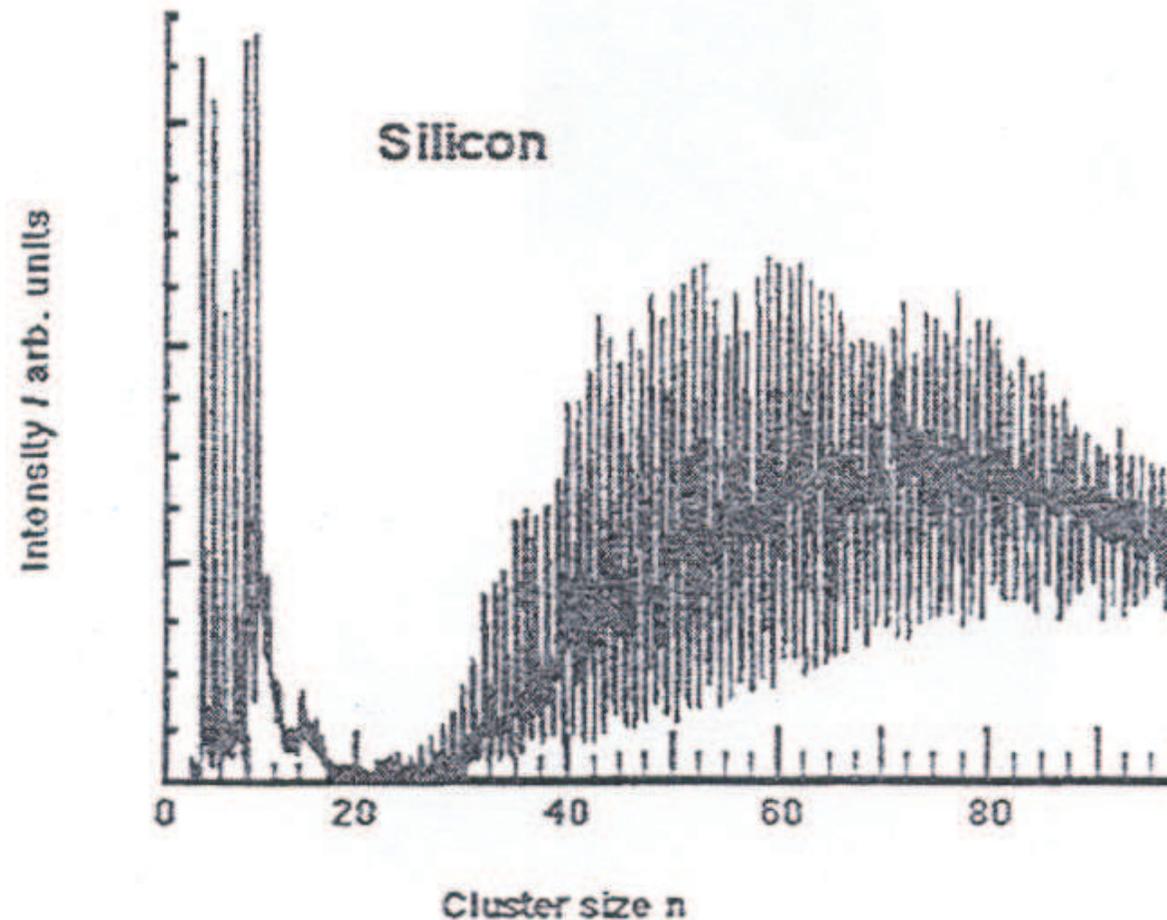


# Halbleitercluster

# Cluster aus Halbleitern

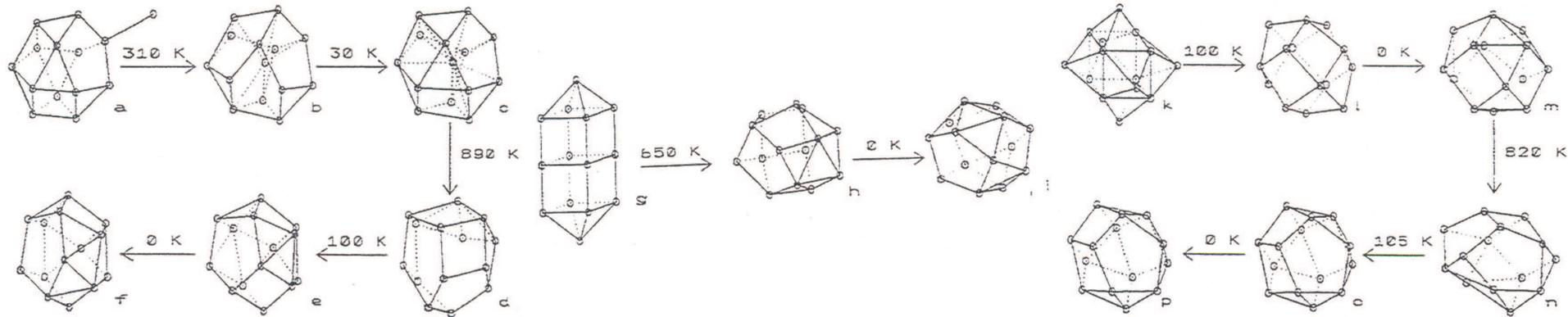
- Insbesondere von Clustern aus im Festkörper halbleitenden Materialien wie Si oder Ge hatte man sich sehr viel für mögliche Anwendungen versprochen
- Diese Wünsche haben sich jedoch nicht erfüllt, da sich die Eigenschaften von z.B. kleinen Si-Clustern sich grundlegend von denen des Festkörpers unterscheiden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

# Si Massenspektrum



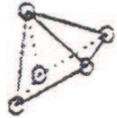
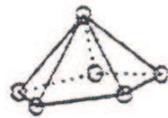
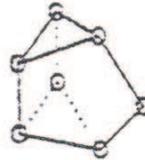
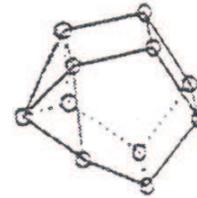
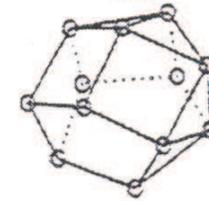
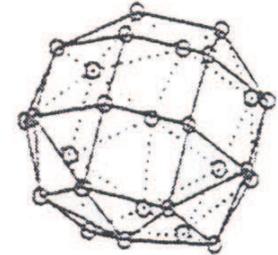
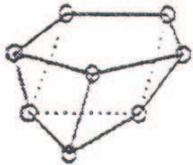
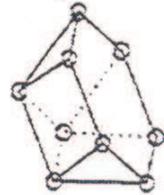
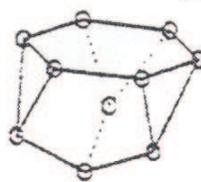
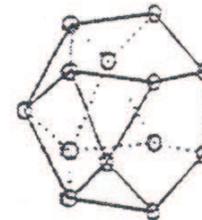
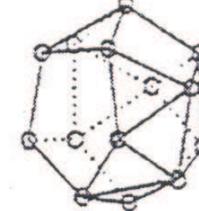
- Ähnlich dem vom Kohlenstoff, jedoch werden immer gerad- und ungeradzahlige Cluster beobachtet
- Keine Si-Fullerene

# Si Strukturberechnung



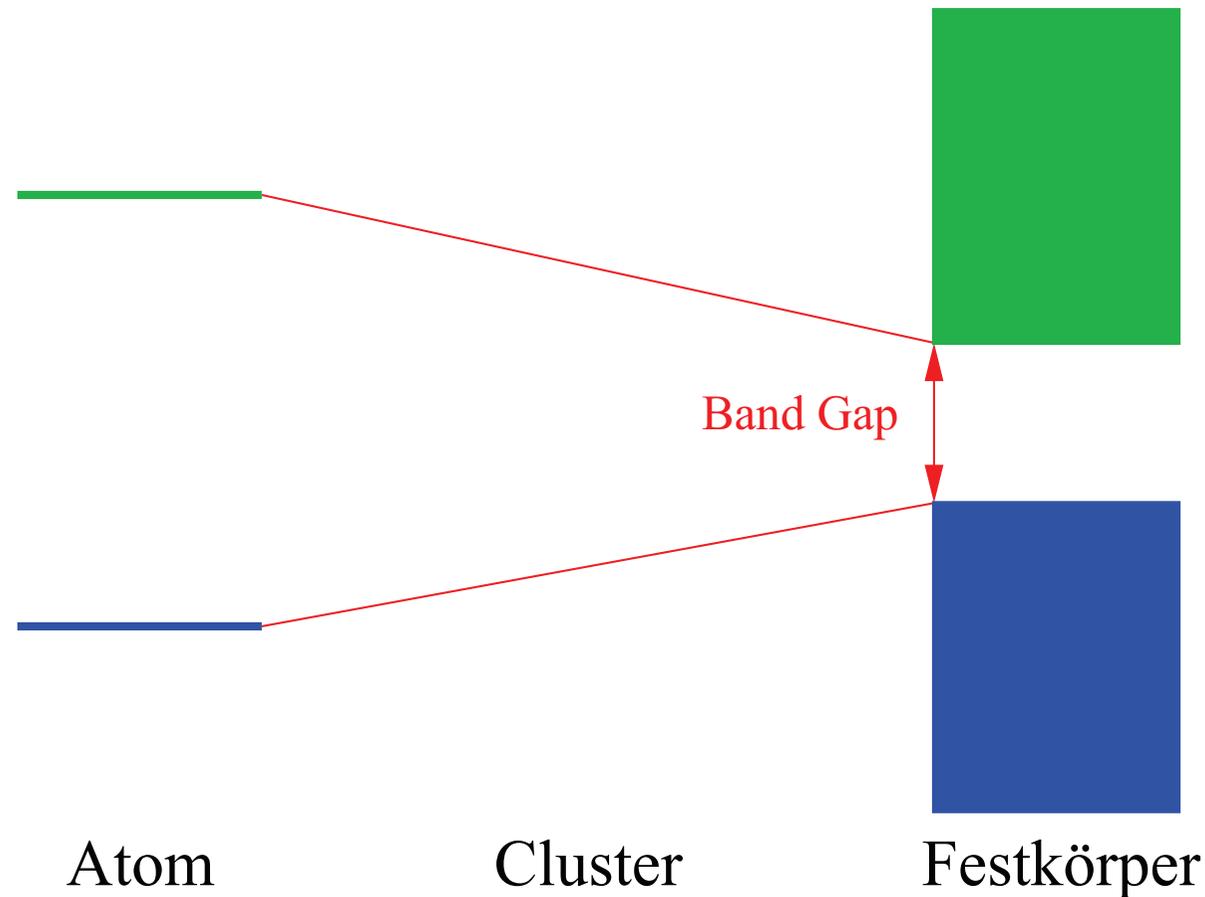
- Berechnung der geometrischen Struktur am Beispiel von  $\text{Si}_{14}$ -Clustern
- Simulation mittels Molekulardynamik, um die Grundzustandsstruktur zu finden
- Gezieltes Heizen und Abkühlen der Cluster

# Struktur kleiner Si Cluster

Si<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>Si<sub>11</sub>Si<sub>12</sub>Si<sub>25</sub>Si<sub>8</sub>Si<sub>9</sub>Si<sub>10</sub>Si<sub>13</sub>Si<sub>14</sub>

