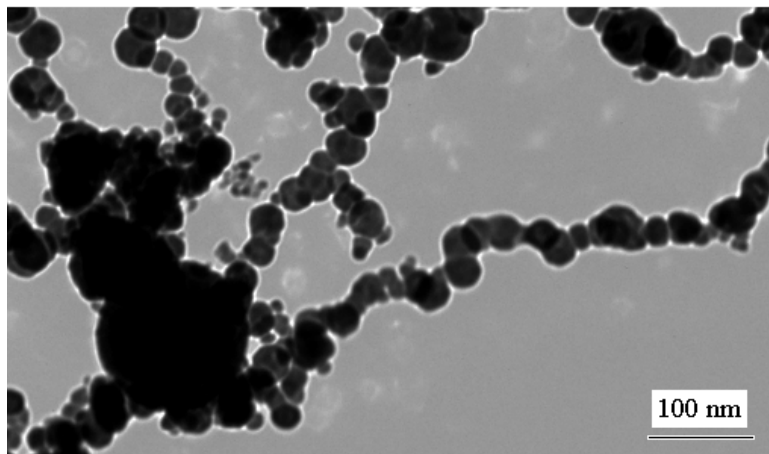


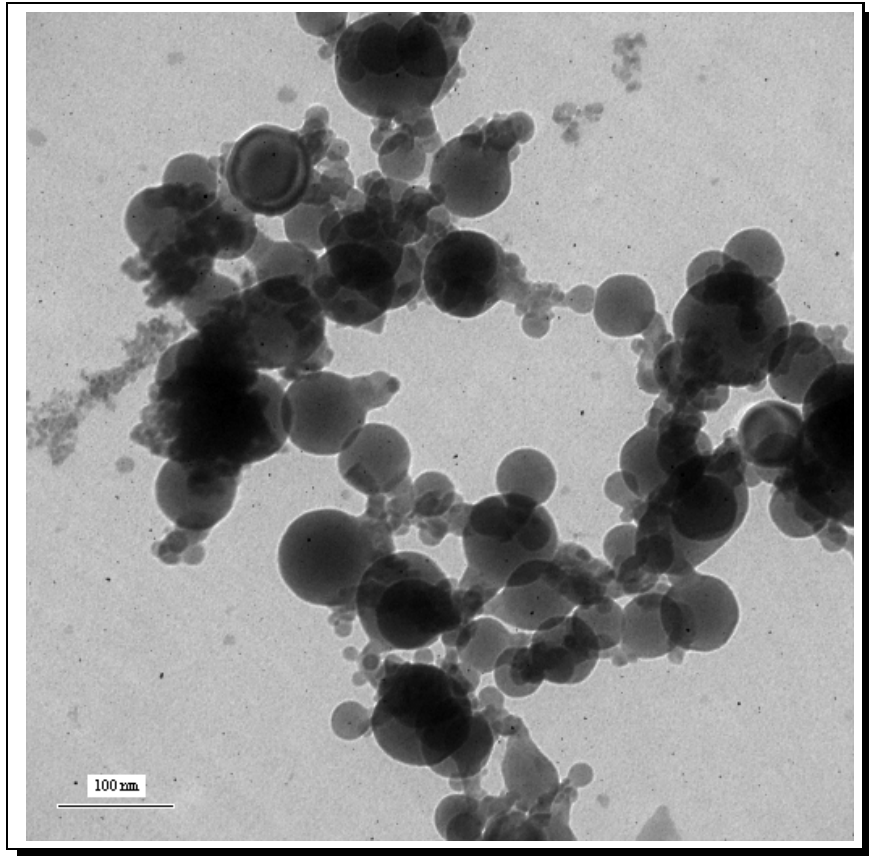
Herstellung von Clustern durch Aufdampfen in Edelgasatmosphäre



Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Physikalisches Institut, Prof. Dr. Helmut Kohl
Examensarbeit im Fach Physik (Sek. II/I)
Jörg Brockamp

Mai 2000

Herstellung von Clustern durch Aufdampfen in Edelgasatmosphäre



Westfälische Wilhelms-Universität
Physikalisches Institut, IG I
Abteilung Elektronenmikroskopie
Examensarbeit im Fach Physik
Vorgelegt von Jörg Brockamp

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Kondensationsprozesse	3
2.2	Bedampfen unter Edelgas	5
2.3	Theoretische Grundlagen	5
2.4	Cluster zur Bestimmung der Übertragungsfunktion	7
3	Präparation der Metallproben	8
3.1	Probenherstellung	8
3.2	Meßgenauigkeit	10
4	Experimentelles	12
4.1	Variation der Masse	12
4.1.1	Aufdampfen von Aluminium unter Helium und Argon .	12
4.1.2	Aufdampfen von Eisen unter Argon	14
4.2	Variation des Abstandes bei Aluminium	16
4.3	Variation der Verdampfungstemperatur bei Eisen	17
4.4	Variation des Edelgasdrucks	18
4.4.1	Aufdampfen von Aluminium unter Argon	19
4.4.2	Aufdampfen von Eisen unter Argon	20

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
5 Diskussion	23
5.1 Ergebnisse	23
5.2 Interpretation	28
6 Zusammenfassung	33
A Danksagung	36

Kapitel 1

Einleitung

Nanopartikel nehmen eine wichtige Funktion zwischen den (meist aus wenigen Atomen bestehenden) Molekülen und den Festkörpern ein, die aus einer Atomanzahl der Größenordnung 10^{23} bestehen. Sie setzen sich typischerweise aus nur wenigen hundert bis tausend Metallatomen zusammen. So zeigt eine einfache Abschätzung über die Atomradien beispielsweise, daß ein 2 nm großes Aluminiumpartikel aus etwa 20 000 und ein ebensogroßes Eisenpartikel aus 30 000 Atomen besteht. Solche Atomaggregate werden auch als Mikrokristalle, Körner, Oligomere oder Cluster bezeichnet. Eine einheitliche Bezeichnung hat sich bis heute nicht durchgesetzt, jedoch sind Cluster nach [BEG] im Gegensatz zu Molekülen kristallin strukturiert.

Die neuen Materialeigenschaften von Clustern werden seit einigen Jahren intensiv erforscht und mittlerweile -gerade in Japan- für erste Anwendungen eingesetzt. So zeigen Cluster beispielsweise ein anderes magnetisches Verhalten als Festkörper, wenn sie als „Riesenatome“ der Hundschen Regel unterliegen (d.h. die Elektronen richten sich so aus, daß der Gesamtspin maximal wird). Auch gibt es Metalle wie Rhodium, die lediglich als Cluster magnetisch sind. Eine weitere interessante Eigenschaft der Nanopartikel sind die durch den eingeschränkten Bewegungsraum der Elektronen modifizierten Bandstrukturen: Die elektronischen Zustandsdichten weisen oft mehrere Lücken auf, die durch das Hinzufügen eines einzigen Atoms völlig verändert werden können. Dies hat Auswirkungen sowohl auf die elektrische Leitfähigkeit als auch auf optische Eigenschaften.

Eine sehr neue Forschungsrichtung beschäftigt sich mit dem Studium der Reaktion freier Cluster auf Einstrahlung intensivster elektromagnetischer Strahlung. Ultrakurze Laserpulse von wenigen Femtosekunden Dauer und sehr hoher Leistung (bis in den Terawatt Bereich) reißen zu Beginn des Pul-

ses Elektronen aus dem Cluster, der daraufhin schnell expandiert (Coulomb-Explosion). Dabei nimmt er mit zunehmender Effizienz die Strahlung aus dem Lichtpuls auf. Die resultierende extrem hohe Aufladung führt zur Emission hochgeladener Ionen mit kinetischen Energien bis zu mehreren tausend Elektronenvolt.

Heute bereits realisierbare Anwendungsgebiete sind nach [MEI] beispielsweise Spinschalter-Elemente, in denen Metallcluster als Brücke zwischen zwei Tunnelbarrieren dienen oder verbesserte Sensoren durch Einbetten von Clustern ferromagnetischer Materialien, die zu einem erhöhten Magnetowiderstand führen. Auch neue chemische Eigenschaften lassen einen Nutzen von Clustern für katalytische Prozesse erwarten.

Für die Transmissionselektronenmikroskopie sind Proben mit Partikeln möglichst geringer Ausdehnung grundsätzlich für Auflösungstests von entscheidender Bedeutung. Liegt zusätzlich eine statistische Verteilung vor, so können diese zur Bestimmung von Übertragungsfunktionen verwendet werden.

In bisherigen Arbeiten wurden dazu Diffraktogramme amorpher Substanzen (Kohlenstoff, Silizium, Germanium) betrachtet, deren Intensitätsverlauf sowohl von der Übertragungsfunktion als auch von der Struktur der Probe abhängt. Da das Beugungsbild Aufschluß über die Struktur gibt, basiert die Bestimmung der inelastischen Übertragungsfunktion auf der Division des Diffraktogramms durch das Beugungsbild. Dabei macht ein bisher beobachteter stark abfallender Strukturfaktor eine zuverlässige Bestimmung dieser Übertragungsfunktion über einen breiten Raumfrequenzbereich unmöglich. Je kleiner die zu untersuchenden Strukturen nun sind, desto langsamer fällt der dazugehörige Strukturfaktor ab. Ein Ziel dieser Examensarbeit ist daher die Herstellung von möglichst kleinen Partikeln.

In dieser Arbeit wird die Präparation von Metallclustern in einer Vakuumbedampfungsanlage untersucht, in die Edelgas unter kontrollierten Bedingungen eingeleitet wird. Auf einem Wolframschiffchen wird die vorher abgewogene Menge Aluminium oder Eisen durch Einschalten eines starken Stroms verdampft (Widerstandsheizung). Das eingesetzte Helium bzw. Argon sorgt dafür, daß durch ein verändertes Kondensationsverhalten möglichst kleine Strukturen, die sogenannten Cluster entstehen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Präparation von Aluminium und Eisen, da diese experimentell leicht zu handhaben sind und ihre Energieverlustspektren durch Lage und charakteristische Form der Energieverlustkanten für eine leichte Identifizierung dieser Substanzen sorgen. Die Betrachtung der Proben findet an einem Elektronenmikroskop (Zeiss EM 902) statt, an dem die Bilder digital mit einer CCD-Kamera aufgenommen werden, so daß die zu untersuchenden Metallpartikel dann direkt am Rechner vermessen werden können.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Kondensationsprozesse

Das Aufdampfen von Metallen geschieht üblicherweise im Hochvakuum, um ein ungestörtes Kristallwachstum auf der Probenoberfläche zu gewährleisten. Dies führt zu einer relativ homogenen Bedeckung, ausgehend von isolierten Inseln bis zur völligen Bedeckung ([BRA], Seite 13). Die Inselbildung kann als kontinuierliche Anlagerung von Metall an einzelne Kondensationskeime beschrieben werden. Je mehr Masse aufgebracht wird, desto größer werden die schon vorhandenen Inseln, bis sie schließlich zusammenwachsen. Durch Brückenbildung während dieses Vorgangs kommt es zu mitunter bizarren Gebilden, die eine mäanderförmige Struktur aufweisen.

Ursprünglich sind die Inseln rund, sie vergrößern sich durch Zusammenfließen der noch flüssigen Metalltropfen zu immer größeren Gebilden und sind sogar in der Lage, schon auskristallisiertes Material wieder aufzuschmelzen und mit einzubeziehen. Ähnlich wie auf einer Glasscheibe ein herunterlaufender großer Tropfen alle kleineren mit aufnimmt und eine saubere, tröpfchenfreie Spur hinterläßt, entstehen zwischen den größeren Inseln leere, kanalförmige Zwischenräume. Die Inseln sind größer als in einem früheren Stadium der Schichtbildung und wachsen erst beim weiteren Aufbringen von Material allmählich zusammen. In der Literatur ([BER], [BET], [GÖP]) werden drei Typen des Kristallwachstums unterschieden:

- i) Das Schichtwachstum (der Frank-van-der-Merwe-Typ),
bei dem eine vollständige Lage nach der anderen wächst.

- ii) Das inselartige Wachstum (das Volmer-Weber-Wachstum), hier bildet das Adsorbat Inseln größerer Dichte, bis das Substrat vollständig bedeckt ist.
- iii) Eine Kombination von i) & ii) (der Stransky-Krastanov-Typ); nach Bildung einer geschlossenen Lage erfolgt das weitere Wachstum inselartig.

Die Art des Wachstums wird weitgehend durch die Oberflächenenergien von Substrat und Adsorbat sowie durch die Beweglichkeit des Adsorbats auf der Oberfläche bestimmt. Beim Schichtwachstum ist die Bindung zwischen Adsorbat und Unterlage stärker als die innerhalb des Adsorbats, beim Inselwachstum die Bindung innerhalb des Adsorbats dominierend und bei der Kombination beider wechseln die Bindungsverhältnisse von i) zu ii).

Cluster entstehen dementsprechend dadurch, daß die Wechselwirkung der auftreffenden Atome untereinander groß im Vergleich zur Wechselwirkung mit dem Substrat ist. Dies schließt auch eine mögliche Entstehung schon im Gas mit ein. Die dadurch gegebene hohe Beweglichkeit führt dazu, daß kleine dreidimensionale Kristallite wachsen, die sogenannten Cluster. Im weiteren Verlauf dienen sie als Kondensationskeime für die oben beschriebene Inselbildung. Sie entstehen fortwährend neu, auch innerhalb der Gräben zwischen den Inseln, bis diese vollständig zusammengewachsen sind. Ziel dieser Arbeit ist es, das Stadium **vor der Inselbildung** zu erreichen, um die Kondensationskeime als kleinstmögliche Cluster zu erhalten.

