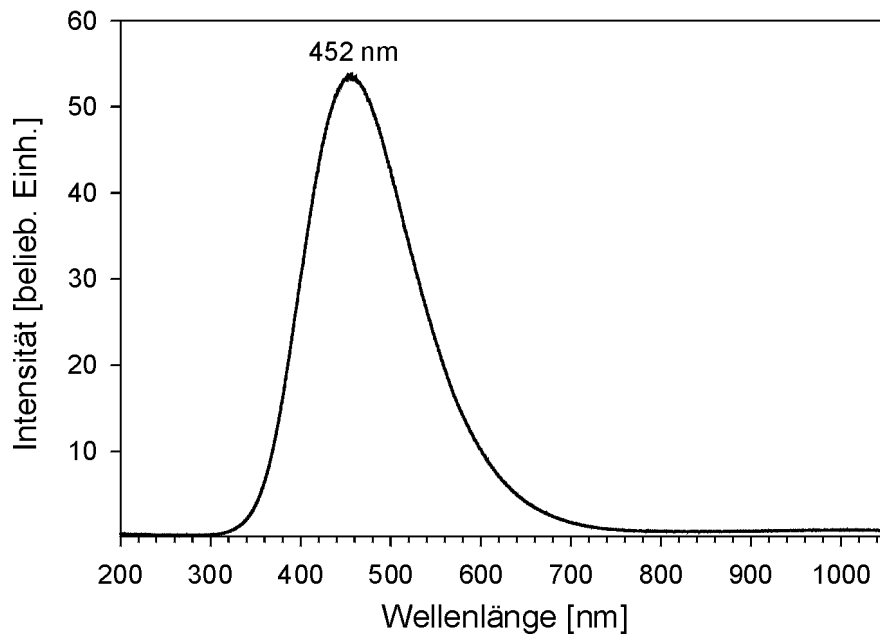


Abbildung 4.9: Kathodolumineszenzspektrum eines CaWO_4 Films auf einem Wolframblech.

Im Kalibrierexperiment wird das Blech auf ein Potential von ca. +1 kV gelegt, so daß aufgrund der hohen Elektronenleistung der Auftreffpunkt des Elektronenstrahles auf den Film auch bei Raumbelichtung zu erkennen ist. Zur Grobjustage wird die Elektronenquelle durch Verstellen des Kippflansches, auf dem sie montiert ist, ausgerichtet. Zur Feinjustierung der optischen Auskopplung wird die abbildende Quarzlinse in x-y-Richtung (Präzisions-Kreuztisch) so lange verstellt, bis die maximale Lichtintensität auf den Eingangsspalt des Spektrographen fällt. Ein Maß dafür ist die Intensität des ermittelten CaWO_4 -Spektrums, das in Zeitschritten von unter 1 sec aufgenommen werden kann.

Nach der Optimierung des Systems werden die Strahlen zweier HeNe Laser (Modell 79262, Firma LOT-Oriel) jeweils auf den Leuchtfleck gerichtet. Der Schnittpunkt der beiden Strahlen liegt damit auf dem Elektronenstrahlfokus und wird auf den Eingangsspalt des Spektrographen abgebildet. Die eigentliche Probe kann nun leicht in eine solche räumliche Position bewegt werden, bei der sich die beiden Laserstrahlen zu einem Fleck auf der Probenoberfläche vereinen.

4.5 Probenpräparation

Die Präparation des Aluminiumoxidfilms auf einem NiAl Einkristall erfolgt nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren [49], das hier kurz wiedergegeben werden soll.

Ein auf die (110) Fläche ausgerichteter und polierter NiAl Einkristall ist im hauseigenen Kristalllabor hergestellt worden. Als erster Schritt wird der Kristall bei einer Temperatur von ungefähr 650 K eine Stunde lang mit Argonionen mit einer Energie von 1,2 keV und einem Strom von 1,3 μA bombardiert. Zum Ausheilen wird die Probe erst für 20 Minuten auf 1000 K und dann für 8 Minuten auf 1300 K erhitzt. Die Qualität der so erzeugten sauberen NiAl(110) Oberfläche kann mit LEED überprüft werden.

Zur Oxidation wird die Probe auf 500 K erhitzt und ein Sauerstoffpartialdruck von $6 \cdot 10^{-6}$ mbar für 10 Minuten in die Kammer eingelassen. Zum Ordnen des so erzeugten Aluminiumoxids wird die Probe kurz auf 1000 K erhitzt. Der Oxidations- und anschließende Ausheilschritt werden einmal wiederholt. Danach kann der Ordnungszustand des Films durch LEED bestimmt werden.

Die Herstellung der Inselfilme aus Silber und Gold erfolgt durch Kondensation aus der Gasphase und Nukleation der Atome auf der Oxidoberfläche. Der hierzu verwendete Elektronenstrahlverdampfer besteht im wesentlichen aus einem wassergekühlten Kupferkörper, in dem ein Molybdäntiegel mittels Elektronenstoßheizen erhitzt wird. Der Tiegel ist mit Silber bzw. Gold gefüllt, das darin schmilzt und verdampft. Ein Teil dieser Atome wird durch die Elektronen auch ionisiert und ist ein Maß für die Flußrate, mit der die Metallatome auf der Probenoberfläche auftreffen. Das Netzgerät des Verdampfers zeigt diesen Ionenstrom an und hält ihn über einen Regelkreis konstant. Der Verdampferofen wird vor dem Einbau in die Kammer in einer separaten Anlage durch Bedampfen eines Schwingquarzes auf einen Fluß von 1 Å pro Minute über den angezeigten Ionenstrom kalibriert. Um Beschädigungen der Probe durch Beschuß der Metallionen zu vermeiden, wird während der Präparation ein entsprechendes positives Potential an den Kristall gelegt. Es wurden drei verschiedene Aufdampfexperimente durchgeführt. Die Probe wurde während der Präparation und den nachfolgenden Messungen entweder auf Raumtemperatur gehalten, in einem anderen Versuchsaufbau auf 90 K (Kühlung mittels flüssigem Stickstoff) oder auf 30 K (Kühlung durch flüssiges Helium) abgekühlt.

5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Kathodolumineszenzmessungen an Silberteilchen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ vorgestellt werden. Die Präparation der Inselfilme wurde bei 300, 90 und 30 K Substrattemperatur durchgeführt, um auf diese Weise die Partikelgröße und -form zu variieren. Es wurde das Lumineszenzverhalten in Abhängigkeit der aufgetragenen Metallmenge und die Auswirkungen durch Tempern untersucht. Ergänzend sind Messungen an verschieden dicken Inselfilmen aus Gold, die alle bei 300 K hergestellt wurden, durchgeführt worden.

5.1 Das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ Substrat

Das Kathodolumineszenzspektrum des metallischen NiAl Substrats ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Messung wurde bei einer Elektronenenergie von 50 eV, einem Strom von $3,9 \mu\text{A}$ und einer Integrationszeit von 15 Minuten durchgeführt. Das Streulichtspektrum der Elektronenquelle wird bei unterdrücktem Elektronenstrom ermittelt (Probe wird auf ein Potential ≥ 50 eV gelegt) und dann von den Meßspektren subtrahiert. Die Emission stammt vom NiAl Kristall. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist sie unabhängig davon, ob der Kristall mit einem Oxidfilm bedeckt ist oder nicht. Dies überrascht nicht, da die Eindringtiefe der Elektronen deutlich höher ist als die Dicke von 5 \AA des Al_2O_3 Films [70]. Eine Dämpfung der emittierten Photonen ist noch schwächer als die der durchlaufenden Elektronen. Ein Temperatureinfluß auf diese Lumineszenzspektren konnte nicht festgestellt werden.

Das Emissionsspektrum zeigt bei 2,6 eV Photonenenergie ein Maximum in der Intensität. Eine Interpretation dieser Kathodolumineszenz ist schwierig. Es ist festzuhalten, daß die Lichtemission vom NiAl Kristall stammt und nicht etwa von z. B. Sputterprodukten in der Gasphase vor der Probe. Das geht aus der Unabhängigkeit von der An- bzw. Abwesenheit des Oxidfilms hervor. Die auf die Stromstärke normierte Intensität der Bande ist proportional zur Energie der auftreffenden Elektronen (Abbildung 5.1).

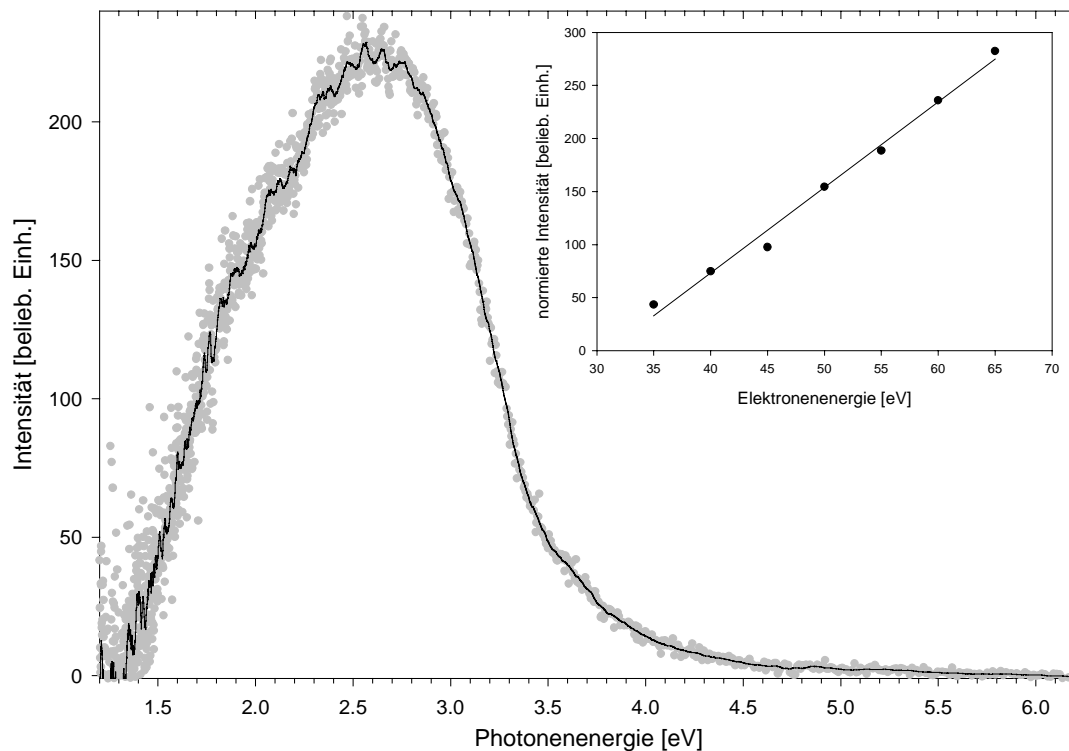


Abbildung 5.1: Kathodolumineszenzspektrum des NiAl Substrats. Als Einschub ist die auf die Stromstärke des Elektronenstrahls normierte Intensität der Bande als Funktion der Elektronenenergie dargestellt.

Es existieren eine Reihe von Arbeiten hauptsächlich russischer Forscher zur Lichtemission von Metallen (Kupfer, Wolfram, Nickel) unter Elektronenbeschuß [81, 82, 83, 84, 85, 86]. Boersch et al. [85, 86] verwendeten Elektronen mit Energien von 2 bis 15 keV. Sie diskutieren ihre Ergebnisse als Übergangsstrahlung oder Bremsstrahlung. Erstere entsteht, wenn ein geladenes Teilchen von einem Medium in ein anderes übertritt, ohne dabei seine Geschwindigkeit zu ändern [87]. Bremsstrahlung tritt auf, wenn ein geladenes Teilchen in einem Medium durch Stöße abgebremst wird und seine Energie als Strahlung abgibt [88]. Die russischen Arbeiten sind häufig in der Beschreibung der Versuche unzureichend und oberflächlich in der Diskussion der Ergebnisse. So sind die Druckbedingungen häufig schlecht, weshalb nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Emission teilweise von desorbierten Restgasmolekülen stammt. Lichtemission während elektronenstimulierter Desorption wurde schon beobachtet [89]. Die verwendeten Elektronenenergien betragen meistens mehrere hundert eV. Vielfach

beschränkt sich die Diskussion auf die Annahme, daß es sich bei der Lichtemission um Übergangsstrahlung mit einem möglichen Anteil von Bremsstrahlung handelt.

Die Lichtemission im vorliegenden Versuch kann nicht als Übergangs- oder Bremsstrahlung gedeutet werden, da die Elektronenenergie von 50 eV zur Erzeugung zu gering ist. Eine fundamentale Diskrepanz dieser beiden auf der klassischen Elektrodynamik beruhenden theoretischen Beschreibungen ergibt sich aus der Tatsache, daß als materialspezifische Eigenschaften nur die dielektrische Funktion des Metalls eingeht. Diese zeigt für NiAl (siehe Anhang) in ϵ_1 und ϵ_2 jeweils zwei Maxima, so daß nach beiden Theorien immer zwei Maxima in der Intensität vorhergesagt werden. Dies steht im Gegensatz zur experimentellen Beobachtung.

Des weiteren finden sich in der Literatur zum Phänomen der Lumineszenz von Metallen die beiden folgenden Konzepte. Im einen wird eine Rekombination von Elektronen vom Fermi Niveau mit Löchern im d-Band vorgeschlagen [81]. Diese Erklärung wird auch für die beobachtete laserinduzierte Lumineszenz an Metallen verwendet [90]. In der Arbeit von Klyan et al. [81] wird die zu erwartende Lichtemission noch mit der Lebenszeit der Löcher gewichtet unter der Annahme einer Fermi Fluid (freies Elektronengas), was jedoch für Kupfer mit seinen stark lokalisierten d-Elektronen als noch nicht mal qualitativ gerechtfertigt erscheint [81]. In beiden Arbeiten wird nicht erläutert, warum die Emissionsbanden nicht auch in Absorption, d. h. in ϵ_2 , auftauchen. Dies sollte eigentlich der Fall sein.

In einem zweiten Modell geht Molotskii von einer ‚heißen Lumineszenz‘ aus [91]. Hierbei wird die strahlende Rekombination von heißen Elektronen oberhalb des Fermi Niveaus mit Löchern angenommen. Die Intensität ergibt sich aus dem Produkt der Anregungswahrscheinlichkeit P für Elektronenenergieverluste im Volumen im Rahmen der Dipolnäherung (Born Näherung [92]) [93]:

$$P(\hbar\omega) \propto \frac{\epsilon_2}{\hbar\omega(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \quad 5.1$$

und der Wahrscheinlichkeit für die strahlende Rekombination W :

$$W(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega)^2 \quad 5.2$$

Es erscheint fragwürdig, daß hier der Volumen- und nicht der Oberflächenenergieverlust berücksichtigt wird. Nach diesem Ansatz können zudem Volumenplasmonen strahlend zerfallen, was jedoch, wie oben diskutiert, nicht richtig ist. Die Verwendung der Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit würde dieses Problem auch nicht lösen, da auch Oberflächenplasmonen nicht unter Lichtaussendung abklingen können. Die gemachte Näherung zur strahlend Rekombinationswahrscheinlichkeit ist auch nur für ein freies Elektronengas denkbar, für das

in der Arbeit besprochene Kupfer, dessen Elektronen stark im Verhalten von dem eines freien Elektronengases abweichen, aber so bestimmt nicht richtig.

In dieser Arbeit fehlt eine ausführliche Diskussion des Ansatzes und der direkte Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen. Diese Gegenüberstellung wird in Ref. [81] durchgeführt und das theoretische Resultat weist deutliche Diskrepanzen zum experimentellen Ergebnis auf, weshalb das Modell dort verworfen wird.

Für die beobachtete Emission des NiAl Substrats muß also ein neuer Ansatz gefunden werden. Damit überhaupt Lichtemission stattfindet, muß die Probe durch Beschuß mit Elektronen angeregt werden, wobei heiße Elektronen und Löcher (Elektron-Loch Paare) erzeugt werden. Neben der Anregung durch das elektrische Feld der auftreffenden Elektronen (Born Näherung [92]) sind auch möglicherweise Kaskadenprozesse beteiligt. Bei einem Kaskadenprozeß verliert das einfallende Elektron eine Energie schrittweise und gibt sie zur Erzeugung von Elektron-Loch Paaren ab. Die Wahrscheinlichkeit P für die Anregung nur durch das elektrische Feld läßt sich als Oberflächenenergieverluste der Elektronen nach [93] angeben:

$$P(\hbar\omega) \propto \frac{\epsilon_2}{(\hbar\omega)^2 ((\epsilon_1 + 1)^2 + \epsilon_2^2)} \quad 5.3$$

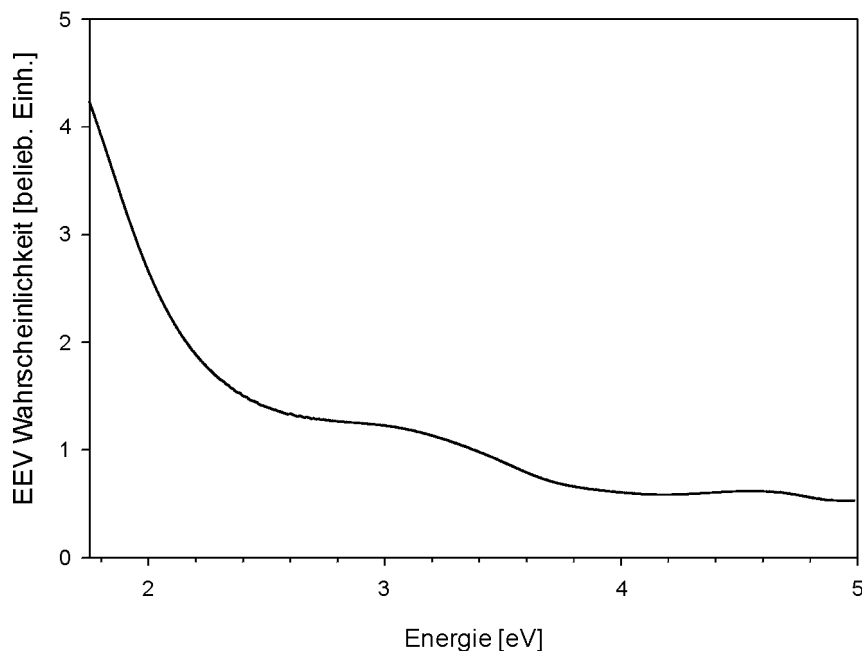


Abbildung 5.2: Elektronenenergieverlust (EEV) Wahrscheinlichkeit für Oberflächenverluste nach Gleichung 5.3 für NiAl.

Bestimmt man für NiAl aus der Dielektrizitätszahl die Anregungswahrscheinlichkeiten P , so zeigt diese wie auch ϵ_1 und ϵ_2 zwei Maxima (Abbildung 5.2). Die Werte schwanken zwischen den Minima und Maxima um ungefähr 30 % und Anregungen finden im gesamten UV-VIS Bereich statt.

Für die Lichtemission müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Zum einen muß der strahlende Übergang erlaubt sein, d. h. gewisse Auswahlregeln erfüllen. Zum anderen muß der strahlende Zerfall kinetisch begünstigt sein. Hierunter ist zu verstehen, daß der strahlende und konkurrierende strahlungslose Zerfall mindestens ähnlich schnell ablaufen. Ist der strahlungslose Weg sehr viel schneller, so wird die Lumineszenz nicht auftreten.

Zur Bestimmung der Auswahlregeln wird der Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Funktion herangezogen. Die optischen Eigenschaften von NiAl und ihr Zusammenhang mit der Bandstruktur sollen als erstes diskutiert werden. Seit Mitte der sechziger Jahre bis fast in unsere Zeit wurden hierzu Arbeiten mit zum Teil nicht ganz einheitlichen Ergebnissen publiziert [94, 95, 96, 97, 98, 99, 100].

Der Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Funktion beschreibt das Absorptionsverhalten. Im Falle von NiAl tauchen hier zwei dominierende Maxima bei 2,5 und ca. 4,2 eV auf. Die verschiedenen Autoren stimmen mit der Herkunft der niederenergetischen Absorption, deren gemessenes Maximum mit 2,5 eV [94, 95, 96, 97, 98, 99] bzw. 2,58 eV [100] angegeben wird, weitestgehend überein. Auch die Zuordnung zu Übergängen in der Bandstruktur ist recht einheitlich. Die Absorption findet von einem Zustand an oder knapp unter dem Fermi Niveau zu einem Zustand darüber statt. Dies wurde aus der Blauverschiebung bei leichtem Nickel Überschuß der Legierung und Bandstrukturrechnungen geschlossen.

Die Messungen zur Lage des zweiten Maximums schwanken zwischen 4,0 eV [94, 95, 96] und 4,35 eV [97]. Die jüngste Arbeit gibt einen Wert von 4,24 eV an [100]. Eine Änderung des Wertes bei leicht unter- oder überstöchiometrischer Zusammensetzung der Legierung wurde nicht gefunden. Hieraus und aus Bandstrukturrechnungen wurde der Schluß gezogen, daß Elektronen am Fermi Niveau nicht am Übergang beteiligt sind.

Diese beiden Übergänge erfüllen also die Auswahlregeln und somit das erste Kriterium. Die zweite Bedingung erklärt, warum nur die niederenergetische und nicht beide Banden in Emission zu sehen sind. Der Zerfall mittels Lichtemission konkurriert mit nicht strahlenden Zerfällen. Die Wahrscheinlichkeiten für beide Vorgänge hängt neben den Konzentrationen der heißen Elektronen und Löcher auch von einer Ratenkonstante ab, und ergibt sich zu:

$$I_{\text{strahlend}} = k_s n_e n_h \quad 5.4$$

$$I_{\text{nichtstrahlend}} = k_{ns} n_e n_h$$

5.5

Für die Zerfälle beider Anregungen kann in Näherung angenommen werden, daß die Ratenkonstanten k'_s und k''_s bzw. k'_{ns} und k''_{ns} von gleicher Größenordnung sind und die Anzahl heißer Elektronen n_e auch ähnlich groß ist. Entscheidender Unterschied ist jedoch die Dichte der Löcher n_h . Sie ist an der Fermikante sehr groß und ist zudem noch konstant (siehe auch Abbildung 5.3). Somit ist $I_{\text{strahlend}}(2,5 \text{ eV})$ sehr viel größer als $I_{\text{strahlend}}(4,25 \text{ eV})$, was das gemessene Kathodolumineszenzspektrum des Substrats erklärt.

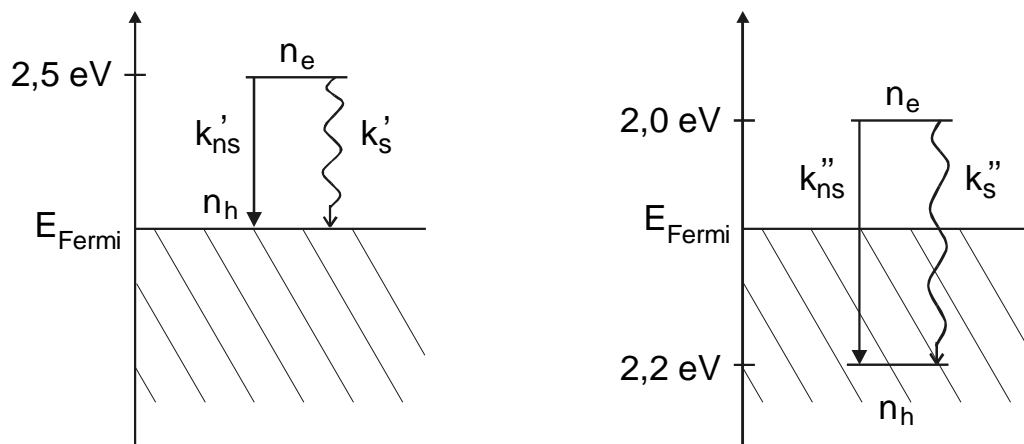


Abbildung 5.3: Lage der Übergänge im Energieschema der beiden Maxima im Imaginärteil der DK von NiAl.

5.2 Silberpartikel

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Kathodolumineszenzuntersuchungen von Silberpartikeln auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ vorgestellt. Hierbei liegt der Schwerpunkt bei der Variation der Struktur der Inselfilme. Die Morphologie der Deponate wurde durch Aufdampfen unterschiedlicher Metallmengen, Variation der Substrattemperaturen, sowie durch Tempern der Proben erzielt.

Die Spektren sind durchgehend in einer energieproportionalen Skala (eV) wiedergegeben, während das Detektionssystem wellenlängenabhängig arbeitet (Beugungsregeln für optisches Gitter). Diese Darstellungen stehen zueinander in einem nicht linearen Zusammenhang. Die punktweise Umrechnung der gemessenen Daten ist daher problematisch, da eine Intensität pro

Wellenlängenintervall und nicht pro Wellenlänge gemessen wird. Zur korrekten Darstellung muß die Fläche pro Intervall in beiden Auftragungen gleich sein:

$$I_{nm}d\lambda = I_{ev}dE \quad 5.6$$

Unter Anwendung der bekannten Beziehung $E = hc/\lambda$ folgt:

$$I_{ev} \propto I_{nm}\lambda^2 \quad 5.7$$

Nach dieser Umrechnung ergibt sich das scheinbar stärkere Rauschen der gezeigten Spektren im Bereich kleiner Photonenenergien, d. h. bei großen Wellenlängen.

Beim Vergleich von Literaturdaten in der Darstellung in nm wird in der folgenden Diskussion die Lage des Bandenmaximums zusätzlich in eV angegeben. Diese Angabe kann aber nur als Näherungswert angesehen werden, da sich Bandenform und Maximum bei der Umrechnung insbesondere bei breiten Banden ändern können.

5.2.1 Bei 300 K präparierte Filme

Silberteilchen wurden durch Aufdampfen von Atomen auf den Oxidfilm hergestellt, wobei die Temperatur der Probe 300 K (Raumtemperatur) betrug. Der Elektronenstrom des anregenden Elektronenstrahls betrug in allen Versuchen 3 μ A, die Messungen dauerten 15 min. Trotzdem ist ein Vergleich der absoluten Intensitäten zwischen den verschiedenen Messungen mit einer Unsicherheit behaftet. Eine kleine Lageänderung der Probe führt zu einer Änderung der Effizienz des Photonennachweises. Dies ist anhand Abbildung 5.4 einsichtig. Der Elektronenstrahl hat einen Durchmesser von ca. 1 mm auf der Probe und erzeugt einen ebenso großen Leuchtfleck. Das Strahlprofil ist zwar nicht bekannt, die Intensität innerhalb des Flecks kann aber in Näherung als gaußförmig angenommen werden. Wie im Kapitel Experimentelles beschrieben wird der Leuchtfleck 1:1 auf den 0,1 mm x 10 mm großen Eingangsspalt des Monochromators abgebildet. Daher führt eine Abweichung der Position der Probe oder des Elektronenfokus um einige zehntel mm zwischen zwei Versuchen zu einer unterschiedlichen Effizienz des Nachweises.

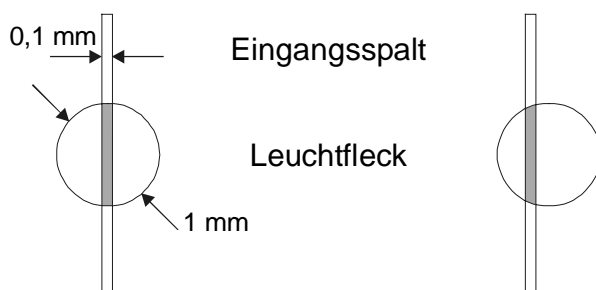


Abbildung 5.4: Nur die graue Fläche des Leuchtflecks wird vom Detektorsystem erfaßt. Sie ist für die links dargestellte Situation größer als rechts.

In Abbildung 5.5 sind die Kathodolumineszenzspektren von Silberteilchen mit einer effektiven Schichtdicke zwischen 1 und 15 Å dargestellt. Man erkennt deutlich in allen Spektren die Lichtemission des Substrats bei ca. 2,9 eV. Im Bereich zwischen 2 und 2,5 eV findet sich eine breite Bande, die nicht klar aufgelöst ist. Die vermeintliche Feinstruktur ist dem Rauschen zu zuordnen. Das Hauptaugenmerk gilt wie auch in allen weiteren Untersuchungen der mit zunehmender Metallmenge immer stärker hervortretenden Bande bei ungefähr 3,7 eV. Die Spektren sind im Bereich von nur 2,0 bis 6,2 eV dargestellt, da in den Rohdaten ein Maximum bei 1,85 eV auftaucht, die sich aber als die Bande bei 3,7 eV in zweiter Beugungsordnung erweist (der Spektrograph deckt die Photonenenergie von 1,18 bis 6,2 eV ab).