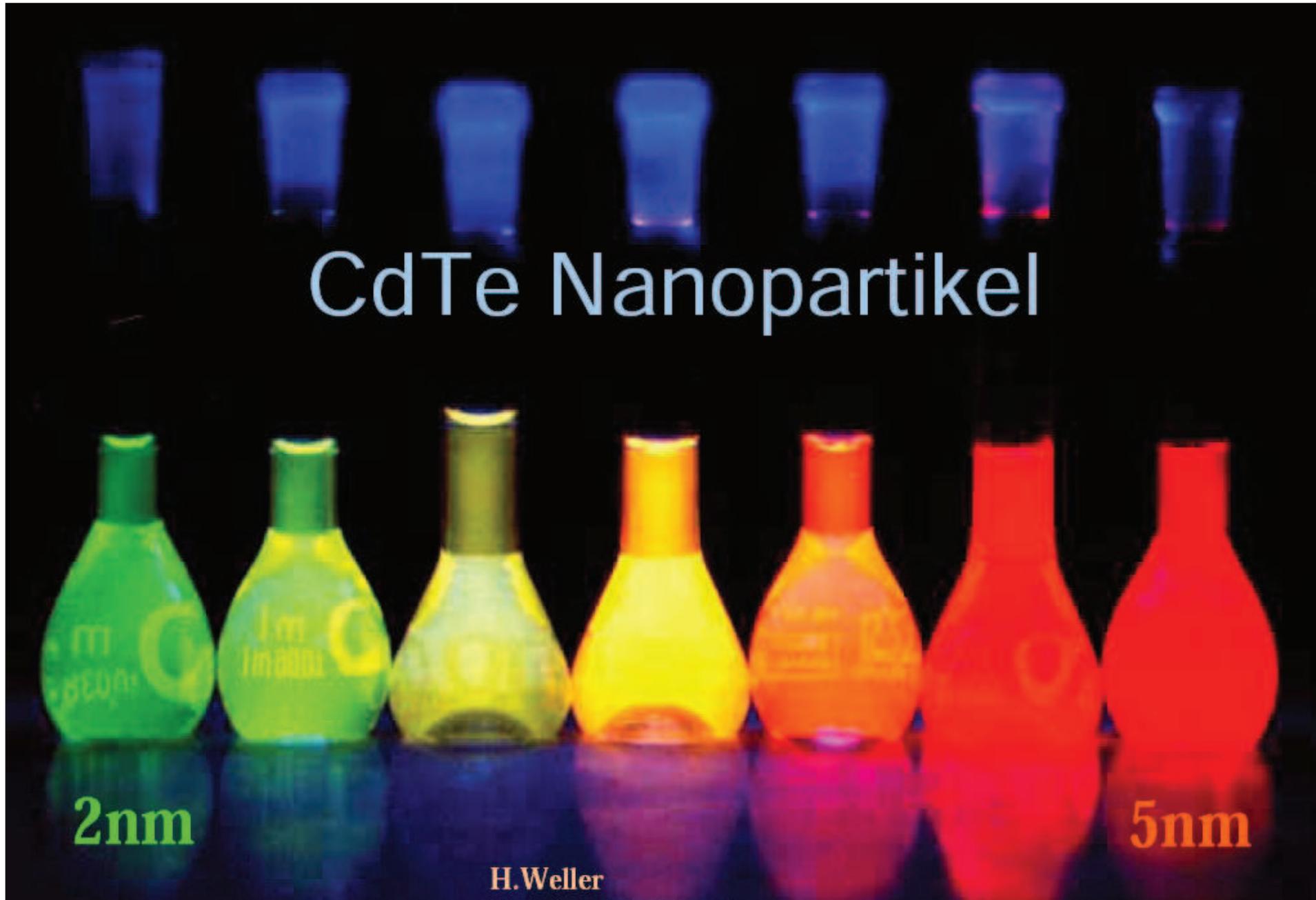
- Geometrische Struktur von kleinen Si<sub>n</sub>-Clustern
- Typische Elektronenpopulation:  $3s^{1.75}3p^{2.25} - 3s^{1.95}3p^{2.05}$
- Fast keine *sp* Hybridisierung
- Vollkommen anderes Bindungsverhalten als im Festkörper

# Si: Elektronische Struktur

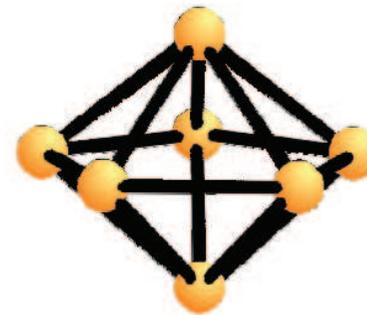
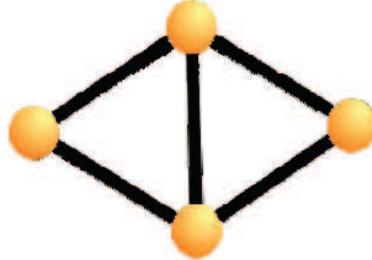
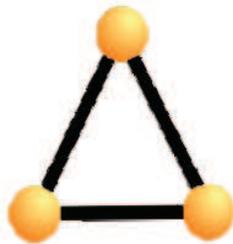
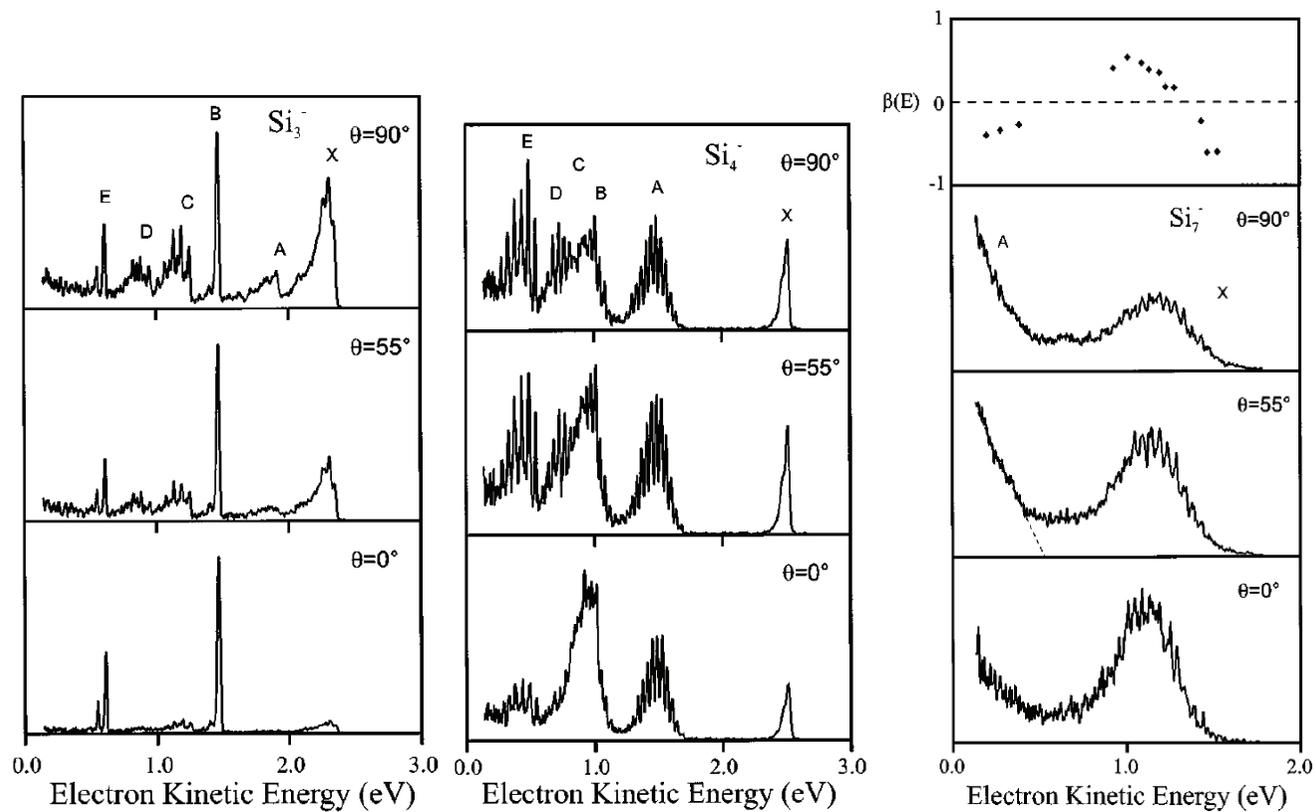


- Erwartung: Bandabstand nimmt mit zunehmender Clustergröße ab
- Elektronische Struktur  $\Rightarrow$  Photoemission

