

Schematische Darstellung eines im Molekularstrahl isolierten Halbleiterclusters beim Durchfliegen eines elektrischen Stern-Gerlach-Feldes. Der Cluster fliegt mit der Geschwindigkeit  $v$  parallel zu den zylinderförmig gekrümmten Elektrodenoberflächen, die im Querschnitt zu sehen sind. Das Feld induziert im Cluster ein zur Polarisierbarkeit proportionales Dipolmoment. Durch die wohldefinierte Inhomogenität des Feldes greift dabei an der negativen Partialladung eine etwas größere Kraft an als an der positiven. Die resultierende Kraft  $F$  und die Polarisierbarkeit lassen sich im Molekularstrahlexperiment aus der Ablenkung des Clusters von der geradlinigen Flugbahn bestimmen.

# Molekularstrahlexperimente an Halbleiterclustern: Polarisierbarkeiten und chemische Bindung

Jörg August Becker\*

Hier werden Experimente vorgestellt, mit denen Polarisierbarkeiten, permanente Dipolmomente und Absorptionsspektren von im Molekularstrahl isolierten Halbleiterclustern wie  $\text{Si}_N$ ,  $\text{Ga}_N\text{As}_M$  und  $\text{Ge}_N\text{Te}_M$  gemessen werden. Sie zeigen, daß der Übergang von den typischen optoelektronischen Eigenschaften makroskopischer Halbleiterkristalle zu den molekularen Eigenschaften kleiner Halbleiterpolyedermoleküle über mehrere Stufen erfolgt. Bei den nanometergroßen Halbleiterkolloiden aus ca.  $10^5$ – $10^3$  Atomen ist die Bindungsstruktur

noch festkörperartig. Die über den Nanometerbereich ausgedehnten Bindungsorbitale der Halbleiterkristalle sind jedoch im Cluster stärker lokalisiert und dadurch bereits leicht verändert. Im Bereich von  $10^3$ – $10$  Atomen vollzieht sich dann der kontinuierliche Übergang von der lokalisierten festkörperartigen zur molekulartigen Bindung. Interessanterweise findet man bei relativ kleinen Teilchen aus ca.  $10^2$  Atomen noch Größenquantisierungseffekte. Diese zeigen sich in ungewöhnlich kleinen statischen Polarisierbarkeiten von  $\text{Si}_N$ -Clu-

stern oder in den Absorptionsbanden von  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern, die gegenüber denen des Festkörpers stark blauverschoben sind. Bei noch kleineren Clustern verschwinden diese Effekte im Bereich von  $10^2$ – $10$  Atomen, was sich in einer Rotverschiebung der Absorptionsbanden mit abnehmender Clustergröße bemerkbar macht.

**Stichworte:** Cluster · Halbleiter · Kolloide · MO-Modelle · Polarisierbarkeiten

## 1. Einleitung

Wenn ein Halbleiterkristall, z. B. aus Si oder GaAs, in immer kleinere Bruchstücke zerteilt wird und die Agglomerationszahlen  $X$  in den Bruchstücken auf etwa  $10^3$  abnehmen, stößt man auf ein interessantes Problem. Der typische Teilchendurchmesser  $D$  beträgt dann nur noch etwa drei Nanometer, wie man z. B. mit Hilfe der Formel  $R = X^{1/3} \bar{r}$  für ein kugelförmiges Teilchen mit dem Radius  $R = D/2$  aus den mittleren Atomradien (Wigner-Seitz-Radien  $\bar{r}_{\text{Si}} = 1.68 \text{ \AA}$ ,  $\bar{r}_{\text{GaAs}} = 1.75 \text{ \AA}$ ) im Festkörper abschätzt. Diese Teilchen enthalten noch hinreichend viele Atome, um eine festkörperartige Bindungsstruktur aufrecht zu erhalten, die z. B. in Halbleiterkolloiden mit dem Elektronenmikroskop beobachtet werden kann.<sup>[1]</sup> Allerdings ist auch bekannt, daß sehr kleine, ligandenfreie Halbleiterteilchen aus 5–10 Atomen ( $R < 0.4 \text{ nm}$ ) in typisch molekularen Polyederstrukturen vorliegen. Diese sind beispielsweise für  $\text{Si}_6$  und  $\text{Si}_7$  in der Matrix Raman-spektroskopisch nachgewiesen worden und können auch mit ab-initio-Methoden der Quantenchemie berechnet werden.<sup>[2]</sup> Sie unterscheiden sich stark von den typischen Dia-

mant- oder Zinkblendestrukturen des Festkörpers. Die quantenchemischen Berechnungen<sup>[2]</sup> zeigen, daß Festkörperfragmente wie die in Abbildung 1 a dargestellte Adamantanstruktur für den  $\text{Si}_{10}$ -Cluster instabil sind. Auch die bekannten Siliciumcubanmoleküle,<sup>[3]</sup> die dem Fragment eines einfach kubischen Kristalls ähneln (Abb. 1 b), lassen sich nur mit Liganden stabilisieren. Die Adamantanstruktur in Abbildung 1 a relaxiert nach quantenchemischen Berechnungen in die in Abbildung 1 c gezeigte Struktur eines vierfach überdachten trigonalen Prismas,<sup>[2]</sup> wodurch die Bindungsenergie um 5 eV größer wird. Die-

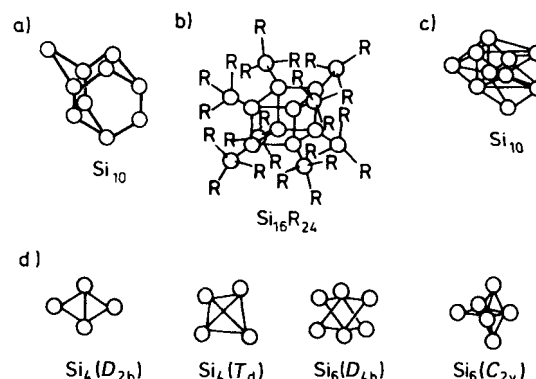


Abb. 1. Denkbare Strukturen von kleinen Si-Clustern. a) Adamantanstruktur, b) Siliciumcubanmolekül<sup>[3]</sup>, c) quantenchemisch berechnete Struktur des freien  $\text{Si}_{10}$ -Clusters<sup>[12]</sup>, d) zwei isomere Strukturen von  $\text{Si}_4$  und  $\text{Si}_6$ <sup>[4]</sup>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. A. Becker  
Institut für Physikalische Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28-8916  
E-mail: beckerj@mail.uni-marburg.de

se kleinen, polyederartigen Cluster sind quantenchemisch recht gut verstanden. Es werden sogar schon isomere Strukturen (Abb. 1 d) und deren elektronische Eigenschaften berechnet.<sup>[2, 4]</sup> Dabei bleibt jedoch die Frage zu beantworten, welche Veränderungen in der chemischen Bindung<sup>[5]</sup> beim Übergang von den festkörperartigen Halbleiterstrukturen in Teilchen aus mehr als  $10^3$  Atomen zu den molekülartigen Strukturen der kleinen Cluster aus 5–10 Atomen auftreten. Bei Salzclustern<sup>[6]</sup> wie  $\text{Na}_N\text{F}_N$  und Metallclustern<sup>[7]</sup> wie  $\text{Na}_N$  stellt sich diese Frage so nicht, da deren chemische Bindung auch bis zu sehr kleinen Aggregaten ähnlich wie beim Festkörper beschrieben werden kann: Salzcluster kann man sich als Packung aus Anionen und Kationen vorstellen, die durch Coulomb-Kräfte zusammengehalten werden; das einfachste Modell eines Metallclusters ist eine dichte Packung von Atomrümpfen, die durch ein Elektronengas zusammengehalten werden. Mit diesen Vorstellungen können viele Eigenschaften von Metall- und Salzclustern verstanden werden.<sup>[6, 7]</sup> Insbesondere Eigenschaften von Alkalimetallclustern werden oft im Rahmen eines Elektronengasmodells (Jellium-Modell)<sup>[7]</sup> gedeutet. Bei diesen Clustern stellt man sich vor, daß die Valenzelektronen in einer Hohlkugel mit dem Clusterradius  $R$  eingeschlossen sind, in der sie sich durch eine gleichmäßig verteilte positive Ladungsdichte bewegen.<sup>[7]</sup>

Es ist bekannt, daß sich Halbleiter nach dem Mott-Kriterium<sup>[8]</sup> bereits durch Dotierungs- oder Defektelektronen in kleinen Konzentrationen in ein Metall überführen lassen. Außer mit der eingangs gestellten Frage nach der Größenabhängigkeit der chemischen Bindung in Halbleiterclustern muß man sich deshalb auch mit dem Einfluß von Defektelektronen auf diese Bindung auseinandersetzen. Diese Einflüsse werden hier am System  $\text{Ga}_N\text{As}_{N\pm 1}$ <sup>[9, 10]</sup> diskutiert.

Doch nicht nur wegen der grundlegenden Fragen zur chemischen Bindung, sondern auch unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten interessieren die kleinen Halbleiterteilchen, da ihre optoelektronischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften aufgrund der Größenquantisierungseffekte über die Teilchengröße gezielt beeinflußt werden können. Diese Effekte lassen sich z. B. an nanometergroßen Halbleiterkolloiden<sup>[11]</sup> beobachten, spielen aber auch bei den Halbleiterkristalliten<sup>[11]</sup> eine wichtige Rolle. Eine ausführliche und anschauliche Beschreibung dieser Größenquantisierungseffekte und ihrer möglichen Anwendungen findet man zum Beispiel in einem Übersichtsartikel von H. Weller.<sup>[11]</sup>

Wegen der festkörperartigen Bindungsstruktur in den Halbleiterkolloiden sind dort ähnliche optoelektronische Anregungen wie im makroskopischen Halbleiter möglich.<sup>[12a]</sup> Die Anregungen führen vom Valenzband über die Bandlücke  $E_{G,F}$  ins Leitungsband und werden oft als photochemischer Prozeß beschrieben.<sup>[1, 12a, 13]</sup> Bei diesem Prozeß wird ein Photon mit der Energie  $\hbar\omega \geq E_{G,F}$  absorbiert und ein positives und ein negatives Teilchen erzeugt. Diese beiden Teilchen werden als „Loch“ bzw. „Elektron“ bezeichnet (abgekürzt h/e für engl. hole/electron). Mit dem Begriff Loch beschreibt man, daß die positive Ladung nicht an einem bestimmten Atomrumpf lokalisiert bleibt, sondern den Kristall durchwandern kann.<sup>[12a, 13]</sup> Diese Wanderung einer positiven Ladung wird möglich, indem Bindungselektronen zwischen den Rümpfen umgelagert werden, so daß die positive Ladung an dem einen Atomrumpf kompensiert wird und dafür an einem benachbarten Rumpf wieder auftritt. Das Elektron-Loch-Modell basiert auf einer theoretischen Untersuchung der Elektronenorbitale  $\phi$  des kristallinen Festkörpers nach G. H. Wannier.<sup>[14]</sup> Trotz der zunächst sehr abstrakt erscheinenden Begriffsbildung kann man mit dem Elektron-Loch-Modell eine sehr anschauliche Vorstellung von den Wannier-Orbitalen  $\phi$  auf der Basis bekannter Formeln aus der Physikalischen Chemie entwickeln. Dazu werden Formeln der Elektronenspektroskopie und der Solvationstheorie von Born kombiniert, weil die Eigenschaften zweier geladener Teilchen in einem dielektrischen Medium (Halbleiter) beschrieben werden müssen.

Man stellt sich vor, daß das Orbital  $\phi(r)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\phi(r)|^2$  bestimmt, mit der sich das Elektron und das Loch im Abstand  $r$  aufhalten. Die räumliche Ausdehnung des Orbitals  $\phi(r)$  wird durch die Coulomb-Anziehung zwischen dem negativ geladenen Elektron und dem positiv geladenen Loch bestimmt. Ähnlich wie in Elektrolytlösungen wird die Coulomb-Anziehung durch die Polarisierbarkeit des Mediums abgeschwächt.<sup>[12b, 13]</sup> Man spricht dabei auch von der Abschirmung des Coulomb-Potentials aufgrund der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Halbleiters. Darüber hinaus wird die Relativbewegung von Elektron und Loch durch eine reduzierte effektive Masse  $m_{\text{eff}}$  bestimmt, die sich analog wie bei dem aus der Gasphasenspektroskopie bekannten Wasserstoff-Problem<sup>[15]</sup> gemäß  $m_{\text{eff}} = m_{\text{eff},e} m_{\text{eff},h} / (m_{\text{eff},e} + m_{\text{eff},h})$  aus den effektiven Massen von Elektron und Loch berechnet. Ein Beispiel ist der GaAs-Festkörper<sup>[16]</sup> mit  $E_{G,F} = 1.5 \text{ eV}$ ,  $\epsilon = 11$ ,  $m_{\text{eff},e} = 0.07$  und



Jörg August Becker wurde am 15. September 1962 in Kusel/Pfalz geboren. Nach seinem Studium von 1982 bis 1988 an der Technischen Universität Karlsruhe fertigte er seine Diplomarbeit bei G. Falk über theoretische Thermodynamik an. Er wechselte 1989 nach Marburg in die Gruppe von F. Hensel und bearbeitete ein Thema aus der Photoelektronenspektroskopie. Nach seiner Promotion 1991 ging er an die ETH Lausanne und arbeitete bis 1993 zusammen mit W. A. de Heer über Stern-Gerlach-Experimente an ferromagnetischen Metallclustern. Zurückgekehrt nach Marburg, baute er Experimente zur Untersuchung von Halbleiterclustern im Molekularstrahl auf. Er erlangte 1995 die Habilitation für das Fach Physikalische Chemie und ist zur Zeit Privatdozent. Sein Arbeitsgebiet ist die Physikalische Chemie von anorganischen Clustern, Kolloiden und Nanopartikeln. Er interessiert sich besonders für die Neu- und Weiterentwicklung von experimentellen Methoden zur Untersuchung von elektronischen, magnetischen und thermodynamischen Eigenschaften dieser Teilchen.

