

Technische Universität München
Fakultät für Physik
Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20
und
Max-Planck-Institut für Quantenoptik
Garching bei München

**Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an den
Bildpotentialzuständen der sauberen und edelgasbedeckten
Cu(100)- und Ru(0001)-Oberfläche**

Wolfram Thomas Berthold

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. S. Fischer
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. D. Menzel
2. Univ.-Prof. Dr. U. Höfer, Philipps-Universität Marburg
3. Univ.-Prof. Dr. M. Wolf, Freie Universität Berlin
(schriftliche Beurteilung)

Die Dissertation wurde am 27.12.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 5.3.2001 angenommen.

Zusammenfassung

Die Bildpotentialzustände der Oberflächen Cu(100) und Ru(0001) wurden mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) experimentell untersucht. Zum Zweck der Spektroskopie niederenergetischer Elektronen wurde eine neue UHV-Apparatur konstruiert und aufgebaut. Im Vergleich zu früheren Experimenten wurde eine Verbesserung der Energieauflösung um den Faktor 2, der Zählrate um mehr als den Faktor 10 erreicht. Es wurden Versuche an sauberem Cu(100), über die Entkopplung der Bildpotentialzustände durch Edelgaszwischenschichten sowie zur laserinduzierten Desorption von Ar/Cu(100) durchgeführt.

Die saubere Cu(100)-Oberfläche wurde zum einen mit zeitaufgelöster 2PPE-Spektroskopie untersucht. Die Linienbreite der Bildpotentialzustände hängt von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Abfragepuls ab. Durch Auswertung dieses Verhaltens mit optischen Blochgleichungen konnte die reine Dephasierungszeit des ($n=1$)-Zustands bestimmt werden. Zudem belegen die Untersuchungen, daß die Linienbreite für große Zeitverzögerungen fast ausschließlich von der reinen Dephasierungszeit des Zustands abhängt, nicht aber von seiner inelastischen Lebensdauer.

In winkelaufgelösten Experimenten wurde zum anderen die Dynamik der Elektronen in den zweidimensionalen Energiebändern der Bildpotentialzustände $n=1$ und $n=2$ in Abhängigkeit von ihrem Parallelimpuls untersucht. Die Kehrwerte der Lebensdauern steigen ungefähr linear mit der Elektronenenergie relativ zum jeweiligen Bandboden an. Dieser Anstieg wird in etwa zu gleichen Teilen durch die veränderte Kopplung an die Bandstruktur des Metallsubstrats und durch Intrabandstreuung verursacht. Der letztere Relaxationsmechanismus führt zu Kaskadenprozessen, die im Experiment nachgewiesen wurden. Als neuer, bislang unbekannter Zerfallsweg wurde die Resonanzstreuung zwischen zwei Bändern mit verschiedener Hauptquantenzahl entdeckt. Bei dieser erleiden die Elektronen keinerlei Energieverlust, es findet lediglich Impulsaustausch statt.

Ebenfalls an der Cu(100)-Oberfläche wurde eine systematische Studie der Einflüsse von Edelgasadsorption auf die Eigenschaften der Bildpotentialzustände durchgeführt. Dazu wurden bis zu 5 Atomlagen dicke, gut geordnete Adsorbatschichten der Edelgase Xe, Kr und Ar hergestellt. Die Lebensdauern zeigen eine charakteristische Variation mit der Elektronenaffinität des jeweiligen Edelgasfestkörpers. Im Fall von Ar liegt das Affinitätsniveau über dem Vakuumniveau, und im Experiment wird ein exponentielles Anwachsen der Lebensdauern mit der Schichtdicke beobachtet. Die

Adsorption von Xe oder Kr, deren Affinitätsniveaus beide unter dem Vakuumniveau liegen, führt zu einem qualitativ völlig andersartigen Verhalten. Die Lebensdauer des ($n=1$)-Zustands erreicht bei einer Bedeckung von ungefähr 4 Monolagen einen Sättigungswert, während die des ($n=2$)-Zustands nach einem anfänglichen Anstieg ab 3 Monolagen wieder abnimmt.

Einer einfachen Modellvorstellung zufolge wirken Edelgasschichten auf Bildpotentialzustände als abstoßende Barriere, deren Höhe der energetischen Lage des Affinitätsniveaus entspricht. Die Gesamtheit der Beobachtungen kann jedoch mit den bisherigen Kontinuumsmodellen zur Beschreibung der Edelgasschichten nicht befriedigend erklärt werden. Deswegen wurden diese um ein atomares Potential erweitert, das die diskrete Natur der Atome in der Schicht berücksichtigt und die elektronische Struktur der Adsorbatschichten nahe des Leitungsbandminimums gut wiedergibt. Die Ergebnisse dieses atomaren Modells stimmen mit den Messungen hervorragend überein. Zudem sagt es die Existenz einer neuen Art von Bildpotentialzuständen an der Metall-Edelgas-Grenzfläche voraus, die vollständig in der Edelgasschicht lokalisiert sind. Diese Grenzflächenzustände führen zu einem geschlossenen Bild der Physik von Bildpotentialzuständen an Edelgasschichten und ermöglichen außerdem eine anschauliche Erklärung der Meßdaten.

Bis zu einer Bedeckung von zwei Monolagen wurden zusätzlich Messungen mit Quantenbeatspektroskopie vorgenommen. Aufgrund der Präzision dieser Methode konnten die Bindungsenergien der Zustände $n=1$ bis $n=4$ mit großer Genauigkeit bestimmt werden. An den Edelgasmonoschichten wurden ebenfalls winkel- und zeitaufgelöste Versuche angestellt. Wie schon für die saubere Cu(100)-Oberfläche steigen auch hier die Zerfallsraten linear mit der Elektronenenergie an. Eine vergleichende Studie zeigt, daß dieser Anstieg in derselben Weise mit der Kopplung an das Metallsubstrat skaliert, wie die Zerfallsrate der Elektronen in normaler Emission am Bandminimum. Schließlich wurden in Abhängigkeit von der Dicke der Adsorbatschichten starke Oszillationen des 2PPE-Meßsignals beobachtet. Diese kommen durch Resonanzen der Wellenfunktionen in den Schichten sowie durch Änderungen ihrer relativen räumlichen Phasenlage zustande.

Auf der Ru(0001)-Oberfläche existieren zwei unterschiedliche Xe-Monolagenphasen. Zwischen der kommensurablen und der inkommensurablen Monoschicht treten signifikante Lebensdauerunterschiede der Zustände $n=1$ und $n=2$ auf. Diese können durch Änderungen in der elektronischen Struktur der Adsorbatschicht sowie durch deren Kopplung an das Metall begründet werden.

Unter Beschuß mit UV-Laserlicht wurde mit Hilfe des ($n=1$)-Bildpotentialzustands Desorption aus den Ar-Schichten auf Cu(100) nachgewiesen. Die Reaktion wird durch einen Einphotonenprozeß eingeleitet. Der extrem kleine Wirkungsquerschnitt steigt nach Koadsorption geringer Mengen von Restgas um eine Größenordnung an. Diese Ergebnisse finden im Rahmen des Menzel-Gomer-Redhead-Modells eine qualitative Erklärung.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Einleitung	1
1. Grundlagen	5
1.1 Bildpotentialzustände	5
1.2 Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission	7
1.3 Entkopplung durch Edelgaszwischenschichten	10
2. Experiment	13
2.1 Das UHV-System	13
2.1.1 Konzeption	13
2.1.2 Probenpräparation	18
2.1.3 Präparation der Edelgasschichten	20
2.1.4 Charakterisierung des Elektronenanalysators	26
2.2 Das optische System	33
3. Experimente an sauberem Cu(100) in normaler Emission	39
3.1 Bindungsenergien, Lebensdauern, 2PPE-Signal, Quantenschwebungen	39
3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie	50
4. Winkelaufgelöste Experimente an sauberem Cu(100)	57
4.1 Spektroskopie	57
4.1.1 Dispersion und effektive Massen	58
4.1.2 Winkelabhängigkeit des Anregungsquerschnitts	60
4.2 Winkelaufgelöste Lebensdauern	62
4.2.1 Ergebnisse	63
4.2.2 Qualitative Diskussion und Vergleich mit der Vielteilchentheorie	65
4.2.3 Simulationsmodelle	68
4.2.4 Ergebnisse der Simulation und Diskussion	73
5. Xe, Kr und Ar auf Cu(100)	81
5.1 Bindungsenergien und Lebensdauern in normaler Emission	82
5.1.1 Ergebnisse	82

5.1.2	Qualitative Diskussion	89
5.1.3	Vergleich der Modellpotentiale	94
5.1.4	Konstruktion des atomaren Potentials	97
5.1.5	Ergebnisse und Diskussion des atomaren Modells	101
5.2	Quantenschwebungen	104
5.3	Entwicklung der elektronischen Struktur und Grenzflächenzustände	108
5.3.1	Experimentelle Ergebnisse	108
5.3.2	Diskussion und Modellierung	109
5.4	Winkelabhängigkeit der Lebensdauern	118
5.5	Oszillationen des 2PPE-Signals	126
5.6	Ausblick: Möglichkeit der Elektronenlokalisierung auf Ar-Multilagern	131
6.	Xe-Schichten auf Ru(0001)	135
6.1	Experimentelle Besonderheiten	135
6.2	Ergebnisse	137
6.3	Modellierung und Diskussion	140
7.	Laserinduzierte Desorption von Ar/Cu(100)	149
7.1	Meßmethode	149
7.2	Ergebnisse	151
7.3	Diskussion und Modellierung	154
Glossar	165
A.	Experimentelle Details	167
A.1	Punktschweißen des Cu(100)-Einkristalls	167
A.2	Bestimmung des Strahldurchmessers auf der Probe	170
A.3	Formelsammlung zum Parallelimpuls	171
B.	Beschreibung des 2PPE-Prozesses	175
C.	Wellenmechanische Modellierung der Bildpotentialzustände	183
C.1	Berechnung der Observablen und numerische Umsetzung	183
C.2	Sauberes Metall und Kontinuumsmodelle der Edelgaschichten	185
D.	Abschätzungen	191
D.1	Interbandstreuung durch Punktdefekte	191
D.2	Aufheizen der Probe durch Laserbeschuß	193
Literaturverzeichnis	202

Einleitung

*Entia non sunt multiplicanda praeter necessitatem*¹. Dieser dem Wahlmünchner William of Occam zugeschriebene Grundsatz trifft auf diese Arbeit zu und trifft auch nicht zu. Vordergründig gruppieren sich die Inhalte der einzelnen Kapitel um Bildpotentialzustände an Metalloberflächen, die entweder selbst Objekt der Untersuchung sind oder als Meßsonden eingesetzt werden. Dahinter eröffnet sich jedoch ein Universum an Möglichkeiten.

