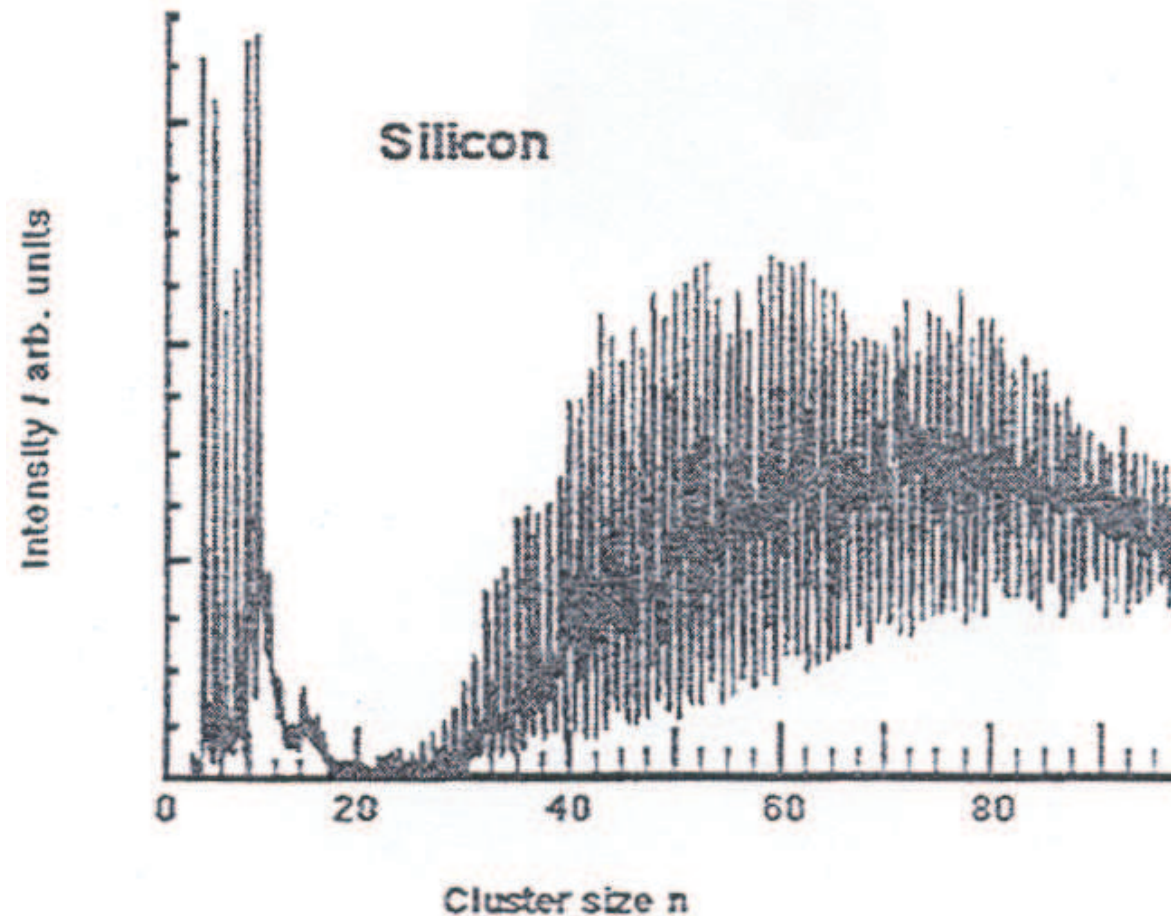


Halbleitercluster

Cluster aus Halbleitern

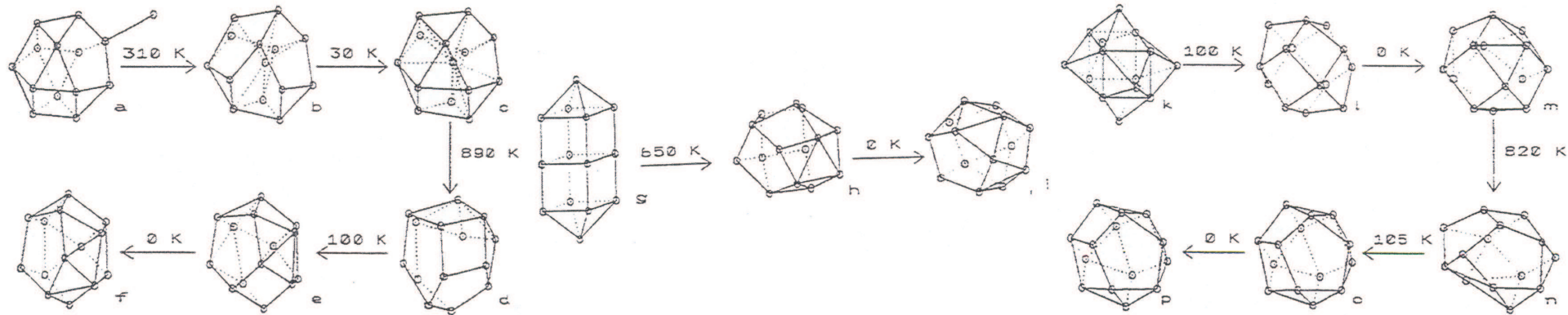
- Insbesondere von Clustern aus im Festkörper halbleitenden Materialien wie Si oder Ge hatte man sich sehr viel für mögliche Anwendungen versprochen
- Diese Wünsche haben sich jedoch nicht erfüllt, da sich die Eigenschaften von z.B. kleinen Si-Clustern sich grundlegend von denen des Festkörpers unterscheiden
- Im folgenden werden exemplarisch die Eigenschaften von Si-Clustern diskutiert

Si Massenspektrum



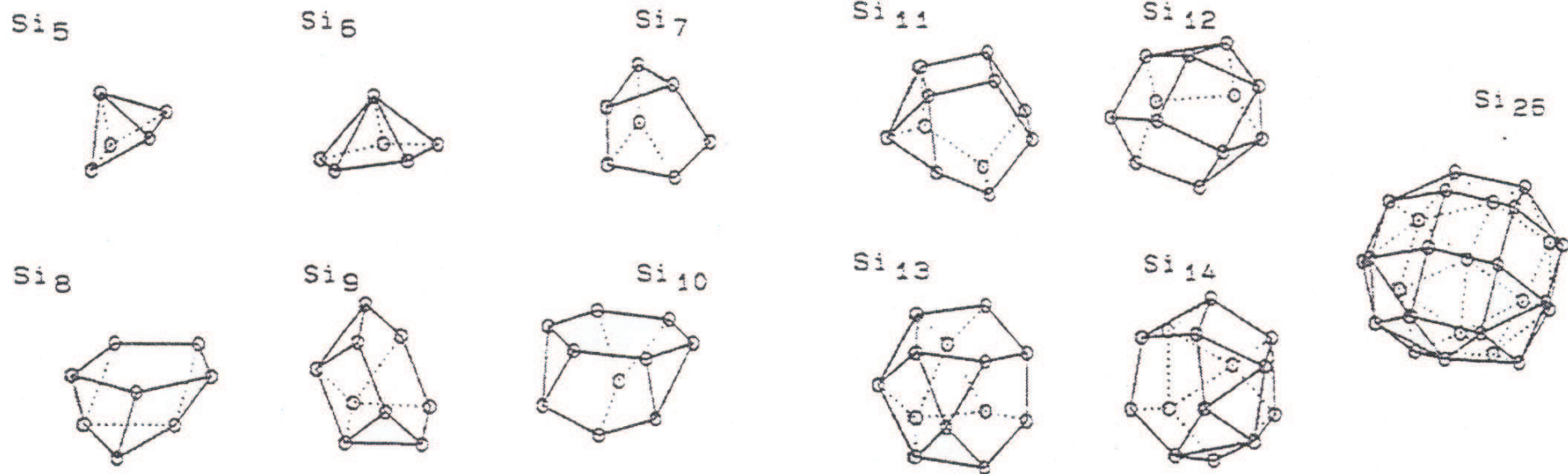
- Ähnlich dem vom Kohlenstoff, jedoch werden immer gerad- und ungeradzahlige Cluster beobachtet
- Keine Si-Fullerene

Si Strukturberechnung



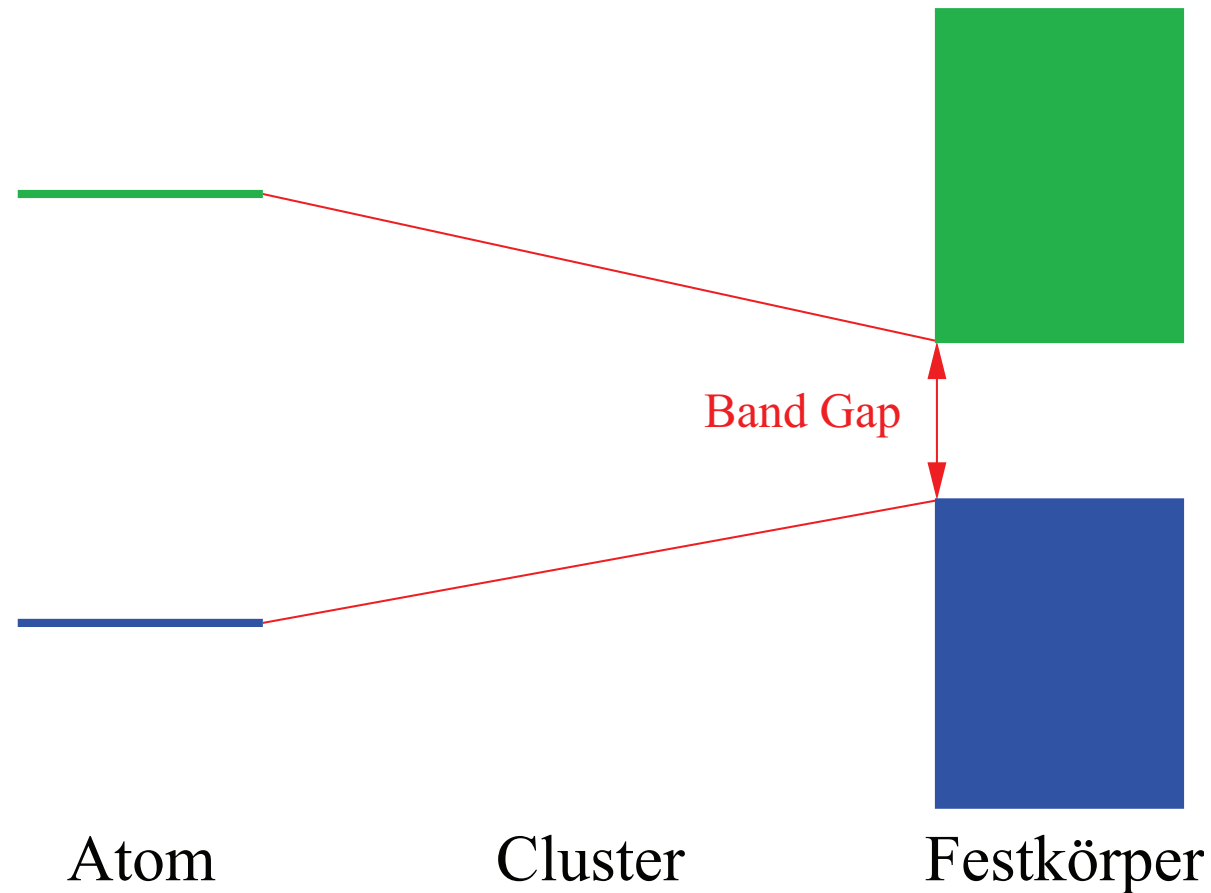
- Berechnung der geometrischen Struktur am Beispiel von Si_{14} -Clustern
- Simulation mittels Molekulardynamik, um die Grundzustandsstruktur zu finden
- Gezieltes Heizen und Abkühlen der Cluster