$m_{\text{eff},h} = 0.5 m_0$ , wobei  $m_0$  die Vakuumelektronenmasse ist. Weil die Lochmasse fast zehnmal größer als die Elektronenmasse ist, kann man vereinfachend annehmen, daß sich das Elektron näherungsweise gegen ein ortsfestes Loch bewegt und damit gilt  $m_{\text{eff}} \approx m_{\text{eff},e} = 0.07 m_0$ . Wie beim Wasserstoff-Problem gibt es gebundene Zustände, bei denen das Elektron um das Loch kreist und sich der Schwerpunkt der beiden Teilchen zusätzlich geradlinig durch den Raum (hier Kristall) bewegen kann. Diese Excitonenzustände werden deshalb durch wasserstoffähnliche Orbitalfunktionen beschrieben. Der niedrigste angeregte Elektronenzustand im Halbleiter wird entsprechend durch eine Wannier-Orbitalfunktion<sup>[13, 14]</sup> der Form  $\varphi_1(r) \propto \exp(-|r|/a)$  mit dem Exciton-Bohr-Radius  $a$  [Gl. (1)] beschrieben. Für GaAs

$$a = \epsilon \hbar^2 / m_{\text{eff}} e^2 \quad (1)$$

erhält man wegen der großen Dielektrizitätskonstante und der kleinen effektiven Masse einen sehr großen Orbitalradius  $a$  von 8 nm. Wenn dieses Orbital in einem kleinen GaAs-Teilchen mit einem Radius  $R$  von nur einigen Nanometern Platz haben soll, dann muß das Orbital „zusammengedrückt“ werden. Die zugehörige Kompressionsenergie  $E_K$  muß in der Anregungsenergie gemäß Gleichung (2) berücksichtigt werden, wobei sie sich nach

$$E_{\varphi 1} = E_{G,F} + E_K \quad (2)$$

L. E. Brus et al.<sup>[17]</sup> näherungsweise über die Summe  $E_K = E_L + E_S$  aus der Lokalisierungsenergie  $E_L$  [Gl. (3)] und der

$$E_L = \pi \hbar^2 / 2 R^2 m_{\text{eff}} \quad (3)$$

Solvatationsenergie  $E_S$  des Elektron-Loch-Paares im dielektrischen Medium zusammensetzt. Letztere ist von der Größenordnung  $E_S \approx -e^2 / \epsilon R$ .<sup>[17, 18]</sup> Damit bewirkt die hohe Dielektrizitätskonstante von GaAs, daß die Solvatationsenergie vernachlässigbar klein wird, während die kleine effektive Masse zu sehr hohen Lokalisierungsenergien [Gl. (3)] führt. Man kann sagen, daß in den Kolloiden eine zusätzliche Kompressionsarbeit zur Bildung der Elektron-Loch-Paare aufgebracht werden muß. Diese Druck-Volumen-Arbeit ist die Grundlage für die Größenquantisierungseffekte. Sie bewirkt, daß die niedrigste elektronische Anregungsenergie  $E_{\varphi 1}$  eines Kolloids gemäß den Gleichungen (2) und (3) mit abnehmendem Teilchenradius  $R$  wächst.

Die Konstanten  $\epsilon$ ,  $m_{\text{eff},e}$  und  $m_{\text{eff},h}$  sind nur auf den ersten Blick elektrische und mechanische Größen; sie beschreiben vielmehr Materialeigenschaften, die z. B. mit Hilfe der Hückel-Theorie<sup>[19a]</sup> aus der chemischen Bindung im Halbleiter abgeleitet werden können. Mit dieser Beschreibung können viele elektronische Eigenschaften der makroskopischen Halbleiter und auch die Größenquantisierungseffekte in den festkörperartig strukturierten Kolloiden verstanden werden. Sie fordert jedoch auch zu einer physikalisch-chemischen Frage heraus: Zur Beschreibung der Elektron-Loch-Anregungen im makroskopischen kristallinen Medium wird ein Festkörperbindungsmodell genutzt, das mit abnehmender Clustergröße in irgendeiner Form durch ein Modell für den molekulartigen Bindungstyp ersetzt werden muß. Deshalb müssen die Elektron-Loch-Anregungen bei Clustern aus  $10^3$  bis 10 Atomen verschwinden und durch molekulartige elektronische Anregungen ersetzt werden. An diesem Beispiel wird klar, daß mit der sich verändernden chemischen Bindung eine sehr starke Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Halbleiterclusters einhergeht. Aus

physikalisch-chemischer Sicht benötigt man deshalb eine Beschreibung, in der die chemische Bindung nicht ein fest vorgegebenes Raster für die elektronischen Anregungen des Halbleiterteilchens liefert, sondern sich als zusätzlicher Freiheitsgrad behandelt läßt. Dieser Freiheitsgrad muß sich dadurch bemerkbar machen, daß die Konstanten  $\epsilon$  und  $m_{\text{eff}}$  in der neuen Beschreibung zu Veränderlichen werden, und zwar, wenn die festkörperartige chemische Bindung über die Teilchengröße im Bereich von 10 bis  $10^3$  Atomen verändert wird. Man muß sich dabei überlegen, welche molekularen elektronischen Eigenschaften der Cluster sich in den makroskopischen elektronischen Eigenschaften  $\epsilon$  und  $m_{\text{eff}}$  widerspiegeln.

Wir betrachten zunächst die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ .<sup>[12d]</sup> Alternativ kann man die elektrische Suszeptibilität  $\chi = (\epsilon - 1) / 4\pi$  verwenden. Beide Eigenschaften können auch auf Festkörper in elektrischen Wechselfeldern verallgemeinert werden. In der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  spiegelt sich insbesondere die Bandlücke  $E_{G,F}$  des Halbleiters wider. Für Frequenzen  $\omega < E_{G,F}/\hbar$  ist  $\epsilon(\omega)$  konstant und ab  $\omega \approx E_{G,F}/\hbar$  steigt sie an, ganz ähnlich wie die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$ , die für  $\omega < E_{G,F}/\hbar$  verschwindet und ab  $\omega = E_{G,F}/\hbar$  zunimmt.<sup>[16]</sup> Es hat wenig Sinn, eine Leitfähigkeit oder Suszeptibilität für kleine Halbleiterteilchen aus weniger als  $10^3$  Atomen zu definieren. Darüber hinaus wäre es auch unmöglich, diese Eigenschaften am Cluster so wie an einem Festkörper zu messen: An einen isolierten Halbleitercluster aus nur  $10^2$  Atomen lassen sich keine Metallkontakte zur Leitfähigkeitsmessung anbringen, ohne die chemischen Bindungen im gesamten Cluster erheblich zu stören. Man findet jedoch in der elektrischen Polarisierbarkeit  $\alpha(\omega)$  eine geeignete molekulare Eigenschaft, die beim Cluster die Rolle von  $\chi(\omega)$  übernehmen und außerdem berührungslos gemessen werden kann. Dies sei an einem kleinen, molekulartigen Halbleitercluster wie  $\text{Si}_3$  erklärt. Man stelle sich dazu vor, wie ein statisches homogenes elektrisches Feld mit der Feldstärke  $E_0$ , das durch zwei äußere, vom Cluster weit entfernte Elektroden erzeugt

wird, auf den  $\text{Si}_3$ -Cluster wirkt. Der Effekt ist in Abbildung 2 dargestellt.<sup>[20]</sup> Die Veränderungen der Valenzelektronendichte durch die Kraftwirkung des elektrischen Feldes  $E_0$  können auf Verschiebungen der zwölf Valenzelektronen in den chemischen Bindungen von  $\text{Si}_3$  zurückgeführt werden. Das durch diese Verschiebungen erzeugte Dipolmoment  $\mu$  hängt dabei in erster Näherung linear von der

Stärke des angelegten elektrischen Feldes  $E_0$  gemäß  $\mu = \hat{\alpha} E_0$  ab, wobei die Matrix  $\hat{\alpha}$  für die statische Polarisierbarkeit des Clusters steht. Diese Polarisierbarkeitsmatrix kann durch geeignete Wahl des Koordinatensystems in Diagonalfarm gebracht werden. Die Polarisierbarkeit eines Clusters wird deshalb am einfachsten durch die Hauptachsenpolarisierbarkeiten  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  und  $\alpha_{zz}$  beschrieben. Bei vielen physikalisch-chemischen Problemstellungen ist die mittlere Polarisierbarkeit  $\alpha_C = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$  von Interesse, denn sie bestimmt das mittlere induzierte Dipolmoment von statistisch orientierten

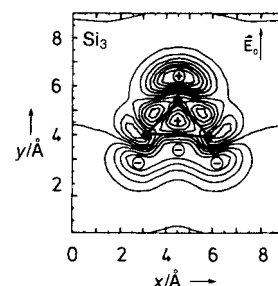


Abb. 2. Höhenliniendiagramm der feldinduzierten Veränderungen in der Valenzelektronendichte  $\rho$  des  $\text{Si}_3$ -Clusters in der  $x,y$ -Ebene. [20].

Clustern. Im Mittel wird nämlich ein Dipolmoment vom Betrag  $\mu = \alpha_c |E_0|$  in Richtung des angelegten Feldes induziert. Wir werden bei der Beschreibung der Experimente zeigen, daß dieses Dipolmoment für ein gegebenes Feld gemessen und die Polarisierbarkeit des Clusters bestimmt werden kann. Mit dieser Messung erhält man also Informationen über die Ladungsverschiebungen im Cluster, ganz ähnlich wie man sie bei Festkörpern durch die Untersuchung der dielektrischen Polarisierung erhält. Weil die Ladung nicht über Kontakte durch den Cluster fließen kann, liefert diese Methode jedoch keine analoge Information zur Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$ . Man kommt einer Leitfähigkeitsmessung bereits etwas näher, wenn der Cluster in ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld gebracht wird. Dann wird die Ladung im Cluster hin und her gezogen, und eine Kontaktierung des Clusters wird überflüssig. Bei einem periodisch mit der Frequenz  $\omega$  schwingenden Feld kann auch ein entsprechender Zusammenhang  $\mu_\omega = \alpha_c(\omega) E_\omega$  zwischen der Amplitude des Feldes  $E_\omega$  und der Amplitude des Dipolmomentes  $\mu_\omega$  aufgestellt werden. Die Proportionalitätskonstante  $\alpha_c(\omega)$  wird als frequenzabhängige oder dynamische Polarisierbarkeit des Clusters bezeichnet und steht in enger Beziehung zu seinem Absorptionsspektrum.

Die hier beschriebenen Analogien zwischen der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon(\omega)$  des Festkörpers und der Polarisierbarkeit  $\alpha_c(\omega)$  des Clusters lassen sich zu einer einheitlichen physikalisch-chemischen Beschreibung von Clustern und Festkörpern erweitern, indem man diese beiden physikalischen Größen auf eine gemeinsame Eigenschaft der chemischen Bindung zurückführt. Wir werden dazu im Rahmen eines Molekülorbitalmodells zeigen, daß sich die Polarisierbarkeit des Clusters additiv aus Beiträgen der einzelnen Bindungen im Cluster zusammensetzen läßt. Der Mittelwert über diese Polarisierbarkeiten beschreibt so einerseits die mittlere Bindungspolarisierbarkeit  $\bar{\alpha}_B$  der molekülartigen Cluster und andererseits über die Clausius-Mosotti-Beziehung (4) die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Festkörpers und der festkörperartigen Kolloide, in denen die chemischen Bindungen mit der Dichte  $\hat{n}_B$  vorliegen.

$$\left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) = \frac{4\pi \hat{n}_B}{3} \bar{\alpha}_B \quad (4)$$

Es gibt keinen vergleichbar eleganten physikalisch-chemischen Ansatz wie die Clausius-Mosotti-Beziehung, mit dem man auch die effektive Masse auf eine Eigenschaft der chemischen Bindung in Clustern und Festkörpern zurückführen kann. Die Beschreibung mit der effektiven Elektronenmasse<sup>[12c]</sup> berücksichtigt phänomenologisch sowohl die kinetische Energie des Leitungselektrons als auch die quantenchemischen Wechselwirkungen mit den anderen Elektronen und den Atomrümpfen in der Zinkblendestruktur des GaAs-Kristalls. Aus physikalisch-chemischer Sicht beschreibt die kleine effektive Elektronenmasse  $m_{\text{eff}} = 0.07 m_0$ , daß die Leitungselektronen im Halbleiter in einer chemischen Umgebung vorliegen, in der sie eine sehr geringe Trägheit und dadurch eine hohe Beweglichkeit aufweisen. In diesem Sinne macht sich die chemische Umgebung in der Lokalisierungsenergie [Gl. (3)] bemerkbar. Da man an der Vorstellung des Elektrons in einer chemischen Umgebung auch beim Cluster festhalten kann, bietet es sich an, die effektive Masse als Charakteristikum dieser Umgebung aufzufassen, indem man sie gemäß  $m_{\text{eff}} = \pi \hbar^2 / 2 R^2 E_L$  über die Lokalisierungs-

energie definiert. Dies ist überdies von molekültheoretischer Seite her sinnvoll, weil Gleichung (3) in ähnlicher Form näherungsweise auch für das Modell des Elektrons im kugelförmigen Potentialtopf gilt, wenn man die effektive Masse  $m_{\text{eff}}$  durch die Vakuumelektronenmasse  $m_0$  ersetzt. Es ist bekannt, daß man mit dem Modell des Elektrons im Kasten viele Moleküle beschreiben kann.<sup>[121]</sup> Deshalb sollte es auch auf die Polyederstrukturen der kleinen Halbleitercluster angewendet werden können, da diese eine Art kugelförmigen Käfig darstellen, in dem sich Molekülorbitale bilden. Diese einfache Vorstellung ist außerdem in Einklang mit den Ergebnissen quantenchemischer *ab-initio*-Rechnungen zu den Clustern  $\text{Ga}_2\text{As}_3$  und  $\text{Ga}_3\text{As}_2$ .<sup>[122]</sup> In  $\text{Ga}_2\text{As}_3$  ( $D_{3h}$ ) befindet sich nach diesen Rechnungen z. B. ein Radikalelektron in einem Molekülorbital im Innern des trigonal-bipyramidalen Käfigs. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit ESR-Signalen von matrixisolierten  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern, die dem Radikalelektron in  $\text{Ga}_2\text{As}_3$  zugeordnet wurden.<sup>[123]</sup> Auch wenn man im Elektronenlokalisierungsmodell [Gl. (3)] nur eine grobe Beschreibung der molekülartigen Strukturen erhalten kann, so sollten sich doch die wesentlichen Veränderungen beim Übergang von der molekül- zur festkörperartigen Bindung damit analysieren lassen. Die Veränderungen sollten nämlich sehr groß sein, denn man kann vermuten, daß der Parameter  $m_{\text{eff}}$  mit abnehmendem Teilchenradius  $R$  von seinem Festkörperwert  $m_{\text{eff},F} = 0.07 m_0$  in die Vakuumelektronenmasse  $m_0$  übergeht und somit um mehr als eine Größenordnung ansteigt.

Um die hier gestellten Fragen zu beantworten, wird eine experimentelle Methode benötigt, mit der man Halbleitercluster aus  $5-10^3$  Atomen erzeugen und sowohl die Polarisierbarkeit als auch das Absorptionsspektrum als Funktion der Clustergröße messen kann. Im interessierenden Bereich von Clustern aus weniger als  $10^3$  Atomen ( $R < 1.7$  nm für GaAs oder Si) sind mit kolloidchemischen Methoden<sup>[11]</sup> nur noch Präparate mit breiten Teilchengrößenverteilungen zugänglich. Eine Bestimmung der Größe von Kolloiden aus weniger als  $10^2$  Atomen ( $R < 0.8$  nm für GaAs oder Si) ist zudem auch mit hochauflösender Elektronenmikroskopie nicht mehr möglich. Auch von seiten der Molekülchemie gestaltet sich ein sukzessiver Aufbau von ligandenstabilisierten Clustern aus 10, 12, 13, ... Atomen<sup>[11]</sup> äußerst schwierig. Darüber hinaus wird die Bindungsstruktur von Clustern aus weniger als  $10^2$  Atomen erheblich durch die Liganden beeinflusst. Wir haben deshalb Molekularstrahlmethoden der Metallclusterphysik<sup>[17]</sup> zu Experimenten weiterentwickelt, mit denen sehr intensive Molekularstrahlen aus  $5-10^3$  Atome enthaltenden, ligandenfreien  $\text{Si}_N$ - und  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern erzeugt und untersucht werden können. In diesen Strahlen können die Polarisierbarkeiten und Absorptionsspektren der Halbleitercluster unter stoßfreien Bedingungen gemessen werden. Die Experimente werden dabei in Kombination mit der Massenspektrometrie vorgenommen, und so können die Eigenschaften von isolierten Clustern größenselektiv studiert werden. Hier werden erste Ergebnisse zu Polarisierbarkeiten und Absorptionsspektren von Halbleiterclustern aus 5 bis typischerweise  $10^2$  Atomen vorgestellt. Die größenselektive Messung im Bereich  $10^2-10^3$  Atomen erfordert weitere experimentelle Entwicklungen.