Die Frage nach der Lebensdauer eines Elektrons, Lochs oder Exzitons an einer Oberfläche ist für sich genommen bereits ein interessantes Problem, da diese maßgeblich von der Wechselwirkung des Quasiteilchens mit dem Vielteilchensystem der Elektronen im Metall bestimmt wird. Im Vergleich zum Festkörperinneren ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung an Oberflächen erheblich modifiziert. Einerseits bewirkt die räumliche Separation der Wellenfunktionen vom Metallvolumen eine schwächere Kopplung. Andererseits ist aber die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung mit den Oberflächenzuständen oder oberflächennahen Zuständen des Metalls stark herabgesetzt. Außerdem bricht die Anwesenheit der Oberfläche die Translationssymmetrie des Festkörpers. Dadurch verringert sich die Dimensionalität um einen Freiheitsgrad, was großen Einfluß auf den Phasenraum hat, der für den Zerfall des angeregten Quasiteilchens zur Verfügung steht.

Auf dem Gebiet der Photochemie an Oberflächen kommt diesem Themenkreis eine Schlüsselposition zu, die am Beispiel von Desorptionsreaktionen, die durch elektronische Anregungen induziert werden (desorption induced by electronic transitions, DIET), besonders klar erkannt werden kann. So sagt das bekannte Menzel-Gomer-Readhead-Modell voraus, daß die Desorptionsausbeute nach einer, nicht notwendigerweise durch Licht hervorgerufenen, elektronischen Anregung in kritischer Weise von der Lebensdauer des angeregten Zustands abhängt [1,2]. Der Grund hierfür liegt darin, daß das adsorbierte Molekül oder Atom lange genug auf der abstoßenden angeregten Potentialkurve verweilen muß, um ausreichend kinetische Energie zur Überwindung des anziehenden Grundzustandspotentials zu erlangen. Die Kopplung einer elektronischen Adsorbatanregung an das Metallsubstrat ist in der Regel überaus stark, so daß diese durch Ladungstransfer innerhalb weniger Femtosekunden oder noch schneller abgeregt wird.

Die Bestimmung der Zerfallszeiten stellt für Experiment und Theorie eine große

¹ etwa: Man soll die Zahl der Untersuchungsgegenstände nicht ohne Not vermehren.

Herausforderung dar. Zum einen kann ihre Zeitskala mit der heute zur Verfügung stehenden Lasertechnologie nicht aufgelöst werden und bleibt anderen Techniken wie der resonanten Raman-Auger-Spektroskopie vorbehalten [3]. Zum anderen unterscheidet sich die Elektron-Elektron-Wechselwirkung an Oberflächen sehr von den Verhältnissen im Metallvolumen und erfordert aufwendige theoretische Verfahren. Außerdem kann die in anderen Bereichen sehr erfolgreiche Dichtefunktionaltheorie bisher nicht eingesetzt werden, da ihr Grundkonzept elektronische Anregungen nicht beinhaltet.

Bildpotentialzustände an Metalloberflächen hingegen besitzen Lebensdauern von einigen 10 fs, die mit modernen Lasermethoden genau bestimmt werden können. Dazu bietet sich insbesondere die zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an (two-photon photoemission, 2PPE), die eine Messung der Dynamik angeregter Elektronen zwischen Fermienergie und Vakuumniveau direkt in der Zeitdomäne gestattet. Bildpotentialzustände weisen einen ausgesprochenen Modellcharakter auf. Im Grunde handelt es sich bei ihnen um einzelne Elektronen, die sich vor dem Metall fast vollständig im Vakuum befinden. Ihre Analogie besitzen sie im Problem des eindimensionalen Wasserstoffatoms. Viele ihrer Eigenschaften, wie ihre Bindungsenergien und Wellenfunktionen, können daher bereits im Einteilchenbild sehr gut beschrieben werden. Ihre konzeptionelle Einfachheit macht es möglich, die Kopplung elektronischer Anregungen an das Metall auf einer fundamentalen Ebene zu verstehen. Das Studium von Bildpotentialzuständen gewährt detaillierte Einblicke, in welcher Weise einzelne Relaxationspfade zum Zerfall der Anregung beitragen. Als besonders fruchtbar erwies sich in diesem Zusammenhang, daß zeitgleich mit dem experimentellen Fortschritt in zunehmendem Maße vielteilchentheoretische Methoden eingesetzt wurden, die eine genaue Berechnung der Lebensdauern dieser Oberflächenzustände erlauben. Als Ergänzung sei noch angemerkt, daß die bislang einzige Lebensdauerermessung einer elektronischen Adsorbatanregung an dem System Cs/Cu(111) gelang [4, 5], dessen, mit 10–50 fs überaus langlebiger, $|6s + 6p_z\rangle$ -Zustand als ein über dem Cs-Atom vor der Oberfläche lokalisierter Bildpotentialzustand aufgefaßt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit werden Bildpotentialzustände mit der Methode der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission untersucht. Die Kopplung dieser Zustände an das Metallsubstrat spiegelt sich direkt in ihren Lebensdauern, aber auch in ihren Bindungsenergien wieder. Den Hauptteil der Arbeit nimmt die Fragestellung ein, inwieweit diese Kopplung gezielt reduziert werden kann. Dazu eignen sich vor allem physisorbierte, isolierende Schichten aus Edelgasatomen [6], die auch bei hohen Bedeckungen gut geordnet und lagenweise aufgewachsen werden können. Der Einfluß der Edelgase Xe, Kr und Ar auf die Bildpotentialzustände der Cu(100)-Oberfläche wird in Kapitel 5 behandelt. Ziel ist es dabei, durch eine vergleichende Studie der unterschiedlichen Gasarten und durch Variation der Schichtdicke ein grundlegendes Verständnis der Physik von Bildpotentialzuständen an diesen Adsorbatschichten zu gewinnen. Diese Versuche werden durch Studien an der Ru(0001)-Oberfläche ergänzt. Auf ihr existieren zwei Monolagenphasen von Xe-Atomen mit unterschiedlicher Struk-

tur und Dichte, deren Auswirkungen auf die Kopplungseigenschaften der Bildpotentialzustände in Kapitel 6 erforscht werden.

Den Beginn der Arbeit bilden zwei Kapitel, die die Untersuchung der sauberen Cu(100)-Oberfläche zum Gegenstand haben. Die Kopplung der Bildpotentialzustände an das Metall bedingt nicht nur deren endliche Lebensdauer, sondern geht auch in die sogenannte reine Dephasierungszeit ein, die als Ausdruck des Verlusts der Phasenkohärenz der Wellenfunktion zustande kommt. Der Umstand, daß Bildpotentialzustände wohldefinierte, gebundene und langlebige Zustände sind, begünstigt das Studium dieser Kohärenzphänomene. In Kapitel 3 werden aus Experimenten mit zeitaufgelöster 2PPE-Spektroskopie Informationen über das reine Dephasieren eines Bildpotentialzustands abgeleitet. Ferner werden die zu Vergleichszwecken unternommenen Messungen der Bindungsenergien und Lebensdauern vorgestellt.

Die Bildkraft bindet Elektronen nur in der Koordinate senkrecht zur Oberfläche, parallel dazu können sie sich nahezu ungehindert bewegen. Der mit dieser Bewegung verbundene Elektronenimpuls ist im 2PPE-Prozeß eine Erhaltungsgröße. Daher kann mittels winkelaufgelöster Experimente die Elektronendynamik in dem zweidimensionalen Bändersystem der Bildpotentialzustände verfolgt werden. In Kapitel 4 wird die Fragestellung bearbeitet, ob sich zum einen die Kopplung an das Metall mit dem Parallelimpuls der Elektronen ändert und ob zum anderen Zerfallsmechanismen existieren, die innerhalb der Bildpotentialbänder ablaufen.

Zum Abschluß behandelt Kapitel 7 die laserinduzierte Desorption von Ar-Atomen von der Cu(100)-Oberfläche. Dieses Kapitel unterscheidet sich von den restlichen insofern, als hier die Bildpotentialzustände nicht selbst studiert werden, sondern dem Nachweis der Desorption dienen. Damit führt es einerseits von der Kernfrage dieser Arbeit weg, schließt aber andererseits den Kreis zu den eingangs erwähnten durch elektronische Anregungen stimulierten Adsorbatreaktionen an Oberflächen.