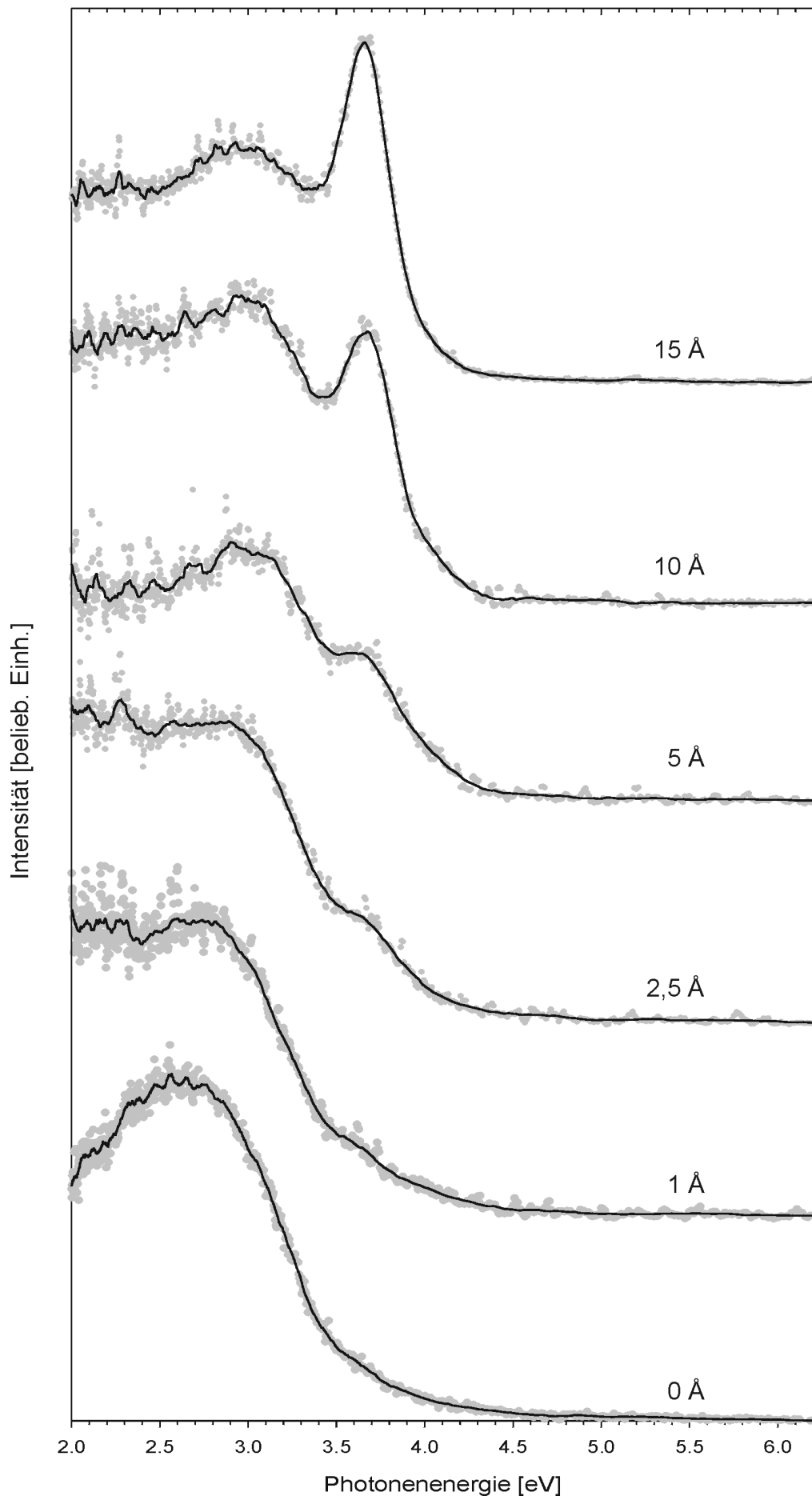


Abbildung 5.5: Kathodolumineszenzspektren von fünf verschiedenen, bei 300 K hergestellten Silberinselnfilmen der effektiven Schichtdicken 1, 2,5, 10 und 15 Å. Die Energie der Anregungselektronen betrug 50 eV, die Stromstärke 3,0 μ A. Zum Vergleich ist das Spektrum des unbedeckten Substrat ebenfalls dargestellt. Die durchgezogene schwarze Linie ist wie auch in allen folgenden Darstellungen eine Glättungsfunktion.

5.2.1.1 Ursprung der Lichtemission

Im Energiebereich zwischen ca. 3,3 und 3,7 eV erwartet man die Resonanz der (1,0) Mode des Mie Plasmons ([3] und Referenzen darin). Die Bande zeigt nur eine geringe Formabhängigkeit im Vergleich zur (1,1) Mode, deren Resonanzenergie zwischen ungefähr 2 eV und, je nach Einfluß des Substrats und der Abweichung von der Kugelgestalt, bis nahe an den Wert der (1,0) Mode reichen kann.

In hauptsächlich älteren Arbeiten wurde über Lichtabsorption und auch Lichtemission unter Beschuß durch hochenergetische Elektronen von geschlossenen Inselfilmen aus Silber berichtet [101, 102, 86, 103]. Das Maximum lag dabei in einem ähnlichen Energiebereich wie die (1,0) Mode des Mie Plasmons. Jedoch besteht ein deutlicher Unterschied in der Herkunft. In diesen Arbeiten wurden Oberflächenplasmonen untersucht. Wie im Kapitel Grundlagen erwähnt, können sie in der Regel nicht strahlend zerfallen. Bei großer Rauigkeit [104, 105] oder der Bedeckung der Probe mit einem hochbrechenden Dielektrikum [101] ist jedoch Lichtabsorption und Emission möglich. In vielen dieser Versuche wie auch in der vorliegenden Arbeit liegt dreidimensionales Inselwachstum für die Silberfilme vor. Durch das Aufbringen großer Mengen Metall verschmelzen die Inseln aber zu einem rauhen Film. Wegen der geringen Mengen deponierten Silbers in den vorliegenden Versuchen kann mit Sicherheit die Bildung vollständig geschlossener oder auch poröser, jedoch zusammenhängender Inselfilme ausgeschlossen werden, wie auch die im Kapitel Grundlagen vorgestellten RTM Aufnahmen belegen.

In zwei älteren Arbeiten wurden Silber-, Gold- und Aluminiumteilchen mit Elektronen sehr hoher Energie (50 keV) bombardiert und die Verlustenergie der Elektronen bestimmt [10, 27]. Es konnte belegt werden, daß die Verluste u. a. durch Anregung von Mie Plasmonen herrühren. Hierbei treten die quadrupolaren und höheren Moden mit zunehmender Teilchengrößen immer stärker in Erscheinung. Diese höheren Moden ergeben sich anschaulich aus der Multipolentwicklung, wie sie im Kapitel Grundlagen dargelegt ist. Die verschiedenen Moden sind in der Regel in den Spektren nicht voneinander zu separieren, sondern treten als eine einhüllende Bande auf, die mit zunehmender Teilchengröße zu höheren Energie verschiebt und breiter wird. In verschiedenen theoretischen Arbeiten wurde gezeigt, daß angeregte Mie Plasmonen mit so hoher Wahrscheinlichkeit unter Aussendung von Licht zerfallen können, daß die emittierten Photonen mit empfindlichen Meßsystemen beobachtbar sein sollten [106, 107, 108]. Entsprechende Versuche gelangen auch. So führten Arakawa et al. Messungen der Lichtemission an Silberteilchen auf Silizium unter Beschuß in einem Rasterelektronenmikro-

skop (15 keV) durch [28]. Kreibig und Zacharias verglichen die optische Extinktion von Silberpartikeln in kolloidaler Lösung mit den EEV Spektren (die Energie der primären Elektronen betrug 51 keV) von Partikeln gleicher Beschaffenheit [10]. Sie konnten zeigen, daß für Partikeln bis gut 10 nm die Maxima in beiden Arten von Spektren gleich sind. Für größere Partikeln tauchen Unterschiede auf, die sie der Anregung höherer Moden zuschreiben, die in den EEV Spektren auftreten und den optischen Extinktionsspektren fehlen. In einer anderen Arbeit wurde die Lichtemission von Silberpartikeln bei Bestrahlung mit Röntgenlicht festgestellt und die Photonenemission dem Zerfall eines Mie Plasmons zugeordnet [109].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die gefundene Lichtemission also nicht vom strahlenden Zerfall von Oberflächenplasmonen rauher Oberflächen, sondern von Mie Plasmonen kleiner Partikeln stammt. Wesentliche Unterschiede zu den zitierten Arbeiten sind jedoch die im vorliegenden Versuch um drei Größenordnungen geringere Energie der Primärelektronen und die aus zwei Schichten bestehende Unterlage. Aufgrund des stark polarisierbaren Substrats und der Abweichung von der Kugelform kann aufgrund der im Kapitel Grundlagen vorgestellten Überlegungen das Auftreten zweier deutlich separierter Banden erwartet werden.

5.2.2.2 Polarisation des emittierten Lichts

Zur Überprüfung der Zuordnung der beobachteten Lichtemission der Silberpartikeln wurde die Polarisation des emittierten Lichts untersucht. Wie in den theoretischen Ausführungen im Kapitel Grundlagen dargelegt, ist Licht, daß von der (1,0) Mode absorbiert oder emittiert wird, senkrecht polarisiert. Hingegen kann die (1,1) Mode nur mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken, die parallel polarisiert ist. Durch die Anordnung von Elektronenkanone, Probe und Detektorsystem können prinzipiell beide Moden angeregt und ihre Lichtemission beobachtet werden. Der Elektronenstrahl trifft unter einem Winkel von ungefähr 45° auf die Probe, so daß das elektrische Feld des einfallenden Elektrons beide Moden anregen kann. Die optische Achse des Lichtdetektionssystems zeigt unter einem Winkel von ca. 45° auf die Probe. Die Hertz'schen Dipole beider Moden besitzen Komponenten senkrecht zu dieser Achse und das emittierte Licht kann daher beobachtet werden.

Zur Unterscheidung der Lichtemission der (1,1) und (1,0) Mode wurde innerhalb des Spektrographen ein Glan-Polarisator in den Strahlengang eingefügt. Er kann um die optische Achse des Systems um den Winkel $\alpha = 0^\circ$ bis 360° gedreht werden. In jeder Stellung erlaubt er den Durchgang parallel polarisierten Lichts, senkrecht polarisiertes Licht wird jedoch nur in einer

Stellung durchgelassen. Dies liegt an der 45° Anordnung der optischen Achse zur Probenoberfläche. Es ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der normierten Intensität des transmittierten Lichts I und der Stellung des Polarisator α die bekannte Gleichung [34]:

$$I/I_0 = \sin^2 \alpha \quad 5.8$$

In Abbildung 5.6 ist die Intensität der hochenergetischen Bande in der Lichtemission eines Silberinselfilms in Abhängigkeit der Polarisatorstellung dargestellt. Der Film wurde bei 30 K hergestellt, da bei dieser Präparations-temperatur die Silberinseln eine Schulter an der niedere-nergetischen Flanke der Substratbande in den Spektren hervorrufen (siehe auch weiter vorne).

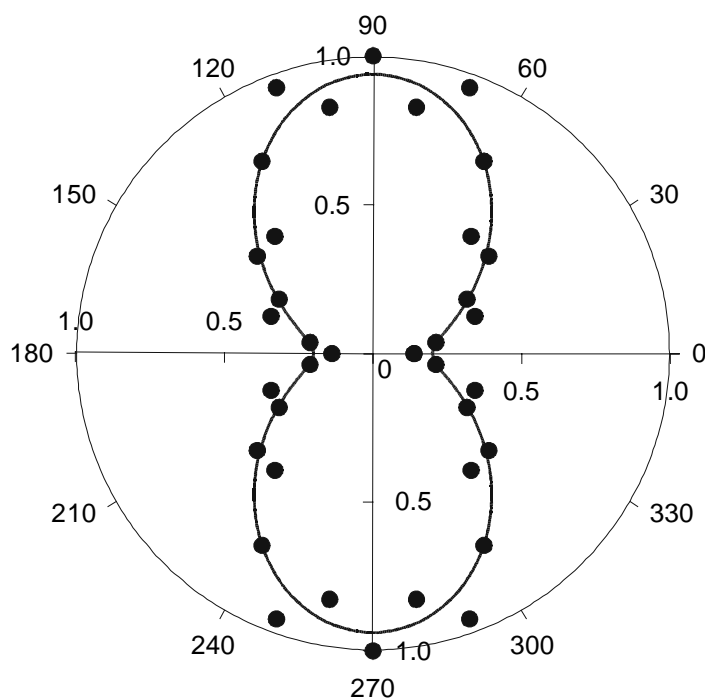


Abbildung 5.6: Polardarstellung der normierten Intensität (Abstand zum Ursprung) der $(1,0)$ Mode eines Silberinselfilms als Funktion der Polarisatorstellung α . Für alle α wird p -polarisiertes Licht registriert, s -polarisiertes Licht wird nur in der Stellung $\alpha = 90^\circ$ und 180° gemessen. Die Punkte sind die Meßwerte, die durchgezogene Linie ist die Fitkurve nach Gl. 5.9.

Es wurden 10 Datenpunkte in einem Quadranten vermessen. Nur in der Stellung $\alpha = 90^\circ$ wird senkrecht polarisiertes Licht durchgelassen. In allen Positionen jedoch parallel polarisierte Strahlung transmittiert. Die Punkte in den drei weiteren Quadranten wurden durch Spiegelung ergänzt und erleichtern die Betrachtung. Die Meßwerte lassen sich gut durch die Funktion

$$I/I_0 = |\sin \alpha|^{2,1} + 0,27$$

annähern. Der additive Term rührt von einer kleinen Verkippung der Probe bezüglich der Manipulatorachse. Für die weiteren Banden in den Spektren konnte nicht festgestellt werden, ob das emittierte Licht p- oder unpolarisiert ist, da ihre Intensität nicht von der Polarisatorstellung abhing.

Die experimentellen Werte erfüllen somit die Erwartungen aus der Theorie und die Zuordnung der Banden kann damit als gesichert gesehen werden. Die hochenergetische Bande kann der (1,0) Mode zugeordnet werden, die Schulter an der niederenergetischen Flanke der Substratbande, die bei Präparationen bei tiefen Temperaturen hervortritt, der (1,1) Mode. Andere Forscher fanden für die Lichtabsorption die gleiche Abhängigkeit bezüglich der Polarisations-ebene des Lichts [110, 111].

5.2.2.3 Lage und Halbwertsbreite

In der weiteren Auswertung der experimentell gefundenen Spektren wurde die Lage sowie die Halbwertsbreite der hochenergetischen Plasmonbande bestimmt, indem der Verlauf durch die Überlagerung dreier Gaußkurven dargestellt wurde (Abbildung 5.7).

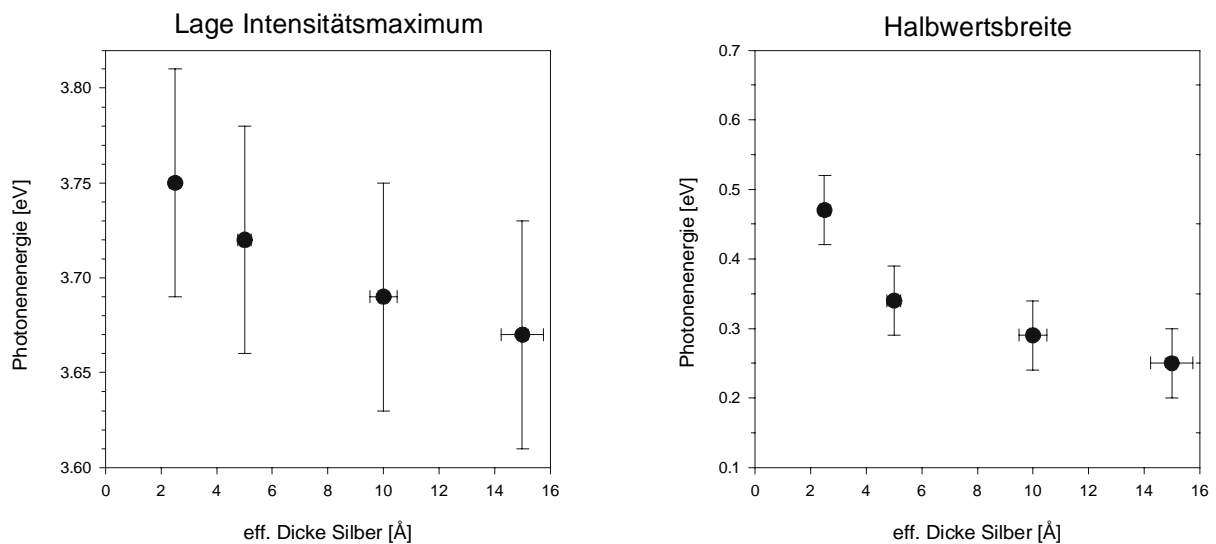


Abbildung 5.7: Die Lagen und Halbwertsbreiten der (1,0) Mode von Silberinselfilmen verschiedener Dicke, die bei 300 K hergestellt wurden.

Die nach diesem Verfahren ermittelte Abnahme der Resonanzenergie der (1,0) Mode mit zunehmender Aufdampfmenge um insgesamt 0,08 eV liegt im Bereich der Meßgenauigkeit und ist damit nicht signifikant. Die exakte Lage kann, da die Bande zum Teil nur als Schulter in Erscheinung tritt, auch bei Anpassung der gemessenen Spektren durch analytische Kurven nur mit einem größeren Fehler angegeben werden. Die tendenziell gefundene Erhöhung der Resonanzenergie mit abnehmender Partikelgröße ließe sich auch nur durch den besonderen Einfluß der s- und d-Elektronen erklären, wie er im Kapitel Grundlagen beschrieben wurde. Er tritt jedoch nur bei deutlich kleineren Teilchen auf, als man bei den effektiven Schichtdicken und der Präparation bei 300 K erwarten kann. Die Abfall der Resonanzenergie mit steigender Schichtdicke oder besser zunehmender Partikelgröße ist daher nicht signifikant.

Um diese Ergebnisse richtig einzuordnen, sollen im Folgenden relevante Untersuchungen zu Mie Plasmonen in Silberteilchen zur Orientierung aus der Literatur kurz skizziert werden. Da, wie oben anhand von älteren, experimentellen Arbeiten gezeigt, optische Absorptions- bzw. Extinktionsspektren die gleichen Informationen über Mie Plasmonen bezüglich Lage und Halbwertsbreite liefern wie die Emissionsspektren, lassen sich die vorliegenden Ergebnisse mit Aussagen aus beiden Arten von Experimenten vergleichen. Hierbei ist die Umgebung der Silberteilchen zu berücksichtigen, da sie Einfluß auf die Bandenlage hat. Nach Gleichung 2.12 ist der Brechungsindex bzw. die Dielektrizitätszahl des umhüllenden Mediums die entscheidende Größe. In ihrer kombinierten Arbeit von EEV Spektroskopie und optischen Extinktionsmessungen beobachteten Kreibitz et al. für Silberkugeln in Gelatine ($\epsilon = 2,37$) eine Abnahme der Resonanzenergie der dipolaren Mode in den Extinktionsmessungen von 2,99 eV bei Kugeln von 10 nm Durchmesser auf 2,5 eV (Durchmesser 80 nm). Die Bande in den EEV Spektren, die mit zunehmender Teilchengröße immer stärker von den höheren Moden bestimmt wird, steigt hingegen von 2,99 auf 3,15 eV [10]. In einer anderen Arbeit wurde der strahlende Zerfall von Mie Plasmonen untersucht, die durch Röntgenstrahlung angeregt wurden [109]. Für Partikel von 12 nm Durchmesser in Gelatine wurde eine Resonanzenergie von 3,1 eV ermittelt. In einer weiteren, älteren Arbeit wurde für Silberkugeln von 10 nm Durchmesser in Glas ($\epsilon = 2,25$) ein Maximum der optischen Absorption bei 406 nm (entspricht 3,05 eV) gefunden [23]. Der Einfluß eines umgebenden Mediums mit hohem Brechungsindex zeigt sich besonders schön im Vergleich von 2 nm großen Silberpartikeln in der Gasphase und in Siliziumdioxid ($\epsilon = 2,13$) [112]: Im ersteren Fall liegt die Resonanzenergie des Mie Plasmons bei 3,65 eV, während sie im Dielektrikum auf 3,30 eV zurückgeht.

Da in den vorgestellten, meist älteren Arbeiten die Silberpartikel in einem isotropen Medium eingebettet waren, sind sie mehr oder weniger kugelförmig, so daß nur eine Mode des Mie Plasmons beobachtet wurde. Die Aufhebung der dreifach entarteten Plasmonfrequenz wird erwartet, wenn die Partikel ellipsoidähnliche Gestalt annehmen oder die Umgebung stark von der sphärischen Geometrie abweicht. Daraus resultieren in der Regel drei Banden, die (1,0) und die entartete (1,1) Bande. Da die Formabhängigkeit der (1,0) Mode im Vergleich zur (1,1) Mode sehr viel kleiner ist, bieten die aufgeführten Ergebnisse trotzdem einen guten Vergleichspunkt zur Lage der (1,0) Mode, wie sie in diesem Experiment beobachtet wird.

Aufschlußreicher für die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse sind natürlich Untersuchungen der Mie Plasmonenresonanzen an deponierten Silberpartikeln. Sie sind in der Regel erst in neuerer Zeit durchgeführt worden und kommen im Aufbau der Proben den vorliegenden Versuchsbedingungen recht nahe. So fanden Arakawa et al. für Silberellipsoide auf einem Siliziumsubstrat unter Elektronenbeschuß in einem Rasterelektronenmikroskop p-polarisierte Lichtemission bei 330 nm (entspricht 3,76 eV) [28]. Die ellipsoidförmigen Teilchen besaßen eine durchschnittliche Größe von 40 nm und ein Achsenverhältnis von ungefähr 2,5. Durch winkelaufgelöste Messungen der Photonenemission konnte auch die Anregung höherer Multipole nachgewiesen werden. Diese besitzen im Vergleich zur Dipolstrahlung eine höhere Energie. Stietz et al. fanden für Silberpartikel auf einem Saphirsubstrat für die (1,0) Mode eine Resonanzenergie von 3,70 eV bei Teilchen mit einem Durchmesser von 10 nm und einem Achsenverhältnis von ca. 2,5 [24]. Die Silberpartikel haben die Gestalt stark abgeflachter, oblater Ellipsoide. Mit abnehmendem Durchmesser, wobei sich das Achsenverhältnis dem Wert eins nähert, nimmt in ihren Messungen die Resonanzenergie der (1,0) Mode ab bis zu einem Wert von ca. 3,55 eV. Die Resonanzenergie der (1,1) Mode nimmt dabei zu von dem Wert 2,65 eV (flache Teilchen) bis auf gut 3 eV (fast runde Partikel). Es zeigt sich also, daß die Deponierung der Silberpartikel auf einer Unterlage (Bruch der sphärischen Symmetrie) zu einem komplexen Erscheinungsbild der optischen Eigenschaften führt. Diese Diversität wird auch in EELS Untersuchungen von Silberpartikeln auf einem NaCl Film sichtbar [113]. Nach der Präparation bei 108 K tritt eine Plasmonenresonanz bei 3,80 eV auf, nach dem Tempern wird sie bei 3,7 eV beobachtet.

Es läßt sich feststellen, daß bei deponierten Silberpartikeln die durch das Wachstum auf einer Unterlage bedingte, von der Kugelgestalt abweichende Form zur Aufspaltung der Mie Plasmonenresonanz führt, wie sie bei der Einbettung in Teilchen in homogene Medien (z. B. Gläser) nicht auftritt. Die eigenen Ergebnisse zur energetischen Lage der (1,0) Mode des Mie

Plasmons fügen sich gut in die obere Hälfte des Wertebereichs der zitierten Resonanzenergien ein.

Neben der energetischen Lage der Bande ist ihre Form, die in der Regel vereinfacht durch die Halbwertsbreite beschrieben wird, ein wichtiger Parameter zur Beschreibung. Im vorliegenden Experiment läßt sich die leichte Verringerung der Halbwertsbreite mit zunehmender Silbermenge als Größeneffekt verstehen. Die Dimension der Teilchen liegt, wie aus den RTM Untersuchungen ersichtlich, unter oder in der Nähe der freien Weglänge der Elektronen (52 nm [40]). Wie im Kapitel Grundlagen beschrieben resultiert daraus eine Vergrößerung der Linienbreite, die, je kleiner die Teilchen sind, d. h. je weniger Silber aufgedampft wird, um so stärker wird. Die Lebensdauer des Plasmons wird durch die häufigere Streuung an der Teilchenoberfläche reduziert und somit erfährt die Bande eine homogene Linienverbreiterung. In einigen der schon oben zitierten Arbeiten finden sich auch Aussagen zur Halbwertsbreite. Kreibitz et al. fanden in ihren EEL Spektren eine Halbwertsbreite von 680 meV bei einer mittleren Partikelgröße von 6 nm, die bis zu 900 meV bei einem Durchmesser von Größe 44 nm ansteigt und dann bei weiterer Größenzunahme auf 85 nm wieder auf den Wert von 600 meV abnimmt [10]. Die kugelförmigen Silberpartikel liegen dabei in einer Größenverteilung vor, bei der sich ca. 66 % aller Teilchen um die mittlere Größe mit einer Abweichung von maximal $\pm 30\%$ scharen. Eine durch die Größenverteilung bedingte inhomogene Linienverbreiterung ist daher anzunehmen. Für die Vergleichsmessungen zur optischen Extinktion von Teilchen gleicher Art in Lösung gaben die Autoren Halbwertsbreiten um gut 0,5 eV für Kolloide mit Durchmessern von 6 bis 40 nm an. Systematische Untersuchungen von Silberkugeln in Edelgasmatrizes ergeben wesentlich kleinere Halbwertsbreiten von ca. 0,35 eV für Teilchen mit 2 nm Durchmesser bis nicht ganz 0,1 eV für größere Teilchen mit einem Durchmesser von 20 nm [112, 3]. Die Zunahme der Halbwertsbreite mit abnehmender Partikelgröße folgt dabei dem im Kapitel Grundlagen beschriebenen $1/R$ Gesetz. Danach führt die reduzierte freie Weglänge der Elektronen zu einer verkürzten Lebensdauer. Wird die Wechselwirkung der Silberteilchen mit der umgebenden Matrix stärker, so fanden die selben Autoren, daß die Plasmondämpfung durch Streuverluste noch ausgeprägter wird. Die Halbwertsbreite zeigt für sonst gleiche Teilchen eine größere Verbreiterung der Mie Resonanz, wenn die Teilchen z. B. in Glas oder Kohlenmonoxid statt einer Edelgasmatrix eingebettet sind. Die Plasmonenresonanzen der kleinsten Partikel besitzen dann Halbwertsbreiten bis zu fast 1 eV. Stietz et al. haben interessante Versuche zur Einengung einer Größenverteilung von Silberteilchen auf einem Quarzsubstrat durchgeführt [24, 25]. Die Präparation erfolgte wie auch im Rahmen dieser Arbeit durch Aufdampfen von Silber, die Partikel entstanden durch Nukleati-

on an Defekten der Unterlage. Durch Auswertung von RTM Aufnahmen konnte in einem Versuch eine Größenverteilung mit einem Maximum bei 12 nm und einer Standardabweichung von 0,4 ermittelt werden. Die Halbwertsbreite der (1,1) Mode ergab in optischen Absorptionsmessungen einen Wert von 0,92 eV. Angaben zur (1,0) Mode wurden nicht gemacht. Ein Vergleich der Halbwertsbreiten der (1,1) Mode mit der in der vorliegenden Arbeit ermittelten Breite der (1,0) Mode ist nicht sinnvoll, die Angabe erfolgt nur der Vollständigkeit halber. Nach Laserbeschuß der Proben mit Licht der Wellenlängen 532 und 355 nm (2,33 bzw. 3,49 eV) konnte die Standardabweichung der Größenverteilung auf 0,13 gesenkt werden. Die Halbwertsbreite der (1,1) Mode betrug dann nur noch 0,35 eV.

Aus diesen zitierten Untersuchungen geht hervor, daß bei der Messung eines Ensembles von Silberpartikeln immer mit einer inhomogenen Linienverbreiterung der Plasmonenbanden aufgrund von Größen- und Formverteilungen zu rechnen ist. Trotzdem läßt sich auch für unsere Situation der Einfluß des Übergangs zu sehr kleinen Teichen durch die Verbreiterung der Plasmonenresonanz nachweisen. Für die Interpretation der in Abhängigkeit der Schichtdicke gemessenen Halbwertsbreite in Abbildung 5.7 bedeutet das, daß qualitativ das diskutierte 1/R Gesetz befolgt wird. Die geringe Adhäsionsenergie des Silbers zur Oxidunterlage oder genauer gesagt, die geringe Oxidationsenthalpie des Silbers führt dazu, daß schon bei sehr niedrigen Belegungen ($< 2 \text{ \AA}$ effektive Schichtdicke) die Inselbildung abgeschlossen ist und im wesentlichen dreidimensionales Inselwachstum bei weiterem Aufdampfen stattfindet. Aus den Meßdaten lassen sich also Schlüsse über das Wachstum der Silberinseln bei 300 K ziehen.

5.2.2.4 Vergleich mit Untersuchungen an einzelnen Teilchen

Die eigenen wie die zitierten Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen bezogen sich immer auf die optischen Eigenschaften von Ensembles von Silberteilchen mit einer mehr oder weniger breiten Größen- und Formverteilung. Nilius et al. hingegen haben die Lichtemission von individuellen Silberteilchen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ untersucht [65, 66]. In diesem Fall wurden Inselfilme geringer Dicke (≈ 2 bis 5 \AA effektive Schichtdicke) bei Raumtemperatur präpariert. Die Charakterisierung der Filme wurde mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM) durchgeführt. Gleichzeitig diente das RTM, um die Lichtemission einzelner Silberteilchen anzuregen, wozu der Abstand zwischen Tunnelspitze und Silberteilchen erhöht wurde, so daß die Tunnelspitze fast im Feldemissionsmodus betrieben wurde. Durch die tunnelnden Elektronen wird jeweils das Silberteilchen, das in unmittelbarer Nähe zur Spitze liegt, zur Photonenemission

angeregt. Das emittierte Licht wird spektral aufgelöst registriert, ähnlich wie es auch in früheren Arbeiten realisiert wurde [114].

Wie die Auswertung der RTM Aufnahmen im Kapitel Grundlagen zeigen, besitzen die Teilchen bei einer effektiven Schichtdicke von 5 \AA einen Durchmesser von ca. 6 nm und eine Höhe von ca. 3 nm. Individuelle Partikel dieses Durchmessers zeigen in den Photonen-RTM Spektren eine Resonanzenergie der (1,0) Mode (nur diese kann beobachtet werden) von 3,72 eV und eine Halbwertsbreite von nur 0,17 eV. Für Teilchen des doppelten Durchmessers werden Werte von 3,65 bzw. 0,15 eV erhalten. Für die zwischen 2 und 12 nm Teilchengröße ausgemessene Größenabhängigkeit der Resonanzenergie wie auch der Halbwertsbreite ergibt die Extrapolation zu noch größeren Partikelgrößen keine nennenswerte Änderung für die beiden Parameter. Erst bei sehr großen Silberaggregaten (mind. 50 bis 100 nm Durchmesser) muß aufgrund von Retardierungseffekten wieder mit einer Größenabhängigkeit gerechnet werden.

Die energetische Lage der (1,0) Mode, wie sie im Rahmen dieser Arbeit aus der Kathodolumineszenz bei 300 K bestimmt wurde, zeigt keine signifikante Abweichung in den Werten wie sie mit Hilfe des Photonen-RTM bestimmt wurde. Die Halbwertsbreite der Bande im Fall des Ensembles ist jedoch deutlich größer. Die in den eigenen Versuchen vorliegende Größenverteilung der Silberteilchen führte zu einer deutlichen, inhomogenen Linienverbreiterung. Trotzdem konnte im Rahmen der eigenen Messungen die homogene Linienverbreiterung durch Lebenszeitverkürzung festgestellt werden.