Struktur kleiner Si Cluster



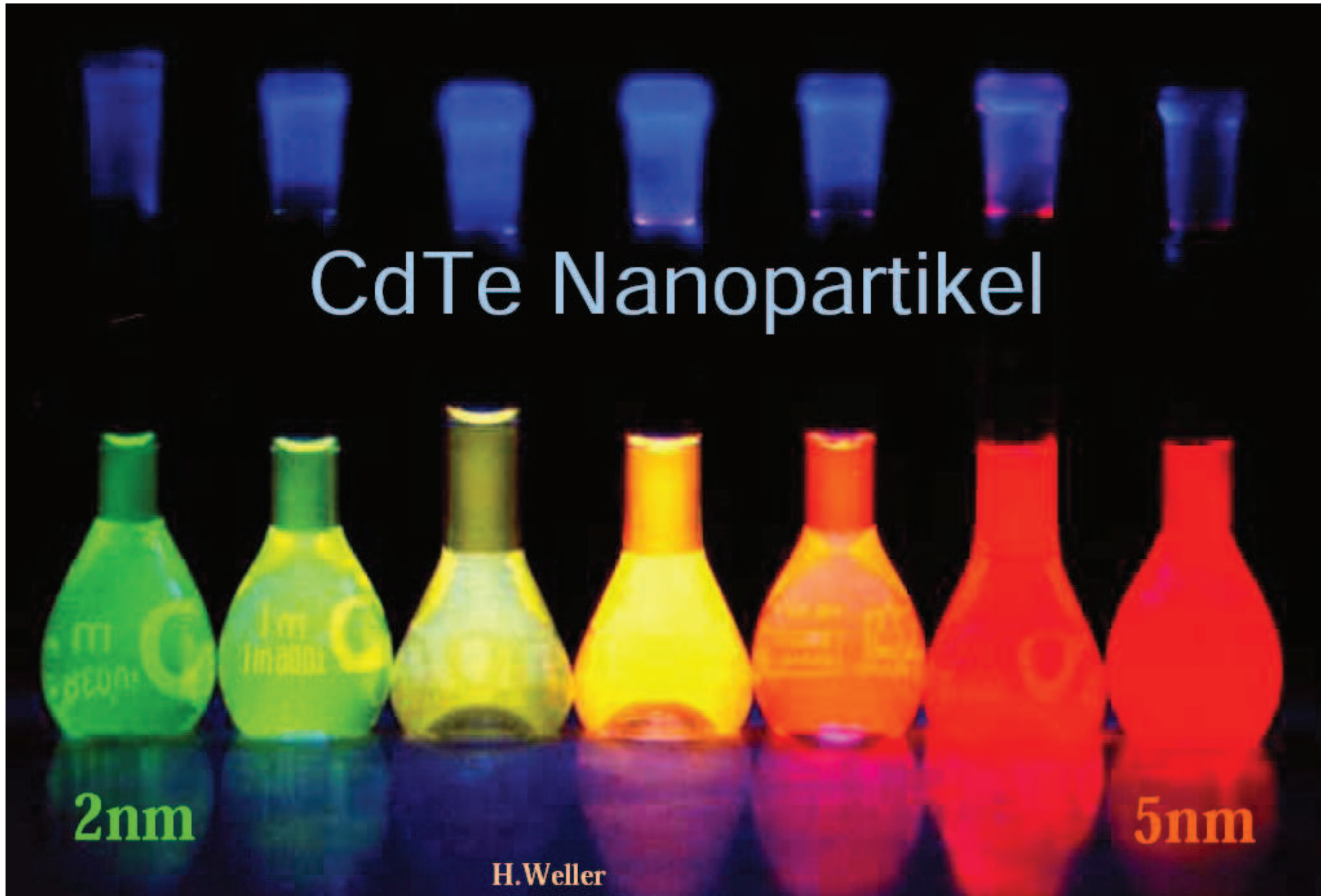
- Geometrische Struktur von kleinen Si_n -Clustern
- Typische Elektronenpopulation: $3s^{1.75}3p^{2.25} - 3s^{1.95}3p^{2.05}$
- Fast keine sp Hybridisierung
- Vollkommen anderes Bindungsverhalten als im Festkörper

Si: Elektronische Struktur

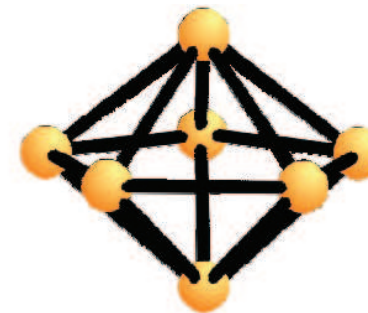
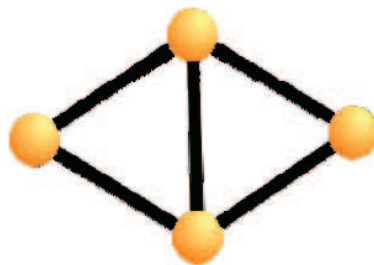
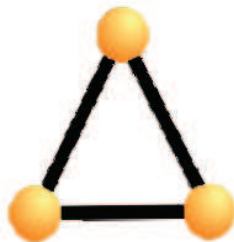
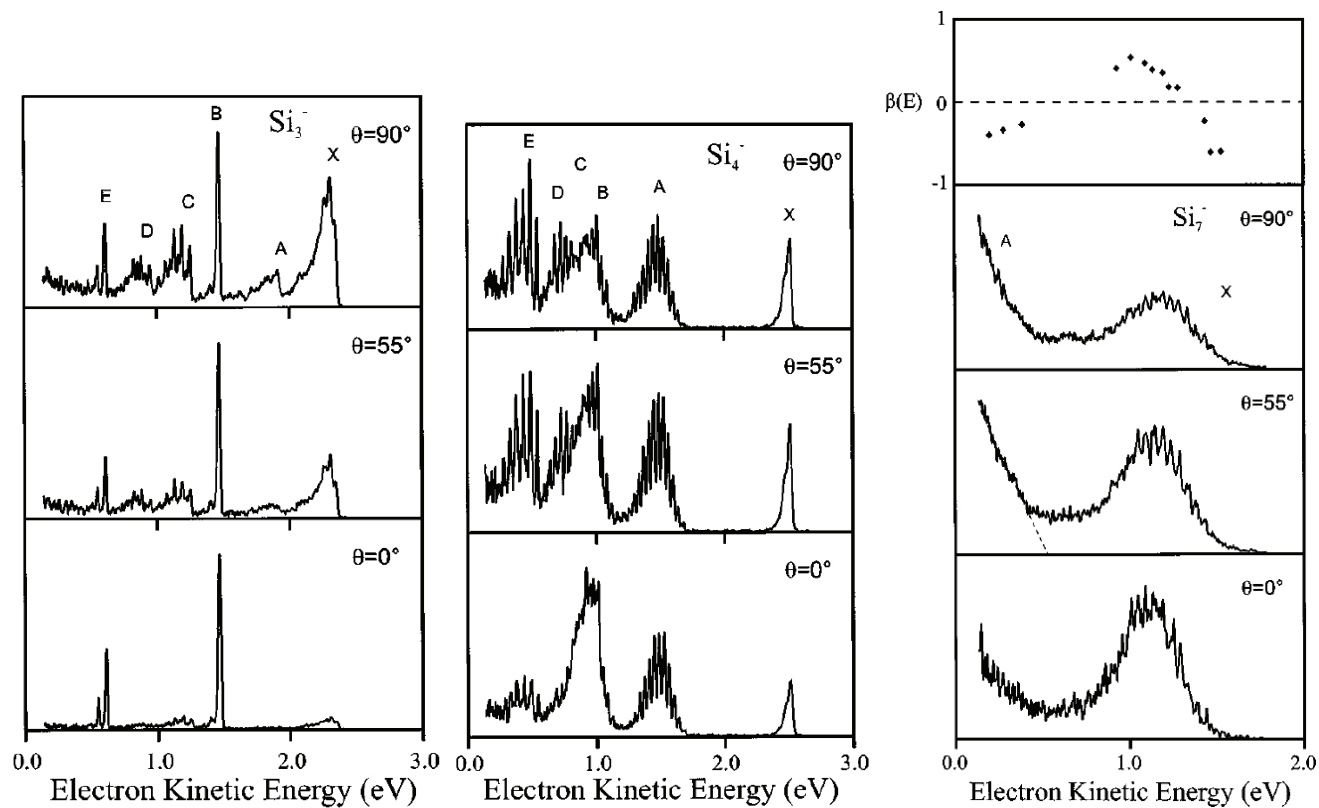


- Erwartung: Bandabstand nimmt mit zunehmender Clustergröße ab
- Elektronische Struktur \Rightarrow Photoemission