In dem sich nun unmittelbar anschließenden Kapitel 1 werden die Grundideen der Bildpotentialzustände, der experimentellen Technik der zeitaufgelösten 2PPE sowie der Entkopplung elektronischer Anregungen durch Edelgaszwischenschichten näher erläutert. Ergänzungen zu diesen einleitenden Worten finden sich zudem jeweils am Beginn der einzelnen Kapitel.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Bildpotentialzustände

Bildpotentialzustände wurden vor 36 Jahren erstmals von W. Sommer bei Experimenten an flüssigem Helium beobachtet, jedoch nicht als solche gedeutet [7]. Ihre Existenz an Metalloberflächen wurde 1978 von P. Echenique und J. Pendry vorhergesagt [8]. Der experimentelle Nachweis gelang 6 Jahre später zeitgleich den Arbeitsgruppen um F. Himpsel und V. Dose mit inverser Photoemission [9, 10] und im Jahr darauf W. Steinmann und Mitarbeitern mit, damals noch nicht zeitaufgelöster, 2PPE [11]. Übersichten über die 2PPE-Spektroskopie von Bildpotentialzuständen an Metalloberflächen bieten die Artikel von Th. Fauster und W. Steinmann [12] sowie von R. Osgood, Jr. und X. Wang [13]. Das erste zeitaufgelöste Experiment an Bildpotentialzuständen geht auf R. Schoenlein *et al.* zurück [14]. Die Thematik wurde von ihnen jedoch später nicht weiter verfolgt. Systematische Untersuchungen mit zeitaufgelöster 2PPE wurden in jüngerer Zeit im wesentlichen von U. Höfer, Th. Fauster und Mitarbeitern in Garching [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26] (jetzt Marburg bzw. Erlangen), Ch. Harris *et al.* in Berkeley [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34] und M. Wolf *et al.* in Berlin [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45] durchgeführt. Aktuelle Entwicklungen sowie Arbeiten auch von anderen Gruppen finden sich in verschiedenen Beiträgen zu den Sonderheften Ref. [46, 47, 48]. Auf theoretischer Seite verfolgen P. Echenique und Mitarbeiter in San Sebastián seit einigen Jahren sehr erfolgreiche Ansätze [49, 50, 51, 52]. In der Folge ist es heute möglich, im Rahmen des Vielteilchenformalismus der GW-Näherung die Lebensdauer von Bildpotentialzuständen als Kehrwehrt des Imaginärteils der Selbstenergie in guter quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment vorherzusagen. Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten bietet Ref. [53].

In diesem Kapitel werden nun die grundlegenden Eigenschaften von Bildpotentialzuständen an den Oberflächen einkristalliner Metalle vorgestellt. Ein einzelnes Elektron vor einer Metalloberfläche polarisiert die oberflächennahen Elektronen des Metalls. Das daraus resultierende anziehende Potential kann äquivalent durch eine positive Spiegelladung im Metall beschrieben werden. Wenn im Kristall in der Nähe des Vakuumniveaus eine Bandlücke existiert, so daß das Elektron nicht tief in sein Volumen eindringen kann, dann kommt es zur einer dem Wasserstoffatom ähnlichen Serie

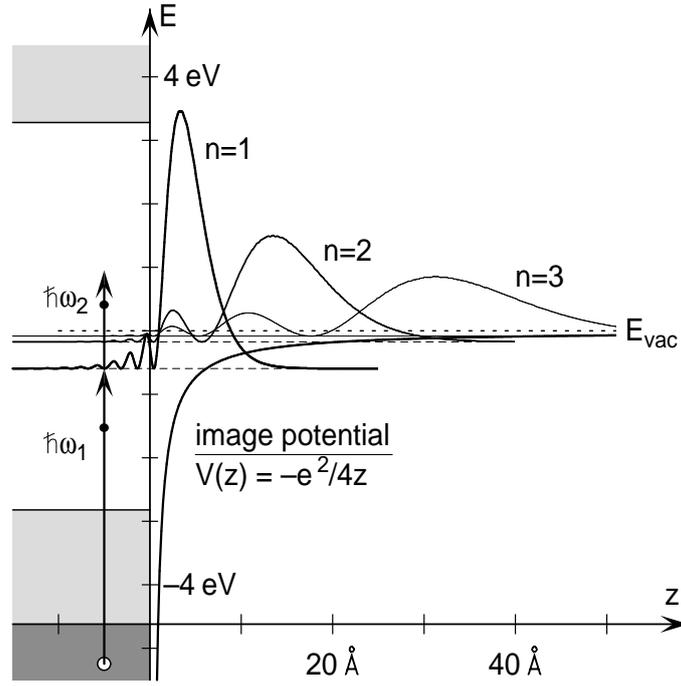


Abb. 1.1: Wahrscheinlichkeitsdichten der drei ersten Bildpotentialzustände auf Cu(100). Links im Bild ist die Bandlücke der projizierten Volumenbandstruktur angedeutet.

von Zuständen, deren Energien gegen das Vakuumniveau konvergieren. Abb. 1.1 zeigt exemplarisch für die Cu(100)-Oberfläche die berechneten Wahrscheinlichkeitsdichten der Zustände $n=1$ bis $n=3$. Da das Bildpotential um den Faktor 4 schwächer ist als das Coulomb-Potential des Wasserstoffkerns, beträgt die Bindungsenergie dieser Bildpotentialzustände maximal ein Sechzehntel der Rydberg-Energie:

$$E_n = E_{\text{vac}} - \frac{0.8504\text{ eV}}{(n+a)^2} \quad (1.1)$$

n bezeichnet, wie üblich, die Hauptquantenzahl. Die Zahl a wird als Quantendefekt bezeichnet und hat ihren Ursprung in der Anpassung der wasserstoffartigen Lösungen der Schrödingergleichung im Vakuum an die exponentiell gedämpften Wellenfunktionen im Metallvolumen. Die Größe des Quantendefekts hängt von der energetischen Lage der Bildpotentialzustände in der projizierten Volumenbandlücke ab und beträgt $a = 0$ an der Oberkante der Bandlücke und $a = 1/2$ an deren Unterkante [54].

Bildpotentialzustände zerfallen fast ausschließlich durch Elektron-Loch-Paar-Anregung im Metall. Deswegen kann ihre Lebensdauer τ häufig erfolgreich mit der Näherung der sogenannten “bulk penetration“ abgeschätzt werden [12]:

$$\tau^{-1} \simeq p \times \Gamma_b, \quad p = \int_{-\infty}^0 dz |\Psi(z)|^2 \quad (1.2)$$

In dieser Beziehung stellt $\Psi(z)$ die Wellenfunktion dar. Die Näherung geht davon aus, daß die Lebensdauer umgekehrt proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit p des Elektrons im Metall ist (bulk penetration). $1/\Gamma_b$ ist die Lebensdauer der Volumenzustände bei der Energie des Bildpotentialzustandes. Elektronen in Bildpotentialzuständen sind hauptsächlich vor der Oberfläche im Vakuum lokalisiert, so daß sie verhältnismäßig große Lebensdauern besitzen, die für den ($n=1$)-Zustand typischerweise zwischen 10 fs und 50 fs liegen. Mit zunehmender Quantenzahl n sind die Elektronen immer weiter vom Metall entfernt, so daß ihre Lebensdauer rasch zunimmt. Im Grenzfall hoher Quantenzahlen erwartet man, daß die Lebensdauer wie $(n+a)^3$ ansteigt, was von der klassischen Umlaufperiode der Elektronen im Bildpotential abgeleitet ist.

Neben dem Quantendefekt a hängt ebenfalls die Aufenthaltswahrscheinlichkeit p der Bildpotentialzustände im Metall, und damit ihre Lebensdauer, von der energetischen Lage in der Volumenbandlücke ab (Abb. 1.2). In der Mitte der Bandlücke ist der Volumenanteil der Wellenfunktion stark gedämpft, was zu einer großen Lebensdauer führt. An den Bandkanten hingegen sind die Bildpotentialzustände mit Volumenzuständen energetisch entartet und die Elektronen können ungehindert in das Metall eindringen. Das hat z.B. zur Folge, daß der ($n=1$)-Zustand an der (100)-Oberfläche von Kupfer, wo er sich in etwa in der Mitte der Bandlücke befindet, doppelt so lange lebt wie an der (111)-Oberfläche, wo er knapp unterhalb der Oberkante der Bandlücke liegt [17, 35].

Elektronen in Bildpotentialzuständen sind nur senkrecht zur Oberfläche gebunden und können sich parallel dazu fast frei bewegen. Da sich die Elektronen hauptsächlich vor dem Metall befinden, ist der Einfluß von Korrugation gering und die effektiven Massen liegen meist nahe bei Eins. In Abb. 1.3 ist die Dispersion der Zustände $n=1$ und $n=2$ in der auf die (100)-Oberfläche projizierten Bandstruktur von Kupfer dargestellt. Aus der Abbildung ist bereits ersichtlich, daß die Lebensdauern eine Abhängigkeit vom Parallelimpuls k_{\parallel} zeigen sollten. Zum einen ändert sich die relative Lage der Bildpotentialzustände in der Bandlücke. Zum anderen hängt der Phasenraum der für den Zerfall zur Verfügung stehenden Endzustände vom Elektronenimpuls ab.

1.2 Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission

Die erste Messung mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission (two-photon photoemission 2PPE) an einer Oberfläche wurde vor 18 Jahren von R. Williams und Mitarbeitern durchgeführt [56]. Übersichten über die ersten Jahre, während derer zunächst Halbleiter untersucht wurden, finden sich in Artikeln von J. Bokor [57] und R. Haight [58]. In jüngerer Zeit wurde die zeitaufgelöste 2PPE auch auf das Studium von Elektronenlebensdauern in Metallen angewandt. Eine Zusammenfassung eines Teils dieser Arbeiten wird von H. Petek in Ref. [59] gegeben.