5.2.2 Bei 90 K präparierte Filme

Die Präparation der Silberfilme bei 90 K hatte zum Ziel, kleinere Aggregate anderer Gestalt zu erzeugen. Um längere Einkühl- und Aufwärmzeiten mit möglichen Veränderungen an der Probe zu vermeiden, wurden die Messungen selbst auch bei 90 K durchgeführt. Experimentell wurde im übrigen wie bei der 300 K Präparation vorgegangen. Die effektiven Schichtdicken lagen zwischen 5 und 15 \AA Silber. Ein erster offensichtlicher Unterschied zu den Messungen bei 300 K findet sich in der energetischen Lage der Banden (Abbildung 5.8). Die (1,0) Mode besitzt eine deutlich höhere Resonanzenergie von ungefähr 3,86 eV. Ihre Halbwertsbreite nimmt um fast 0,1 eV mit zunehmender effektiver Schichtdicke auf einen Wert von 0,32 eV ab.

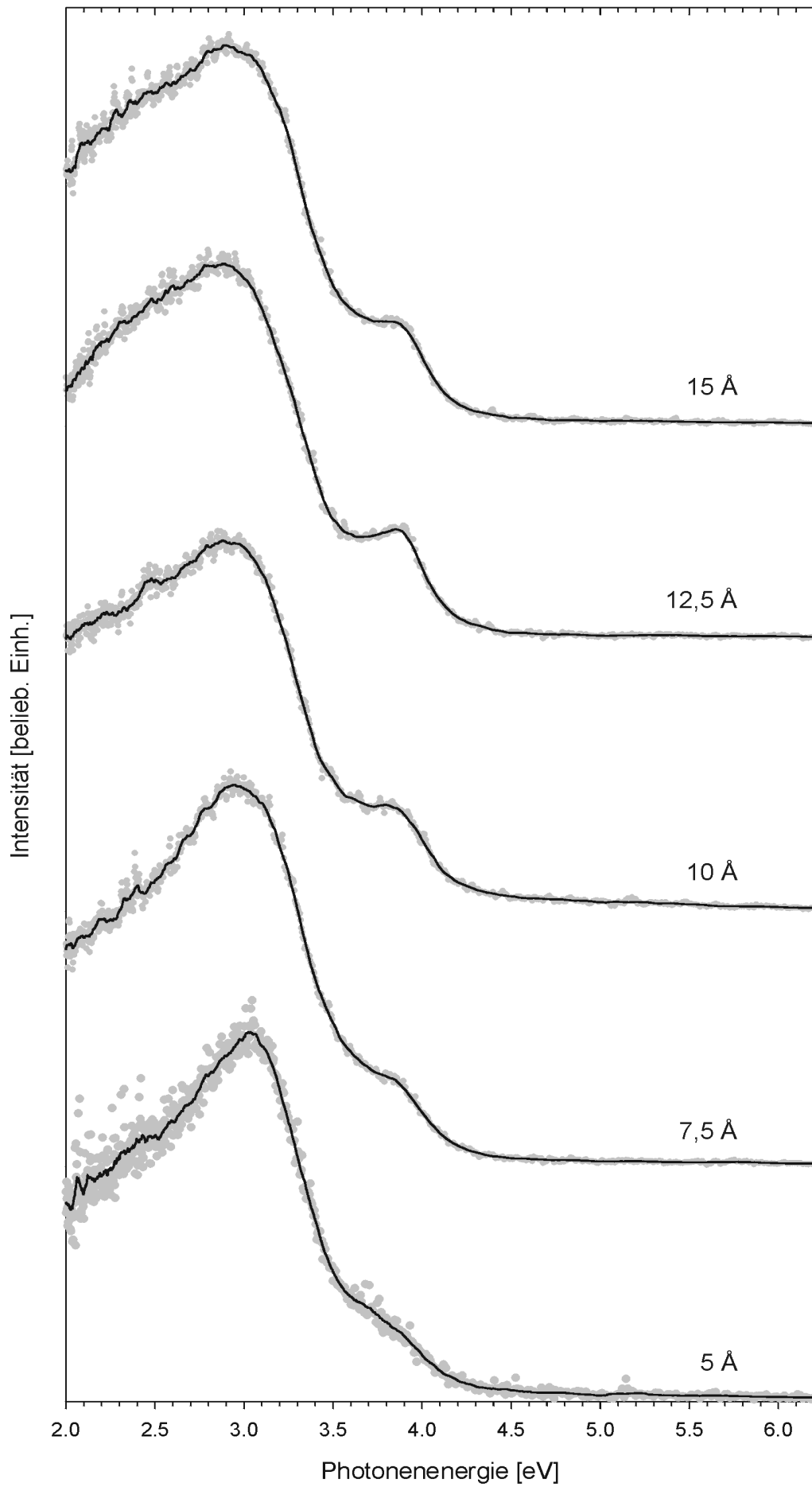


Abbildung 5.8: Kathodolumineszenzspektren von fünf verschiedenen, bei 90 K hergestellten Silberinselnfilmen der effektiven Schichtdicken 5, 7,5, 10, 12,5 und 15 Å. Die Energie der Anregungselektronen betrug 50 eV, die Stromstärke 3,0 μ A.

Vergleicht man diese Werte zur energetischen Lage des Mie Plasmons mit den publizierten Angaben der oben zitierten Referenzen, so beobachten wir eine Blauverschiebung (Verschiebung zu höheren Energien). Für ein Silberteilchen auf Aluminiumoxid, das einen hohen, im untersuchten Energiebereich beinahe konstanten Brechungsindex von $n = 1,77$ ($\epsilon = 3,13$) hat, erwartet man eigentlich eine Rotverschiebung (Energieerniedrigung). Der wesentliche Unterschied zu anderen Messungen ist die mittelbare Ankopplung an die metallische Unterlage NiAl. Da die Oxidschicht mit 5 \AA Dicke das elektrische Feld des Hertz'schen Dipols als Emittent des Mie Plasmons gegenüber der metallischen Unterlage nicht abschirmt, kommt es zur Entstehung eines Bildipols im NiAl. Wie im Kapitel Grundlagen dargestellt, geht zur Bestimmung der lokalen Polarisation durch ein externes, elektrisches Feld, das mit der Resonanzfrequenz des Plasmons schwingt, die komplexe dielektrische Zahl ein. Als Ergebnis führt die Dämpfung des metallischen Substrats dazu, daß der im NiAl induzierte Dipol nicht mehr in Phase mit dem Mie Plasmon schwingt ($\epsilon_2(\text{NiAl}) \neq 0$ im ganzen betreffenden Frequenzbereich, siehe auch Anhang). Das aber führt zu einer Anhebung der Resonanzenergie und erklärt so die beobachtete Verschiebung zu höheren Resonanzenergien.

Formänderungen haben, wie im Kapitel Grundlagen gezeigt, einen großen Einfluß auf die Resonanzenergien der Moden des Mie Plasmons. Da keine merkliche Veränderung der energetischen Lage mit der aufgebrauchten Silbermenge eintritt, ist daraus zu schließen, daß die Teilchen ihre Form beim Wachstum nicht wesentlich ändern. Aufgrund der höheren Energie der (1,0) Mode im Vergleich zu den Messungen der 300 K Präparation wachsen die Teilchen mit einer wesentlich flacheren Gestalt. Dies ist plausibel, da die Diffusion der Silberatome auf den und innerhalb der Aggregate bei der tieferen Temperatur deutlich langsamer abläuft, die Teilchen also stärker gehindert sind, ihre thermodynamisch bevorzugte, d. h. rundere Form anzunehmen.

Die Intensität der (1,0) Mode nimmt ebenfalls mit steigender Silbermenge zu. Dies ist mit steigender Inseldichte zu erwarten. Jede Insel stellt ein Lichtemissionszentrum dar; mit zunehmender Zahl steigt somit die insgesamt emittierte Photonenzahl.

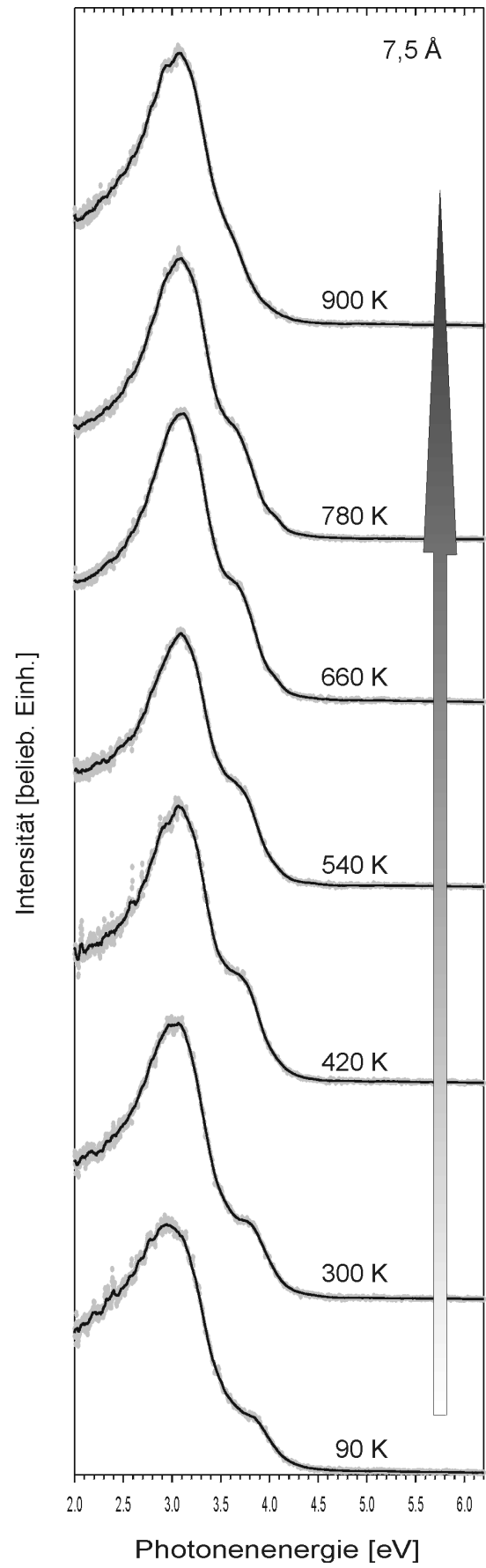
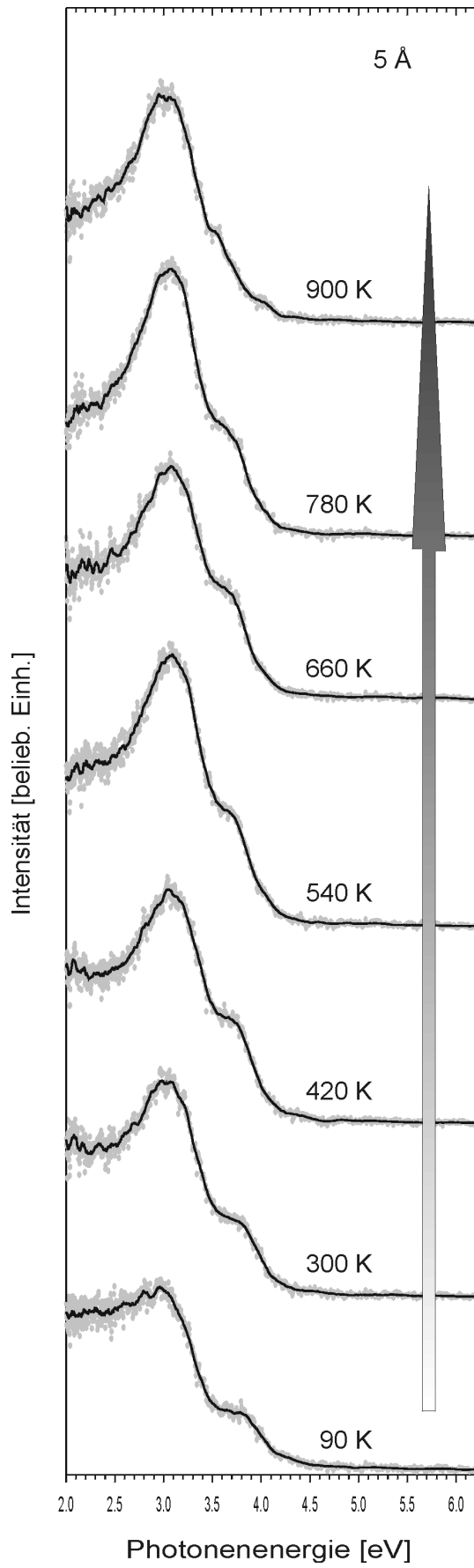
Neben der immer vorhandenen Bande des Substrats taucht bei den beiden höchsten Bedeckungen an ihrer niederenergetischen Flanke eine Zunahme der Intensität auf. Dies ist in etwa der Bereich, in dem durch Vergleich mit obigen Literaturzitatzen die Resonanz der (1,1) Mode zu erwarten ist.

Die Halbwertsbreite der (1,0) Mode besitzt ähnliche Werte wie auch im Falle der Präparation bei 300 K (siehe auch Abbildung 5.10). Intrinsische Größeneffekte treten auch hier bei kleineren Teilchen auf, wie sie im Kapitel Grundlagen als $1/R$ Gesetz diskutiert wurden. Dies zeigt

die Abnahme der Halbwertsbreite mit zunehmender Silbermenge. Wie schon oben festgestellt, ist diese Bande mit Sicherheit zusätzlich inhomogen verbreitert durch verschiedene Inselgrößen im Ensemble der Silberpartikel.

5.2.2.1 Temperverhalten

Um die Frage zu beantworten, ob die beobachtete Blauverschiebung der Resonanzenergie bei den bei 90 K präparierten Proben rückgängig gemacht werden kann, wurden diese einer anschließenden Temperung unterworfen. Unter Tempern versteht man die Erwärmung für eine beschränkte Zeit. Die Probe wurde hierzu durch Strahlungsheizung rasch auf die in den Abbildungen angegebenen Temperaturen zwischen 300 und 900 K erhöht und sofort zur Messung wieder auf 90 K abgekühlt. Die Zeit zum Aufheizen lag dabei im Bereich von wenigen Minuten. Weitere Temperschritte wurden mit der jeweils selben Probe durchgeführt. Die Wärmebehandlung hat tatsächlich zu Verschiebung der Plasmonenresonanz geführt. Für die effektiven Schichtdicken 5 Å bis 12,5 Å sind jeweils die Temperschritte durchgeführt worden, wie in Abbildung 5.9 angegeben. Der Trend ist besonders bei der 12,5 Å Probe gut zu erkennen. Die Veränderungen in den Spektren werden deutlicher, wenn die Resonanzkurven durch Überlagerung von Gaußkurven angenähert werden und die Lage der (1,0) Mode in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur aufgetragen wird (Abbildung 5.10).



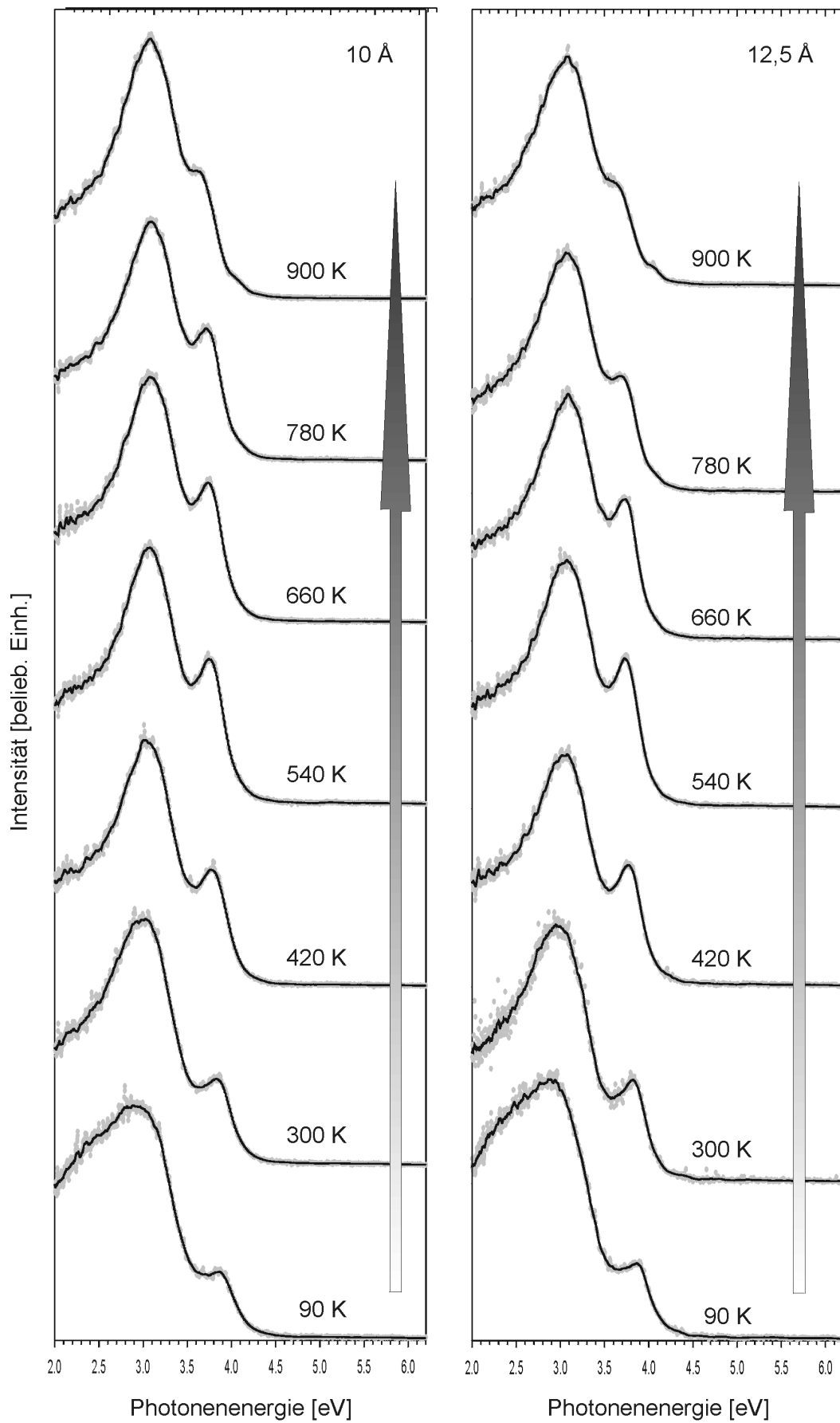


Abbildung 5.9: Kathodolumineszenzspektren von unterschiedlich dicken Silberfilmen. Die Teilchen wurden bei einer Substrattemperatur von 90 K hergestellt und auf die angegebenen Temperaturen kurz getempert. Die Energie der Anregungselektronen betrug 50 eV, die Stromstärke $3,0 \mu\text{A}$.

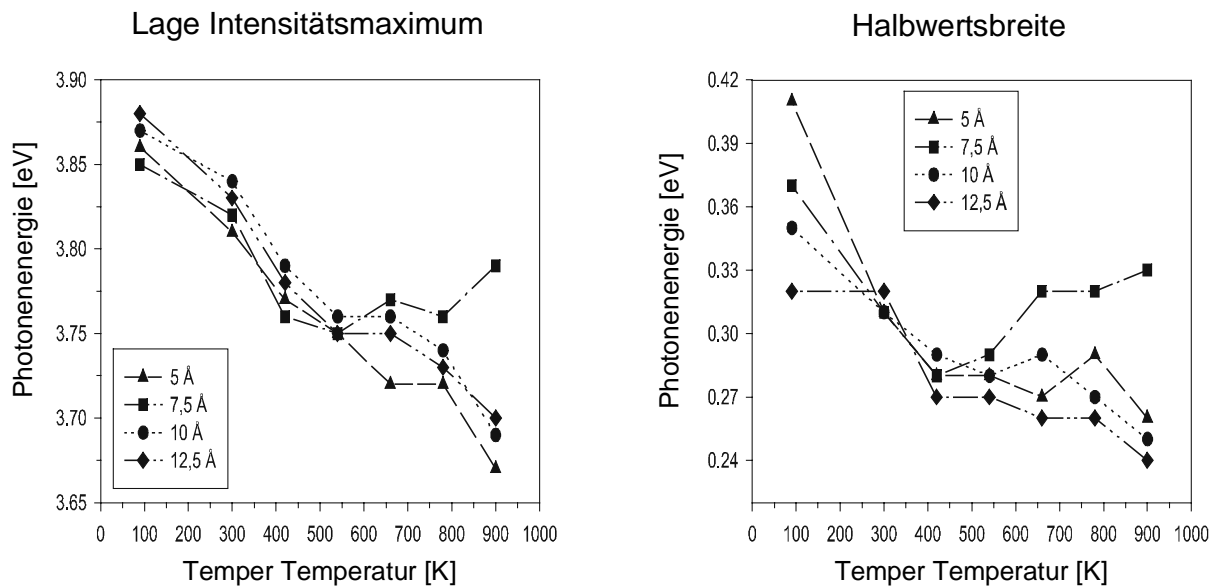


Abbildung 5.10: Änderung der energetischen Lage (links) und Halbwertsbreite (rechts) der (1,0) Mode verschiedener, bei 90 K präparierter Silberinselfilme in Abhängigkeit der Temperatur.

Mit jedem Tempersschritt ist eine Abnahme der Resonanzenergie der (1,0) Mode zu beobachten. Hierbei ist eine Plateaubildung bei einer Temperatur von ca. 550 K festzustellen. Auch sinkt die Intensität der Bande im Laufe der Tempersschritte. Daneben nimmt die Halbwertsbreite der Bande bis zu einem Wert von 0,27 eV ab. Die oben schon erwähnte Intensität an der niederenergetischen Bande des Substrats zeigt eine Abnahme schon nach dem ersten Tempersschritt bei 300 K.

Dieses optische Verhalten der Silberteilchen unter Temperaturbehandlung kann durch Formänderungen und Wachstum durch Ostwald Reifung erklärt werden.

Neben der Diffusion zwischen Inseln wird auch die Diffusion von Silberatomen innerhalb einer Insel durch erhöhte Temperatur begünstigt. Dies erlaubt den Teilchen ihre hauptsächlich durch die Wachstumskinetik bestimmte Form an die thermodynamisch bevorzugte Gestalt anzupassen. Das führt zur Umwandlung flacher, oblater Inseln zu eher runderen. Durch die Abnahme des Achsverhältnisses innerhalb eines Teilchens geht die energetische Aufspaltung der (1,0) und (1,1) Mode zurück. Die (1,0) Mode erlangt eine geringere Resonanzenergie, während die der (1,1) Mode zunimmt. Letzteres erklärt die Veränderung im niederenergetischen Bereich der Spektren bei hoher Bedeckung.

Bei Temperaturerhöhung tritt daneben auch Ostwald Reifung auf, d. h. die großen Teilchen wachsen auf Kosten der kleineren Teilchen, da letztere einen größeren Dampfdruck gegenüber dem zweidimensionalen Silberatomgas auf der Oxidoberfläche haben. Die Inseldichte nimmt bei diesem Vorgang folglich ab. Dies führt zu einer Verschmälerung der Inselgrößenverteilung bei gleichzeitiger Verschiebung ihres Maximums zu größeren Inseln.

Bemerkenswert ist das frühe Einsetzen von Veränderungen in der energetischen Lage der Banden in den Spektren schon beim ersten Temperschnitt auf 300 K. Trotzdem sind die Veränderungen auch bei hohen Temperaturen von mehreren hundert Grad noch nicht abgeschlossen.

Die Reduktion der Halbwertsbreite läßt ebenfalls auf eine Einengung der Teilchengrößenverteilung aufgrund der Ostwald Reifung schließen. Die inhomogene Linienverbreiterung nimmt also ab. Gleichzeitig nehmen auch die intrinsischen Größeneffekte und damit die homogene Linienverbreiterung nach dem $1/R$ Gesetz ab, da die übrig bleibenden Teilchen größer werden. Die daraus zu erwartende geringe Verschiebung der Resonanzenergie zu höheren Frequenzen wird durch die Rotverschiebung aufgrund der Formänderung überkompensiert.

Auffallend ist die Plateaubildung für sowohl die energetische Lage als auch die Halbwertsbreite bei ca. 550 K. Die beiden ablaufenden Prozesse der Form- und Größenänderung besitzen unterschiedliche Aktivierungsenergien. Die Diffusionsbarriere der Silberatome in den Silberpartikeln ist niedriger als die Barriere zum Verlassen eines Teilchens. Für die Selbstdiffusion von Silber auf einer Ag(100) Oberfläche konnte eine Barriere von 0,40 [115] bzw. 0,38 eV [116] experimentell bestimmt werden. Theoretische Untersuchungen ergaben leicht höhere Werte [117].

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Ostwald Reifung ist die Ablösung eines Silberatoms von einer Silberinsel. Die Diffusionsbarriere von Silberatomen auf der Oxidoberfläche ist hingegen geringer. In der Literatur finden sich leider keine Angaben zu den Aktivierungsenergien dieser beiden Vorgänge. Jedoch kann man davon ausgehen, daß die Aktivierungsenergie für das Loslösen eines Silberatoms von einer Insel höher liegt als für die Selbstdiffusion, da die Wechselwirkung eines Silberatoms mit Silberpartikeln höher ist als mit dem Oxidfilm (ansonsten würde man, keine kinetische Kontrolle vorausgesetzt, kein dreidimensionales Inselwachstum beobachten). Somit wird eine Formänderung früher eintreten als die Ostwald Reifung. Hierfür spricht auch das Verschwinden der niederenergetischen Schulter im ersten Temperschnitt durch Formänderung. Die Plateaubildung kann in diesem Bild als der Übergang von dem bei dieser Temperatur abgeschlossenen Prozeß der Formänderung und

dem Einsetzen der Einengung und Verschiebung Größenverteilung zu größeren Partikeln im Ensemble gedeutet werden.

Die Abnahme der Intensität der (1,0) Mode ist durch eine reine Änderung der Morphologie der Nanopartikel nicht zu verstehen. Wie im Kapitel Grundlagen beschrieben, ist es wahrscheinlich, daß ein Teil des Silbers bei höheren Temperaturen durch den Aluminiumoxidfilm hindurch diffundiert. Die elektronischen und damit dielektrischen Eigenschaften werden sich durch den Kontakt oder gar die Legierungsbildung mit dem NiAl Substrat so grundlegend ändern, daß keine Lichtemission durch Plasmonen von diesem Silber mehr zu erwarten ist. Die Anzahl von Silbernanopartikeln, die über den Zerfall von Mie Plasmonen Licht aussenden können, nimmt also ab. Folglich sinkt auch die beobachtete Lichtintensität. Eine andere mögliche Erklärung besteht darin, daß bei hohen Temperaturen ein Teil des Silbers tatsächlich abdampft.

In der Arbeitsgruppe Henzler wurden Silberpartikel auf einem ultradünnen Kochsalzfilm auf Germanium bei 108 K hergestellt [113]. Die Inselfilme wurden auf Temperaturen bis 500 K getempert. Bei Temperaturen bis 190 K steigt die Resonanzenergie des Plasmons von 3,805 auf 3,810 eV leicht an, um dann kontinuierlich ohne Plateaubildung auf schließlich 3,700 eV abzufallen. Dieses Verhalten unterscheidet sich bei kleinen Temperaturerhöhungen von dem in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnis. Dieses zeigt einen stetigen Abfall der Plasmonenenergie im Temperaturbereich 90 bis 500 K. Die Unterschiede rühren mit großer Sicherheit von der unterschiedlichen Morphologie der Inselfilme in den beiden Versuchen. Dies liegt an der wahrscheinlich deutlich höheren Defektdichte des NaCl Film im Vergleich zum Aluminiumoxidfilm. Die Haupttendenz, nämlich das generelle Absinken der Plasmonen beim Tempern über einen größeren Temperaturbereich, findet sich jedoch sowohl in der vorliegenden als auch zitierten Arbeit wieder.

5.2.3 Bei 30 K präparierte Filme

Mittels einer weiteren Temperaturabsenkung der Probe auf 30 K während der Silberatomdeposition wurde versucht, noch kleinere Inseln herzustellen. Hierzu wurde die Probe an einen Durchflußkryostaten für flüssiges Helium montiert und konnte so auf 30 K abgekühlt werden. Ähnlich wie bei den Messungen an Silberpartikeln, die bei 90 K hergestellt wurden, wurden die Proben schrittweise zwischen den optischen Messungen durch Erwärmung auf bis zu 780 K thermisch behandelt. Die Kathodolumineszenzmessungen fanden unmittelbar jedem

Temperschnitt folgend nach Abkühlung auf 30 K statt. Die effektive Schichtdicke der Silberschicht bewegte sich zwischen 7,5 und 22,5 Å.

Die Abbildung 5.11 zeigt die Spektren unmittelbar nach Präparation der verschiedenen Inselfilme. Die schon bei der Herabsetzung der Probertemperatur bei Präparation von 300 auf 90 K aufgetretenen Veränderungen treten nun noch deutlicher in Erscheinung. Gut zu erkennen ist die (1,0) Mode des Mie Plasmons bei ca. 3,80 eV Photonenenergie. Die Substratbande bei ungefähr 2,9 eV ist stark überlagert durch eine sehr breite und unstrukturierte Bande bei kleineren Energien. Dieser Einfluß der (1,1) Mode, der auch schon bei den höheren Silberbedeckung der 90 K Präparationen zu finden war, tritt hier wesentlich stärker vor. Die durchschnittliche Halbwertsbreite der (1,0) Mode ist mit 0,37 eV ähnlich wie der Präparation bei 90 K. Man findet eine tendenzielle Abnahme der Halbwertsbreite mit zunehmender Menge deponierten Silbers.

Auffallend ist die leichte Rotverschiebung der (1,0) Mode im Vergleich zu den Messungen bei 90 K. Die Meßtemperatur kann hierfür nicht verantwortlich sein. Eine Absenkung der Temperatur würde wie im Kapitel Grundlagen diskutiert eine Blauverschiebung um einen sehr kleinen Betrag unterhalb der Meßgenauigkeit bewirken. Der für sehr kleine Silberpartikelchen besprochene Effekt durch die reduzierte Abschirmung der s- durch die d-Elektronen würde ebenfalls zu einer Verschiebung in die falsche Richtung führen. Zudem ist es unwahrscheinlich bei den deponierten Metallmengen, daß die Inseln nur ein paar Nanometer oder weniger groß sind. Eine Veränderung der Teilchenform kann ausgeschlossen werden, da hierzu die Teilchen runder werden müßten, um die Verschiebung zu erklären. Jedoch ist eine solche Formänderung beim Wechsel der Präparationstemperatur von 90 auf 30 K schwer vorstellbar. Aufgrund der gehinderten Diffusion ist eher das Gegenteil zu erwarten. Auch spricht das gefundene Signal der (1,1) Mode dagegen. Als einzige Erklärung für diese leichte Rotverschiebung der (1,0) Mode bleibt eine Änderung der dielektrischen Funktion aufgrund der verminderten freien Weglänge der Elektronen übrig, wie sie im Kapitel Grundlagen besprochen wurde. Wie dort gezeigt, bewirkt das $1/R$ Gesetz neben einer Verbreiterung der Resonanzen auch eine geringe Rotverschiebung.