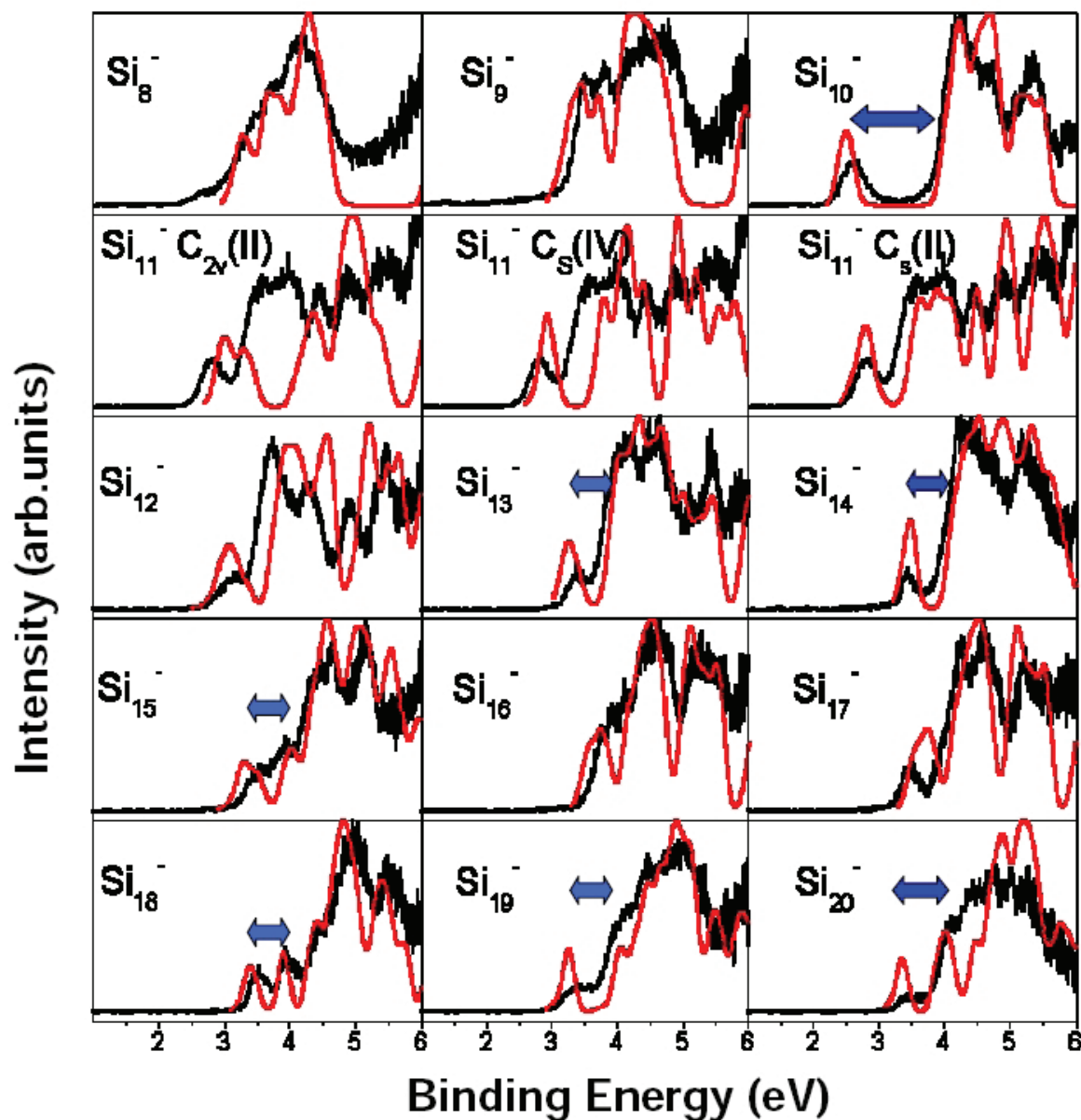
Halbleiter Cluster



Si Photoemission



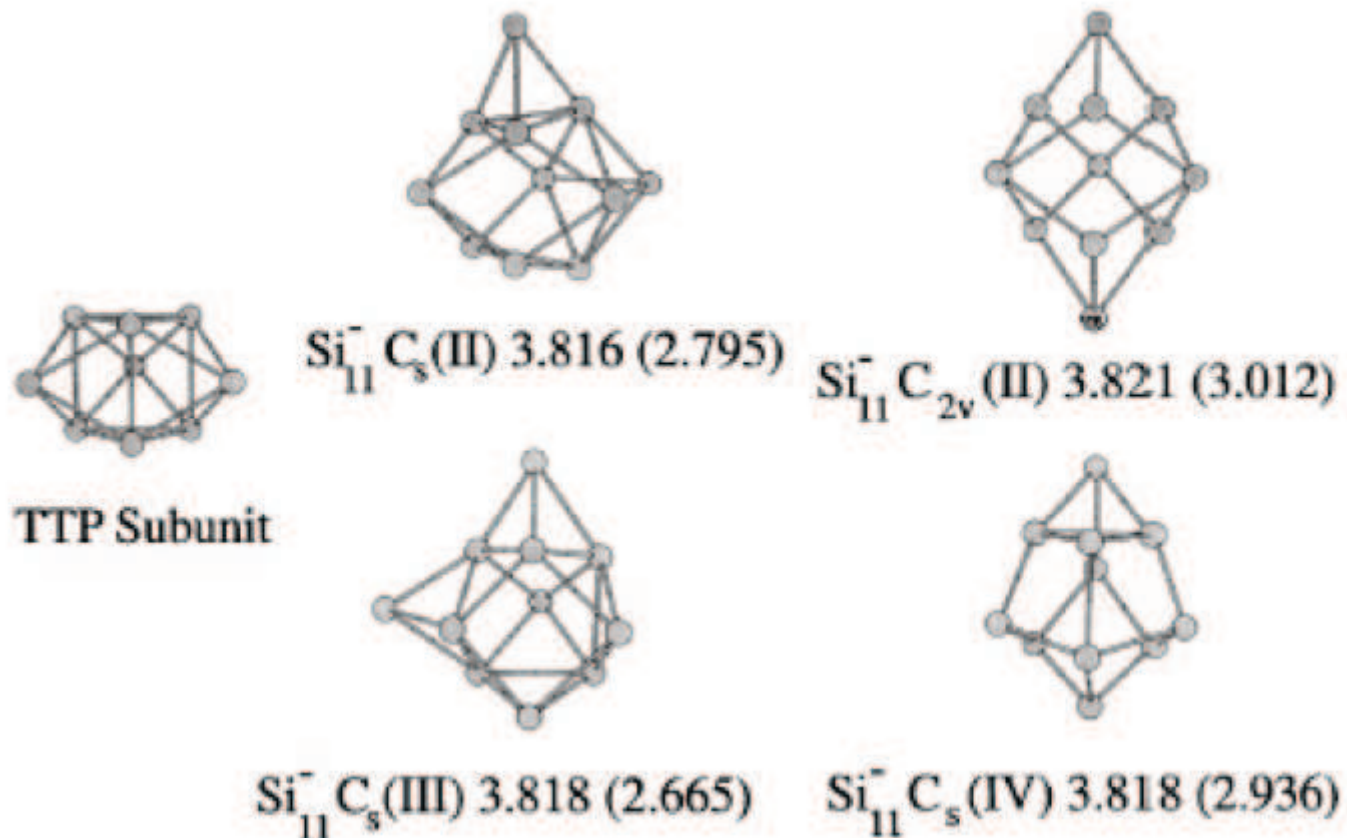
Si Photoemission



- HOMO-LUMO Abstand = “Band gap” bleibt fast konstant im Bereich bis Si₂₀

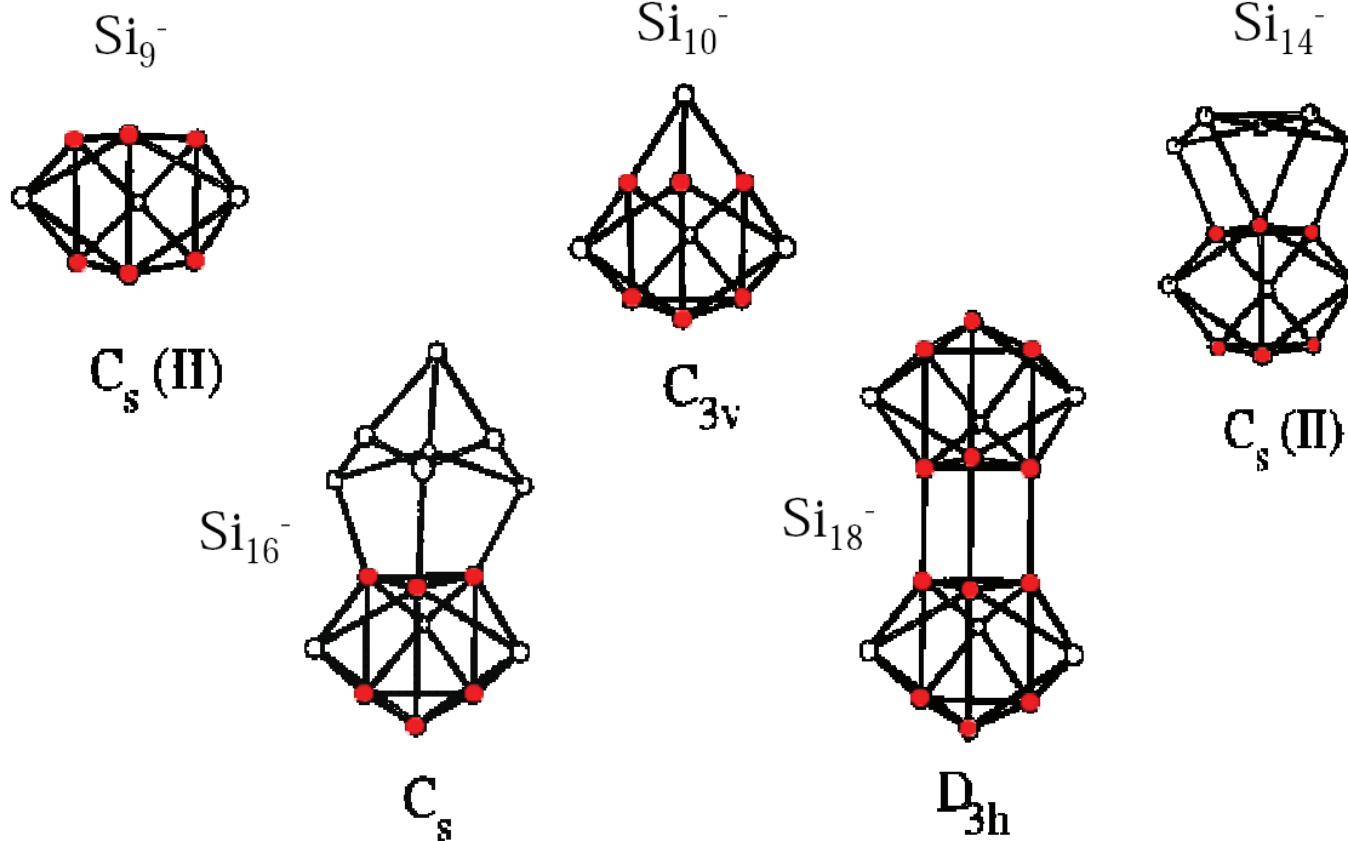
Muller et al., PRL **85**, 1666 (2000)

Si Photoemission – Geometrie



- Photoelektronenspektroskopie kann klar die verschiedenen isomeren Strukturen für Si_{11} unterscheiden
- Vergleich mit der Theorie erlaubt es die Geometrie zu bestimmen
- TTP Subunit ist die Struktur mittelgroßer Si-Cluster

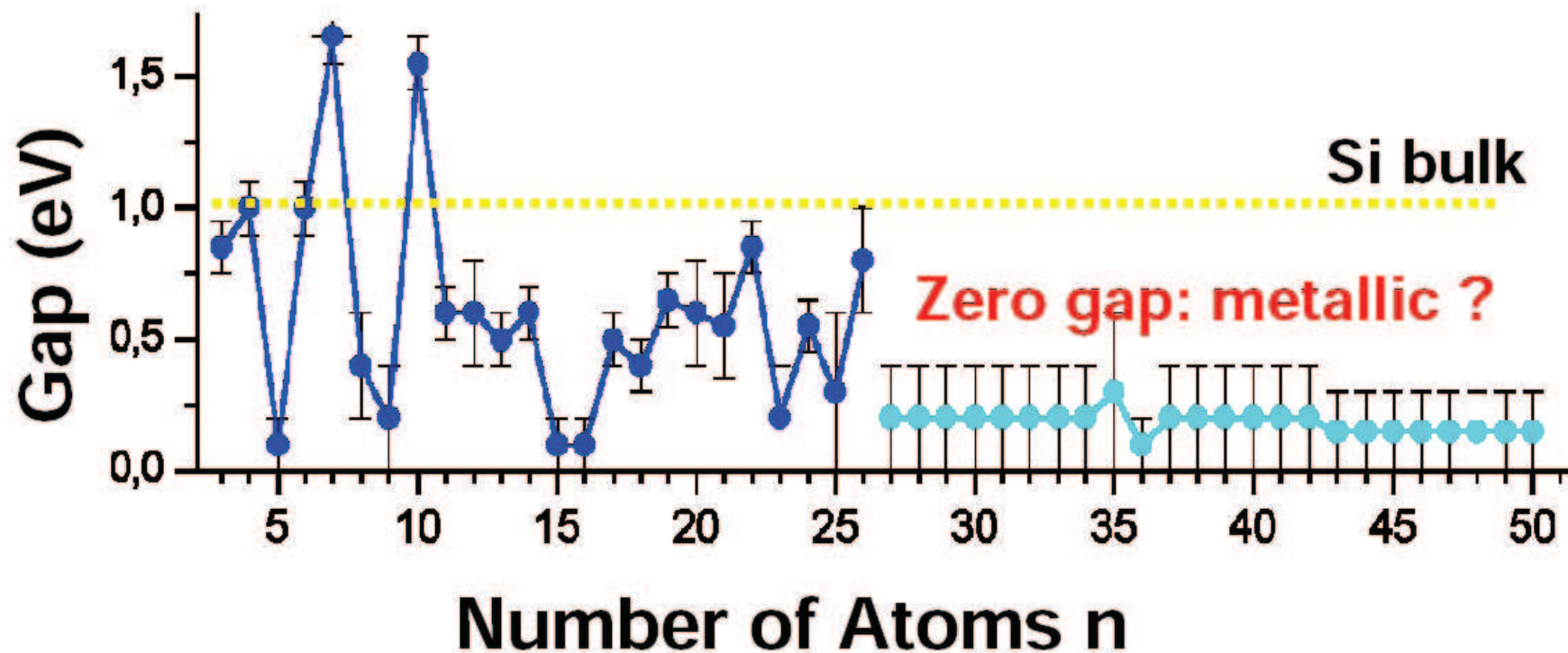
Si Photoemission – Geometrie



- Kleine Si_n Cluster liegen als “tricapped trigonal prism” vor

A. A. Shvartsburg et al., J. Chem. Phys. **112**, 4517 (2000)

Si HOMO–LUMO Abstand



- Ab Si_{26} wird das HOMO–LUMO Gap jedoch sehr klein
- Der Halbleiter Silizium wird metallisch
- Ursache ?