Zum Abschätzen der Dicke der beim Bedampfen entstehenden Metallschicht gilt nach [REI], Seite 309 folgende Formel:

$$m = 2\pi\rho R^2 D. \quad (2.1)$$

Diese Formel gilt für das Verdampfen einer Masse m der spezifischen Dichte ρ auf eine im Abstand R befindliche Probe, wo eine Schicht der Dicke D entsteht. Vorausgesetzt wird eine isotrope, halbkugelförmige Verdampfungsverteilung.

Sie gibt lediglich Aufschlüsse über die Größenordnung der zu verdampfenden Masse bzw. der entstehenden Schichtdicke, da die Richtcharakteristik der Quelle nicht berücksichtigt ist. Außerdem sind mögliche Effekte durch das Edelgas hierbei völlig vernachlässigt.

2.2 Bedampfen unter Edelgas

Leitet man in die Hochvakuumapparatur vor dem Bedampfen Edelgas ein, so ändert sich die Kristallisation grundlegend. Das kristalline Wachstum unter diesen Bedingungen ist ausführlich in verschiedenen Berichten beschrieben worden (vergl. [HAY], [OHN], [YAT]). Gegenstand jener Untersuchungen ist jedoch die morphologische Struktur, so daß eine überwiegend phänomenologische Beschreibung erfolgt.

Berichtet wird, daß sich einzelne, kleine Kristallinseln verschiedener Größe und Form ablagern, deren Verteilung überaus inhomogen ist. So ist beispielsweise die horizontale Position der Probe über der Verdampfungsquelle von entscheidender Bedeutung, genauso der vertikale Abstand. Es wird zwischen drei konzentrischen, kreisförmigen Bereichen in der horizontalen Verteilung der Partikel unterschieden, wobei im innersten Bereich besonders kleine, im mittleren große und im äußersten wieder kleinere Kristalle entstehen. In Anbetracht der Herstellung möglichst kleiner Cluster wird hier lediglich der innere Bereich untersucht und keine horizontale Variation durchgeführt.

Weitere mögliche Faktoren für die Partikelgröße sind der Edelgasdruck, die Menge des verdampften Materials sowie die Verdampfungstemperatur. Mit wachsendem Druck sollte die Teilchengröße aufgrund der geringer werdenden mittleren freien Weglänge zunehmen, genau wie beim Verdampfen einer größeren Masse des Metalls. Die Temperatur konnte bei unserer Hochvakuumbedampfungsanlage lediglich in willkürlichen Einheiten durch Einstellen der Widerstandsheizung variiert werden.

2.3 Theoretische Grundlagen

Die theoretische Beschreibung der Kondensation von Metallpartikeln ist eine bis heute weitgehend offene Frage in der Physik. Noch weniger ist über diese Vorgänge unter Edelgasatmosphäre bekannt (siehe z.B. [KAW]).

Ausgangspunkt in [KAW] ist eine sphärische Kammer, in deren Zentrum Metallatome verdampft werden und durch das Edelgas diffundieren, bis sie auf die Kammerwand treffen. Angenommen wird ein stationärer Zustand während des Bedampfungs Vorgangs, der von einer stetigen Verdampfung des Metalls über einen längeren Zeitraum ausgeht, wie er gemäß verschiedener Berichte experimentell erprobt wird ([HAY], [OHN], [YAT].) Eine weitere, zentrale Annahme besagt, daß der Metaldampf erst an der Glaswand anfängt zu kondensieren.

Aus diesen theoretischen Überlegungen lassen sich einige Mechanismen zum elementaren Verständnis der Kondensationsprozesse übernehmen.

Grundlage der dortigen Überlegungen ist das Aufstellen der Energiebilanz in der Kammer. Die durch die Widerstandsheizung zugeführte elektrische Energie wird abgegeben in Form von Strahlungsenergie, Wärmeleitung durch Konvektion und die Enthalpie des Metaldampfes. Die Übersättigung wird definiert als

$$S = \ln \left(\frac{p_1(T)}{p_{1s}(T)} \right) = \ln \left(\frac{p_1(r)}{p_{1s}(r)} \right) \quad (2.2)$$

mit p_1 als partiellen Metaldampfdruck und p_{1s} als Sättigungsdruck des Metaldampfes. Die Übersättigung nimmt bei Bewegung von der Quelle zur Kammerwand zu und ist direkt an der Quelle wegen Grenzwertbedingungen gleich null, steigt jedoch sprunghaft in ihrer Umgebung an (vergl. [KAW], Seite 1690).

Je höher nun die Übersättigung S ist, desto größer werden folglich die entstehenden Partikel, da die Kondensationskeime wegen der kürzeren mittleren freien Weglänge um so häufiger mit Metallatomen „bombardiert“ werden. Innerhalb der Kammer ist S immer positiv. Bei konstant gehaltener Verdampfungstemperatur steigt S bei Erhöhen des Gesamtdrucks in der Kammer an, so daß die Metallteilchen bei höherem Edelgasdruck größer werden sollten. Entsprechend wird der mittlere Durchmesser der Partikel erwartungsgemäß größer, wenn das atomare Gewicht des Edelgases zunimmt.

Im Falle des Vorgehens in dieser Arbeit sind einige Annahmen trotz der experimentell guten Übereinstimmung nicht zu halten, da z.B. das Metall schlagartig über eine Widerstandsheizung verdampft wird. Daher läßt sich die Annahme eines sich einstellenden Gleichgewichts in der Kammer genauso wenig fraglos übernehmen wie die eines stationären Zustands, in dem Metall langsam verdampft wird.

Bezüglich des beschriebenen Kondensationsprozesses ausschließlich an der Kammerwand spricht der Autor in [KAW] selber davon, daß übersättigter Metaldampf in der Realität schon vorher in viele Tröpfchen kondensiert, worauf ich später in der Deutung näher eingehen werde.

2.4 Cluster zur Bestimmung der Übertragungsfunktion

In der Elektronenmikroskopie ist es möglich, Elementverteilungsbilder aufzunehmen, indem man nur Elektronen zur Abbildung verwendet, die beim Durchgang durch die Probe einen elementspezifischen Energieverlust erlitten haben (EELS). Dies geschieht experimentell durch Transmissionselektronenmikroskope (TEM) mit abbildendem Energiefilter, wie z.B. das in dieser Arbeit benutzte Zeiss EM 902. Als Diffraktogramm bezeichnet man das Betragsquadrat der Fourier-Transformierten der Bildintensität. Bei inelastischer Abbildung ist der Intensitätsverlauf des Diffraktogramms proportional zur Intensität des Beugungsbildes und zum Betragsquadrat der inelastischen Übertragungsfunktion (ITF). Zum Berechnen der ITF wird nach [KOH] die Bildintensität als Summe über die einzelnen Atom-Intensitäten unter Vernachlässigung der inneratomaren Wechselwirkung berechnet. Zur weiteren Einführung in den Begriff der Übertragungsfunktion möchte ich auf Lehrbücher wie z.B.[HEC], Seite 537 ff. verweisen, wichtig ist in diesem Zusammenhang alleine die Motivation für eine statistische Verteilung der Partikel.

Die Ermittlung der ITF ist von Bedeutung, um beispielsweise hochaufgelöste Elementverteilungsbilder zur quantitativen Auswertung mit Simulationen vergleichen zu können. Für dünne Proben können diese Verteilungsbilder im Rahmen der linearen Abbildungstheorie berechnet werden. Die sichtbare Bildintensität ergibt sich dann aus der Faltung der Flächenteilchendichte des abgebildeten Elements mit der inelastischen Übertragungsfunktion. Diese enthält, im Gegensatz zur Übertragungsfunktion im elastischen Fall, neben dem Mikroskopeinfluß auch Informationen über den Streuprozess. Ursache ist die einfache Überlagerung von Einzelatombildern, die nicht miteinander interferieren, wenn sie durch inelastische Elektronenstreuung an verschiedenen Atomen entstanden sind. Dann gilt für den Zusammenhang von sichtbarem Diffraktogramm und Übertragungsfunktion:

$$|\hat{N}_a(\vec{\omega})|^2 \cdot |ITF(\vec{\omega})|^2 = |J(\vec{\omega})|^2. \quad (2.3)$$

Hierbei beschreiben $\hat{N}_a(\vec{\omega})$ die Fouriertransformierte der Atomverteilungsfunktion und $J(\vec{\omega})$ das Diffraktogramm. Die in dieser Arbeit hergestellten Proben sollen durch die statistische Verteilung kleiner Cluster dazu benutzt werden, inelastische Übertragungsfunktionen experimentell zu bestimmen.

Kapitel 3

Präparation der Metallproben

3.1 Probenherstellung

Die Proben für das Elektronenmikroskop wurden auf standardisierte Weise hergestellt, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Hierbei wurde eine vorher genau abgewogene Menge Metall auf einem Wolframschiffchen in die Widerstandsheizung einer Hochvakuumbedampfungsanlage (Abbildung 3.1) gespannt, die Halterung mit den zu bedampfenden Kupfernetzen im Abstand R eingebaut und die Glasglocke geschlossen. Die Kammer wurde bis zum Druck p_{Vac} evakuiert, die Verbindung zur Vakuumpumpe unterbrochen und das Edelgas eingelassen bis der Druck p_{Gas} erreicht wurde. Sodann wurde die Gaszufuhr abgestellt und das Metall restlos durch Anschalten der Widerstandsheizung bis zum Anschlag (Weißglut) verdampft. Lediglich im Versuch zu Diagramm 4.5 wurde eine gezielte Veränderung der Verdampfungstemperatur vorgenommen.

Bei diesem Vorgehen wurde direkt auf kohlenstoffbeschichtete Kupfernetze bedampft, die später ins Elektronenmikroskop eingeschleust wurden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, auf Glasträger zu bedampfen und dann die Metallschicht in destillierten Wasser abzuflotten. Hierbei wird die aufgedampfte Metallschicht unter Ausnutzen der Oberflächenspannung des Wassers vorsichtig abgelöst. Bei unter Vakuum hergestellten Metallfilmen ist das gut möglich (vergl. [BRA]), unter Edelgas bedampfte Proben neigen jedoch zum Zerfließen auf der Wasseroberfläche und zur Schlierenbildung. Solche Proben zeigen außerdem eine sehr hohe Strahlempfindlichkeit im Elektronenmikroskop, so daß das zuerst genannte Vorgehen hier das bessere ist.

Die Kupfernetze waren handelsübliche Probennetzchen für die Elektronen-

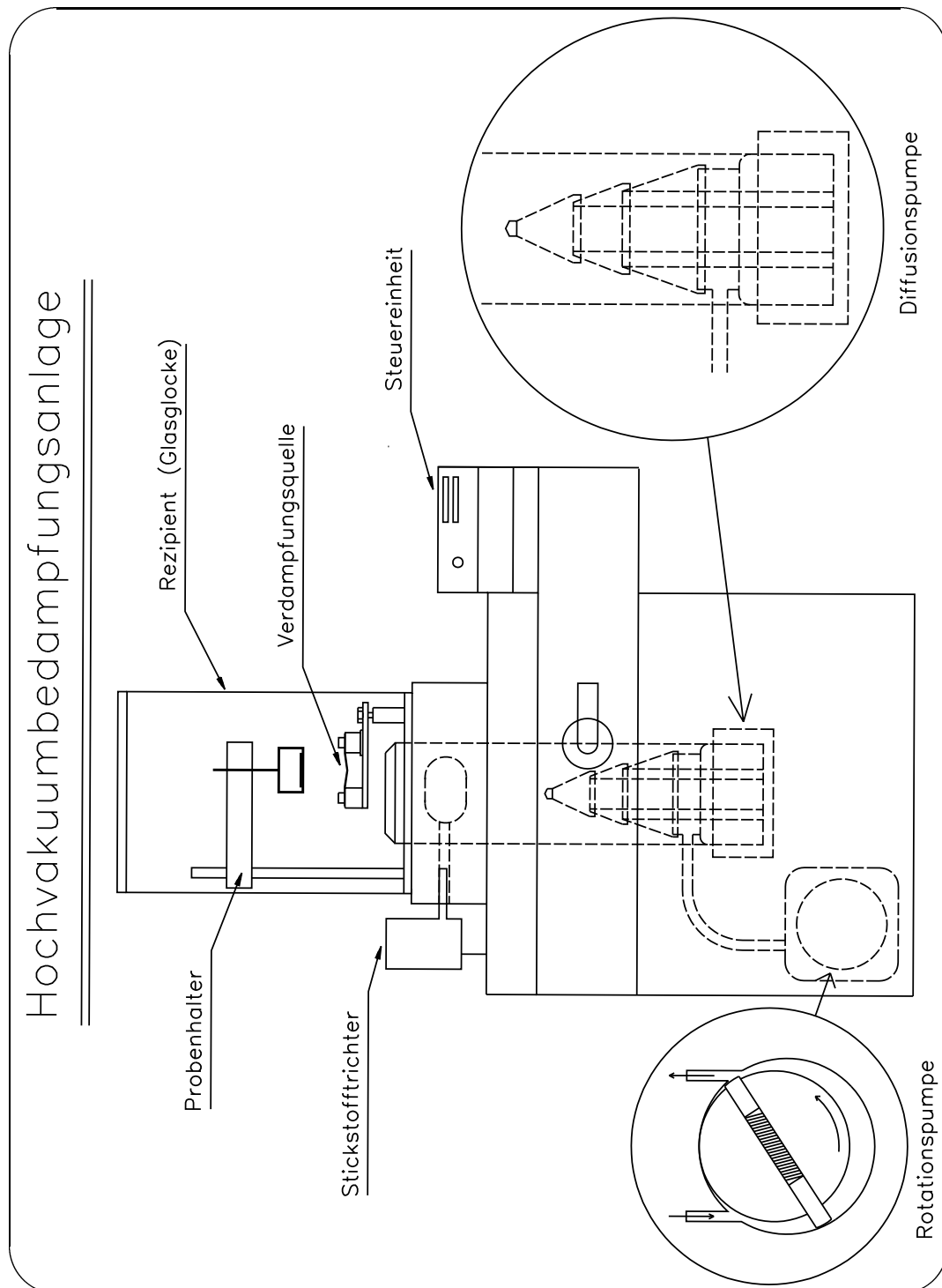


Abbildung 3.1: Zeichnung der Hochvakuumbedampfungsanlage

mikroskopie mit einem Durchmesser von 3,05 mm und 400 square mesh Maschengröße (mesh bedeutet Anzahl der Stege pro 25,4 mm). Diese wurden mit einem dünnen Kohlenstofffilm versehen, indem auf Glas aufgedampfter Kohlenstoff in destilliertem Wasser vorsichtig abgeflottet und mit den Netzen aufgefischt wurde, wie z.B. in [BRA] beschrieben. Diese mußten über Nacht trocknen und konnten am nächsten Tag bedampft werden.