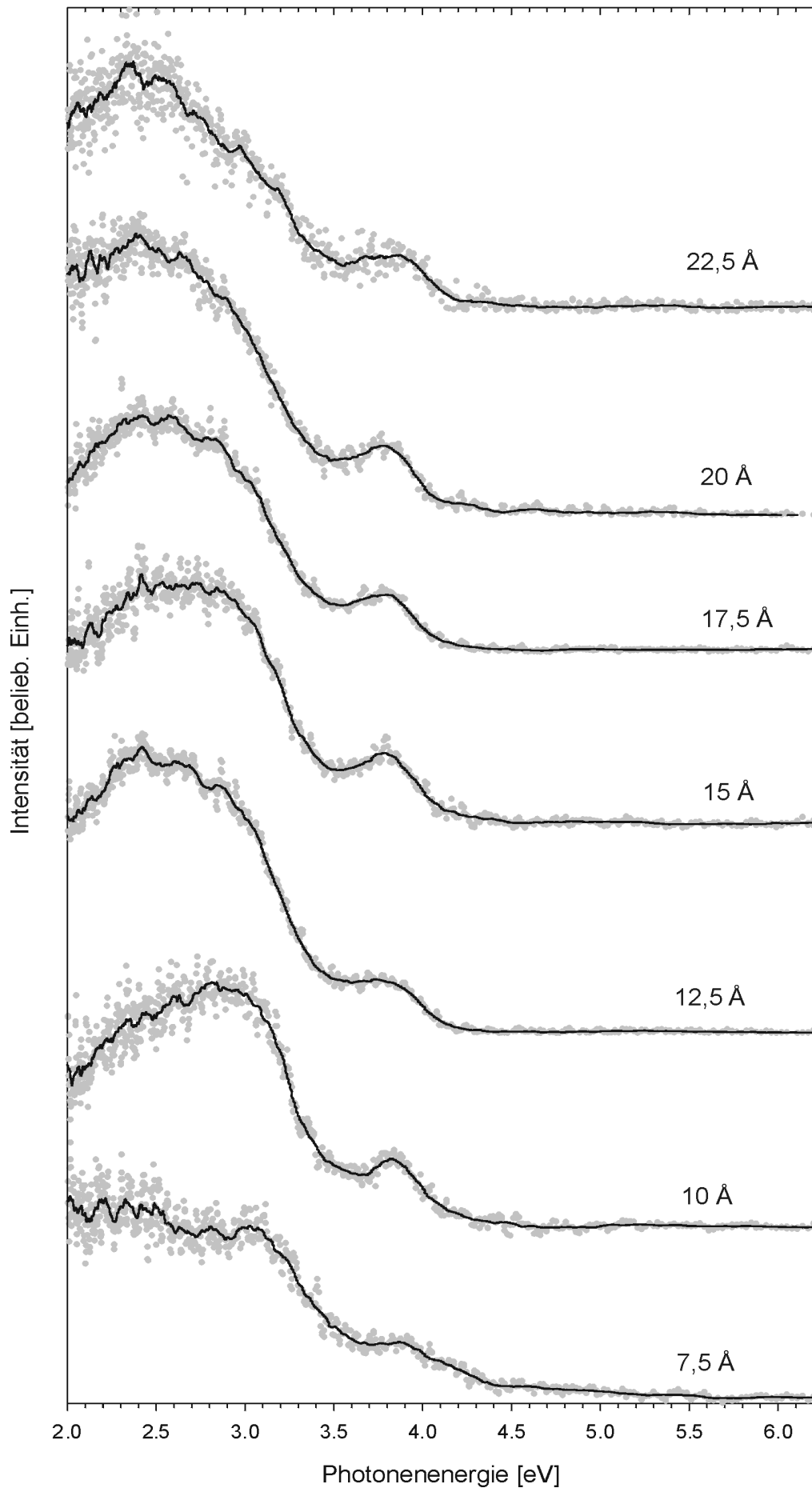


Abbildung 5.11: Kathodolumineszenzspektren von sieben verschiedenen, bei 30 K hergestellten Silberinselfilmen mit effektiven Schichtdicken von 7,5 bis 22,5 Å in Schritten von 2,5 Å. Die Energie der Anregungselektronen betrug 50 eV, die Stromstärke 3,0 μA.

Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Partikelgröße (variiert durch die Präparations-temperatur) ist auch bei der 30 K Deponierung viel stärker ausgeprägt als der Einfluß auf die energetische Lage der Resonanz. Die Bande der (1,0) Mode ist deutlich breiter als bei der Präparation bei Raumtemperatur und ihre Halbwertsbreite nimmt etwas mit steigender Silbermenge ab, was auf eine homogene Verbreiterung nach dem $1/R$ Gesetz hinweist. Daneben findet auch wiederum eine inhomogene Verbreiterung der Bande aufgrund einer Größen- und Formverteilung der Partikel statt (siehe auch Abbildung 5.12).

Aus diesen Beobachtungen lassen sich gewisse Rückschlüsse auf die Morphologie und das Wachstum der Silberteilchen ziehen. Die Unabhängigkeit der energetischen Lage der (1,0) Mode von der deponierten Metallmenge zeigt, daß Formänderungen mit steigender effektiver Schichtdicke nicht stattfinden. Die Teilchen wachsen also mit steigender Silbermenge mit gleichbleibender Form. Die Abnahme der Halbwertsbreite mit zunehmender Menge Metall belegt, daß der Einfluß der Zunahme der Inselgröße, die über das $1/R$ Gesetz die Halbwertsbreite reduziert, stärker ist als eine eventuelle Verbreiterung der Größenverteilung. Eine solche Verbreiterung tritt bei der gleichzeitigen Neubildung von Inseln und dem Weiterwachsen schon bestehender auf und führt zu einer verstärkten, inhomogenen Bandenverbreiterung. Ob die Neubildung von Inseln schon bei 10 \AA und mehr effektiver Schichtdicke abgeschlossen ist, erscheint bei einer Temperatur von 30 K, bei der die Diffusion der Silberatome drastisch reduziert ist, fraglich. Wahrscheinlicher ist, daß die inhomogene Linienverbreiterung durch die Größenverteilung der Inselfilms geringer ist als die homogene Verbreiterung durch die verkürzte Lebensdauer des Plasmons.

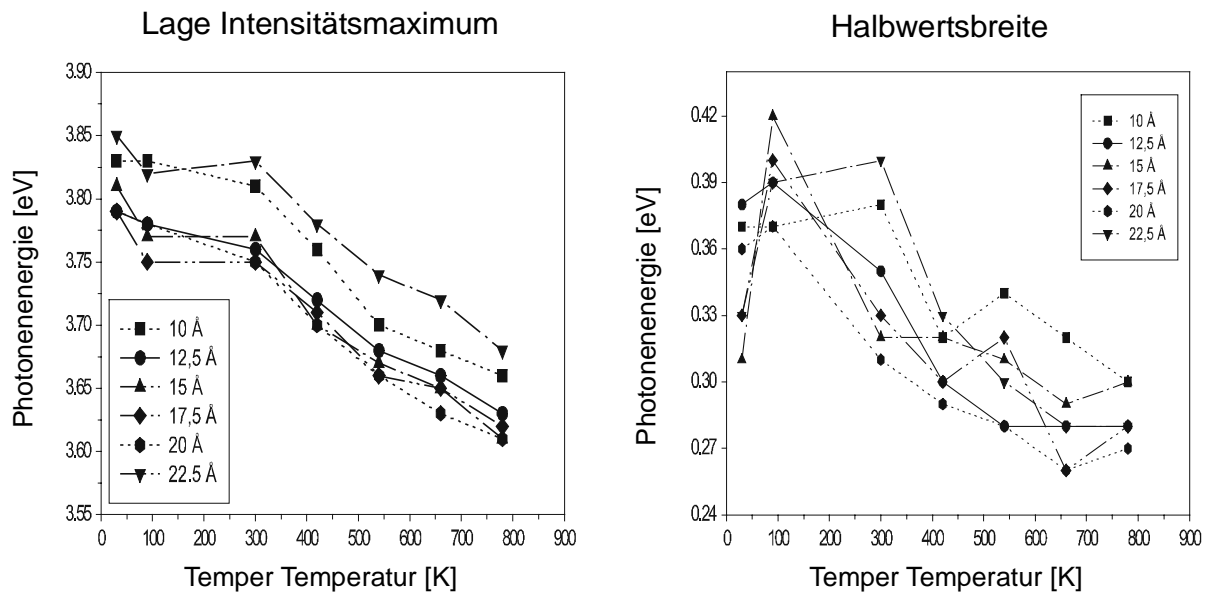


Abbildung 5.12: Änderung der energetischen Lage (links) und Halbwertsbreite (rechts) der (1,0) Mode verschiedener, bei 30 K präparierter Silberinselfilme in Abhängigkeit der Temperatur.

5.2.3.1 Temperverhalten

Wie auch im Falle der Präparation bei 90 K wurden die Proben einer Temperaturbehandlung unterzogen. Wie in der Abbildung 5.13 angegeben, wurden die Proben sukzessive auf Temperaturen bis 780 K rasch erwärmt. Höhere Temperaturen konnten nicht erreicht werden, da der Heliumfluß und die Kühlung durch den Heliumkryostaten während des Erhitzens nicht abgestellt werden konnten. Zwischen den einzelnen Heizschritten wurde die Probe zur Messung wieder auf 30 K abgekühlt.

Betrachtet man die Entwicklung der energetischen Lage der (1,0) Mode mit jedem Tempereschritt (Abbildung 5.12), so findet man eine Verschiebung vom Anfangswert von ungefähr 3,82 eV zu kleineren Energien bis schließlich 3,64 eV. Es lassen sich dabei zwei Plateaus beobachten. Das erste liegt zwischen ca. 100 und 300 K. Das zweite tritt ähnlich wie im Falle der Präparation bei 90 K bei ungefähr 550 K auf, ist jedoch weniger ausgeprägt.

Die Halbwertsbreiten der (1,0) Mode zeigen eine deutliche Streuung der Meßwerte, so daß es schwieriger ist, Aussagen zu treffen und nur der allgemeine Trend diskutiert werden soll. Bemerkenswert ist der Anstieg beim ersten Erhitzen auf 90 K. Hier tritt ein Anstieg der Halbwertsbreiten für alle effektiven Schichtdicken auf. Im Verlauf der weiteren Tempereschritte findet man eine Abnahme bis schließlich ein Wert von 0,28 eV nach dem letzten Er-

wärmen auf 790 K gefunden wird. Die Ausbildung von Plateaus in der energetischen Lage spiegelt sich in der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten wider.

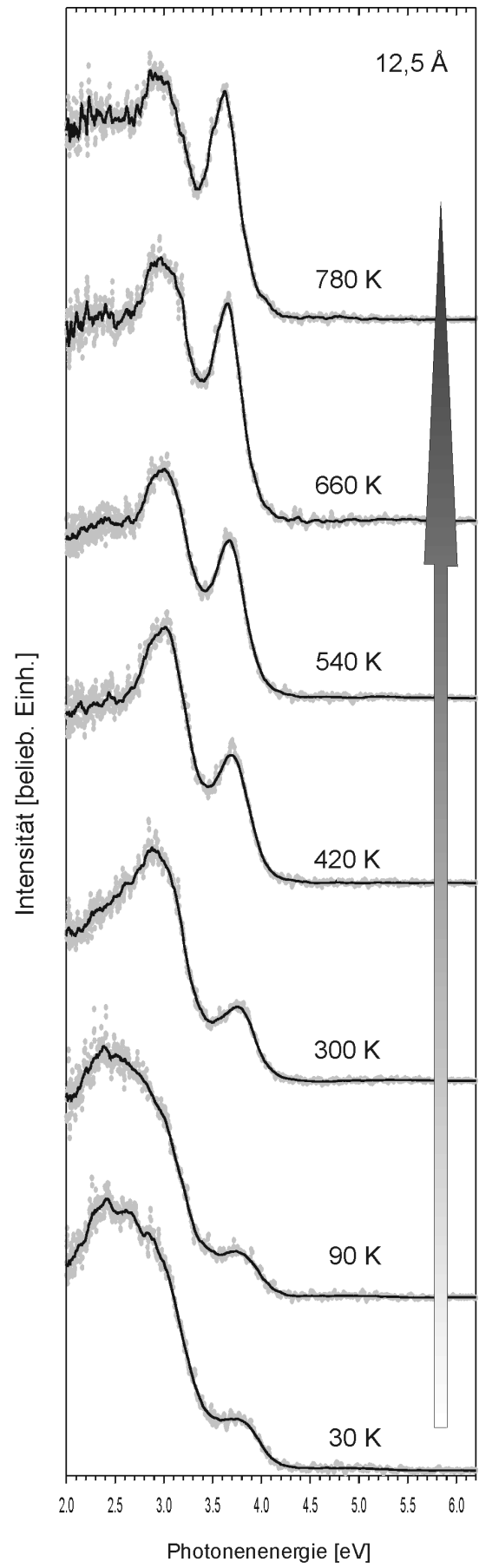
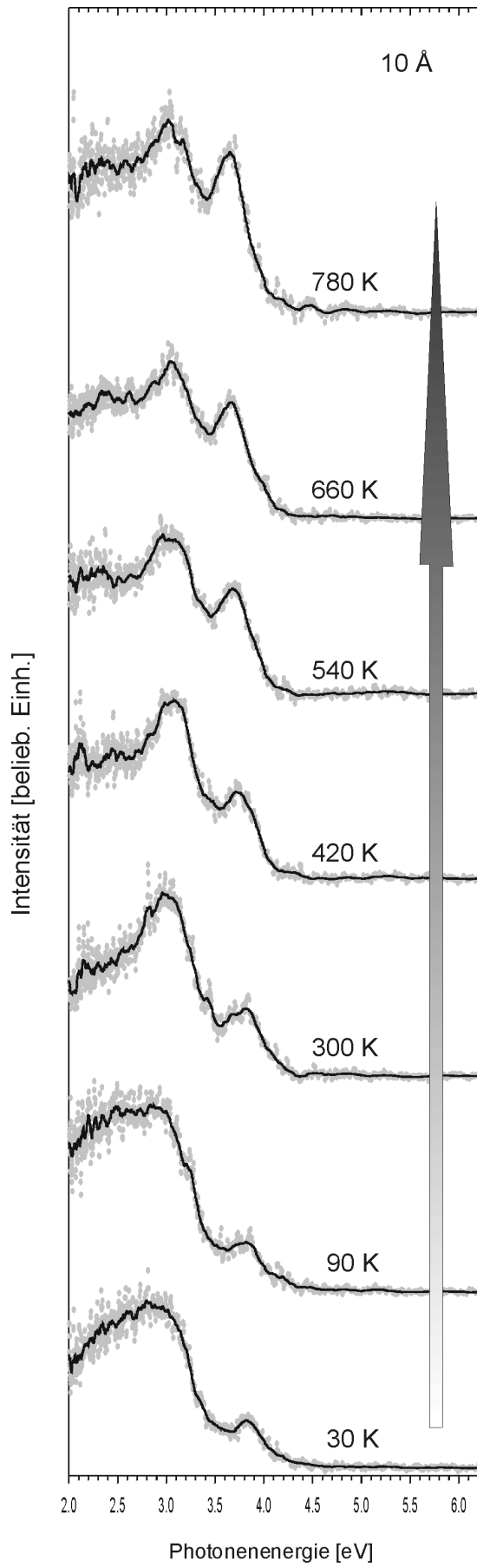
Die Vorgänge, die beim Erhitzen der Probe stattfinden, sind die selben, die auch schon bei der Präparation bei 90 K diskutiert wurden. Durch Erwärmen wird die Diffusion von Silberatomen innerhalb der Nanoteilchen erleichtert, so daß sie ihre thermodynamisch bevorzugte Form einnehmen können. Die Partikel besitzen unmittelbar nach der Präparation eine durch die Wachstumskinetik kontrollierte flache Form, bevor sie durch Tempern ihre thermodynamisch bevorzugte rundere Form einnehmen können. Zusätzlich werden die größeren Teilchen auf Kosten der kleineren wachsen (Ostwald Reifung). Diese beiden Vorgänge haben unmittelbaren, wenn auch unterschiedlich stark ausgeprägten Einfluß auf die energetische Lage und Halbwertsbreite der Plasmonenbanden. Die Größenänderung wirkt stärker auf die Halbwertsbreiten, während die Formänderung deutlicher die Bandenlage modifiziert.

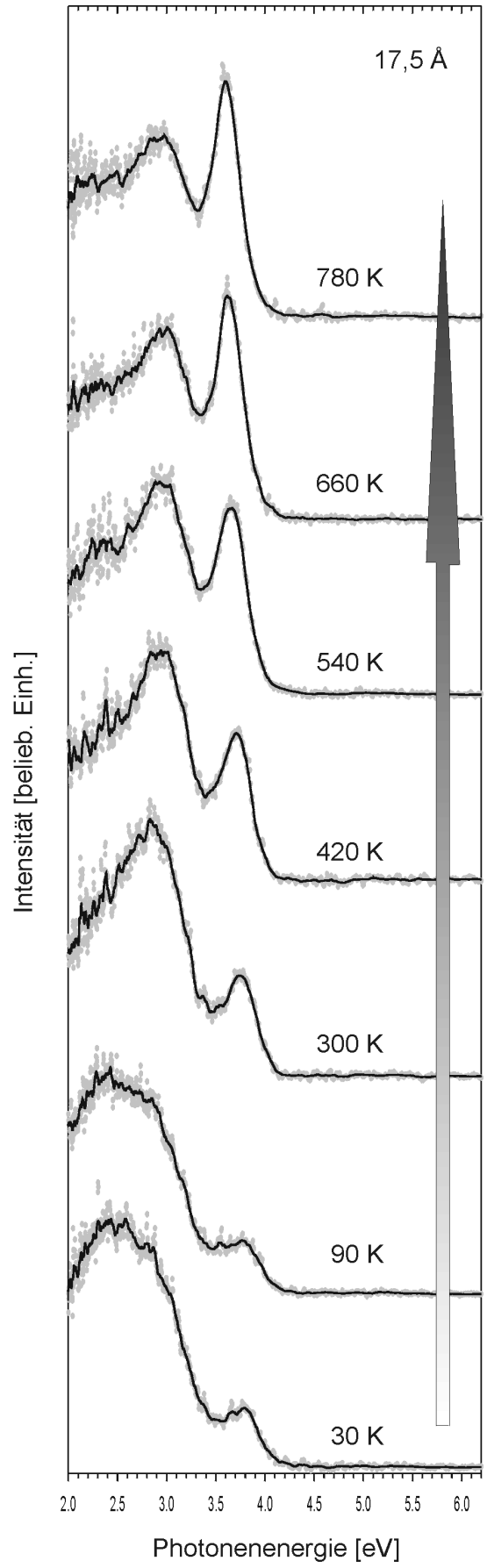
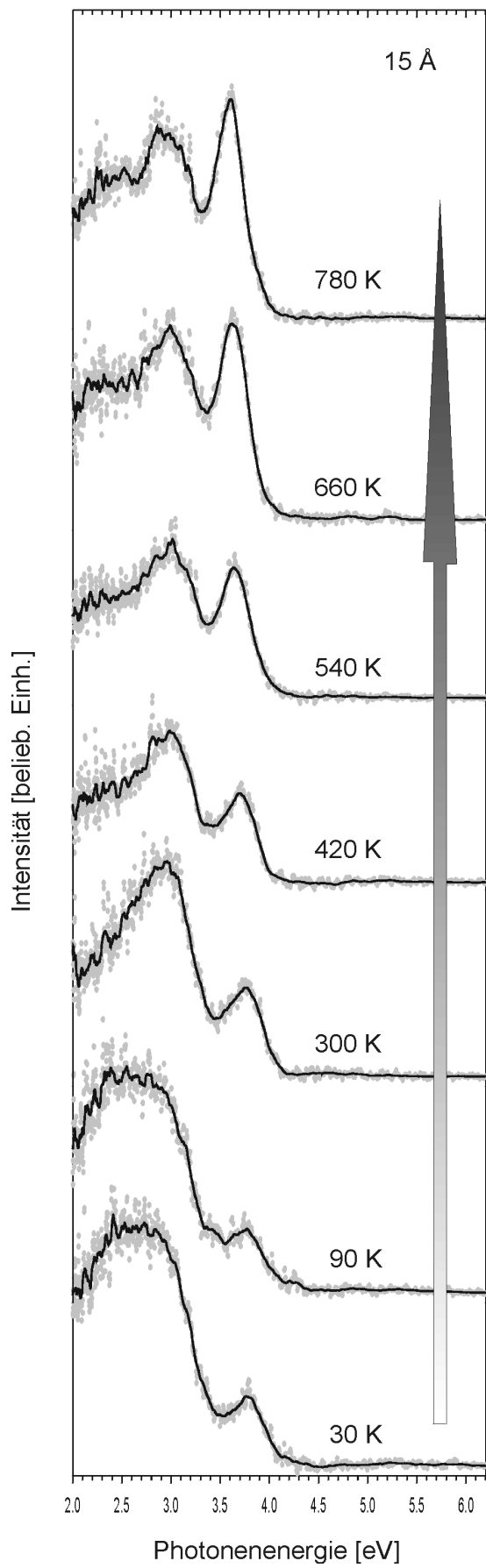
Wie auch bei den Temperversuchen der bei 90 K hergestellten Proben, muß mit der teilweisen Diffusion des Silbers in das NiAl Substrat bei höheren Temperaturen gerechnet werden.

Die Rotverschiebung der (1,0) Bande im ersten Tempersschritt kann durch eine Umorganisation in den Teilchen verstanden werden. Offensichtlich ist die Beweglichkeit beim Erwärmen auf 90 K ausreichend hoch um eine geringe Formveränderung zu erzielen. Im zweiten Tempersschritt auf 300 K findet im Gegensatz zum entsprechenden Versuch bei der vorherigen Präparation bei 90 K keine Veränderung statt. Der weitere Verlauf der energetischen Lage der (1,0) Mode beim Tempern entspricht in etwa dem bei der Präparation bei 90 K vorgefundenem. Auffallend ist der etwas niedrigere Endwert der Bandenlage und die geringere Plateaubildung um 550 K bei der 30 K Präparation. Dies läßt sich durch das unterschiedliche Wachstumsverhalten erklären. Bei Präparation bei 90 K besitzen die Silberatome möglicherweise noch die Fähigkeit an Stufenkanten zu diffundieren und dort Inseln zu bilden, wie man es bei Präparation bei 300 K aus den rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen beobachtet. Bei 30 K ist die Diffusion auf dem Oxidfilm weiter eingeschränkt. Zusätzlich kann jetzt vielleicht auch Inselbildung an Punktdefekten auf den Domänen auftreten. Die thermische Energie der Teilchen reicht nicht mehr aus um die Bindung an diese Defekte aufzubrechen.

Der Anstieg der Halbwertsbreiten im ersten Tempersschritt ist nicht einleuchtend. Eine größere Halbwertsbreite kann sowohl durch homogene als auch inhomogene Verbreiterung entstehen. Homogene Verbreiterung, wie sie durch Größeneffekte nach dem $1/R$ Gesetz auftritt, ist jedoch beim Tempern auszuschließen, da die Teilchen hierbei größer werden, was den umgekehrten Effekt zur Folge hat. Auch erscheint eine inhomogene Linienverbreiterung nicht sehr wahrscheinlich, da sich hierfür die Partikelgrößenverteilung verbreitern müßte.

Vergleicht man die Halbwertsbreiten der (1,0) Mode nach dem letzten Temperschnitt sowohl für die Präparationen bei 90 als auch bei 30 K, so sind diese immer noch deutlich größer als die von einzelnen Teichen, wie sie Nilius et al. bestimmt haben [65, 66].





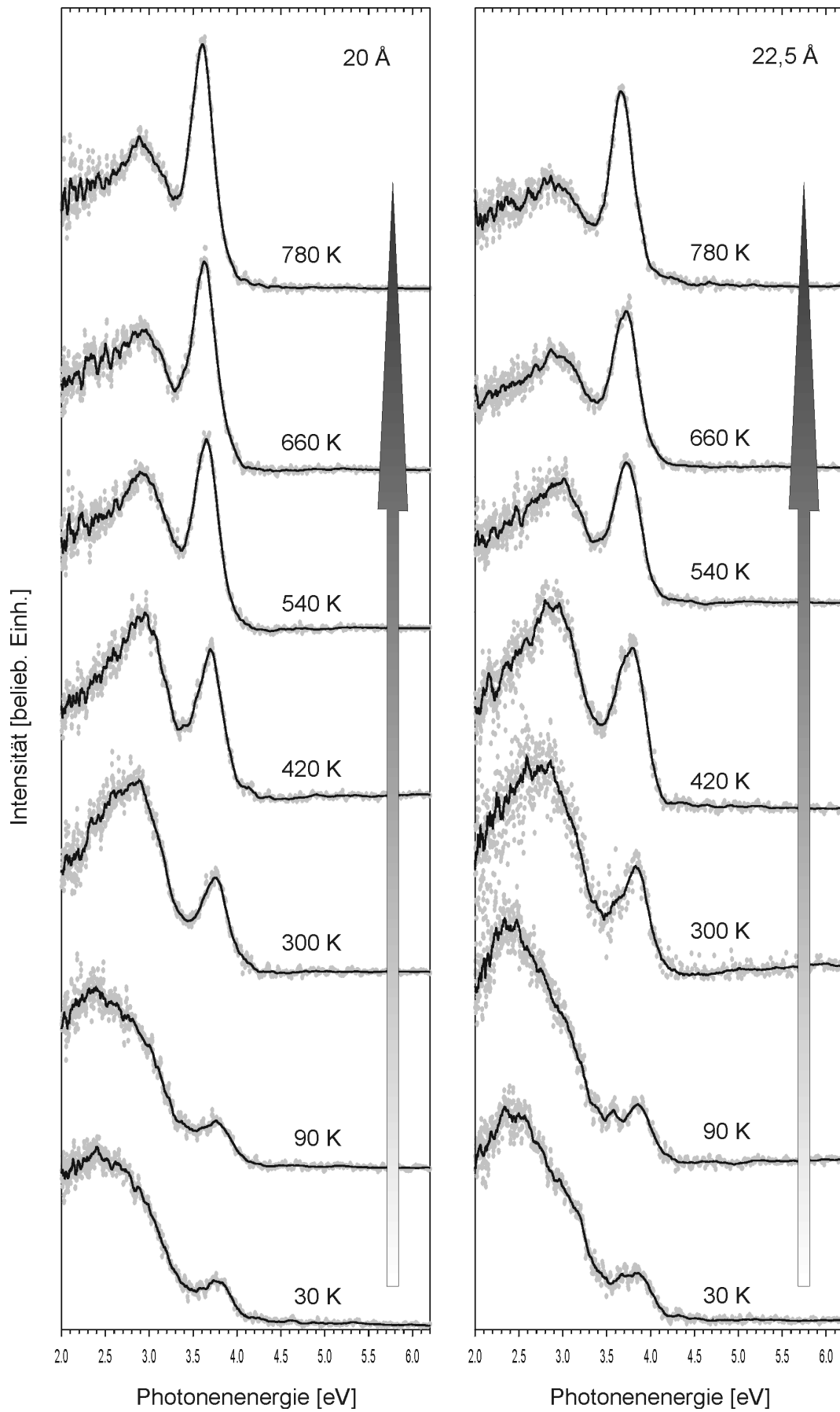


Abbildung 5.13: Kathodolumineszenzspektren von unterschiedlich dicken Silberfilmen. Die Teilchen wurden bei einer Substrattemperatur von 30 K hergestellt und auf die angegebenen Temperaturen kurz getempert. Die Energie der Anregungselektronen betrug 50 eV, die Stromstärke 3,0 μ A.

5.2.4 Adsorption von Kohlenmonoxid

Das untersuchte System aus Silbernanopartikeln auf einem sehr dünnen Aluminiumoxidfilm, der von einem NiAl Einkristall getragen wird, stellt auch ein Modellsystem für einen heterogenen Katalysator dar. In sofern ist natürlich die Frage naheliegend, ob chemisorbierte Gase an den Silberpartikeln die Mie Plasmonen verändern. In einem Versuch wurde der Einfluß von adsorbiertem Kohlenmonoxid auf die Resonanzenergie der (1,0) Mode untersucht. Da die beobachteten Veränderungen in den Spektrum nur gering ausfallen, wurden die Messungen mit einem 1200 Linien Gitter durchgeführt, das eine höhere Auflösung bietet. Die Verwendung dieses Gitters führte dazu, daß im Vergleich zum sonst benutzten 150 Linien Gitter ein kleinerer Wellenlängenbereich beobachtet werden konnte. Die Messung wurde mit einem Kohlenmonoxid Hintergrunddruck von durchgeführt. Leider war es nicht möglich die Probe mit CO vorzubelegen und dann die Kathodolumineszenzmessung durchzuführen. Wahrscheinlich wurde rasch alles CO mittels elektronenstimulierter Desorption (ESD) von den Silberteilchen entfernt, da nach der Meßzeit von 15 Minuten das Lumineszenzspektrum keine Veränderung durch Kohlenmonoxid zeigte [71]. Erst bei einem Hintergrunddruck während der Messung von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar Kohlenmonoxid konnte eine Veränderung der Spektren beobachtet werden. Höhere Drucke konnten nicht angewendet werden, da die BaO Kathode sehr empfindlich auf gewisse Gase wie Kohlenmonoxid reagiert und schnell zerstört wird.

Die in Abbildung 5.14 gezeigten Spektren stammen von Silberteilchen einer effektiven Dicke von $17,5 \text{ \AA}$, die Probe wurde bei 90 K präpariert und vor den Messungen auf 900 K getempert. Die Messungen selbst erfolgten bei 90 K. Andere Präparationen lieferten vergleichbare Ergebnisse.

Die energetische Lage der Bande erfährt eine geringe Rotverschiebung und die Halbwertsbreite nimmt durch die Kohlenmonoxidadsorption zu. Die Verbreiterung findet in erster Linie an der niederenergetischen Flanke statt. Beide Beobachtungen sollen nun interpretiert werden.