Metallisches Silizium

- Oberflächenzustände
 - Wie auch im Siliziumfestkörper bilden sich an der Oberfläche zweidimensionale Zustände aus, die metallischen Charakter haben
 - Im Cluster ist der Oberflächenanteil so groß, daß sie die Eigenschaften dominieren und der Cluster damit insgesamt metallisch wird
- Passivieren der Oberflächenzustände
 - Die Oberfläche kann z.B. durch Anlagerung von H-Atomen passiviert werden

Metall-Isolator Übergang

- Allgemein stellt sich die Frage, ob ein Cluster als ein Metall oder ein Isolator betrachtet werden kann
- **Metall:**
Zustandsdichte an der Fermi-Kante und keine Bandlücke
- **Isolator:**
Große Bandlücke \equiv Großer HOMO–LUMO Abstand
- In einem metallischen Cluster sollte zudem die Elektronenaffinität durch Gleichung 118 gegeben sein.

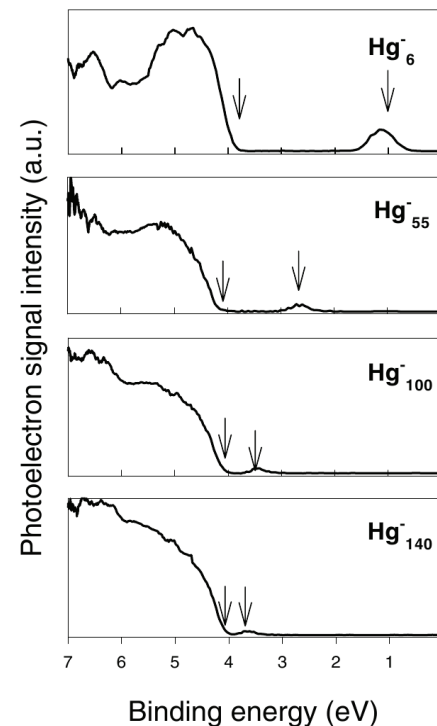
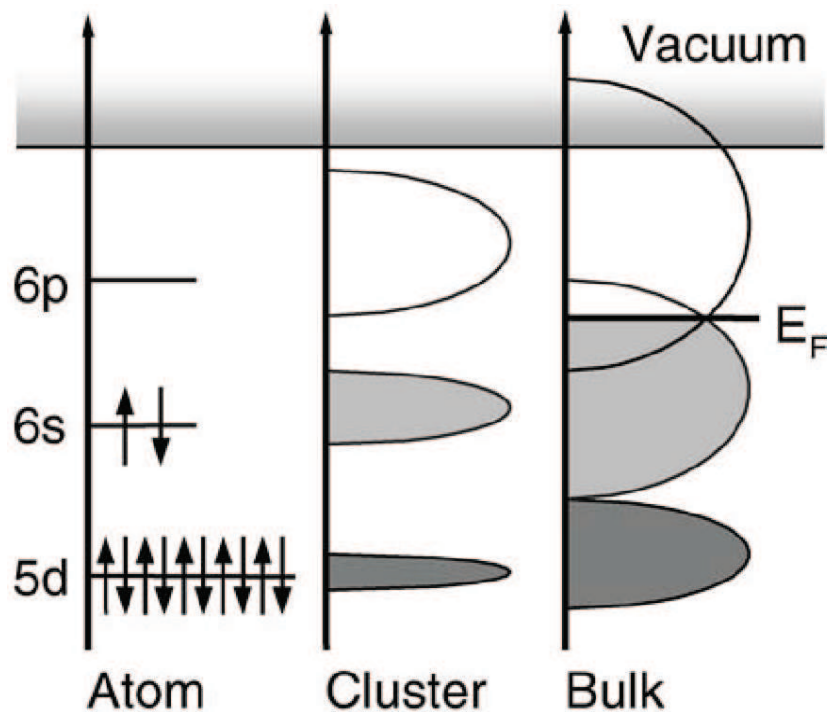
$$EA(R) = W - \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{R^2}$$

(Elektronenaffinität einer metallischen Kugel)

- Als Beispiel sollen hier zunächst Quecksilber-Cluster betrachtet werden.

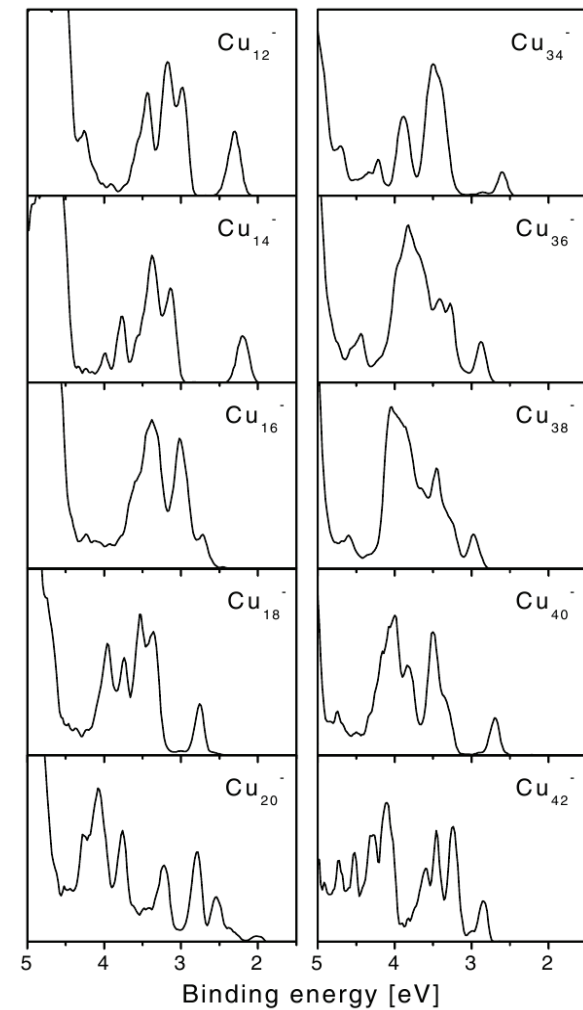
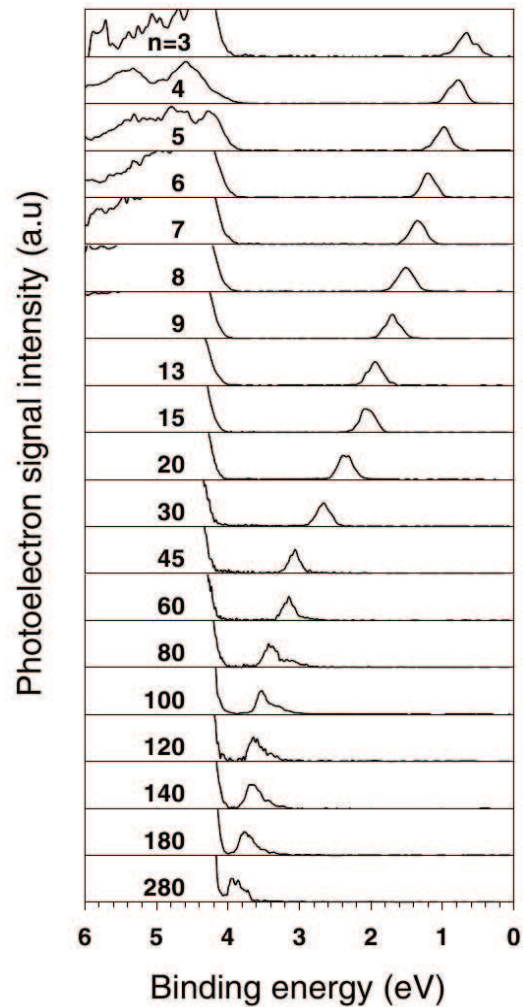
Metall-Isolator Übergang

- Warum Quecksilber ?
- Elektronische Struktur von Quecksilber Atomen: $5d^{10}6s^2 \rightarrow$ Abgeschlossene Schalen \rightarrow Edelgas ähnlich \rightarrow Isolator
- Quecksilber im Festkörper, Hybridisierung von s und p Zuständen \rightarrow Metall
- Cluster \rightarrow ?