Die so präparierten Netze wurden mit der Kohlenstoffseite nach unten in eine Probenhalterung aus Metall eingesetzt, die in Richtung der Verdampfungsquelle Löcher aufweist, in die vier Netze in einer Reihe eingepaßt wurden. Je zwei dieser Netze wurden durch um 45° gedrehte leere Kupfernetze teilweise abgedeckt, um später weniger bedampfte Bereiche für die Auswertung zu erhalten. Das Einpassen geschah unter einem Lichtmikroskop. Auf den Aufnahmen sind die dadurch entstehenden helleren Stege deutlich zu erkennen, wie z.B. in der nebenstehenden Abbildung. Wichtig ist hierfür, die Kupfernetze geeignet zu beschweren (z.B. durch Messingringe), um ein möglichst direktes Aufeinanderliegen während des Bedampfungsvorgangs zu gewährleisten.

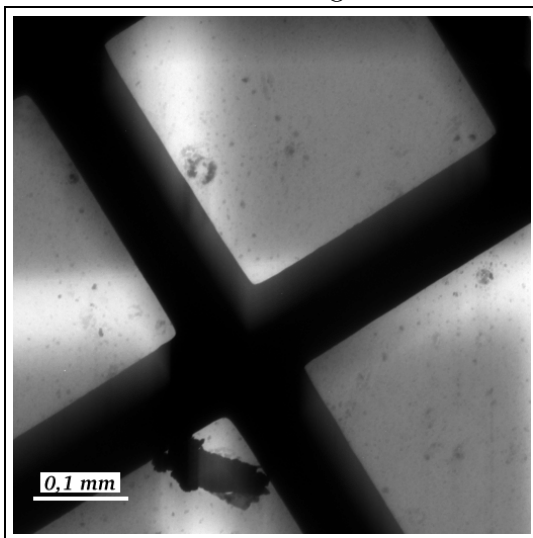


Abbildung 3.2: Mit Aluminium bedampfter Kohlenstoffträger bei 150 facher Vergrößerung

beschweren (z.B. durch Messingringe), um ein möglichst direktes Aufeinanderliegen während des Bedampfungsvorgangs zu gewährleisten.

3.2 Meßgenauigkeit

Die größte Unsicherheit besteht im Abwiegen der Masse. Diese wurde an einer Sartorius Digitalwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 mg bestimmt. Hierzu wurden bei Aluminium kleine Stücke von einem Band abgeschnitten, bei Eisen von einem Draht. Beide Präparate haben eine Reinheit von 99,5 %. Der Gasdruck wurde in der Vakuumkammer durch eine Thermovak-Meßröhre an einem Combitron CM30 der Firma Leybold-Heraeus im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis 100 mbar mit einer Genauigkeit von 10 % abgelesen. Dieses Meßgerät wurde eigens für diese Arbeit an der Bedampfungsanlage installiert, da standardmäßig lediglich der Gasdruck vor den Pumpen und nicht in der Kammer angezeigt werden kann. Der Abstand der Quelle zur Probenhalterung konnte

mit einem Meßschieber bis auf 0,1 mm genau gemessen werden.

Die reale Vergrößerung am Elektronenmikroskop wurde in einer Diplomarbeit [THE] bestimmt. Die Umrechnung der angezeigten in die wirkliche Vergrößerung in der Kameraebene erfolgte mittels der nachfolgenden Tabelle. Hinzu kommt noch ein Fehler von etwa 5 % durch Probenhöhenvariation und Hystereseeffekte.

Legt man als Unsicherheit bei der Größenbestimmung der Partikel durch Abzählen der Kamerapixel einen Fehler von einem Bildpunkt zugrunde, führt dies zu einer Abweichung von 0,1 bis 0,5 nm je nach verwendeter Vergrößerung. In fast allen Fällen wurde der Durchmesser bei einer nominalen Vergrößerung von 85 000 berechnet, was zu einer Unsicherheit von 0,18 nm führt. Als Beginn des Partikels wurde die Stelle maximalen Intensitätsabfalls im Helligkeitsquerschnitt des Bildes gewertet.

Zusammengenommen führen alle oben genannten Fehlerquellen bei Addition der relativen Ungenauigkeiten bei den kleinsten nachgewiesenen Partikeln von 2 nm Durchmesser zu einer Unsicherheit von etwa 15 %, also 0,3 nm.

M nominal	M real	
12 000	19 900	± 600
20 000	32 600	$\pm 1\,900$
30 000	48 100	± 600
50 000	79 900	± 500
85 000	131 000	± 800
140 000	232 000	$\pm 2\,700$
250 000	390 600	$\pm 8\,300$

Tabelle 3.1: Zusammenhang von realer und angezeigter Vergrößerung M am Zeiss EM 902 nach [THE]

Kapitel 4

Experimentelles

Beim Aufdampfen von Aluminium und Eisen unter Edelgasatmosphäre treten Strukturen unterschiedlicher Form und Größe in Abhängigkeit von den eingestellten Parametern auf. Auf jeder der untersuchten Proben finden sich Partikel verschiedener Ausmaße, deren Verteilung durch Balken in den Diagrammen beschrieben wird, die keine Fehler kennzeichnen, sondern die Bandbreite der gefundenen Partikeldurchmesser um einen am häufigsten gefundenen Wert wiedergeben. Der Durchmesser wurde von Hand am Rechner an etwa 20 bis 40 Partikeln pro Probe bestimmt, die eine repräsentative Auswahl der sichtbaren Metallteilchen darstellen. Bei den Eisenproben wird darüberhinaus nach Möglichkeit bei der Darstellung zwischen einzelnen Clustern und den daraus entstehenden Inseln unterschieden.

4.1 Variation der Masse

Die Herstellung unterschiedlicher Partikelgrößen ergibt sich am einfachsten durch das Variieren der aufgedampften Masse. Hier werden alle Parameter wie Edelgasdruck, Verdampfungstemperatur und Abstand der Probe von der Quelle konstant gehalten.

4.1.1 Aufdampfen von Aluminium unter Helium und Argon

Zum Untersuchen der Wirkung der Variation der Masse auf die Partikelgröße wurden nachfolgende Parameter eingestellt:

Abstand: $R = 5,0 \text{ cm}$

Vakuum: $p_{Vac} \leq 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$

Gasdruck: $p_{Gas} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$

Die Masse wurde im Bereich von
0,4 mg bis 1,7 mg variiert.

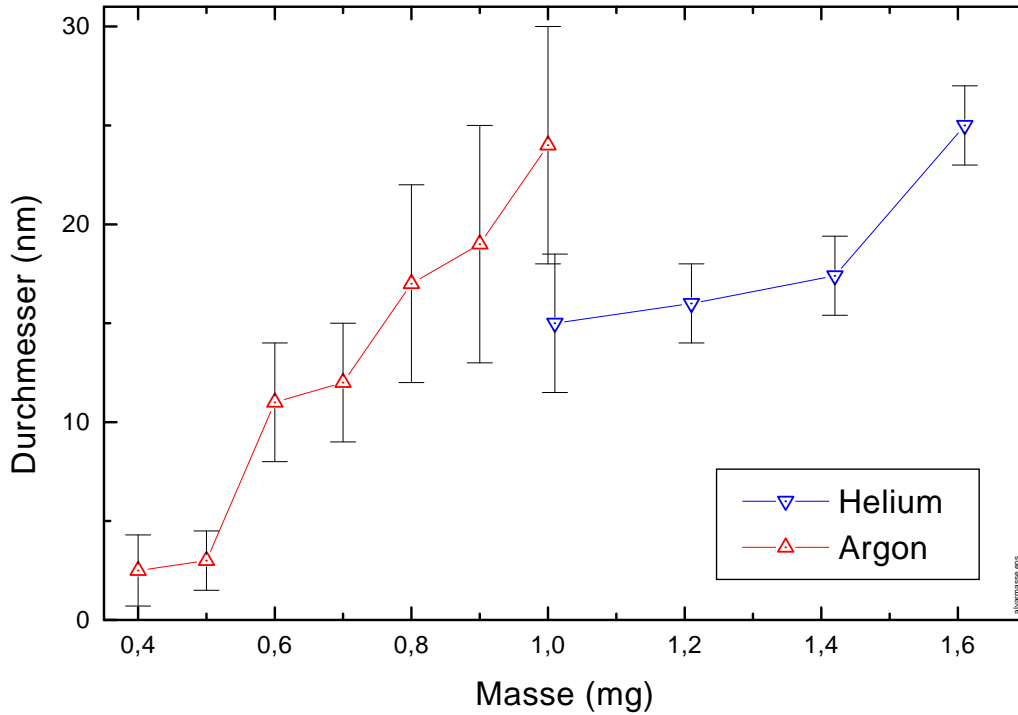


Abbildung 4.1: Meßkurve für die Massenvariation von Aluminium

In Abbildung 4.1 sind die gemessenen Durchmesser der Aluminiumpartikel in Abhängigkeit von der verdampften Masse unter Helium- und Argon-Atmosphäre dargestellt. Die Balken entsprechen der beobachteten Variation der Partikeldurchmesser auf der untersuchten Probe. Offenkundig nimmt die Partikelgröße zusammen mit der Metallmenge ab. Bei Argon, das erheblich schwerer als Helium ist, entstehen unter sonst gleichen Bedingungen größere Cluster. Der Versatz beim Übergang von Helium zu Argon beschreibt nur unvollständig die wirklich auftretenden Veränderungen: Während unter Helium die Inseln noch kaum zusammengewachsen sind, ist dies bei ähnlichen Massen unter Argon sehr stark der Fall. Eine weitergehende Massenvariation unter 0,4 mg war aufgrund der Wägung schwer möglich, da die Meßunsicherheit zu groß wurde. Das Edelgas wurde während der Meßreihe gewechselt, da Helium nur leihweise und kurzzeitig zur Verfügung stand.

4.1.2 Aufdampfen von Eisen unter Argon

Für das Aufdampfen wurden hier folgende Parameter verwendet:

Abstand: $R = 10,0 \text{ cm}$

Vakuum: $p_{Vac} \leq 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$

Gasdruck: $p_{Ar} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$

Die Masse wurde im Bereich von 0,5 mg bis 5,0 mg variiert.