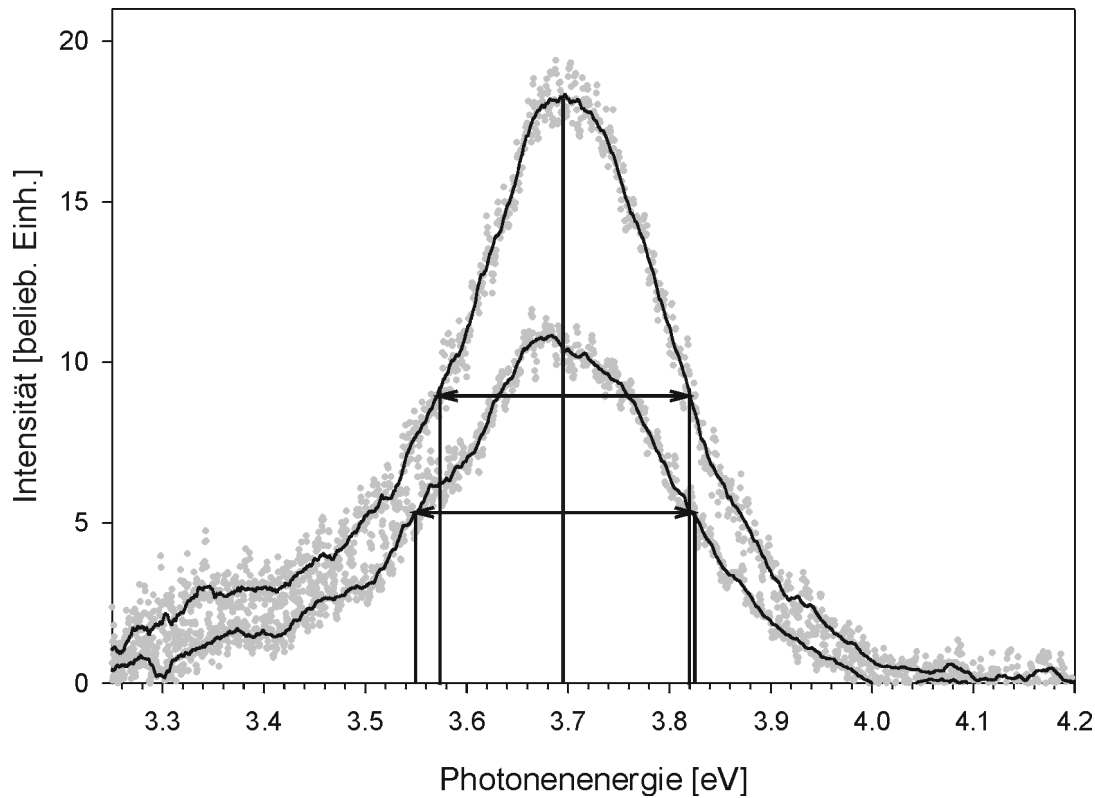


Abbildung 5.14: Kathodolumineszenzspektren eines 17,5 eV dicken Silberinselfilms, der bei 90 K hergestellt und auf 900 K getempert wurde. Oberes Spektrum: ohne CO; unteres Spektrum: CO Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Halbwertsbreiten der Banden sind eingezeichnet.

Für die Verschiebung der Resonanzenergie durch das Adsorbat lassen sich mehrere Gründe anführen, die jedoch nicht alle Wirksamkeit zeigen. Die übliche Erklärung liegt in der erforderlichen Kontinuität des elektrischen Feldes und seiner Normalkomponente am Übergang zwischen Partikel und Umgebung, wie aus Gleichung 2.7 und 2.8 zu sehen ist. Ein Adsorbat wird zu einer Veränderung der dielektrischen Eigenschaften des umhüllenden Mediums führen und damit zu einer anderen Lösung für das elektrische Feld. Dies wiederum verändert die Resonanzenergie des Mie Plasmons. Mit zunehmendem Brechungsindex bzw. dielektrischer Zahl des umhüllenden Mediums findet man eine Erniedrigung der Resonanzenergie. Dies wird gezielt bei der sogenannten Immersionstechnik angewendet, um Plasmonenresonanzen in gewünschte, niedrigere Frequenzbereiche zu verschieben [3]. Dazu werden die Partikel mit einer Substanz wie z. B. Gelatine ($n = 1,54$; $\epsilon = 2,37$) überzogen, die einen hohen Brechungsindex besitzt. Im vorliegenden Fall eines chemisorbierten Moleküls, das günstigenfalls

eine Monolage auf dem Teilchen ausbildet, ist der Ansatz aber zweifelsohne zu stark vereinfacht, da aufgrund der chemischen Bindung zwischen Silberteilchen und dem Kohlenmonoxidmolekül sich die Elektronendichte im Silberteilchen ändert.

Bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid auf Metallen findet immer, wenn auch im unterschiedlichen Ausmaß, ein Ladungstransfer statt. Das Molekül wird über das Kohlenstoffatom an ein Metallatom gebunden. Elektronendichte wird vom σ -Orbital des Moleküls zum Metallatom und von dessen d-Orbital zum π^* -Orbital des CO Moleküls transferiert (back-donation, Blyholder Modell [118]). Insgesamt verringert sich durch den statischen Ladungstransfer die Elektronendichte am Metallatom und damit im ganzen Partikel, was zu einer Verringerung der Plasmonenenergie führt [3].

Durch die Chemisorption des Kohlenmonoxids erwartet man eine Rotverschiebung der (1,0) Bande, die auch experimentell gefunden wird. Die Verschiebung ist erwartungsgemäß gering, da von den Elektronen im Silberpartikel nur ein sehr kleiner Anteil an der Bindung beteiligt ist und daher die Elektronendichte nur sehr wenig abnimmt.

Die Bande der (1,0) Mode erfährt durch die Adsorption von Kohlenmonoxid eine asymmetrische Verbreiterung. Die Bande reicht mit ihrer hochenergetischen Flanke schon in den Bereich der Interbandabsorption von Silber, die bei 3,87 eV anfängt, hinein. Das führt dort zu einer verstärkten Dämpfung des Mie Plasmons, da Interbandübergänge einen weiteren Kanal zum strahlungslosen Zerfall eröffnen (siehe auch Kapitel Grundlagen). Die Plasmonenbande eines freien Elektronengases zeigt ein Lorentz Profil aufgrund einer gleichbleibenden Dämpfung, die im vorliegenden Fall nicht gegeben ist. Die (1,0) Mode der Silberteilchen ist folglich also zu höheren Energien etwas ‚abgeschnitten‘ [3]. Dieser Effekt erklärt die gefundene asymmetrische Verbreiterung bei der Adsorption von Kohlenmonoxid.

Durch die Bindung des Moleküls entstehen im Bereich der Oberfläche neue Zustände. Oszillierende Elektronen des Plasmons können diese kurz besetzen, während die anderen Elektronen des Plasmons wie am unbelegten Partikel an der Teilchenwand elastisch gestreut werden. Dieser dynamische Ladungstransfer führt zu einem Phasenverlust der Elektronen und damit zu einer verkürzten Lebensdauer des Plasmons, was sich in einer größeren Halbwertsbreite äußert. Dieses Phänomen wird auch als chemische Grenzflächendämpfung (chemical interface damping, CID) bezeichnet [112]. Es wird als einer von zwei Mechanismen der oberflächenverstärkten Raman Streuung (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) angesehen [119].

Es ist aus der Literatur bekannt, daß Adsorbate Formänderungen in Teilchen induzieren können [120]. Diese Änderungen sind nicht reversibel, d. h. nach Desorption kehren die Partikel

nicht in ihre ursprüngliche Form zurück. Das Verhalten im vorliegenden Experiment ist jedoch umkehrbar, so daß Formänderungen als Ursache für die Änderung der Lage und Halbwertsbreite der Emissionsbande ausgeschlossen werden können.

5.3 Goldpartikel

Die Kathodolumineszenzuntersuchungen in Abhängigkeit der Morphologie von Silberpartikeln geben Hinweise über die Anregung der Mie Plasmonen und damit der elektronischen Struktur. Für Gold, bei dem die Mie Plasmonenresonanz viel weniger ausgeprägt ist aufgrund der überlappenden Interbandübergänge, werden die Kathodolumineszenzeigenschaften ebenfalls von der Struktur der Goldpartikel bestimmt. Auch diese Proben, bestehend aus einem Goldinselfilm auf einem dünnen Aluminiumoxidfilm, der auf einem NiAl Einkristall gezüchtet wird, stellen ein Modellsystem für einen heterogenen Katalysator dar. So zeigen Goldnanoteilchen katalytische Aktivität zur Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid [21, 22].

Die Messungen an Inselfilmen von Gold erfolgten analog denen von Silber. Goldatome wurden bei Raumtemperatur auf den Al_2O_3 Filme aufgedampft. Die effektive Dicke der Inselfilme wurde zwischen 5 und 25 Å variiert. Die Elektronenenergie betrug 50 eV, der Strom 0,6 μA . Die so erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

Man erkennt deutlich eine asymmetrische Bande bei ca. 2 eV Photonenenergie. Die Lichtemission des NiAl Substrats erscheint nur als schwache Schulter bei ungefähr 2,8 eV. Das Maximum der Emission ändert sich praktisch nicht mit der deponierten Goldmenge. Jedoch ändert sich der Schwerpunkt der Bande, d. h. ihre Asymmetrie nimmt zu. Hierzu wurde sie durch zwei Gauß Kurven genähert (eine dritte berücksichtigte die Substratbande). Die mit ihren Intensitäten gewichteten energetischen Positionen der beiden Maxima beschreiben den Schwerpunkt. Seine Veränderung mit zunehmender Goldmenge ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

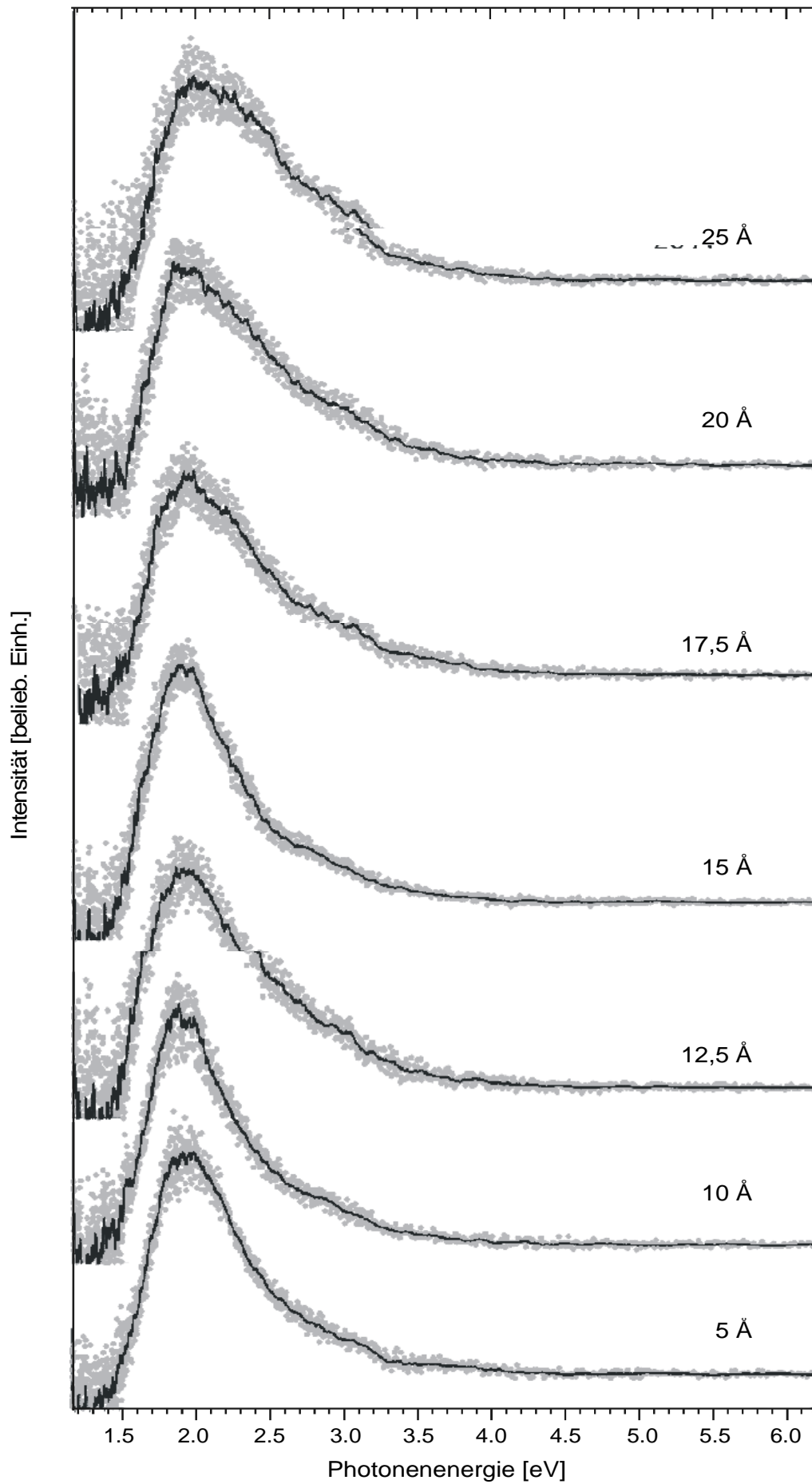


Abbildung 5.15: Kathodolumineszenzspektren von Goldinselnfilmen, die bei 300 K präpariert wurden. Die effektiven Schichtdicken betragen 5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 und 25 Å. Die Elektronenenergie war 50 eV, die Stromstärke 0,6 μ A.

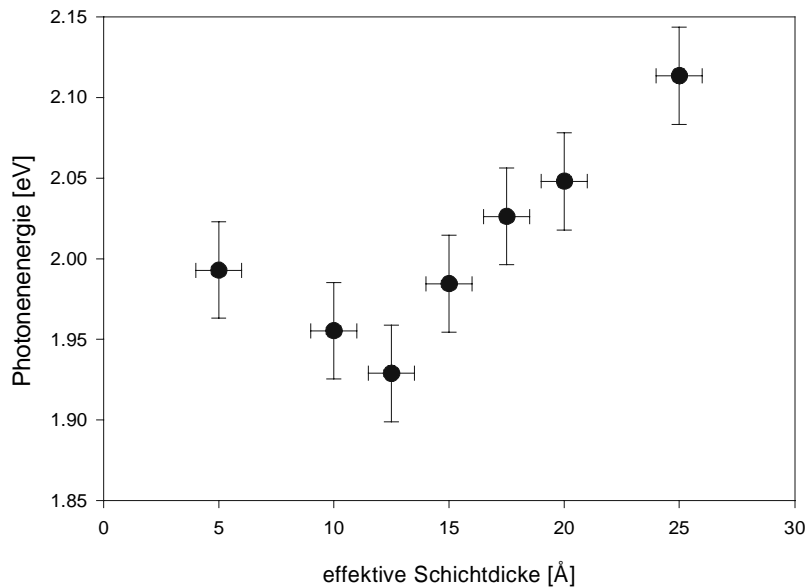


Abbildung 5.16: Schwerpunkt der Lumineszenzbande der Goldinselfilme in Abhängigkeit der effektiven Schichtdicke. Zur Schwerpunktbestimmung siehe Text.

Ein Vergleich zu den Ergebnissen der Messungen an Silberteilchen scheint naheliegend. Man sieht einen anfänglichen Abfall des Schwerpunktes der Plasmonenbande von fast 2,0 eV auf 1,93 eV mit einer Zunahme der Goldmenge bis ca. 12,5 Å effektiver Schichtdicke. Hernach steigt die Lage des Schwerpunktes bis 2,11 eV bei einer Bedeckung von 25 Å Gold. Das Gesamtverhalten aus Abfall und späteren Anstieg der Resonanzenergie für die (1,0) Mode des Mie Plasmons mit zunehmender Metallmenge wurde auch für Silberteilchen, die bei 30 K präpariert wurden, festgestellt. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Bande der (1,0) Mode zu zuordnen ist.

Der Vergleich mit den im Verhältnis zu Silber bei weiten nicht so zahlreichen Arbeiten an Goldteilchen auf Substraten führt zu der gegensätzlichen Interpretation, daß es sich hier um die (1,1) Mode handelt. Granqvist und Hunderi untersuchten die optische Transmission von Goldteilchen auf Glasträgern [121, 122]. Die Spektren zeigen eine hohe Transmission im infraroten Bereich, die zum sichtbaren hin abfällt. Ein Minimum der optischen Transmission taucht zwischen den Wellenlängen 0,56 und 0,70 µm (entspricht 1,77 bzw. 2,21 eV) auf, das sie der Absorption durch Mie Plasmonen zuschreiben. Ab 0,51 µm Wellenlänge (2,43 eV) beobachten sie einen raschen Abfall der optischen Transmission aufgrund von Interbandabsorption. Wegen ihres Meßaufbaus können die Autoren jedoch nur die (1,1) Mode beobachten. Die planaren Glasträger, auf denen die Goldinselfilme hergestellt wurden, wurden senkrecht in den Strahlengang des Transmissionsspektrometers gestellt. In dieser Anordnung ist eine Anregung der (1,0) Mode nicht möglich. Zu beachten ist, daß die Teilchen in einigen der Versuche an Luft hergestellt wurden und daher mit einem dünnen Oxidfilm überzogen sind.

In einer anderen Arbeit wurde die optische Transmission von Goldteilchen auf Saphir untersucht [16, 123]. Hier wurde ein Transmissionsminimum bei 540 nm (2,30 eV) gefunden, das Einsetzen der Interbandabsorption ist in den Spektren nur schwach zu erkennen. Auch bei diesem Experiment kann nur die parallele Mode des Mie Plasmons aufgrund des Meßprinzips nachgewiesen werden. Eine Ausnahme diesbezüglich stellt die Arbeit von Warmack und Humphrey dar [124], die die optische Absorption von Goldfilmen auf Quarz untersuchten. Sie finden eine starke kurzwellige Absorption bei ungefähr 500 nm (2,48 eV), die sie aufgrund der Winkel- und Polarisationsabhängigkeit eindeutig der (1,0) Mode zuordnen können. Die Absorption durch die (1,1) Mode findet sich je nach Grad der Temperung der Probe zwischen ungefähr 600 und 525 nm Wellenlänge (entspricht 2,36 bzw. 2,07 eV). Ihre Simulationsrechnungen an oblaten Ellipsoiden auf einer Unterlage bestätigen die Lage der (1,0) Mode. Für die (1,1) Mode finden sie je nach Achsenverhältnis Werte für die Lichtwellenlänge des Maximums ab 525 nm (2,07 eV) bis über 650 nm (1,91 eV). Bei der Umrechnung der Spektren von einer Wellenlängenskala in eine Energieskala können die Werte für die Lage der Maxima sich leicht verschieben (siehe Anfang dieses Kapitels). Das macht sich insbesondere bei sehr breiten und asymmetrischen Banden bemerkbar, wie sie in den zitierten Arbeiten vorliegen. Der Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Messung bezüglich der energetischen Lage der Banden mit den obigen Werten läßt aber trotzdem auf eine Beobachtung der (1,1) Mode schließen.

Es stellt sich die Frage, warum die (1,0) Mode nicht beobachtet werden kann, obwohl sie bei Silberteilchen ähnlicher Größe ein starkes Signal liefert. Die oben beschriebenen theoretischen und experimentellen Ergebnisse von Warmack und Humphrey [124] lassen den Schluß zu, daß die Resonanzenergie dieser Mode schon im Bereich der Interbandübergänge ab 2,45 eV liegt. Das Plasmon wird also sehr stark gedämpft und damit ist seine Lebenszeit drastisch verkürzt, so daß die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Zerfalls deutlich herabgesetzt ist.

Weitere Informationen über die Zuordnung der Lumineszenz der Goldnanopartikel zu den beiden Moden des Mie Plasmons, die die obigen Überlegungen verifizieren würden, könnten über die Bestimmung der Polarisation des emittierten Lichts erhalten werden. Solche Messungen stehen jedoch noch aus.

Die Veränderung der energetischen Lage des Emissionsschwerpunktes zu erst kleineren und dann höheren Energie mit zunehmender Metallbedeckung ist für die (1,1) Mode nicht sofort einsichtig.

Das Wachstumsverhalten von Goldteilchen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ ist bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Es ist aber sicherlich ähnlich dem von Silber und anderen Edelmetallen, die bei sehr kleinen Metallmengen eher runde Formen bilden und dann zu immer flacheren Ellipsoiden aufwachsen. Das daraus erwartete Verhalten der Resonanzenergie der (1,1) Mode steht im Widerspruch zum experimentellen Befund. Durch das Wachstum der Goldteilchen mit einher gehender Formänderung ist der Verlauf der energetischen Lage der Bande also nicht zu erklären. Wegen der im Vergleich zu Silber noch geringeren Wechselwirkung zwischen Gold und dem Al_2O_3 Substrat (siehe Kapitel Grundlagen) und der daraus folgenden höheren Mobilität der betreffenden Adatomen auf Partikeln [125] ist zu erwarten, daß die Teilchen bei Raumtemperatur mit Zunahme der Goldmenge ohne wesentliche Formänderung wachsen.

Den Veränderungen bezüglich der Lage und Breite der Plasmonenbande müssen also andere Gründe zu Grunde liegen. Betrachtet man den Realteil der dielektrischen Funktion von Gold (siehe Anhang), so findet man im Bereich um 2 eV ein fast waagrechtes Plateau. Tabelle 2.1 im Kapitel Grundlagen zeigt, daß die Resonanzenergie des Mie Plasmons durch ϵ_1 bestimmt wird. Geringe Veränderungen der dielektrischen Funktion aufgrund von Größeneffekten können bei Gold also leicht die Resonanzenergie merklich verschieben. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion besitzt zwischen 1,8 und 1,9 eV ein Minimum, zeigt also gänzlich anderes Verhalten als Silber oder gar eine freies Elektronengas. Die durch ϵ_2 beschriebene Dämpfung ändert sich also stark in diesem Energiebereich und ist nicht einheitlich. Eine Veränderung in der Resonanzenergie hat daher eine Veränderung der Linienform zur Folge.

Die beobachtete Veränderung des energetischen Schwerpunkts der Mie Plasmonen Bande in den Spektren der Goldinselfilme sind daher als Folge von Größeneffekten der dielektrischen Funktion zu sehen.

5.4 Anregungsmechanismus

In diesem Kapitel soll anhand der gemessenen Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Elektronenenergie Hinweise auf den möglichen Anregungsmechanismus diskutiert werden.

Für Anregungen von Mie Plasmonen durch Elektronen mit Energien im Bereich um 50 eV kann der selbe Ansatz benutzt werden, wie er auch für Elektronenenergieverlustspektroskopie Anwendung findet [93, 126]. Das Elektron wird hier in der Born Näherung betrachtet, d. h. es wird als Welle angesehen [92]. Für die Anregung ist das mit dem Elektron verknüpfte elektrische Feld verantwortlich. Im Rahmen dieser kinematischen Theorie erfährt ein Elektron nur

einen Streuvorgang, während die deutlich kompliziertere dynamische Streutheorie auch Mehrfachstreuung berücksichtigt. Die kinematische Theorie ist in der Lage elastische als auch unelastische Streuprozesse zu behandeln [93]. Das elektrische Feld des einfallenden Elektrons ist in der Lage im gesamten Energiebereich der emittierten Photonen Anregungen hervorzurufen. Dies wird bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie ausgenutzt, die auch zur Untersuchung von Plasmonen verwendet wird [47, 127, 128]. Die Theorie trifft aber keine Aussagen, wie diese Anregungen relaxieren. Vereinfacht kann man annehmen, daß Plasmonen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit strahlend zerfallen können. Die kinematische Streutheorie ist plausibel und prinzipiell anwendbar auf die vorliegenden Versuche, läßt sich jedoch anhand der experimentellen Daten weder bestätigen noch widerlegen.

Haben die einfallenden Elektronen sehr hohe kinetische Energie, so wird das Wellenbild verlassen und der Streuprozess klassisch als elastischer oder auch unelastischer Stoß zweier Teilchen behandelt. Kaskadenprozesse, bei denen das Primärelektron schrittweise seine Energie abgibt, können hierbei als Folge separat behandelbarer Ereignisse angesehen werden. Auch diese Theorie trifft keine Aussagen über Wahrscheinlichkeiten und Intensitäten von konkurrierenden Ereignissen. Sie ist jedoch von ihrem Ansatz her weniger geeignet das vorliegende Experiment zu beschreiben, da in den Versuchen die verwendeten Elektronenenergien von ca. 50 eV zu klein waren, um diese Theorie anzuwenden.

Für die Lichtemission von rauhen Filmen durch Oberflächenplasmonen ist ein erfolgreicher Ansatz entwickelt worden, der dem für Übergangsstrahlung ähnlich ist [129]. Für ein durch die Grenzfläche zwischen Vakuum und Silber tretendes Elektron werden die elektrischen Felder in beiden Medien im Rahmen der klassischen Elektrodynamik berechnet. Der Ansatz ist ähnlich der elastischen kinematischen Streutheorie. Für die Intensität I des ausgestrahlten Lichts ergibt sich ein linearer Zusammenhang zum Quadrat der Geschwindigkeit des Elektrons v und damit Proportionalität zur Elektronenenergie E_{kin} [129]:

$$I \propto v^2 \propto E_{kin} \quad 5.10$$

Die Betrachtung bezog sich auf ein einzelnes Elektron. Für einen Elektronenstrahl mit dem Strom i kann man daher eine Abhängigkeit von der elektrischen Leistung P erwarten:

$$I \propto P = i \cdot E_{kin} \quad 5.11$$

Für Goldpartikel, nicht jedoch für Silberteilchen, wurden Messungen der Energieabhängigkeit der einfallenden Elektronen durchgeführt. Für die auf den Strom normierte Intensität der Plasmonenbande wurde ein linearer Zusammenhang gefunden (Abbildung 5.17). Dies spricht für die Richtigkeit des Ansatzes von Arakawa [129]. Eine quantitative Analyse nach dieser

Theorie ist nicht möglich, da sie die Lichtemission von Oberflächen- und nicht Mie Plasmonen behandelt. So spielt die Rauigkeit für erstere eine entscheidende Bedeutung und geht in die emittierte Intensität ein, während sie für letztere nicht relevant ist. Der Ansatz sollte, da er die experimentell gefundene Proportionalität zwischen Elektronenenergie und emittierter Lichtleistung richtig beschreibt, weiter untersucht werden. Eine Weiterentwicklung im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist jedoch nicht durchgeführt worden.

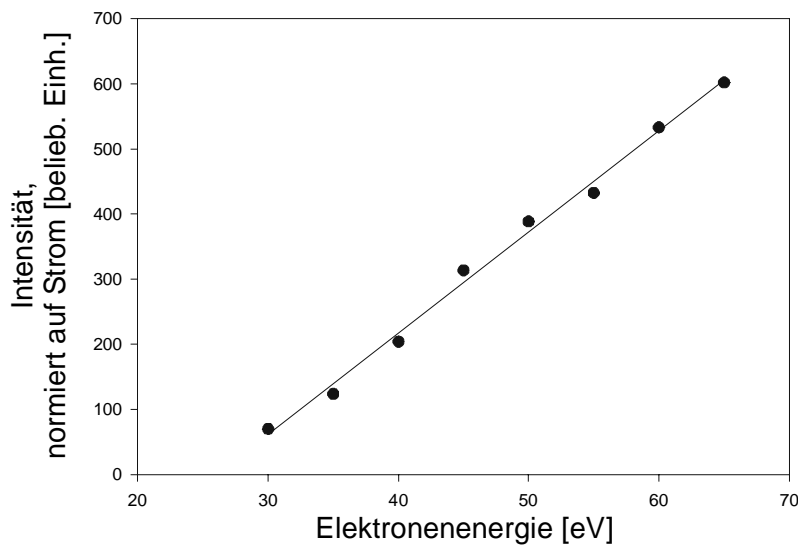


Abbildung 5.17: Auf die Stromstärke normierte Intensität der Lumineszenzbande eines Goldinselfilms als Funktion der Energie der Anregungselektronen. Die eingezeichnete Linie ist die Ausgleichsgerade.

5.5 Abschätzung der absoluten Strahlungseffizienz

Mit Hilfe des mit CaWO_4 bedeckten Wolframblechs ist es möglich eine Abschätzung für die Effizienz des Detektorsystems zu machen. Daraus läßt sich dann die Lumineszenzleistung der Proben bestimmen.

Wie bereits im Kapitel Experimentelles erläutert, besitzt CaWO_4 unter Elektronenbeschuß eine Strahlungseffizienz η von 3 % [79]. Da der Film selbst ein Isolator ist, müssen die einfallenden Elektronen eine hohe Energie besitzen. Ansonsten können sie durch die entstehenden Oberflächenladungen von der Probe wegelenkt werden. Weil das Netzgerät der Elektronen-

kanone nur für geringe Elektronenenergien ausgelegt ist, wurde das Wolframblech auf ein positives Potential von mehreren kV gelegt. Die effektive Elektronenenergie ergibt sich dann als Summe dieser Spannung und der an der Versorgungseinheit der Elektronenquelle eingestellten Energie. Eine Aufladung des CaWO_4 Films wird durch das hohe Potential des den Film tragenden Wolframblechs verhindert, über das die Elektronen abgeleitet werden.

In Abbildung 5.18 ist die Intensität der CaWO_4 Lumineszenz als Funktion der elektrischen Leistung P_e des Elektronenstrahles für verschiedene Elektronenenergien dargestellt. Ab ungefähr 3,5 keV findet man den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen Leistung und Lumineszenzintensität, so daß hiermit die absolute Empfindlichkeit des gesamten Detektorsystems einschließlich aller Komponenten wie Linse, Spiegel, Gitter und CCD Chip, ermittelt werden kann. Unterhalb dieser Energie führen wahrscheinlich Aufladungseffekte des Films und eine unzureichende Eindringtiefe der Elektronen in den Film zu Abweichungen vom linearen Verhalten.