Im Lauf der Jahre wurde die Methode vielfach erweitert und variiert. An dieser Stelle soll lediglich die 2PPE mit Licht optischer Frequenzen, wie sie in dieser Arbeit angewandt wurde und heute in der Folge des Siegeszugs des Ti:Saphir-Lasers zunehmende Verbreitung findet, kurz beschrieben werden. Das Prinzip ist auf der linken Seite von Abb. 1.1 skizziert. Ein kurzer Laser-Pumppuls regt Elektronen von besetzten Zuständen unterhalb des Ferminiveaus in normalerweise unbesetzte Zwischenzustände über dem Ferminiveau an. Nach einer gewissen Zeitverzögerung folgt der Abfragepuls und hebt einen Teil der angeregten Elektronen, sofern sie nicht bereits relaxiert sind, ins Kontinuum über das Vakuumniveau, wo sie in einem Spektrometer energieselektiv nachgewiesen werden. Die 2PPE ist damit eine Methode zur Spektroskopie unbesetzter elektronischer Zustände, die die ältere Technik der inversen Photoemission in bezug auf die Energieauflösung um bis zu eine Größenordnung übertrifft. In der Regel werden die Photonenenergien $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ der Laserpulse ein wenig kleiner als die Austrittsarbeit gewählt, da sonst Einphotonen-Photoemission möglich wäre, deren Signal um viele Größenordnungen stärker ist. Die 2PPE ist damit nahezu untergrundfrei. Gleichzeitig bedeutet dies aber eine Begrenzung der mit dieser Methode zugänglichen Zustände auf den Bereich zwischen Fermienergie und Vakuumniveau. Diese Einschränkung gilt dagegen nicht für die soeben erwähnte inverse Photoemission, so daß mit dieser auch Zustände oberhalb des Vakuumniveaus spektroskopisch untersucht werden können.

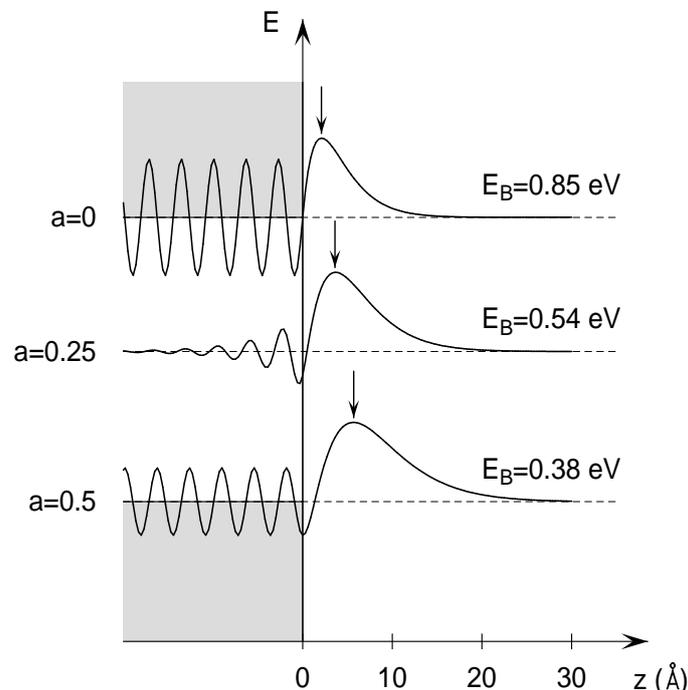


Abb. 1.2: Die Wellenfunktion des $(n=1)$ -Zustands in Abhängigkeit von der energetischen Lage in der projizierten Bandlücke.

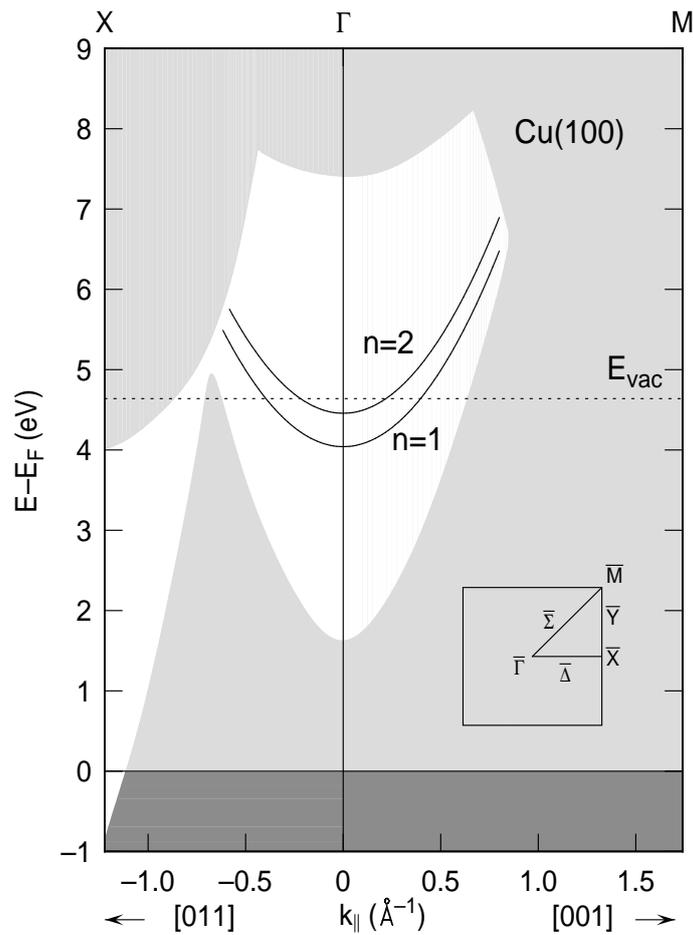


Abb. 1.3: Bandstruktur der Cu(100)-Oberfläche nach Ref. [55]. Volumenbänder sind als schattierte Bereiche eingezeichnet.

Die Lebensdauer τ eines angeregten Zustands, die auch als Energierelaxationszeit oder T_1 -Zeit bezeichnet wird, kann durch Variation der Zeitverzögerung Δt zwischen den beiden Laserpulsen direkt gemessen werden, wobei das Elektronenspektrometer auf eine feste Energie eingestellt wird. Von besonderem Vorteil ist dabei der Einsatz von unterschiedlichen Farben für die beiden Laserpulse, da dann durch die Asymmetrie der (verzögerungs-) zeitabhängigen Meßkurve zwischen Anregung und Abfrage unterschieden werden kann. Unter der Voraussetzung, daß Kohärenzphänomene keine Rolle spielen, kann der zweistufige Prozeß durch Ratengleichungen beschrieben werden. Die Lichtintensitäten sind normalerweise so gering, daß keine Sättigungseffekte auftreten, und man erhält das zeitabhängige Meßsignal $S(\Delta t)$ als Faltung einer mit der Zeitkonstante τ abklingenden einseitigen Exponentialfunktion mit einer Instrumentenfunktion g , die ihrerseits eine Faltung der zeitabhängigen Lichtintensitäten der

beiden Laserpulse ist:

$$\begin{aligned}
 S(\Delta t) &\propto \int_0^{\infty} dt \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] g(\Delta t - t) \quad , \\
 g(t) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} d\eta I_1(\eta) I_2(t - \eta) \quad .
 \end{aligned}
 \tag{1.3}$$

Eine allgemeinere Beschreibung des 2PPE-Prozesses wird in Anhang B gegeben.

Wie in der konventionellen Photoelektronenspektroskopie (UPS) ist der Impuls parallel zur Oberfläche in der 2PPE eine Erhaltungsgröße. Aus der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen und dem Emissionswinkel ϕ relativ zur Oberflächennormalen kann daher der Parallelimpuls k_{\parallel} des Zwischenzustands bestimmt werden:

$$k_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_{kin}} \sin \phi \quad .
 \tag{1.4}$$

m ist dabei die freie Elektronenmasse.

Eine sehr leistungsfähige Erweiterung fand die zeitaufgelöste 2PPE erst vor wenigen Jahren [15]. Wenn der Energieabstand zweier diskreter (Bildpotential-) Zustände im Bereich der Bandbreite des anregenden Laserpulses oder darunter liegt, erfolgt deren Anregung kohärent und im zeitabhängigen Meßsignal werden Quantenschwebungen beobachtet. Aus der Oszillationsfrequenz ergibt sich der Energieabstand der beiden Zustände mit einer Präzision, die mit konventioneller Spektroskopie nur schwer zu erreichen wäre. Da sich die Oszillationen nur so lange fortsetzen, wie eine Phasenkohärenz zwischen den beiden Zuständen besteht, ist die sogenannte Phasenrelaxationszeit (T_2 -Zeit) der Messung direkt zugänglich. Aus der Einhüllenden des Meßsignals kann schließlich die Lebensdauer (T_1 -Zeit) abgeleitet werden. Diese als Quantenbeatspektroskopie bekannte Technik hat sich inzwischen zu einer etablierten Meßmethode entwickelt und wurde unter anderem zur Untersuchung von Unordnungs-Ordnungsübergängen in Adsorbatschichten eingesetzt [20].

1.3 Entkopplung durch Edelgaszwischen-schichten

Das Konzept der Entkopplung elektronischer Anregungen durch Edelgaszwischen-schichten wurde bereits vor 10 Jahren in UPS-Experimenten an $N_2/Ni(111)$ erfolgreich eingesetzt [6]. Durch Adsorption einer Xe-Monolage konnte die Lebensdauer-verbretterung aufgrund des Zerfalls des Valenzlochs soweit reduziert werden, daß sich die Schwingungsfeinstruktur auflösen ließ. Des weiteren wurde erst kürzlich gezeigt, daß mit Hilfe von Edelgasadsorbatschichten auch exzitonische Anregungen von Metallsubstraten entkoppelt werden können [60, 61].