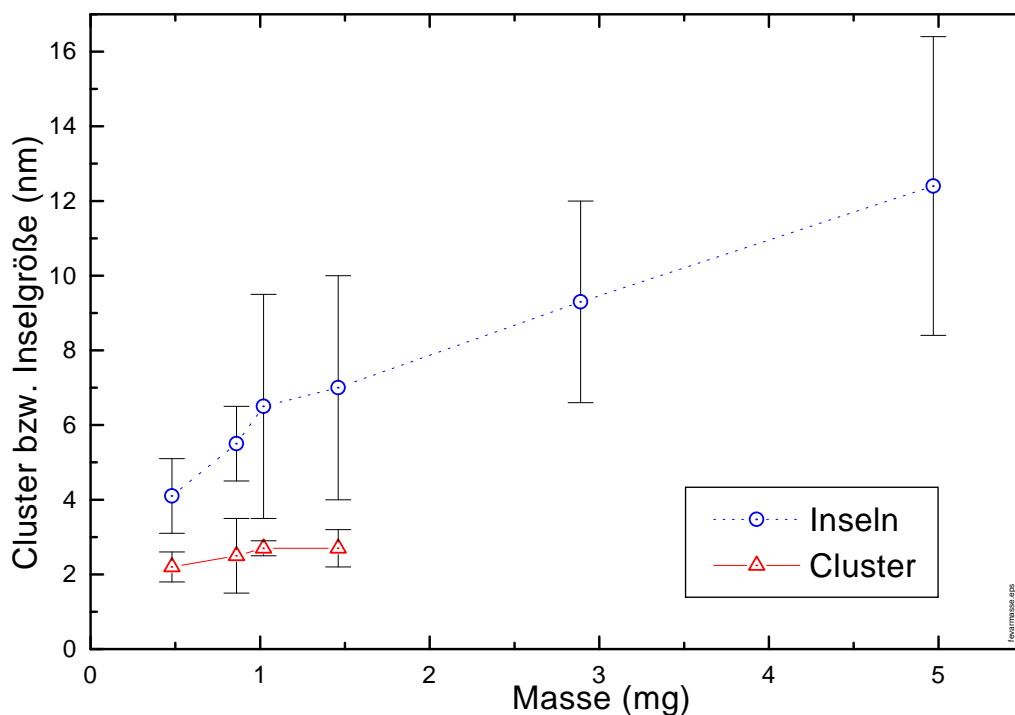


Abbildung 4.2: Meßkurve für die Massenvariation von Eisen

Analog zu den Beobachtungen in Abbildung 4.1 nimmt die Partikelgröße in 4.2 mit steigender Masse zu. Bei der Größenbestimmung werden nach Möglichkeit Cluster von Inseln getrennt behandelt; als Unterscheidungsmerkmal dient der Grad des Zusammenwachsens: Cluster sollten für sich isoliert, Inseln als verschieden stark zusammengewachsene Gruppierungen vorliegen. Diese Differenzierung anhand der Bilder wird durch das obige Diagramm bestätigt: Während die Clustergröße bei ca. 2,5 nm relativ konstant bleibt, nimmt die Inselgröße mit der aufgedampften Masse zu. Auffallend ist die (wieder durch die Balken angegebene) verschieden große Bandbreite der Partikelgröße: Die Cluster sind in ihrer Größenverteilung auf einen relativ kleinen

Bereich beschränkt, während dieser bei den Inseln sehr viel größer ist. Oberhalb der verdampften Masse von 2 mg sind keine einzelnen Cluster mehr zu erkennen. Noch deutlicher wird die Konstanz der Clustergröße, wenn man zum Vergleich die gleichen Messungen bei einem anderen Abstand vornimmt (Abbildung 4.3). Da bei Aluminium bei den kleinsten Partikeln die Grenze der vertretbaren Meßgenauigkeit erreicht wurde, wurde der Abstand R bei einer der beiden Meßreihe verdoppelt. Wie nach Formel (2.1) zu erwarten, entstehen unter sonst gleichen Bedingungen bei größeren Abständen kleinere Partikel. Dies gilt jedoch nur für die Inseln, deren Größe dann wieder mit der Masse zunimmt, die Cluster sind hingegen in allen Fällen gleichgroß. Letztere sind nur bis zu einer Masse von 5 mg zu erkennen. Die beiden Metalle Eisen und Aluminium zeigen bei der Massenvariation das gleiche Verhalten.

Abstand: $R = 5,0$ cm sowie $10,0$ cm
 Vakuum: $p_{Vac} \leq 3 \cdot 10^{-5}$ mbar
 Gasdruck: $p_{Ar} = 1 \cdot 10^{-2}$ mbar

Die Masse wurde im Bereich von $0,5$ mg bis $7,0$ mg variiert. Es wurde bei zwei Abständen von $5,0$ cm und $10,0$ cm aufgedampft.

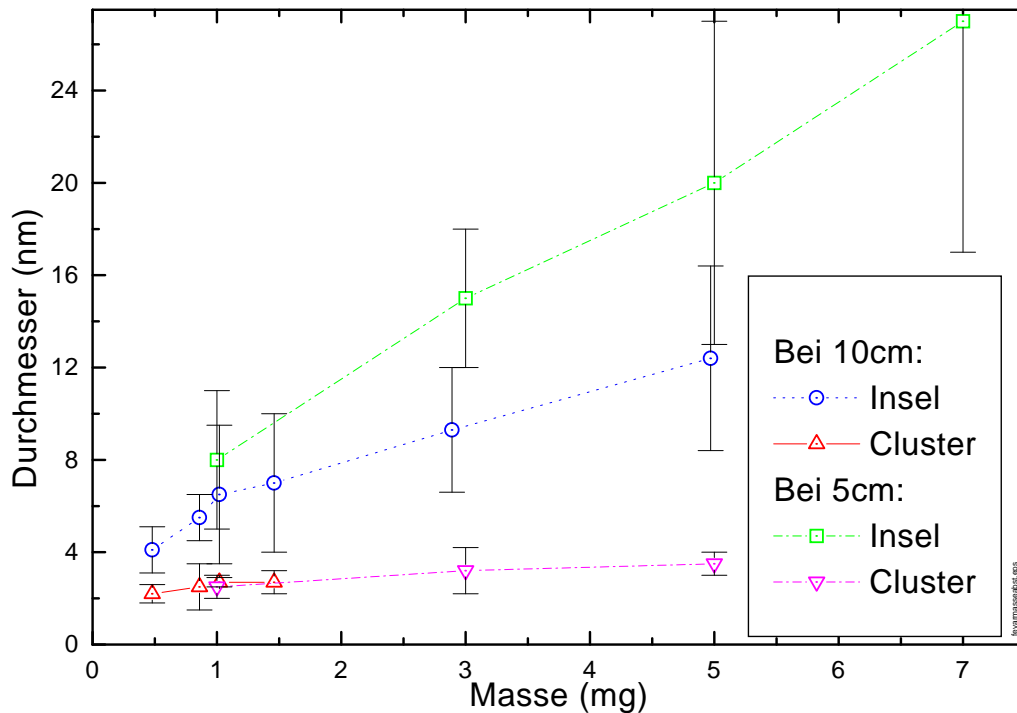


Abbildung 4.3: Massenvariation von Eisen bei verschiedenen Abständen.

4.2 Variation des Abstandes bei Aluminium

Bei dieser Meßreihe wurde die Abhängigkeit der Partikelgröße vom Abstand des Wolframschiffchens zur Probe bei nach Gleichung (2.1) rechnerisch konstanter Schichtdicke bestimmt. Dabei wurden folgende Parameter eingestellt:

Masse: $m_{Al} \approx 0,1 - 4,1 \text{ mg}$
 Vakuum: $p_{Vac} \leq 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$
 Gasdruck: $p_{Gas} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$
 Schichtdicke: 25 nm (rechnerisch)

Der Abstand wurde im Intervall von 1 cm bis 10 cm variiert. Die Masse wurde so angepaßt, daß sich jeweils eine Schichtdicke von 25 nm ergab.

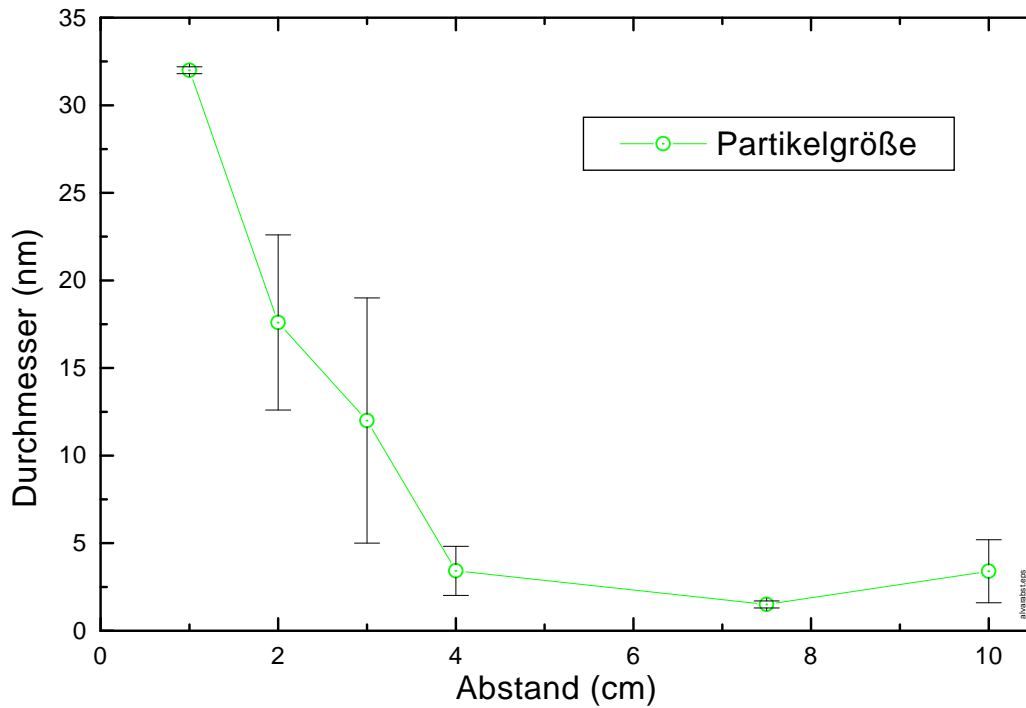


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Partikelgröße vom Bedampfungsabstand

In Abbildung 4.4 ist deutlich eine Abnahme der Partikelgröße mit zunehmendem Abstand von der Quelle zu erkennen. Die Masse wurde bei dieser Meßreihe mitvariiert, da die Schichtdicke nach [REI] sonst mit zunehmendem Abstand abnehmen würde.

4.3 Variation der Verdampfungstemperatur bei Eisen

Hier soll der Einfluß der Temperatur des Wolframschiffchens auf die entstehenden Metallpartikel untersucht werden. Eine absolute Bestimmung der Temperatur war mit dem experimentellen Aufbau nicht möglich, weshalb der Spannungsregler, der den Heizstrom regelt, im maximal möglichen Bereich variiert wurde. Üblicherweise glühte das Wolframschiffchen bei Weißglut, nun wurde der Regler bis Orangeglut heruntergefahren, bei der das Eisen offensichtlich nicht mehr verdampfte. Die Messungen fanden unter folgenden Bedingungen statt:

Masse:	$m_{Fe} = 1,0 - 1,2 \text{ mg}$	Die Skala wurde von Stufe 11 (Weißglut) bis Stufe 5 (Gelbglut)
Abstand:	$R = 10,0 \text{ cm}$	durchlaufen, bei Stufe 4 (Orangeglut) verdampfte das Eisen nicht mehr.
Vakuum:	$p_{Vac} \leq 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$	
Gasdruck:	$p_{Gas} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$	
Schichtdicke:	$\approx 2 \text{ nm}$ (rechnerisch)	

In Abbildung 4.5 ist keine Abhängigkeit der Clustergröße von der Temperatur des Schiffchens zu erkennen. Es treten neben den Clustern der konstanten Größe von etwa 2,5 nm noch Inseln verschiedener Ausdehnung auf, deren regellose Größenverteilung durch die Balken dargestellt wird, die wie eingangs beschrieben keine Fehlerbalken, sondern die Abweichung um einen am häufigsten gefundenen Wert angeben. Auffällig ist einzig das vereinzelte Vorkommen sehr großer Metallbrocken bei der geringsten Stufe, wie in nebenstehender Abbildung dargestellt wird. Daneben zeigen die Bilder keinen Einfluß durch die Temperatur (vergl. Abbildung 5.9). Als Ursache dieses Verhaltens

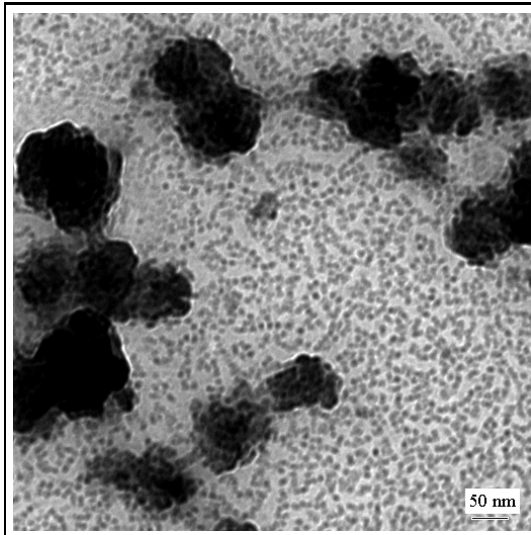


Abbildung 4.6: Bild von Eisenklumpen bei niedrigster Temperatur

ist anzunehmen, daß durch die geringe Menge des Eisens das Material schon vor Erreichen der maximalen Temperatur schlagartig verdampft ist und somit in allen Fällen dieselben Kristallisationsprozesse stattfinden.

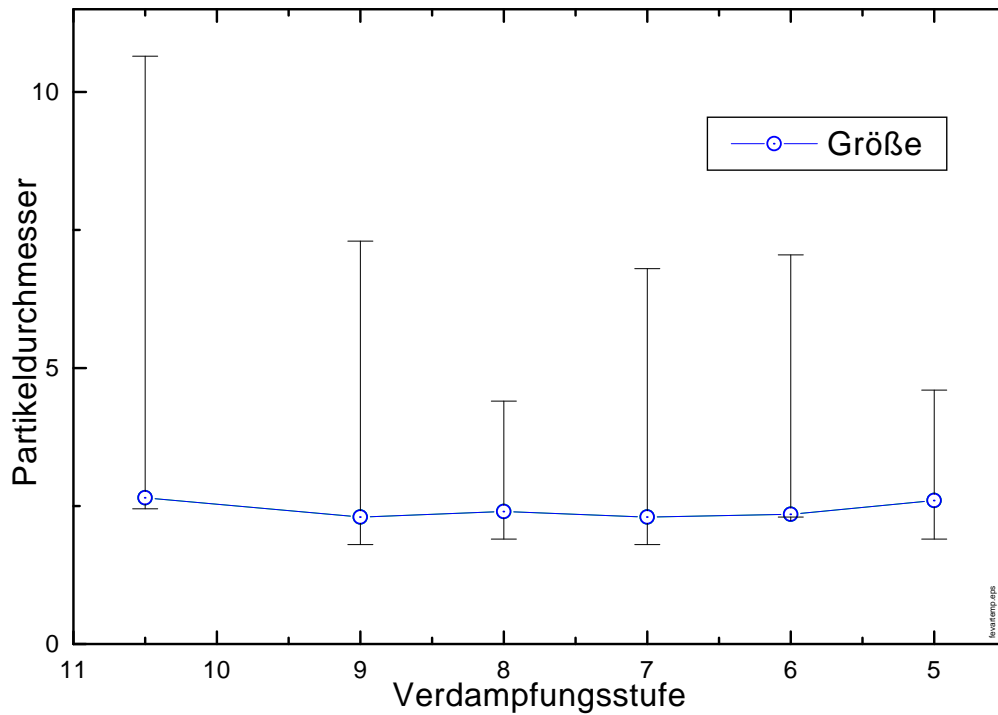


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Partikelgröße von der Verdampfungstemperatur.