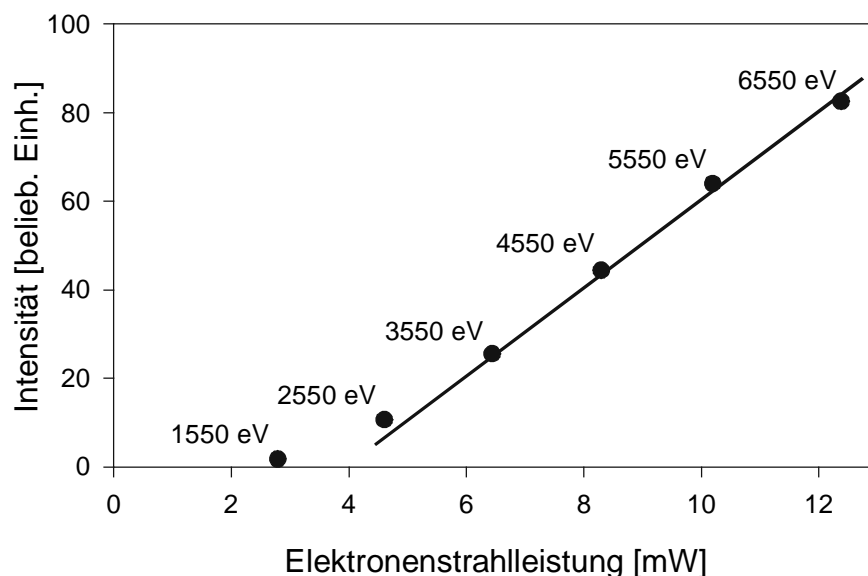


Abbildung 5.18: Intensität der Kathodolumineszenz des CaWO_4 Films in Abhängigkeit der Elektronenstrahlleistung. Ab einer Elektronenenergie von ca. 3,5 keV besteht ein linearer Zusammenhang.

Die gesuchte Proportionalitätskonstante q , die angibt, welcher Bruchteil der emittierten Lichtleistung vom Detektorsystem erfaßt werden, ergibt sich für den linearen Bereich

$$q = \frac{\Delta P_\lambda}{\eta \Delta P_e}$$

Die Strahlungseffizienz η beträgt 3 % [79], die elektrische Leistung P_e des Elektronenstrahls ergibt sich aus der am Netzgerät eingestellten Elektronenenergie und dem auf die Probe auftreffenden Strom. Dieser läßt sich mit einem Amperemeter, daß zwischen Probe und Erde geschaltet ist, leicht ermitteln. P_λ ist die detektierte Lichtleistung, die sich aus der Anzahl der registrierten Photonen pro Zeit und ihrer Energie ergibt. Die Erfassung der Photonenleistung durch den CCD Detektor wird nur indirekt durchgeführt. Die Photonenenergie ermittelt aus der Wellenlänge des untersuchten Lichts ergibt den Multiplikator für die Ausgangsgröße des Detektionssystems. Liefert ein Photomultiplier direkt ein Maß für die einfallende Photonenanzahl, ist die Angabe in counts/Pixel für das CCD Detektorsystem indirekt ermittelt. Die Quantenempfindlichkeit der Photodiodenmatrix in Abbildung 5.9 von z. B. 50 % sagt aus, das ein einfallendes Photon im Mittel zur Erzeugung eines „halben“ Leitungselektrons führt. Die in den Pixeln akkumulierte Ladung führt nach Transfer in einen Kondensator zu einer Ladspannung, die nach Verstärkung und Konvertierung mittels eines 16 bit Analog-Digital-Wandlers (max. 65536 counts) auf einen digitalen Wert gebracht wird, d. h. die Auslesegröße wird in counts/Pixel angegeben. Für die weitere Berechnung wird über die Pixel, die die interessierende Bande überstreichen, aufsummiert und durch die Meßzeit dividiert, um ein Maß für die Lichtleistung zu bekommen. Dies bedeutet, daß q in counts/Photon die Empfindlichkeit der Meßanordnung angibt.

Die Effizienz des Detektorsystems q wurde für einen optimal justierten Aufbau zu $5 \cdot 10^{-8}$ counts/Photon ermittelt.

Nach sehr sorgfältiger Justierung des Detektorsystems konnte in einer Messungen an den Silberfilmen die Strahlungsleistung bestimmt werden. Bei einer absorbierten Elektronenstrahlleistung von $7 \mu\text{W}$ ergibt sich eine mit q korrigierte Lichtstrahlungsleistung von der Größenordnung $10^{-4} \mu\text{W}$. Daraus folgt eine Strahlungseffizienz η der Inselfilme der Größenordnung 10^{-5} . Die Strahlungseffizienz des NiAl Substrats besitzt, weil die Intensitäten der Plasmonenbande und der vom Substrat stammenden Bande vergleichbar sind, einen ähnlichen Wert.

Leider gibt in der Literatur keine Untersuchungen zu diesen Fragestellungen. Die Arbeiten zur Kathodolumineszenz an Inselfilmen geben nur relative Intensitäten an [129], theoretische Arbeiten, die für das vorliegende Experiment Aussagen treffen, existieren nicht.

6 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

6.1 Grundlage der Simulation

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse der Simulationsrechnung wurden in Zusammenarbeit mit J. Jupille und R. Lazzari vom Laboratoire CNRS / Saint Gobain ‚Surface du Verre et Interface‘, Aubervilliers, Frankreich erzielt. Dabei wurde auf das Programmpaket ‚Spheroids‘ [130] zurückgegriffen, dessen Aufbau und Funktionsweise kurz besprochen werden soll. Es ermöglicht die Berechnung der optischen Eigenschaften abgeschnittener Ellipsoide auf Oberflächen, eine Konfiguration der Partikelform, die schon sehr realitätsnah ist. Das Programm entspricht in seiner Arbeitsweise dem in [26] vorgestellten zur Berechnung abgeschnittener Kugeln auf einer Oberflächen. Weitergehende Informationen finden sich in [35,36].

Das Programm löst in einem ersten Schritt das durch die Formeln 2.11 und 2.12 definierte Gleichungssystem mittels Multipolentwicklung zur Bestimmung des elektrischen Potentials für die Geometrie eines abgeschnittenen Ellipsoids auf einer Oberfläche (Abbildung 6.1).

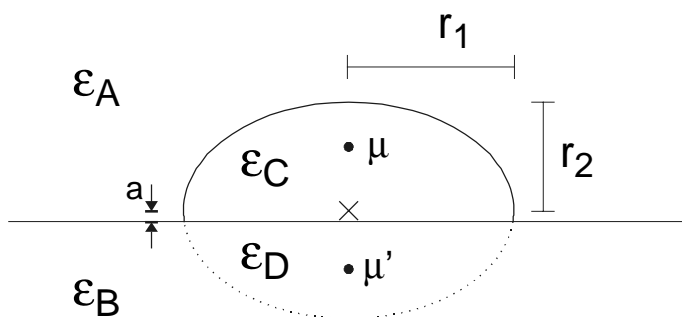


Abbildung 6.1: Maßstabstreue Darstellung der Geometrie des abgeschnittenen Ellipsoids auf einer Unterlage. Das Kreuz kennzeichnet den Mittelpunkt des Ellipsoids, der durch die beiden Radien r_1 und r_2 definiert ist.

Als geeignetes Achsensystem wird ein Kugelkoordinatensystem mit Ursprung im Zentrum des Ellipsoids gewählt. Neben den Radien r_1 und r_2 beschreibt der Parameter t_r die Geometrie des Systems. Dieser Parameter ist das Verhältnis zwischen dem Abstand des Mittelpunktes zur Oberfläche und dem Radius r_2 , d. h. $t_r = a/r_2$, und ist somit ein Maß, wie stark das Teilchen abgeschnitten ist. Die Multipolentwicklung, wie sie in Gleichung 2.13 ff formuliert wurde, hat ihr Zentrum im Aufpunkt μ . Diese beschreibt die Anregung durch ein externes, statisches, elektrisches Feld. Das Bildladungsfeld im Substrat wird durch eine zweite Multipolentwicklung um das Zentrum μ' durchgeführt. Die Zentren μ und μ' liegen innerhalb des Be-

reichs C bzw. D auf der Rotationsachse des Ellipsoids. Die Ergebnisse der Rechnungen konvergieren unabhängig von den genauen Lagen bei genügender Anzahl an Multipolen in der Expansion. Dies stellt eine Verbesserung gegenüber der Methode von Yamaguchi [31] dar. In diesem Ansatz wird die Wechselwirkung eines statischen Dipols im Metallteilchen mit seinem Bildladungsdipol im Substrat berechnet. Die genaue Lage der beiden Dipole ist dabei a priori nicht exakt definiert. Sie hat Einfluß auf das Ergebnis und kann nur durch Vergleich mit dem Experiment optimiert werden. Sie ist somit im Rahmen der gewählten Geometrie genauer als zum Beispiel Rechnungen von Stietz et. al. [29].

Es werden vier Bereiche mit jeweils einer frequenzabhängigen, komplexen Dielektrizitätszahl (DK) definiert. Hierbei ist für diesen Anwendungsfall $\epsilon_A = 1$ (Vakuum), $\epsilon_B(\omega)$ die DK des Substrats, der $\epsilon_D(\omega)$ gleichgesetzt wird, und $\epsilon_C(\omega)$ die des Metalls des Ellipsoids (Abbildung 6.1). Die Berechnung erfolgt schrittweise für verschiedene ω . Aufgrund des Ansatzes eines statischen äußeren elektrischen Feldes, das ein Photon repräsentiert, werden Phasenverschiebungen zwischen dem Dipol im Ellipsoiden und seinem Bildladungsdipol nicht erfaßt.

Ausgehend von den Koeffizienten der Multipolentwicklung wird die Polarisierbarkeit eines Teilchens berechnet und daraus eine effektive, energieabhängige Dielektrizitätszahl $\epsilon_{Insel}(\omega)$ abgeleitet. Nun wird die Wahrscheinlichkeit P für einen Energieverlust $\hbar\omega$ eines Elektrons durch unelastische Streuung an dem Inselfilm (bestehend aus einem Partikel) nach Gl. 6.1 berechnet, wobei d die effektive Dicke des Inselfilms ist [93].

$$P(\hbar\omega) \propto d \cdot \left(\frac{1}{|\epsilon_{Substrat} + 1|^2} \text{Im}(\epsilon_{Insel}) + \frac{|\epsilon_{Substrat}|^2}{|\epsilon_{Substrat} + 1|^2} \text{Im}(-1/\epsilon_{Insel}) \right) \quad 6.1$$

Das Elektron wird im Rahmen der dielektrischen Theorie als Welle betrachtet (Born Näherung [92]). Dies ist zulässig, da die de Broglie Wellenlänge von niederenergetischen Elektronen von der selben Größenordnung ist wie die typische Länge, über die das Oberflächenpotential variiert.

Dieser Ansatz erscheint gerechtfertigt, um das vorliegende Experiment zu modellieren. Die Elektronenenergien liegen im Bereich, in dem unelastische Streuprozesse mittels der dielektrischen Theorie beschrieben werden können. Hiermit wird also die Anregung im Inselfilm wiedergegeben. Die sich anschließende Lichtemission ist jedoch theoretisch sehr viel schwieriger zu beschreiben. Eine Vielzahl von konkurrierenden Zerfallsmechanismen treten auf, von denen die Photonenemission nur einer ist. Auf eine exakte Behandlung wird daher verzichtet. Es wird bei der Interpretation der Elektronenenergieverlustwahrscheinlichkeit (EEV) Spek-

tren angenommen, daß Mie Plasmonen unter Lichtaussendung zerfallen können, andere Anregungen wie z. B. Interbandabsorptionanregungen, die auch in den Spektren erscheinen, jedoch nicht. Diese sind leicht zu erkennen, da die minimale Energie für sie aus der Literatur bekannt ist.

6.2 Ergebnisse

Eine direkte Simulation der im Experiment vorliegenden Probe mit einer Schichtstruktur aus Inselfilm, Oxidfilm und NiAl Substrat ist mit diesem Programm leider nicht möglich. Daher wurden für die beiden Grenzfälle EEV Spektren von Silber- und Goldteilchen auf einem massiven Saphir bzw. einer NiAl Unterlage separat berechnet. Insbesondere ist der Einfluß eines gut polarisierbaren, metallischen Substrats von Interesse. Die dielektrischen Zahlen wurden [131] bzw. [95] (für NiAl) entnommen. Sie sind im Anhang graphisch wiedergegeben. Die im Kapitel Grundlagen vorgestellte Korrektur der dielektrischen Funktion ($1/R$ Gesetz) für kleine Teilchen ist mit den dort angegebenen Parametern in den Berechnungen implementiert.

In den Simulationen wurde der Parameter t_r einheitlich auf den Wert 0,1 gesetzt. Der Mittelpunkt des Ellipsoids liegt also leicht über dem Substrat und die Teilchen sind damit knapp unterschritten (Abbildung 6.1 gibt dies maßstäblich wieder). Die längere Halbachse des Ellipsoids ist parallel zur Substratoberfläche (oblate Geometrie). Dies stellt eine gute Näherung für die tatsächliche Geometrie der Partikel im thermodynamisch stabilen Zustand dar (siehe Kapitel Grundlagen).

6.2.1 Silber

In Abbildung 6.2 sind drei Serien für Silberteilchen auf Saphir mit konstantem Seitenverhältnis dargestellt. Innerhalb einer Teilabbildung ist die Form, d. h. das Verhältnis der Radien des Ellipsoids, konstant. Nur die absolute Größe ändert sich.

Für die kleinsten Teilchen erkennt man gut den Einfluß der Änderung der dielektrischen Funktion von Silber mit der Partikelgröße. Die Resonanzen sind deutlich verbreitet durch die verkürzte Lebensdauer der Plasmonen ($1/R$ Gesetz). Bei Teilchen mit einem Radienverhältnis von 1,5 nimmt die Halbwertsbreite der hochenergetischen Mode bei einem Übergang von einem Radius entlang der kurzen Halbachse von 10 auf 4 nm von 0,20 auf 0,27 eV zu. Für Ellipsoide mit den selben kurzen Radien und einem Radienverhältnis von 2, also insgesamt größeren Teilchen, nimmt die Halbwertsbreite von 0,18 auf 0,21 eV zu.

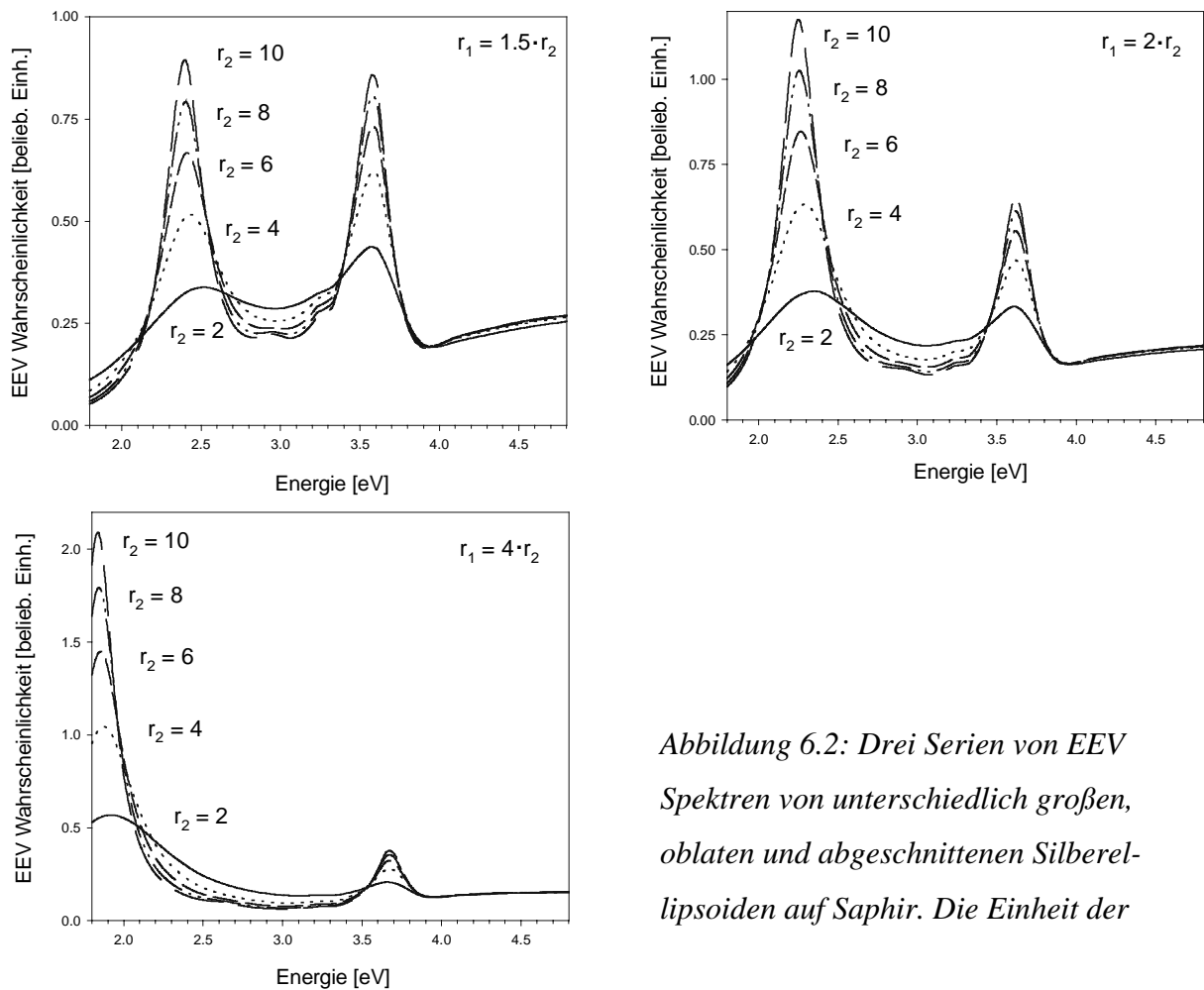


Abbildung 6.2: Drei Serien von EEV Spektren von unterschiedlich großen, oblaten und abgeschnittenen Silberellipsoiden auf Saphir. Die Einheit der

Innerhalb einer Serie, d. h. für Teilchen gleicher Form, jedoch unterschiedlicher Größe, ist die Aufspaltung des Plasmons in zwei Moden praktisch konstant. Die Zuordnung zur (1,1) und (1,0) Mode läßt sich leicht vornehmen, wenn man die Polarisierbarkeit α der Partikel parallel und senkrecht zur Substratoberfläche betrachtet. Die Polarisierbarkeit ist ein Maß dafür, wie gut Ladungen verschoben werden können. Da ein Plasmon eine kollektive Schwingung der Leitungselektronen zu den Atomrümpfen ist, zeigt die frequenzabhängige Polarisierbarkeit eine Überhöhung bei der Plasmonenresonanzfrequenz. In Abbildung 6.3 ist dies exemplarisch für einen Ellipsoid mit den Radien $r_1 = 8,5$ nm und $r_2 = 5$ nm (Verhältnis $r_1/r_2 = 1,7$) veranschaulicht. So rührt die niederenergetische Bande im Bereich von 2,4 eV eindeutig von der (1,1) Mode des Plasmons her, bei der das Elektronengas parallel zur großen Halbachse oszilliert. Die hochenergetische Bande bei 3,7 eV beruht klar auf der starken senkrechten Polarisierbarkeit der Silberpartikel bei dieser Energie und läßt sich somit der (1,0) Mode zuordnen.

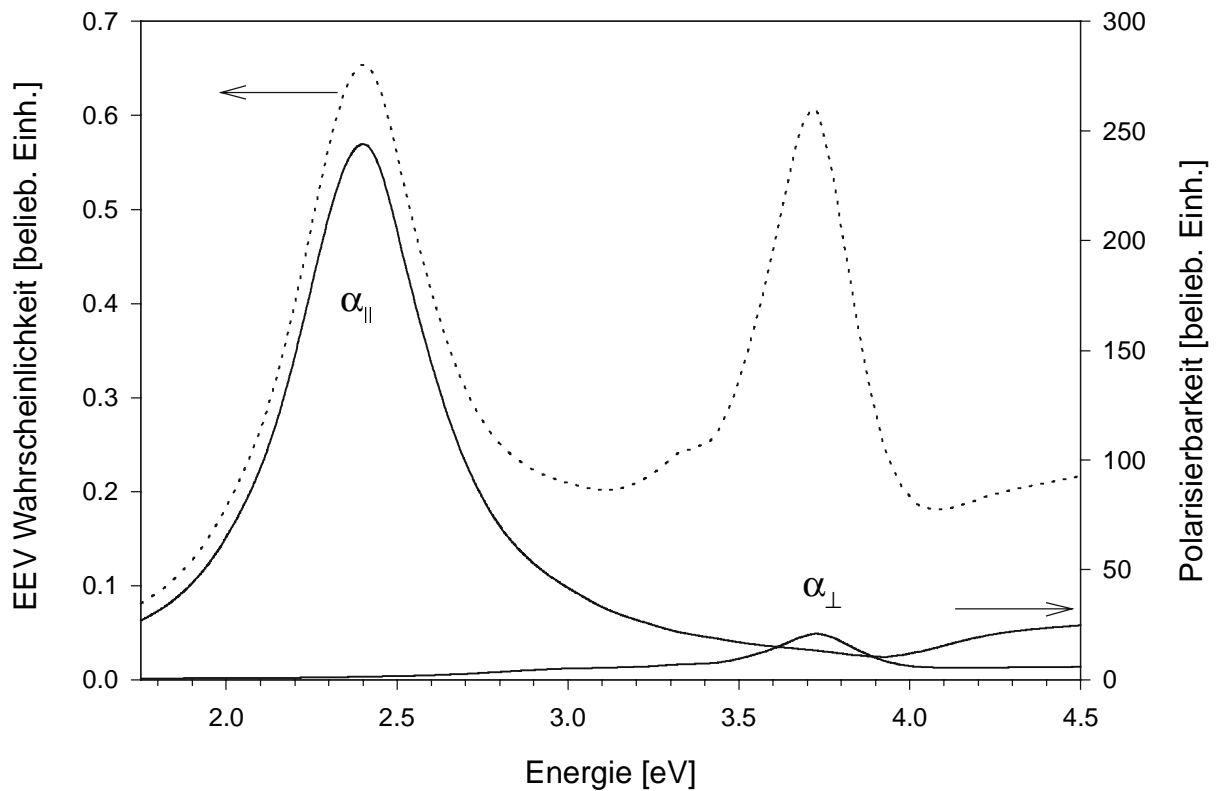


Abbildung 6.3: EEV Spektrum eines Ag Ellipsoiden mit $r_1 = 8,5 \text{ nm}$ und $r_2 = 5 \text{ nm}$ auf Saphir und seine senkrechte und parallele Polarisierbarkeit.

Betrachtet man die Variation der Resonanzenergien der beiden Moden in Abhängigkeit der Radienverhältnisse der Ellipsoide (Abbildung 6.4), so stellt man fest, daß je flacher die Teilchen werden desto größer die Aufspaltung der Resonanzmoden des Plasmons ist. Dargestellt ist der Zusammenhang für Ellipsoide mit $r_2 = 5 \text{ nm}$ und Radienverhältnissen von fast 1 bis gut 4. Die Aufspaltung beruht in erster Linie auf einer Verschiebung der (1,1) Mode von 2,59 nach 1,86 eV mit zunehmendem Radienverhältnis, während die Änderung der Resonanzenergie der (1,0) Mode vergleichsweise schwach (3,62 bis 3,80 eV) ist. Die wesentlichen Veränderungen in der energetischen Lage der (1,0) Mode treten bei kleinen Radienverhältnissen unter 2 auf. Die energetische Position der beiden Banden erlaubt also für die im Bereich vieler experimenteller Arbeiten vorliegenden Teilchenformen von abgeschnittenen Kugeln ($r_1/r_2 = 1$) bis hin zu oblaten Ellipsoiden mit Radienverhältnis bis zu ungefähr 2 klare und nachprüfbare Aussagen über die zu erwartende Lage der Banden.

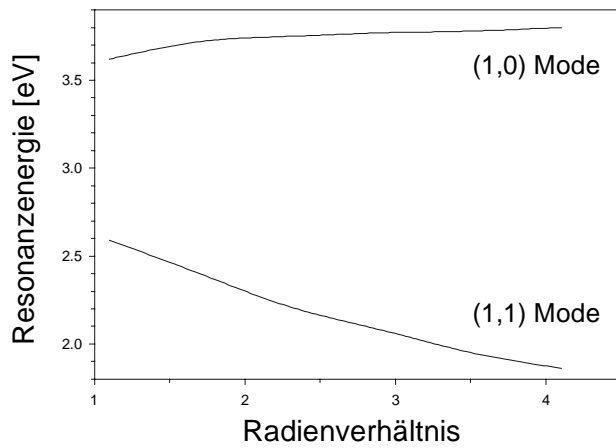


Abbildung 6.4: Abhängigkeit der Resonanzenergien der (1,0) und (1,1) Mode vom Radienverhältnis für einen Ag Ellipsoid mit $r_2 = 5$ nm auf Saphir.

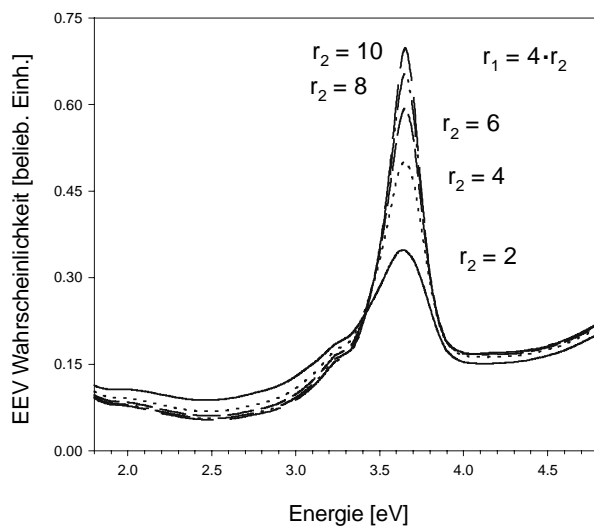
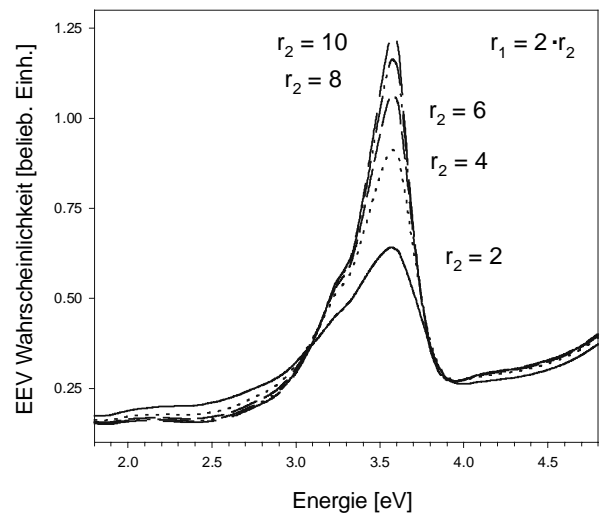
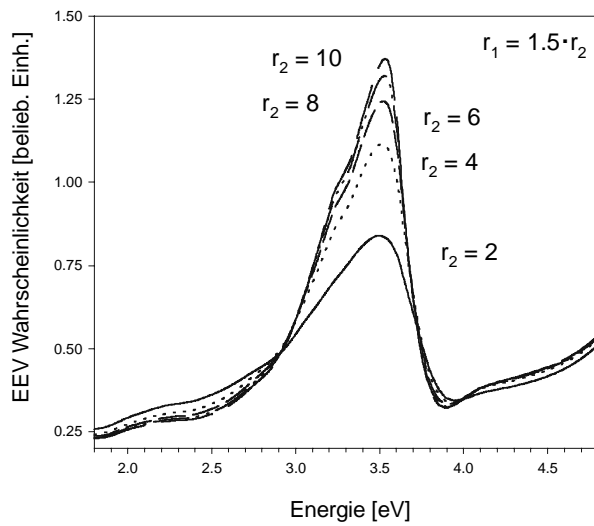


Abbildung 6.5: Drei Serien von EEV Spektren von unterschiedlich großen, oblaten und abgeschnittenen Silberellipsoiden auf NiAl. Die Einheit der Radien ist nm.

Die Situation ändert sich dramatisch, wenn man die selben Silberpartikel auf einem NiAl Substrat deponiert (Abbildung 6.5). Die deutlich größere Polarisierbarkeit des metallischen Substrats erlaubt eine Ausbildung sehr viel größerer Bildladungsdipole. Der durch die (1,1) Mode induzierte führt zu einer fast vollständigen Unterdrückung dieser Resonanz. Auch die (1,0) Mode zeigt den Effekt der größeren Bildladungen. Sie ist sehr viel intensiver als wenn das Teilchen auf einem dielektrischen Substrat sitzt. In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse der schon oben behandelten Silberellipsoide auf NiAl dargestellt. Die Banden der (1,0) Mode besitzen trotz des Wechsels des Substrats von Aluminiumoxid zu NiAl praktisch keine anderen Halbwertsbreiten. Die energetische Lage der Moden für Teilchen gleicher Form, jedoch unterschiedlicher Größe, zeigt wie auch im obigen Fall praktisch keine Änderung. Aus der Betrachtung der Polarisierbarkeiten (Abbildung 6.6) ergibt sich erwartungsgemäß die selbe Zuordnung der Banden zu den Moden wie im obigen Fall.

