

Teilprojekt A2 **Bildung und Ionisation von Metallclustern - deren Eigenschaften und Reaktivität**

Teilprojektleiter: **Dr. Friedrich-Wilhelm Froben**

Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik,
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 838 3588 Fax: 0049 838 5567
E-Mail: froben@physik.fu-berlin.de

Teilprojektleiter: **Dr. Wilfried Schulze**
Dienstanschrift: **Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6
14195 Berlin**

Kommunikation: **Tel: 0049 30 8413 5405 FAX: 0049 30 8413 5492
E-Mail: schulze_w@fhi-berlin.mpg.de**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Jochen Urban**
Dienstanschrift: **Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6
14195 Berlin**

Kommunikation: **Tel: 0049 30 8413 4502 FAX: 0049 30 8413 3155
E-Mail: urban@fhi-berlin.mpg.de**

Fachgebiet und
Arbeitsrichtung: **Molekülphysik, Physikalische Chemie,
Clusterspektroskopie**

Keywords: **Clusters, Chemiluminescence**

Summary of results in the period 1995 - 1998

A novel preparation technique which enables the generation of small silver clusters Ag_n in an argon matrix in the otherwise hardly accessible size range $3 < n < 40$ has been developed. Apart from the previously known absorption spectra around 350 nm further extremely weak bands at wavelengths up to 900 nm were detected. These features are assigned to silver clusters Ag_n , $n \geq 3$ and are attributed to low energetic single electron-hole excitations. In addition, a number of independent fluorescence bands, which correspond to silver clusters Ag_n , $n \geq 3$ in the UV/VIS and NIR spectral range were found. This result clearly indicates that excited metal cluster containing more than three atoms can decay by emission of photons.

Spontaneous emission of light in the spectral range 280-1000 nm was observed during the agglomeration of small clusters of the coinage metals in noble gas matrices to larger ones. Spectral analysis reveals that the part of the radiation intensity can be attributed to fluorescence of excited metal species Me_n ($n=1,2,3$). A mechanism is proposed, according to which the gain in binding energy upon cluster formation may even lead to the ejection of excited fragments via unstable intermediate configurations.

The other emission bands which were observed for the first time were partly attributed to larger clusters ($n \geq 4$). This assignment was confirmed by the discovery of the respective hitherto unknown absorption bands of extremely low oscillator strength and by discovery of the fluorescence bands of the clusters of higher nuclearity than $n=3$.

Another method of cluster production, the so-called "pick up" source has been recently developed [1]. The steps of cluster formation by this method can be summarized as following: Noble gas clusters which are produced by adiabatic expansion pass through the metal vapour; metal atoms are condensed onto these "flying matrices"; aggregation processes lead to the metal cluster formation. The source of this type is currently under construction. The first results show that the cluster in the size range 40-50 atoms/cluster can be produced with much higher abundance than with the gas aggregation method. In addition, spontaneous light emission during the aggregation processes within the "free matrices" could be observed as it has been previously described for the case of continuously growing matrices.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 98

Das Teilprojekt gliedert sich in folgende Unterprojekte, wobei in diesem Abschlußbericht nur die wichtigsten Ergebnisse erwähnt werden sollen.

I. Clustererzeugung

- a) Gasaggregationstechnik
- b) Pick-up Quelle

II. Elektronische und geometrische Struktur

- a) Größenabhängigkeit der Ag-Plasmonenresonanz in Edelgasmatrizen und in der Gasphase
- b) Absorptionen und Fluoreszenzen von Ag_n -Clustern ($n \geq 3$) im UV/VIS- und NIR-Bereich
- c) Geometrische Struktur von Cu- und Metall-Kohlenstoff-Clustern

III. Cluster-Adsorbat Wechselwirkung und Reaktion

- d) Größenabhängigkeit der CO/Ag-Cluster Wechselwirkung
- e) Chemilumineszenz bei Cluster-Cluster Reaktionen der Edelmetalle
- f) Reaktivität von Cu-Clustern

I. Clustererzeugung

Zur Clustererzeugung wurden die heute gebräuchlichen Methoden der Gasaggregation und der Laserverdampfungstechnik entwickelt bzw. verbessert. Im letzten Förderungszeitraum wurde ferner eine Pick-up Quelle, bei der die Kondensation und Aggregation von Metallatomen auf vorgeformten Ar-Clustern erfolgt, eingesetzt. Eine weitere Methode, bei der ähnliche Prozesse ablaufen wie in einer Pick-up Quelle, ist die Hochtemperatur-Matrixisolation/aggregation. Bei der letzteren Methode werden Metallatome zusammen mit Edelgas bei "hohen" Temperaturen (im Falle von Ar bei $T > 30K$) auf einem gekühlten Substrat kontinuierlich abgeschieden. Bedingt durch die große Beweglichkeit der Metallatome aggregieren diese zu Clustern. Interessanterweise sind bei den Erzeugungsmethoden Leuchterscheinungen zu beobachten, die auf Cluster-Cluster Reaktionen hindeuten, wobei ein Teil der freigewordenen Bindungsenergie zur Entstehung angeregter Spezies führt. Beide Methoden liefern in dem "schwer zugänglichen" Clusterbereich unterhalb von einigen 10 Atomen pro Cluster relativ hohe Intensitäten, so daß sich insbesondere bei der Pick-up Quelle, in der die Cluster in der Gasphase verfügbar sind, interessante Untersuchungsmöglichkeiten eröffnen dürften.

a) Gasaggregationstechnik

Das Prinzip der Gasaggregationstechnik besteht darin, daß Metallatome des entsprechenden Materials verdampft und von einem Ar-Strom mitgeführt werden. Das Edelgas/Me-Atomgemisch wird abgekühlt und die Clusterbildung eingeleitet. Über eine differentielle Pumpstufe (Kryopumpe) wird im HV-Bereich ein Clusterstrahl ausgeblendet, so daß die Clustereigenschaften durch die verschiedensten Untersuchungsmethoden ermittelt werden können. Systematische Untersuchungen des Einflusses der Erzeugungsparameter (z.B. Geometrie, Verdampfungsrate und Gasdurchsatz) erlauben es, neutrale Cluster in enger Verteilung im Größenbereich unterhalb von $D \approx 300 \text{ \AA}$ (mittlerer Clusterdurchmesser) kontinuierlich zu erzeugen. Bedingt durch den Prozess der homogenen Keimbildung sinkt die Intensität der Cluster mit abnehmender Größe. Die Verwendung geeigneter Ofenmaterialien erlaubt die Verdampfung hochschmelzender Metalle, wie z.B. Ni, Fe, Pd, und damit die kontinuierliche Erzeugung von Clustern dieser Metalle. Selbst Cn-Cluster konnten durch aufheizen eines Graphitstabes erzeugt werden. Die Verwendung von zwei unabhängig voneinander zu betreibenden Verdampferquellen ermöglicht ferner die Erzeugung von Legierungsclustern unterschiedlicher Stöchiometrie. Abb.1 zeigt den Größenbereich in dem mittels der Gasaggregationstechnik Cluster erzeugt werden können (zwei Grenzfälle).

b) Pick-up Quelle

Eine andere Methode der Clustererzeugung, die in jüngster Vergangenheit erfolgreich angewandt wurde [1], ist eine sogenannte Pick-up Quelle. Diese Methode besteht darin, daß Edelgascluster mittels adiabatischer Expansion erzeugt werden, Metallatome auf diesen "fliegenden" Matrizen kondensieren und zu Clustern aggregieren.