Metall-Isolator Übergang

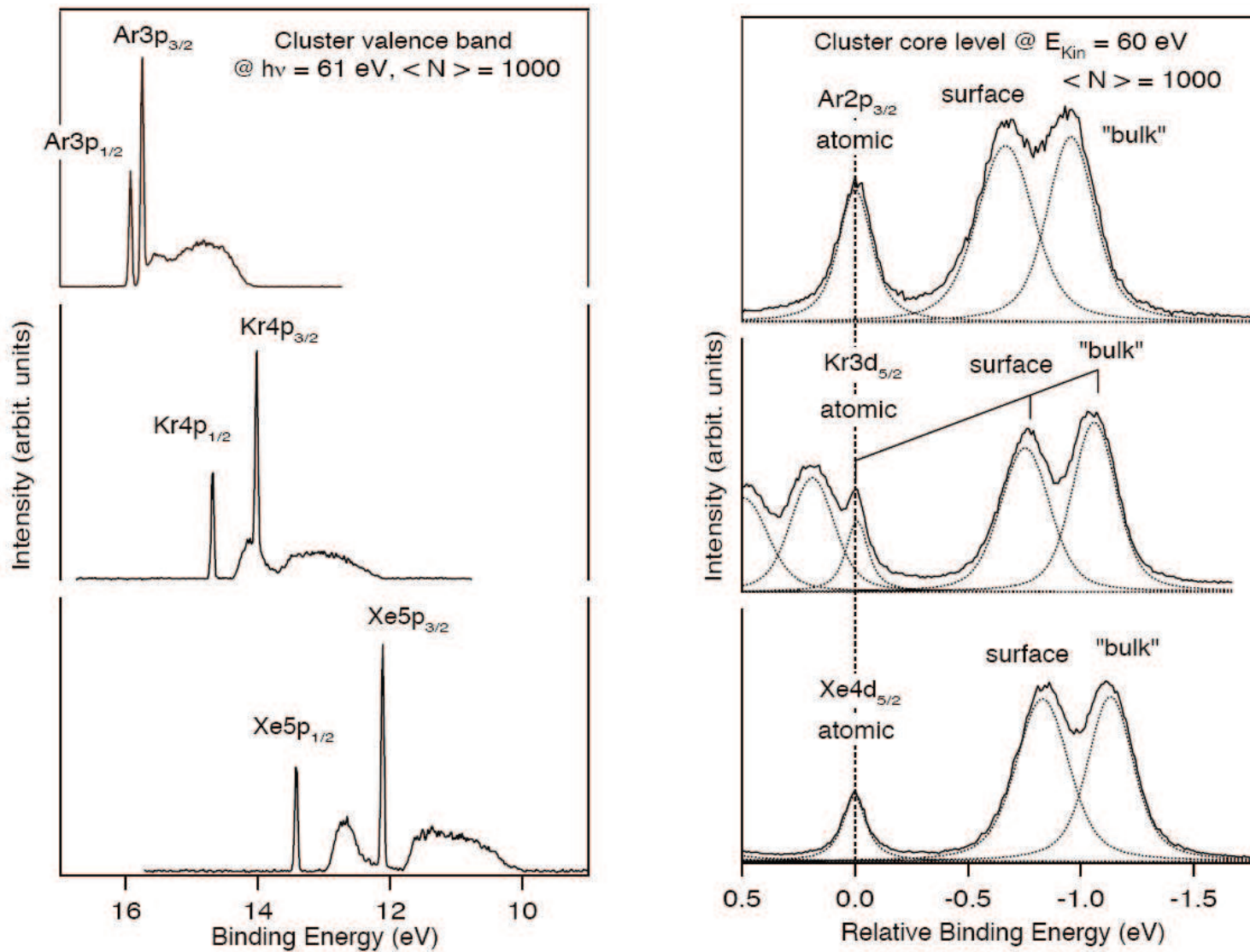
- Photoelektronenspektroskopie an Hg_n^- Clusteranionen
B. von Issendorff, O. Cheshnovsky, Annu.Rev.Chem. **56**, 549 (2005)



Rumpfniveauspektroskopie an Clustern

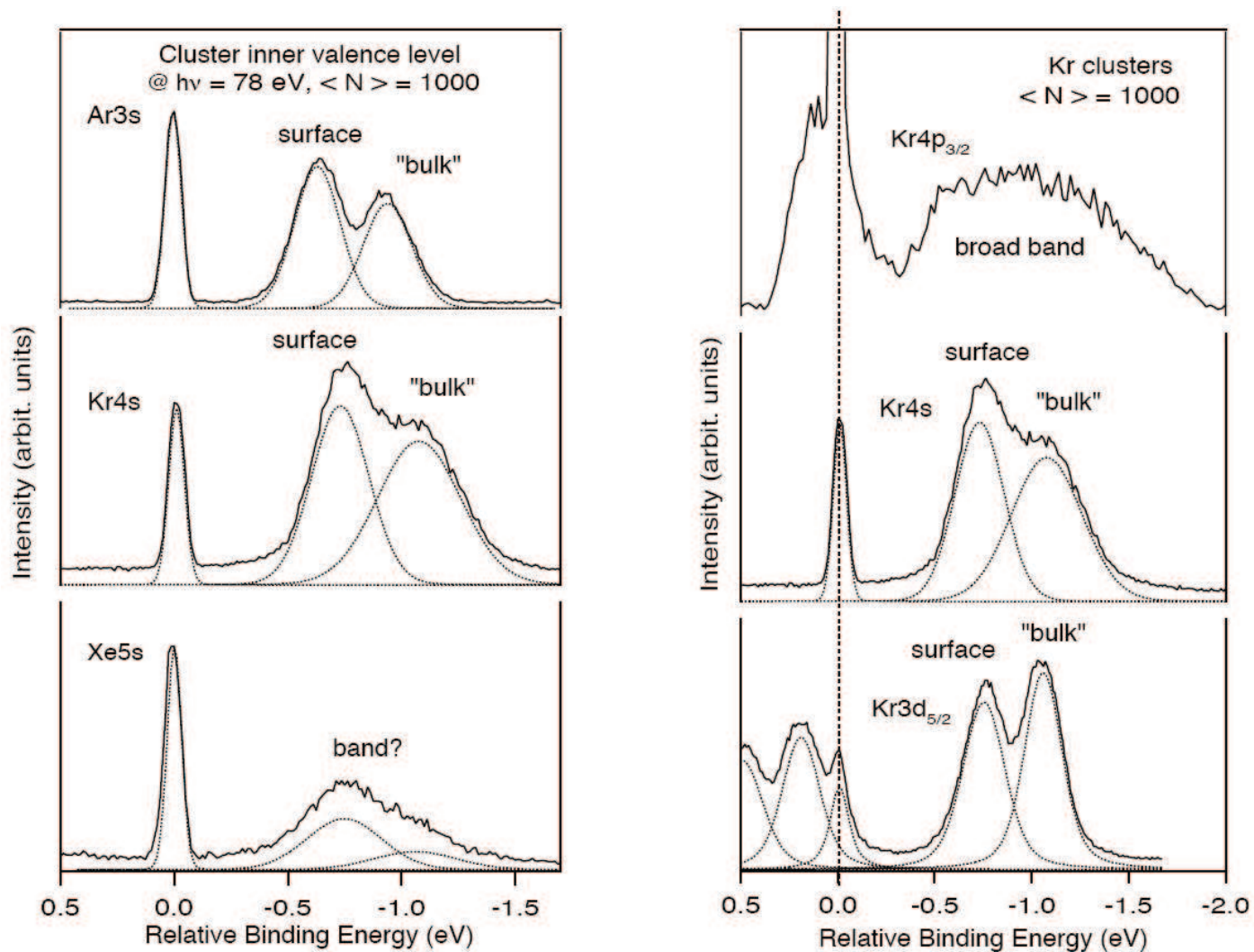
- Ein wichtiger Aspekt im Bereich der Clusterphysik (insbesondere aus Hamburger Sicht) ist die Inbetriebnahme des freien Elektronen Lasers (FEL) FLASH bei DESY im Jahr 2006
- Damit ist erstmals Rumpfniveaufotoelektronenspektroskopie an massenselektierten Clustern möglich geworden
- Aber warum ist das eigentlich so interessant ?

Rumpfniveauspektroskopie von Clustern



- Photoelektronenspektren von (großen) Edelgasclustern

Rumpfniveauspektroskopie von Clustern



- Verhalten der Rumpfniveaus in Clustern

Rumpfniveauspektroskopie von Clustern

- Mit Hilfe der Rumpfniveauspektroskopie können die unterschiedlichen “Sites” eines Clusters unterschieden werden
Oberfläche – Bulk – Interface . . .
- Strahlung im weichen Röntgenbereich mit einer Photonenenergie von mindestens einigen 10 eV erforderlich
- Bis jetzt nur bei **nicht** massenselektierten Clustern möglich
- Warum ?

Cluster Rumpf-PES Zählrate

- Zählrate, die man an massenselektierten Clustern in einem Photoemissionssexperiment erwarten kann

Cluster		Photonen	
Strom I_{Cl}	0.1 nA	Photonen / s N_p	10^{12}
kin. Energie E_{kin}	100 eV	Wechselwirkungszone	
Cross section/Atom σ_A	5.0 Mbarn		
Atommasse M_A (Ge)	73 amu	Fläche A	1 mm ²
Clustergröße N	10	Länge l	1 mm
		Druck p_g	10^{-10} mbar
		Restgas σ_g	5.0 Mbarn

Cluster Rumpf-PES Zählrate

Restgasdichte $n_g = \frac{N_A}{22.4 \cdot 10^6} \cdot \frac{p[\text{mbar}]}{1000} \quad 2689 \text{ mm}^{-3}$

Cluster Geschwindigkeit $v_{Cl} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{kin} \cdot e}{N \cdot M_A \cdot m_p}} \quad 5123 \text{ m/s}$

Clusterdichte $n_{Cl} = \frac{I_{Cl}}{A \cdot e \cdot v_{Cl}} \quad 121.8 \text{ mm}^{-3}$

Erzeugte Clusterionen $N_{Cl} = n_{Cl} \cdot \sigma_{Cl} \cdot N_p \cdot l \cdot N$

Erzeugte Restgasionen $N_g = n_g \cdot \sigma_g \cdot N_p \cdot l$

Clusterzählrate $N_{Cl} \cdot P$

Restgaszählrate $N_g \cdot P$

Cluster Rumpf-PES Zählrate

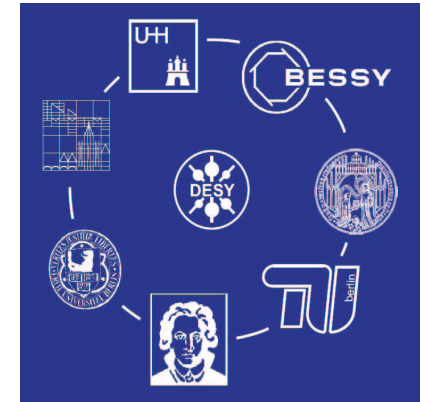
	Synchrotron	FEL
N_P	$10^{12} s^{-1}$	$10^{13} / \text{Puls}$
P	-	bis zu $1000 s^{-1}$
$N_{Cl} \text{ 1/s}$	0.6	6000
$N_g \text{ 1/s}$	1-100	13000

- Ein normales Synchrotron ist eine quasi CW Quelle
 - Es werden immer Elektronen gemessen, was die Restgaszählrate entspricht erhöht
 - Quellen für massenselektierte Cluster sind häufig gepulst, so daß nur ein Teil der Photonen genutzt werden kann
- Freie Elektronen Laser (FEL)
 - Die Zahl der Photonen ist um Größenordnungen höher als bei einem Synchrotron
 - Der FEL ist gepulst, so daß nur in einem kurzen Zeitpunkt Elektronen nachgewiesen werden müssen. Dadurch kann der Anteil des Restgases, der immer da ist unterdrückt werden

