

Cluster auf Oberflächen

◆ Die Nanotechnologie wird in den kommenden Jahren eine Schlüsselstellung in vielen Bereichen der technischen Entwicklung einnehmen. Ideale Modellsysteme für die Nanowissenschaften sind Cluster, da sich ihre Eigenschaften mit der Präzision eines einzelnen Atoms studieren und manipulieren lassen. Detaillierte Untersuchungen an freien Clustern haben gezeigt, dass ihre Eigenschaften größenabhängig sind und weder denen des Festkörpers noch denen der Atome und Moleküle entsprechen.

Für technische Anwendungen ist es notwendig, die Cluster in einem Substrat oder auf einer Oberfläche zu sammeln. Aufgrund der Wechselwirkung der Cluster mit dem Kontaktmedium werden ihre ursprünglichen Eigenschaften aufgehoben, nur leicht verändert oder verstärkt. Durch Diffusion, Aggregation und Selbstorganisation können wiederum größere Partikel entstehen, die unter Umständen die Eigenschaften der ursprünglichen Cluster oder kooperative Effekte aufweisen. Es ist daher notwendig, die grundlegenden Wechselwirkungsphänomene zu verstehen. Die Erkenntnisse lassen sich schließlich dazu nutzen, gezielt neue Materialien mit spezifischen Eigenschaften zu erzeugen.

Magnetisches Palladium

◆ Die magnetischen Eigenschaften kleiner Metallcluster sind aufgrund der möglichen Anwendung in Speichermedien mit hoher Datendichte besonders intensiv untersucht worden. Eisen- und Kobaltcluster zeigten in Stern-Gerlach-Experimenten in der Tat mit abnehmender Clustergröße ein zunehmendes magnetisches Moment pro Atom. Doch aufgrund des superparamagnetischen Verhaltens dieser kleinen Partikel ist die praktische Bedeutung unter Normalbedingungen eher gering.

Auch Cluster von nicht ferromagnetischen Elementen können ein magnetisches Moment besitzen. Molekulardynamische Simulationen

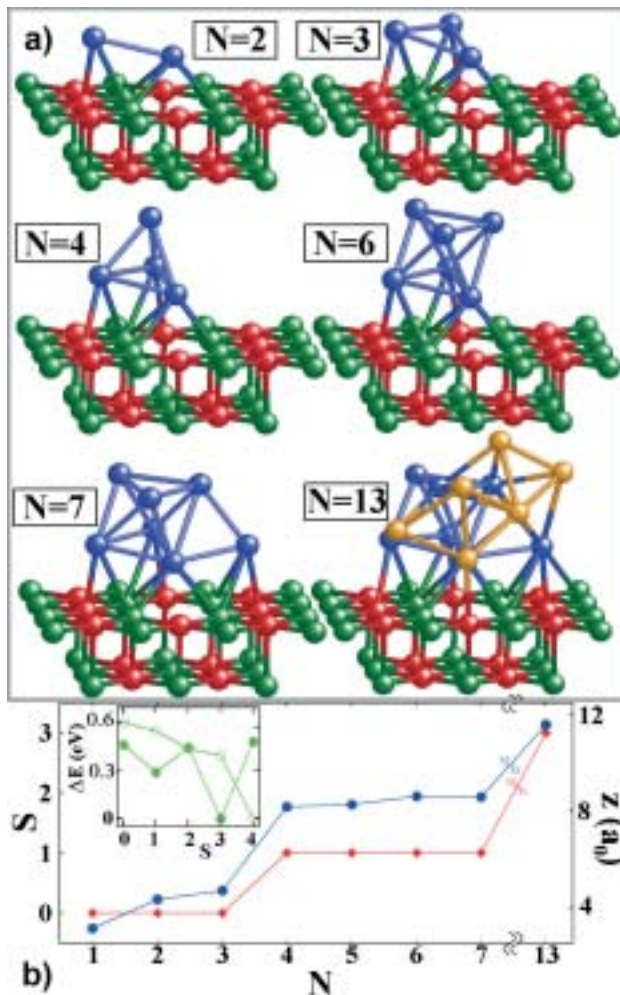


Abb. 1. Pd_n-Cluster auf MgO-Oberflächen: a) Grundzustandsstrukturen: Pd (blau und gelb), Mg (grün), O (rot); b) Spin *S* im Grundzustand (rote Diamanten) und Abstand *z* des höchsten Clusteratoms von der Oberfläche (blaue Punkte) als Funktion der Größe *N*; eingesetzte Grafik: Energiedifferenz der verschiedenen Spinisomere bezogen auf den Grundzustand für deponierte (*S* = 3, grüne Punkte) und freie (*S* = 4, grüne Kreise) Pd₁₃-Cluster.¹⁾