Zur weiteren Untersuchung empfiehlt sich hier eine andere Probenheizung, bei der das Metall langsam tropfenförmig verdampft und die Probenhalterung mittels eines Shuttters kurzzeitig bedampft wird.

4.4 Variation des Edelgasdrucks

Bei dieser Meßreihe wurde der Argon-Druck in der Bedampfungsanlage innerhalb des maximal möglichen Meßbereichs variiert. Der begrenzende Faktor ist einerseits das Druckmeßgerät, das den Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar bis Atmosphärendruck umfaßt und andererseits eine Schutzschaltung in der Bedampfungsanlage, die das Einschalten der Heizung bei mehr als 10 mbar verhindert.

4.4.1 Aufdampfen von Aluminium unter Argon

Beim Präparieren von Aluminium unter Argon wurden folgende Parameter eingestellt:

Masse: $m_{Al} = 1,8 - 2,5 \text{ mg}$

Abstand: $R = 5,0 \text{ cm}$

Vakuum: $p_{Vac} \leq 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$

Der Argondruck wurde im Bereich von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ bis 10 mbar variiert.

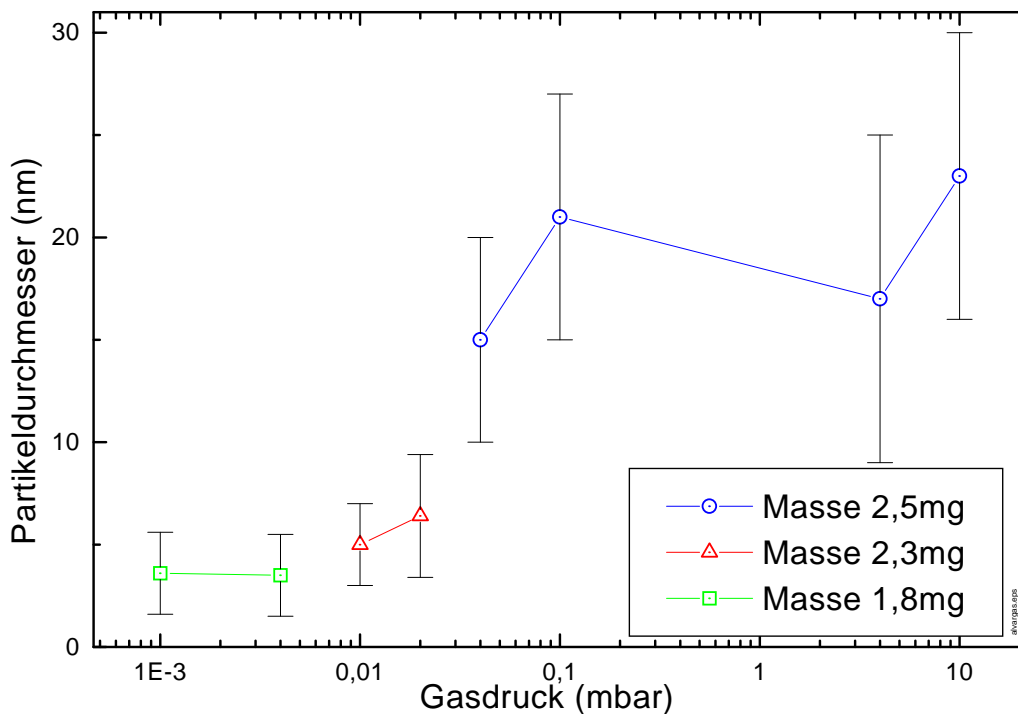


Abbildung 4.7: Partikeldurchmesser des Aluminiums in Abhängigkeit vom Argon-Druck

Abbildung 4.7 zeigt die Änderung des Partikeldurchmessers von Aluminium beim Variieren des Argondrucks. Eine Abnahme der Clustergröße analog zum Gasdruck ist hier zu erkennen, auch wenn die Änderung der verdampften Masse sicher einen Beitrag dazu geleistet hat. Jedoch ist nicht zu erwarten, daß eine Änderung der Masse um ca. 30 % eine Verkleinerung um den Faktor 7 bei der Partikelgröße bewirkt. Aufgrund der experimentellen Voraussetzungen war die Herstellung exakt gleichschwerer Aluminiumbrocken durch Abschneiden nicht besser möglich. Jedoch hat die Veränderung der Masse -

im Gegensatz zum Gasdruck - offensichtlich keinen gravierenden Einfluß auf das deutlich veränderte Kristallisationsverhalten bei 0,1 mbar Gasdruck, bei dem sich die flachen Inseln zu Kugeln verändern.

Insgesamt zeigt die Art der Kristallisation das gleiche Verhalten wie bei Eisen, dessen Verdampfung in Abhängigkeit vom Edelgasdruck im folgenden Kapitel beschrieben wird: Im untersten Bereich ähnelt sie der unter Vakuum (eckige Kristalle), dann geht sie zum Inselwachstum über, bis bei hohem Gasdruck Kugeln entstehen (Abbildung 5.10).

4.4.2 Aufdampfen von Eisen unter Argon

Bei der Präparation von Eisen unter Argon wurden folgende Parameter eingestellt:

Masse:	$m_{Fe} = 1,4 - 1,5 \text{ mg}$	Der Argondruck wurde im Bereich
Abstand:	$R = 10,0 \text{ cm}$	von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ bis 10 mbar vari-
Vakuum:	$p_{Vac} \leq 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$	iert.

Abbildung 4.8 zeigt die Abhängigkeit des Teilchendurchmessers vom Edelgasdruck in der Bedampfungsanlage. Es wird analog zu Abbildung 4.3 wieder zwischen der Cluster- und Inselgröße unterschieden, die in zwei verschiedenen Graphen aufgetragen sind. Cluster lassen sich nur bis zu einem bestimmten Druck gesondert erkennen, wobei in einigen Fällen alle Partikelgrößen auf den Bildern zu erkennen sind. Dies zeigt sich im Diagramm darin, daß die Balken (fast) aneinanderstoßen.

Die Clustergröße bewegt sich unabhängig vom Gasdruck im Bereich von 2,2 bis 2,7 nm. Eine generelle Zunahme der Inselgröße analog zum Gasdruck ist abschnittsweise zu erkennen. Die Abnahme zwischen $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ und $4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ist auf ein verändertes Kristallisationsverhalten zurückzuführen: Statt runder Inseln entstehen in diesem Intervall kristallähnliche Strukturen, wie sie unter Vakuum bekannt sind. Beim Erhöhen des Drucks treten erst vereinzelte, gleichgroße runde Inseln auf, die im folgenden immer größer und heterogener werden, wie im Diagramm ersichtlich ist (die Breite der Balken nimmt zu). Die Abnahme im Bereich von 0,1 bis 0,4 mbar fällt zusammen mit dem vermehrten Vorkommen von Metallkugeln statt Inseln, die zuerst vereinzelt und dann immer häufiger und wohlgerundeter vorkommen. Haben sie anfangs eine homogene Größe, werden sie mit steigendem Druck immer unterschiedlicher. Bei 10 mbar lassen sich Kugeln im Bereich von 9 bis 355 nm

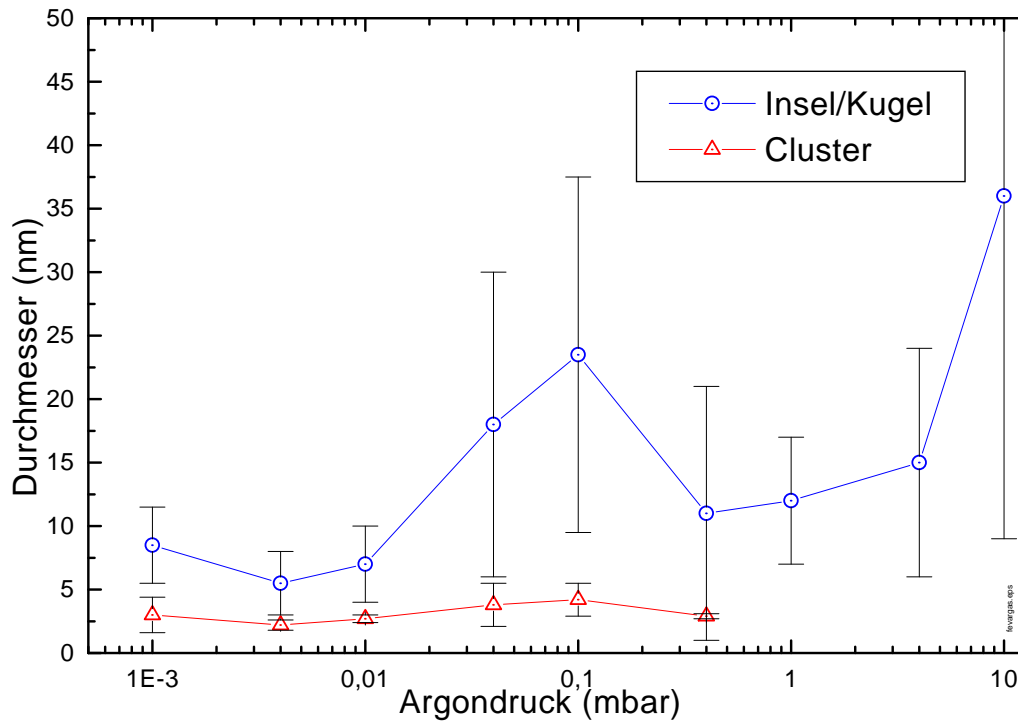


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des Eisen-Partikeldurchmessers vom Argon-Druck

nachweisen, wie in den Abbildungen auf Seite 22 deutlich zu sehen ist.

Doch statt zusammenzuwachsen, wie es z.B. beim Erhöhen der verdampften Masse geschieht, entstehen einzelne, komplexe Gebilde, in denen sich die Eisenkugeln zusammenlagern, während in der Umgebung kaum Eisen zu finden ist. Diese besitzen mitunter weitläufige Strukturen, welche sich nicht nur auf dem Kohlenstoff-Film, sondern auch an den Stegen des Kupfernetzes ablagern. Sie zeigen erhöhte Strahlempfindlichkeit, da sie zu wackeln beginnen, sobald sie im Elektronenstrahl liegen, was auf einen dreidimensionalen Aufbau schließen läßt.

Die so ermittelten Ergebnisse decken sich mit den theoretischen Voraussagen auf Seite 6 insoweit, als die Partikelgröße mit dem Gasdruck grundsätzlich zunimmt. Bemerkenswert ist die überaus gute Übereinstimmung der Diagramme 4.7 und 4.8, obwohl zwei völlig unterschiedliche Materialien untersucht wurden und in ersterer nicht genau gleiche Massen verdampft wurden. Der vergrößerte Abstand R bei Eisen bietet den Vorteil, daß der Meßbereich der Waage besser ausgenutzt werden kann, da nach Gleichung (2.1) bei sonst gleichen Bedingungen kleinere Partikel entstehen.