Es sollte noch angemerkt werden, daß wir uns zu Beginn der Untersuchungen bereits auf wertvolle Vorarbeiten anderer Forschergruppen über Kolloide und kleine Cluster stützen konnten.<sup>[124-26]</sup> Wir haben insbesondere für die spektroskopischen

Untersuchungen das System  $\text{Ga}_N\text{As}_M$  gewählt, da die Absorptionsspektren von GaAs-Kolloiden<sup>[25]</sup> und des GaAs-Moleküls<sup>[26]</sup> bekannt sind. Darüber hinaus ist für kleine  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster über Ionisierungspotentiale,<sup>[27]</sup> Elektronenaffinitäten<sup>[28]</sup> und quantenchemische Strukturberechnungen<sup>[29]</sup> berichtet worden.

## 2. Isolierte Halbleitercluster: Erzeugung, Experimente und physikalisch-chemische Modelle

Die Molekularstrahltechnik bietet die Möglichkeit, Cluster unter stoßfreien Bedingungen zu untersuchen.<sup>[7, 30]</sup> Die Halbleitercluster werden durch Laserverdampfung aus Halbleiterkristallen in einer Heliumatmosphäre erzeugt.<sup>[27]</sup> Die Clusterquelle befindet sich in einer Hochvakuumkammer der Molekularstrahlapparatur, die in Abbildung 3 im Überblick dargestellt ist. Den Aufbau der Marburger Clusterquelle zeigt Abbildung 4. Im Gehäuse  $\alpha$  kann das Trägergas Helium über das gepulste Magnetventil  $\beta$  durch den Ventilkanal  $\chi$  in die Quelle einströ-

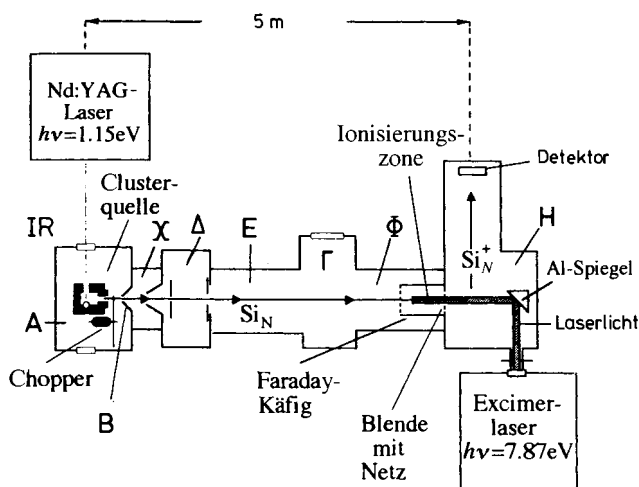


Abb. 3. Clusterstrahlapparatur. A = Hochvakuumkammer, B = Strahlabschaler (Skimmer), X, Δ = differentielle Druckstufen, E, Φ = Flugrohre, Γ = Experimentierkammer, H = Massenspektrometrikammer.

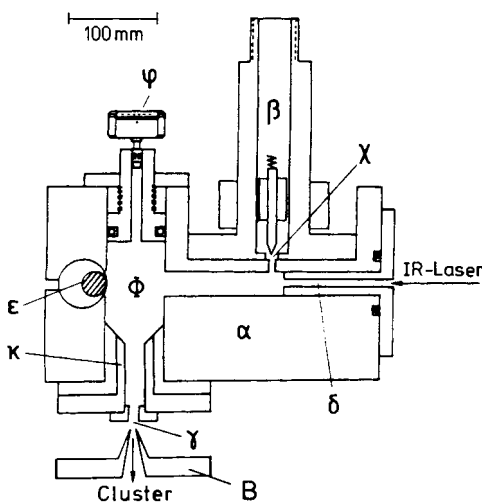


Abb. 4. Molekularstrahlquelle für intensive, gepulste Halbleiterclusterstrahlen. α = Gehäuse, β = Magnetventil, χ = Ventilkanal, δ = Lichteinlaßkanal, γ = Düse, ε = Halbleiterstab, φ = Kondensationsbereich, φ = Drucksensor, κ = Düsenkanal, B = Strahlabschaler. Zur Funktionsweise siehe Text.

men. Mit dem durch den Lichteinlaßkanal  $\delta$  eintretenden gepulsten IR-Laserstrahl wird ein wenig Material von dem langsam rotierenden Halbleiterstab  $\epsilon$  verdampft. Der etwa 15 ns kurze IR-Laserpuls enthält die hohe Pulsenergie von typischerweise einem Joule und verdampft etwa  $10^{-8}$  mol des Halbleitermaterials. Der Dampf kondensiert in der Heliumatmosphäre ( $p_{\text{He}} \approx 10$  mbar) im Bereich  $\phi$  zu Clustern. Die He-Dichte in der Quelle kann dabei über den Druckmeßsensor  $\phi$  verfolgt und die Clusterverteilung im Strahl optimiert werden. Die im Trägergas dispergierten Cluster strömen durch den Düsenkanal  $\kappa$ , verlassen dann die Quelle über die Düse  $\gamma$  und werden mit dem Helium in die Vakuumkammer A (siehe Abb. 3) expandiert. Der so erzeugte Clusterstrahl tritt durch den ersten Strahlabschaler (Skimmer) B in die differentiellen Druckstufen X und Δ ein. Er durchfliegt danach die Flugrohre E und Φ sowie die Kammer Γ, in der die Cluster unter stoßfreien Bedingungen untersucht werden können. Anschließend gelangen die Cluster in die Kammer H, in der sie mit einem Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen werden. Typische Massenspektren von Halbleiterclustern sind in Abbildung 5 gezeigt. Auf der x-Achse

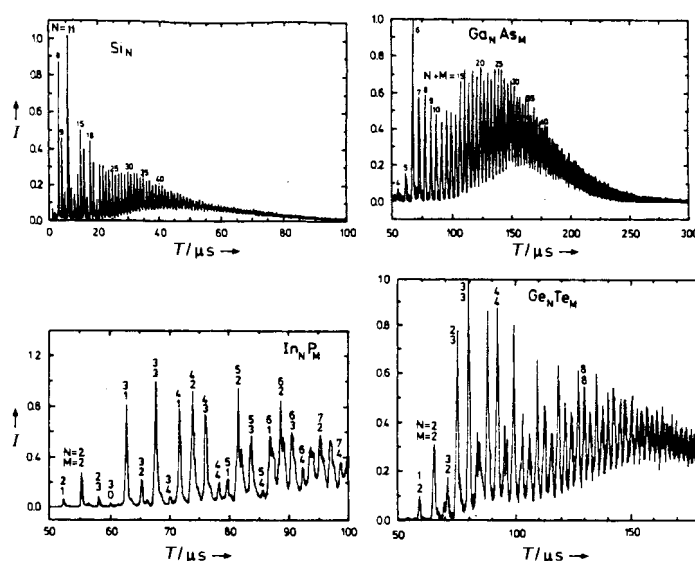


Abb. 5. Massenspektren von Halbleiterclustern, die durch gepulste Laserverdampfung aus Si-, GaAs-, InP- und GeTe-Kristallen im Heliumstrom erzeugt wurden. Über die Flugzeit  $T$  im Flugrohr des Massenspektrometers wird die Cluster Masse  $M_C \propto T^2$  bestimmt, woraus sich Clustergrößen  $X = N + M$  und Zusammensetzungen  $N:M$  ermitteln lassen.

ist die Flugzeit der Cluster im Flugrohr des Massenspektrometers aufgetragen, die ein Maß für die Cluster Masse  $M_C$  ist. Die Geschwindigkeit  $v$  der Cluster und ihre Aufenthaltsdauer  $\tau$  in der Clusterquelle können mit Hilfe eines rotierenden Strahlzerhackerrades (Chopper) gemessen werden. Typischerweise findet man Werte von  $v = 400\text{--}1200 \text{ m s}^{-1}$  und  $\tau = 700\text{--}1200 \text{ μs}$ .

### 2.1. Messung von permanenten und induzierten Dipolmomenten im Molekularstrahl

Das Dipolmoment  $\mu$  eines im Molekularstrahl isolierten Teilchens kann über die Kraftwirkung eines inhomogenen statischen elektrischen Feldes  $E_0$  auf das Teilchen bestimmt wer-

den<sup>[9, 10, 31, 32]</sup>. Die Kraft, die im inhomogenen elektrischen Feld mit der  $z$ -Komponente ( $E_0$ ) $_z$  und dem zugehörigen Feldgradienten  $\partial(E_0)_z/\partial z$  auf den Cluster wirkt, ist gegeben durch  $(F)_z = \mu \partial(E_0)_z/\partial z$ .<sup>[31]</sup> Um diese Kraft zu untersuchen, wird ein kollimierter Clusterstrahl durch ein starkes inhomogenes elektrisches Feld geschickt und die Ablenkungen des Strahls durch das Feld nach einer bestimmten Flugstrecke gemessen. Der experimentelle Aufbau der Ablenkplatten ist schematisch in Abbildung 6a dargestellt. Zwischen den beiden gekrümmten Mes-

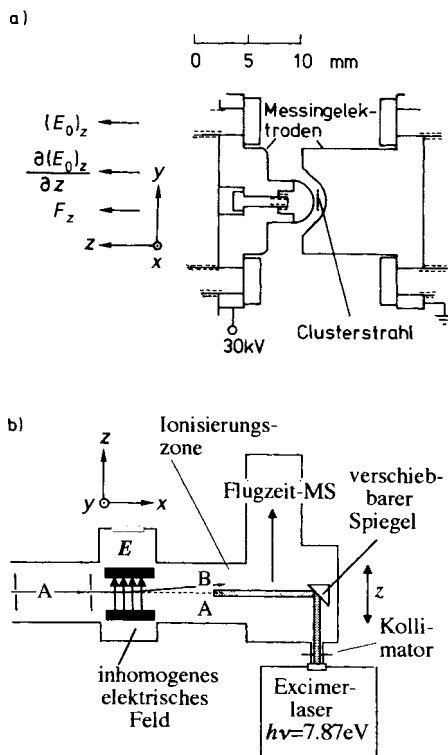


Abb. 6. Apparativer Aufbau zur Messung von statischen Polarisierbarkeiten. a) Aufbau der Hochspannungselektroden zur Erzeugung des inhomogenen elektrischen Ablenkfeldes. b) Die Cluster fliegen entlang des Strahls A und werden im inhomogenen elektrischen Feld  $E$  in Richtung B abgelenkt. Der resultierende Strahl B wird vom kollimierten Ionisierungslaserstrahl abgetastet.

singelektroden befindet sich das inhomogene elektrische Feld, das von den Clustern durchflogen wird. Typische Potentialdifferenzen zwischen den beiden Elektroden sind 30 kV. Die dadurch hervorgerufenen Ablenkungen des Clusterstrahls können mit Hilfe eines kollimierten gepulsten Ionisierungslaserstrahls bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 157$  nm, d. h. einer Photonenenergie von  $h\nu = 7.89$  eV, untersucht werden. Der kollimierte Ionisierungslaserstrahl wird über einen Aluminiumspiegel in den Faraday-Käfig des Massenspektrometers umgelenkt, in dem die Ionisierung der Cluster in Abwesenheit von störenden elektrischen Streufeldern stattfindet. Der Spiegel läßt sich über Schrittmotoren in  $z$ -Richtung bewegen (siehe Abb. 6b). So läßt sich der UV-Laserstrahl parallel in der Ionisierungszone verschieben, und der Clusterstrahl kann mit dem Laserlicht abgetastet werden. Die Zahl der dabei ionisierten, einen Peak im Massenspektrum liefernden Cluster einer bestimmten Größe ist proportional zu ihrer Dichte im untersuchten Volumenelement im Faraday-Käfig. Die Massenspektren für die einzelnen Abtast-

positionen werden mit einem Vielkanalanalysator aufgenommen und gespeichert. Somit kann man bei der nachfolgenden Auswertung die Intensität einer Masse für eine bestimmte Abtastposition  $z$  auslesen. Auf diese Weise kann für jede Clustergröße ein Intensitätsprofil erstellt werden. Bei Teilchen mit permanentem Dipolmoment führen die beiden möglichen Orientierungen des Dipolmoments in und entgegengesetzt zur Feldrichtung zu einer Verbreiterung des Molekularstrahls und einer Intensitätsabnahme auf der Strahlachse.<sup>[9]</sup> Abbildung 7a zeigt

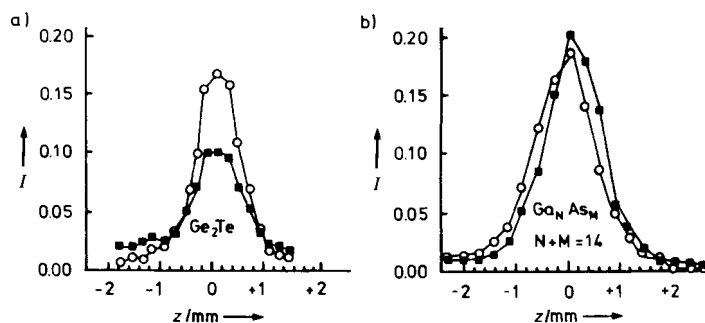


Abb. 7. a) Typisches Intensitätsprofil des unabgelenkten Strahls A von  $\text{Ge}_2\text{Te}$ -Clustern für ausgeschaltetes  $E$ -Feld (Kreise) im Vergleich zum Profil des abgelenkten Strahls B für angeschaltetes  $E$ -Feld (Quadrate) (vgl. Abb. 6). b) Entsprechende Darstellung für  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster mit der Clustergröße  $N + M = 14$  und  $N \approx M$ . Die Abtastposition  $z$  wird über die Verschiebung des Al-Spiegels in Abb. 6b verändert.

diesen Effekt an  $\text{Ge}_2\text{Te}$ -Clustern. Aus der Verbreiterung kann unter bestimmten vereinfachenden Annahmen über die Rotationsbewegung von Clustern das permanente Dipolmoment des Clusters abgeleitet werden.<sup>[9, 33]</sup> Man erhält so die Dipolmomentwerte  $\mu = (1.4 \pm 0.2)$  D für  $\text{Ge}_2\text{Te}$  und  $\mu = (1.1 \pm 0.1)$  D für  $\text{Ge}_2\text{Te}_2$ , die auf eine  $C_{2v}$ -Symmetrie für  $\text{Ge}_2\text{Te}$  und  $\text{Ge}_2\text{Te}_2$  deuten. Im Gegensatz dazu findet man für  $\text{GeTe}_2$  kein meßbares permanentes Dipolmoment. Dies deutet darauf hin, daß  $\text{GeTe}_2$  wie sein Homologes  $\text{CO}_2$  eine lineare Struktur hat. IR-Spektren des zu  $\text{Ge}_2\text{Te}_2$  homologen  $\text{Si}_2\text{S}_2$  in der Matrix<sup>[34]</sup> und neuere quantenchemische Berechnungen von Strukturen und Dipolmomenten kleiner  $\text{Ge}_N\text{Te}_M$ -Cluster<sup>[35]</sup> stützen diese Symmetrievorstellungen. Für den an theoretischer Quantenchemie interessierten Leser sei angemerkt, daß die Bestimmung der Dipolmomente von Molekülen durch hochauflösende Molekularstrahluntersuchungen nicht nur zum Studium von molekularen Symmetrien geeignet ist, sondern heute auch wieder zur Überprüfung der Gültigkeit allgemeinerer Symmetrieprinzipien in der Theorie des Elektrons eingesetzt wird.<sup>[36]</sup>

Bei allen größeren  $\text{Ge}_N\text{Te}_M$ -Clustern, die hier untersucht wurden ( $4 < (N + M) < 25$ ), findet man keine Effekte von permanenten Dipolmomenten. Auch bei den  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ - und  $\text{Si}_N$ -Clustern wurden keine Hinweise auf permanente Dipolmomente erhalten.<sup>[9, 10]</sup> In diesem Fall beobachtet man eine Verschiebung des Molekularstrahlprofils, wie beispielhaft in Abbildung 7b für  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster mit  $N + M = 14$  und  $N \approx M$  gezeigt ist. Wegen der freien Rotation der Teilchen im Molekularstrahl können in diesem Experiment das induzierte Dipolmoment  $\mu = \alpha_c(E_0)_z$  und damit die mittlere Polarisierbarkeit  $\alpha_c$  des Clusters gemessen werden.