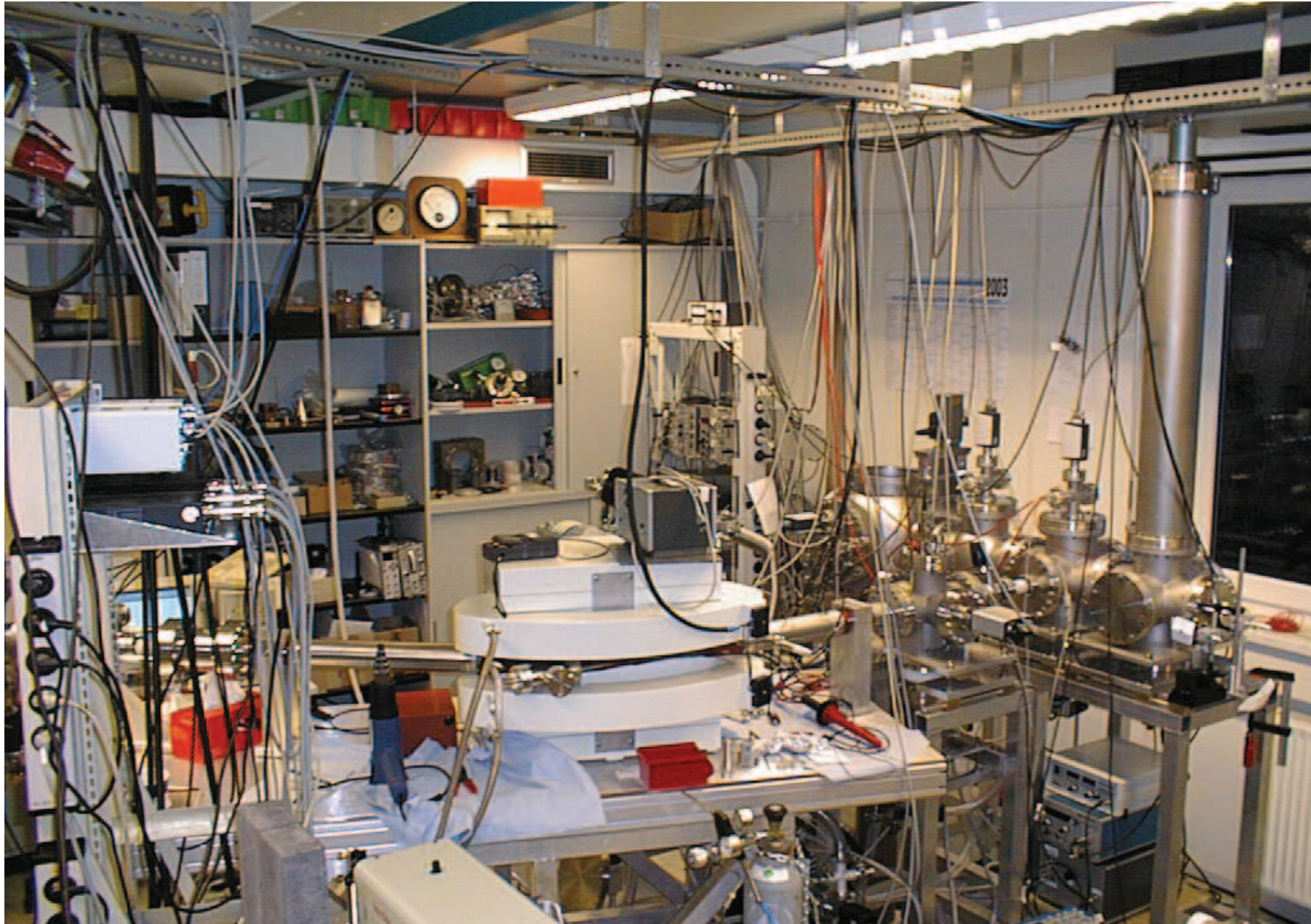
FLASH – Cluster

Clusterexperiment für Rumpfniveauspektroskopie mit FLASH

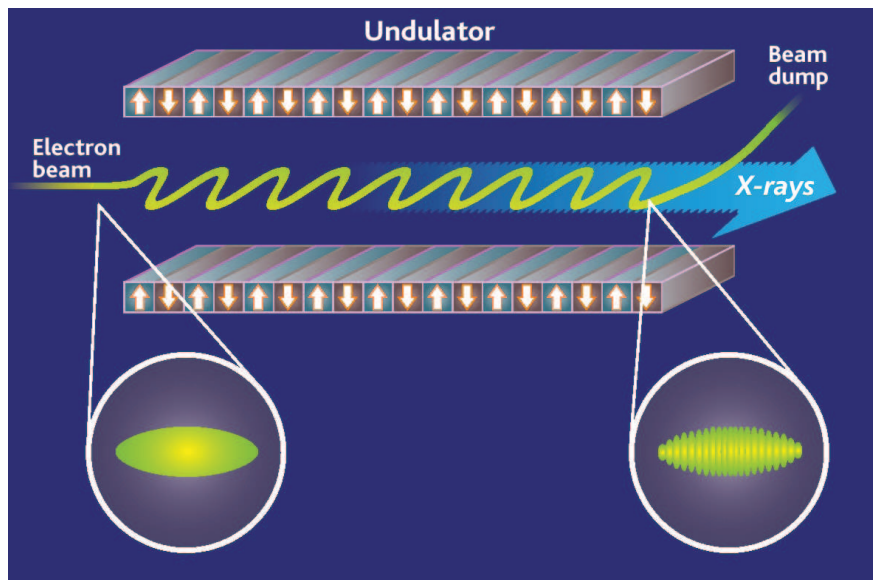
- Laserverdampfungsquelle
- Massenselektion (Dipolmagnet oder TOF)
- UHV-Analysekammer mit $p < 1 \cdot 10^{-10}$ mbar
- 7 Gruppen (Uni Rostock, Uni Hamburg, TU Berlin, FU Berlin, BESSY, Uni Konstanz, Uni Frankfurt)
- Erste Experimente
 - Photoelektronenspektroskopie an Blei-Clustern
 - Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Tantal und Wolfram Clustern
 - Die 4f Niveaus zeigen typisch einen relativ großen Surface-Core-Level Shift
 - Die Materialien lassen sich gut clustern
 - Die 4f Bindungsenergien liegen mit ca. 30 eV mit richtigen Bereich für FLASH
 - und danach (fast) das ganze Periodensystem



FLASH-Cluster im Labor



FEL – Freie Elektronen Laser



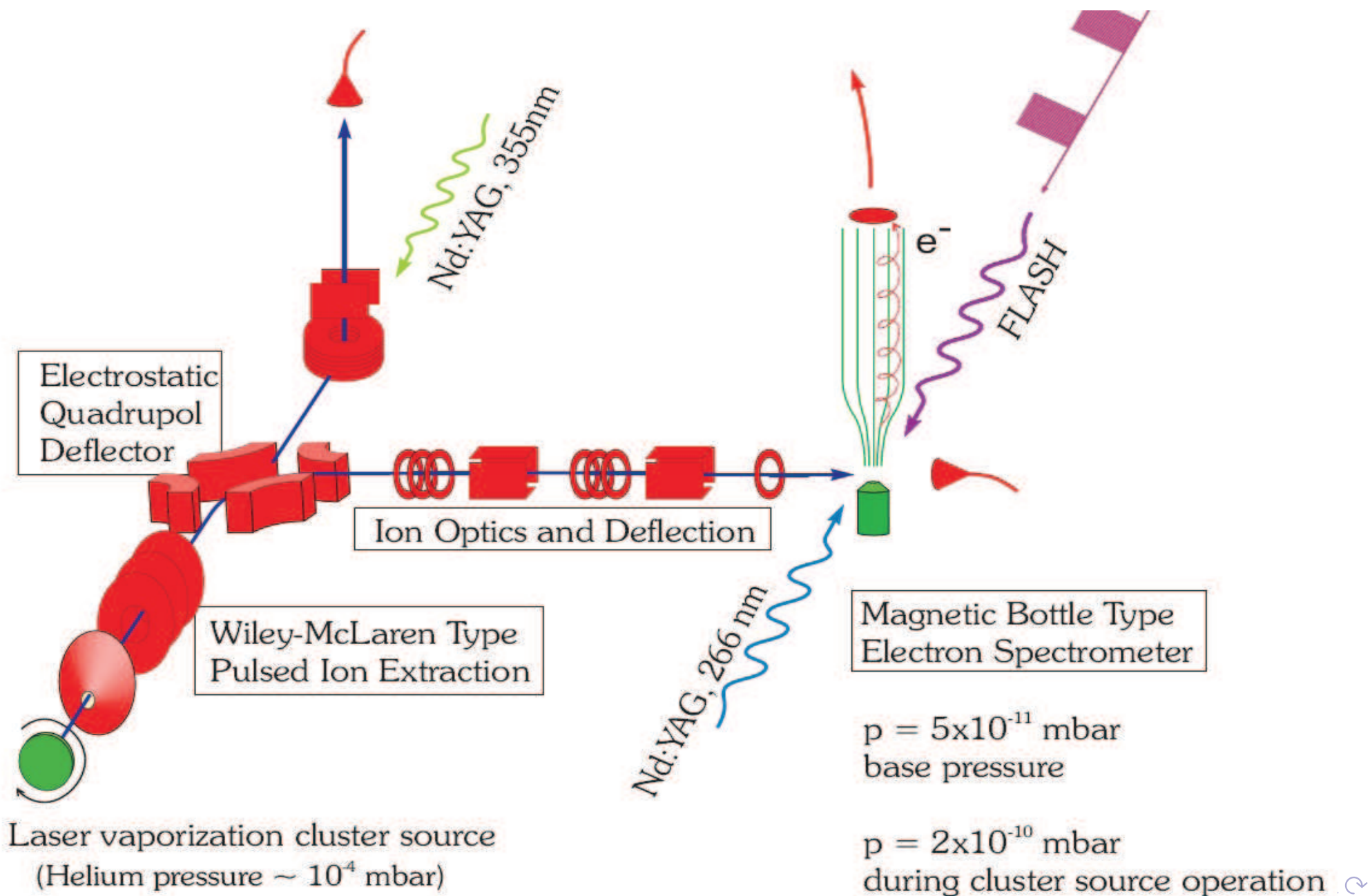
- Durch die Wechselwirkung von emittierter Synchrotronstrahlung eines hochrelativistischen Elektronenstrahls mit sich selbst wird eine kohärenter Bewegung (fast) aller Elektronen in einem Elektronenbunch (typische Ladung $1 \text{ nC} \approx 10^{10}$ Elektronen) erzeugt – SASE Prinzip
- Die kohärente Bewegung der Elektronen erzeugt einen sehr intensiven, kurzen Strahlungspuls im Bereich von einigen 10-100 fs
- Strahlung ist um Größenordnungen brillanter als die eines Synchrotrons