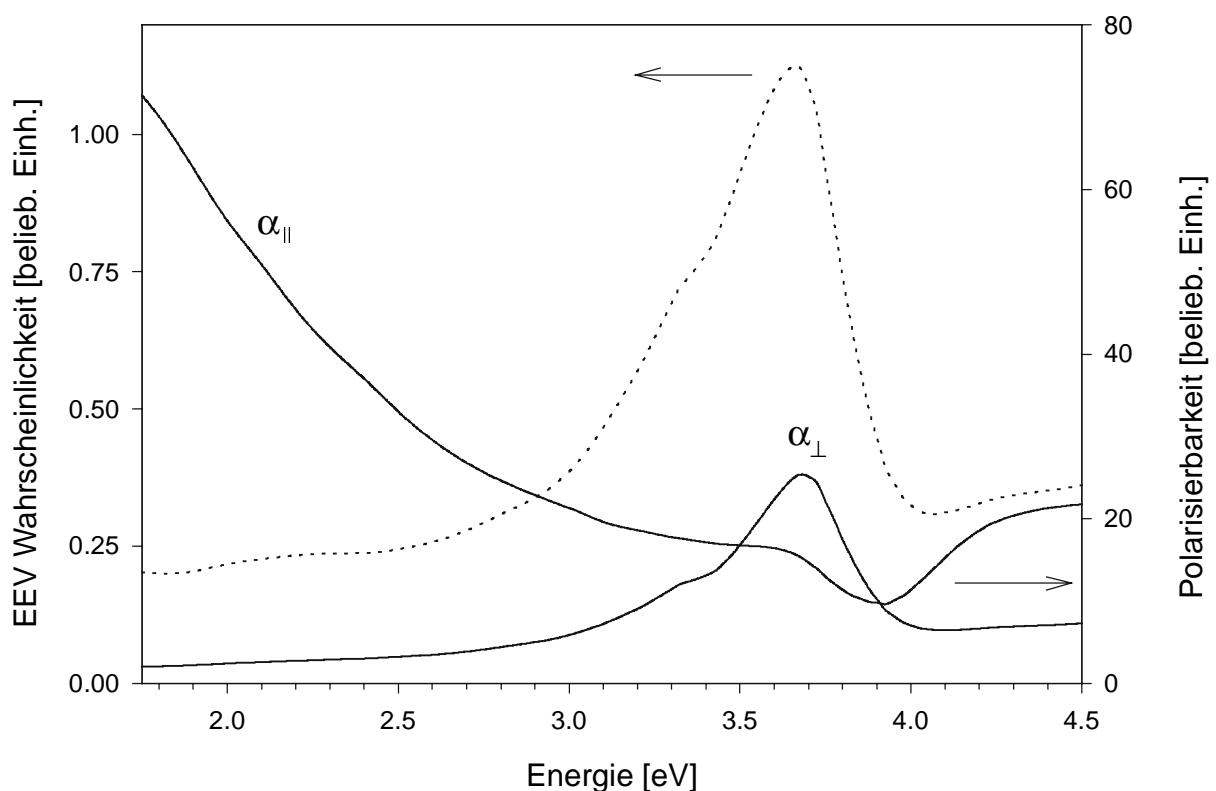


Abbildung 6.6: EEV Spektrum eines Ag Ellipsoiden mit $r_1 = 8,5 \text{ nm}$ und $r_2 = 5 \text{ nm}$ auf NiAl und seine senkrechte und parallele Polarisierbarkeit.

Betrachtet man die Resonanzlage der beiden Moden, so weit sie noch tatsächlich erkennbar sind, so fällt die deutlich stärkere Veränderung bei Verkleinerung des Radienverhältnisses auf (Abbildung 6.7). Während die (1,0) Mode für Ellipsoide auf Al_2O_3 sich in ihrer Resonanzenergie insgesamt nur wenig ändert, so zeigt sie jetzt eine starke Abnahme bei Reduzierung des Radienverhältnisses im Bereich von 1,7 bis 1. Für ein Teilchen mit einem Radienverhältnis sehr nahe bei eins (abgeschnittene Kugel) fällt die Energie auf einen Wert von 3,16 eV, also auf eine deutlich geringere Resonanzenergie als im Falle von Aluminiumoxid (3,62 eV). Für sehr flache Ellipsoide hingegen besitzt die Mode eine Energie von 3,69 eV, ein um nur 0,02 eV vom Fall mit dem Substrat Saphir abweichender Wert.

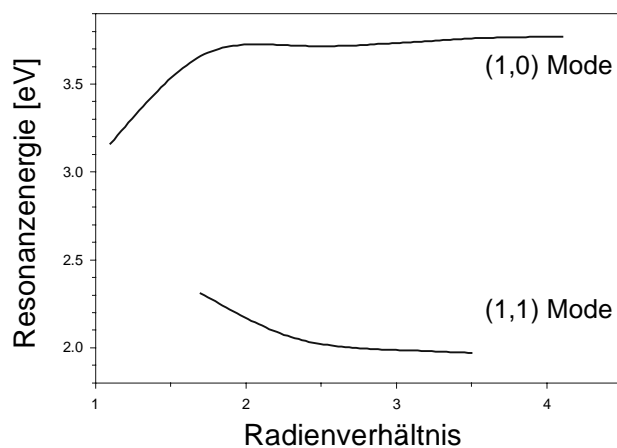


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der Resonanzenergien der (1,0) und (1,1) Mode vom Radienverhältnis für einen Ag Ellipsoid mit $r_2 = 5 \text{ nm}$ auf

6.2.2 Gold

Die oben diskutierten Berechnungen sind auch für Goldteilchen durchgeführt worden. Es ist nur für die Ellipsoide die dielektrische Zahl des Goldes angewendet worden, alle weiteren Parameter sind gleich geblieben, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Abbildung 6.8 zeigt drei Serien von EEV Wahrscheinlichkeiten von Teilchen verschiedener Größe, mit jedoch jeweils gleichem Radienverhältnissen von $r_1/r_2 = 1,5, 2$ bzw. 4 auf Saphir.

Im Vergleich zu den korrespondierenden Spektren von Silberteilchen (Abbildung 6.2) fällt die um ungefähr den Faktor zwei reduzierte EEV Wahrscheinlichkeit auf. Dies lässt sich durch die geringere Polarisierbarkeit (ϵ_1) und die größere Dämpfung (ϵ_2) von Gold im Vergleich zu Silber zurückführen (siehe auch Anhang). Eine deutliche Unterscheidung in zwei separate Banden fällt schwer. Die starke Aufspaltung der Moden wie im Falle von Silber findet also bei Gold nicht statt. Zu erkennen ist für ein Radienverhältnis von 1,5 eine sehr breite, in der Spit-

ze abgeflachte Bande bei ungefähr 2,0 eV Energie. Wird das Radienverhältnis auf 2 erhöht, wandert das Maximum um ca. 0,1 eV zu kleineren Energien und die Bande ändert deutlich ihre Form. Sie erscheint jetzt als eine dominierende Bande bei 1,9 eV mit einer deutlich ausgeprägten Schulter an ihrer hochenergetischen Flanke. Bei einem noch größeren Radienverhältnis des Ellipsoids von 4 tritt jetzt eine schmale Bande bei 1,5 eV auf. Angaben zur Halbwertsbreite im Falle der Goldteilchen sind aufgrund der sich stark ändernden Bandenform kaum zu machen. Daneben erscheint noch eine schwache Bande bei ungefähr 2,5 eV in den Teilabbildungen der beiden Serien kleiner Radienverhältnisse, die für $r_1/r_2 = 4$ nicht mehr auftritt.

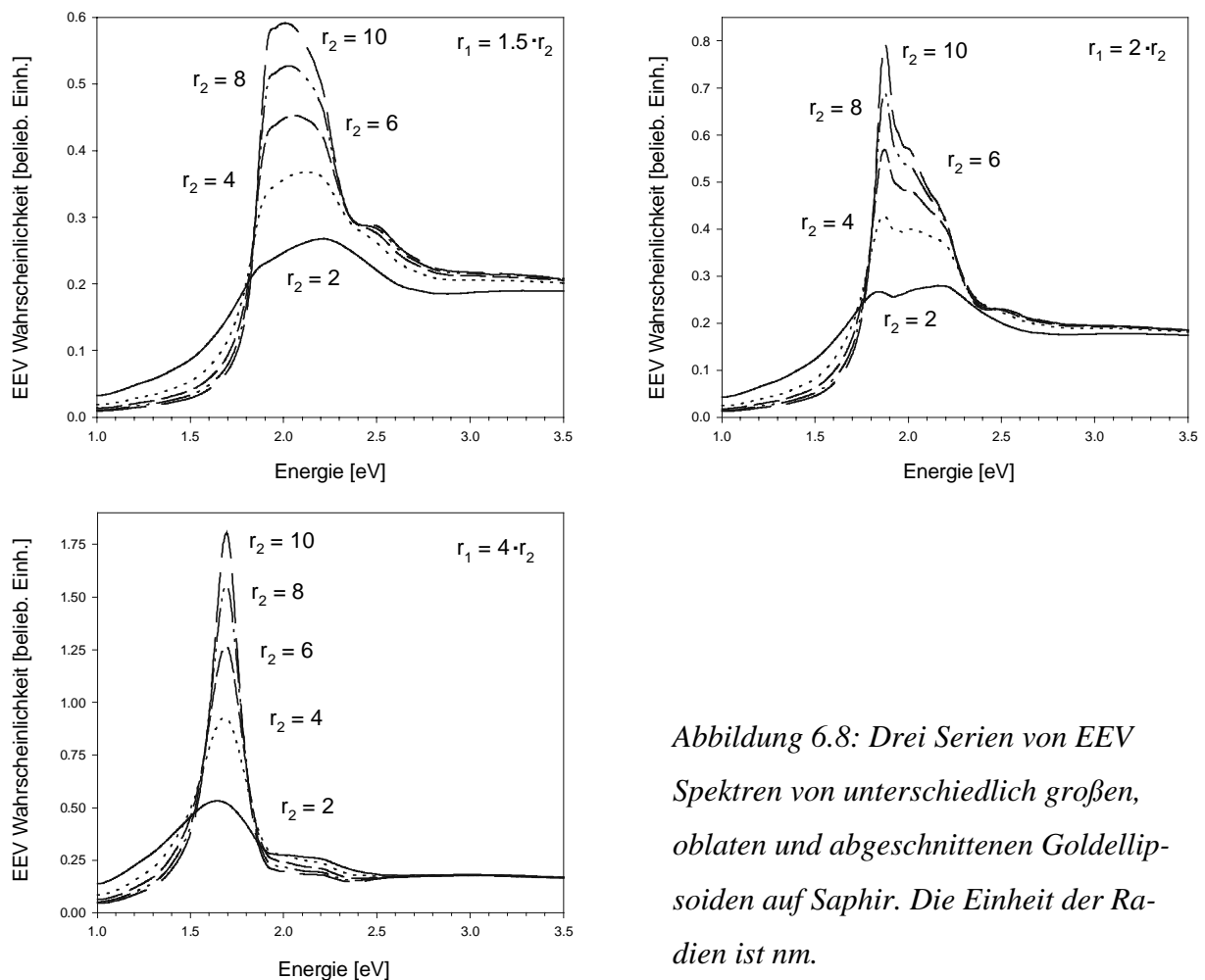


Abbildung 6.8: Drei Serien von EEV Spektren von unterschiedlich großen, oblaten und abgeschnittenen Goldellipsoiden auf Saphir. Die Einheit der Radien ist nm.

Eine eindeutige Zuordnung zu den beiden Moden des Plasmons kann nur über die Betrachtung der Polarisierbarkeiten erfolgen (Abbildung 6.9). Abgebildet ist die EEV und die paral-

lele und senkrechte Polarisierbarkeit bezüglich des Substrats für einen Goldellipsoiden mit $r_1 = 8,5 \text{ nm}$ und $r_2 = 5 \text{ nm}$ (Verhältnis $r_1/r_2 = 1,7$).

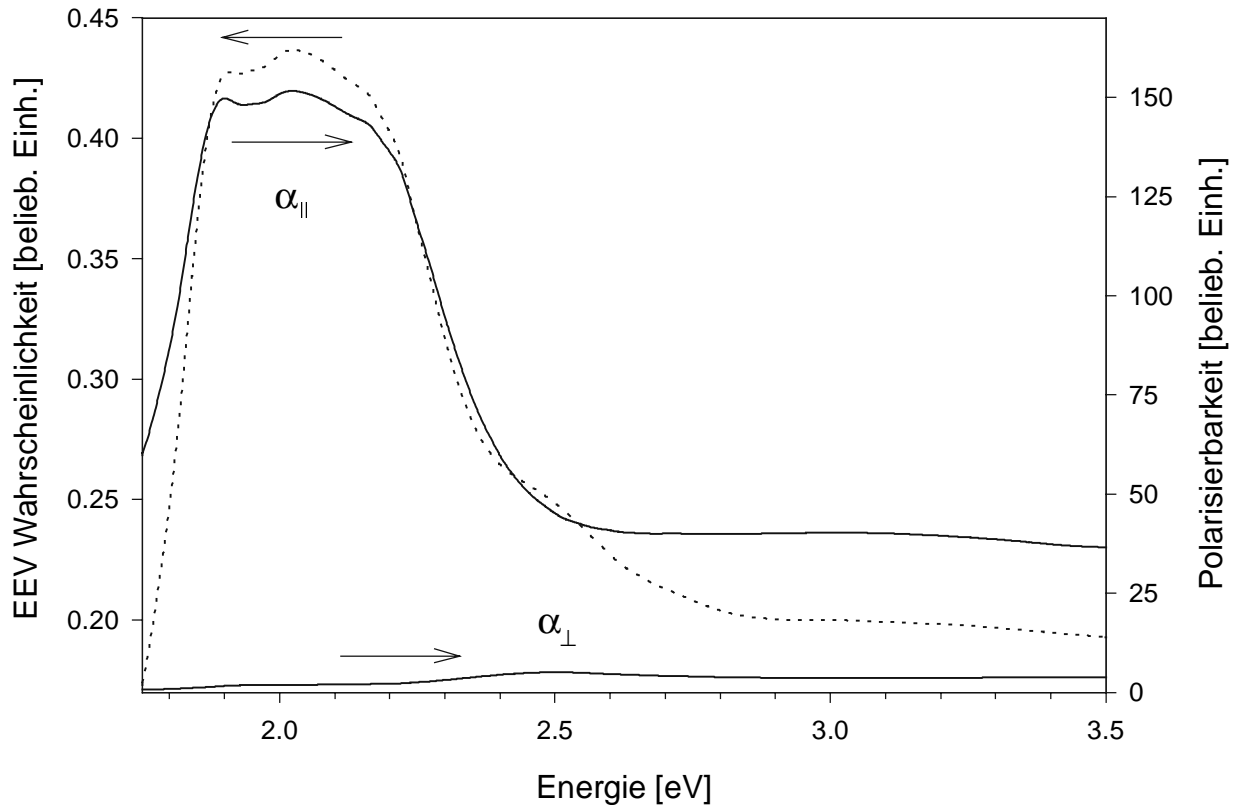


Abbildung 6.9: EEV Spektrum eines Au Ellipsoiden mit $r_1 = 8,5 \text{ nm}$ und $r_2 = 5 \text{ nm}$ auf Saphir und seine senkrechte und parallele Polarisierbarkeit.

Als (1,1) Mode läßt sich aufgrund der großen Polarisierbarkeit parallel zur Substratoberfläche die Bande bei ca. 2,0 eV identifizieren. Die breite, abgeflachte Form rührt von der starken Abweichung im Verhalten von ϵ_1 von dem für ein freies Elektronengas (siehe Anhang). Im Bereich um 2 eV bildet der Realteil der dielektrischen Funktion ein beinahe waagerechtes Plateau aus. Die (1,0) Mode taucht nur als Schulter bei 2,5 eV auf. Dies liegt an der starken Dämpfung durch Interbandabsorption, die ab hier einsetzt. Diese bedingt auch, daß die EEV Wahrscheinlichkeit für höhere Energien nicht auf einen Wert wie im Bereich 1 bis 1,5 eV absinkt.

Wie auch im Falle von Silber ändern sich die Spektren dramatisch, wenn die Teilchen statt auf dem dielektrischen Substrat Saphir auf metallischem NiAl plaziert werden (Abbildung 6.10).

Die Herkunft der sehr breiten Bande um 2 eV ist jedoch nicht ganz klar. Die Polarisierbarkeit gibt keine befriedigende Auskunft. Der Vergleich zu Silberteilchen zeigt, daß die (1,1) Mode eigentlich deutlich stärker gedämpft sein sollte. Die Plateaubildung im Realteil und das Minimum im Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Gold bei ungefähr 2 eV führen offensichtlich zu einer Abweichung vom erwarteten Verhalten. Ob es sich bei der Bande bei 2 eV um tatsächlich eine Plasmonenresonanz handelt, kann aus der Polarisierbarkeit alleine nicht abschließend beurteilt werden. Jedoch scheiden andere Möglichkeiten aus. Da nur die dielektrische Funktion in die Rechnung eingeht und diese nur die elektronischen Eigenschaften von Gold beschreibt, könnte die Anregung von Interbandübergängen als Ursache ins Spiel kommen. Interbandabsorption tritt jedoch bei Gold erst ab 2,45 eV auf, so daß man wohl in diesem Energiebereich eine Plasmonenanregung annehmen muß.

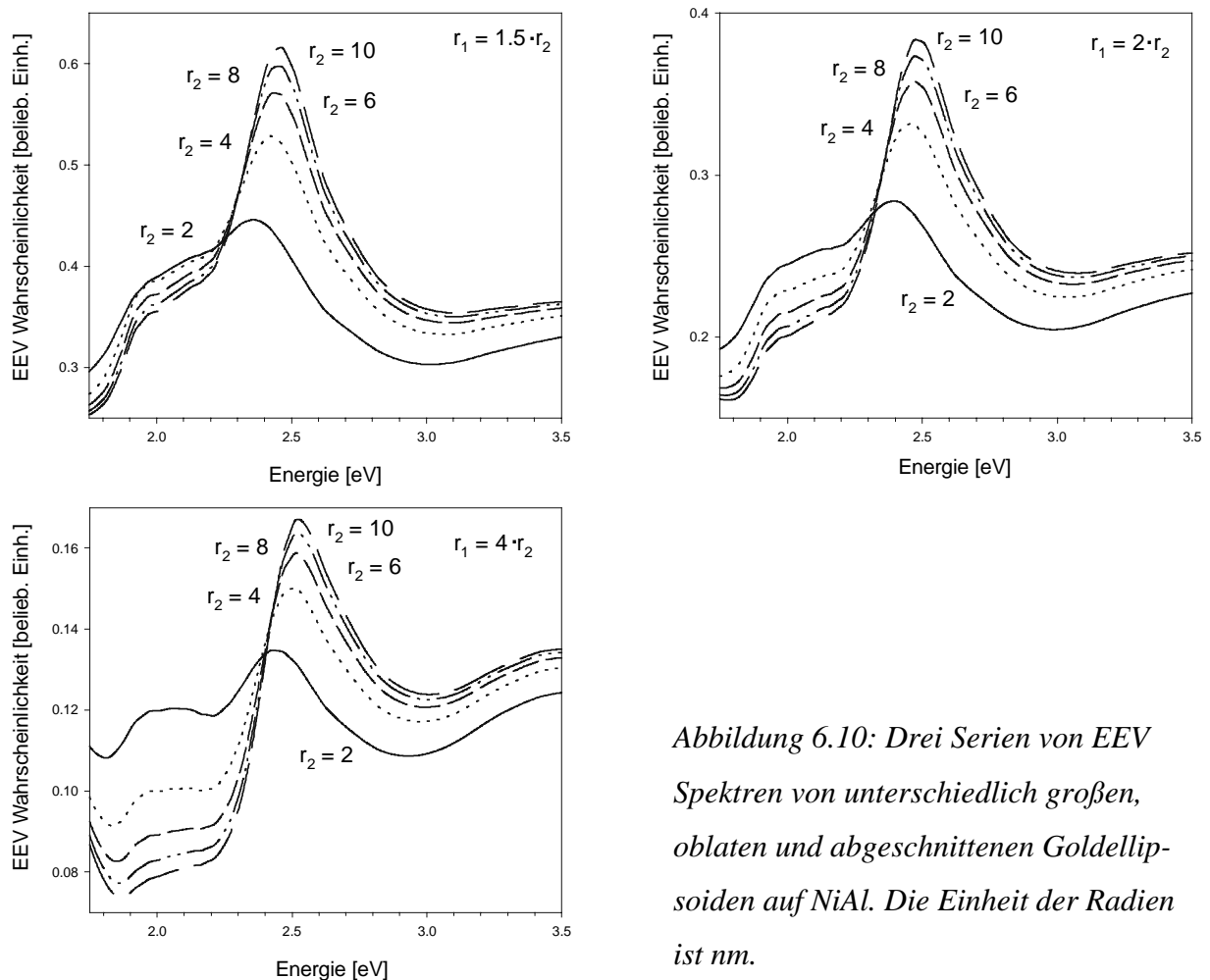


Abbildung 6.10: Drei Serien von EEV Spektren von unterschiedlich großen, oblaten und abgeschnittenen Goldellipsoiden auf NiAl. Die Einheit der Radien ist nm.

Im Bereich um 2 eV sieht man eine sehr breite, recht schwache Bande. Die vorher nur als Schulter in Erscheinung getretene hochenergetische Bande um 2,5 eV dominiert nun die Spektren. Aufgrund der starken senkrechten Polarisierbarkeit läßt sich die hochenergetische Bande klar der (1,0) Mode zuordnen (Abbildung 6.11).

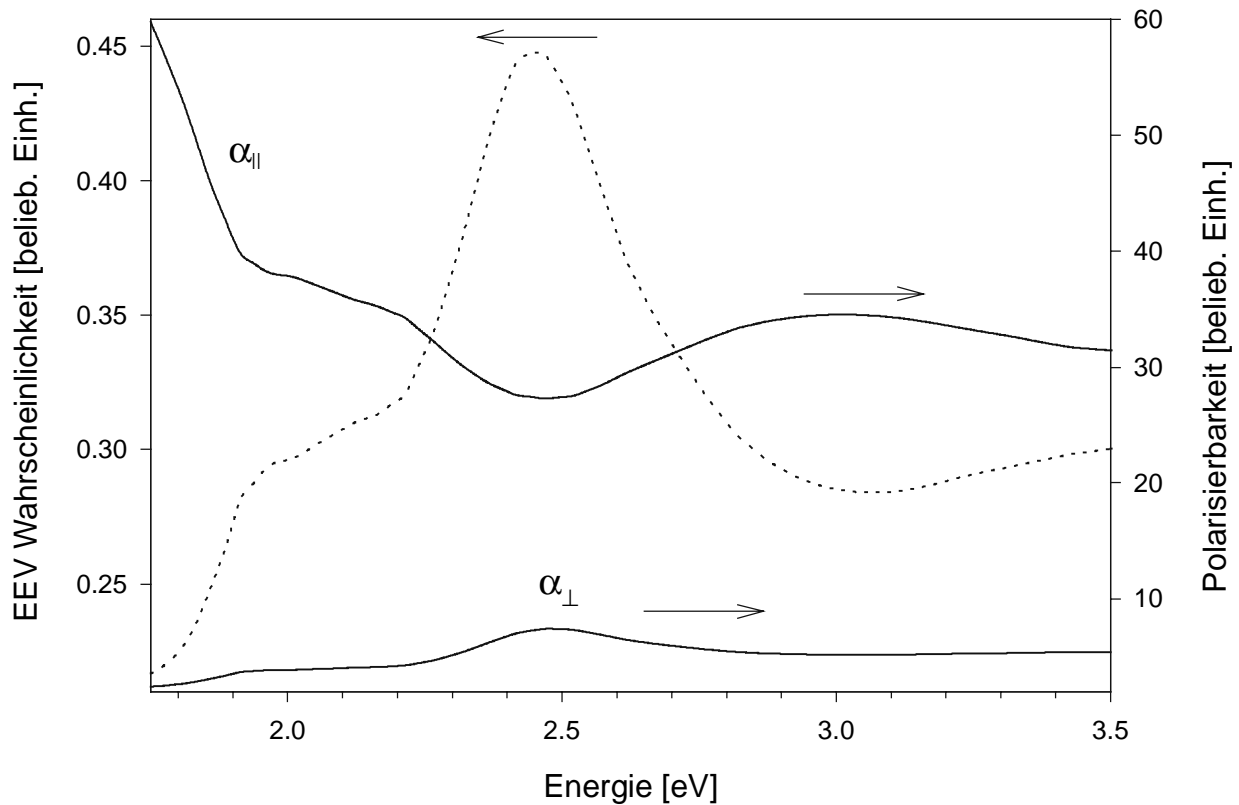


Abbildung 6.11: EEV Spektrum eines Au Ellipsoids mit $r_1 = 8,5 \text{ nm}$ und $r_2 = 5 \text{ nm}$ auf NiAl und seine senkrechte und parallele Polarisierbarkeit.

Erwartungsgemäß führt eine Variation des Radienverhältnisses zu einer Verschiebung der Resonanzenergien der Mie Plasmonen. Jedoch läßt sich eine Resonanzenergie der (1,1) Mode nur für Goldteilchen auf Saphir und der (1,0) Mode nur für Partikel auf NiAl ablesen (Abbildung 6.12). Das Verhalten entspricht qualitativ in etwa dem auch schon von Silberteilchen diskutierten. Die (1,1) Mode reagiert deutlich empfindlicher als die (1,0) Mode auf eine Änderung des Achsverhältnisses. Für Teilchen mit einem Radienverhältnis von fast 1 findet man für die (1,1) Mode eine Resonanzenergie von 2,43 eV. Bei Zunahme von r_1/r_2 bis gut 2 nimmt die Resonanzenergie steil ab, um dann für noch größere Radienverhältnisse langsam auf einen Wert von 1,68 eV abzusinken. Der Übergang von einer abgeschnittenen Goldkugel ($r_1/r_2 = 1$)

zu einem flachen, abgeschnittenen Ellipsoiden ($r_1/r_2 \gg 1$) auf NiAl führt zu einer Zunahme der Resonanzenergie der (1,0) Mode von 2,38 auf 2,51 eV. Im Gegensatz zu vergleichbaren Silberpartikeln ist somit die Änderung geringer und auch über den betrachteten Bereich von Radienverhältnissen gleichmäßiger.

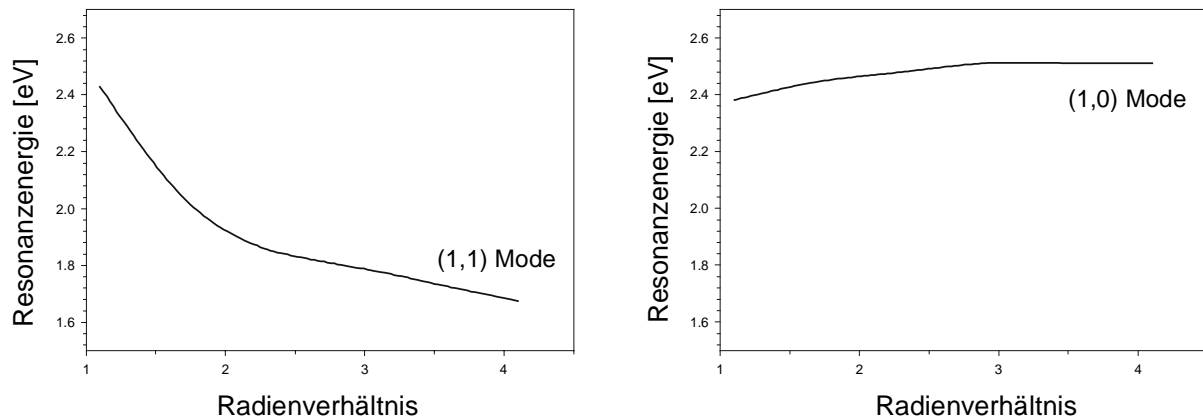


Abbildung 6.12: Abhängigkeiten der Resonanzenergien der (1,0) bzw. (1,1) Mode vom Radienverhältnis für einen Au Ellipsoid mit $r_2 = 5$ nm auf Saphir (links) bzw. NiAl (rechts).

6.3 Diskussion

Ein direkter Vergleich der Simulationsrechnungen mit den durchgeführten Experimenten ist nicht möglich. Erst recht ist der Versuch kritisch zu sehen durch Anpassen der Simulationsparameter Aussagen über die Morphologie des Inselfilmes zu treffen. Hierzu lassen sich zwei Arten von Gründen ins Feld führen. Neben prinzipiellen Einwänden aufgrund der geringen Zahl experimentell bestimmbarer Parameter und der deutlich größeren Anzahl an Variablen, die in die Simulation eingehen, sprechen zusätzlich gegen einen quantitativen Vergleich von Experiment und Simulation im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Unterschiede zwischen experimentell untersuchter Probe und simuliertem Modellsystem.

In zahlreichen Arbeiten der Vergangenheit sind mittels Anpassen der Parameter der Simulationsrechnungen und Vergleich mit den optischen Eigenschaften der Proben (in der Regel Lichtabsorption oder differentielle Reflektivität) die Form- und Größenverteilungen von Inselfilmen ermittelt worden [31, 29, 24, 10, 132, 39, 26]. Da die Anzahl der Variablen, die in die Rechnung eingehen, groß ist, entnimmt man den Wert einiger weniger (z. B. Größenverteilung, Durchmesser) aus anderen Experimenten (z. B. RTM, TEM). Es konnte vielfach eine

befriedigende Übereinstimmung mit den aus den Simulationsrechnungen extrahierten Morphologiedaten mit denen aus anderen Messungen gefunden werden. Vor einer überschwenglichen Bewertung muß jedoch gewarnt werden. Vielfach stammen die Vergleichsdaten aus TEM Messungen. Jedoch ist die Verlässlichkeit der so gewonnenen Informationen nicht immer gewährleistet. Die Teilchen müssen häufig auf besondere Substrate (Graphitfilme) übertragen oder durch Luft transportiert werden. Hierbei kann sich, wie auch unter dem Einfluß des Elektronenstrahles im Mikroskop, die Geometrie der Teilchen ändern [59, 133, 134]. Ein größeres Problem stellt jedoch die Wahl der grundsätzlichen Geometrie in der Simulation dar (Kugel oder Ellipsoid; abgeschnitten oder nicht). Gleiches gilt für die Genauigkeit des Ansatzes: Wie werden die Wechselwirkung mit dem Substrat und anderen Teilchen behandelt? Die dielektrische Funktion der Teilchen ändert sich bei kleinen Partikelgrößen, was nur in Näherung berücksichtigt werden kann. Auch muß in den meisten Fällen eine Größen- und Formverteilung behandelt werden. Die Simulation beinhalten auf jeden Fall eine lange Reihe von Parametern, die an eine nur kleine Zahl experimenteller Information angepaßt werden. Hierzu gehören die Breite und energetische Lage der Plasmonenbanden. Aus dieser Betrachtung wird klar, daß eine eindeutige Strukturbestimmung ohne zusätzliche Annahmen und Informationen nicht möglich sein kann.

Neben diesen allgemeinen Gründen sprechen auch spezielle gegen den Versuch aus den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit durch Vergleich mit den Simulationsrechnungen quantitative morphologische Informationen zu extrahieren. Das in den Simulationsrechnungen behandelte System entspricht nicht dem Schichtsystem aus Inselfilm, dünnem Oxid und metallischem Substrat. Für den extrem dünnen Oxidfilm ist der Brechungsindex auch gar nicht bekannt. Eine Anpassung einer Simulation gestaltet sich zudem schwierig aufgrund der Überlagerung der (1,1) Mode von Silberteilchen mit der Lichtemission des Substrats. Diese Mode jedoch besitzt eine deutlich größere Empfindlichkeit gegenüber Formänderungen der Teilchen als die besser aufgelöste (1,0) Mode.