### 2.1.1. Polarisierbarkeit, chemische Bindung und Radikalelektronen in $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern

Bei den  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern wurden die Polarisierbarkeiten in Abhängigkeit von der Clustergröße  $X = N + M$  untersucht. Zu jeder Clustergröße  $X$  im Massenspektrum der Abbildung 5 gehört eine Verteilung von  $N:M$ -Zusammensetzungen, deren Maximum bei  $N \approx M$  liegt. Abbildung 8 zeigt, daß die mittlere Pola-

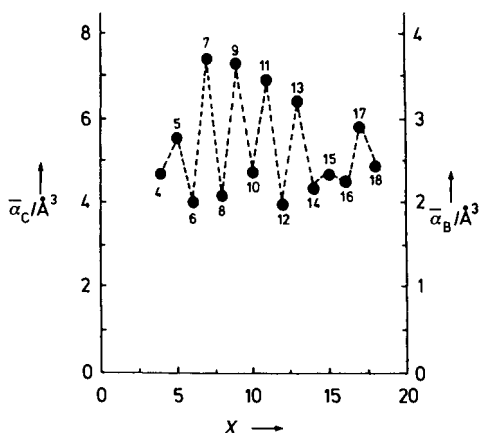


Abb. 8. Gemessene Polarisierbarkeiten von  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern, aufgetragen als Polarisierbarkeit pro Atom,  $\bar{\alpha}_c$  (linke Ordinate), und als mittlere Bindungspolarisierbarkeit  $\bar{\alpha}_b$  (rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Clustergröße  $X$ .

risierbarkeit pro Atom,  $\bar{\alpha}_c = \alpha_c/X$ , in Abhängigkeit von der Clustergröße  $X$  regelmäßig oszilliert. Die Polarisierbarkeit der Cluster mit ungeradem  $X$  ist dabei deutlich größer als die der Cluster mit geradem  $X$ . Die Werte der Cluster mit ungerader Atomzahl sind dabei sehr hoch und werden sonst nur von typischen Metallclustern wie  $\text{Na}_N$  oder  $\text{K}_N$  erreicht.<sup>[7, 37]</sup> Die hohen Polarisierbarkeiten von Clustern mit ungeradem  $X$  machen sich auch in der van-der-Waals-Kraft zwischen  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern und Edelgasatomen bemerkbar.<sup>[38]</sup> Ähnliche Gerade-ungerade-Effekte wurden bei den Ionisierungspotentialen (IPs)<sup>[27]</sup> und den Elektronenaffinitäten (EAs)<sup>[28]</sup> der  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster beobachtet. Man findet hohe Ionisierungsschwellen für Cluster mit geradem  $X$  und niedrige für Cluster mit ungeradem  $X$ . Bei den Elektronenaffinitäten verhält es sich umgekehrt. Abbildung 9 zeigt ein einfaches MO-Schema, das diesen Effekt beispielhaft beschreibt. Der Cluster  $\text{Ga}_3\text{As}_4$  verfügt über eine ungerade Zahl an Valenzelektronen und ist somit quantenchemisch gesehen ein offenschaliges Valenzelektronensystem. Das ungepaarte Elektron (Radikalelektron) erklärt auch die hohen Polarisierbarkeiten dieser Cluster. Dieses Elektron ist leicht polarisierbar, weil es nicht zusammen mit einem anderen Elektron in einer Bindung lokalisiert ist. Es zeigt sich jedoch, daß auch der Beitrag der Bindungselektronen zur Polarisierbarkeit durch dieses Elektron beeinflusst wird. Diese Feststellung läßt sich mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen Polarisierbarkeit und chemischer Bindung untermauern. Wir formulieren diesen Zusammenhang anhand des in Abbildung 9 gezeigten MO-Modells. Die Korrekturen dieser Vorgehensweise und die quantitative theoretische Analyse der Polarisierbarkeiten bleiben der theoretischen Quantenchemie vorbehalten.<sup>[39]</sup>

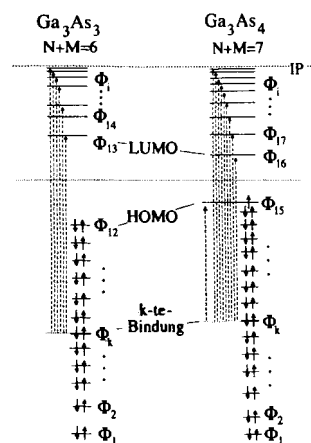


Abb. 9. MO-Modell für  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster. Jedem besetzten MO  $\Phi_k$  kann eine Bindungs- oder eine Radikalelektronenpolarisierbarkeit zugeordnet werden, deren Wert über die dipol-erlaubten Übergänge (gestrichelte Pfeile) berechnet wird, die von dem besetzten MO  $\Phi_k$  in die darüberliegenden MOs  $\Phi_i$  führen.

Aus chemischer Sicht bietet sich folgendes Modell an: Ein  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster mit gerader Valenzelektronenzahl  $3N + 5M$  wie  $\text{Ga}_3\text{As}_3$  in Abbildung 9 hat  $s = (3N + 5M)/2$  Grundzustands-MOs  $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_k, \dots, \Phi_s$  und unendlich viele „angeregte“ MOs  $\Phi_{s+1}, \Phi_{s+2}, \dots, \Phi_i, \dots$ . Die Energie des Clusters berechnet sich additiv aus den zugehörigen MO-Energien  $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$  gemäß  $E = n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots$ , wobei  $n_1, n_2, n_3, \dots$  die Besetzungszahlen der MOs  $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots$  bezeichnen. In einem elektronischen Zustand des Clusters nimmt jede Besetzungszahl  $n_i$  mit  $i = 1, 2, 3, \dots$  einen der Werte 0, 1 oder 2 an. In der Grundzustandskonfiguration des Clusters, die in Abbildung 9 links dargestellt ist, sind die Besetzungszahlen der Grundzustands-MOs,  $n_k$ , 2 und die der angeregten MOs,  $n_i$ , 0. Elektronisch angeregte Konfigurationen lassen sich aus dieser Grundzustandskonfiguration bilden, indem man ein Elektron aus einem Grundzustands-MO  $\Phi_k$  entnimmt und es in ein angeregtes MO  $\Phi_i$  bringt, d.h. durch den Übergang  $\Phi_k \rightarrow \Phi_i$ . Durch solche Einelektronenübergänge lassen sich alle angeregten Zustände (Konfigurationen) des Clusters aus dem Grundzustand erzeugen.

Im Rahmen dieser Beschreibung bedeutet die Besetzung eines Grundzustands-MOs  $\Phi_k$  durch zwei Elektronen wie üblich, daß eine chemische Bindung geknüpft wird, die den Cluster stabilisiert. In diesem Sinne läßt sich die Grundzustandsenergie des Clusters als Summe  $E = 2E_1 + 2E_2 + \dots + 2E_s$  der Energien  $2E_k$  aller chemischen Bindungen im Cluster auffassen. Auf der Grundlage dieser Vorstellung kann man auch die Polarisierbarkeit des Clusters mit seinen chemischen Bindungen in Zusammenhang bringen. Dazu stellt man sich vor, wie die chemischen Bindungen durch das Anlegen eines infinitesimal kleinen elektrischen Feldes  $d(E_0)_z$  in  $z$ -Richtung polarisiert werden. Die Kraftwirkung des angelegten elektrischen Feldes führt dazu, daß sich die Bindungselektronen mit einer kleinen Wahrscheinlichkeit in den angeregten MOs  $\Phi_i$  aufhalten. Dadurch kann die Elektronendichte in den Bindungen verändert werden. Wenn das Übergangsdipolmoment  $M_{ki} = \int \Phi_k^* \hat{\mu}_z \Phi_i d\tau$  ungleich Null ist, führt diese Elektronendichteveränderung zu einem induzierten Dipolmoment und somit zur Polarisierung der Bindung. Der Grund für diese Polarisierung liegt darin, daß die Grundzustandsenergie  $E$  des Clusters durch die Veränderung  $d(\mu)_z = \alpha d(E_0)_z$  des induzierten Dipolmoments  $(\mu)_z$  um den Betrag  $dE = d(\mu)_z (E_0)_z$  abgesenkt werden kann. Integriert man diesen Energiegewinn auf, so erhält man für die Abnahme der Grundzustandsenergie  $\Delta E = -\alpha_c (E_0)_z^2/2$ . Die Polarisierbarkeit hängt



deshalb gemäß der Formel  $\alpha_c = -d^2E/d(E_0)_z^2$  direkt mit der zweiten Ableitung der Grundzustandsenergie  $E$  des Clusters nach der elektrischen Feldstärke  $(E_0)_z$  zusammen. Da sich die Energie  $E$  des Clusters additiv aus den Energien  $2E_k$  seiner chemischen Bindungen zusammensetzt, zerfällt auch die Polarisierbarkeit additiv gemäß  $\alpha_c = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_s$  in die Polarisierbarkeiten  $\alpha_k = 2d^2E_k/d(E_0)_z^2$  der einzelnen chemischen Bindungen. Die Additivität der Bindungspolarisierbarkeit bedeutet jedoch nicht, daß die Bindungen voneinander unabhängig sind. Jede chemische Bindung liegt in der chemischen Umgebung der anderen Bindungen vor. Das heißt, jede Bindung kann nur durch kleine Elektronenverschiebungen in unbesetzte MOs polarisiert werden, während Verschiebungen von Elektronen in die besetzten MOs der anderen Bindungen nach dem Pauli-Prinzip nicht möglich sind. Die Quantentheorie hält einen erstaunlich einfachen Formalismus bereit, mit dem dieses Verhalten beschrieben werden kann. Mit der quantenmechanischen Störungstheorie<sup>[5]</sup> kann man für die Bindungspolarisierbarkeit die

Formel  $\alpha_k = \sum_{i=s+1}^{\infty} 4|M_{ki}|^2/(E_i - E_k)^{[40]}$  ableiten. Die Summation berücksichtigt alle Übergänge  $\Phi_k \rightarrow \Phi_i$ , die wegen  $M_{ki} \neq 0$  zur Polarisierung der Bindung beitragen können. Üblicherweise ersetzt man die Übergangsdipolmomente  $M_{ki}$  durch die aus der Spektroskopie bekannten Oszillatorstärken  $f_{ki} = 2|M_{ki}|^2m_0(E_i - E_k)/e^2\hbar^2$ , wobei  $m_0$  die Vakuumelektronenmasse ist. Man erhält so Gleichung (5), die den engen Zusammen-

$$\alpha_k = \sum_{i=s+1}^{\infty} 2 \frac{e^2\hbar^2}{m_0} \frac{f_{ki}}{(E_i - E_k)^2} \quad (5)$$

hang zwischen spektroskopischen Größen des Clusters und den in ihm vorliegenden polarisierbaren chemischen Bindungen beschreibt. Jede einzelne der Bindungspolarisierbarkeiten  $\alpha_k$  läßt sich demnach mit angeregten MOs  $\Phi_i$  in Zusammenhang bringen, die durch dipolerlaubte Übergänge ( $f_{ki} > 0$ ) mit dem Bindungs-MO  $\Phi_k$  in Verbindung stehen. Diese Übergänge sind für ein ausgewähltes Bindungs-MO  $\Phi_k$  in Abbildung 9 schematisch durch die gestrichelten Pfeile dargestellt. Jeder dieser Übergänge trägt zur Bindungspolarisierbarkeit bei. Dabei sind auch Übergänge ins Ionisierungskontinuum zu berücksichtigen.

Beim Cluster mit ungerader Valenzelektronenzahl erhält man  $s-1 = ((3N+5M)-1)/2$  Bindungspolarisierbarkeiten und die Polarisierbarkeit  $\alpha_s = \sum_{i=s+1}^{\infty} e^2\hbar^2 f_{si}/(E_i - E_s)^2 m_0$  des Radikalelektrons. Die Besonderheit der offenschaligen Cluster liegt jedoch nicht nur in der zusätzlichen Polarisierbarkeit dieses Radikalelektrons. Vielmehr sind wegen der Offenschaligkeit des Systems die zusätzlichen Übergänge  $\Phi_k \rightarrow \Phi_s$  ins nur einfach besetzte HOMO möglich. Diese Übergänge verstärken die Bindungspolarisierbarkeiten um den Betrag  $\Delta\alpha_k = (e^2\hbar^2/m_0)f_{ks}/(E_s - E_k)^2$ .