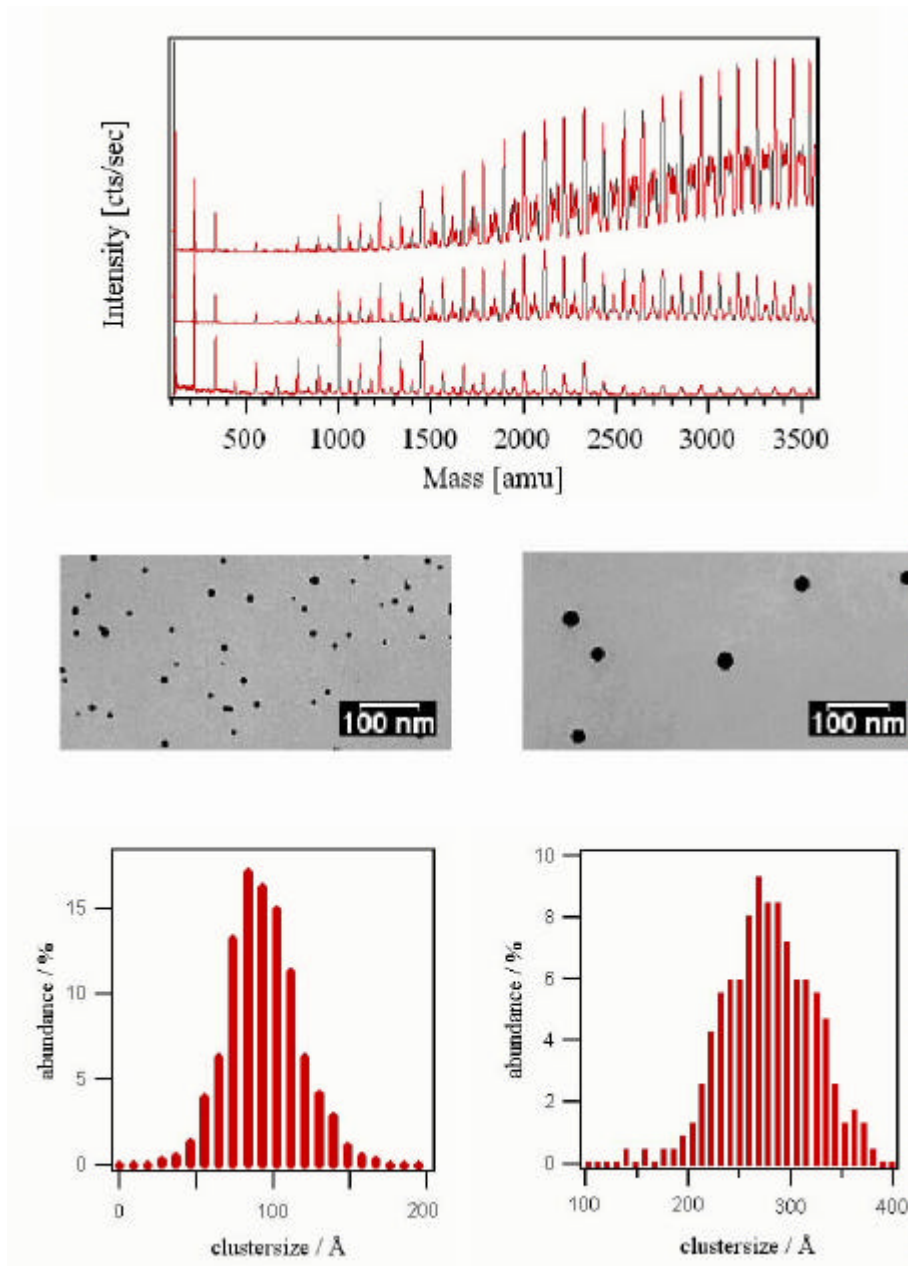


Abb.1 Massenspektren von mittels der Gasaggregationstechnik erzeugter Ag-Cluster im Bereich kleiner Cluster (a), und elektronenmikroskopische Aufnahmen großer Cluster (b).

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurde mit dem Aufbau einer solchen Quelle begonnen und erste Ergebnisse erzielt. Die vielleicht bemerkenswerteste Beobachtung ist, daß die Aggregationsprozesse in den freien "Matrizen" von Leuchterscheinungen begleitet werden, wie sie ebenfalls in kontinuierlich wachsenden Edelgasmatrizen auftreten /KRS 96/. Die mit dieser Methode erzeugbaren Cluster liegen im Größenbereich unterhalb von ca. 40-50 Atomen pro Cluster, wobei die Ausbeute deutlich höher als bei Verwendung der Gasaggregationstechnik liegt.

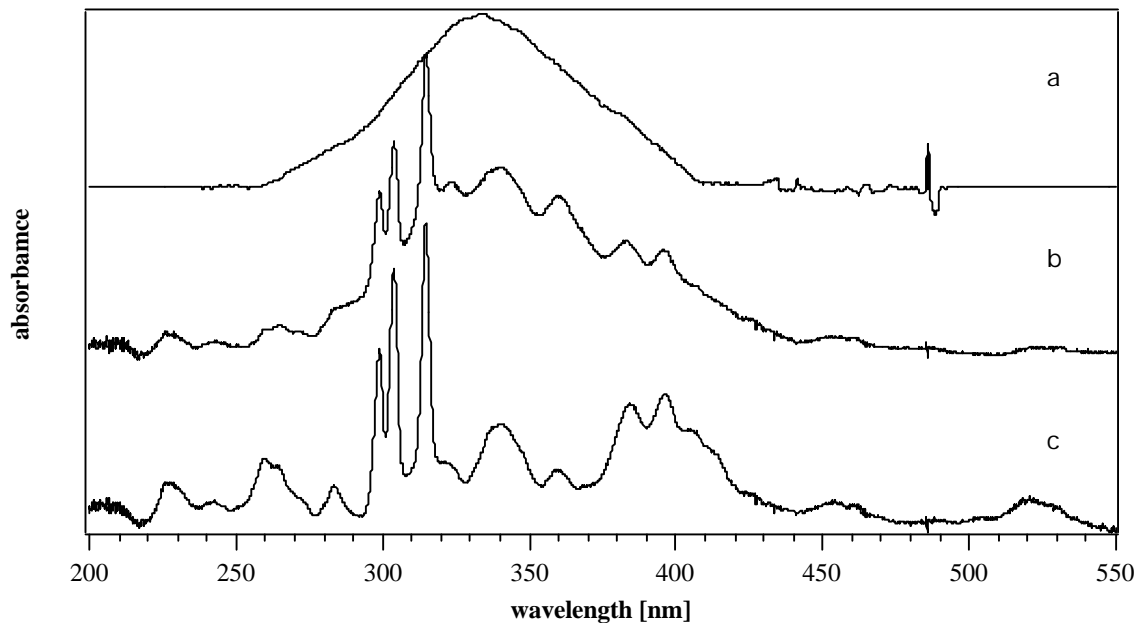


Abb.2 Absorptionsspektren von mittels der Pick-up-Technik erzeugten und in Ar-Matrizen isolierten Ag_n -Clustern. (Düsendurchmesser 100μ , Druck 10 bar, Düsentemperatur $\approx 300K$). Abb. a bis c unterscheiden sich durch zunehmende Ag-Verdampfungsrate.