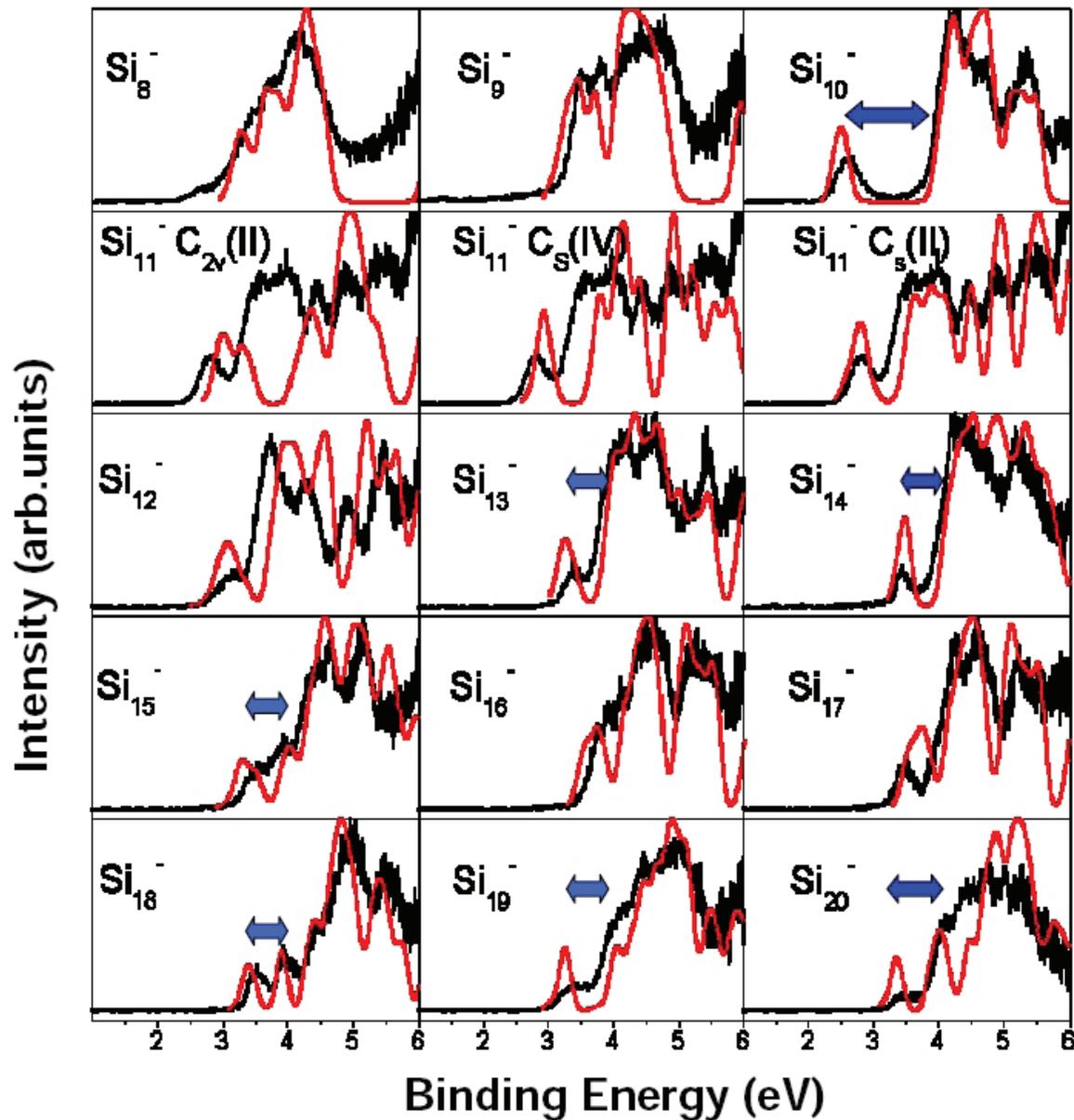
# Halbleiter Cluster



## Si Photoemission



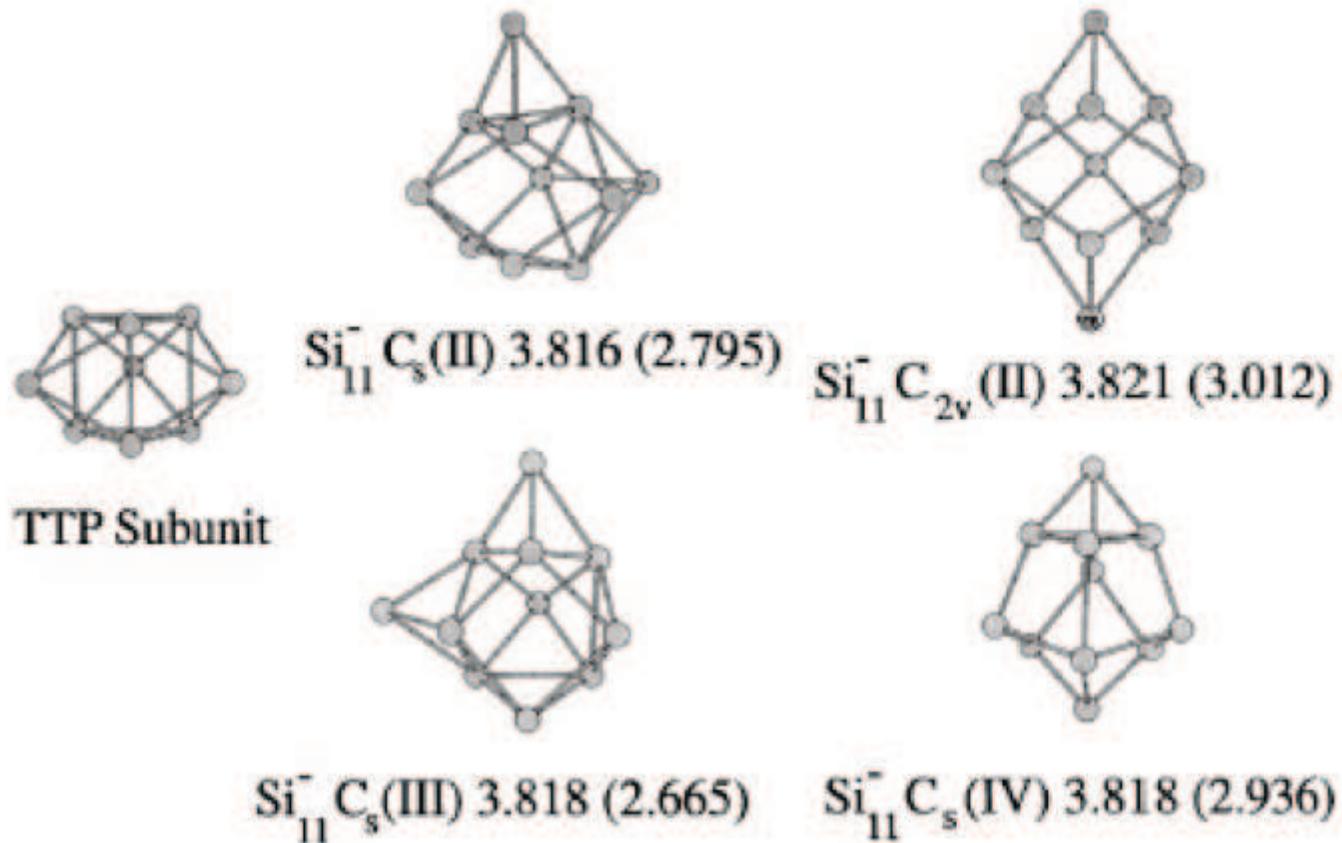
## Si Photoemission



- HOMO-LUMO Abstand = "Band gap" bleibt fast konstant im Bereich bis Si<sub>20</sub>

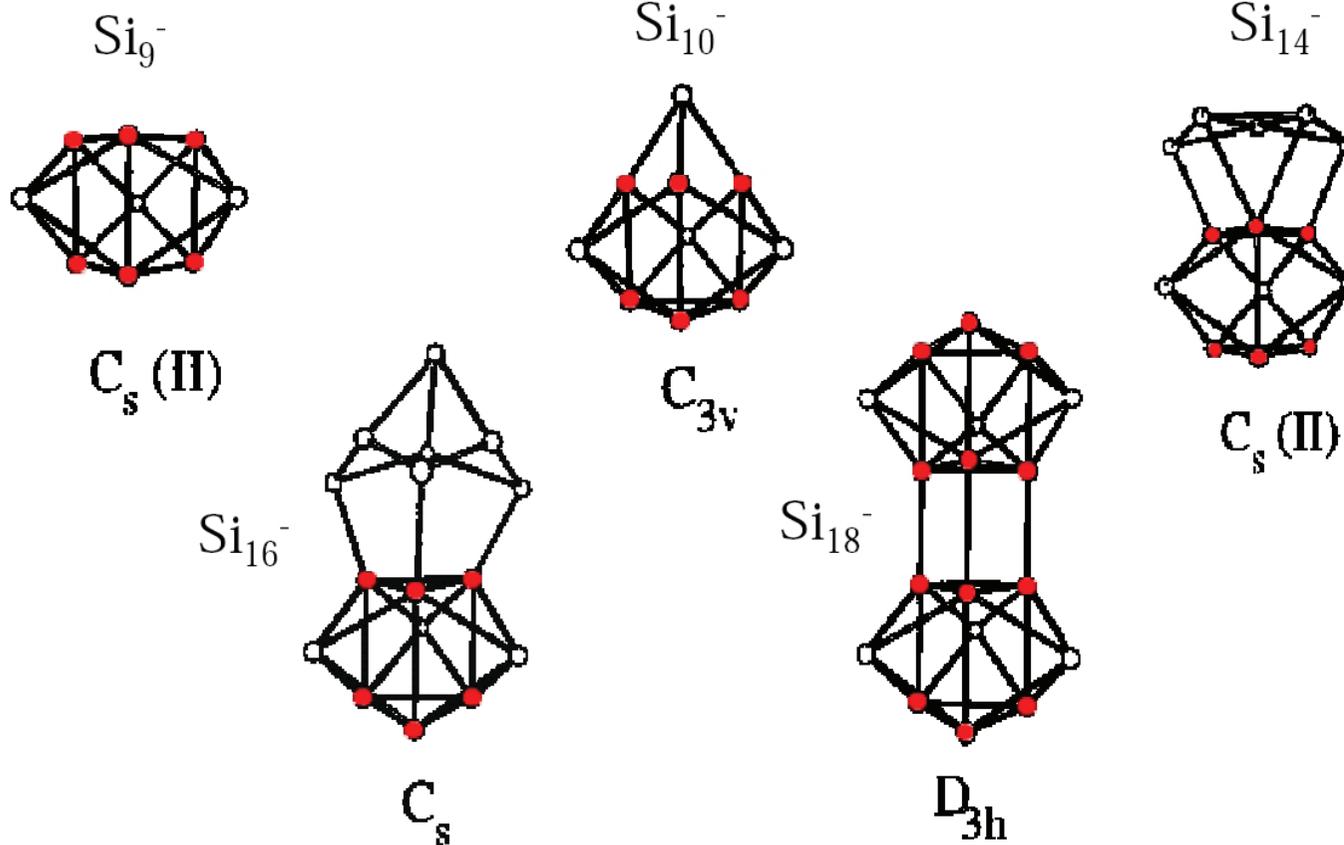
Muller et al., PRL **85**, 1666 (2000)

# Si Photoemission – Geometrie



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

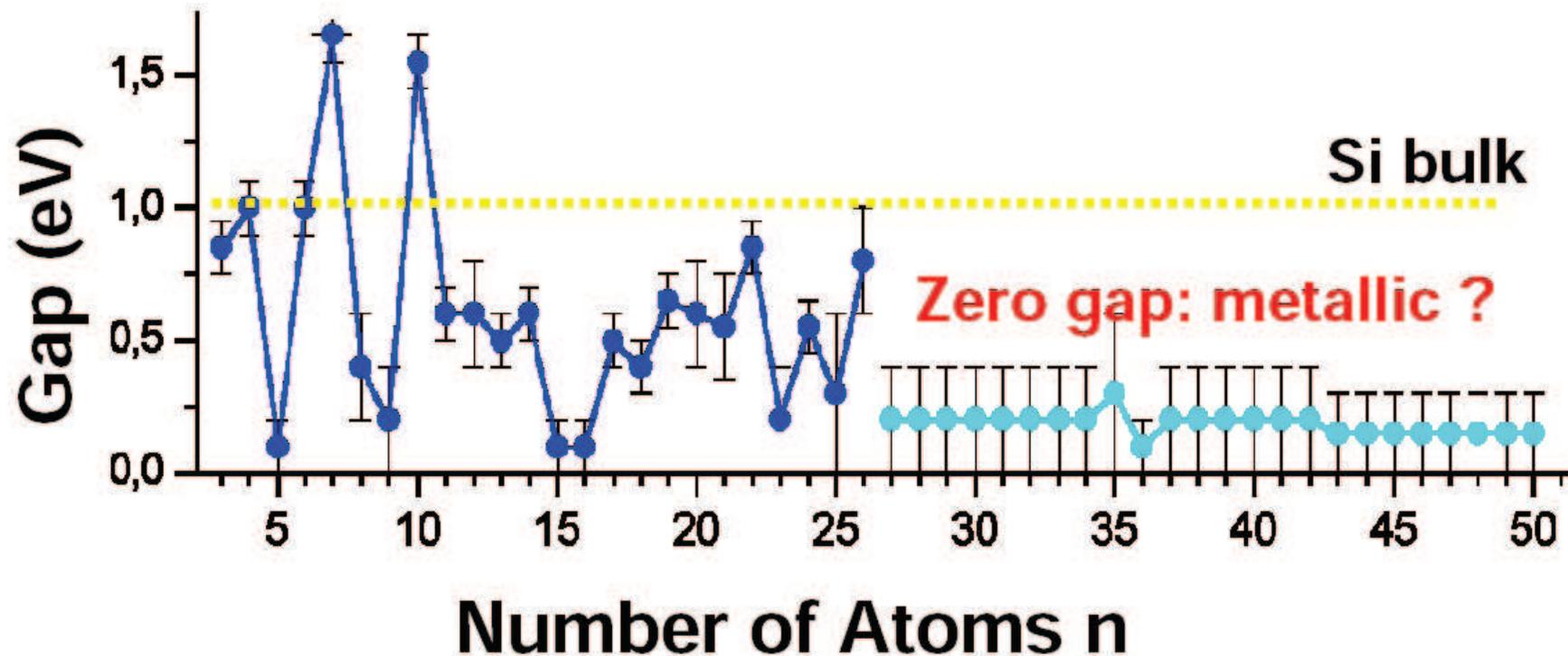
## Si Photoemission – Geometrie



- Kleine  $\text{Si}_n$  Cluster liegen als “tricapped trigonal prism” vor

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

## Si HOMO–LUMO Abstand



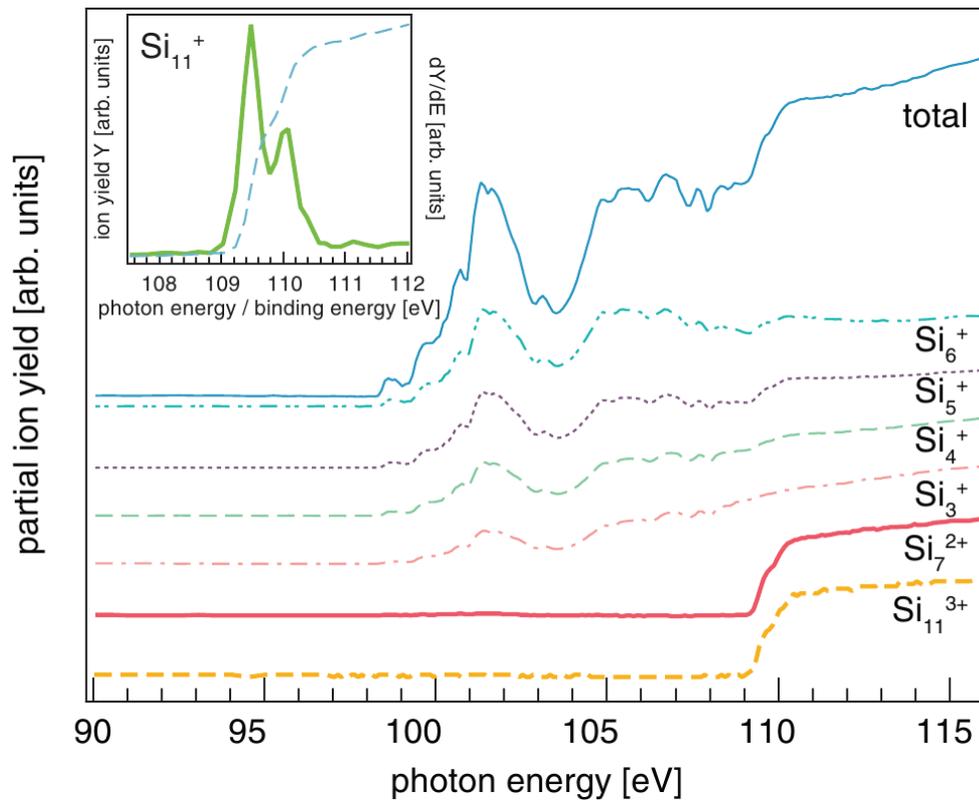
- Ab  $\text{Si}_{26}$  wird das HOMO–LUMO Gap jedoch sehr klein
- Der Halbleiter Silizium wird metallisch
- Ursache ?