Die in Abbildung 8 gezeigten Polarisierbarkeiten pro Atom können für die geschlossenschaligen Cluster in mittlere Bindungspolarisierbarkeiten umgerechnet werden, indem man einfach die Polarisierbarkeit pro Elektronenpaar berechnet, d.h.  $\bar{\alpha}_B = \alpha_c/((3N+5M)/2) \approx \alpha_c/2(N+M)$ . Man entnimmt aus Abbildung 8, daß die Bindungspolarisierbarkeit bei den geschlossenschaligen Clustern bei  $2.3 \text{ \AA}^3$  liegt. Wenn man rein formal das Radikalelektron als „halbe“ Bindung berücksichtigt, dann wird die mittlere Bindungspolarisierbarkeit im offen-

schaligen Cluster durch das Radikalelektron um typischerweise  $1 \text{ \AA}^3$  erhöht. Damit wird deutlich, wie ein einzelnes Defektelektron die chemischen Bindungen verändern und Halbleitercluster aus bis zu 18 Atomen in metallartige Cluster<sup>[40]</sup> überführen kann. Dies hängt wahrscheinlich mit der starken Abschirmung der Coulomb-Potentiale durch das leicht polarisierbare Radikalelektron zusammen. Die Elektronen werden somit schwächer an den einzelnen Rümpfen oder zwischen den Zentren lokalisiert. Damit steigt die Bindungspolarisierbarkeit, und dies schwächt wiederum die Coulomb-Potentiale weiter ab. Dieser Übergang von der mehr lokalisiert kovalenten zur stärker delokalisiert metallischen Bindung liefert gute Voraussetzungen für das eingangs erwähnte Elektronengasmodell (Jellium-Modell)<sup>[7]</sup> für Metallcluster. Dennoch kann man eine perfekte Coulomb-Abschirmung und die freie Elektronenbewegung mit der Vakuumelektronenmasse  $m_0$  nicht erwarten. Tatsächlich ist auch bei Alkalimetallen eine Korrektur notwendig – die Einführung einer effektiven Elektronenmasse. Die Reihenfolge der Werte bei den Alkalimetallen ist aufschlußreich: Man erhält  $m_{\text{eff}}/m_0 = 1.33$  für Li, 0.965 für Na, 0.86 für K, 0.78 für Rb und 0.73 für Cs, d.h. bei Na wird  $m_{\text{eff}}$  in guter Näherung gleich  $m_0$ . Dieses erklärt sich bei genauerer Analyse<sup>[41, 42]</sup> durch eine zufällige Kompensation mehrerer Effekte. Trotzdem gelten die  $\text{Na}_N$ -Cluster als ideales Modellsystem für Metallcluster, weil sich Festkörper- und Clusterphysiker<sup>[7, 12]</sup> in erster Linie für die Bewegungszustände der Elektronen in fest vorgegebener chemischer Umgebung interessieren. Dagegen ist die Hauptaufgabe einer physikalisch-chemischen Beschreibung, die Clustergrößenabhängigkeit der chemischen Bindung als zusätzliche Veränderliche zu behandeln und die Konsequenzen daraus für die elektronischen Eigenschaften der Cluster zu untersuchen. Ein geeigneter Ausgangspunkt für diese Aufgabe ist die Hückel-Theorie, mit der die Orbitalwechselwirkungen von festkörperartigen<sup>[19b, 43, 44]</sup> und molekulartigen chemischen Bindungen<sup>[45]</sup> wirkungsvoll beschrieben werden können.

### 2.1.2. Bindungspolarisierbarkeiten im Si-Festkörper und in $\text{Si}_N$ -Clustern aus ungefähr 100 Atomen

Abbildung 10 zeigt die gemessenen Polarisierbarkeiten pro Atom  $\bar{\alpha}_c$  für Siliciumcluster. Zunächst fällt auf, daß die Bindungspolarisierbarkeiten der großen Cluster mit  $N \approx 100$  signifikant kleiner als die des Festkörpers sind: Wenn man die mittlere Bindungspolarisierbarkeit  $\bar{\alpha}_{B,c}$  im Cluster ermittelt, indem man die experimentelle Polarisierbarkeit durch die Anzahl der Bindungen teilt, erhält man für die großen Siliciumcluster mit  $N \approx 100$  bzw.  $R \approx 0.8 \text{ nm}$  Werte von etwa  $1.6 \text{ \AA}^3$ , die damit deutlich kleiner sind als die Bindungspolarisierbarkeit  $\bar{\alpha}_{B,F}$  von  $1.85 \text{ \AA}^3$  der chemischen Bindungen im Si-Festkörper, die man mit der Clausius-Mosotti-Beziehung [Gl. (4)] und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 12$  berechnet. Auf den ersten Blick könnte man vermuten, daß sich in der veränderten Bindungspolarisierbarkeit der Übergang von der festkörperartigen zur molekulartigen Bindungsstruktur widerspiegelt. Eine genauere Überlegung zeigt jedoch, daß dieser Schluß nur in etwas schwächerer Form haltbar ist: Die einfache räumliche Begrenzung eines festkörperartigen Netzwerks chemischer Bindungen kann bereits die beobachtete Bindungspolarisierbarkeit erklären. Dazu betrachtet man zunächst, wie sich die dielektrischen Eigen-

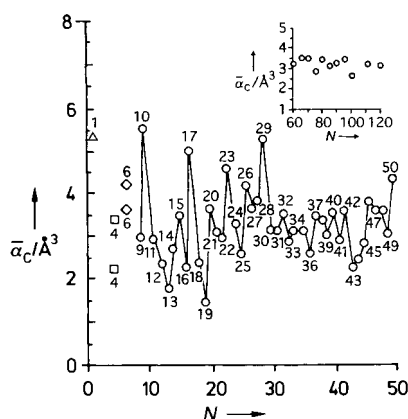


Abb. 10.  $\bar{\alpha}_c$ -Werte von  $\text{Si}_N$ -Clustern (Kreise); Einschub: Werte für große  $\text{Si}_N$ -Cluster. Quadrate und Rauten: von Rubio et al. [4] berechnete Polarisierbarkeiten für die beiden Isomere von  $\text{Si}_4$  und  $\text{Si}_6$  aus Abb. 1 d. Die oberen beiden Werte gehören zur  $D_{2h}$ - bzw.  $D_{3h}$ -Symmetrie der Cluster  $\text{Si}_4$  bzw.  $\text{Si}_6$ . Dreieck: berechneter Wert für das Si-Atom [31].

schaften eines Halbleiterkristalls von seinen chemischen Bindungen ableiten lassen. Die elektrische Suszeptibilität  $\chi$  eines Festkörpers wird über die lineare Beziehung  $\mathbf{P} = (\chi/4\pi)\mathbf{E}$  zwischen induzierter Dipoldichte  $\mathbf{P}$  und elektrischer Feldstärke  $\mathbf{E}$  [12d] definiert. Die induzierten Dipolmomente rühren von den polarisierbaren chemischen Bindungen zwischen den Halbleiteratomen her. Um diese Bindungspolarisierung zu quantifizieren, [19e] ordnen wir jeder Bindung zwischen zwei benachbarten Si-Atomen  $\mu$  und  $\nu$  ein Valenzbindungsorbital (VB)  $\Phi_k = (\phi_\mu + \phi_\nu)/\sqrt{2}$  zu, das aus zwei überlappenden  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitalen  $\phi_\nu$  und  $\phi_\mu$  gebildet wird. Entsprechend wird das antibindende Orbital (VAB)  $\Phi_i = (\phi_\nu - \phi_\mu)/\sqrt{2}$  konstruiert. Zu jeder der  $s = 2N$  Valenzbindungen zwischen Atompaaren des Kristalls erhält man so ein VB und ein VAB. Die  $s$  VBs  $\Phi_1$  bis  $\Phi_s$  und  $s$  VABs  $\Phi_{s+1}$  bis  $\Phi_{2s}$  bilden eine Basis für die approximative Beschreibung der Bindung im Festkörper. Vernachlässigt man die Überlappung des VBs einer Bindung mit den VBs und VABs aller anderen Bindungen, so wird die Bindungspolarisierbarkeit nur durch die beiden Elektronen im betrachteten VB und ihre Übergänge ins VAB beschrieben. In dieser rein lokalen Beschreibung haben die VBs alle die gleichen Energien,  $E_1 = E_2 = \dots = E_s$ , und die VABs ebenso,  $E_{s+1} = E_{s+2} = \dots = E_{2s}$ . Die Differenz zwischen VAB- und VB-Energie, die von der Orbitalwechselwirkung der beiden  $\text{sp}^3$ -Orbitale  $\phi_\nu$  und  $\phi_\mu$  herrührt, bezeichnen wir mit  $2E_{B,\text{lok}}$ . Mit dieser Näherung für die chemische Bindung leitete man in Lit. [19d] eine Formel für die statische elektrische Suszeptibilität ab, die wir in der Form  $\chi_{B,\text{lok}}(0) = \hat{n}_B e^2 g^2 / 6E_{B,\text{lok}}$  schreiben. Darin bezeichnet  $\hat{n}_B$  die Dichte der Bindungen und  $g$  die Gitterkonstante. Für Silicium erhält man die Werte  $E_{B,\text{lok}} = 2.98 \text{ eV}$ ,  $g = 2.35 \text{ \AA}$ ,  $\hat{n}_B = 1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  und  $\chi_{B,\text{lok}} = 0.45$ , d. h.  $\epsilon_{\text{lok}} = 1 + 4\pi\chi_{B,\text{lok}} = 6.58$ . [19e] Der so berechnete Wert von  $\epsilon_{B,\text{lok}}$  ist deutlich kleiner als der experimentelle Wert (12). Man benötigt offensichtlich eine genauere theoretische Behandlung des Problems. Die nächstbessere Näherung berücksichtigt die Übergänge und Orbitalwechselwirkungen zwischen dem VB und benachbarten VABs. Im Rahmen der Störungstheorie müssen dafür die nächsten und übernächsten Nachbarbindungen berücksichtigt werden. Man berechnet so ein neues, korrigiertes, partiell delokalisiertes VB, das auch als „ausgedehntes Bindungsorbital“ (engl.: extended bond orbi-

tal [19f]) bezeichnet wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesem partiell delokalisierten VB ist in Abbildung 11 a schematisch dargestellt. Die partielle Delokalisierung spiegelt sich in einer Art Korona wider, die um das Zentrum der Bindung entstanden ist. Entsprechend erhält man auch ein korrigiertes, ausgedehntes VAB. Diese Korrekturen können mit einer quantentheoretischen Störungsrechnung ermittelt werden, die einen Korrekturfaktor für die Suszeptibilität liefert. In der Festkörpertheorie wird dieser Faktor üblicherweise durch eine Zahl  $\gamma^2 > 1$  dargestellt. Wir folgen dieser Vorgehensweise und bringen die hohe experimentelle Suszeptibilität von Silicium mit der partiellen Delokalisierung der chemischen Bindung im Festkörper in Zusammenhang. Dazu schreiben wir für die Suszeptibilität  $\chi_{B,\text{delok}} = \gamma_{\text{delok}}^2 \hat{n}_B e^2 g^2 / 6E_{B,\text{lok}}$ , wobei die Zahl  $\gamma_{\text{delok}}^2$  die Rolle des Korrekturfaktors übernimmt. Für Silicium berechnet man aus der experimentellen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 12$  und aus  $\epsilon_{\text{lok}} = 6.58$  einen Wert  $\gamma_{\text{delok}}$  von  $((\epsilon - 1)/(\epsilon_{\text{lok}} - 1))^{1/2} = 1.4$ . Bei anderen Halbleitern erhält man Werte, die im Bereich zwischen  $\gamma_{\text{delok}} = 1.13$  für Diamant und  $\gamma_{\text{delok}} = 1.85$  für Indiumantimonid liegen. [19e] In Worten ausgedrückt bedeutet das eine schwache Delokalisierung der Bindung im Diamant und eine stärkere im Indiumantimonid. Die Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}_{B,F}$  hängt mit der Dielektrizitätskonstante über die Formel von Clausius und Mosotti [Gl. (4)] zusammen. Der Wert  $\epsilon = 12$ , d. h.  $\gamma_{\text{delok}} = 1.4$ , entspricht einer mittleren Bindungspolarisierbarkeit von  $\bar{\alpha}_{B,F} = 1.85 \text{ \AA}^3$ . Entsprechend kleiner ist der Wert  $\bar{\alpha}_{B,F,\text{lok}} = 1.61 \text{ \AA}^3$ , der sich für  $\epsilon = 6.58$ , d. h. für die rein lokalisierte gedachte Bindung mit  $\gamma_{\text{delok}} = 1.0$ , ergibt. Interessanterweise stimmt dieser Wert sehr gut mit dem experimentell ermittelten Wert  $\bar{\alpha}_{B,F,\text{lok}} = 1.6 \text{ \AA}^3$  für die großen Cluster aus etwa 100 Atomen überein. Diese Übereinstimmung können wir im Rahmen der hier entwickelten Vorstellungen über die chemischen Bindungen und ihre Polarisierbarkeiten mühelos verstehen, denn die partielle Delokalisierung der chemischen Bindungen muß mit der Clustergröße abnehmen. Dies läßt sich veranschaulichen, indem man einen Cluster aus der festkörperartigen Bindungsstruktur in Abbildung 11 a herausschneidet. Man kann sich vereinfachend vorstellen, daß die aufgebrochenen lokalen Si-Si-Bindungen z. B. mit H-Atomen abgesättigt werden, um das Bruchstück zu stabilisieren, was in Abbildung 11 b schematisch dargestellt ist. Auf diese Weise hat man einen kleinen  $\text{Si}_N\text{H}_M$ -Kristalliten [46] erzeugt. Die mittlere Zahl an nächsten und übernächsten Si-Si-Nachbarbindungen ist in

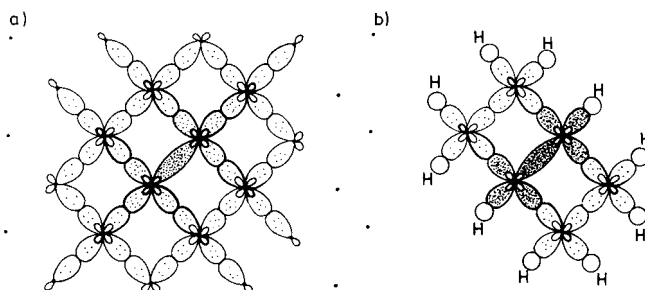


Abb. 11. a) Schematische Darstellung der Nachbarschaft einer Si-Si-Bindung im Festkörper. Die Punktdichte symbolisiert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen, die sich auch in den VABs der Nachbarbindungen aufhalten. Dabei beträgt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Bindungselektrons in den direkt benachbarten VABs ca. 3% und in den übernächsten VABs noch 1%. b) Im Nanokristalliten ist die Ausdehnung der chemischen Bindung deutlich eingeschränkt.

diesem Kristalliten gegenüber der im Festkörper reduziert. Das hat zur Folge, daß der Delokalisierungsparameter vom Festkörperwert 1.4 im Extremfall auf den Wert 1.0 im Cluster abnimmt. Genau dadurch wird die Übereinstimmung  $\bar{\alpha}_{B,C} \approx \bar{\alpha}_{B,F,lok}$  erklärt. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man durch eine detaillierte Hückel-Rechnung für die  $Si_NH_M$ -Nanokristallite.<sup>[46]</sup> Die entsprechenden Bindungspolarisierbarkeiten sind in Abbildung 12 gezeigt. Man erkennt, daß sie gut mit den experimentellen Ergebnissen für die großen Siliciumcluster übereinstimmen und dem Delokalisierungsparameter  $\gamma_{delok}$  von etwa 1.0 in unserem einfachen Bindungsmodell entsprechen.