Abb.2 zeigt drei Absorptionsspektren der mit dieser Methode erzeugten und in Ar-Matrizen isolierten Ag-Cluster. Der Unterschied zwischen den Spektren besteht in der vom unteren zum oberen Bild wachsenden Heizleistung (Erzeugungsbedingungen siehe Bildunterschrift). Die unteren beiden Bilder können mit Ergebnissen von Harbich an massenselektierten Silberclustern Ag_n ($n \leq 39$) verglichen werden /2/. Danach kann die Gruppe der sich im Bereich von 320-360 nm überlappenden Banden eindeutig Ag_5 (338 nm), Ag_7 (347 nm), Ag_8 (318 nm), Ag_9 (322 nm) zugeordnet werden, während die Gruppe um 400 nm Beiträge von Ag_n ($n = 2,3,5,9,11$) enthält. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in beiden Bereichen Anteile von $n = 4,6,10$ und 12 vorhanden sind. Für diese Spezies liegen jedoch keine Literaturdaten vor. Die mittlere Clustergröße im oberen Bild kann aufgrund eigener Messungen /3/ und Ergebnissen von Harbich an massenselektierten /2/ Silbercluster auf ca. 40 Atome pro Cluster bestimmt werden. Systematische Untersuchungen des Bildungsprozesses in Abhängigkeit von der Ar-Clustergröße, deren Temperatur sowie der Metall-Verdampfungsrate sind apparativ in Vorbereitung. Massenspektrometrische Bestimmung der Clusterverteilungen, gekoppelt mit gleichzeitiger Beobachtung der bei Clusterbildungsprozessen auftretenden Emissionen, sollen eine Klärung des Cluster-Cluster Reaktionsmechanismus ermöglichen.

Elektronische und geometrische Struktur

Die Änderung der elektronischen Struktur beim Übergang vom Dimer zu festkörperähnlichen Clustern ($D \approx 100 \text{ \AA}$) steht nach wie vor im Vordergrund des Interesses. Um zur Erhellung dieses Themenkomplexes beizutragen, wurden Messungen sowohl in der Gasphase als auch an deponierten Clustern, den jeweiligen messtechnischen Möglichkeiten entsprechend, durchgeführt.

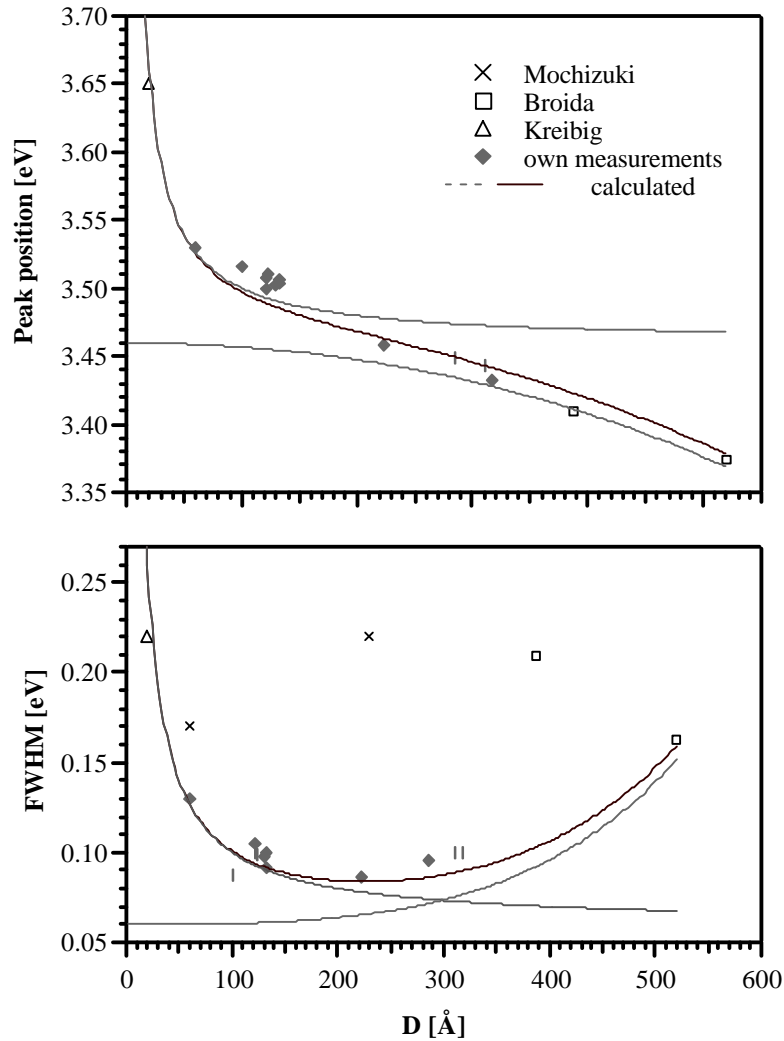


Abb.3 Die Oberflächenplasmonenresonanz von freien Ag-Clustern

a: Peakposition

b: Full Width at Half Maximum (FWHM)

Die Symbole stellen experimentelle Ergebnisse dar. Die Kurven wurden berechnet.

Punktirt: Mit Retardierung aber ohne Berücksichtigung des Oberflächenbeitrags.

Gestrichelt: Ohne Retardierung, aber unter Berücksichtigung des Oberflächenbeitrags

Durchgezogen: Berücksichtigung beider Beiträge. Zitate : siehe CKN 98

a) Größenabhängigkeit der Ag-Plasmonenresonanz in Edelgasmatrizen und in der Gasphase

Lage und Breite der Plasmonenresonanz von in guter Näherung sphärischen Ag-Clustern im Größenbereich von $50 < D < 300 \text{ \AA}$ wurde in der Gasphase durch Lichtstreuexperimente ermittelt. Die Erzeugung der Cluster erfolgte mittels der Gasaggregationstechnik. Die Deposition der Cluster auf einem amorphen Kohlenstoff-Film erlaubt die Ermittlung der Größenverteilung mit Hilfe der Elektronenmikroskopie. Da der Lichtstreuquerschnitt mit D^6 variiert, stellt eine Clustergröße von 50 \AA unsere untere Messgrenze dar. Es existiert jedoch ein Literaturwert für freie Ag-Cluster mit einem mittleren Durchmesser von 15 \AA /4/.

Es zeigt sich (Abb.3), daß die Oberflächenplasmonenresonanz von Ag-Clustern oberhalb von $D \approx 100 \text{ \AA}$ mittels der oberflächen-optischen Eigenschaften des massiven Silbers beschrieben werden kann, während dieses Konzept im Bereich unter $D \approx 100 \text{ \AA}$ nicht mehr anwendbar ist. Die Plasmonenresonanz verschiebt sich zu höheren Energien und verbreitert sich mit abnehmender Teilchengröße (Blaushift). Es handelt sich also um eine intrinsische Eigenschaft der Ag-Cluster, die durch das Vorhandensein der d-Elektronen erklärt werden kann /CKN 98/.