# Metallisches Silizium

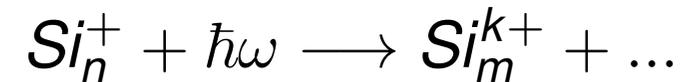
- Oberflächenzustände
  - Wie auch im Siliziumfestkörper bilden sich an der Oberfläche zweidimensionale Zustände aus, die metallischen Charakter haben
  - Im Cluster ist der Oberflächenanteil so groß, daß sie die Eigenschaften dominieren und der Cluster damit insgesamt metallisch wird
- Passivieren der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

# XAS von Siliziumclustern

## XAS von $\text{Si}_{11}^+$



- Röntgenabsorption von  $\text{Si}_n^+$  in einer Falle
- Partial Ion Yield PID

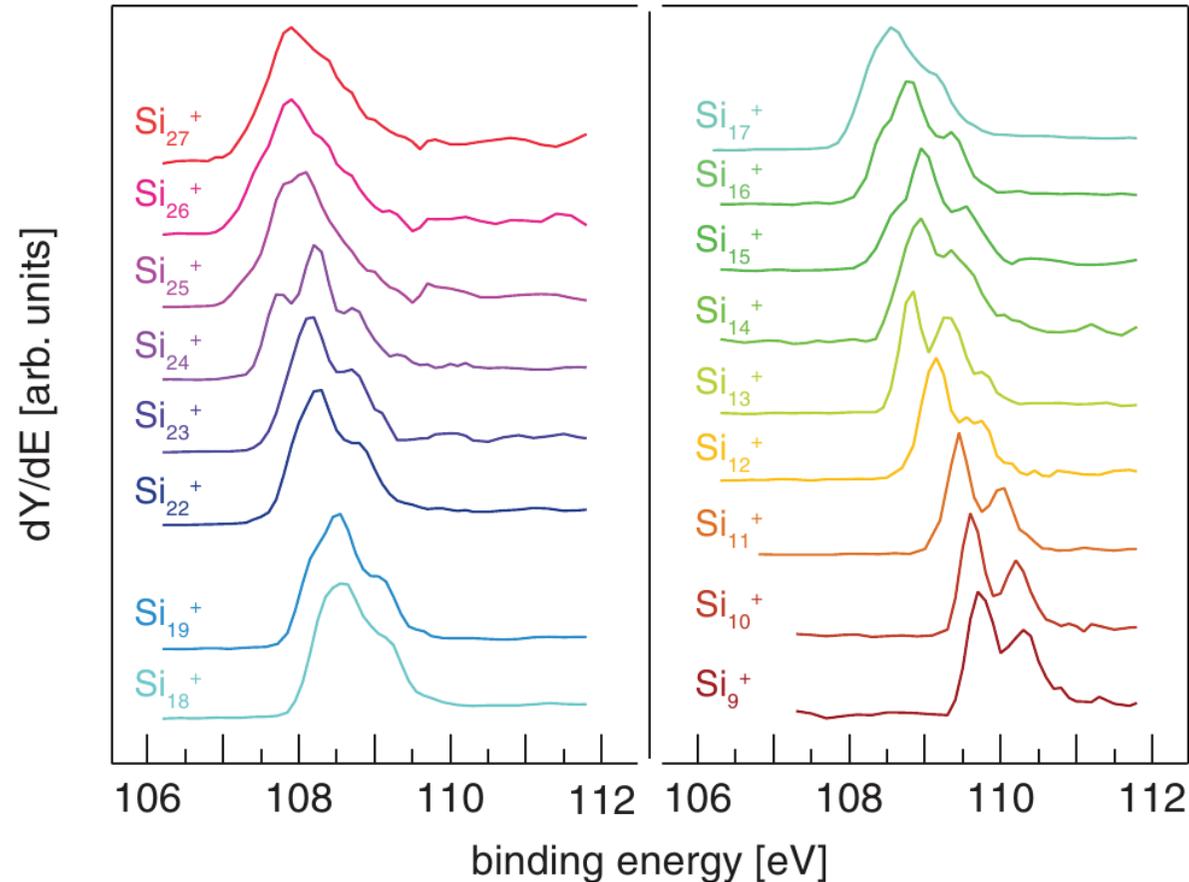


- Komplizierte NEXAFS Spektren in den meisten Fragmentkanälen
- Einige Fragmente zeigen nur die direkte 2p Anregung

*M. Vogel et al., Phys.Rev.B 85, 195454 (2012)*

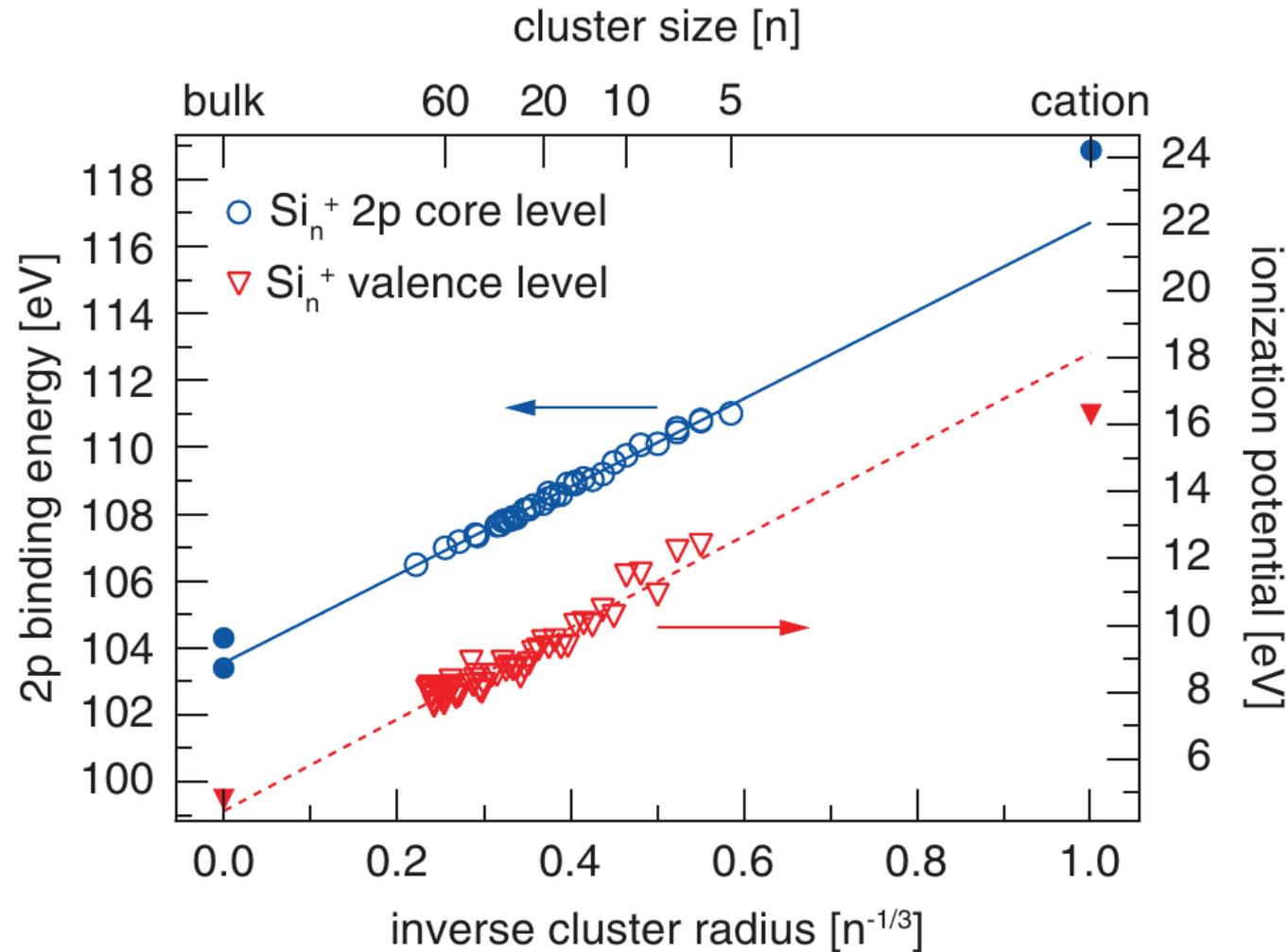
- Möglichkeit, die 2p Photoelektronenspektren zu messen

# 2p PES von Siliziumclustern



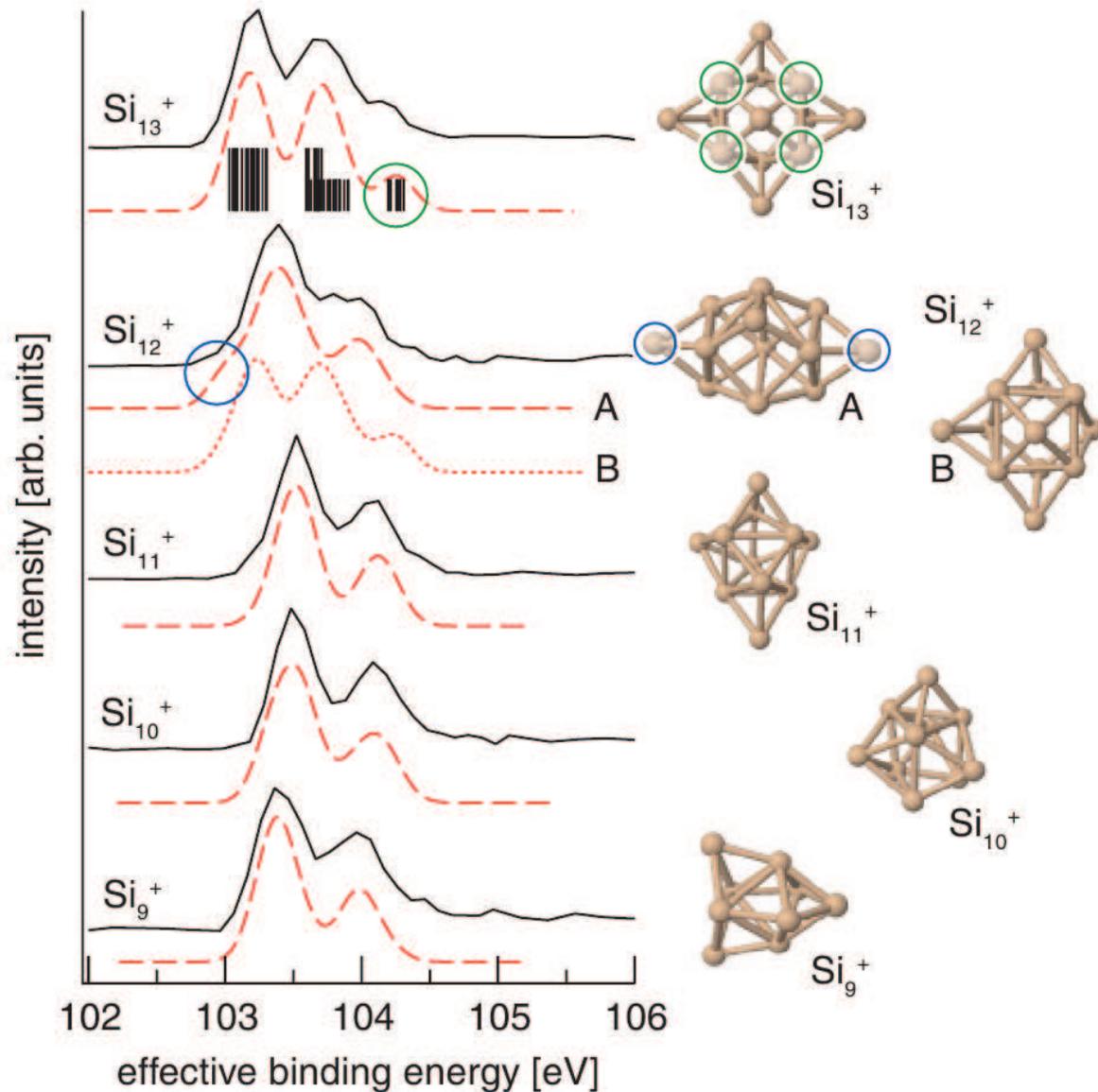
- 2p PES Spektren ändern sich mit der Clustergröße
- $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$  bei kleinen Clustern
- Verschiebung der 2p Bindungsenergie mit der Clustergröße