Im Zusammenhang mit Bildpotentialzuständen finden sich in der Literatur fast ausschließlich Arbeiten zu Xe-Lagen auf den dichtgepackten (111)-Oberflächen von

Kupfer und Silber [62, 63, 28, 64, 65, 35, 29, 30, 38, 37, 42, 43, 32]. Daneben wurden Adsorbatschichten von Alkanen [62, 66, 27, 28, 29, 31, 33], anderen organischen Molekülen [62, 41, 34, 44], Stickstoff [43] sowie Heteroschichtsysteme [39, 42, 45] untersucht. Die Adsorption von Xe-Multilagungen auf der Ag(111)- bzw. der Cu(111)-Oberfläche führt zu einem Lebensdaueranstieg des ($n=1$)-Zustands um mehr als eine Größenordnung. Zur Erklärung wurde vorgeschlagen, daß die Xe-Schichten eine abstoßende Barriere für niederenergetische Elektronen bilden. Die Höhe dieser Barriere ist durch die Energieposition der Bandlückenoberkante in der isolierenden Schicht bestimmt, d.h. des Leitungsbandminimums bzw. des Affinitätsniveaus. Im Falle des Xe-Festkörpers liegt diese um -0.5 eV unter dem Vakuumniveau. Die Schichten stellen daher nach Gl. 1.1 lediglich für den ($n=1$)-Zustand eine Barriere dar. Die Energien der schwächer gebundenen höheren Zustände liegen darüber, so daß diese in die Schichten eindringen können. Als direkte Konsequenz wurden Oszillationen der Lebensdauern dieser Zustände mit der Dicke der Xe-Schichten beobachtet, die von potentialtopfähnlichen Resonanzen der Elektronenwellenfunktion herrühren [30].

Die alten Studien werden in der vorliegenden Arbeit in drei wesentlichen Punkten erweitert. i) An der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche liegen die Bildpotentialzustände nahe an der Oberkante der Volumenbandlücke. Da Edelgasadsorption die Austrittsarbeit erniedrigt, werden die Bildpotentialzustände, die zum Vakuumniveau hin konvergieren, weiter in den verbotenen Bereich der Bandlücke hineingeschoben. Die Elektronenwellenfunktionen sind im Metall nun stärker gedämpft, was nach Gl. 1.2 zu einem Anwachsen der Lebensdauern führt (vgl. Abb. 1.2). An der Cu(100)- und der Ru(0001)-Oberfläche, die hier Gegenstand der Experimente sind, liegen die Bildpotentialzustände in der Mitte der Bandlücke, so daß der Austrittsarbeitseffekt bedeutungslos ist und der Einfluß der Edelgasbarriere isoliert untersucht werden kann. ii) Die Energieposition des Affinitätsniveaus relativ zum Vakuumniveau beträgt in den Festkörpern von Xe, Kr und Ar -0.5 eV, -0.3 eV und $+0.25$ eV (vgl. Tab. C.2). Durch Variation der Gassorte und der Schichtdicke können somit die Höhe und Breite der Barriere systematisch verändert werden, wobei die geometrische und, abgesehen von der Elektronenaffinität, weitestgehend auch die elektronische Struktur nicht von der Art des adsorbierten Edelgases abhängt. Für verschiedene Edelgase gewonnene experimentelle Ergebnisse können deshalb direkt miteinander verglichen werden. iii) Edelgasschichten wurden bisher, unter Vernachlässigung der diskreten Natur der Atome, mit sogenannten Kontinuumsmodellen beschrieben (siehe Anhang C), ein detailliertes mikroskopisches Verständnis steht aber noch aus. Gestützt auf einen umfangreichen Datensatz ist es möglich, die bisherigen Modelle auf einer atomaren Ebene weiterzuentwickeln.

Kapitel 2

Experiment

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Experiment mit dem Namen ZAPES (**Z**eit**A**ufgelöste **P**hoto**E**lektronen**S**pektroskopie) aufgebaut. Die folgenden Abschnitte dienen der Charakterisierung und beschreiben eine Reihe von Techniken, die während des Aufbaus angewandt oder entwickelt wurden.

2.1 Das UHV-System

2.1.1 Konzeption

Die Konstruktion der neuen UHV-Kammer war maßgeblich durch drei Vorgaben beeinflusst: i) ein möglichst gutes und sauberes Vakuum ii) Spektroskopie niederenergetischer Elektronen iii) kryogene Proben Temperaturen. Zudem sollten Bedienbarkeit durch nur eine Person sowie größtmögliche Flexibilität sichergestellt werden. Die Kammer wurde am Max-Planck-Institut für Quantenoptik (MPQ) in Garching konstruiert und bei ITL (St. Leonards-on-Sea, England) aus Edelstahl gefertigt, Abb. 2.1 zeigt eine dreidimensionale Ansicht.

Aufbau

Die Apparatur verfügt über zwei Meßebenen die im Abstand von 175 mm übereinander liegen. Sämtliche Flansche sind auf das Zentrum der jeweiligen Meßebene orientiert. Die untere Meßebene enthält das Massenspektrometer (Balzers QMG 511) und ist zudem für den nachträglichen Einbau eines Elektronen-Flugzeitspektrometers vorbereitet. Die restlichen Geräte für die Analytik und Probenpräparation befinden sich in der oberen Ebene. Das Herzstück des Experiments bildet der hemisphärische Elektronenanalysator (VSI HSA150) mit einem Bahnradius von 150 mm und einem Detektor mit fünf Channeltrons (siehe Kapitel 2.1.4). Die Kammer verfügt über eine Röntgenröhre mit Al/Mg Doppelanode (VG XPS/1, Länge 350 mm) und eine Gasentladungslampe (VG UPS/1), die in dieser Arbeit jedoch nicht verwendet wurde. In der oberen Ebene liegen außerdem eine Sputterkanone (Varian Modell 981-2046), eine 3-Gitter LEED-Optik (Omicron Spectaleed), sowie eine selbstgebaute Gasdusche. Die

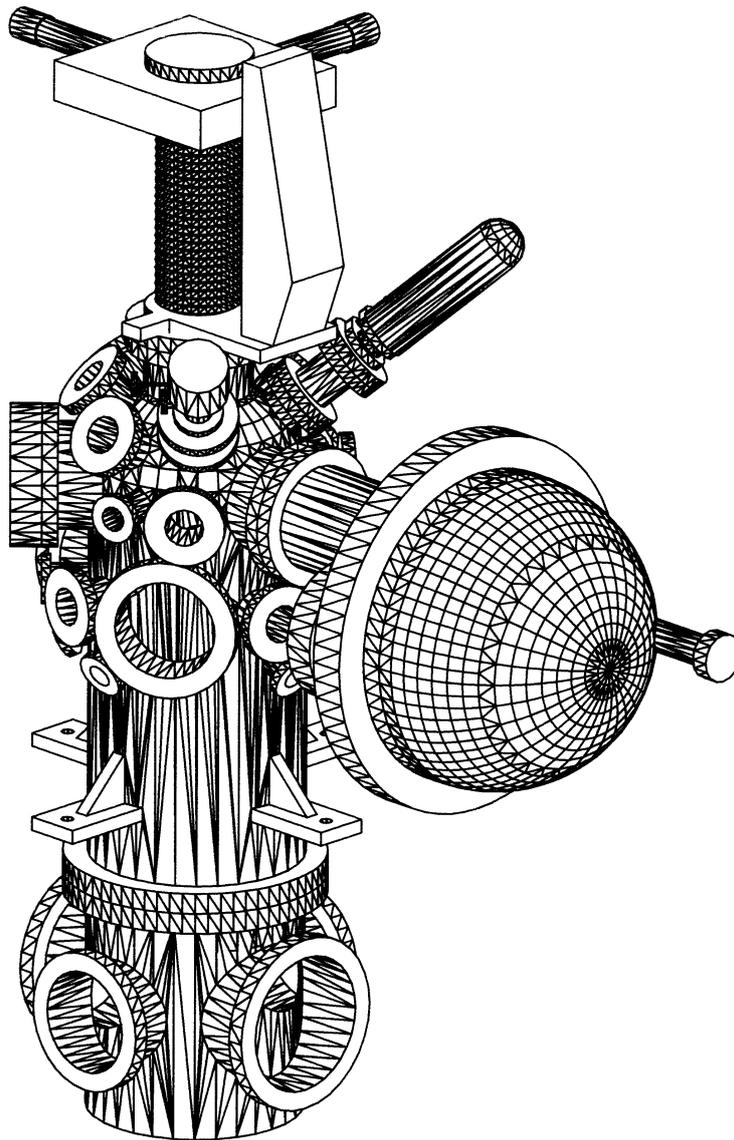


Abb. 2.1: Ansicht der ZAPES UHV-Kammer.

Probe kann mittels eines xyz-Manipulators (U.H.V. Instruments Modell 3000400227) verfahren und mittels einer Drehdurchführung (Thermionics Northwest RNN400) um die vertikale Kammerachse gedreht werden. Vertikale Translation und Rotation werden von Schrittmotoren angetrieben. Die Apparatur ruht auf einem Stahlgestell, der Elektronenanalysator wird durch einen Aluminiumträger gesondert abgestützt. Unterhalb der eigentlichen Kammer liegt der Pumpensumpf in Form eines Kreuzstücks. An ihn sind eine hochverdichtende Turbomolekularpumpe (Balzers TMU520) und eine Titansublimationspumpe angeflanscht. Eine Membranpumpe (Balzers MD4T) garantiert ein ölfreies Vorvakuum, ein elektropneumatisches Schiebeventil schützt das System gegen Ausfälle der Pumpen. Die Stäbe des Titansublimators (Balzers USP035)

tauchen direkt in den Pumpensumpf ein, was einen guten Leitwert der Pumpe sicherstellt, das zylindrische Kühlschild wurde aus Kupferrohr selbst gebogen und ist zur Vermeidung von Titanverdampfung in die Kammer mit einem dünnen Kupferblech umhüllt. Das System erreicht nach zwei Tagen Ausheizen bei 160°C einen Basisdruck von 6×10^{-11} mbar bei Raumtemperatur. Das Restgasspektrum läßt keine Verunreinigungen durch langkettige Kohlenwasserstoffe erkennen. Das ist kompatibel mit der Beobachtung, daß der Kammerdruck beim Einkühlen der Probe mit flüssigem Helium kaum fällt. Erst wenn die Proben temperatur 20 K unterschreitet, fällt der Druck abrupt um ca. 30%. Über die eigentliche Kammer wird zum Ausheizen ein Aluminiumkasten gebaut (6 kW Heizleistung plus Ventilator zur Luftzirkulation), die empfindliche Drehdurchführung und der Pumpensumpf werden mittels Heizbändern ausgeheizt. Zum ungehinderten Aufbau des Kastens wird die gesamte Apparatur auf einem Schienenpaar aus Edelstahl um ca. einen halben Meter vom optischen Tisch zurückgezogen. Das Schienenpaar selbst ist auf einen Stahlrahmen montiert, an dem zum Transport des kompletten Experiments Laufräder befestigt werden können.