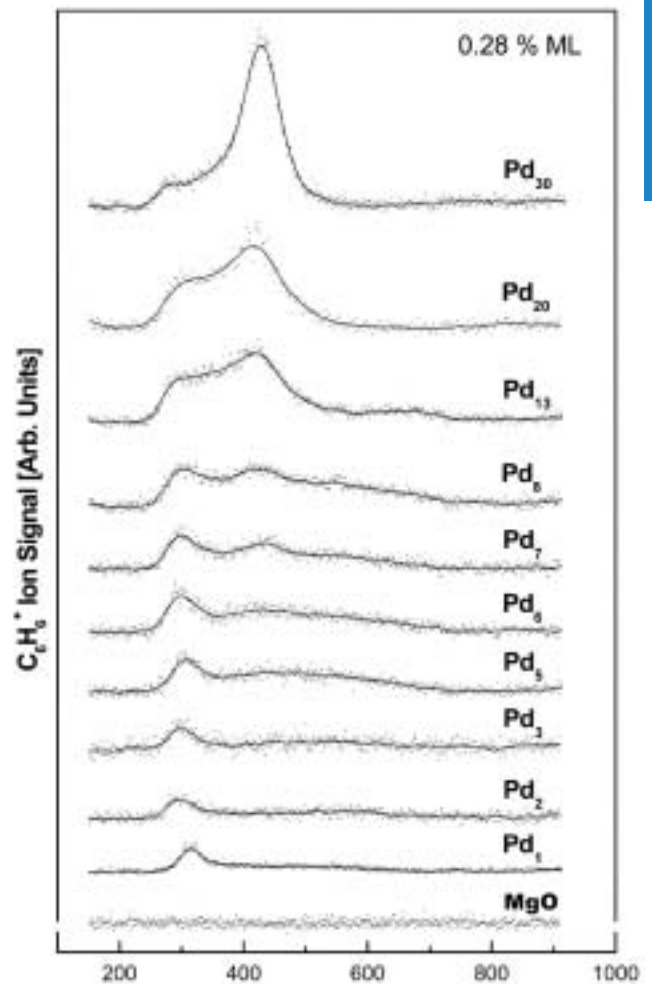


Abb. 2. Thermische Desorptionsspektroskopie der C₆H₆-Bildung durch Cyclotrimerisierung von Acetylen an Pd-Clustern. Dazu wurden Pd-Cluster unterschiedlicher Größe auf der MgO-Oberfläche deponiert. Selbst an einzelnen Pd-Atomen entsteht noch Benzol, während die reine MgO-Oberfläche katalytisch nicht aktiv ist. (Horizontale Achse: Temperatur in K).²⁾

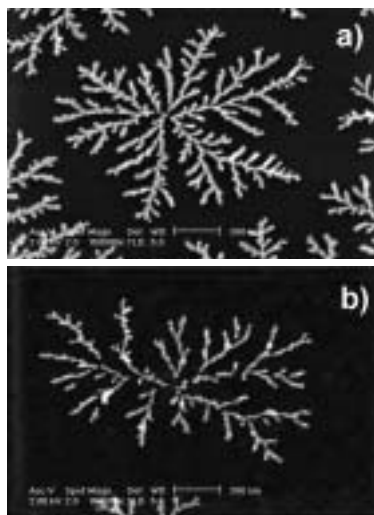


Abb. 3. Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen fraktaler Silberinseln auf HOPG für zwei verschiedene Bedeckungen a) 6 Monolagen (ML), b) 2 ML. Bei geringerer Bedeckung ist das Verhältnis von Armlänge zu Armbreite der Inseln größer.⁴⁾

von Moseler et al. von Pd_x-Clustern (x = 2–7, 13) auf MgO-Oberflächen zeigen, dass das magnetische Moment dieser Cluster mit mehr als drei Atomen nach der Abscheidung auf der Oberfläche erhalten bleibt. Zudem sind für Pd₁₃ die energetischen Zustände der verschiedenen Spin-Isomere über einen Energiebereich von 0,5 eV verteilt und soll-