# $\text{Si}_n$ 2p Bindungsenergie



Verhalten läßt auf ein metallisches Screening schließen

# $\text{Si}_n$ 2p PES und Geometrie



- Core Level PES Chemical Shift aufgrund der unterschiedlichen geometrischen Plätze
- Vergleich mit DFT (B3LYP - TZVP) Rechnungen liefert Aussagen über die Geometrie der Cluster

# 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.

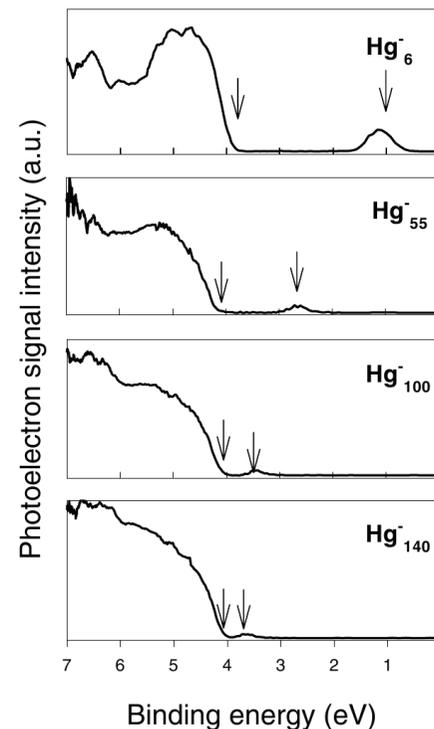
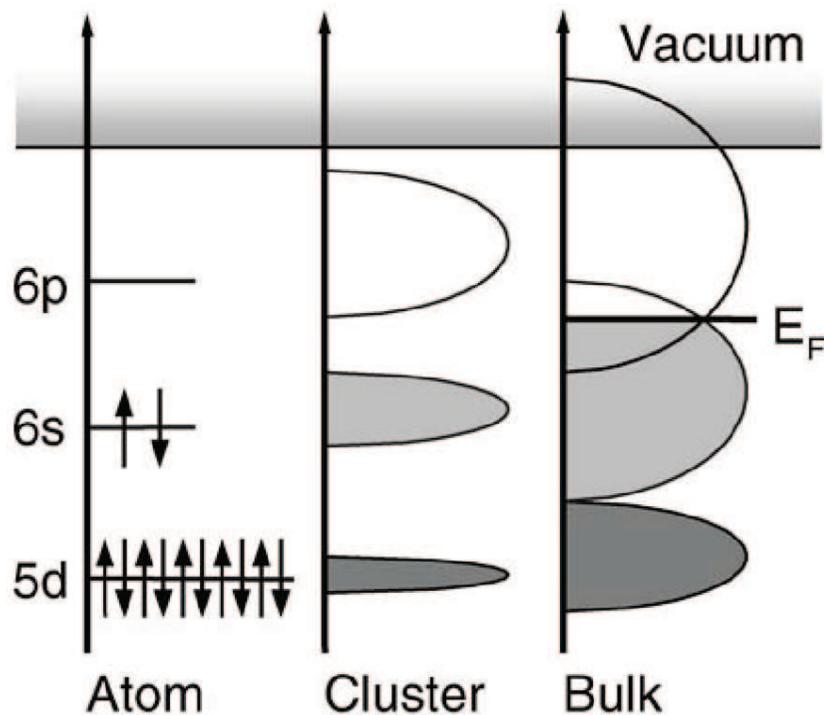
$$EA(R) = W - \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{R^2}$$

(Elektronenaffinität einer metallischen Kugel)

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

# Metall-Isolator Übergang

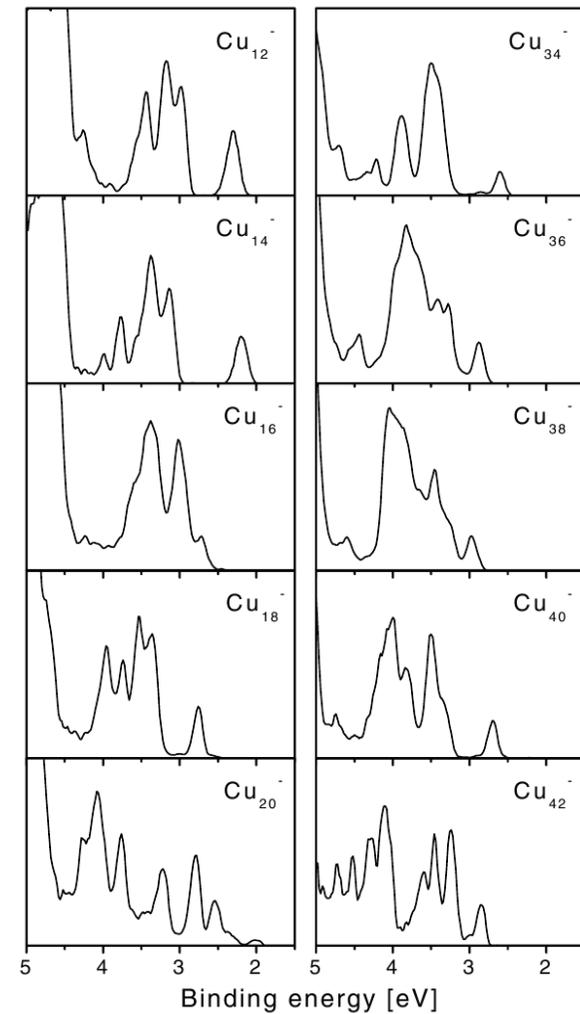
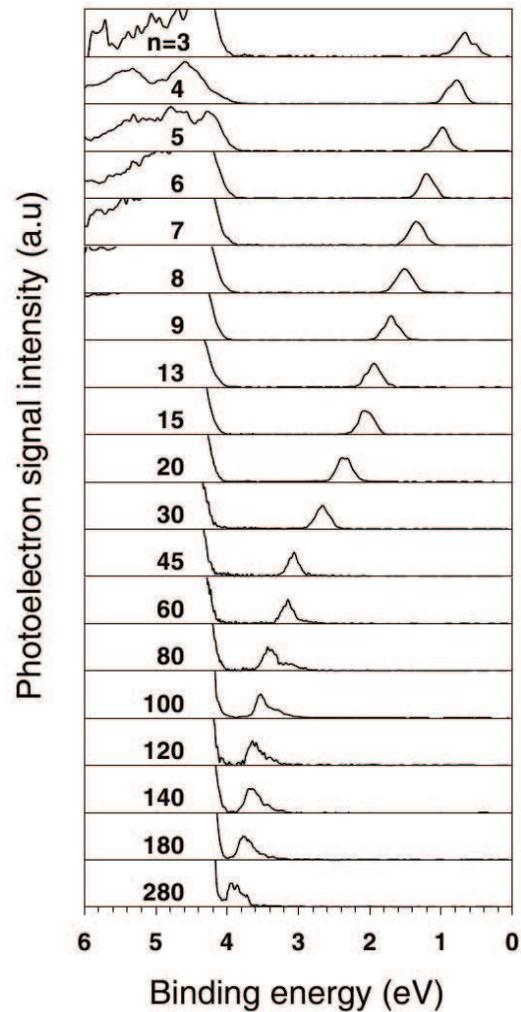
- Warum Quecksilber ?
- Elektronische Struktur von Quecksilber Atomen:  $5d^{10}6s^2 \rightarrow$  Abgeschlossene Schalen  $\rightarrow$  Edelgas ähnlich  $\rightarrow$  Isolator
- Quecksilber im Festkörper, Hybridisierung von  $s$  und  $p$  Zuständen  $\rightarrow$  Metall
- Cluster  $\rightarrow$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



# Metall-Isolator Übergang

- Photoelektronenspektroskopie an  $\text{Hg}_n^-$  Clusteranionen

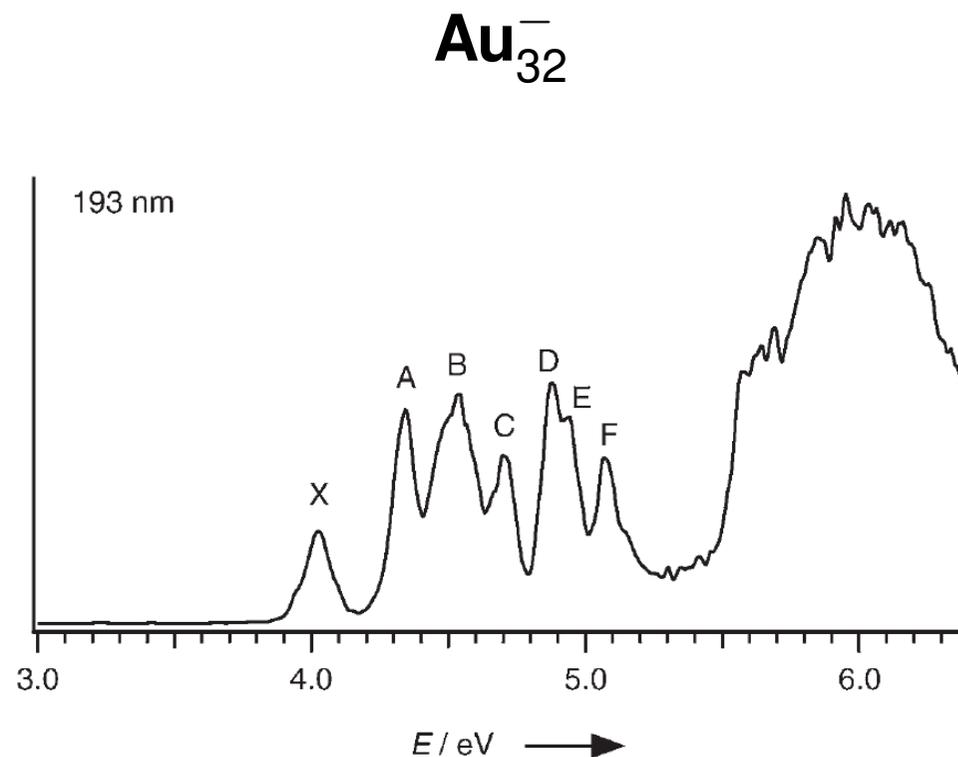
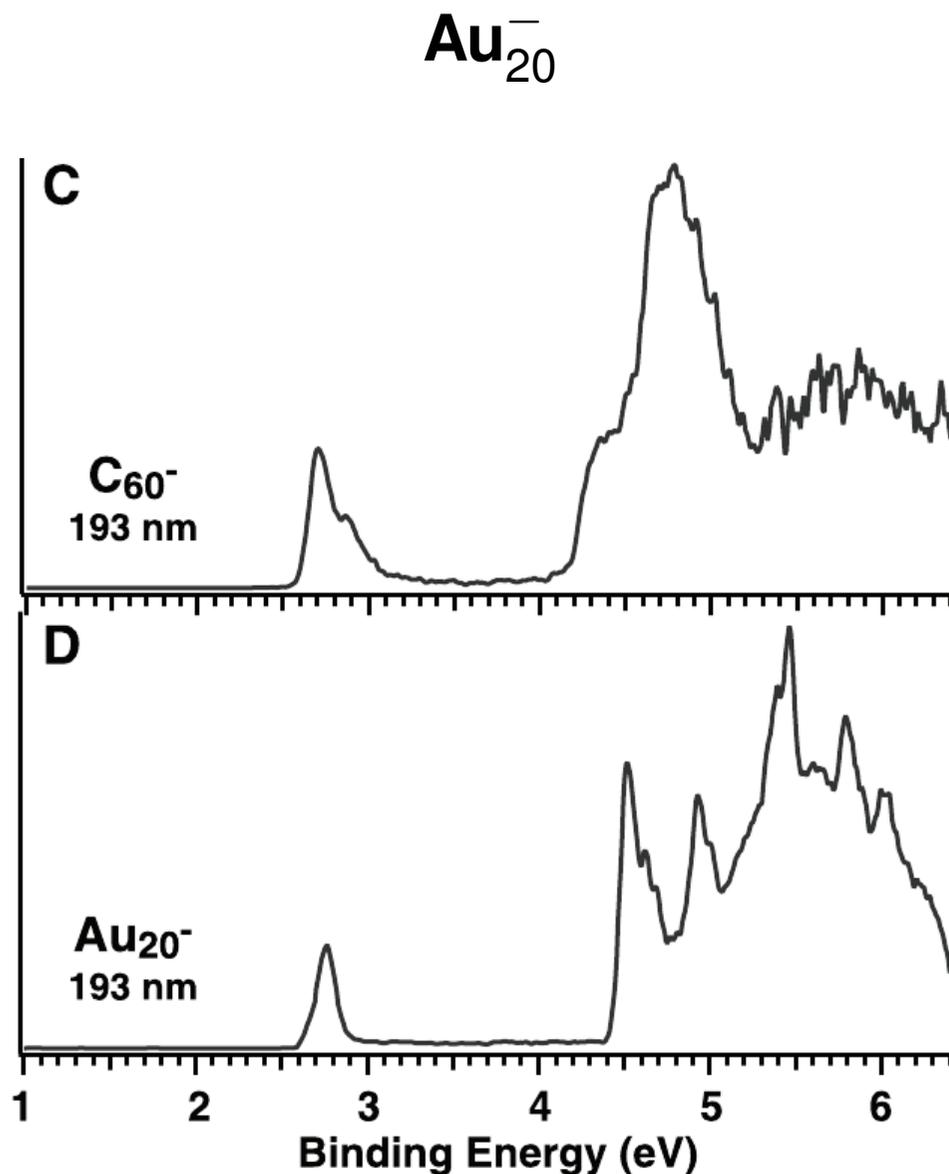
*B. von Issendorff, O. Cheshnovsky, Annu.Rev.Chem. 56, 549 (2005)*