In einer $1/D$ -Darstellung ergeben sich für die Peakposition und Halbwertsbreite, sowohl von freien als auch von in Edelgasmatrizen isolierten Ag-Clustern, eine lineare Abhängigkeit. Aus der Parallelverschiebung der Geraden kann geschlossen werden, daß die Wechselwirkung der Cluster mit dem Matrixmaterial im wesentlichen dielektrischer Natur ist. Die Gültigkeit der linearen Abhängigkeit der Peakposition von der Größe konnte am System Ar/Ag bis zu Clustergrößen von nur 50 Atomen pro Cluster gezeigt werden /3/. Daher kann sie auch für Ag-Cluster in der Gasphase unterhalb von 20 \AA (150-200 Atome pro Cluster) erwartet werden.

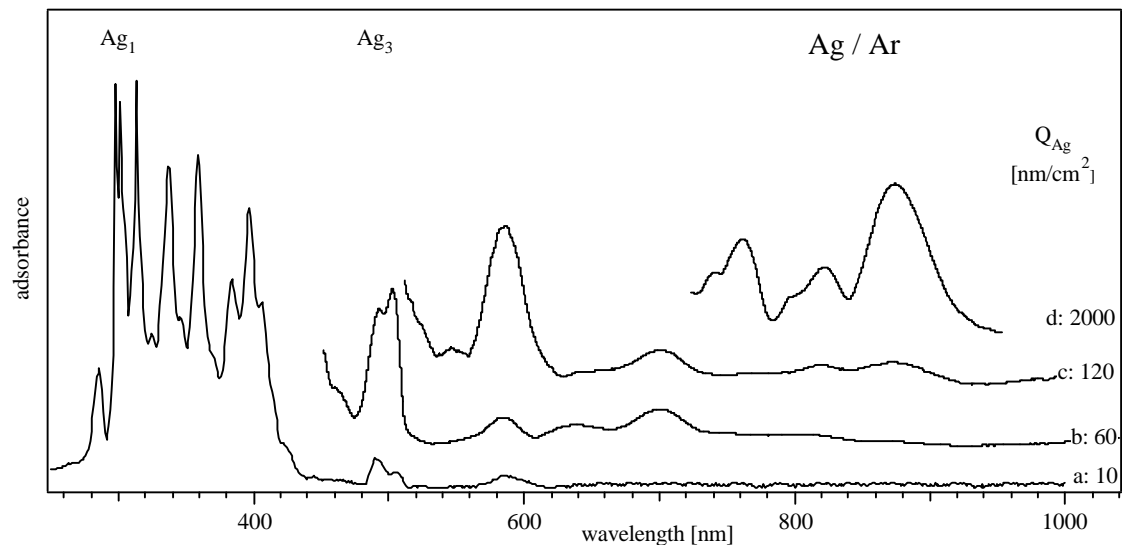
b) Absorptionen und Fluoreszenzen von Ag_n -Clustern ($n \geq 3$) im UV/VIS- und NIR-Bereich

Abb.4 Optische Absorptionsspektren, die sich bis in den NIR-Bereich erstrecken. Die Matrizen wurden bei 30-35K und konstanter Konzentration erzeugt. Sie unterscheiden sich durch die insgesamt abgeschiedene Metallmenge Q_{Ag} . Mit zunehmender Q_{Ag} sättigen sich die höher-energetischen Absorptionen, so daß immer kleinere spektrale Bereiche erfaßt werden können.

Bei den Untersuchungen der bei Agglomeration kleiner Ag-Cluster auftretenden Leuchterscheinungen wurden neben den Fluoreszenzen angeregter Atome, Dimere und Trimere weitere Emissionen detektiert, die größeren Clustern ($Ag_n > 3$) zugeordnet werden müssen. Dieses Ergebnis überraschte, da in der Literatur Emissionsspektren für $Ag_n > 3$ nicht bekannt sind. Es wurde daher postuliert, daß für größere Cluster die Energiedissipation phononisch erfolgt.

Systematische Untersuchungen an Ag-dotierten Edelgasmatrizen, die mittels einer gegenüber der herkömmlichen Matrixisolations/-aggregationstechnik modifizierten Technik erzeugt wurden, widerlegen diese Annahme.

Die Hochtemperatur-Matrix-Preparation (HTMP) erlaubt die Erzeugung von Matrizen mit einem hohen Metallgehalt bei kleinen Metallkonzentrationen ($\leq 1\%$) bei ungewöhnlich hohen Temperaturen ($Ar > 30K$) und Abscheidungsraten. Mit dieser Methode gelingt es in dem schwer zugänglichen Größenbereich $3 < n \leq 40$ große Mengen dieser Cluster zu erzeugen /RSE 98/.