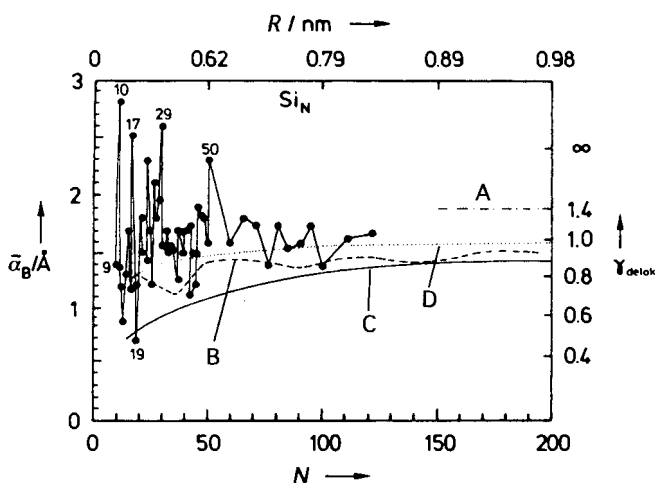


Abb. 12. Mittlere Bindungspolarisierbarkeiten  $\bar{\alpha}_B$  von freien  $Si_N$ -Clustern (schwarze Punkte) im Vergleich zum Festkörperwert nach Gleichung (4) (A) und zu theoretischen Ergebnissen für die Nanokristallite: Hückel-Theorie<sup>[46]</sup> (B), Quantentopfmodell I<sup>[48]</sup> (C) und Quantentopfmodell II<sup>[49]</sup> (D).  $R$ : Clusterradius,  $N$ : Clustergröße.

Es ist wichtig zu erkennen, daß die hier beschriebene Veränderung der Bindungspolarisierbarkeit mit dem bekannten Größenquantisierungseffekt im Absorptionsspektrum zusammenhängt. Dem mit der Elektrodynamik der Kontinua vertrauten Leser ist sicherlich klar, daß dieser Zusammenhang auf dem Kramers-Kronig-Theorem<sup>[12b]</sup> beruht, das statische und dynamische Polarisierbarkeiten oder Suszeptibilitäten miteinander verknüpft. Für den Experimentator ist es hilfreich, wenn man diesen Zusammenhang an einem konkreten Modell entwickelt. Im Festkörper liegen die Energien  $E(k)$  der Elektronenwellen-MOs mit dem Wellenvektor  $k$  so dicht, daß man nicht mehr von Energieniveaus spricht, sondern von Energiebändern.<sup>[44]</sup> Bei Halbleitern sind alle Valenzband-MOs mit zwei Elektronen besetzt, während die Leitungsband-MOs leer sind (Abb. 13 a). Die untere Kante des Leitungsbandes  $E_c(k)$  ist dabei von der Oberkante des Valenzbandes  $E_v(k)$  durch die Band- oder HOMO-LUMO-Lücke mit der Energie  $E_{G,F}$  getrennt. In der Festkörpertheorie kann man eine Näherungsformel für den Verlauf eines Bandes eines isotropen Halbleiter erhalten, indem man gemäß Gleichung (6) die Funktion  $E(k) = E(|k|)$  in eine Taylor-

$$E(k) = E(k)_{k=0} + (1/2!)(\partial^2 E(k)/\partial k^2)_{k=0} k^2 + \dots \quad (6)$$

Reihe des Wellenvektorbetrages  $k = |k|$  um  $k = 0$  entwickelt und nach dem quadratischen Glied abbricht. Die Krümmung des Bandes bei  $k = 0$  definiert eine effektive Masse. Die Krümmung des Leitungsbandes bestimmt dabei die Elektronenmasse

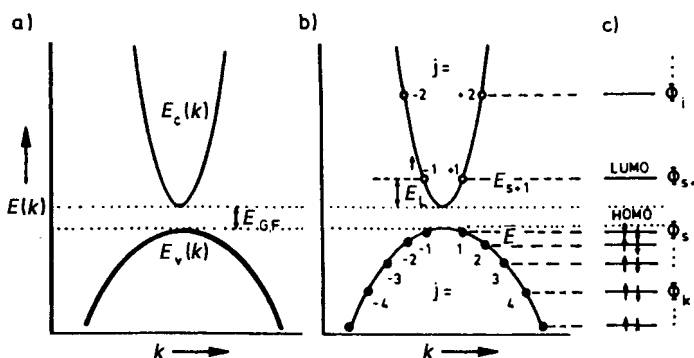


Abb. 13. a) Zwei-Band-Modell eines unendlich ausgedehnten Halbleiters mit Leitungs- und Valenzband  $E_c(k)$  bzw.  $E_v(k)$ . b) Einfaches Modell für die Quantisierung des radialen Wellenvektors  $k$  und der Energien für einen kugelförmigen Halbleitercluster. Zu den diskreten  $k_j$ -Werten kann man sich stehende Kugelwellen mit der radialen Wellenlänge  $\lambda_j = 2\pi/k_j$  vorstellen, die die MOs in (c) repräsentieren.

$m_{eff,c} = \hbar^2/|\partial^2 E_c(k)/\partial k^2|_{k=0}$ , während die Krümmung des Valenzbandes die Lochmasse  $m_{eff,h} = \hbar^2/|\partial^2 E_v(k)/\partial k^2|_{k=0}$  festlegt. Im Zwei-Band-Modell läßt sich nach D. R. Penn<sup>[47]</sup> auch die statische Suszeptibilität des Halbleiters berechnen. Die elektrische Suszeptibilität des Festkörpers hängt gemäß  $\chi = 2\hbar^2 e^2 \bar{n}_B / m_0 E_{G,Penn}^2$  umgekehrt proportional vom Quadrat der Energie  $E_{G,Penn}$  ab, die nötig ist, um im Halbleiter angeregte Elektronenwellen zu erzeugen. Die Bandlücke  $E_{G,Penn}$  kann man empirisch der Energie  $\hbar\omega_{G,Penn}$  gleichsetzen, die den Schwerpunkt des Absorptionsspektrums des Si-Kristalls beschreibt.<sup>[47]</sup> Diese Vorgehensweise trägt der Tatsache Rechnung, daß die komplizierte Bandstruktur des Halbleiters durch nur zwei Bänder approximiert wird. Für Silicium wird der Wert  $E_{G,Penn} = 4.7$  eV angegeben,<sup>[47]</sup> der deutlich größer ist als die eigentliche Bandlücke von Silicium mit  $E_{G,F} = 1.2$  eV. Man kann das Zwei-Band-Modell der elektrischen Suszeptibilität des Halbleiters auf Cluster übertragen.<sup>[48]</sup> Dazu denkt man sich die Elektronenwellen in einem kugelförmigen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden und dem Radius  $R$ . Die Wellenfunktionen sind stehende Kugelwellen, die am Rand des Potentialtopfs einen Knotenpunkt haben und außerhalb verschwinden. Dies ist nur für bestimmte diskrete radiale Wellenvektorkwerte  $k_j = j\pi/2R$  mit  $j = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  und Energien  $E(k_j)$  möglich, die in Abbildung 13 b durch Punkte und Kreise markiert sind. Die genaue dreidimensionale Analyse<sup>[17]</sup> des Zustands mit  $j = 1$  im Leitungsband liefert dabei insbesondere die Lokalisierungsenergie  $E_L$  von Gleichung (3). Das entsprechende MO-Schema in Abbildung 13 c zeigt darüber hinaus, daß mit zunehmender Lokalisierungsenergie  $E_L$  auch der Energieabstand  $E_{G,c} = E_{s+1} - E_s$  zwischen dem HOMO  $\Phi_s$  und dem LUMO  $\Phi_{s+1}$  mit abnehmendem  $R$ , d. h. zunehmendem  $k_1$ , zunimmt und deutlich größer als der Festkörperwert  $E_{G,F}$  wird. Die Suszeptibilität nimmt deshalb mit abnehmendem  $R$  stark ab (siehe Quantentopfmodell I in Abb. 12). In Einklang damit sind sowohl die Blauverschiebung der Absorptionskante für  $R \rightarrow 0$  als auch die Abnahme der statischen Bindungspolarisierbarkeit nach Clausius und Mosotti [Gl. (4)]. Die Abnahme der Suszeptibilität durch die Lokalisierung der Molekülorbitale im Potentialtopf wird auch in einer genaueren Modellrechnung gefunden<sup>[49]</sup> (siehe Quantentopfmodell II in Abb. 12).

Der hier im Molekularstrahl beobachtete Größenquantisierungseffekt in den Bindungspolarisierbarkeiten ist auch in der

Technik von Interesse, da er die Störstellenleitfähigkeit in nanostrukturierten Halbleitern beeinflusst.<sup>[46, 49]</sup> Aus diesem Grund ist er besonders beim Ätzen von Halbleiterstrukturen wichtig, z. B. bei der elektrochemischen Herstellung von nanostrukturierten porösen Siliciumstrukturen.<sup>[50]</sup>

### 2.1.3. Kleine $\text{Si}_N$ -Cluster mit individuellen Bindungspolarisierbarkeiten

Bei den kleineren Clustern machen sich andere Effekte in den Bindungspolarisierbarkeiten bemerkbar. Die Polarisierbarkeiten dieser Cluster hängen sehr spezifisch von der Clustergröße ab und können nicht mehr mit Größenquantisierungseffekten in Einklang gebracht werden, insbesondere auch nicht mehr mit den Polarisierbarkeiten von diamantähnlichen Strukturen. Diese Feststellung wird durch quantenchemische Berechnungen für die Cluster  $\text{Si}_4$  und  $\text{Si}_6$  gestützt.<sup>[4]</sup> Dabei wurden die Polarisierbarkeiten der beiden Isomere berechnet, deren Strukturen in Abbildung 1 d dargestellt sind. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 10 eingetragen und ordnen sich gut in den Verlauf der gemessenen Werte für  $N > 8$  ein. Sie zeigen, wie empfindlich die Polarisierbarkeit von der chemischen Bindung im Cluster abhängt. Diese muß sich von Clustergröße zu Clustergröße verändern, um die individuellen geometrischen Strukturen der jeweiligen Clustergröße stabilisieren zu können. Weil die Größenquantisierungseffekte in der statischen Polarisierbarkeit mit abnehmender Clustergröße verschwinden, ist es interessant zu untersuchen, wie sich diese Veränderung in den Absorptionsspektren der Cluster bemerkbar macht. Dazu wurden Experimente an  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern durchgeführt,<sup>[51, 52]</sup> weil diese Clusterstrahlen eine außergewöhnlich hohe Intensitätsstabilität aufweisen.

## 2.2. Absorptionsspektroskopie an isolierten Halbleiterclustern

Die Absorptionsspektren spiegeln die Eigenschwingungen des Dipolmoments wider, die durch das zeitlich oszillierende elektrische Feld des Lichts angeregt werden können. Wenn die Anregungsfrequenz des Lichts die Bedingung  $\hbar\omega = E_i - E_k$  für einen dipolerlaubten Übergang  $\Phi_k \rightarrow \Phi_i$  erfüllt, dann schwingt das induzierte Dipolmoment resonant mit dem oszillierenden elektrischen Feld. Man kann sich dabei vorstellen, daß jede chemische Bindung eine spezifische, frequenzabhängige Polarisierbarkeit  $\alpha_k(\omega)$  aufweist, die beschreibt, wie stark sich die Bindung bei der Anregungsfrequenz  $\omega$  polarisieren läßt. Bei den offenschalen Clustern gilt Entsprechendes für die Radikalelektronenpolarisierbarkeit. Bei den Clustern stößt man hier jedoch auf eine Schwierigkeit: Bereits die Absorption eines einzelnen optischen Lichtquants ist mit einer Photodissoziation verbunden.<sup>[24, 51, 52]</sup> Dies hängt damit zusammen, daß der elektronische Übergang von einem bindenden in ein antibindendes Orbital erfolgt und somit zur Destabilisierung des Clusters führt. Die Ablenkungen der Clusterfragmente (siehe B und C in Abb. 14), die bei einer solchen photoinduzierten Dissoziation auftreten, sind wegen der freigesetzten kinetischen Energien sehr groß. Die Fragmente erreichen deshalb nur mit einer vernachlässigbaren Wahrscheinlichkeit die schmale Detektions-

zone des ortsaufösenden Massenspektrometers, und man beobachtet daher nur eine Abschwächung des Clustersignals auf der Strahlachse. Diese Photodissoziation eröffnet jedoch einen Zugang zur größenselektiven Absorptionsspektroskopie an Clustern.

### 2.2.1. Absorptionsspektren und Radikalelektronen von kleinen $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern

Den experimentellen Aufbau für die Messung des Photoabsorptionsquerschnitts zeigt Abbildung 14. Die Absorption eines Photons führt zur Photodissoziation des Clusters. Die Bruchstücke B und C verlassen bei der Dissoziation die Strahlachse A,

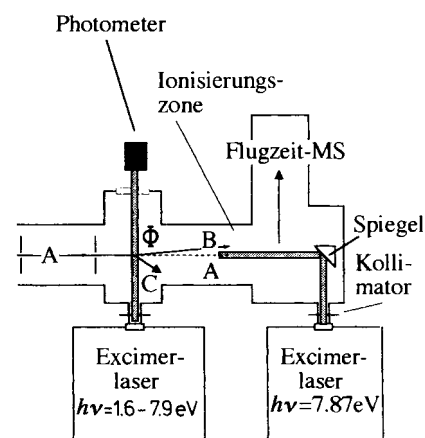


Abb. 14. Aufbau zur Messung von absoluten Absorptionsquerschnitten von  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern. Die Cluster fliegen auf der Flugbahn A, zerfallen nach Absorption eines Photons in die Bruchstücke B und C und verfehlen den kollimierten Ionisierungslaserstrahl.

was eine Abschwächung der ursprünglichen Intensität im Massenspektrum zur Folge hat, sobald der Anregungslaser angeschaltet wird. Dieser Effekt ermöglicht die Bestimmung des absoluten Photodissoziationsquerschnitts  $\sigma_{\text{abs}}(X)$  eines Clusters der Größe  $X$ . Dazu werden die Clusterstrahlintensitäten  $I(X)$  und  $I_0(X)$  für das Experiment mit bzw. ohne Lichteinstrahlung gemessen. Nach der Quantentheorie des Absorptionsvorgangs<sup>[43, 51]</sup> wird der absolute Querschnitt gemäß  $\sigma_{\text{abs}} = (1 - I(X)/I_0(X))/\Phi$  berechnet. Der Photonenfluß  $\Phi$  in der Wechselwirkungszone kann dabei mit einem Photometer gemessen werden (Abb. 14). Für das Experiment stehen die fünf Anregungsenergien  $\hbar\omega = 1.6, 3.5, 4.0, 5.0$  und  $6.4$  eV zur Verfügung. Für die Photonenenergie  $6.4$  eV muß auch der Photoionisationsquerschnitt berücksichtigt werden. Das gelingt, indem man den Ionisierungslaser ausschaltet und die mit dem Anregungslaser erzeugten Clusterkationen zählt. Die gemessenen Photoionisationsausbeuten an isolierten Clustern können dabei um den Faktor 100 höher sein als beim Festkörper.<sup>[51]</sup> Im Gegensatz dazu sind die Fluoreszenzausbeuten sehr gering. Die Fluoreszenz einer Verteilung von  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern aus 3 bis ca. 100 Atomen wurde als möglicher dritter Reaktionskanal ebenfalls untersucht.<sup>[51, 52]</sup> Man fand, daß die Fluoreszenzausbeute im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich von 400–900 nm kleiner 3% ist. Sie ist somit viel kleiner als bei GaAs-Kristallen, die eine Ausbeute bis zu 99% liefern, und auch

weitaus geringer als bei Halbleiterkolloiden<sup>[1]</sup> und Halbleiterpolyedermolekülen.<sup>[53]</sup> Die andersartige chemische Bindung in den isolierten Halbleiterclustern ermöglicht offensichtlich eine strahlungslose Relaxation. Diese Vorstellung wird auch durch die berechneten Potentialkurvenschemata für elektronisch angeregte Zustände sehr kleiner Halbleitercluster wie  $\text{In}_2\text{Sb}$ <sup>[54]</sup> gestützt.