# Gold Cluster

- Gold Cluster sind in den letzten Jahren intensiv studierte Systeme, aufgrund ihrer interessanten geometrischen und elektronischen Eigenschaften
- Kleine, auf Oberflächen deponierte Gold Cluster haben katalytisches Verhalten gezeigt
- An  $Au_n$  Clustern können sehr gut Streuexperimente durchgeführt werden, da aufgrund des hohen  $Z$  der Streuquerschnitt sehr groß ist
- Als Material mit hohem  $Z$  ( $= 79$ ) zeigt Gold ausgeprägte relativistische Effekte, die zum Teil die besonderen Eigenschaften bewirken

# Photoelektronenspektren von Gold Clustern

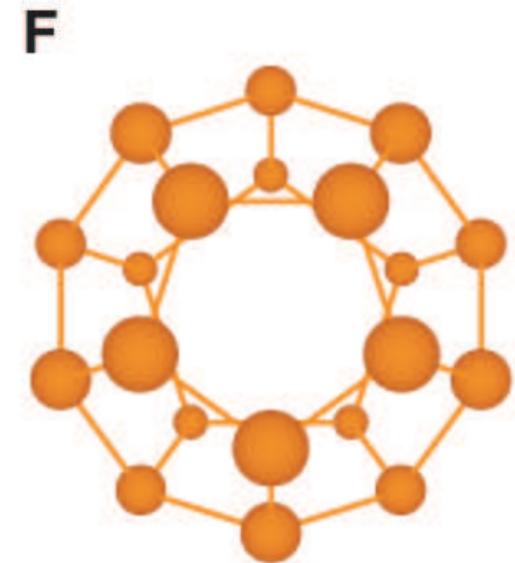
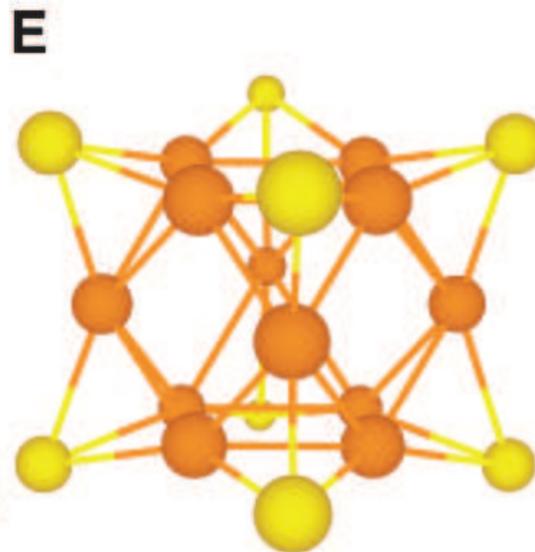
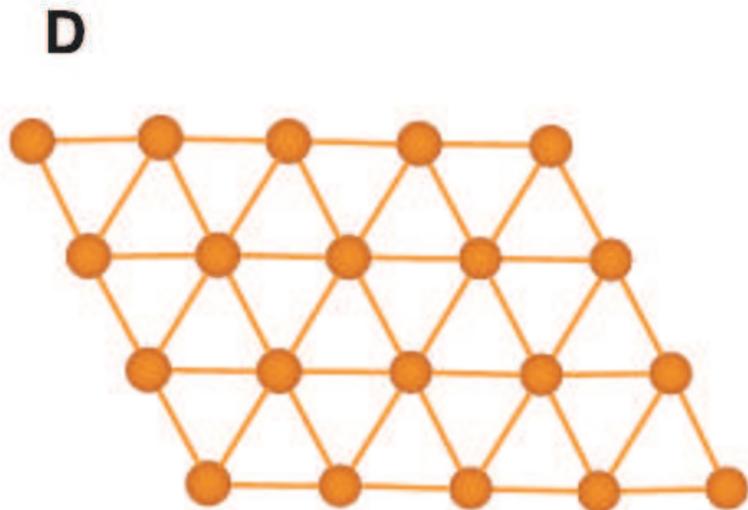
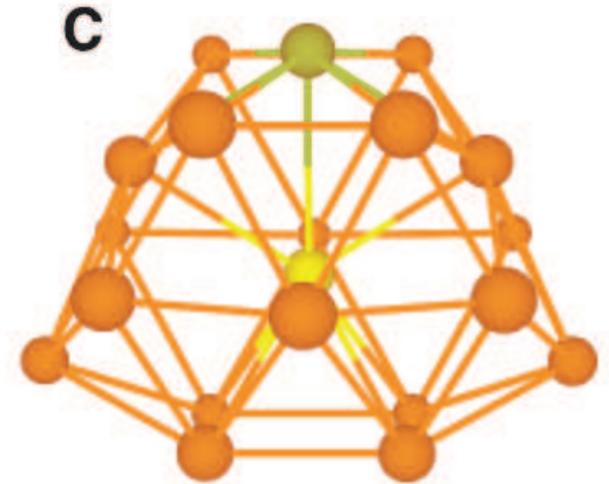
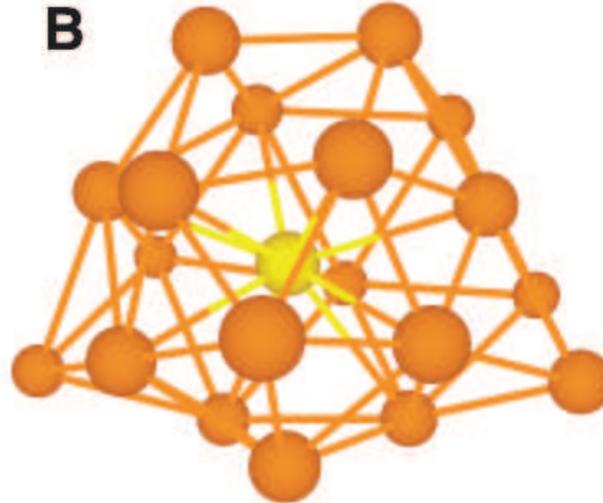
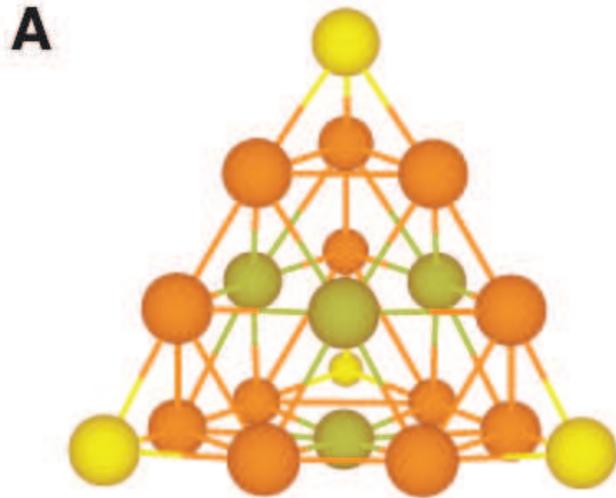


*M. Ji et al., Angew. Chem. 117, 7281 (2005)*

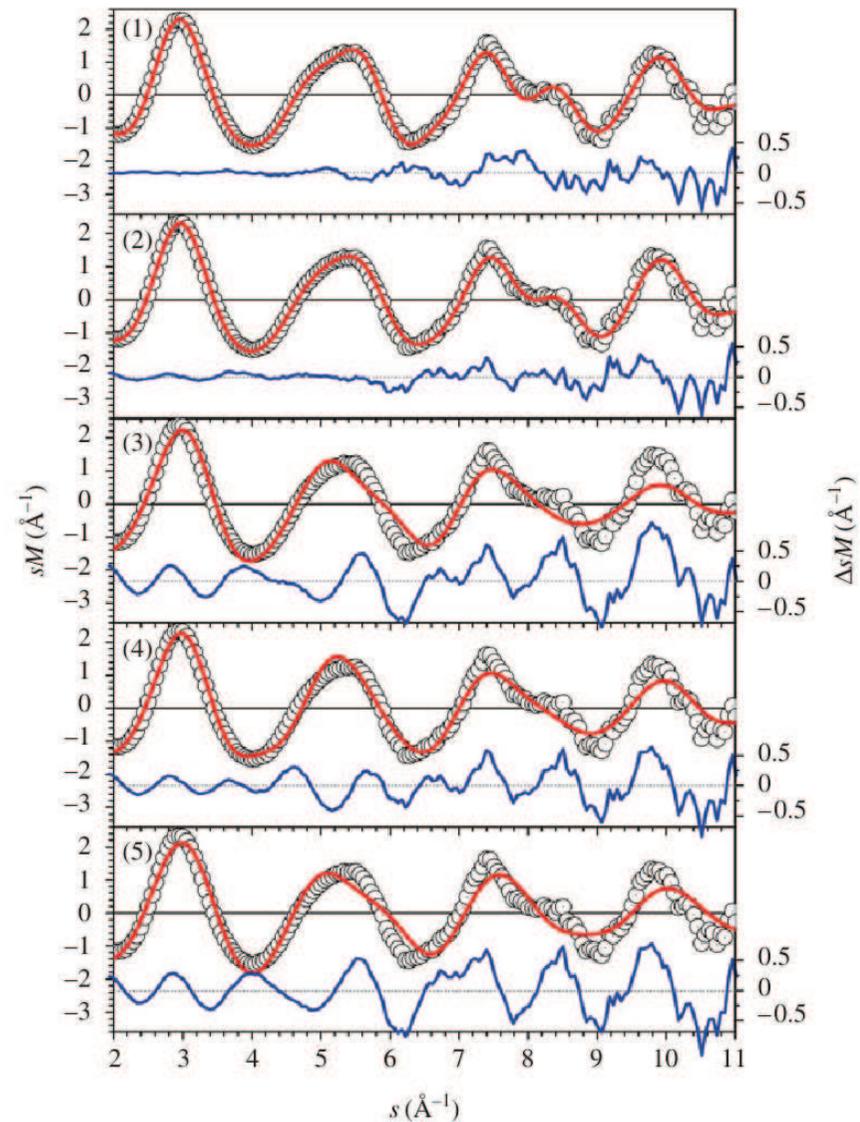
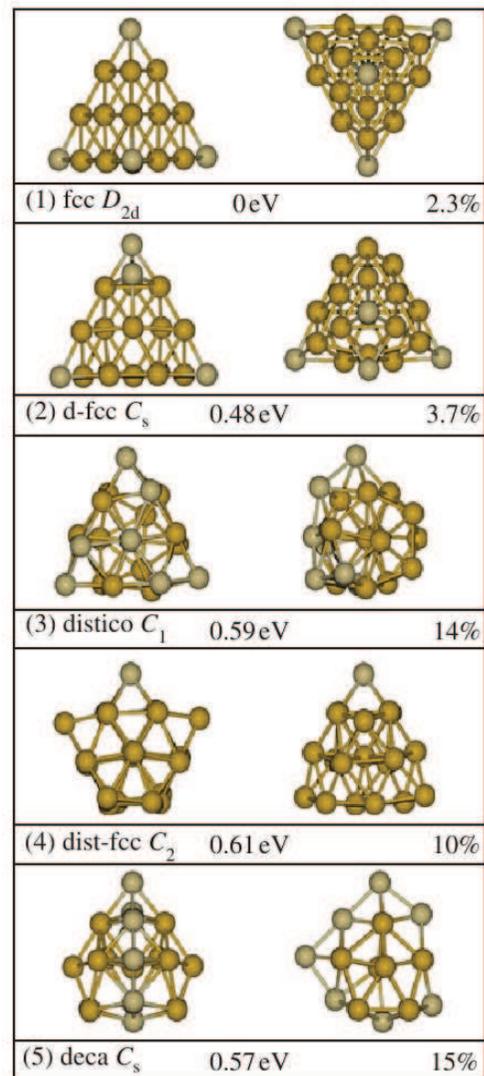
- Au<sub>20</sub><sup>-</sup> ähnelt dem C<sub>60</sub> Spektrum
- Auch Au<sub>32</sub><sup>-</sup> zeigt eine sehr hohe Symmetrie