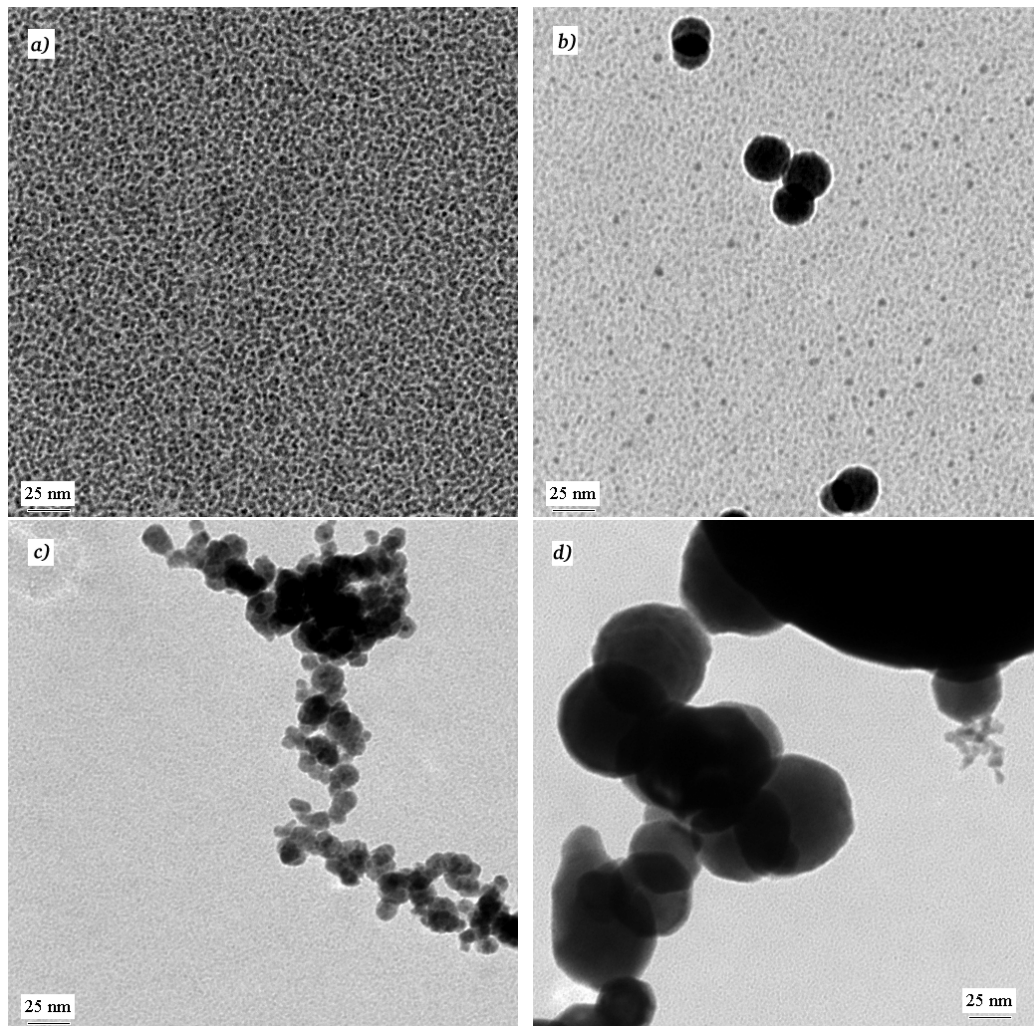


Abbildung 4.9: Übergang von der Insel- zur Kugelbildung bei Eisen durch Erhöhen des Argon-Drucks. Hier wurde folgender Druck eingestellt: In a) $4 \cdot 10^{-3}$ mbar, in b) $4 \cdot 10^{-2}$ mbar, in c) 4 mbar und in d) 10 mbar. Die Bilder entstanden bei einer Vergrößerung von 50 000.

Kapitel 5

Diskussion

5.1 Ergebnisse

Der Kristallisationsprozeß unter Edelgas hat einen deutlich anderen Verlauf als der unter Vakuum. Schon mit dem bloßen Auge ist erkennbar, daß statt einer homogenen Metallschicht, die man beim Aufdampfen unter Vakuum erhält, eine eher pulverige, lose Struktur aufgrund des Edelgases vorliegt. Während z.B. ein im Vakuum mit Aluminium bedampfter Glasträger ein kleiner Spiegel ist, sieht das Resultat unter Edelgasatmosphäre schmutzig-schwarz aus. In

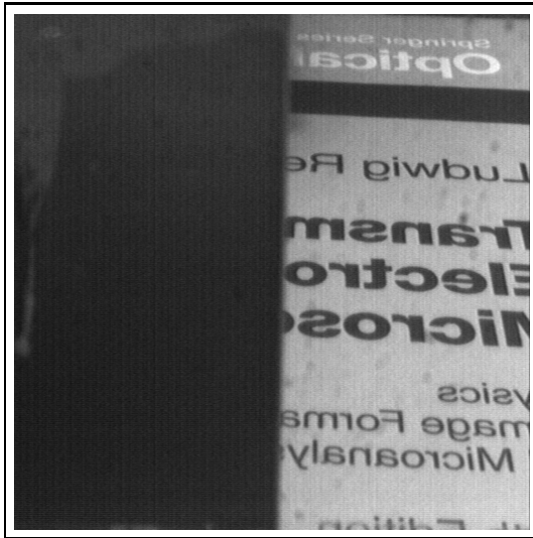


Abbildung 5.1: Photo zweier Aluminium bedampfter Glasplatten: rechts unter Vakuum, links unter Argon-Atmosphäre.

Abbildung 5.1 ist deutlich der Unterschied von glatter, ein Buch spiegelnder und schwarzer Oberfläche zu sehen.

Auf den Kupfernetzen äußert sich dieser Unterschied in einer mattstumpfen Farbe des niedergeschlagenen Materials bei Edelgaseinsatz, das kaum metallischen Glanz zeigt, wie es typisch für Präparationen im

Vakuum ist. Die beim Aufdampfen entstehende Schicht läßt sich leicht beim Putzen der Apparatur (insbes. Deckel und Glasglocke) ablösen. Außerdem bildet sie beim Versuch, sie von einem Glasobjektträger abzulösen, Schlieren

auf der Wasseroberfläche, wie bereits auf Seite 8 beschrieben. Bei der Beobachtung der so erhaltenen Proben im Elektronenmikroskop zeigte sich eine hohe Strahlempfindlichkeit dieses Materials.

Anhand der deutlich sichtbaren Niederschläge auf der Probenhalterung wurde sichergestellt, daß die Kupfernetze gleichmäßig bedampft waren. Diese lagen in der Regel inmitten der konzentrischen Kreisscheiben, die durch den Metaldampf deutlich sichtbar erzeugt wurden, vergl. Seite 5. In Bezug auf die zugrundeliegenden Berichte ([HAY], [OHN], [YAT]) sollte so sichergestellt werden, daß nur die sogenannte Innere Zone untersucht wird und laterale Einflüsse zu vernachlässigen sind.

Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Probenhalterung konnte dies jedoch nicht in allen Fällen gewährleistet werden, insbesondere bei geringen Abständen zum Wolfram-Schiffchen von weniger als 2 cm.

Das Überdecken mit gekreuzten Kupfernetzen (vergl. Seite 10) führte erwartungsgemäß zu unterschiedlichen Wachstumszonen mit teilweise sehr deutlichen Grenzlinien, wo die abdeckenden Kupferstege verliefen. Ausnahmslos war der abgedeckte Bereich dünner mit erheblich kleineren Teilchen bewachsen oder die Inselbildung war weit weniger fortgeschritten, wie z.B. in Abbildung 5.2.

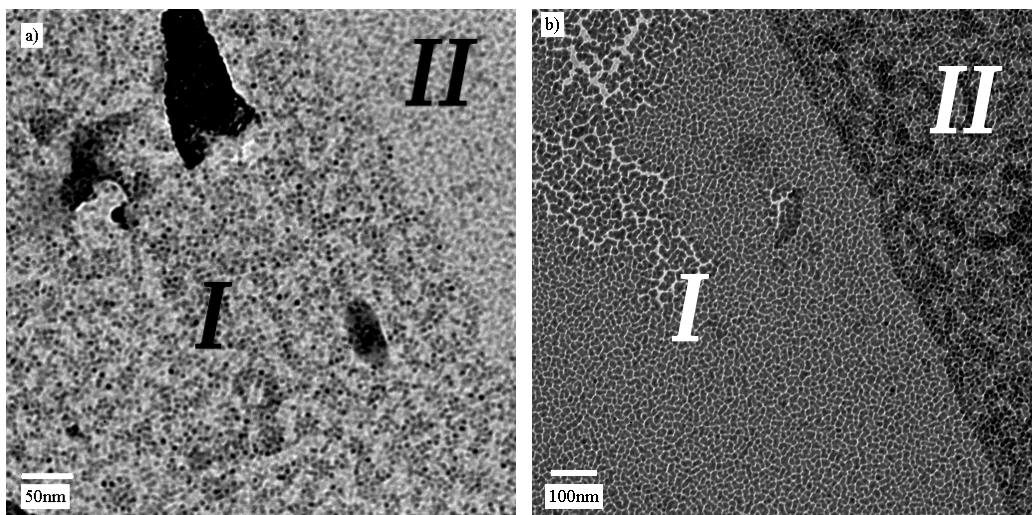


Abbildung 5.2: Bild von Aluminium- sowie Eisen-Partikeln entlang der deutlich erkennbaren Grenzlinien bei einer Vergrößerung von 30 000 in a) und 12 000 in b).

Mitunter wurde bei abgedeckten Netzen beobachtet, daß auf einer Masche drei verschiedene Zonen der Kristallisation direkt nebeneinanderlagen, wie es beispielsweise in Abbildung 5.3 zu sehen ist. Allerdings treten auch oh-

ne Abdecken mehrfach Phasengrenzen auf, die einen scheinbar willkürlichen Verlauf zeigen, wie in Abbildung 5.4 ersichtlich.

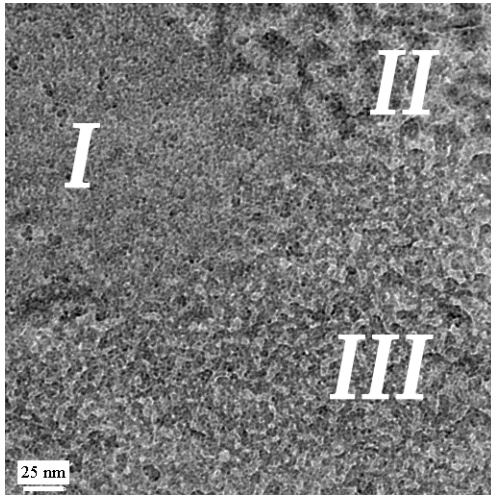


Abbildung 5.3: Drei Phasen von Aluminium bei einer Vergrößerung von 50 000

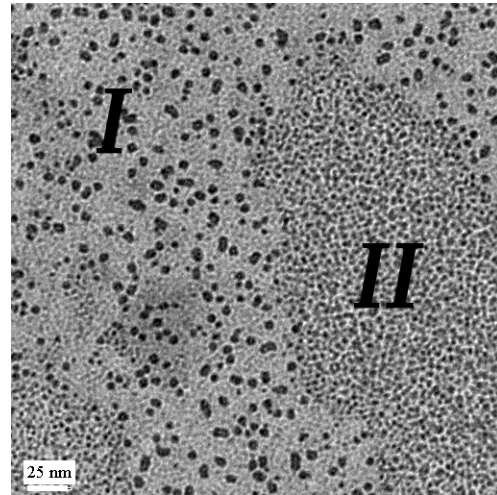


Abbildung 5.4: Zwei Eisenphasen bei einer Vergrößerung von 50 000

Das Auftreten mehrerer Kondensationsformen wurde bei einer Probe ganz besonders deutlich, wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist. Im Abstand von nur wenigen Maschen des Kupfernetzes treten gleich vier verschiedene Strukturen auf: Von einzelnen Kristallen in a), unter denen nur sehr schwach noch Cluster zu erkennen sind, über deutliche Koexistenz beider Formen in b) und c) bis zu großen Inseln ohne erkennbare Cluster in d). Nichtabgedeckte Bereiche wie d) sind hierbei viel stärker zusammengewachsen als abgedeckte. Die scheinbar regellosen Variationen sind jedoch nur vereinzelt bei 4 von 80 Proben aufgetretene Ausnahmen, in der Regel konnte eine planmäßige Veränderung der Partikelform und Größe beobachtet werden.

Generell läßt sich immer die gleiche Abfolge in der Partikelentstehung beobachten: Zuerst sind einzelne kleine Cluster zu sehen, die mit zunehmend aufgedampfter Masse zu runden Inseln wachsen. Diese verbinden sich zu großen, dichten Strukturen, die von mäanderförmigen Kanälen getrennt sind und oft eine verschlungene Form besitzen. Hierbei zeigen Eisen und Aluminium ein sehr ähnliches Verhalten.