Die Absorptionsquerschnitte pro Atom  $\bar{\sigma}_{\text{abs},c} = \sigma_{\text{abs}}/X$  von kleineren Clustern sind exemplarisch für drei Clustergrößen und für eine Reihe von diskreten Photonenenergien in Abbildung 15a dargestellt. In diesen Absorptionsspektren machen sich die in Abbildung 9 eingetragenen dipolerlaubten Übergänge bemerkbar, die zur Bindungs- und Radikalelektronenpolarisierbarkeit beitragen. Auffallend ist besonders, daß sich die Stärke der Absorption signifikant mit der Clustergröße ändert. Man beobachtet dabei, daß die Absorption durch das Radikalelektron bei allen Clustern mit  $X = 5-11$  (exemplarisch für 5-7 in Abb. 15 gezeigt) über den gesamten Energiebereich erhöht ist.

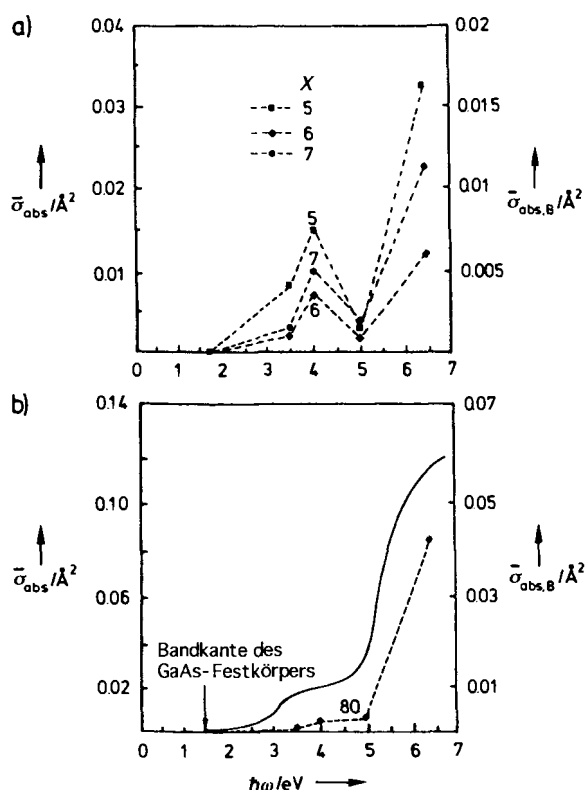


Abb. 15. Mittlere UV/Vis-Absorptionsquerschnitte pro Atom,  $\bar{\sigma}_{\text{abs}}$ , und pro Bindung,  $\bar{\sigma}_{\text{abs},B}$ , als Funktion der Photonenenergie a) für drei kleine  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster ( $X = N + M$ ), b) für große Cluster aus 80 Atomen (Punkte und gestrichelte Linie). Zum Vergleich ist in (b) auch das mit der Mie-Theorie<sup>[51]</sup> berechnete Absorptionsspektrum einer festkörperartigen GaAs-Kugel aus 80 Atomen dargestellt (durchgezogene Linie).

In den Spektren lassen sich jedoch keine Banden finden, die dem Radikalelektron direkt zugeordnet werden können. Solche Banden kann man z. B. bei Salzclustern mit einem überschüssigen Elektron wie  $\text{Na}_{N+1}\text{F}_N$  beobachten.<sup>[6]</sup> Diese Feststellung führt uns zurück zu der in Abschnitt 2.1.1 entwickelten Vorstellung, daß das Radikalelektron im  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster den Übergang zu einer metallartigen Bindung bewirken kann. Die Radikalelektronenpolarisierbarkeit  $\alpha_s$  trägt in dieser metallischen Bindung

nicht nur additiv zur Polarisierbarkeit des Clusters bei, sondern verstärkt auch die Bindungspolarisierbarkeiten  $\alpha_k$  durch Erhöhung der entsprechenden Oszillatorenstärken  $f_{ki}$  gemäß Gleichung (5).

### 2.2.2. Optische HOMO-LUMO-Lücke von großen $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Clustern aus etwa 80 Atomen und von Kolloiden

Abbildung 15b zeigt das Absorptionsspektrum der  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster aus 80 Atomen. Zum Vergleich ist das Spektrum eingezeichnet, das mit der Mie-Theorie aus der Festkörperdielektrizitätskonstanten  $\epsilon(\omega)$  berechnet wurde.<sup>[51, 52]</sup> Man erkennt, daß der Anstieg der Absorption gegenüber der Flanke des Festkörpers nach Blau verschoben ist, wie man dies nach dem Größenquantisierungseffekt, z. B. nach Abbildung 13, erwartet. Bei den Halbleiterkolloiden ist es üblich, eine effektive optische HOMO-LUMO-Lücke  $E_{G,C}$  aus den optischen Spektren abzuschätzen und in Abhängigkeit vom Durchmesser aufzutragen, um die beobachteten Blauverschiebungen zu quantifizieren. Das Ergebnis solcher Abschätzungen der effektiven optischen HOMO-LUMO-Energie ist für die isolierten Cluster, für GaAs-Kolloide<sup>[25]</sup> und für das GaAs-Molekül<sup>[26]</sup> in Abbildung 16 aufgetragen. Die genaue Auswertung ist in Lit.<sup>[51]</sup> beschrieben.

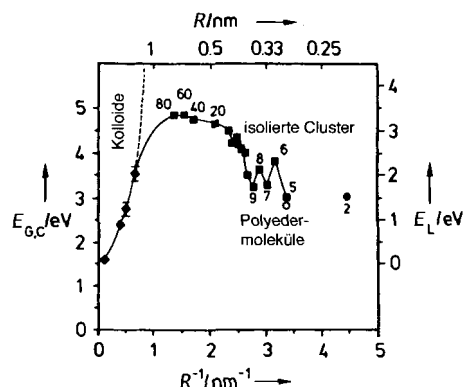


Abb. 16. Größe der effektiven optischen HOMO-LUMO-Lücke  $E_{G,C}$  der  $\text{Ga}_N\text{As}_M$ -Cluster als Funktion der Clustergröße  $X = N + M$ . Zum Vergleich ist auch der parabelförmige Verlauf (gestrichelt) der Energielücke nach dem Quantentopfmodell von L. E. Brus gezeigt<sup>[17]</sup>. Der im Text diskutierte berechnete Wert für  $\text{Ga}_2\text{As}_3$ <sup>[22]</sup> ist ebenfalls eingetragen (Kreis bei  $X = 5$ ).

Bei den kleinen Clustern mit Radikalelektron erkennt man eine erniedrigte effektive HOMO-LUMO-Lücke. Die bereits zitierten Rechnungen<sup>[22]</sup> liefern angeregte Zustände der Cluster  $\text{Ga}_2\text{As}_3$  und  $\text{Ga}_3\text{As}_2$  mit  $D_{3h}$ -Symmetrie im Bereich von 0.3 bis 2.9 eV über der Grundzustandsenergie. Der intensivste Übergang liegt z. B. für  $\text{Ga}_2\text{As}_3$ <sup>[22]</sup> bei  $\hbar\omega = 2.8$  eV. Man sieht weiterhin, daß die abgeschätzte effektive optische HOMO-LUMO-Lücke für  $X = 5$  recht gut mit dem theoretischen Wert<sup>[22]</sup> für den Übergang bei  $\hbar\omega = 2.8$  eV übereinstimmt.

Das Lokalisierungsmodell [Gl. (3)] beschreibt sehr gut die Ergebnisse für die größeren Kolloide, wenn man für die effektive Masse den Festkörperwert  $m_{\text{eff}} = 0.07 m_0$  einsetzt. Bei kleineren Teilchen kommt es jedoch zu Abweichungen vom einfachen Lokalisierungsmodell. Nach den üblichen Hückel-Modellen mit größenunabhängigen Parametern erwartet man, daß die HOMO-LUMO-Lücke eines festkörperartigen Kolloids durch

die Verringerung der mittleren Bindungskoordination mit abnehmendem Radius  $R$  monoton zunimmt. Während sich die HOMO-LUMO-Lücke der größeren Cluster in der Tat noch recht gut an die Werte der Kolloide anschließt, beobachtet man für Cluster aus weniger als 60 Atomen den umgekehrten Verlauf (siehe Abb. 16). Die Hückel-Parameter und damit auch die chemische Bindung müssen sich also mit der Clustergröße stark ändern.

### 2.2.3. Optische HOMO-LUMO-Lücke beim Übergang von festkörperartigen zu molekularartigen Clustern

Wir haben bereits erklärt, daß die effektive Masse der Elektronen im Festkörper als Eigenschaft der chemischen Bindung angesehen werden kann. Eine Näherungsformel für die effektive Leitungselektronenmasse ist nach der Hückel-Theorie des Festkörpers<sup>[19a]</sup> durch Gleichung (7) gegeben, wobei der Einfluß der

$$m_{\text{eff}} = [1 + (2\gamma_{\text{delok}}^2 m_0 g^2 E_{\text{B,lok}}^2 / \hbar^2 E_{\text{L,F}})]^{-1} m_0 \quad (7)$$

Bindungspolarität vernachlässigt wird, weil er für die folgende Argumentation nicht von Bedeutung ist. Die Formel zeigt, daß die effektive Masse nur für sehr große Kristallite eine Konstante sein kann. Wir haben bereits bei der Diskussion der statischen Polarisierbarkeiten festgestellt, daß sich die festkörperartige Bindung durch die Lokalisierung im Cluster bereits leicht verändert. Der Parameter  $\gamma_{\text{delok}}$  strebt dabei nach dem Bindungsmodell in Abschnitt 2.1.2 mit abnehmendem Radius  $R$  vom GaAs-Festkörperwert  $\gamma_{\text{delok}} = 1.6$  gegen  $\gamma_{\text{delok}} = 1.0$ . Allein diese leichte Veränderung in der festkörperartigen chemischen Bindung läßt nach Gleichung (7) bereits eine Änderung der effektiven Masse mit abnehmendem Clusterradius  $R$  erwarten. Es bietet sich deshalb an zu untersuchen, wie sich die effektive Masse  $m_{\text{eff}}$  in Gleichung (3) verändern muß, um Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Dabei muß angemerkt werden, daß wir den Gültigkeitsbereich des Zwei-Band-Modells in Abbildung 13 im Sinne seiner strengen festkörpertheoretischen Definition bei abnehmendem Clusterradius  $R$  verlassen. Die Wellenvektoren  $k_j$  werden zu groß, um sich durch das quadratische Glied der Taylor-Entwicklung [Gl. (6)] erfassen zu lassen. Das heißt, daß sich die effektive Masse des Elektrons nicht mehr als Krümmung des Leitungsbandes  $E_c(k)$  eines Festkörpers definieren läßt. Aus der einleitenden Diskussion ergibt sich jedoch, daß wir gerade an der Frage interessiert sind, ob man die Idee einer Lokalisierungsenergie für kleine Cluster aufrecht erhalten kann, indem man Gleichung (3) im Sinne des quantenchemischen Modells eines Elektrons im Kasten liest. Das Ergebnis der Anpassung von Gleichung (3) an das experimentelle Ergebnis in Abbildung 16 zeigt Abbildung 17. Die effektive Masse bleibt zunächst konstant auf dem Festkörperwert und wächst dann mit abnehmendem Clusterradius  $R$  langsam an. Bei den kleinsten Clustern erreicht sie den Wert der Vakuumelektronenmasse  $m_0$ . Im mikroskopischen Bereich ist also tatsächlich  $m_{\text{eff}} \approx m_0$ , wie wir bereits eingangs auf der Basis der Situation in den polyederartigen Strukturen vermutet haben. Im Übergangsbereich folgt  $m_{\text{eff}}$  mit hoher Genauigkeit einem einfachen Exponentialgesetz [Gl. (8)], wobei  $m_U = 0.033 m_0$  eine

$$m_{\text{eff}} = m_U \exp(R_U/R) \quad (8)$$

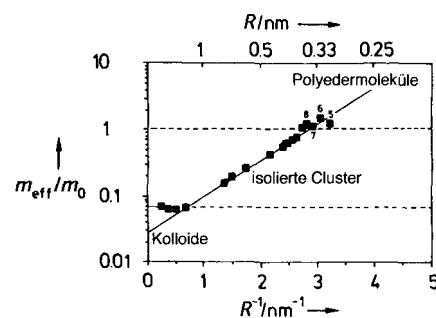


Abb. 17. Effektive Masse nach der in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Analyse der experimentellen Daten der effektiven optischen HOMO-LUMO-Lücke  $E_{G,C}$ .

charakteristische Masse und  $R_U = 1.24$  nm eine charakteristische Länge ist.

Anhand dieser Überlegungen erkennt man, wie die Größenquantisierungseffekte zusammen mit den festkörperartigen Bindungen verschwinden. Eine kleine effektive Elektronenmasse bewirkt zunächst nach Gleichung (2) und (3) die ausgeprägtesten Größenquantisierungseffekte für Nanometerteilchen und macht danach die stärksten Veränderungen bei den kleineren Clustern notwendig, damit die effektive HOMO-LUMO-Lücke wieder auf typisch molekulare Werte abnehmen kann. Eine kleine effektive Masse wird durch weit ausgedehnte chemische Bindungen und starke Orbitalwechselwirkungen im Halbleiter, d. h. durch große  $\gamma_{\text{delok}}$ - und  $E_{\text{B,lok}}$ -Werte, gewährleistet. Dies ist die Grundlage dafür, daß die Energie der angeregten MOs mit zunehmender Lokalisierung im nanometergroßen Cluster stark zunimmt. Diese hohe Lokalisierungsenergie kann jedoch nicht ohne Folgen für die chemische Bindung bleiben, da angeregte MOs und Grundzustand-MOs in der Quantentheorie untrennbar miteinander verbunden sind. Das wird besonders bei der in Abschnitt 2.1.2 verwendeten Beschreibung durch ausgedehnte VBs und VABs deutlich. Die ausgedehnten VABs übernehmen dabei in der Hückel-Theorie die Rolle der Wannier-Orbitale  $\phi$ .<sup>[19g]</sup> In Abschnitt 2.1.2 haben wir bereits gezeigt, daß nicht nur die Wannier-Orbitale bzw. die ausgedehnten VABs, sondern auch die ausgedehnten VBs im Cluster lokalisiert sind. In dieser Beschreibung wird besonders gut erkennbar, daß die räumliche Ausdehnung eines angeregten Orbitals durch die Quantentheorie untrennbar mit den Grundzustandsorbitalen verknüpft ist. Wird das angeregte Orbital stärker lokalisiert, dann wird auch die chemische Bindung selbst bereits beeinflusst. Die Anpassung der chemischen Bindung an die Lokalisierung machte sich bereits in den Bindungspolarisierbarkeiten der nanometergroßen Siliciumcluster bemerkbar. Wenn man den Nanometerbereich unterschreitet, werden diese Veränderungen so stark, daß die chemische Bindung in ihrer ursprünglichen Form instabil wird und eine andersartige Bindung entsteht. Quantenchemische Simulationsrechnungen<sup>[155]</sup> liefern z. B. für  $\text{Si}_N$ -Cluster aus 20 bis 45 Atomen kugelförmige Strukturen (Abb. 18), die weder den festkörperartigen Strukturen der Kolloide noch den einfachen,

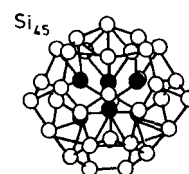


Abb. 18. Strukturvorschlag für einen Cluster aus 45 Siliciumatomen [55]. Zur besseren Übersicht sind die Atome im Inneren des Clusters schwarz, die an der Oberfläche weiß dargestellt.

polyederartigen Strukturen der kleinen Cluster ähneln. Sie stützen damit die hier entwickelten Vorstellungen.