*J. Li et al., Science 299, 864 (2003)*

# Mögliche Geometrien von $\text{Au}_{20}^-$

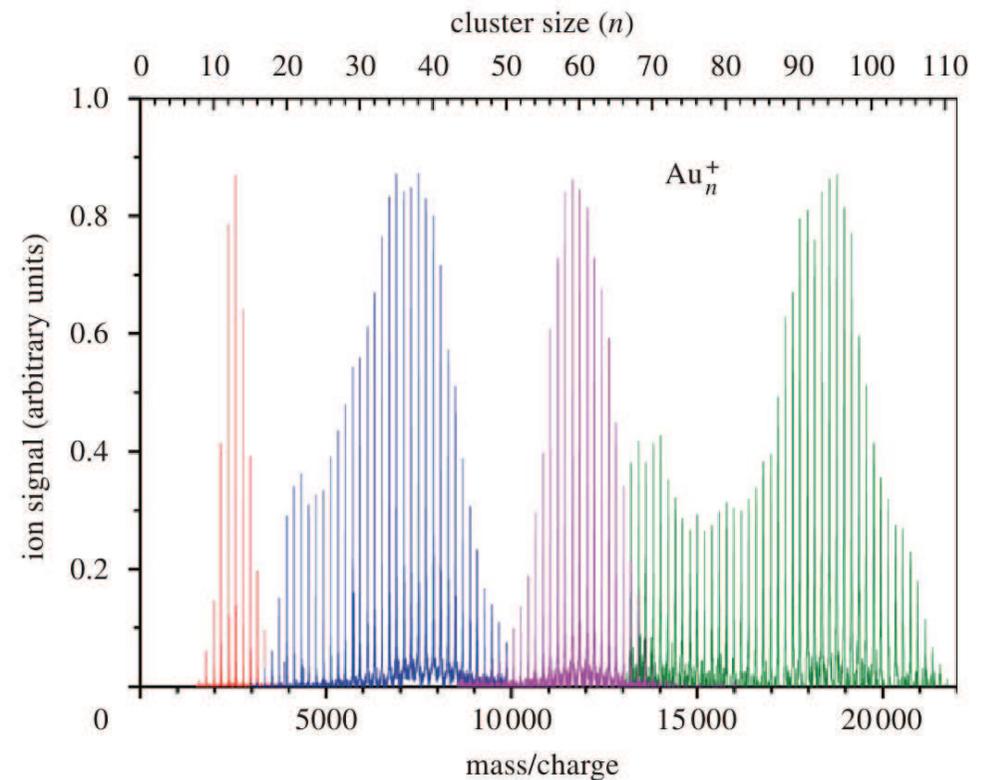


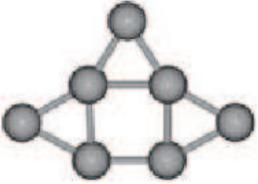
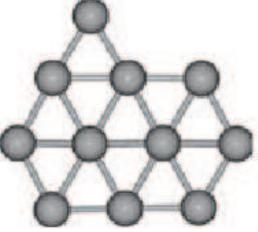
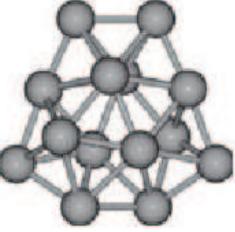
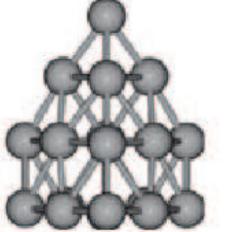
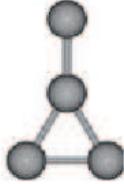
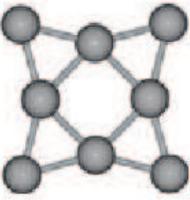
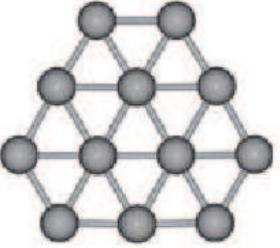
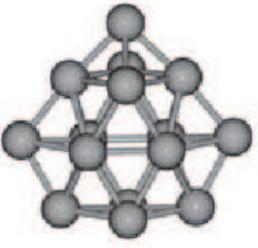
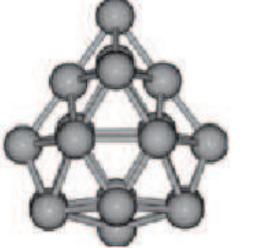
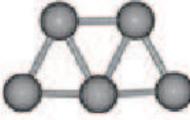
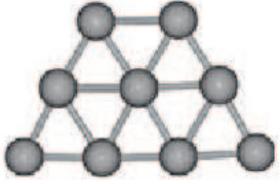
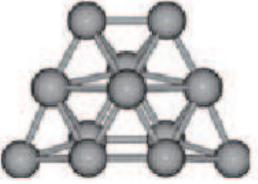
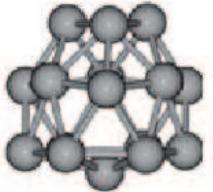
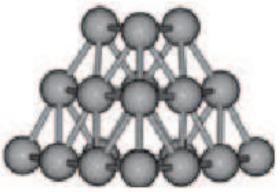
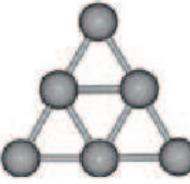
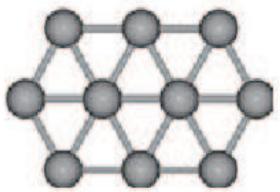
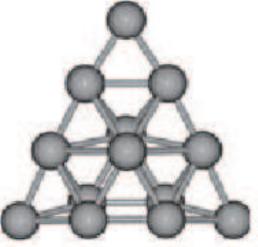
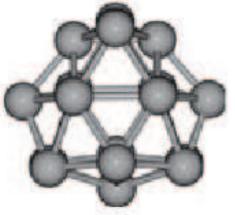
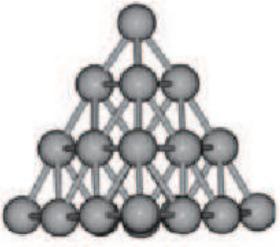
# Geometrie von $Au_n$ mittels TIED und DFT

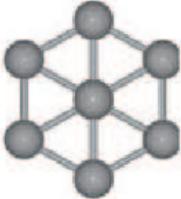
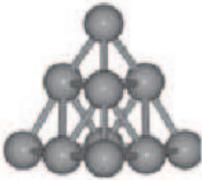
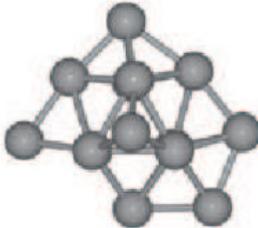
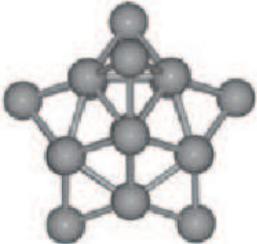
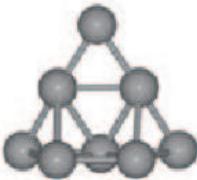
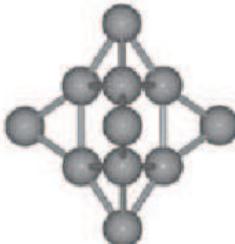
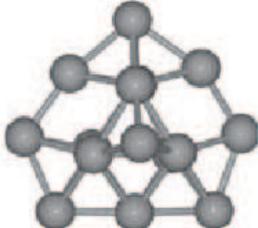
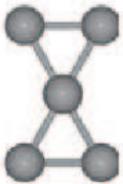
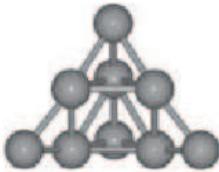
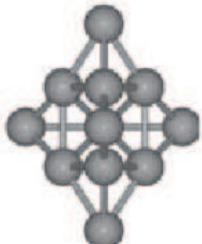
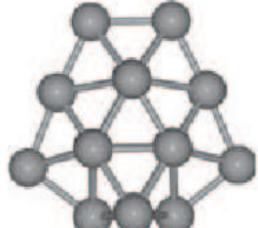
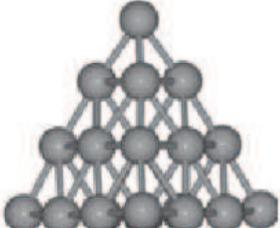
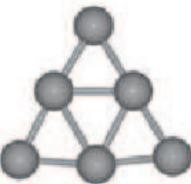
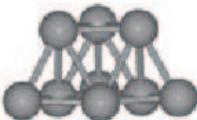
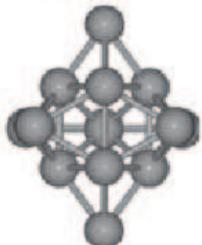
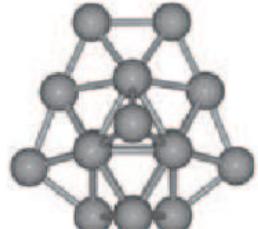
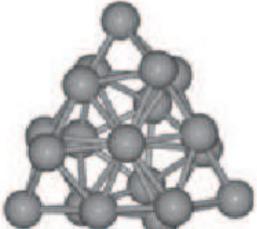


- Aus den TIED Experimenten, den PES Messungen und dem Vergleich mittels DFT berechneter Strukturen kann der Grundzustand von  $\text{Au}_{20}^-$  eindeutig als Tetraeder identifiziert werden
- TIED kann sowohl an Anionen  $\text{Au}_n^-$  als auch Kationen  $\text{Au}_n^+$  durchgeführt werden
- Wie sieht die Struktur weiterer Au Cluster aus ?