Da sich die Probe in der Mitte der Kammer befindet und der Manipulator Verschiebungen von lediglich ± 25 mm erlaubt, sind Geräte, die nahe an die Probe gebracht werden müssen, auf Linearverschiebe montiert. Die Manipulatoren für Massenspektrometer und Gasdusche entstanden im Eigenbau, der kommerzielle Manipulator der Röntgenröhre wurde um einen Kippmechanismus mit zwei Freiheitsgraden erweitert, um Toleranzen in der Zentrierung des Flansches auf das Kammerzentrum zu kompensieren. Röntgenröhre und Sputterkanone müssen im Betrieb gekühlt werden. Eine Druckwasserpumpe erzeugt einen hohen Wasserdurchsatz (≥ 2 l/min) im Primärkreis der Röntgenröhre, der über einen Wärmetauscher (Frigotechnik, 1 kW) am Kühlwasserkreislauf des MPQ hängt. Um den Flansch der Sputterkanone ist eine Kühlschlange aus Kupfer gewickelt, die in einem geschlossenen Kreislauf mit einem kleinen Kühlgregat betrieben wird.

Kontrolle der elektromagnetischen Felder

Zur Spektroskopie niederenergetischer Elektronen ($E_{kin} \leq 1$ eV) ist es unabdingbar, magnetische Felder zwischen Probe und Eintrittsöffnung des Spektrometers möglichst vollständig zu eliminieren. Ein Feld der Stärke des Erdmagnetfelds ($40 \mu\text{T}$) führt beispielsweise dazu, daß ein Elektron der kinetischen Energie 100 meV auf eine Spiralbahnbahn mit Radius 27 mm abgelenkt wird. Die Apparatur verfügt über eine magnetische Abschirmung aus 1 mm dickem μ -Metall Blech, die vakuumseitig in die Kammer eingepaßt ist, wobei Zylinder von einigen Zentimetern Länge in die Flanschstützen hineinragen. Ein weitreichender Konstruktionsfehler wurde leider erst zu spät bemerkt: Die Abschirmung der Kammer und die der Analysatorlinse besitzen keinen magnetischen Schluß zueinander. Dadurch tritt der magnetische Fluß, der außerhalb der Kammerabschirmung in die Analysatorlinse eintritt, an deren Ende wieder aus.

Das führte dazu, daß vor der Probe Feldstärken bis zu $30 \mu\text{T}$ gemessen wurden. Durch eine zusätzliche Anordnung von drei Paaren von quadratischen Helmholtzspulen mit 2 m Kantenlänge konnte dieser Effekt jedoch weitgehend kompensiert werden. Das Magnetfeld wurde zur Kontrolle bei ausgebautem Probenhalter mit einer Föstersonde gemessen und betrug in keiner Raumrichtung mehr als $0.5 \mu\text{T}$. Eine Krempe aus μ -Metall, die zwischen Linse und Kammerabschirmung eingepaßt wird, würde eine technisch saubere Lösung darstellen, konnte aber aus Zeitgründen nicht verwirklicht werden. Die Probe kann mittels einer batteriebetriebenen Konstantspannungsquelle auf ein Potential zwischen 0 und -8 V gelegt werden. Die Fluktuationen dieser Spannung sind kleiner als 1 mV, der Auflösung des zu ihrer Messung verwendeten Oszilloskops. In den 2PPE-Experimenten wurde eine kleine Abzugsspannung von meistens 0.5 V an die Probe angelegt, damit auch Schwellenelektronen in den Analysator gelangen können. Die Einzelteile des Experiments wurden in der Reihenfolge optischer Tisch – Kammer – Rack geerdet, wobei der optischen Tisch als Massepunkt dient. Kammer und Elektronik des Analysators wurden zusätzlich durch eine dicke Erdungsleitung miteinander verbunden.

Probenkühlung und -heizung

Die Probe kann mit einem selbstgebauten Heliumkryostaten gekühlt werden, der von einer alten Apparatur übernommen wurde [67] und auf einem am Lehrstuhl E20 im Physik-Department der TU München, entwickelten Konzept basiert. Auf die thermische Kopplung der Probe an den Kühlfinger des Kryostaten wurde besondere Sorgfalt verwendet. Die Verbindung sollte bei tiefen Temperaturen eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, bei hohen Temperaturen jedoch einen thermischen Schalter darstellen,

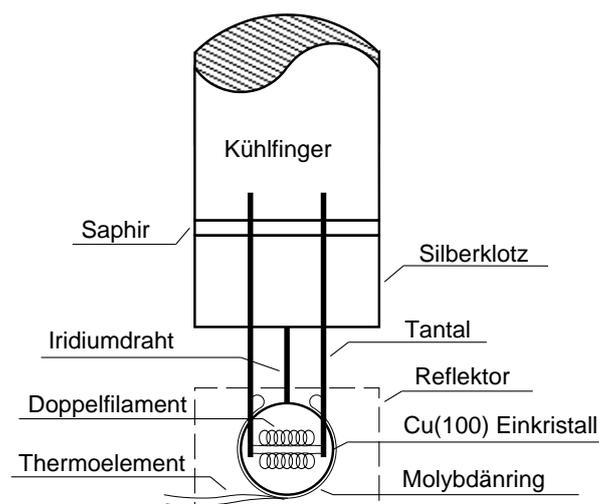


Abb. 2.2: Schematische Ansicht der Probenaufhängung von der Probenrückseite.

der die an den Kryostaten abgeführte Wärme auf ein Mindestmaß begrenzt. Abb. 2.2 zeigt schematisch die verwirklichte Lösung. Mit einer eigens dazu entwickelten Technik wurde ein Iridiumdraht (0.7×0.7 mm, an Atmosphäre weiß gegläht) auf die Randseite der Probe gepunktet (siehe Anhang A). Der Draht von 5 mm Länge ist zwischen zwei Silberklötzen fest eingespannt, wobei die Plastizität des Silbers ausgenutzt wird. Des Weiteren wurde auf einen guten thermischen Kontakt zwischen Silberklotz, Saphirscheibe und Kühlfinger geachtet. Dazu wurden die Metallflächen von Hand geläppt. Die Gewinde und Bohrlöcher wurden mittels eines Zapfensenkers mit ca. 0.3 mm tiefen Senkungen versehen, die Verschraubung erfolgte durch Gewindestangen mit Muttern und Beilagscheiben, um die empfindlichen Gewinde im Silber zu schonen. Bei einer Probertemperatur von 20 K beträgt der Heliumverbrauch des Kryostaten ca. 2.5 l/h, erreichbar sind bis zu 18 K. Die Kupferprobe wurde ausschließlich durch Wärmestrahlung von zwei Filamenten (Osram, 12 V 55 W) geheizt, die sich ca. 2 mm hinter der Probe befinden. Der dahinterliegende halbzylindrische Reflektor aus Molybdänblech ist an eine der beiden Stromzuführungen gepunktet. Mit dieser Anordnung können Probertemperaturen von 1000 K leicht erreicht werden. Das Chromel/Alumel Thermoelement wurde auf einen Ring aus dünnem Molybdänblech gepunktet, der vorsichtig um die Probe gelegt wurde.

Das Dosiersystem

Die Apparatur verfügt über ein Dosiersystem, mit dessen Hilfe genau kalibrierte Gas-mengen über eine Gasdusche auf die Probe dosiert werden können [68]. In der Gasdusche sorgt eine Mikrokapillarplatte mit geraden Kanälen (Hamamatsu, Durchmesser 25 mm, Kanaldurchmesser $6 \mu\text{m}$, Öffnungsverhältnis 57%) für eine homogene Verteilung des Gasflusses. Der relativ große Abstand zur Probe von 5 cm beim Dosieren minimiert den Einfluß der Positioniergenauigkeit auf die adsorbierte Gasmenge. Das Dosiersystem wird über eine eigene Turbomolekularpumpe evakuiert und hat einen Basisdruck von 5×10^{-9} mbar. Die Edelgase befinden sich in Glasballons mit 2 bar Fülldruck. Vor der erstmaligen Befüllung wurden die Glasballons über Nacht ausgeheizt. Bevor Gas in einen Ballon eingelassen wurde, wurde das Dosiersystem mit 1 bar des Gases gespült und wieder abgepumpt. Zur Dosierung eines Gases werden in das Dosiersystem ca. 5×10^{-5} mbar des jeweiligen Gases eingelassen. Darauf wird mittels eines Drosselventils der Gasfluß in die Turbomolekularpumpe begrenzt und ein Druck von ca. 8 mbar eingestellt, der unabhängig von der Gasart mit einem Baratron (MKS Modell 615 A) gemessen wird. Eine selbstgebaute Elektronik öffnet und schließt ein auf pneumatischen Betrieb umgerüstetes Metallventil zwischen Dosiersystem und Gasdusche und mißt das Integral (Druck im Dosiersystem \times Dosierzeit) als direktes Maß für die dosierte Gasmenge. Während des Dosierens ist der Druck im Dosiersystem fast konstant, da der Fluß in die Turbomolekularpumpe wesentlich größer als der Fluß in die Kammer ist. Das Ventil wurde möglichst nahe an der Gasdusche positioniert,

um den Einfluß der zeitlich endlichen Druckänderung nach Betätigen des Ventils zu minimieren. Bei einem Druck von 6 mTorr (8×10^{-3} mbar) im Dosiersystem beträgt die Dosierzeit für eine Edelgasmonolage ca. 30 s. Der Kammerdruck während der Adsorption liegt bei etwa 10^{-8} mbar. Die Einstellgenauigkeit der Elektronik beträgt ca. 0.6% einer Edelgasmonolage, ihre Kalibration ist wesentlich besser.