Die hohe Lokalisierungsenergie der angeregten MOs kann durch die Veränderungen der chemischen Bindung mit abnehmender Clustergröße wieder abgebaut werden; dies läßt sich an der Rotverschiebung bei den kleineren Clustern aus ca. 10–60 Atomen in Abbildung 16 erkennen. Den starken Abbau der Lokalisierungsenergie und das Verschwinden der Größenquantisierungseffekte haben wir formal mit einem exponentiellen Anwachsen der effektiven Masse in Zusammenhang gebracht, der den kontinuierlichen Übergang  $m_{\text{eff}} \rightarrow m_0$  mit abnehmendem  $R$  über das relativ kleine Intervall  $1.7 \text{ nm} > R > 0.4 \text{ nm}$  ermöglicht.

### 3. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Experimente und der physikalisch-chemischen Überlegungen lassen sich sehr übersichtlich anhand des Diagramms in Abbildung 19 darstellen. Es zeigt den charakteri-

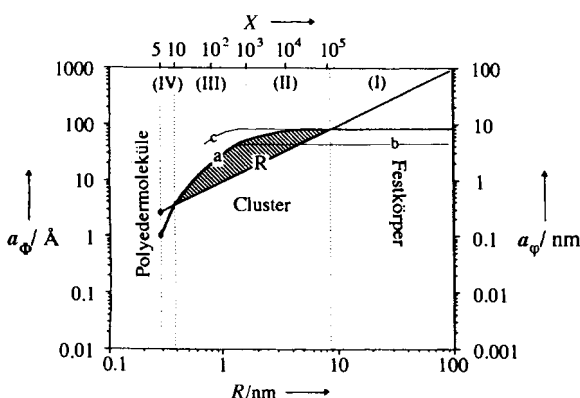


Abb. 19. a) Verlauf des charakteristischen Orbitalradius  $a$  als Funktion des reziproken Clusterradius  $R$ . Dabei sind die Korrekturen durch die Größenabhängigkeit der effektiven Masse nach Abbildung 17 und der Dielektrizitätskonstanten nach Abschnitt 2.1.2 in Gleichung (1) berücksichtigt. Zum Vergleich zeigt die Kurve c den Verlauf des Bohr-Radius aufgrund reiner Veränderungen der effektiven Masse bei konstantem  $\varepsilon$  von 11, während die Kurve b den entsprechenden Verlauf für  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{F,lok}} = 5$  zeigt. Im Übergangsbereich zwischen Molekül- und Festkörperstrukturen ist  $a < R$  (schraffierter Bereich), und es treten Größenquantisierungseffekte auf. Am linken Rand nimmt  $a$  die typische Ausdehnung von angeregten Molekülorbitalen  $\phi$  an (ca. 1–3 Å), während er gemäß seiner Definition am rechten Rand gegen den Exciton-Bohr-Radius des Wannier-Orbitals  $\phi_1$  (8 nm) strebt.

stischen Orbitalradius  $a$  nach Gleichung (1) im Vergleich zum Clusterradius  $R$  für das System GaAs. Im Bereich (I) mit  $X > 10^5$  ( $R > 8 \text{ nm}$ ) liegen die typischen partiell delokalisierten Bindungen des makroskopischen Halbleiters mit  $\gamma_{\text{delok}} = 1.6$  vor. Diese Art von Bindung liefert die Festkörperwerte  $m_{\text{eff}} = 0.07 m_0$  und  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{F}} = 11$ . Man erhält  $a < R$  und somit keine nennenswerte Lokalisierungsenergie  $E_{\text{L}}$ . Das ändert sich bereits im Bereich (II) mit  $10^5 > X > 10^3$  ( $8 \text{ nm} > R > 1.7 \text{ nm}$ ). Die ausgedehnten chemischen Bindungen des Halbleiters werden durch die Lokalisierung im Cluster bereits leicht verändert. Der Delokalisierungsparameter  $\gamma_{\text{delok}}$  nimmt dabei vom rechten zum linken Rand des Bereiches (II) von 1.6 auf etwa 1.0 ab. Dies bewirkt eine Abnahme von  $\varepsilon$  von 11 auf ca. 5. Die Solvationsenergie  $E_{\text{s}}$  in Gleichung (3) steigt dabei zwar um den Faktor 11/5 an, bleibt jedoch vernachlässigbar gegen die Lokalisie-

rungsenergie  $E_{\text{L}}$ . Die effektive Masse bleibt noch auf dem Festkörperwert  $0.07 m_0$ . Unter diesen Bedingungen treten besonders starke Größenquantisierungseffekte auf, denn es gilt  $a \gg R$ ; dies bewirkt eine große Lokalisierungsenergie, weil die Orbitale  $\phi$  stark zusammengedrückt werden müssen, um im Cluster Platz zu finden. Im Bereich (III) mit  $10^3 > X > 10$  ( $1.7 \text{ nm} > R > 0.4 \text{ nm}$ ) führt der Übergang von der lokalisierten, festkörperartigen Bindung zur molekulartigen Bindung zum exponentiellen Anwachsen [Gl. (8)] von  $m_{\text{eff}}$  auf ca.  $m_0$ . Die chemische Umgebung des angeregten Elektrons verändert sich so stark, daß seine Trägheit um eine Größenordnung zunimmt und die Lokalisierungsenergie entsprechend abnimmt. Man kann sich auch vorstellen, daß die chemische Umgebung des Elektrons elektrophiler wird, was in Einklang mit der beobachteten Zunahme der Elektronenaffinität<sup>[28]</sup> ist. Diese Veränderung der chemischen Umgebung geht mit einer exponentiellen Abnahme des Orbitalradius  $a$  einher, so daß dieser bei  $X \approx 10$  ( $R = 0.4 \text{ nm}$ ) nach Gleichung (1) wieder kleiner als  $R$  wird und die Größenquantisierungseffekte im Größenbereich (IV) der Polyedermoleküle mit  $10 > X \geq 5$  verschwinden. Auf diese Weise kann man den Übergang von den Wannier-Orbitalen  $\phi$  des kristallinen Halbleiters zu den elektronisch angeregten Molekülorbitalen  $\Phi$  in den polyederartigen Halbleiterclustern verstehen.

Herrn Prof. Dr. F. Hensel danke ich für die großzügige Unterstützung meiner Arbeiten und für viele Diskussionen über die chemische Bindung in Metallen und Halbleitern. Herrn Prof. W. A. de Heer danke ich für meine Lehrzeit über Metallcluster an der ETH Lausanne. Herrn Prof. Dr. H. Weller möchte ich für die Diskussion über die Größenquantisierungseffekte danken. Besonders dankbar bin ich meinen Studenten Dr. M. Weibels, Dr. J. Woenckhaus, Dr. R. Schäfer, S. Schlecht, S. Pokrant, meinen Postdoktoranden Dr. E. Marceca, Dr. M. Sakurai, Dr. T. Hihara und unserer technischen Assistentin A. Rödiger für ihre vielen Beiträge zu der vorliegenden Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für ein Forschungsstipendium und die Unterstützung unserer Arbeiten im Sonderforschungsbereich 383 „Unordnung in Festkörpern auf mesoskopischen Skalen“ und auch im DFG-Schwerpunkt „Spezifische Phänomene in der Si-Chemie“. Auch dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir in diesem Sinne zu großem Dank verpflichtet. Der Firma Wacker-Chemitronic (Burghausen) danken wir für einen Siliciumkristall und der Firma Klein & Becker (Idar-Oberstein) für das kostenlose Anfertigen von präzisen Keramik- und Kristallbauteilen.

Eingegangen am 14. Oktober 1996 [A 192]

- [1] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 41.
- [2] E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Spengler, M. F. Jarrold, W. L. Brown, *Nature* **1993**, 366, 42; K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 2219; K. Raghavachari, *ibid.* **1986**, 84, 5672; P. Ballone, W. Andreoni, R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 271.
- [3] H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1627.
- [4] A. Rubio, J. A. Alonso, X. Blase, L. C. Balbas, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 247.
- [5] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 2, *Die chemische Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**.
- [6] G. Rajagopal, R. N. Barnett, A. Nitzan, U. Landmann, E. C. Honea, P. Labastie, M. L. Homer, R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 64, 2933.
- [7] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 611. Viele dieser Experimente an Clustern sind Ergebnisse einer langen Kette von Weiterentwicklungen, deren Ausgangspunkt oft in den Molekularstrahlexperimenten zu suchen ist, die Otto Stern bereits in den zwanziger Jahren in Hamburg an Atomen und Molekülen durchgeführt hat. Dies gilt insbesondere für die Messung von elektrischen und



- magnetischen Dipolmomenten. Siehe z. B. N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, **1956**; *Atomic and Molecular Beams*, Vol. 1, 2, (Hrsg.: G. Scoles, U. Buck), Oxford University Press, **1992**.
- [8] N. F. Mott, *Rev. Mod. Phys.* **1968**, *40*, 677.
- [9] R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woelckhaus, J. A. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 471.
- [10] S. Schlecht, R. Schäfer, J. Woelckhaus, J. A. Becker, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 315.
- [11] S. Schuppler, S. L. Friedmann, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y.-H. Xie, F. M. Ross, T. D. Harris, W. L. Brown, Y. J. Chabal, L. E. Brus, P. H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2648.
- [12] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 8. Aufl., Oldenbourg, München, **1986**; a) Kap. 8; b) Kap. 11; c) S. 233; d) Kap. 13.
- [13] N. Peyghambarian, S. W. Koch, A. Mysysowicz, *Introduction to Semiconductor Optics*, Prentice-Hall, Englewood, NJ, **1993**, Kap. 4 und S. 253.
- [14] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **1937**, *52*, 191.
- [15] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 1, Quantenmechanische Grundlagen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**, Kap. 4.
- [16] G. A. Samara, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1983**, *27*, 3494.
- [17] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566; *ibid.* **1984**, *80*, 4403; R. Rosetti, R. Hull, J. M. Gibson, L. E. Brus, *ibid.* **1985**, *83*, 1406; L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555.
- [18] M. V. Rama Krishna, R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8309; Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, *ibid.* **1987**, *87*, 7315.
- [19] W. A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, **1980**; a) Kap. 6D; b) Kap. 2D; c) Kap. 4D; d) S. 113; e) Tabelle 4.1; f) Kap. 3D; g) S. 87.
- [20] K. Watanabe, T. Abe, T. Ogino, S. Takeda, *Sur. Rev. Lett.* **1996**, *3*, 389.
- [21] H.-D. Försterling, H. Kuhn, *Moleküle und Molekülanhäufungen*, Springer, Berlin, **1983**, Kap. 6 und 7; S. Flüge, *Rechenmethoden der Quantentheorie*, 4. Aufl., Springer, Berlin, **1990**, Kap. 4, 41. Aufgabe. Die Energie in Gleichung (3) entspricht der Lokalisierungsenergie für das Problem des Elektrons in der Hohlkugel mit Radius  $R$  und  $m_{\text{eff}} = m_0$ .
- [22] M. Z. Liao, D. Dai, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *239*, 124.
- [23] R. J. van Zee, S. Li, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4335.
- [24] K.-D. Rinnen, K. D. Kolenbrander, A. M. De Santolo, M. L. Mandich, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4088.
- [25] L. Butler, G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10750.
- [26] G. W. Lemire, G. A. Bishea, S. A. Heidecke, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 121.
- [27] S. C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4074.
- [28] C. Jin, K. J. Taylor, J. Conceicao, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *175*, 17.
- [29] M. A. Al-Laham, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 13; L. Lou, P. Nordlander, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1858.
- [30] T. P. Martin, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 197.
- [31] T. M. Miller, B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **1977**, *13*, 1; T. M. Miller in *Atomic and Molecular Polarizabilities, CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (Hrsg.: R. Lide), CRC, Boston, **1992**.
- [32] V. V. Kresin, *Phys. Rep.* **1992**, *220*, 1.
- [33] H. Scheffers, *Phys. Z. Sowjetunion* **1940**, *41*, 89.
- [34] R. Köppe, Dissertation, Ludwigs-Maximilians-Universität, München, **1992**.
- [35] L. C. Balbas, A. Rubio, J. L. Martins, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters* (Konferenzberichte der ISSPIC 8, Kopenhagen), im Druck.
- [36] N. F. Ramsey, A. Weis, *Phys. Bl.* **1996**, *52*, 859.
- [37] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1985**, *31*, 2539.
- [38] M. Sakurai, S. Schlecht, J. Woelckhaus, R. Schäfer, J. A. Becker, *Z. Phys. Chem. München* **1996**, *193*, 109.
- [39] H. J. Werner, W. Meyer, *Mol. Phys.* **1976**, *31*, 855.
- [40] R. Schäfer, J. A. Becker, *Z. Phys. Chem. München* **1996**, eingereicht.
- [41] C. Kittel, C. Y. Fong, *Quantentheorie der Festkörper*, 3. Aufl., Oldenbourg, München, **1989**, S. 203.
- [42] F. S. Ham, *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2524.
- [43] a) J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1979**; b) J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York, **1973**.
- [44] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846.
- [45] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [46] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 3415.
- [47] D. R. Penn, *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2093.
- [48] R. Tsu, L. Iroatti, J. F. Harvey, H. Shen, R. A. Lux, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, *283*, 437.
- [49] L.-W. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 1039.
- [50] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1046; V. Lehmann, U. Gösele, *ibid.* **1991**, *58*, 856.
- [51] R. Schäfer, J. A. Becker, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1996**, *54*, 10296.
- [52] R. Schäfer, J. A. Becker, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters* (Konferenzberichte der ISSPIC 8, Kopenhagen), im Druck.
- [53] Y. Kanemitsu, K. Suzuki, M. Kondo, H. Matsumoto, *Solid State Commun.* **1994**, *89*, 619; K. Furukawa, M. Fujino, N. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2744.
- [54] K. K. Das, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6620.
- [55] U. Röthlisberger, W. Andreoni, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 665.