- Experimente können auch an sehr großen Clustern durchgeführt werden, jedoch setzt hier die Theorie das Limit



				
$Au_3^- D_{\infty h}$	$Au_7^- C_{2v}$	$Au_{11}^- C_s$	$Au_{14}^- C_2$ 0.22 eV	$Au_{18}^- C_{2v}(1)$
				
$Au_4^- C_{2v}$ 0.02 eV	$Au_8^- D_{4h}$	$Au_{12}^- D_{3h}$	$Au_{15}^- C_{2v}$ 0.04 eV	$Au_{18}^- C_{2v}(2)$ 0.17 eV
				
$Au_5^- C_{2v}$	$Au_9^- C_{2v}$	$Au_{12}^- C_{2v}$ 0.27 eV	$Au_{16}^- D_{2d}$	$Au_{19}^- C_{3v}$
				
$Au_6^- D_{3h}$	$Au_{10}^- D_{2h}$ 0.15 eV	$Au_{13}^- C_{2v}$	$Au_{17}^- C_{2v}$	$Au_{20}^- D_{2d}$

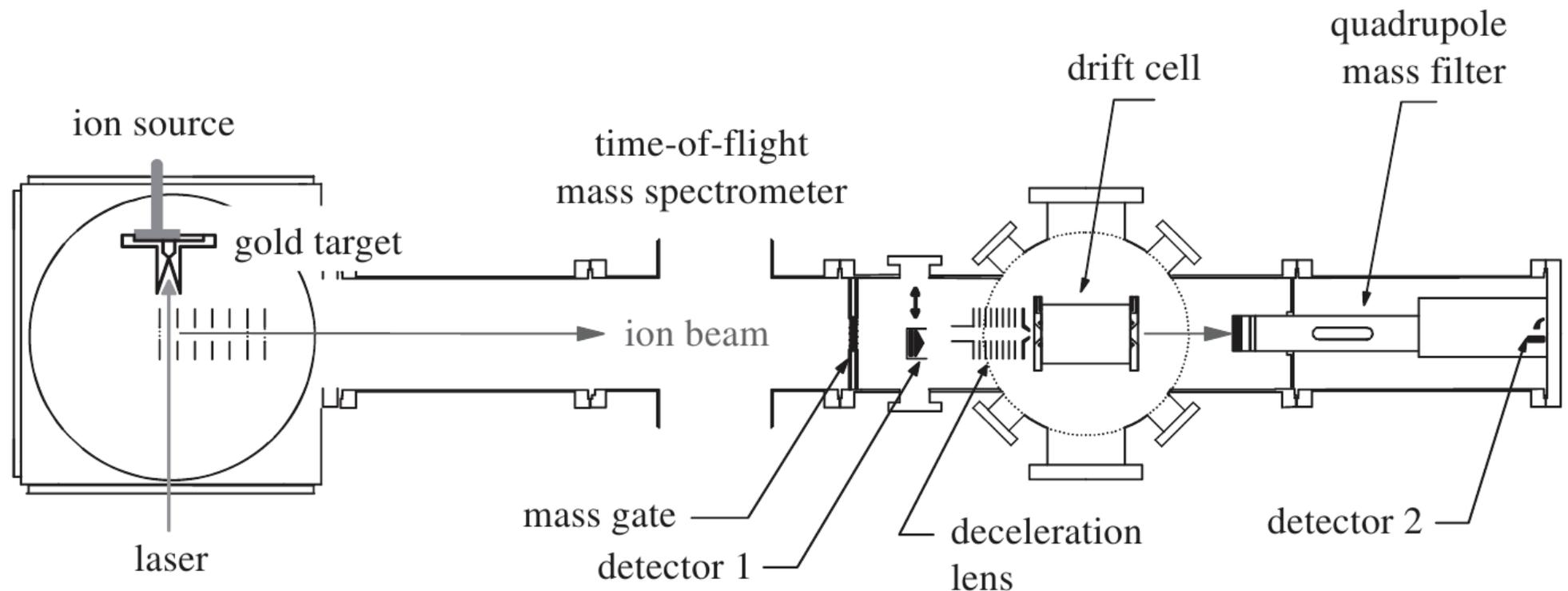
				
$Au_3^+ D_{3h}$	$Au_7^+ D_{6h}$	$Au_{10}^+ C_{3v}$ 0.11eV	$Au_{14}^+ C_1$ 0.12eV	$Au_{18}^+ C_s$ 0.01eV
				
$Au_4^+ D_{2h}$	$Au_8^+ C_s$ 0.06eV	$Au_{11}^+ D_{3h}$	$Au_{15}^+ C_1$	$Au_{19}^+ C_1$ 0.30eV
				
$Au_5^+ D_{2h}$	$Au_9^+ C_{2v}$	$Au_{12}^+ C_{2v}$	$Au_{16}^+ C_{2v}$	$Au_{20}^+ D_{2d}$
				
$Au_6^+ C_{2v}$	$Au_9^+ C_{3v}$ 0.21eV	$Au_{13}^+ C_{2v}$	$Au_{17}^+ C_s$ 0.36eV	$Au_{20}^+ C_3$ 0.27eV

# Geometrie von Au Clustern

- Für kleine Au Cluster zeigen die Anionen und Kationen unterschiedlichen Geometrien
- $\text{Au}_n^-$  zeigt für  $n \leq 12$  flach 2D Strukturen
- $\text{Au}_n^+$  besitzen für  $n > 7$  kompakte 3D Geometrien
- Bei einigen Clustergrößen ist keine eindeutige Zuordnung alleine mit TIED Daten möglich, da mehrere Isomere existieren
- Wie können Isomere getrennt werden ?

# Ion Mobility Experiments

- Messung der Geschwindigkeit, mit der Ionen in einem elektrischen Feld durch ein Buffergas driften
- Als Buffergas wird typisch Helium verwendet



- Die Mobilität wird von der Form der Cluster bestimmt
- Mobilität

$$K_0 = \frac{L}{t_D \cdot E_D} \frac{p}{1013 \text{ mbar}} \frac{273.2 \text{ K}}{T} \quad (145)$$

$L$  Länge der Driftstrecke

$t_D$  Driftzeit

$E_D$  Elektrische Feld

- Daraus folgt eine Collision Cross Section

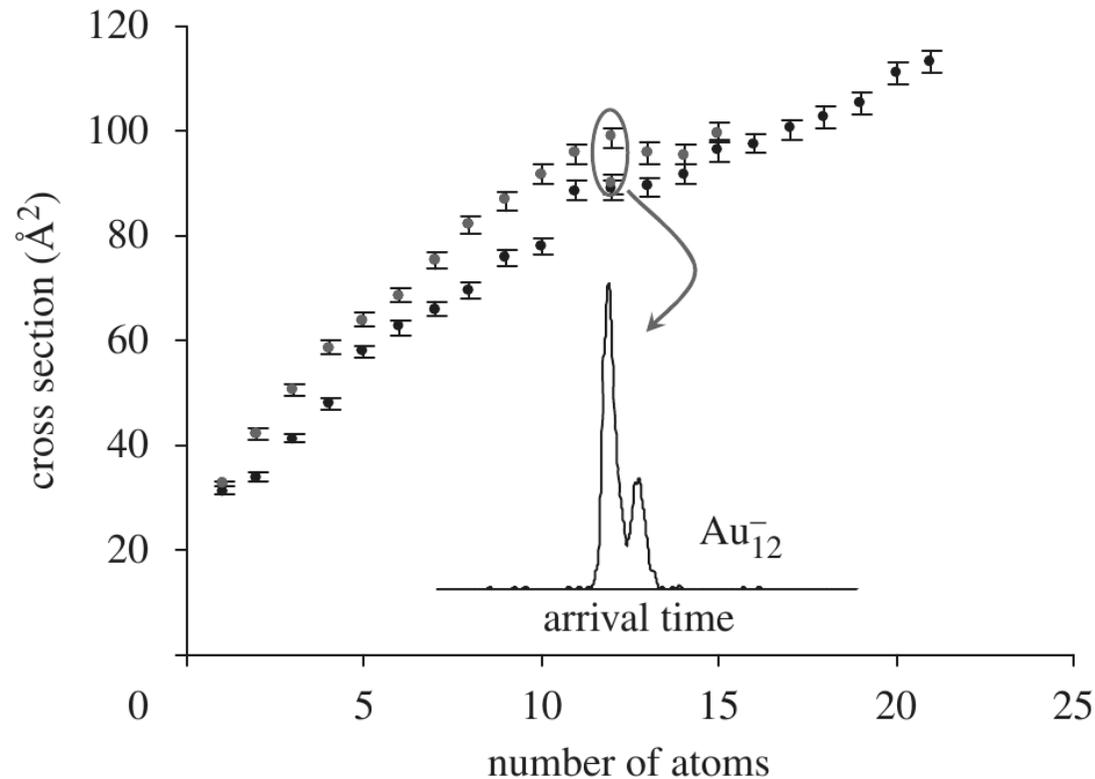
$$\sigma_\Omega = \frac{3q}{16N_0 \cdot K_0} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T}} \quad (146)$$

$q$  Ionenladung

$N_0$  Buffergasdichte

$\mu$  Reduzierte Masse Buffergas – Cluster

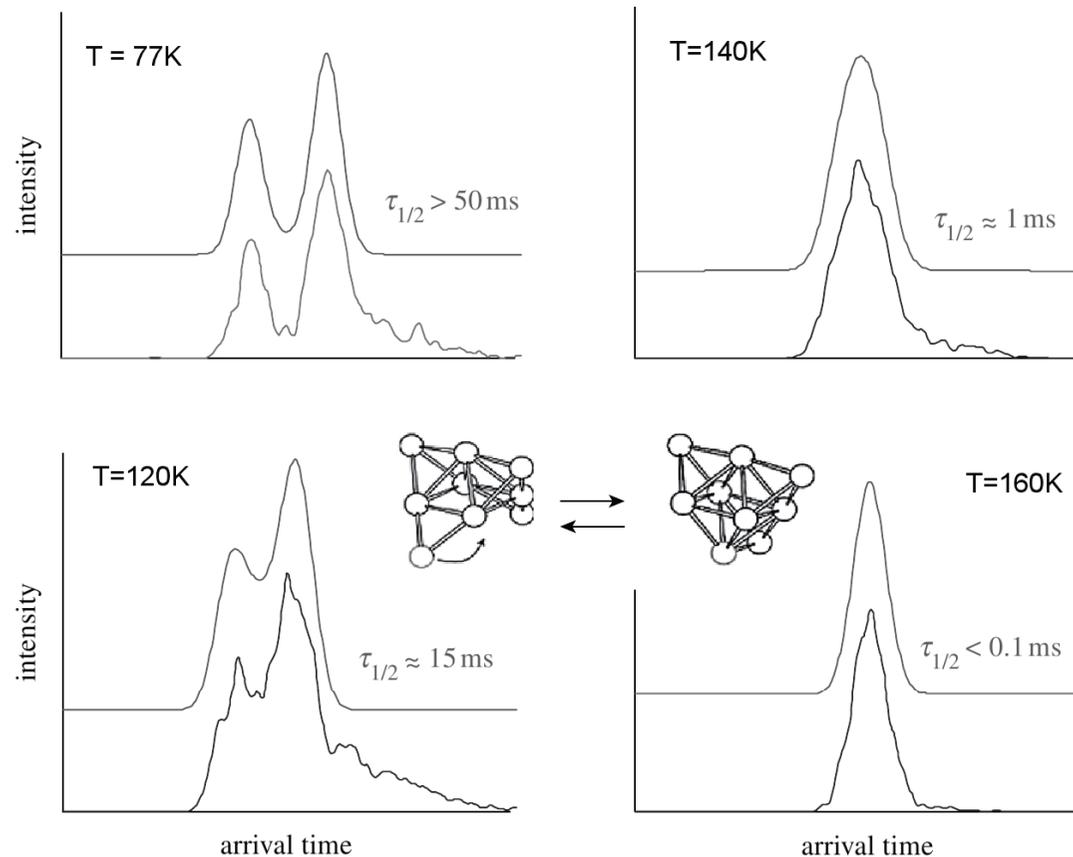
# Ion Mobility $\text{Au}_n^+$ vs $\text{Au}_n^-$



- Doppelpeak bei  $\text{Au}_{12}^-$  durch zwei isomere Strukturen
- $\text{Au}_n^-$  Cluster zeigen aufgrund der flachen Strukturen für kleine  $n$  eine deutlich kleinere Mobilität als die mehr kompakten  $\text{Au}_n^+$  Cluster

- $\text{Au}_{12}^-$  Doppelpeak bei Raumtemperatur
  - Aus der Driftzeit durch die Zelle kann eine Konversionsrate von  $10^3 \text{s}^{-1}$  abgeleitet werden, woraus eine interne Vibrationsenergie von  $\cong 0.65 \text{eV}$  abgeleitet werden kann
- ⇒ Cluster sind heiß ( $\cong 6000 \text{K}$ )

# Temperaturabhängige Mobilität



- Einfluß der Temperatur auf  $\text{Au}_9^+$  Cluster
- Für  $T \leq 120$  zwei verschiedene Isomere
- Für höheres  $T$  ist nur noch ein Isomer vorhanden