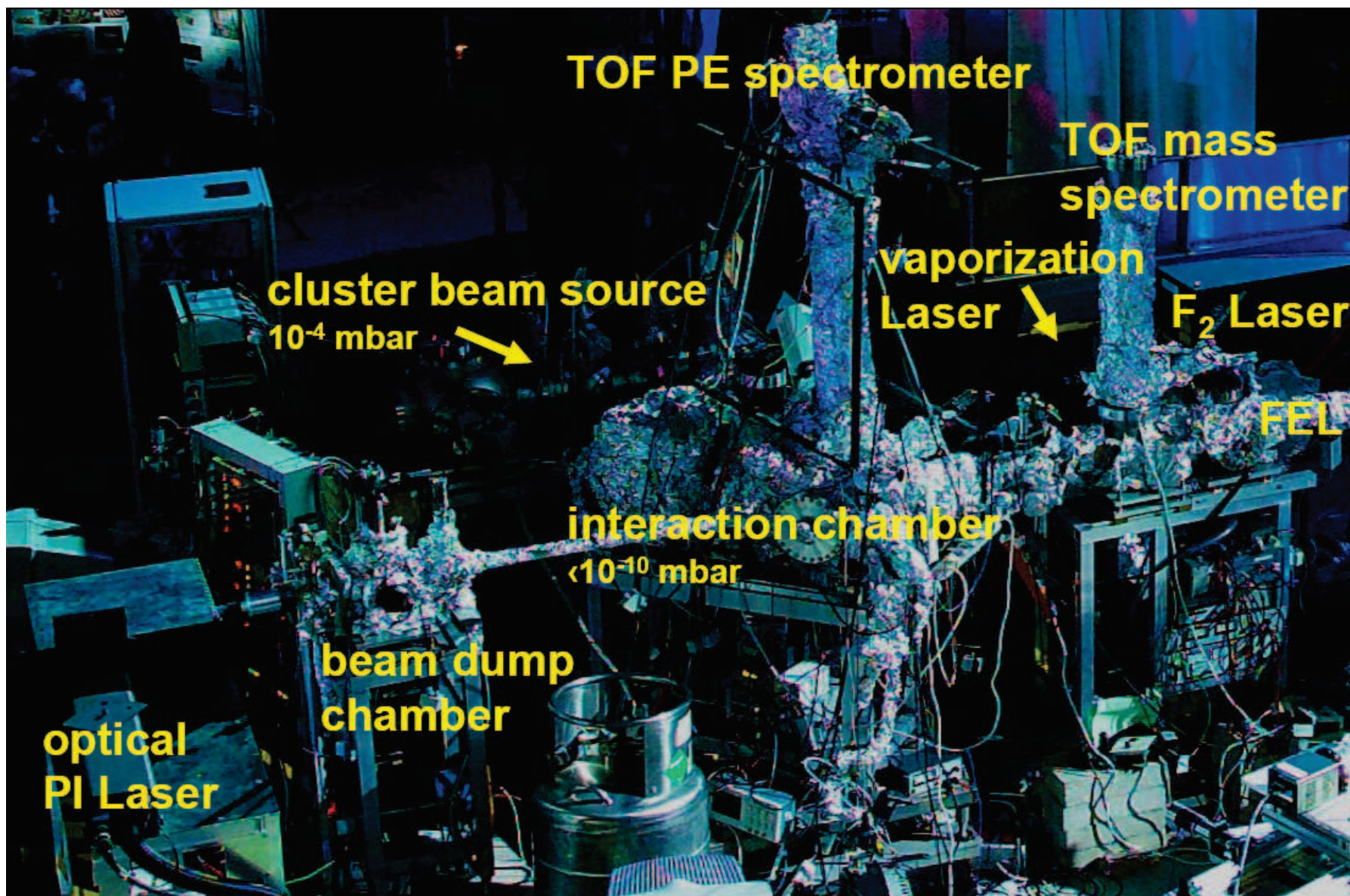
FLASH – Die Experimentierhalle



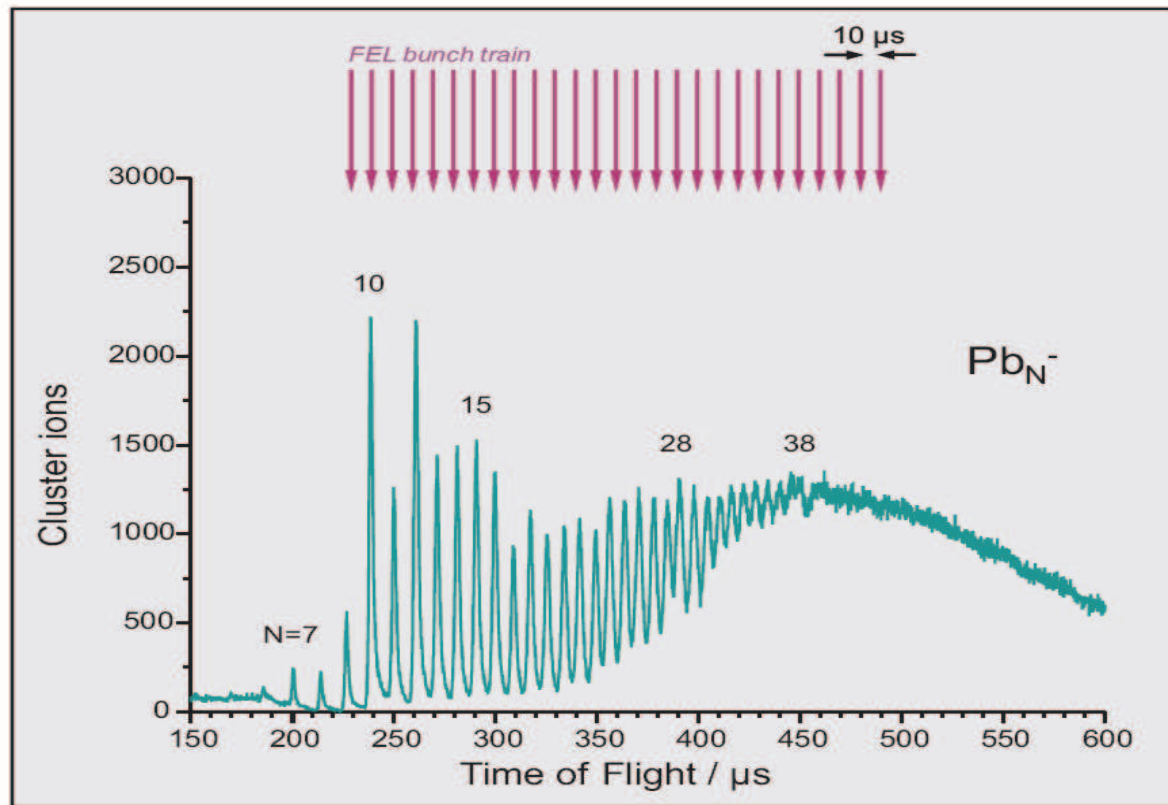
FLASH Cluster – Experimenteller Aufbau



FLASH Cluster – Aufbau in der FEL Halle



Synchronisation FLASH – Cluster



Time-of-flight mass spectrum

- FLASH: Ungewöhnliche Bunchstruktur
- “Gleichzeitige” Messung unterschiedlicher Massen

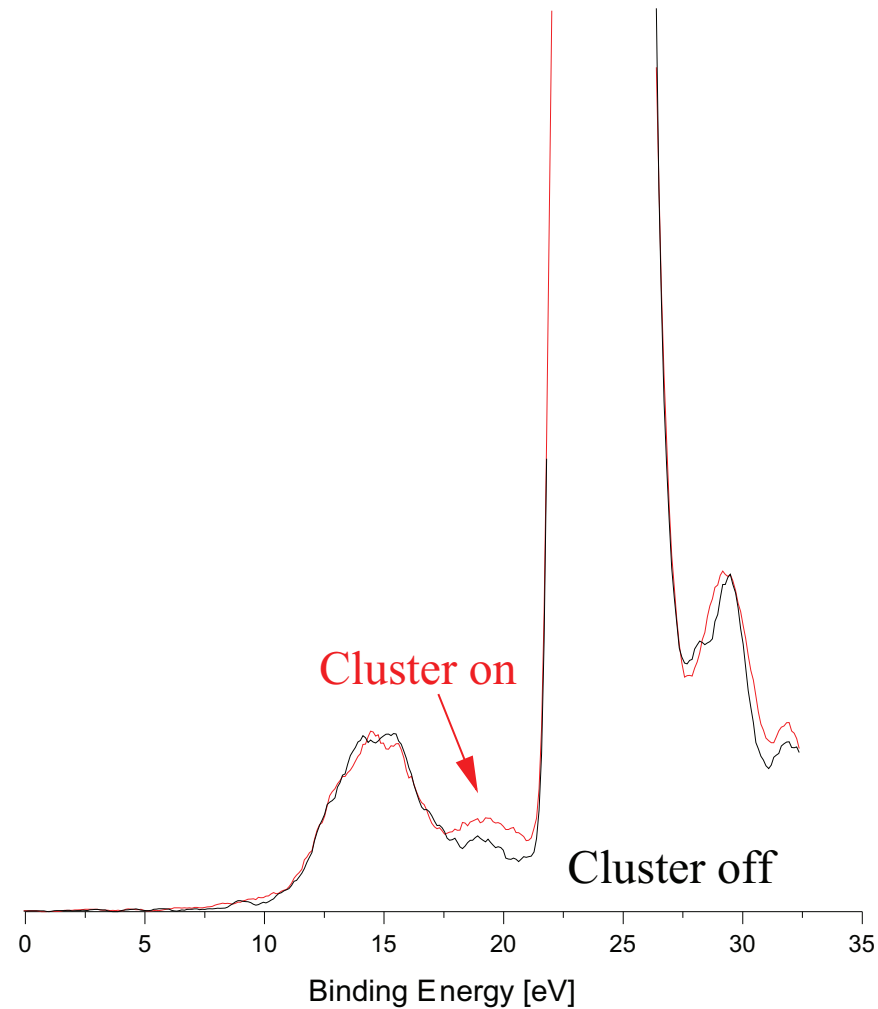
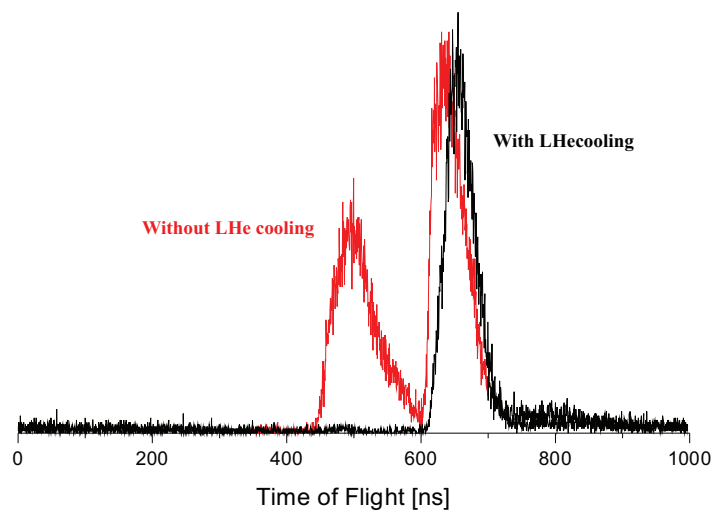
FLASH Cluster – Die ersten Ergebnisse