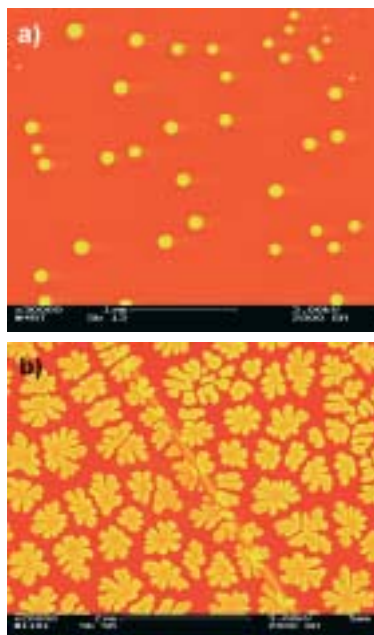


Abb. 4. REM-Aufnahmen von Antimoninseln auf HOPG bei zwei verschiedenen Bedeckungen a) 4 ML; b) 40 ML.⁵⁾

ten somit bei Raumtemperatur experimentell unterscheidbar sein (Abbildung 1).¹⁾

Reaktivität und Katalyse – jedes Atom zählt

◆ Heterogene Katalysatoren in der technischen Chemie bestehen oft aus fein verteilten Metallpartikeln auf Oxidoberflächen. Solche Katalysatoren genau zu verstehen, ist aufgrund ihrer Inhomogenität nur schwer möglich. Massenselektierte Metallcluster auf Oxidoberflächen sind ideale Modellsysteme, an denen die mikroskopischen Reaktionsmechanismen studiert werden können. Die dabei erzielten Erkenntnisse lassen sich zur Herstellung verbesserter Katalysatoren nutzen. So wurde die Cyclotrimerisierung von Acetylen zu Benzol an kleinen, deponierten Pd_n-Clustern (n= 1 bis 30) untersucht.²⁾ Diese Reaktion ist stark von der Clustergröße abhängig. Selbst mit einem einzigen Pd-Atom entsteht noch Benzol, während die reine Substratoberfläche katalytisch nicht aktiv ist (Abbildung 2). Des Weiteren wurde gezeigt, dass für die chemische Reaktivität solch kleiner Metallcluster sowohl die individuelle elektronische Struktur als auch die Wechselwirkung mit der Oberfläche und den dort vorhandenen Defektstrukturen eine Rolle spielt.

Dies verdeutlichen auch Untersuchungen zur Reaktivität von Ni_n-Clustern (n= 1, 2, 5, 10, 15).³⁾ Während die Reaktivität der Nickelcluster mit CO in der Gasphase und auf MgO-Oberflächen relativ hoch ist, reagieren die gleichen Cluster auf der TiO₂(110)-Oberfläche nur schwach mit Kohlenmonoxid. Dies führt man darauf zurück, dass die Bindung der Nickelcluster zur TiO₂-Oberfläche stärker ist als zur MgO-Oberfläche.

Faszinierende Strukturen

◆ Die Frage nach der stabilsten geometrischen Struktur bei Materialsystemen spielt schon seit mehr als 100 Jahren eine wichtige Rolle in allen

naturwissenschaftlichen Disziplinen. Dies liegt vor allem daran, dass die beobachteten Phänomene unabhängig vom Material sind und somit eine universelle Beschreibung möglich ist.