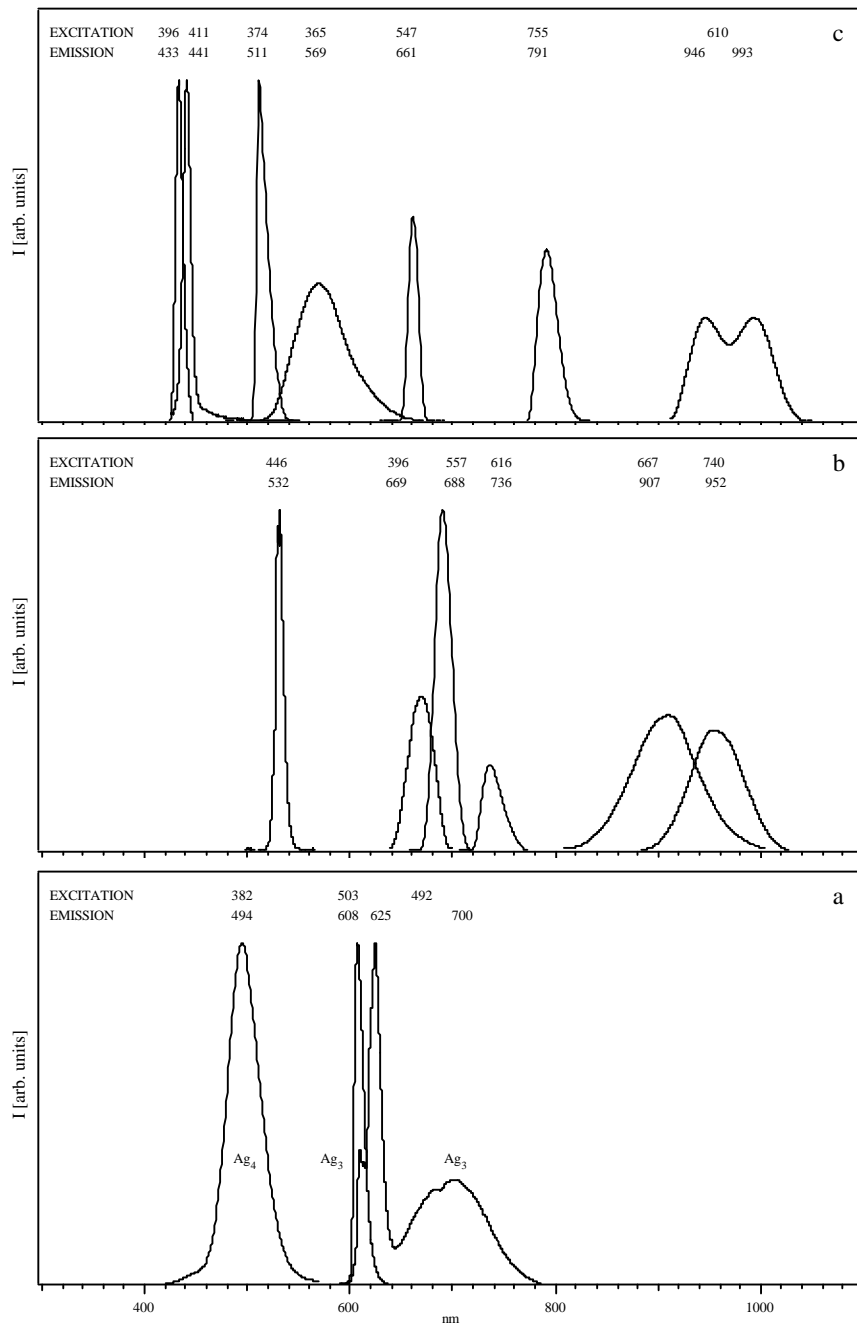


Abb.5 Eine Auswahl von bisher, mit Ausnahme von Ag_3 , unbekanntem Fluoreszenzen von Ag_n ($n \geq 4$) Clustern. Die Excitationswellenlängen geben die Position der zugehörigen Absorptionen an.

Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen wurden im Bereich 200-1000nm durchgeführt. Neben den bekannten Absorptionen von Ag_1 - Ag_{39} , im Bereich von etwa 250-450nm [2], werden weitere, aber schwächere Absorptionen im Bereich bis 900nm detektiert. Diese Übergänge werden Silberclustern Ag_n , $n \geq 3$, zugeordnet, und als energetisch niedrig liegende Einzelelektronen-Loch-Anregungen gedeutet. Zusätzlich wurden eine Anzahl von

Fluoreszenz-banden von Silberclustern Ag_n , $n \geq 3$, im UV/VIS und im NIR-Bereich detektiert. In Zusammenarbeit mit der EPFL-Lausanne wurden bis jetzt in Experimenten an massenselektierten Clustern die Absorptionen und Fluoreszenzen von Ag_3 und Ag_4 ermittelt. In Abb.4 und 5 sind neben diesen, bisher unbekannte Absorptionen und Fluoreszenzen größerer Cluster Ag_n , $n > 4$, dargestellt.

c) Geometrische Struktur von Cu- und Metall-Kohlenstoff-Clustern

Die geometrische Struktur von Cu-Clustern erzeugt durch Edelgasaggregation wurde mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie /5/, HRTEM, und mit Hilfe der SEELFS-Technik /6/ durchgeführt. Strukturuntersuchungen mit HRTEM erfolgten aber auch an Clustern, die mit Hilfe der Laserverdampfung in der Gruppe von Froben /7/ erzeugt wurden.

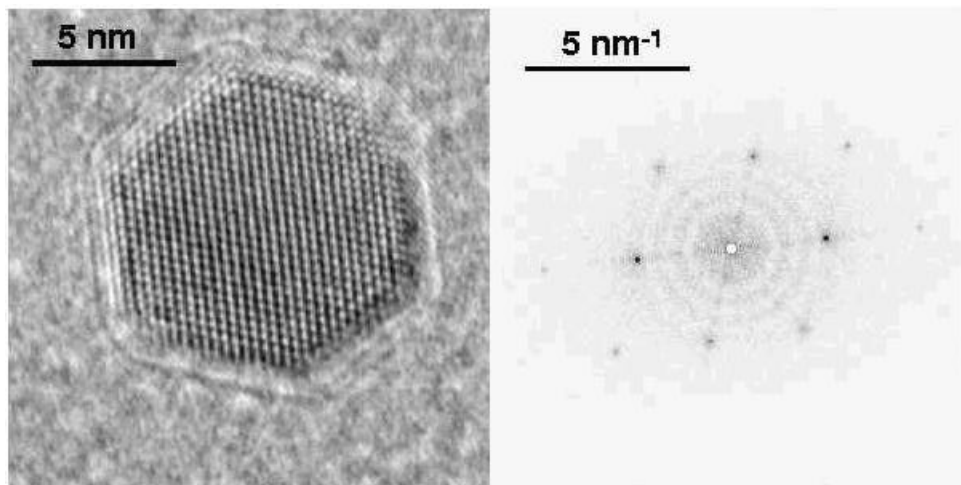


Abb.6: ZrC Cluster erzeugt durch Laserverdampfung, fcc-Struktur in [110]-Orientierung, zusammen mit dem Powerspectrum.

In Abb.6 ist ein Beispiel für die Struktur von laserverdampftem ZrC gezeigt. Es handelt sich um die fcc-Struktur, und die Orientierung des Clusters ist [110] bezüglich der Kohlenstoffunterlage. Dem EM-Bild ist das „power spectrum“, d.h. Quadrat der Fouriertransformierten des Bildes, beigegefügt. Abb.7 und 8 zeigen zwei Beispiele von reinen Cu-Clustern erzeugt durch Edelgasaggregation. Cu-Cluster kleiner als ca. 5 nm Durchmesser haben die Struktur von mehrfach verzwilligten Teilchen (MTP), d.h. Teilchen mit 5-zähliger Symmetrie. Abb. 7 zeigt einen Cu-Ikosaeder zusammen mit dem „power spectrum“ dessen 3-zählige Achse senkrecht zur Unterlage (amorpher Kohlenstoff) steht. Größere Cu-Cluster der beschriebenen Präparation zeigen die Festkörperstruktur, d.h. fcc mit kuboktaedrischer Morphologie. Abb. 8 zeigt einen Cu-Kuboktaeder in [110]-Orientierung.

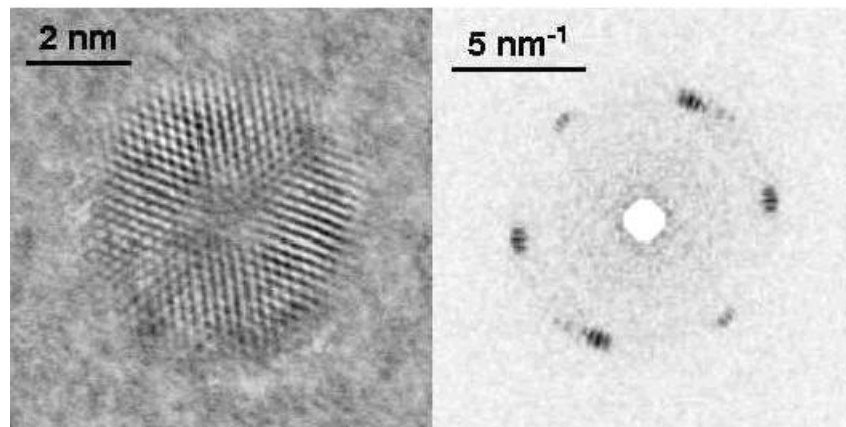


Abb.7: Cu Icosaeder, die 3-zählige Achse steht senkrecht zur Unterlage.

In den letzten Jahren haben die Metall-Kohlenstoff Cluster zunehmend an Bedeutung gewonnen, weil sie eine interessante Struktur haben und weil sie sich als dünne Filme kondensieren lassen. Die Struktur ist entweder "Kochsalz", bis zu einer Größe von ca. 120 Atomen, oder "Käfig", bis zu einem 4-fach Käfig von ca. 60 Atomen. Einer der ursprünglichen Ansätze dieser Untersuchungen, nämlich die Hälfte der Kohlenstoff-Atome des C₆₀-Fullerens durch Metallatome zu ersetzen, und Fullerene mit entsprechenden Eigenschaften zu erzeugen, ist bisher weltweit nicht gelungen.