7 Vergleich der Ergebnisse der Experimente und der Simulation

Trotz der oben dargestellten Einschränkungen eines quantitativen Vergleichs der Meßergebnisse mit den Simulationsrechnungen erlaubt eine Gegenüberstellung der Resultate weitere Aussagen zu treffen.

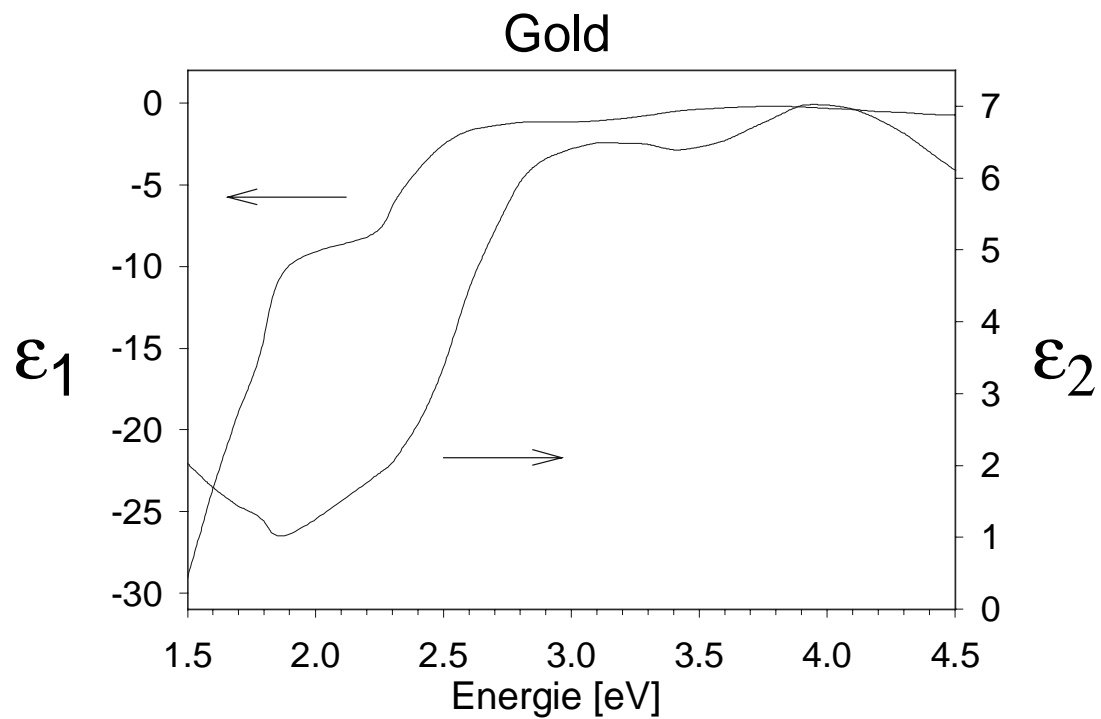
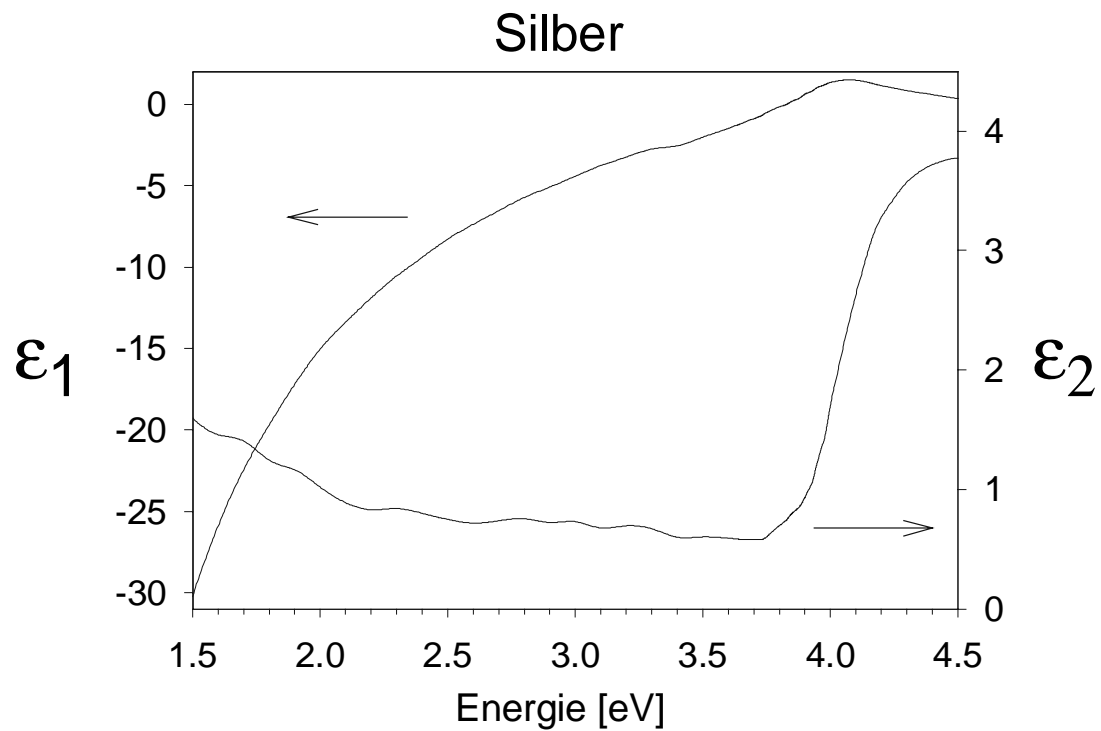
In Ergänzung zum Vergleich mit Literaturwerten unterstützen die Simulationsrechnungen die Zuordnung der gemessenen Kathodolumineszenzspektren der Gold- und Silberteilchen zu den Moden der Mie Plasmonen. So bestätigen die Rechnungen für Silbernanopartikel, daß die hochenergetische Bande in den Spektren von der (1,0) Mode des Plasmons stammt. Die gefundene, sehr breite, nicht aufgelöste und von der Substratmission teilweise überdeckte Bande im niederenergetischen Bereich der Spektren läßt sich der (1,1) Mode zuordnen. Diese Schlüsse lassen sich aus der energetischen Lage der Banden ziehen. Die gemessene Polarisation des emittierten Lichts im Vergleich mit der richtungsabhängigen Polarisierbarkeit des Inselfilms bestätigen die Zuordnungen.

Die Interpretation der Lichtemission der Goldnanopartikel gestaltet sich etwas schwieriger, jedoch zeigen die Simulationsergebnisse wie auch der Vergleich zu Messungen anderer Arbeitsgruppen, daß die gefundene Lichtemission von der (1,1) Mode des Mie Plasmons herührt.

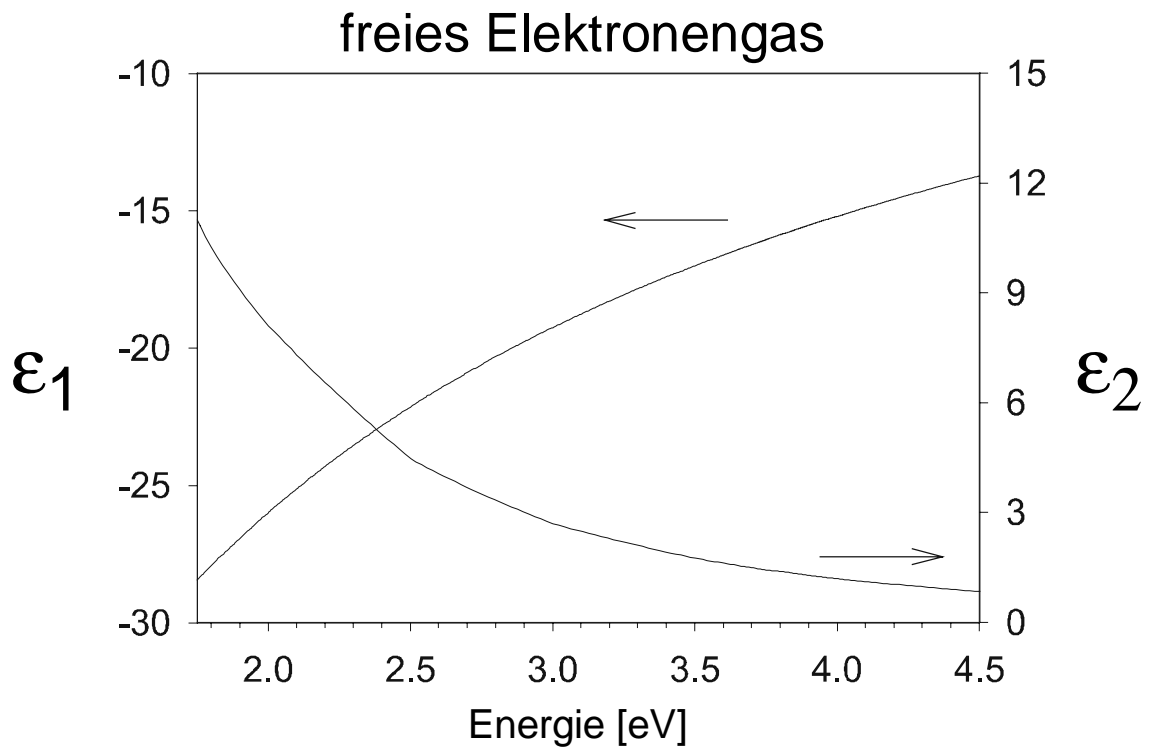
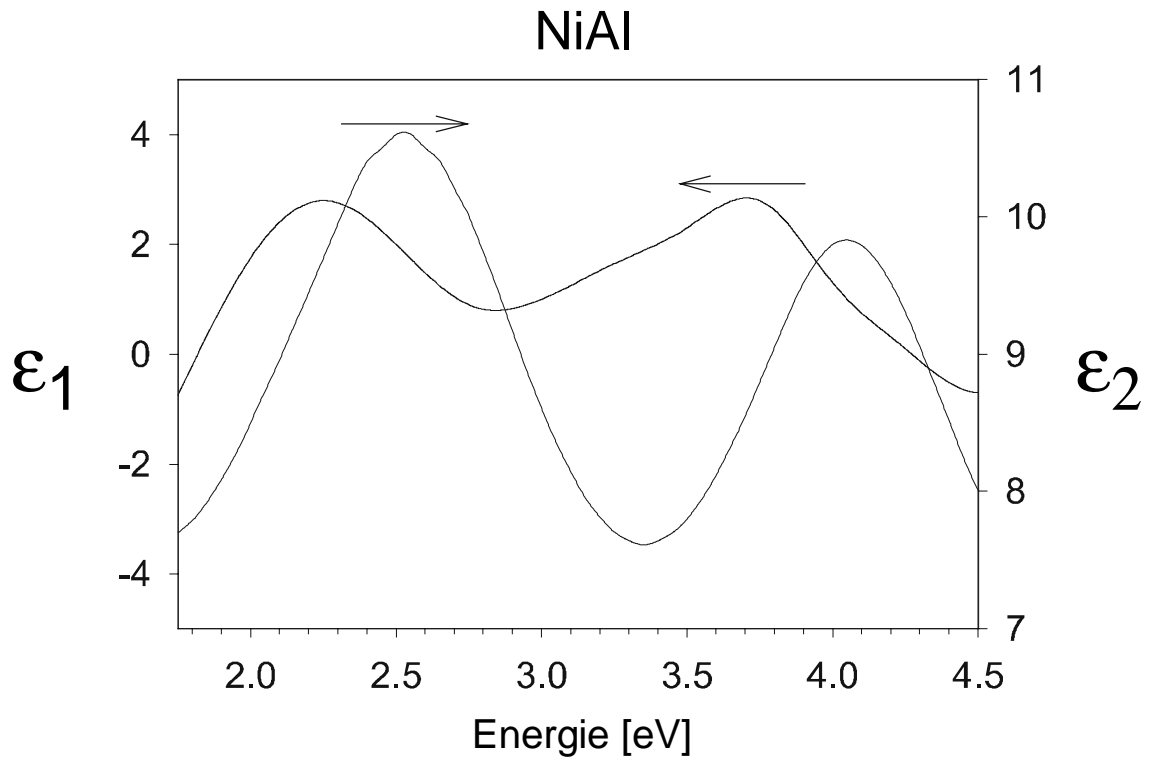
Betrachtet man die in den eigenen Versuchen gefundene energetische Lage der (1,0) Mode des Mie Plasmons in verschiedenen Silberteilchen, so fällt die schon im Kapitel Experimentelle Ergebnisse im Vergleich zu anderen Messungen festgestellte, hohe Resonanzenergie auf, die auch über den Werten der Simulationsrechnungen liegt. Hier zeigt sich also deutlich der Einfluß des metallischen Substrats, das aufgrund seines großen Imaginärteils in der dielektrischen Funktion zu einer Verschiebung der Plasmonenresonanz zu höheren Energien beiträgt. Die zu niedrigen Resonanzenergien aus den Simulationsrechnungen ergeben sich daraus, daß das Modell, das der Simulation zugrunde liegt, nicht die Phasenverschiebung zwischen oszillierendem Dipol und Bildladungsdipol erfassen kann. Dies kann als indirekte Bestätigung für die Blauverschiebung der Resonanzenergie durch die Phasenverschiebung angesehen werden. Die in den Simulationsrechnungen gefundenen Halbwertsbreiten für die (1,0) Mode liegen deutlich unter den Werten aus den Messungen. Die schon in der Beschreibung der Morphologie der Nanopartikel im Kapitel Grundlagen aufgeführte Größen- und Formverteilung tritt hier deutlich hervor. Auch der Vergleich mit den Halbwertsbreiten der Emissionbanden einzelner Nanoteilchen zeigt dies [66]. Die Halbwertsbreite der Banden in den experimentell

ermittelten Spektren sind also weitestgehend durch inhomogene Verbreiterung bestimmt. Die gefundene Einengen der Größen- und Formverteilung der Nanoteilchen durch Tempern führt auch nicht zu einer monodispersen Verteilung.

Anhang



Dielektrizitätszahlen von Silber und Gold [131]. Abgebildet ist der Real- (ϵ_1) und Imaginärteil (ϵ_2) für Frequenzen des UV-VIS Bereichs.



Dielektrizitätszahlen von NiAl [95] und einem freien Elektronengas. Abgebildet ist der Real- (ϵ_1) und Imaginärteil (ϵ_2) für Frequenzen des UV-VIS Bereichs. Die DK des freien Elektronengases wurde nach Gl. 2.25 mit einer Plasmonenenergie von 9 eV und einer Dämpfung $\tau = 1 \text{ eV}^{-1}$ berechnet.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Mie, *Annalen der Physik* 25, 377 (1908)
- [2] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)* 147, 145 (1857)
- [3] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995
- [4] U. Kreibig, *Journal of Physics F: Metal Physics* 4, 999 (1974)
- [5] W. A. Weyl, *Colored Glass*, Sheffield Society of Glas Technology, 1951
- [6] R. Borek, K.-J. Berg, G. Berg, *Glass Science and Technology* 71, 352 (1998)
- [7] J. M. Ballesteros, J. Solis, R. Serna, V. N. Afonso, *Applied Physics Letters* 74, 2791 (1999)
- [8] A. Henglein, *Chemical Reviews* 89, 1861 (1989)
- [9] H. Sonntag, K. Strenge, *Koagulation und Stabilität disperser Systeme*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1970
- [10] U. Kreibig, P. Zacharias, *Zeitschrift für Physik* 231, 128 (1970)
- [11] G. Schmid, R. Pfeil, R. Böse, F. Baudermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chemische Berichte* 114, 3634 (1981)
- [12] J. P. Wilcoxon, S. A. Craft, *Journal of Chemical Physics* 108, 9137 (1998)
- [13] W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Solid State Physics* 40, 93 (1987)
- [14] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, *Physical Review Letters* 45, 821 (1980)
- [15] U. Heiz, A. Vayloyan, E. Schumacher, *Review of Scientific Instruments* 68, 3718 (1997)
- [16] H. G. Craighead, G. A. Niklasson, *Applied Physics Letters* 4, 1134 (1984)
- [17] C. T. Campbell, *Surface Science Reports* 27, 1 (1997)
- [18] C. R. Henry, *Surface Science Reports* 31, 231 (1998)
- [19] H.-J. Freund, *Angewandte Chemie* 109, 444 (1997)
- [20] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Herausgeber), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [21] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* 281, 1647 (1998)
- [22] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *Journal of Physical Chemistry* 103, 9573 (1999)
- [23] R. H. Doremus, *Journal Chemical Physics* 42, 414 (1965)
- [24] F. Stietz, F. Träger, *Philosophical Magazine B* 79, 1281 (1999)

- [25] F. Stietz, F. Träger, *Physikalische Blätter* 55, 57 (1999)
- [26] I. Simonsen, R. Lazzari, J. Jupille, S. Roux, *Physical Reviews B* 61, 7722 (2000)
- [27] F. Fujimoto, K. Komaki, K. Ishida, *Journal of the Physical Society of Japan* 23, 1186 (1967)
- [28] J. W. Little, T. A. Callcott, T. L. Ferrell, E. T. Arakawa, *Physical Reviews B* 29, 1606 (1984)
- [29] T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz, F. Träger, *Surface Science* 432, 257 (1999)
- [30] A. Moussiaux, A. Ronveaux, A. Lucas, *Canadian Journal of Physics* 55, 1423 (1977)
- [31] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, *Thin Solid Films* 21, 173 (1974)
- [32] J. C. Maxwell Garnett, *Physical Transactions* 203, 385 (1904); 205, 237 (1906)
- [33] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York, 1966
- [34] W. Greiner, *Klassische Elektrodynamik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 1991
- [35] M. M. Wind, P. A. Bobbert, J. Vlieger, D. Bedeaux, *Physica A* 143, 164 (1987)
- [36] M. M. Wind, J. Vlieger, D. Bedeaux, *Physica A* 141, 33 (1987)
- [37] F. Abelès, *Optical Properties of Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1972
- [38] C. Gerthsen, H. O. Kneser, *Physik*, Springer Verlag, Berlin, 1969
- [39] S. Norrman, T. Andersson, C. G. Granqvist, O. Hunderi, *Physical Reviews B* 18, 674 (1978)
- [40] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehardt & Winston, Philadelphia, 1976
- [41] L. H. Hoddeson, G. Baym, *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical & Physical Sciences*, 371, 8, 1980
- [42] C. Bréchniga, Ph. Cahuzac, N. Kebaili, J. Leygnier, A. Sarfati, *Physical Review Letters* 68, 3916 (1992)
- [43] V. V. Kresin, *Physics Reports* 220, 1 (1992)
- [44] U. Kreibig, L. Genzel, *Surface Science* 156, 678 (1985)
- [45] A. Liebsch, *Physical Reviews B* 48, 11317 (1993)
- [46] W. Ekardt (Herausgeber), *Metal Clusters*, Wiley, West Sussex, 1999
- [47] M. Rocca, F. Moresco, U. Valbusa, *Physical Reviews B* 45, 1399 (1992)
- [48] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Progress in Surface Science* 61, 127 (1999)
- [49] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Francy, H. Ibach, *Surface Science* 259, 235 (1991)
- [50] K. Müller, H. Lindner, D. M. Zehner, G. Ownby, *Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft* 25, 1130 (1990)

- [51] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, Th. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, *Surface Science* 318, 61 (1994)
- [52] H. Isern, G. R. Castro, *Surface Science* 211/212, 865 (1989)
- [53] R. M. Jaeger, J. Libuda, M. Bäumer, K. Homann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 64/65, 217 (1993)
- [54] S. Stempel, Doktorarbeit, FU-Berlin, 1998
- [55] E. Bauer, *Zeitschrift für Kristallographie* 110, 372 (1958)
- [56] C. H. F. Peden, K. B. Kidd, N. D. Shinn, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 9, 1518 (1991)
- [57] H. Poppa, *Catalysis Reviews – Science and Engineering* 35, 359 (1993)
- [58] M. Meunier, C. R. Henry, *Surface Science* 307, 514 (1994)
- [59] J. M. Cowley in A. T. Hubbard, *The handbook of surface imaging and visualization*, CRC Press, Boca Raton, 1995
- [60] J. Libuda, Doktorarbeit, Ruhr Universität Bochum, 1996
- [61] I. M. Lifshitz, V. V. Slezov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19, 35 (1961)
- [62] C. Wagner, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 65, 581 (1961)
- [63] G. Wulff, *Zeitschrift für Kristallographie* 34, 449 (1901)
- [64] H.-J. Freund, B. Dillmann, D. Ehrlich, M. Haßel, R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, C. A. Ventrice Jr., F. Winkelmann, S. Wohlrab, C. Xu, Th. Bertrams, A. Brodde, H. Neddermeyer, *Journal of Molecular Catalysis* 82, 143 (1993)
- [65] N. Nilius, Doktorarbeit, Humboldt-Universität Berlin, in Arbeit
- [66] N. Nilius, N. Ernst, H.-J. Freund, *Physical Review Letters*, zur Veröffentlichung angenommen
- [67] Th. Bertrams, F. Winkelmann, Th. Uttich, H.-J. Freund, H. Neddermeyer, *Surface Science* 333, 1515 (1995)
- [68] J. Libuda, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 12, 2259 (1994)
- [69] D. G. van Campen, J. Hrbek, *Journal of Physical Chemistry* 99, 16389 (1995)
- [70] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- [71] J. P. Feibelman, in N. H. Tolk (Herausgeber) *Springer Series in Chemical Physics* 24 *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET I*, Springer Verlag, Berlin, 1983

- [72] P. W. Erdman, E. C. Zipf, *Review of Scientific Instruments* 53, 225 (1982)
- [73] M. Adelt, R. Körber, W. Drachsel, H.-J. Freund, *Review of Scientific Instruments* 70, 3886 (1999)
- [74] A. Lamouri, W. Müller, I. L. Krainsky, *Physical Rev. B*, 50, 4764 (1994)
- [75] W. Steckelmacher, M. W. Lucas, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 12, 961 (1979)
- [76] T. S. Green, G. A. Proca, *Review of Scientific Instruments* 41, 1409 (1970)
- [77] J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, S. C. Greer, *Building scientific apparatus*, Addison-Wesley, Redwood City, 1989
- [78] SIMION 3D Version 6.0 von D. A. Dahl, 43ed ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, May 21-26 1995, Atlanta, Georgia, Seite 717
- [79] H. P. Kallmann, G. M. Spruch (Herausgeber), *Luminescence of organic and inorganic materials*, Wiley, New York, 1962
- [80] W.-S. Cho, M. Yashima, M. Kakihana, A. Kudo, T. Sakata, M. Yoshimura, *Applied Physics Letters* 66, 1027 (1995)
- [81] M. P. Klyan, V. A. Kritskii, Yu. A. Kulyupin, Yu. N. Kucherenko, K. N. Philipchak, S. S. Pop, *Soviet. Physics JETP* 59, 653 (1984)
- [82] P. Borziak, I. Konovalov, Yu. Kulyupin, K. Pilichak, *Thin Solid Films* 35, L9 (1976)
- [83] A. P. Kobzev, S. Michalak, E. Rutkowski, I. M. Frank, *Soviet Journal of Nuclear Physics* 15, 184 (1972)
- [84] M. P. Klyap, V. A. Kritskii, S. S. Pop, *Optical Spectroscopy (USSR)* 57, 576 (1984)
- [85] H. Boersch, C. Radeloff, G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik* 165, 464 (1961)
- [86] H. Boersch, P. Dobberstein, D. Fritzsche, G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik* 187, 97 (1965)
- [87] I. Frank, V. Ginsburg, *Journal of Physics* 9, 359 (1945)
- [88] A. Kramers, *Philosophical Magazine* 46, 836 (1923)
- [89] N. H. Tolk, L. C. Feldman, J. S. Kraus, R. J. Morris, M. M. Traum, J. C. Tully, *Physical Review Letters* 46, 134 (1981)
- [90] A. Mooradian, *Physical Review Letters* 22, 185 (1969)
- [91] M. I. Molotskii, *Soviet Physics Solid State* 22, 152 (1980)
- [92] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, McGraw-Hill, New York, 1966
- [93] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer Verlag, Berlin, 1993

- [94] J. J. Rechten, C. R. Kannewurf, J. O. Brittain, *Journal of Applied Physics* 38, 3045 (1967)
- [95] H. Jacobi, R. Stahl, *Zeitschrift für Metallkunde* 60, 106 (1969)
- [96] H. Jacobi, R. Stahl, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34, 1737 (1973)
- [97] D. J. Peterman, R. Rosei, D. W. Lynch, V. L. Moruzzi, *Physical Review B* 21, 5505 (1980)
- [98] D. Knab, C. Koenig, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2, 465 (1990)
- [99] K. J. Kim, B. N. Harmon, D. W. Lynch, *Physical Review B* 43, 1948 (1991)
- [100] K. Schlemper, L. K. Thomas, *Physical Review B* 50, 17802 (1994)
- [101] S. N. Jasperson, S. F. Schnatterly, *Physical Review B* 188, 759 (1969)
- [102] R. Orłowski, H. Rather, *Surface Science* 54, 303 (1976)
- [103] M. S. Chung, T. A. Callcott, E. Kretschmann, E. T. Arakawa, *Surface Science* 91, 245 (1980)
- [104] E. A. Stern, *Physical Review Letters* 19, 1321 (1967)
- [105] R. H. Ritchie, *Physical Review* 106, 874 (1957)
- [106] J. Crowell, R. H. Ritchie, *Physical Review* 172, 436 (1968)
- [107] J. W. Little, T. L. Ferrell, T. A. Callcott, E. T. Arakawa, *Physical Review B* 26, 5953 (1982)
- [108] F. Fujimoto, K. Komaki, *Journal of the Physical Society of Japan* 25, 1679 (1968)
- [109] Th. Kokkinakis, K. Alexopoulos, *Physical Review Lett* 28, 1632 (1972)
- [110] E. Rohloff, *Zeitschrift für Physik* 132, 643 (1952)
- [111] M. Mennig, K.-J. Berg, F. Fröhlich, *Conference Proceedings of the 6th International Symposium on High Purity Materials in Science and Technology*, Dresden, 1985
- [112] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer, *Physical Review B* 48, 18178 (1993)
- [113] T. Hildebrandt, H. Goldbach, M. Henzler, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Münster, 1999
- [114] R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, M. Tschudy, *Physical Review Letters* 74, 102 (1995)
- [115] M. H. Langelaar, M. Breeman, D. O. Boerma, *Surface Science* 352-354, 597 (1996)
- [116] L. Bardotti, M. C. Bartelt, C. J. Jenks, C. R. Stoldt, J.-M. Wen, C.-M. Zhang, P. A. Thiel, J. W. Evans, *Langmuir* 14, 1487 (1998)
- [117] F. Montalenti, R. Ferrando, *Physical Review B* 59, 5881 (1999)
- [118] G. Blyholder, *Journal of Physical Chemistry* 68, 2772 (1964)

- [119] A. Otto, *Journal of Raman Spectroscopy* 22, 743 (1991)
- [120] P. Basu, D. Panayotov, J. T. Yates, Jr., *Journal of the American Chemical Society* 110, 2074 (1988)
- [121] C. G. Granqvist, O. Hunderi, *Solid State Communications* 19, 939 (1976)
- [122] C. G. Granqvist, O. Hunderi, *Physical Review B* 16, 3513 (1977)
- [123] G. A. Niklasson, H. G. Craighead, *Thin Solid Films* 125, 165 (1985)
- [124] R. J. Warmack, S. L. Humphrey, *Physical Review B* 34, 2246 (1986)
- [125] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, *Surface Science* 446, 31 (2000)
- [126] H. Ibach, D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York, 1982
- [127] M. Rocca, M. Lazzarino, U. Valbusa, *Surface Science* 269-270, 560 (1992)
- [128] J. C. Ingram, K. W. Nebesny, J. E. Pemberton, *Applied Surface Science* 44, 279 (1990)
- [129] E. Kretschmann, T. A. Callcott, E. T. Arakawa, *Surface Science* 91, 237 (1980)
- [130] R. Lazzari, J. Jupille, unpublished results
- [131] E. D. Palik (Herausgeber), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Orlando, 1985
- [132] U. Kreibig, B. Schmitz, H. D. Breuer, *Physical Review B* 36, 5027 (1987)
- [133] H. Doraiswamy, L. D. Marks, *Surface Science* 348, L67 (1996)
- [134] A. Hovie, *Nature* 320, 684 (1986)
- [135] J. W. Mitchell, R. G. Goodrich, *Phys. Rev. B* 32, 4969 (1985)
- [136] A. Gustafsson, M.-E. Pistol, L. Montelius, L. Samuelson, *Journal of Applied Physics* 84, 1715 (1998)
- [137] M. M. Chaudhri, *Philosophical Magazine Letters* 77, 7 (1998)
- [138] Y. S. Boyarskaya, M. V. Nazarov, T. A. Nazarova, A. R. Gareeva, R. P. Zhitaru, *Physica Status Solidi A* 142, 35 (1994)
- [139] C. Ballesteros, J. Piqueras, J. Llopis, R. Gonzalez, *Physica Status Solidi A* 83, 645 (1984)
- [140] W. Fowler, Beall, D. B. Fitchen, C. H. Henry, Klein, V. Miles, *Physics of color centers*, Academic Press, New York, 1968
- [141] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice Hall, New Jersey, 1971
- [142] L. J. Brillson, *Surface Science* 299-300, 909 (1994)
- [143] J. Singh, *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*, MacGraw-Hill, New York, 1993

[144] V. Dose, *Progress in Surface Science* 13, 225 (1983)

Lebenslauf

Name	Maik Adelt
Geburtsdatum	23. September 1970
Geburtsort	Würselen
1977-1981	Gerhard-Tersteegen-Grundschule Ratingen Tiefenbroich, NRW
1981-1982	Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium Ratingen, NRW
1982 - 1990	Chiemgau-Gymnasium Traunstein, Bayern
VI. 1990	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife
VII. 1990 - VI. 1991	Wehrdienst
1991	Beginn Studium der Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
X. 1993	Diplomvorprüfung in Chemie
1994-1995	Aufenthalt an der University of North Carolina at Chapel Hill, USA
XI. 1996	Diplomprüfung in Chemie Diplomarbeit: 'Laserspektroskopie an Benzol-Wasser Clustern' im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Kleinermans, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I, Universität Düsseldorf
seit XII. 1996	Promotion über 'Untersuchungen zur Plasmonenanregung von Silber- und Goldteilchen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ mittels Kathodolumineszenz' am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Chemische Physik, Prof. Dr. H.-J. Freund, Berlin