Fraktale Silberinseln (Abbildung 3), die durch Diffusion von Silberclustern mit einer mittleren Größe von 150 Atomen auf hochorientiertem Graphit (HOPG) entstehen, zerfallen leicht in kleinere Inseln, abhängig von den Depositionsbedingungen (absolute Bedeckung, Verunreinigungen, Clusterzusammensetzung etc.).⁴⁾ Aus Rechnungen ergibt sich ein kriti-

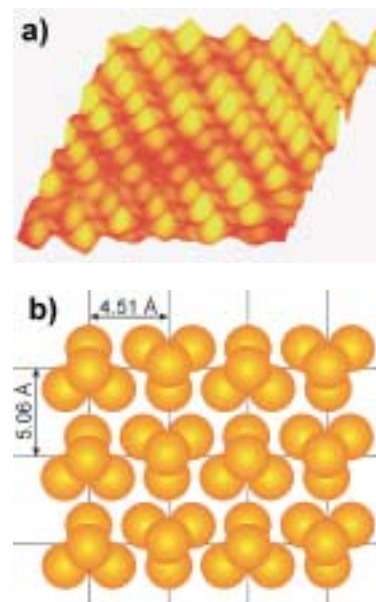


Abb. 5. a) Rastertunnelmikroskopische (STM) Aufnahme kristalliner Sb₄-Strukturen auf MoS₂(0001), Kantenlänge 39 Å × 39 Å; b) Schematisches Modell zur Anordnung der Sb₄-Cluster: Jede Erhebung in a) entspricht einem Sb₄-Cluster.⁶⁾

sches Aspektverhältnis (Armlänge zu Armbreite) von 4,5 in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Auch Phasenumwandlungen können Instabilitäten in der Teilchenmorphologie auslösen. Bei dem Wachstum von Antimoninseln, die durch Diffusion und Zusammenschluss von Sb₄-Clustern auf HOPG entstehen, wandelt sich die Sphäroid-Struktur bei einem kritischen Radius von 60 nm aufgrund des Pha-

senübergangs amorph zu kristallin in eine Fingergeometrie um (Abbildung 4).⁵⁾

Cluster-Kristalle: Neue Elementmodifikationen?

◆ Die Deposition von Sb_4 -Clustern bei tiefen Temperaturen auf MoS_2 -Oberflächen führt dazu, dass sich kristalline Strukturen bilden (Abbildung 5).⁶⁾ Die kristallinen Strukturen besitzen nur einen Durchmesser von wenigen Nanometern und sind eine bis fünf Monolagen hoch. Sie bleiben auch nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur stabil, wandeln sich jedoch bei weiterer Abscheidung von Sb_4 in die amorphe Festkörpermodifikation um. Hier konnte erstmals gezeigt werden, dass auch für Antimon analog zu den leichteren Homologen As und P eine Modifikation aus Tetraederbausteinen existiert.

Ordnung auf der Oberfläche

◆ Für viele Anwendungen, insbesondere für die Mikroelektronik ist es notwendig, die Cluster in einem kontrollierten Muster auf der Oberfläche zusammenzustellen. Durch Kombination von top-down und bottom-up Techniken ist es Perez und Mitarbeitern gelungen, Goldcluster auf einer HOPG-Oberfläche in zweidimensionalen Gittern anzuordnen.⁷⁾ Dazu wurde ein schneller Ionenstrahl (30 keV Ga^+) mit hoher Auflösung verwendet, um ein Defektgitter auf der HOPG-Oberfläche zu erzeugen (Abbildung 6a). Anschließend wurden Goldcluster aus einer Laserverdampfungsquelle auf dieser Oberfläche abgeschieden. Aufgrund der geringen Wechselwirkung der Graphitoberfläche mit den Clustern, können sie diffundieren bis sie an einem Defekt gebunden werden (Abbildung 6b).

Goldcluster binden Proteine

◆ Die Struktur von Proteinen lässt sich gut mit Röntgenbeugung bestimmen. Allerdings kristallisiert