Es wurden in den letzten Jahren folgende Metall-Kohlenstoff Cluster untersucht :

IVa - IVb : TiC , ZrC
Va - IVb : VC , NbC , TaC
VIa - IVb : MoC , WC

und aus den Gruppen :

Ib - IVb : AgC , AuC
IIIb - IVb : AlC , InC
IVb - IVb : SiC
Vb - IVb : CN , SiN
VIII - IVb : PtC

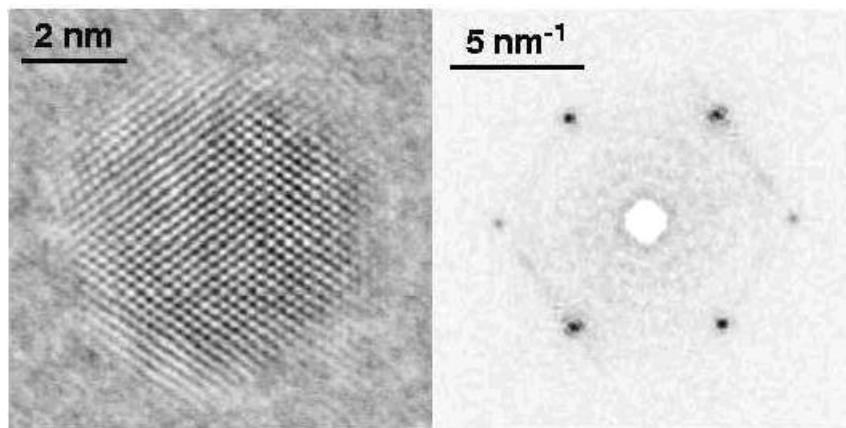


Abb.8: fcc Kuboktaeder von Cu in [110]-Orientierung.

Die Cluster wurden durch gepulste Laserverdampfung und Reaktion mit einem He-Methan Gemisch erzeugt und in der Gasphase massenspektroskopisch analysiert. Die dünnen Filme des kondensierten Materials wurden mit Hilfe der Elektronenmikroskopie und der Tunnelmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in den Publikationen beschrieben.

Nur für die IVa bis VIa Metalle mit Kohlenstoff finden sich Fulleren-ähnliche Cluster, die in den meisten Fällen MC_2 als Baustein enthalten. Diese Cluster haben entweder Steinsalz oder Käfigstruktur und lassen sich als dünne Schichten auf Oberflächen kondensieren, wobei sie die Struktur in Inselform beibehalten. Erst bei dickeren Schichten verlieren sie die spezielle Clustereigenschaft und gehen in Schichten mit Festkörperstruktur über. Die sehr harten, und erst bei 2000°C schmelzenden, Materialien haben eine sehr große Bedeutung beim Schutz von Oberflächen, u.a. von beweglichen Teilen in Motoren.

III. Cluster-Adsorbat Wechselwirkung und Reaktion

a) Größenabhängigkeit der CO/Ag-Cluster Wechselwirkung

Mittels der Matrixisolation wurde die Größenabhängigkeit der CO/ Ag_n -Clusterwechselwirkung in Abhängigkeit von der Clustergröße untersucht. Es wurden sowohl der Einfluß des Adsorbats auf die Eigenschaften des Clusters (UV/VIS-Spektroskopie) als auch die Veränderung der CO-Streckschwingung durch das Metall (FTIR-Spektroskopie) untersucht. Die Silbercluster wurden mittels der Gasaggregationstechnik und der Matrixaggregationstechnik erzeugt.

In früheren Experimenten wurde gezeigt, daß der Metallkern so empfindlich auf das Adsorbat reagiert, daß die intrinsischen Clustereigenschaften - Peakposition und Halbwertsbreite der Plasmonenresonanz - stark verändert werden. Im Größenbereich $20\text{\AA} \leq D \leq 100\text{\AA}$ wird für Peakposition ein geringer Blaushift und eine stärkere Zunahme der Halbwertsbreite mit

abnehmender Clustergröße als in Edelgasmatrizen beobachtet. Im Bereich unterhalb von 20\AA wird jedoch sowohl die Peakposition, als auch die Halbwertsbreite von der Clustergröße unabhängig, wie die Messungen zeigen /CKI 96/.

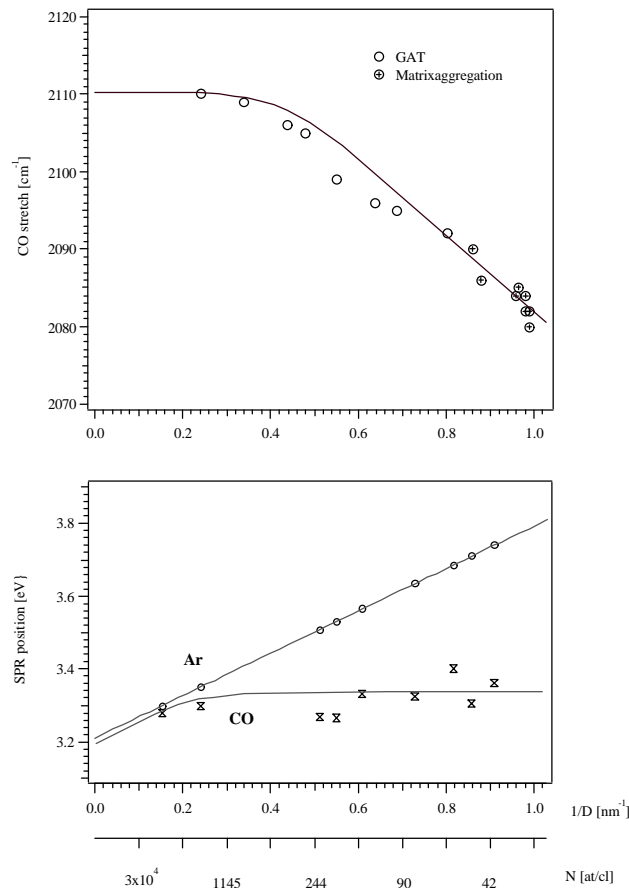


Abb.9 Abhängigkeit der CO-Streckschwingungsfrequenz in CO, CO/Ar (a) und der Peakposition der Oberflächenplasmonenresonanz in Ar (durchgezogene Linie) und CO (gestrichelte Linie) vom inversen Teilchendurchmesser. (N_{Ag} : Anzahl der Atome Pro Cluster)

Die CO-Streckschwingung, die für eine Monolagenbedeckung von festem Silber einen Wert von 2110 cm^{-1} besitzt, behält diesen Wert mit abnehmender Clustergröße bis Ag_n , $n \geq 300$. Für kleinere Cluster erniedrigt sich dieser Wert mit abnehmender Clustergröße, und für die kleinsten untersuchten Cluster, Ag_n , $n \approx 30$, wird ein Wert von 2080 cm^{-1} gemessen /FRR 96/.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Ladungen vom Metallkern auf das Adsorbat übertragen wird, wobei sich dieser Effekt mit abnehmender Clustergröße verstärkt. Diese Zusammenhänge sind in Abb.9 dargestellt.

b) Chemilumineszenz bei Cluster-Cluster Reaktionen der Edelmetalle

Während des Studiums der Clusterbildung der Edelmetalle in Edelgasmatrizen zeigte sich, daß der Agglomerationsprozess von Clustern mit Leuchterscheinungen einhergehen kann.