Als optimal für die Herstellung kleiner Partikel hat sich für Aluminium und Eisen eine nach Gleichung (2.1) errechnete Schichtdicke von unter 25 nm ergeben. Hierzu wurden $m = 1 - 1,5$ mg Metall unter $p_{Gas} = 1 \cdot 10^{-2}$ mbar Edelgasdruck auf die im Abstand von $R = 5 - 10$ cm befindlichen Kupfernetze bedampft. Um gar keine Inseln, sondern nur einzelne Cluster des

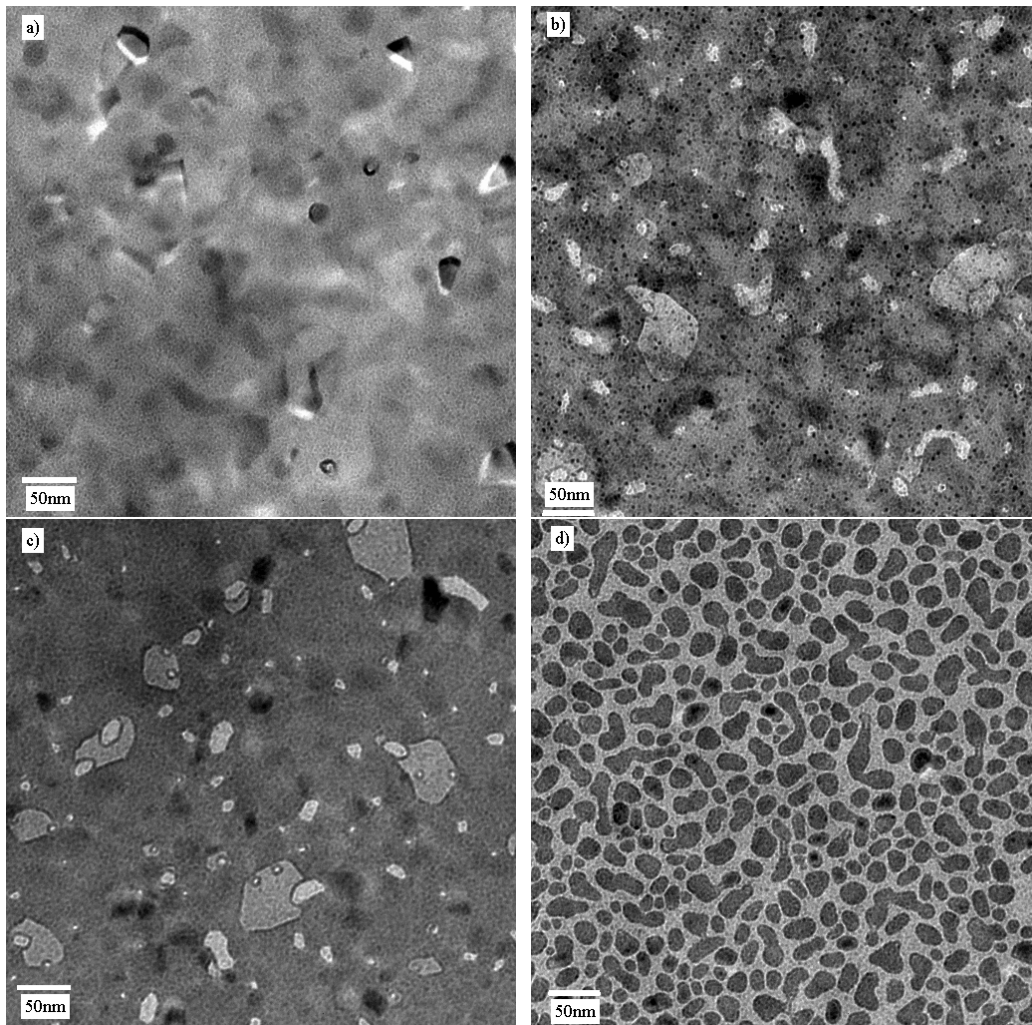


Abbildung 5.5: Bilder von unterschiedlichen Stellen der gleichen Aluminiumprobe bei einer Vergrößerung von 30 000.

Durchmessers von weniger als 3 nm zu erhalten, hat sich für Aluminium bei einem Argon-Gasdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar und einem Abstand von $R = 5$ cm eine rechnerische Dicke nach [REI] von 10 nm ergeben (vergl. Abbildung 5.7).

Die Ergebnisse für das Aufdampfen von Eisenclustern zeigen ein Optimum bei einer Dicke von nur 1 nm bei gleichem Edelgasdruck und $R = 10$ cm Abstand, wie z.B. in Abbildung 5.9. Die kleinsten noch mit dem Zeiss EM 902 nachweisbaren Partikel ließen sich in beiden Fällen mit der noch brauchbar abzuwiegenden minimalen Masse von $m = 0,5$ mg erzielen.

Charakteristisch für die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse ist die immer gleiche Abfolge in der Partikelentstehung, wie sie deutlich auf den Bildern zu beobachten ist: Zuerst entstehen einzelne kleine Cluster, die beim Erhöhen der aufgedampften Masse größer und zu runden Inseln werden, welche schließlich zu großen, dichten Strukturen zusammenwachsen, die von mäanderförmigen Kanälen getrennt sind, bis auch diese freien Kanäle letztendlich verschwinden.

Die Beobachtung, daß oft kleine Cluster in der Bildprojektion über größeren Inseln liegen (Abbildung 5.8), läßt vermuten, daß erstere einem Bildungsprozeß unterliegen, der von der Inselbildung unabhängig ist. Darauf deutet auch die Druckabhängigkeit der gefundenen Partikelform und -größe hin. Bei einem relativ hohen Edelgasdruck entstehen statt der Inseln teilweise perfekte Kugeln, die sich auf den Kohlenstoff-Trägerfilm und an die Kupferstege anlagern, vergleiche hierzu die Abbildungen auf der Seite 22 für Eisen- und Seite 32 für Aluminium-Partikel. Außerdem ist die Partikelgröße deutlich von der Art des Edelgases abhängig, da bei ansonsten gleichen Bedingungen unter Argon- größere Partikel als unter Helium-Atmosphäre entstehen, wie in Diagramm 4.1 gezeigt wird. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit den Voraussagen aus der Literatur in [KAW].

Zusammengenommen deuten diese experimentell gefundenen Ergebnisse in Abweichung der von [KAW] gegebenen theoretischen Beschreibung der Verdampfungsvorgänge darauf hin, daß die Kondensation in der Gasphase und vor dem Auftreffen auf die Oberfläche von entscheidender Bedeutung für die Bildung von Clustern sind, wie bereits auf Seite 6 erwähnt und in der Interpretation ab Seite 28 ausgeführt wird. Weitergehende Aussagen über den Clusterbildungsprozeß, insbesondere über die minimal erreichbare Größe der Kondensationskeime, können nur durch genauere Untersuchungen mit höherer Auflösung als die des hier verwendeten Gerätes gemacht werden.

Das Zeiss EM 902 (Beschleunigungsspannung von 80 kV) liefert aufgrund seiner technischen Eigenschaften wie Kathode, Beschleunigungsspannung



Abbildung 5.6: Bild des Kohlenstoff-Trägerfilms bei einer Vergrößerung von 85 000.

Nebenstehende Abbildung zeigt einen solchen Kohlenstofffilm mit einer Störung auf der Trägerschicht.

lediglich sichere Erkenntnisse bei Strukturen, die größer sind als 2 nm. Partikel dieser Ausmaße konnten hergestellt werden und erreichten somit die Nachweisgrenze für dieses Gerät. In Abbildung 5.7 lassen sich in den schwarzen, statistisch verteilten Flecken mit Sicherheit Aluminium-Cluster der Größe 2 – 3 nm erkennen. Kleinere dunkle Flecken sowie die graue Feinstruktur können dagegen auch durch den Aufbau des Kohlenstoff-Trägers entstehen, der aufgrund der Projektion in der Bildebene in der Regel ebenfalls sichtbar ist.

Eine Unterscheidung von Trägerfilm und Partikeln ist jedoch gut anhand der Form, Verteilung und Intensität der Partikel bis zu einer Größe von 2 nm möglich, solange das Bild gut fokussiert ist. Eisenpartikel dieser Größe sind in Abbildung 5.9 zu finden.

5.2 Interpretation

Inseln entstehen im Vakuum durch Zusammenwachsen von noch flüssigen einzelnen Metalltropfen beim Auftreffen auf die Probenoberfläche. Die Größe der entstehenden Strukturen ist direkt abhängig von der verdampften Metallmasse und des Abstands von der Verdampfungsquelle nach (2.1). Der Edelgasdruck hat auf diese Art des Inselbildungsprozesses jedoch keinen Einfluß, was im deutlichen Gegensatz zur hier untersuchten Partikelbildung steht, wie z.B. anhand der Diagramme 4.7 und 4.8 deutlich wird. Desweiteren läßt sich die Entstehung von kleinen Clustern der Größenordnung 2 nm, wie sie bei Aluminium oft auf bzw. unter Inseln und Kristallen zu sehen sind, mit dem Inselmodell nicht erklären.

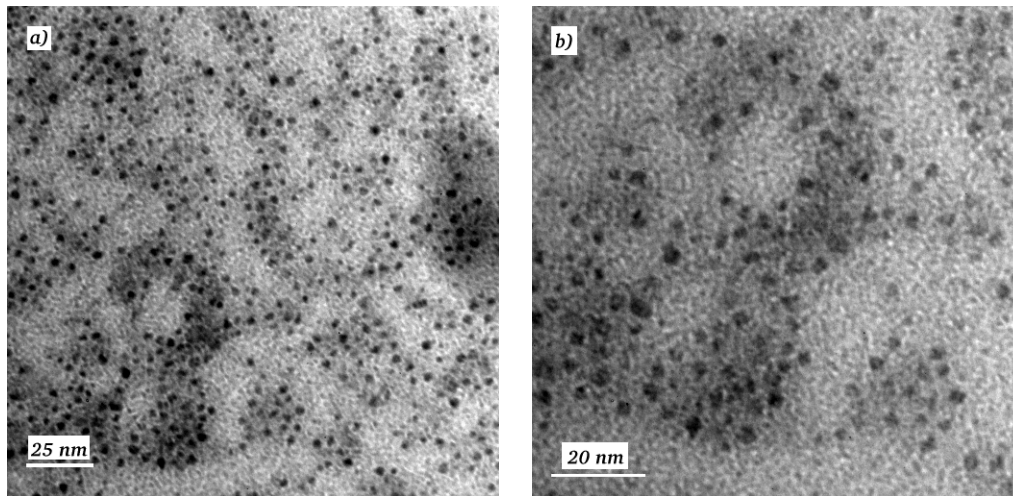


Abbildung 5.7: Bild von Aluminium-Clustern einer Größe von etwa 2 nm bei einer Vergrößerung von 85 000 in a) und 140 000 in b).

Diese beiden Beobachtungen lassen in Übereinstimmung zum Theorieteil (Seite 5 ff.) darauf schließen, daß die Abkühlung durch das Edelgas zur Kondensation des verdampften Metalls führt. Entscheidend für den Kristallisationsprozeß ist die Übersättigung des Metaldampfes, wie er in [KAW] beschrieben wird. Die Metallatome kondensieren an den Gasatomen bereits zu kleinen Clustern, die auf die Probenoberfläche treffen. Dies erklärt, warum auch auf bzw. unter Inseln und Kristallen noch kleinere Strukturen zu sehen sind. Nach der Theorie der Inselbildung müßten diese beim Bildungsprozeß mit eingebaut werden, was offenkundig nicht ausschließlich geschieht.

Die Ergebnisse lassen vielmehr auf zwei Arten der Partikelbildung unter Edelgasatmosphäre schließen: Teilweise erfolgt auf der Probenoberfläche ein Inselwachstum, wie es unter Vakuum bekannt ist, sofern genügend Metall verdampft wird. Steht jedoch nur wenig Material zur Verfügung oder ist der Gasdruck recht hoch, überwiegt das Wachstum im Gas: Dort entstehen Cluster, die im Gas u.U. bis zu Kugeln weiterwachsen können und die sich nach dem Auftreffen auf den Trägerfilm nicht weiter verändern. Diese werden offenbar nicht aufgeschmolzen, sofern sie oben auf den Inseln liegen, da das Metall bereits abgekühlt ist.

Ein weiteres Indiz für den oben genannten Keimbildungsprozess ist die Abnahme der Variation der Partikelgröße auf Seite 15. Während bei relativ großer verdampfter Masse eine hohe Bandbreite der beobachteten Partikelgröße auftritt, wird diese mit abnehmender Masse geringer. Dies läßt darauf schließen, daß zuerst Kondensationskeime fester Größe entstehen, die je nach

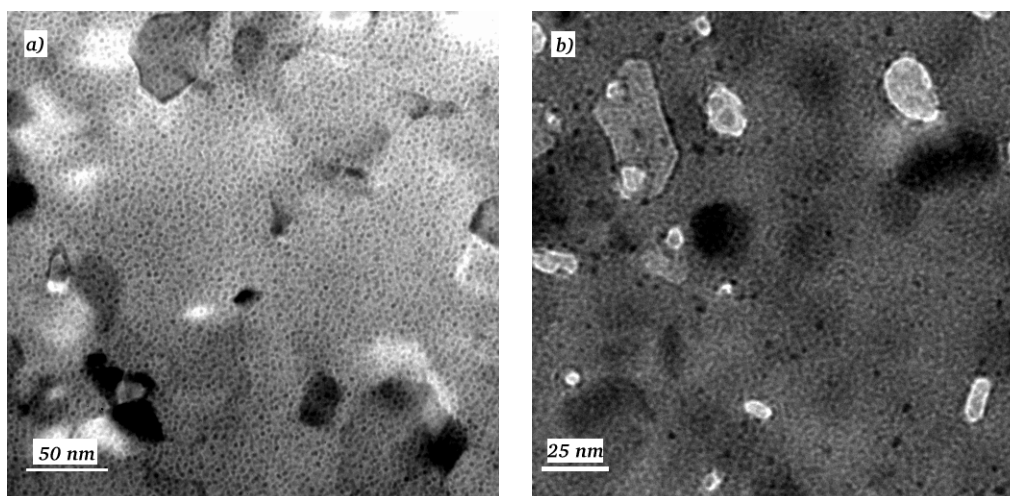


Abbildung 5.8: Bild von Aluminium-Clustern auf bzw. unter Inseln und Kristallen bei einer Vergrößerung von 50 000 in a) und 85 000 in b).

zur Verfügung stehender Materialmenge zu Clustern sowie größeren Partikeln im Gas und - wenn möglich - zu Inseln auf dem Träger weiterwachsen.

Darüberhinaus deutet auf diese Erklärung die in Abbildung 4.3 sowie 4.8 konstant bleibende Clustergröße, die sich weder beim Variieren der Masse, des Abstandes noch des Gasdrucks verändert. Unabhängig ob Eisen oder Aluminium liegt diese minimale Clustergröße bei ca. 2 nm, was den Schluß nahelegt, daß es sich hierbei um Kondensationskeime handelt.