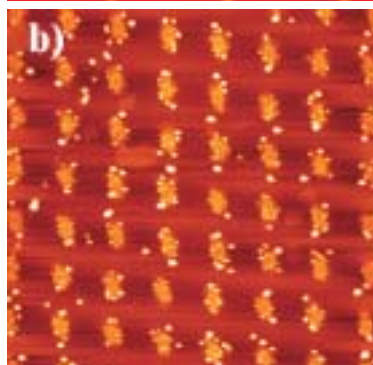
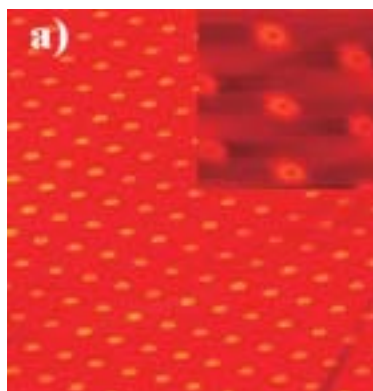


Abb. 6. a) Rasterkraftmikroskopische (AFM) Aufnahme der Defektbildung auf HOPG nach Beschuss mit 30 keV Ga^+ -Ionen, Kantenlänge $3 \mu m \times 3 \mu m$ (Ausschnittvergrößerung $0,5 \mu m \times 0,5 \mu m$); b) $2 \mu m \times 2 \mu m$ AFM-Aufnahme einer vergleichbar präparierten HOPG-Oberfläche nach Abscheidung von Goldclustern mit einer mittleren Größe von 750 Atomen.⁷⁾

nur ein Bruchteil der Proteine in reiner Form. Wertvolle Informationen über die lokale Struktur können einzelmolekülspezifische Untersuchungsmethoden (STM, AFM, Scanning Near-field Optical Microscopy: SNOM) liefern. Dafür müssen die zu untersuchenden Moleküle auf einem Substrat fixiert werden. Kürzlich hat die Arbeitsgruppe von Richard E. Palmer gezeigt, dass dies mit Goldclustern möglich ist.⁸⁾ Dafür wurde eine HOPG-Oberfläche mit Au_{17} -Clustern mit einer kinetischen Energie von 650 eV beschossen. Kohlenstoffatome werden bei der Kollision aus der Oberfläche verdrängt und die Metallcluster an der Aufprallstelle in der Oberfläche verankert. Diese Metallcluster dienen dann als bevorzugte Bindungsstelle für Proteine und können mit Rasterkraftmikroskopie in Lösung untersucht werden.

Ausblick

◆ Hier könnten sicherlich weitere faszinierende Aspekte dieses jungen Forschungsgebietes aufgezeigt werden, doch der leicht modifizierte und oft zitierte Ausspruch von Richard Feynman „There is still plenty of room at the bottom“ beschreibt die Möglichkeiten noch immer am Besten.

Bernhard Kaiser
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
bernhard.kaiser@chemie.hu-berlin.de

- 1) M. Moseler, H. Häkkinen, U. Landman, *Physical Review Letters* 2002, 89, 176103.
- 2) S. Abbet, U. Heiz, A. Maria Ferrari, L. Giordano, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Thin Solid Films* 2001, 400, 37.
- 3) M. Aizawa, S. Lee, S.L. Anderson, *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 5001.
- 4) C. Brechignac, P. Cahuzac, F. Carlier, C. Colliex, J. Leroux, A. Masson, B. Yoon, U. Landman, *Physical Review Letters* 2002, 88, 196103.
- 5) B. Kaiser, B. Stegemann, H. Kaukel, K. Rademann, *Surface Science* 2002, 496, L18.
- 6) T. M. Bernhardt, B. Stegemann, B. Kaiser, K. Rademann, *Angew. Chemie* 2003, 115, 209.
- 7) A. Perez, L. Bardotti, B. Prevel, P. Jensen, M. Treilleux, P. Melinon, J. Gierak, G. Faini, D. Maily, *New Journal of Physics* 2002, 4, 76.
- 8) C. Leung, C. Xirouchaki, N. Berovic, R. E. Palmer, 2002, eingereicht zur Publikation.



Bernhard Kaiser, Jahrgang 1959, studierte Chemie in Marburg und Bristol und promovierte 1989 in Marburg. Nach Postdok-Aufenthalt in den USA und in Marburg wechselte er 1994 an die Humboldt-Universität zu Berlin, wo er sich 1999 habilitierte. Sein Forschungsschwerpunkt sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Clustern auf Oberflächen. Im Jahr 2001 wurde er mit einem Erskine Visiting Fellowship der University of Canterbury ausgezeichnet.