Spektrale Analysen (200-1000nm) dieses Lichts zeigten, daß ein Teil dieser Strahlung der Fluoreszenz angeregter Atome, Dimere und Trimere zugeordnet werden kann (Abb.10). Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, demzufolge die bei der Clusterbildung freigesetzte Bindungsenergie sogar zur "Ejektion" angeregter Fragmente aus instabilen, intermediären Konfigurationen führen kann /KRS 96, RSEa 98/.

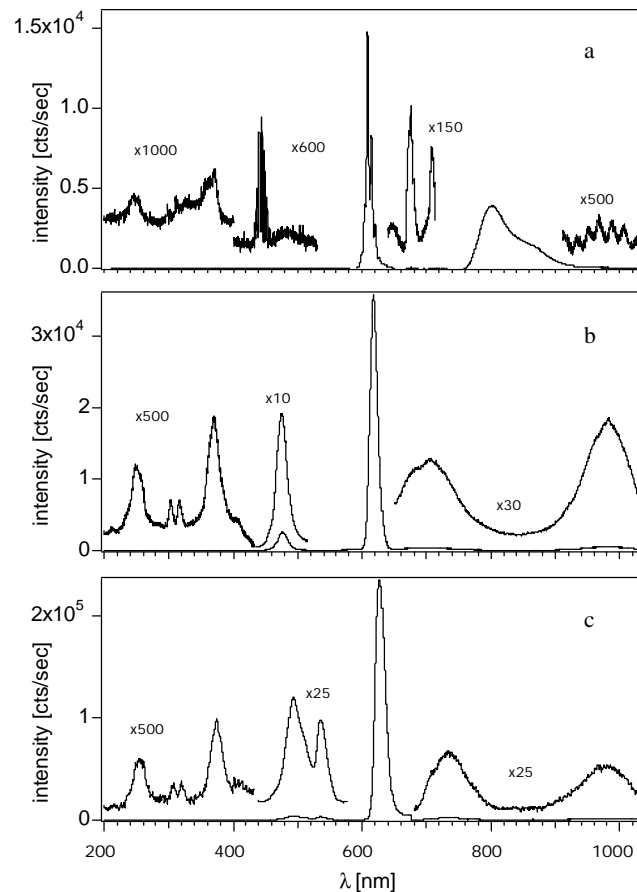


Abb.10 Lumineszenzspektren während der Kondensation von Ag-Atomen und Dimeren in Ne ($\approx 10\text{K}$), Ar ($\approx 30\text{K}$), und Kr ($\approx 40\text{K}$).

Die anderen, bisher unbekannt Emissionen, werden den Fluoreszenzen größerer Cluster, $\text{Ag}_n > 4$, zugeordnet. Diese Zuordnung wird durch das Auffinden der entsprechenden Absorptionen mit geringer Oszillatorenstärke bestätigt.

c) Reaktivität von Cu-Clustern

Als Beispiel für die Reaktivität von Cu-Clustern wurde der Oxidationsprozeß ausgiebig studiert. Die Untersuchungsmethoden waren wieder die HRTEM und SEELFS. Beide Techniken ergänzen sich, und es konnte gezeigt werden /8/, daß durch Kombination beider Methoden eindeutige Aussagen zur Interpretation gemacht werden können. Es wurden

zunächst reine Cu-Cluster für unterschiedliche Zeiten (zwischen wenigen Minuten und einigen hundert Stunden) bei Zimmertemperatur der Luft ausgesetzt. Der Oxidationsprozeß setzte merklich nach ca. 10 Minuten ein, was an Hand der Aufspaltung der Reflexe des „power spectrums“ verfolgt werden konnte. Nach ca. 100 Stunden unter den gewählten Bedingungen war der Oxidationsprozeß vollständig beendet. Die „power spectren“ zeigten dann nur noch die Reflexe des Cu_2O (Kuprit). Es wurden auch Präparationen mit

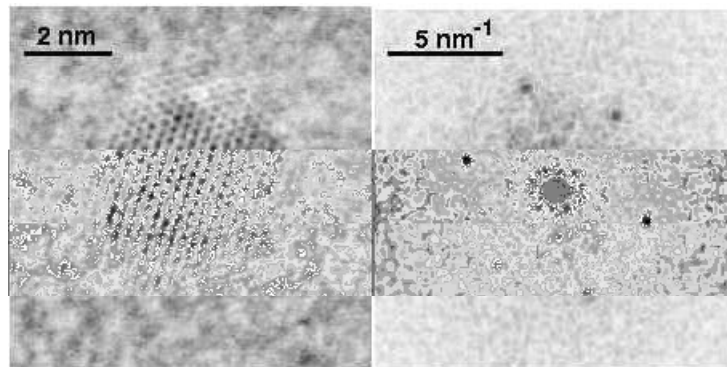


Abb.11: Kuprit Cluster in [110]-Orientierung. Reines Kupferpräparat nach 100 Stunden Belüftung bei Raumtemperatur.

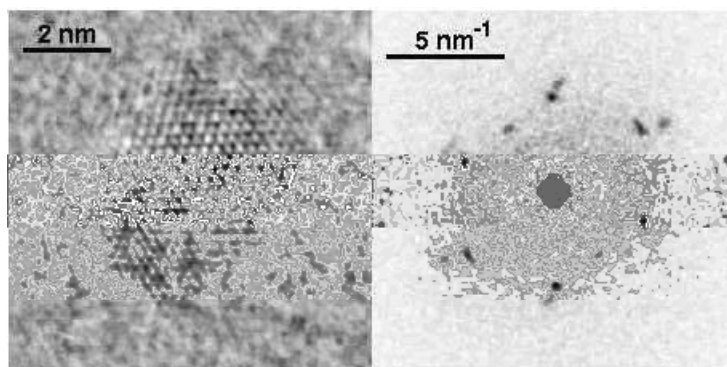


Abb.12: Übergang von reinem Cu zu Oxid. Präparation mit 10^{-1} mbar Partialdruck von O_2 und nach 100 Stunden Belüftung bei Zimmertemperatur. Cu und Oxid in [110]-Orientierung

zusätzlichem Anteil an reinem Sauerstoff während der Verdampfung des Cu in der Argonathmosphäre durchgeführt, wobei der Sauerstoffpartialdruck zwischen 10^{-1} und 10^{-3} mbar variiert wurde. Es zeigte sich, daß durch Erzeugung von Suboxiden die Reaktivität der Cluster deutlich herabgesetzt wurde. Selbst nach 100 Stunden der Aussetzung der Cluster der Luft dieser Präparation konnten noch neben den Oxidreflexen Cu-Reflexe nachgewiesen werden. Abb.11 zeigt einen reinen Kuprit-Cluster in [110]-Orientierung nach 100 Stunden Oxidation an Luft. Die Präparation erfolgte dabei ohne Sauerstoff während der Cu-Verdampfung. Abb.12 dagegen zeigt eine Präparation mit 10^{-1} mbar O_2 -Partialdruck nach

einer Oxidation an Luft nach 100 Stunden. Die Aufspaltung der Reflexe zeigt ein paralleles Auftreten von Cu und Oxid. Die Struktur in beiden Bereichen ist kubisch und die Orientierung ist ebenfalls [110]. Beide Gitter sind verzerrt.