Um den Kondensationsmechanismus im Edelgas genauer zu untersuchen, wurde Eisen unterschiedlich schnell verdampft. Je weniger Metallatome sich gleichzeitig im Gas befinden, desto weniger und kleinere Cluster sollten in einem festen Zeitintervall entstehen. Insgesamt sollten also am Ende des gesamten Verdampfungsprozesses kleinere Cluster, dann aber mehr, entstanden sein, da die Verdampfungszeit entsprechend länger ist und die gleiche Masse verdampft wurde. Als Resultat dieses Versuchs (vergl. Abbildung 4.5) stellt sich jedoch heraus, daß die entstehenden Partikel von gleichbleibender Größe sind. Als Ursache ist die geringe verdampfte Masse von 1 mg anzunehmen, die auf der Widerstandsheizung in allen Fällen instantan verdampft.

Zusammenfassend deckt sich das Szenario gut mit der in [YAT] auf Seite 1682f. vorgeschlagenen Deutung, daß die bei der Verdampfung freigesetzten Metallatome beim Zusammenstoß mit den Gasatomen Energie verlieren und sich somit die Metallwolke abkühlt. Aufgrund des Abkühlens ist der Dampf übersättigt und die Keimbildung beginnt, wobei ein weiteres Wachstum im Gas möglich ist. Gerade in der Nähe der Verdampfungsquelle ist die

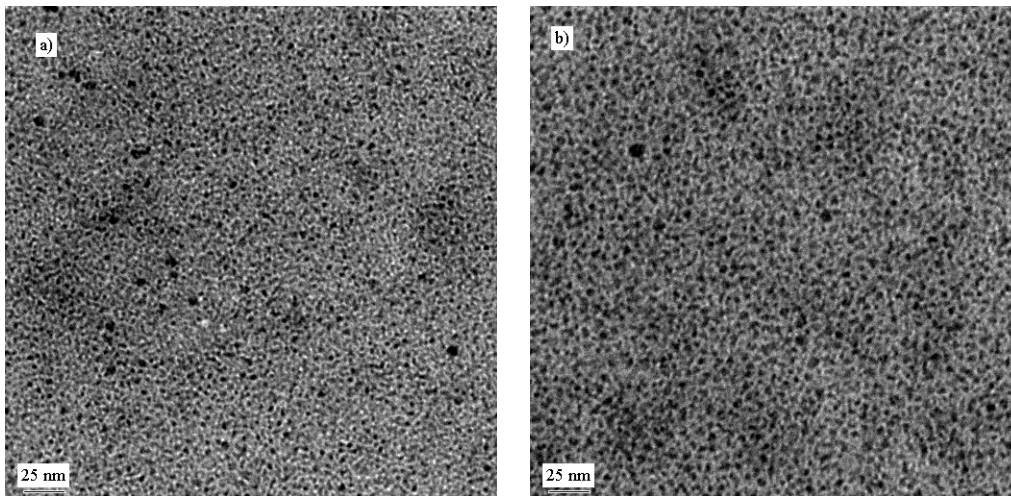


Abbildung 5.9: Bild von Eisen-Clustern bei einer Vergrößerung von 85 000. In a) wurden 0,5 mg bei Weißglut verdampft, in b) 1,0 mg bei Gelbglut

Übersättigung aufgrund des starken Konvektionsstroms des aufwärtsstrebenden, kalten Edelgases besonders stark. Je mehr Edelgas vorhanden ist, desto ausgeprägter ist der Temperaturgradient und folglich die Keimbildung. Da die Metallteilchengröße nach Abbildung 4.7 offensichtlich mit dem Gasdruck zunimmt, läßt dies auf ein weiteres Wachstum der entstandenen Partikel im Gas schließen. Diese Zunahme der Teilchengröße läßt sich in diesem Modell dadurch erklären, daß die mittlere freie Weglänge der verdampften Metallatome mit steigender Anzahl der Edelgasatome abnimmt, so daß sie sich an die entstandenen Kondensationskeime anlagern. Diese Partikel setzen sich überall in der Kammer ab und wachsen dort nur teilweise weiter. Diese Beobachtungen werden ausdrücklich in [YAT] auf Seite 1684 bestätigt. Je höher die Dampfdichte und je schwerer das Edelgas, desto größer die entstehenden Partikel. Diese experimentellen Resultate stimmen exakt mit den im Theorieteil gemachten Voraussagen über die Keimbildung überein, vergleiche insbesondere Seite 5.

Sind sehr viele Gasatome vorhanden, kann die Metaldampfwolke nicht so schnell expandieren und bleibt - anschaulich ausgedrückt - zusammengeedrückt. Es entstehen statt der Inseln Kugeln, deren Wachstum im Gas erfolgen muß, da diese sich auch an Kupferstegen zu größeren Gebilden zusammenfügen, wie auf Seite 21 beschrieben.

Ist im anderen Extremfall kein Edelgas vorhanden, so lagern sich nur sehr wenige Metallatome vor dem Auftreffen auf das Substrat zu Clustern zusammen und es entsteht eine kristalline Struktur infolge ungestörter Inselbildung,

in der die wenigen Cluster mit aufgehen. In Abbildung 5.10 ist in a) eine unter einem Gasdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgedampfte Aluminiumprobe zu sehen: Es treten schon geordnet gewachsene Kristalle wie im Vakuum auf, auf denen kaum Cluster zu erkennen sind. In b) ist dagegen unter sonst identischen Bedingungen bei einem Druck von 4 mbar deutlich das oben beschriebene Kugelwachstum zu erkennen.

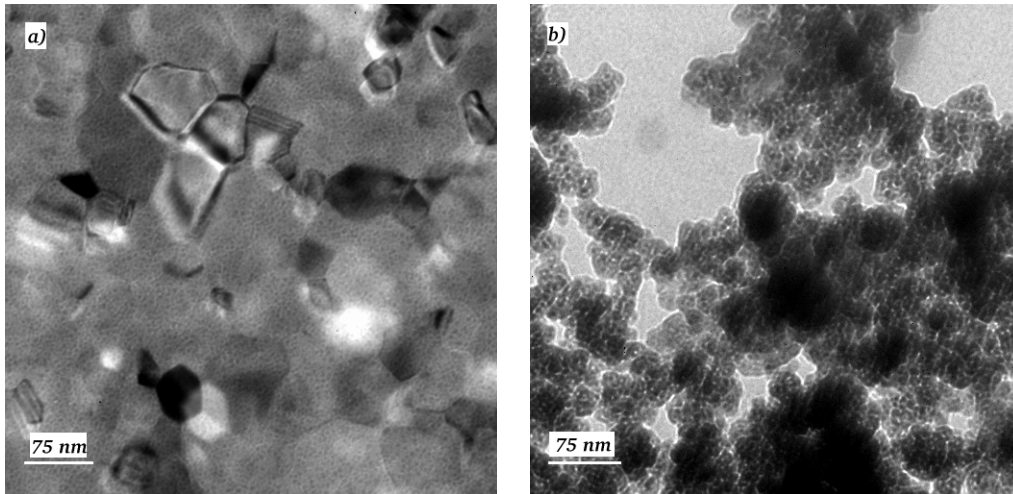


Abbildung 5.10: Bilder von Aluminium-Strukturen bei einer Vergrößerung von 30 000 unter unterschiedlichem Edelgasdruck: in a) $p_{\text{Argon}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar, in b) $p_{\text{Argon}} = 4$ mbar.

Zur Herstellung besonders kleiner Cluster der Größenordnung von 2 nm eignet sich ein Stadium zwischen der Kugelbildung unter hohem Gasdruck und dem polykristallinen Wachstum, wie es unter Vakuum bekannt ist und auch für sehr geringen Edelgasdruck nachgewiesen wurde. Dann führt das in der Bedampfungsanlage befindliche Edelgas zur Bildung einzelner, isolierter Cluster, die eine konstante Größe und statistische Verteilung besitzen. Hierbei zeigte sich in den Untersuchungen ein qualitativ gleiches Verhalten für Aluminium und Eisen.

Wenn eine zu große Menge Metall verdampft wird, gelten die oben beschriebenen Prozesse nicht mehr, da dann in jedem Fall Inseln entstehen, in denen die Kondensationskeime mit aufgehen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Clustern durch Aufdampfen unter Edelgasatmosphäre, die durch ihre Beschaffenheit für Auflösungstests und Berechnungen am Transmissionselektronenmikroskop geeignet sind. Anforderungen an die Präparate waren statistische Verteilung der Partikel, Abbildbarkeit im TEM sowie eine möglichst geringe Ausdehnung.

Es wurden verschiedene Geometrien der Verdampfungsquelle, der Probenhalterung und Techniken des Aufbringens der entstandenen Metallpartikel auf die Kupfernetze getestet. Im Laufe der Untersuchungen wurden etwa 80 Proben bedampft und am Elektronenmikroskop betrachtet, so daß etwa 400 Bilder ausgewertet wurden.

Die in dieser Arbeit hergestellten Partikel erfüllen die gestellten Anforderungen, da isoliert gelegene, kontrastreiche Cluster hergestellt wurden, mit denen die Grenze der Auflösung von etwa 2 nm des Zeiss EM 902 erreicht wird. Die ebenfalls hergestellten Metallkugeln der überwiegenden Größe von 5–50 nm dienen desweiteren als Testpräparate, um das Prinzip der Detektion kleiner Partikel mittels multivariabler statistischer Analyse zu untersuchen.

Mit Hilfe der hier gefundenen Ergebnisse ist es möglich, gezielt Metallpartikel verschiedener Größe, Form und Verteilungsdichte durch Variation der Versuchsparameter wie Edelgas, Gasdruck, verdampfter Masse und Abstand von der Probenhalterung zur Quelle herzustellen.

Resultate früherer Versuche (vergl. [HAY], [OHN], [YAT]) konnten bestätigt und verfeinert werden. In Übereinstimmung mit dem Modell von [KAW] haben wir gefunden, daß die Übersättigung entscheidend für die Partikelentstehung unter Edelgasatmosphäre ist. Darüberhinaus wurde in Abweichung von diesem Modell durch den Vergleich mit den experimentellen Daten eine Kondensation des Metалldampfes bereits im Gas nachgewiesen.

Literaturverzeichnis

- [BER] L. Bergmann und C. Schaefer (Hrsg): „Lehrbuch der Experimentalphysik“, deGruyter 1992.
- [BET] H. Bethge und J. Heydenreich: „Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik“, Springer 1982.
- [BEG] K. Bethge und G. Gruber: „Physik der Atome und Moleküle“, VCH 1990.
- [BRA] P. Bracker: „Testpräparate zur Bestimmung des Auflösungsvermögen eines Rasterelektronenmikroskops“, Münster 1979.
- [GÖP] W. Göpel und C. Ziegler: „Einführung in die Materialwissenschaft“, Teubner 1996.
- [HAY] T. Hayashi , T. Ohno, S. Yatsuya, R. Uyeda: „Formation of Ultrafine Metal Particles by Gas-Evaporation Technique IV “ in: Jap. Journ. Appl. Phys., **16**, (1977), 705-717.
- [HEC] E. Hecht: „Optik“, Addison-Wesley 1989.
- [KAW] K. Kayamura: „On the Supersaturation in a Diffusion Chamber“ in: Jap. Journ. Appl. Phys., **12** (1977), 1685-1692.
- [KOH] H. Kohl: „A Transfer Function approach to image formation by inelastically scattered electrons“, Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto, 1986
- [MEI] K.H. Meiwes-Broer: „Metallcluster auf Oberflächen“ in: Phys. Bl., **1** (1999), 21-24.
- [OHN] T. Ohno, S. Yatsuya, R. Uyeda: „Formation of Ultrafine Metal Particles by Gas-Evaporation Technique III “ in: Jap. Journ. Appl. Phys., **15** (1976), 1213-1217.

- [REI] L. Reimer: „Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden“, Springer 1967.
- [THE] A. Thesing: „Möglichkeiten zur Bestimmung von Linsenfehlern und Strukturfaktoren in der Transmissionselektronenmikroskopie“, Münster, April 1999.
- [YAT] S. Yatsuya, S. Kasukabe, R. Uyeda: „Formation of Ultrafine Metal Particles by Gas-Evaporation Technique I “ in: Jap. Journ. Appl. Phys., **12** (1973), 1675-1684.

Anhang A

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinen Eltern dafür danken, daß sie mir das Studium ermöglicht haben und mir jederzeit Rückhalt gaben. Desweiteren habe ich in der Arbeitsgruppe der EMIs immer Antwort auf meine Fragen und Hilfe bei Problemen gefunden. Besonders danken möchte ich hierbei Herrn Prof. Dr. Helmut Kohl für die interessante Themenstellung. Andreas Thesing stand mir die gesamte Zeit hilfsbereit zur Seite, von der Einführung in die Geheimnisse der Elektronenmikroskopie bis zum Korrekturlesen der Arbeit. Diese Aufgabe haben dankenswerterweise außerdem noch Antje, Carsten und Greg übernommen. Bei Greg und Carsten möchte ich mich darüberhinaus für die vielen guten Anregungen besonders bedanken. Herr Markus Silder schlug sich erfolgreich mit den Tücken der Technik herum, ohne jemals die Geduld zu verlieren.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die schriftliche Hausarbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegeben Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder Sinn nach entnommen wurden, habe ich in jedem Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Das gleiche gilt auch für die beigegebenen Zeichnungen, Kartenskizzen und Darstellungen.

Münster, 02.05.2000

Der Einband zeigt Eisen-, die Titelseite Aluminiumstrukturen, die bei einem Edelgasdruck von etwa 1 mbar entstanden sind.