2.1.2 Probenpräparation

Der Cu(100)-Einkristall wurde am Lehrstuhl E20 des Physik-Departments der TU München auf 0.25° genau orientiert, geschnitten und poliert. Er hat die Form einer runden Scheibe mit ca. 12 mm Durchmesser und 1.5 mm Dicke. Da am Kristallabor der Technischen Universität leider keine Prozedur für die notwendige abschließende Elektropolitur bekannt war, wurde diese von der Firma Kelpin in Leimen durchgeführt. Nach dieser Behandlung erschien der Kristall optisch glatt und fehlerfrei.

Der Kristall wurde durch die üblichen Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt [69]. Die Charakterisierung von Sauberkeit und Ordnung der Oberfläche erfolgte mit XPS, LEED und 2PPE. Die Hauptverunreinigung nach dem Einbau war Kohlenstoff, Schwefel konnte nie nachgewiesen werden. Zunächst wurde mit Ar^+ -Ionen von 600 eV bei einer Stromdichte von $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ jeweils 10 min lang gesputtert und anschließend auf 973 K geheizt. Der Kryostat war dabei mit flüssigem Stickstoff eingekühlt, die Probe wurde während des Sputterns auf 300 K geheizt. Nach fünfmaliger Wiederholung dieser Prozedur konnte bereits ein unscharfes LEED-Bild beobachtet werden. Es stellte sich allerdings bald heraus, daß von den Stellen am Probenrand, auf denen



Abb. 2.3: LEED-Bild der sauberen Cu(100) Probe bei 80 eV.

der Molybdänring der Thermoelementhalterung auflag, Verletzungen in den Kristall hineinwuchsen. Durch Reduktion der Heiztemperatur auf 833 K konnte dieser Prozeß erfolgreich gestoppt werden. Nachdem die Kohlenstoffverunreinigungen unter 4% einer Monolage gefallen waren, wurde mit Ne weitergesputtert (600 eV , $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), um auf der Probe größere Terrassen zu erzielen. Um die beim Sputtern entstandenen Defekte gründlich auszuheilen, wurde die Probe zum Abschluß der Präparation einmalig nach dem Heizen mit lediglich $5 \text{ K}/\text{min}$ abgekühlt, anstatt mit den ansonsten verwendeten $2 \text{ K}/\text{s}$. Im Routinebetrieb wurde zu Beginn eines jeden Meßtages einmal mit Ne gesputtert, der Druckanstieg beim anschließenden Heizen betrug nie mehr als $2 \times 10^{-9} \text{ mbar}$. Da die Cu(100)-Oberfläche chemisch überaus inert ist, konnten bei tiefen Temperaturen kondensierte Verunreinigungen durch regelmäßiges kurzes Heizen auf 300 K leicht wieder entfernt werden. Die Standzeit der Probe, nach der eine Kontamination gerade nachweisbar war, betrug ca. 30 min bei 24 K .

Nach erfolgreicher Präparation wurde mit LEED ein untergrundarmes Beugungsbild mit scharfen Reflexen beobachtet, Abb. 2.3 zeigt ein Beispiel mit einer Elektronenenergie von 80 eV . Es ist ebenfalls zu erkennen, daß die Hauptachsen (010) und (001) gut in der vertikalen und horizontalen Richtung orientiert sind mit einer kleinen azimutalen Verkipfung von 3.7° . Im täglichen Meßbetrieb wurde die Qualität der Probenoberfläche mit 2PPE überprüft. Die Linienbreite des Bildpotentialzustands

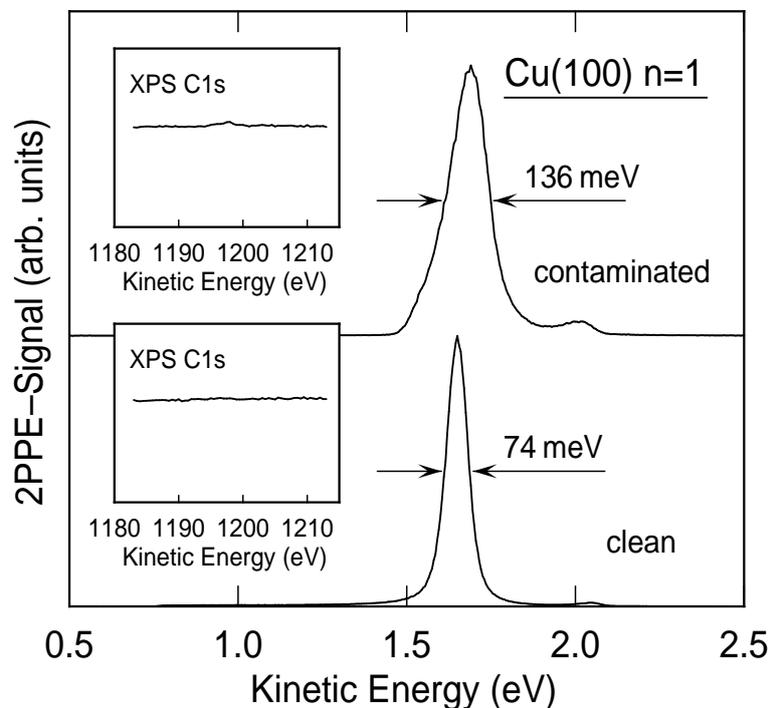


Abb. 2.4: 2PPE-Spektren der sauberen und der verschmutzten Probe. Die Einschübe zeigen die zugehörigen XPS-Spektren, aufgenommen mit Al K_α .

$n=1$ der Cu(100)-Oberfläche hängt empfindlich von der Bedeckung durch Fremdatome sowie der geometrischen Ordnung der Oberfläche ab [20]. In Abb. 2.4 steigt die ($n=1$)-Linienbreite fast um den Faktor 2, während hingegen im dazugehörigen XPS-Spektrum die Kohlenstoffkonzentration gerade über der Nachweisgrenze liegt. Der Nachweis mit 2PPE ist nicht nur sehr empfindlich, sondern zeichnet sich auch durch eine kurze Meßzeit von nur 2 min aus, gegenüber 30 min mit XPS.

2.1.3 Präparation der Edelgasschichten

Ziel war es, Edelgasschichten mit Bedeckungen über 1 Monolage (ML) möglichst definiert zu präparieren. Die Schichten wurden wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben durch mengengenaues Dosieren bei Proben temperaturen zwischen 20 K und 27 K aufgebracht. Die Kalibration mit Thermodesorptionsspektroskopie (temperature programmed desorption, TPD) wurde für Xe, Kr und Ar auf Cu(100) durchgeführt, zur Adsorption von Ne reicht die Basistemperatur des Kryostaten nicht aus. Als besonders hilfreich für die Aufnahme guter TPD-Spektren erwiesen sich zwei experimentelle Hilfsmittel: i) Ein rechnergesteuerter PID-Regler ermöglicht das Fahren linearer Temperaturrampen mit einer Genauigkeit von ± 0.02 K [70,71]. ii) Über die Ionenquelle des Quadrupol-Massenspektrometers ist eine konische Kappe aus Edelstahl montiert, an deren Spitze sich eine Öffnung von 6 mm Durchmesser befindet („Feulner cap“). Das führt neben anderen günstigen Folgen dazu, daß fast ausschließlich Atome, die unmittelbar von der Probe kommen, im Massenspektrometer nachgewiesen werden [72,73].

In Abb. 2.5 ist als Beispiel eine Serie von Ar TPD-Spektren mit Anfangsbedeckungen zwischen 1.8 und 3.3 ML dargestellt, die mit einer Heizrate von 0.5 K/s an der Cu(100)-Probe aufgenommen wurden. Die gewohnten Eigenschaften der Edelgasdesorption von Metallen sind gut zu erkennen: Die Desorptionskinetik 0. Ordnung führt zu einer ansteigenden Flanke der Desorptionspeaks, die von der Anfangsbedeckung unabhängig ist. Die Atome desorbieren lagenweise, die Peaks sind bis zur 3. Lage aufgelöst, die 4. Lage erscheint als Schulter. Die Temperaturskala wurde an der Desorptionstemperatur der 3. Lage aus Ref. [71] geeicht.

TPD-Spektren von Edelgasen weisen deutliche Abweichungen vom lagenweisen Desorptionsverhalten auf, falls die Schichten direkt auf die saubere Probe adsorbiert werden [71]. Diese Beobachtung konnte hier ebenfalls für die Cu(100) Oberfläche gemacht werden. Beispielsweise desorbieren dann bei einer Bedeckung von 2 ML etwa 10% der Atome aus der 3. Lage. Wenn hingegen auf eine vorher getemperte Monolage adsorbiert wird, erfolgt die Desorption auch für höhere Bedeckungen Lage für Lage. Sämtliche Edelgasschichten auf der Cu(100)-Probe wurden daher auf diese Weise präpariert. Die Monoschichten wurden durch Adsorption von etwas mehr als einer Monolage und nachfolgendes Tempern bis knapp über die Desorptionstemperatur der zweiten Lage hergestellt.