Literatur

- [1] M.Lewerenz, B.Schilling and J.P.Tönnies
J. Chem. Phys., 102, 8191-8207, (1995)
- [2] S.Fedrigo, W.Harbich and J. Buttet
J. Chem. Phys., 99, 5712, (1993)
Phys. Rev. B, 47, 10706, (1993)
Z. Phys. D, 26, 138, (1993)
- [3] K.P.Charlé, W.Schulze, B.Winter
Z. Phys. D, 12, 471, (1989)
- [4] Hövel, Fritz, Hilger, Kreibig
Phys. Rev. B, 48, 178, (1993)
- [5] J.Urban
Crystal Research and Technology, 33, 1009-1024, (1998)
- [6] F.-W.Telgheder and J.Urban
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 95, 267-279, (1998)
- [7] F.W.Froben and Y.Lu
Mat. Res. Soc. Symp., 526, 61-65, (1998)
- [8] F.-W.Telgheder and J.Urban
PCCP, eingereicht 1999

Publikationen

- YFr 95 H.Yu, F.W.Froben
Laser-induced plasma reactions of transition metals with hydrocarbon: from clusters to microcrystals
High Temperature and Materials Science 34, 51-58 (1995)
- YHF 95 H.Yu, M.G.Huber, F.W.Froben
Laser ablation of refractory material, cluster formation and deposition
Appl. Surf. Sci. 86, 74-78, (1995)

- FYu 96 H. Yu, F.W.Froben, Hengji
Laser vaporization and plasma reactions to form high temperature materials by cluster deposition
Proceedings of Science and Technology of Automatically Engineered materials, World Scientific, 231 ff, (1996)
- USW 96 J. Urban, H. Sack-Kongehl and K. Weiss
HREM studies of the structure and the oxidation process of copper clusters created by inert gas aggregation
Z. Phys. D 36, 73-83 (1996)
- USWb 96 J. Urban, H. Sack-Kongehl and K. Weiss
Structural investigations of copper clusters and the oxidation process by HREM
Proceedings of EUREM XI, 1996, Dublin
Published by the Committee of the European Societies of Microscopy, Brussels 1998, Vol. 2, 618-619.
- CKI 96 K.P. Charlé, L. König, I. Rabin, W. Schulze
The influence of CO on the surface plasmon absorption band of small silver clusters (D 20 Å)
Z. Phys. D 36, 159-162 (1996)
- FRR 96 F.W. Froben, I. Rabin, M. Ritz and W. Schulze
The CO stretch frequency of fully CO covered Ag-clusters in dependence on cluster size
Z. Phys. D 38, 335-338 (1996)
- KRS 96 L. König, I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl
Chemiluminescence in the Agglomeration of Metal Clusters
Science 274, 1353-1355 (1996)
- BUR 97 S. Bartuschat and J. Urban
SEELFS and HREM investigations of Pd clusters supported by MgO(100)
Phil. Mag. A, 76, 783-792, (1997)
- FLu 97 F.W.Froben, Y.Lu
Metal carbides - new high temperature materials by cluster deposition
In: High temperature materials chemistry IX, The Electrochem. Soc., 574-579, (1997)
- FNa 97 F.W.Froben, K.P.R.Nair
The P2 spectrum revisited using synchrotron radiation
Asian Chem. Lett. 1, 49-51, (1997)

- KKB 97 S.K.Kulkarni, A.A.Khosravi, P.Borse, N.Deshmukh, W.Vogel and J.Urban
Structural and Optical Properties of Semiconductor Nanoparticles
Physics of Semiconductor Nanostructures, ed. by K.P.Jain, 73-79(1997)
Narosa Publishing House -New Delhi, Madras, Bombay, Calcutta- (1997)
- VUN 97 W.Vogel and J.Urban, N.Kundu and S.K.Kulkarni
Sphalerite-wurtzite intermediates in nanocrystalline CdS
Langmuir, 13, 827-32 (1997)
- USWa 97 J.Urban, H.Sack-Kongehl and K.Weiss
Cu-Clusters: A HREM study of their oxidation
High Temperature and Materials Science 36, 155-72, (1997)
- USWb 97 J.Urban, HSack-Kongehl and K.Weiss
Reactivity of Cu-clusters
Proceedings of „Advances in Nuclear Physics and Related Areas
Thessaloniki 1997
submitted 18. Jun. 1997, accepted 27.9.97.
- USWc 97 J. Urban, H. Sack-Kongehl and K. Weiss
Study of partial oxidation of Cu-clusters by HRTEM
Catalysis Letters 49, 101-108, (1997)
- USW 98 J.Urban, H.Sack-Kongehl and K.Weiss
Structure and reactivity of small clusters (1-10nm) by HRTEM
Proceedings of the NAIR Workshop 98 on Cluster Science
Tsukuba, Japan, 27.-29.1.1998
National Institute for Advanced Interdisciplinary Research (NAIR) 30-31, (1998)
- TUr 98 F.-W.Telgheder and J.Urban
*In-situ surface electron energy loss fine structure investigations of copper-clusters
deposited on pyrolytic boron nitride.*
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 95, 267-279, (1998)
- Urb 98 J.Urban
Crystallography of clusters
Crystal Research and Technology, 33, 1009-1024, (1998)
- NSU 98 G. Nihoul, H. Sack-Kongehl, J. Urban
*Electron microscopy structural characterisation of nano-materials: image
simulation and image processing.*
Crystal Research and Technology, 33, 1025-1037, (1998)

- FLu 98 F.W.Froben, Y.Lu
New ceramic cluster materials by laser ablation and reaction
MRS Bulletin, 526, 61-66, (1998)
- CKN 98 K.P.Charlé, L.König, S.Nepijko, I.Rabin, W.Schulze
The surface plasmon resonance of free and embedded Ag-clusters in the range
1.5nm < D < 30nm
Cryst. Res. Technol 33, 1085-1096 (1998)
- RSE 98 I.Rabin, W.Schulze and G.Ertl
Light emission in matrix assisted cluster-cluster reactions
Cryst. Res. Technol 33 , 1075-1084 (1998)
- NSR 98 S.Nepijko, W.Schulze, I. Rabin and L.Viduta
Regulation of light emission from Ag-cluster films under mechanical deformation
of elastic substrates.
Ann. Physik 7, 101-106 (1998)
- RSEa 98 I.Rabin, W.Schulze, G.Ertl
Light emission during the agglomeration of silver clusters in noble gas matrices
J.Chem. Phys. 108 , 5137-5142 (1998)
- LFs 99 I.Lisiecki, A.Filankembo, H.Sack-Kongehl, K.Weiss, M.-P.Pileni and J.Urban
Specific growth of copper rods
Submitted to Phys. Rev. B, 22. February 1999
- TKr 99 F.-W.Telgheder and J.Urban
Investigation of partial oxidation of copper clusters deposited on pyrolytic boron
nitride
Subm. to PCCP

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 95-98

Dr. Friedrich-Wilhelm Froben, Dr. Lutz König, Dr. Yimin Lu, Dr. Irene Rabin, Dr. Wilfried Schulze, Prof. Dr. Jochen Urban