Pb_n Photoemission

Pb $5d_{3/2}$ - $5d_{5/2}$ states

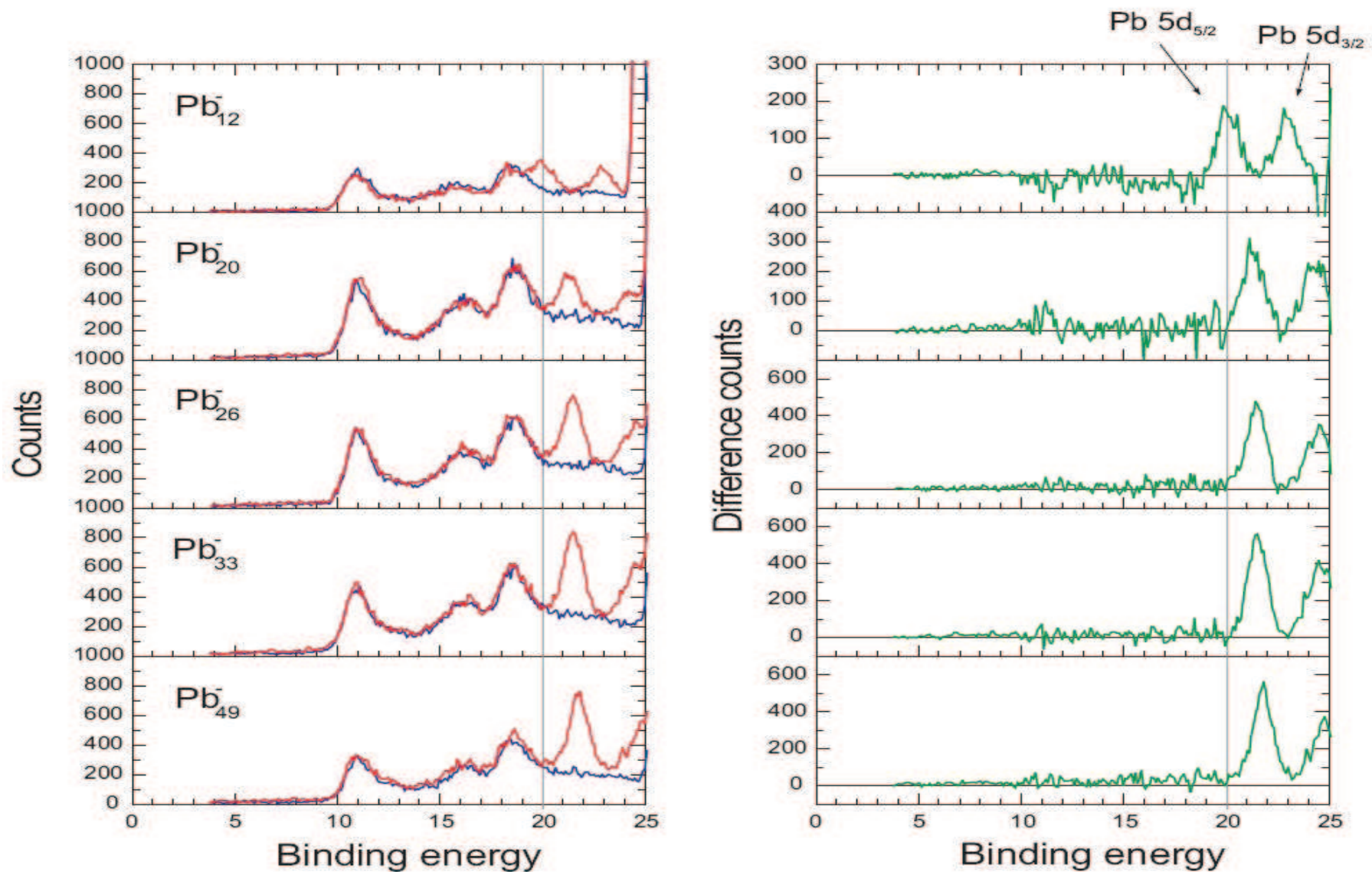
5d binding energy 18 eV

Spin orbit splitting ≈ 2 eV

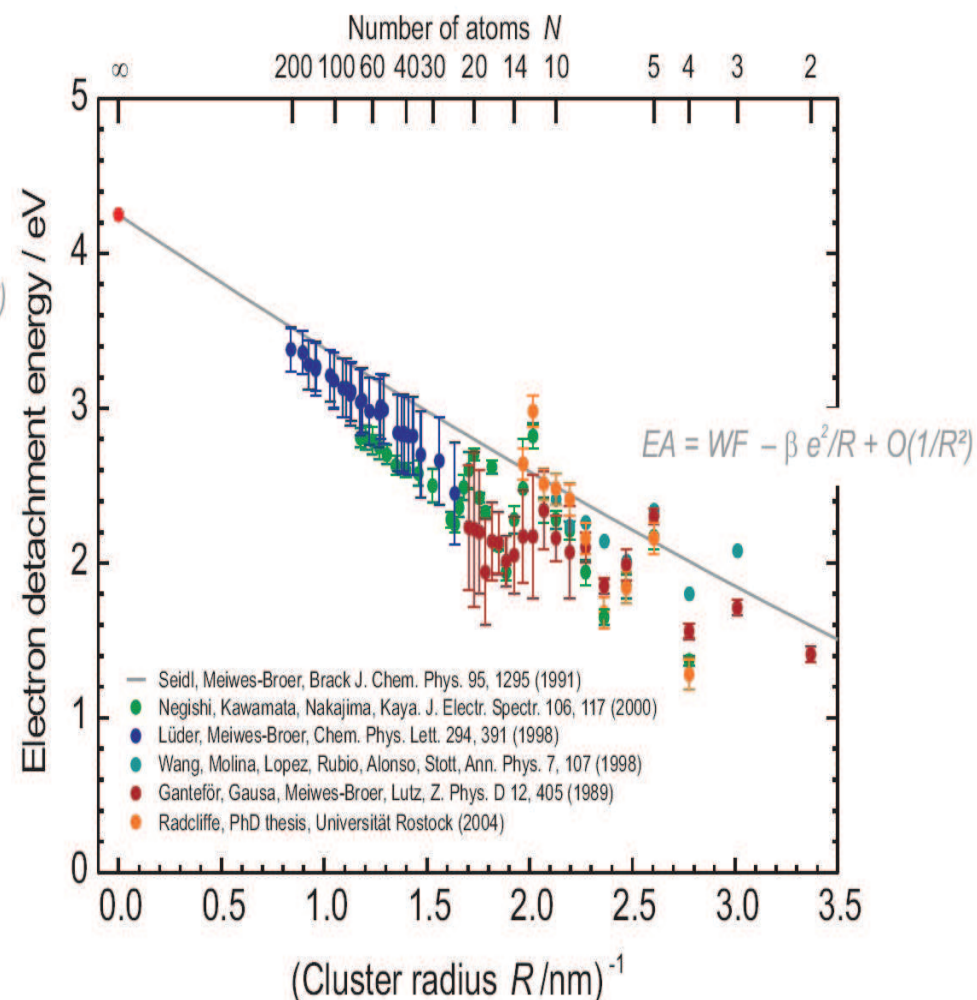
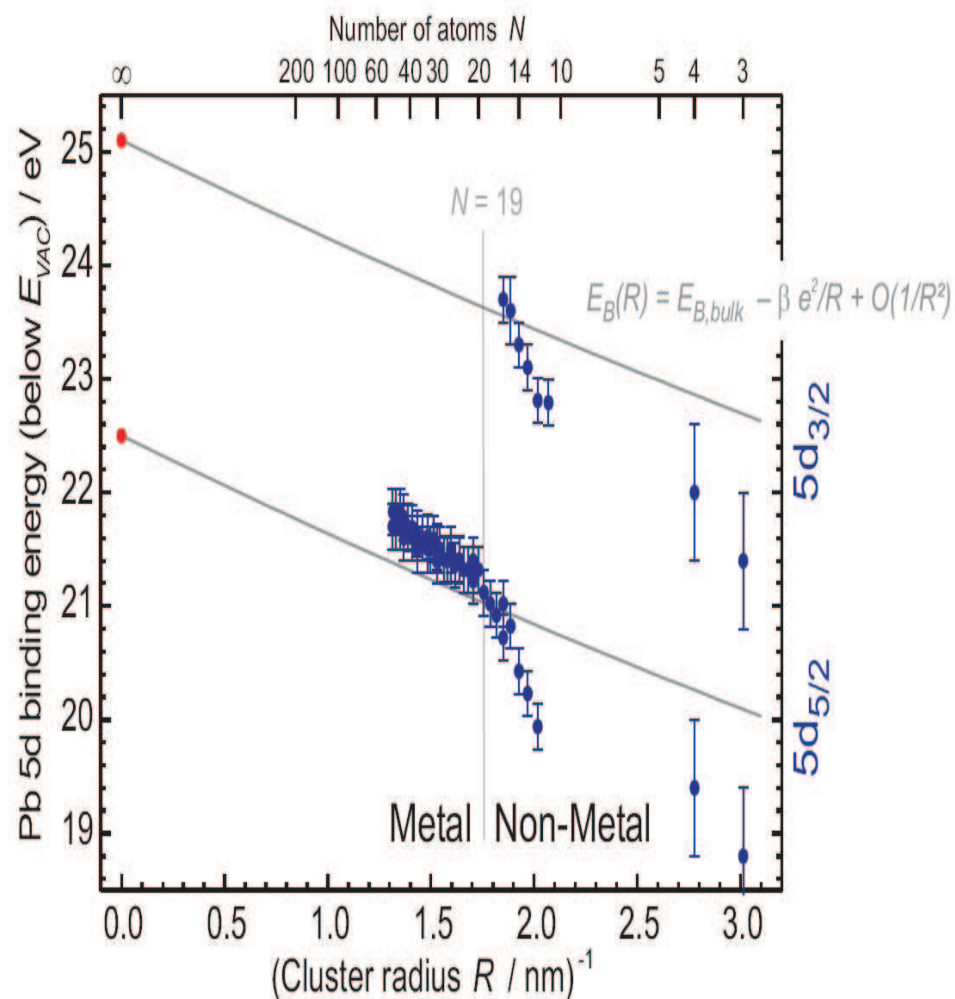


FLASH Cluster – Der nächste Versuch

- Es geht auch besser

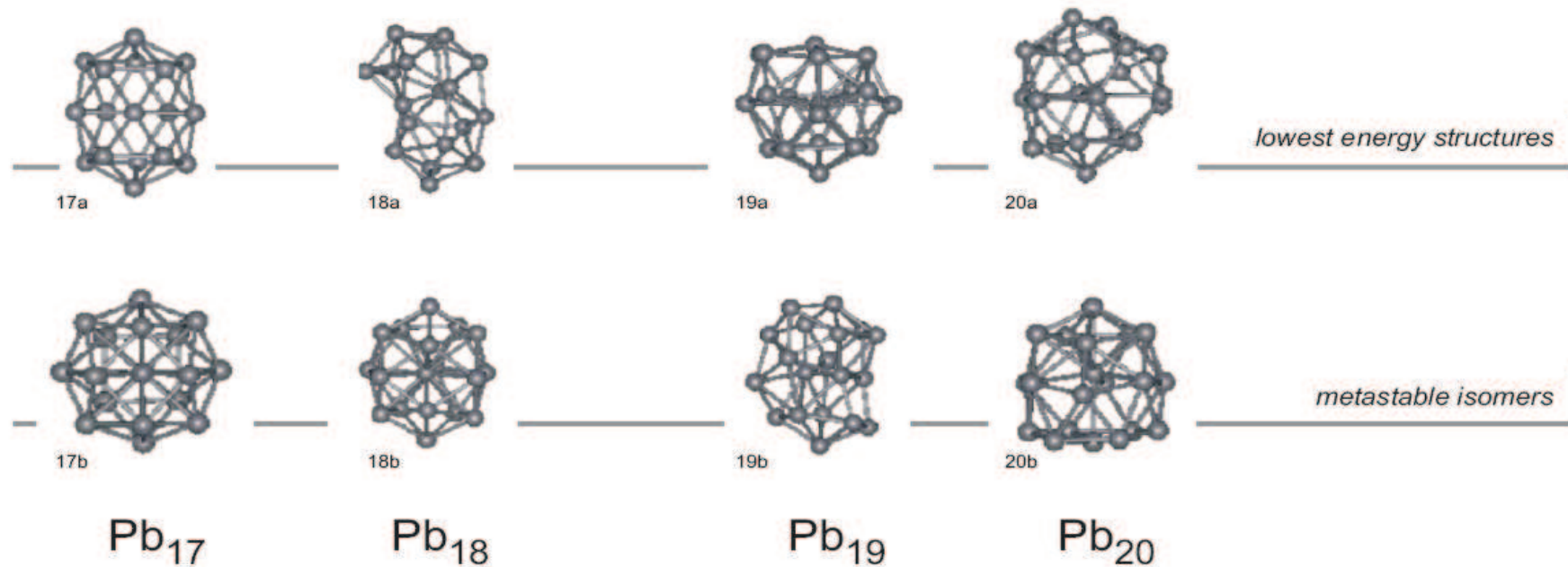


FLASH Cluster – Ergebnisse



- Metall – Nicht-Metall Übergang im Bereich von $N=19$?
- Nicht sichtbar in der Elektronenaffinität

Metall – Isolator Übergang ?



- DFT Rechnungen von Wang et al. Phys.Rev.A **71**, 033201 (2005)
- Struktureller Übergang von einer prolaten, geschichteten Struktur in eine kompakte (fcc) Struktur für N=14-22