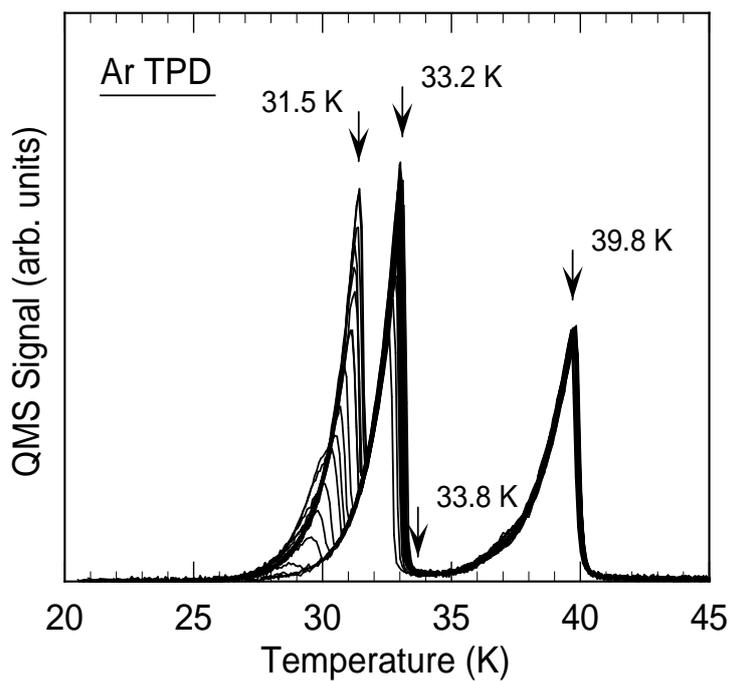


Abb. 2.5: Getemperte Ar TPD-Spektren für 1.8–3.3 ML.

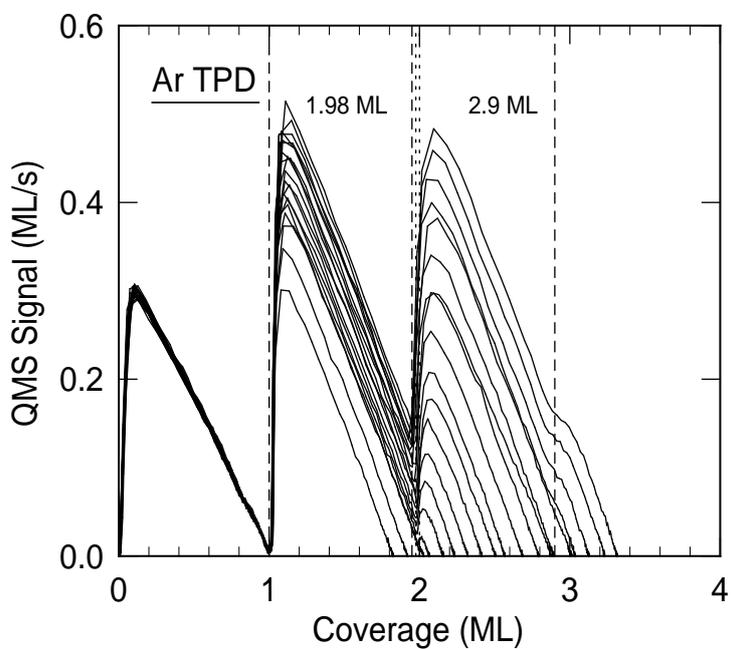


Abb. 2.6: Legendarstellung der Daten aus Abb. 2.5.

Kalibrierung

Die Eichung der Bedeckung wurde mit dem Peak der 1. Monolage durchgeführt, der in den Spektren gut von den restlichen Peaks separiert ist. Das Ergebnis ist in Abb. 2.6 in der sogenannten Lagendarstellung zu sehen [71]. Dafür wurden die Desorptionsraten aus Abb. 2.5 gegen die Restbedeckung aufgetragen. Der Endpunkt der Spektren auf der Abszisse ist gleich der gesuchten Anfangsbedeckung. Das lagenweise Desorptionsverhalten ist in dieser Darstellung besonders gut zu erkennen. Allerdings scheint es, als enthielten die 2. und 3. Lage weniger Atome als die 1. Lage. Dieses Verhalten könnte im Prinzip durch eine Kompression der 1. Lage erklärt werden, stellte sich aber als Artefakt heraus, verursacht durch einen kleinen Untergrund, der vom Probenhalter oder dem Hintergrunddruck in der Kammer herrühren kann. Für diese Interpretation sprechen zwei Gründe: i) Der Effekt ist für Xe und Kr wesentlich stärker als für Ar, nämlich bis zu 9% einer Monolage. Die LEED-Aufnahmen (siehe weiter unten) lassen jedoch keine Kompression der ersten Lage erkennen, wobei die Meßunsicherheit bei einer Kompression von 4% liegt. ii) Der Untergrund ist in den Daten (Abb. 2.5) an dem langsamen Signalabfall zur rechten Seite der Peaks hin deutlich zu sehen. Er wurde in der Kalibration bereits berücksichtigt, wobei das Ergebnis je nach Art des Untergrunds um wenige Prozent schwankt.

Abb. 2.7 zeigt schließlich die gewonnene Kalibrierkurve. Die Skala der Abszisse bezeichnet das Integral (Druck im Dosiersystem \times Dosierzeit), das an der Dosierelektronik direkt eingestellt werden kann (siehe Kapitel 2.1.1). Das vom Untergrund

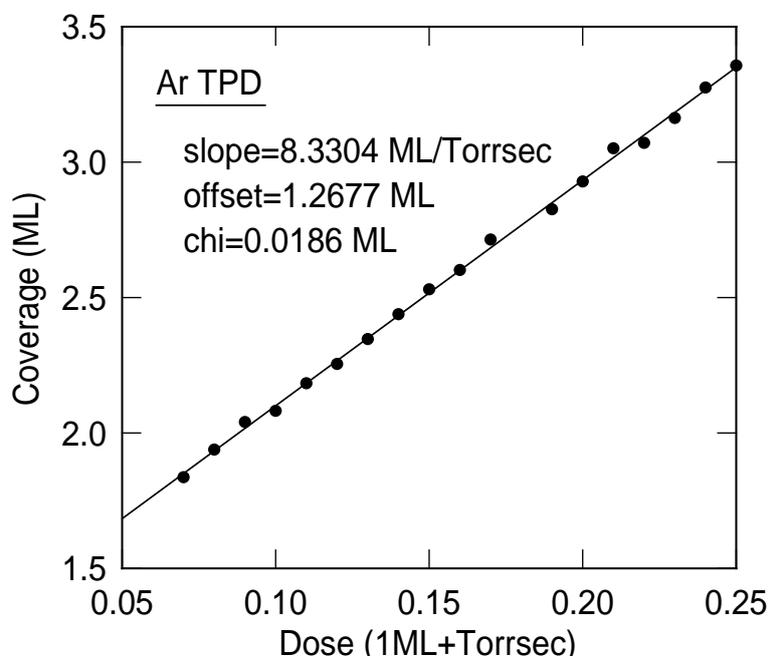


Abb. 2.7: Kalibrierkurve für die Adsorption von Ar.

herrührende Artefakt wurde durch einen Korrekturfaktor bereits berücksichtigt. Die Streuung der Datenpunkte beträgt 2%-3% einer Monolage. Der streng lineare Anstieg der Kurve zeigt, daß der Haftfaktor bei Bedeckungen oberhalb von 2 ML konstant ist. Die Kalibration wurde für alle drei Edelgase für Bedeckungen von knapp unter 2 ML bis ein wenig über 3 ML durchgeführt. Für höhere Bedeckungen wurden die Kalibriergeraden linear extrapoliert.

Charakterisierung

Ordnung und Geometrie der Edelgasschichten wurden mit LEED charakterisiert, das lagenweise Wachstum mit 2PPE. Abb. 2.8 zeigt als Beispiel eine LEED-Aufnahme von 1ML Kr/Cu(100) bei einer Elektronenenergie von 128 eV. Xe und die jeweiligen Doppellagen zeigen ähnliche Beugungsbilder. Die Ar Schichten erwiesen sich als äußerst instabil gegenüber Elektronenbeschuß und ließen nur Beobachtungszeiten von einigen Sekunden zu. Die Betrachtung mit dem bloßen Auge zeigte jedoch qualitativ dieselben Ergebnisse wie für Xe und Kr.

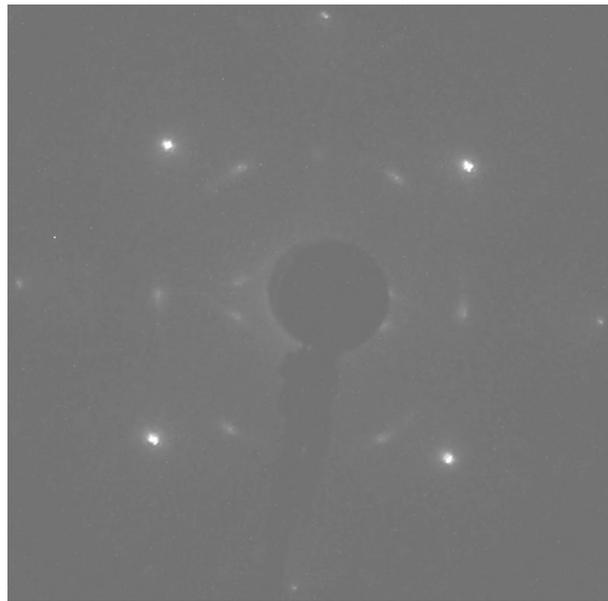


Abb. 2.8: LEED-Bild der Kr Monolage in der Probenmitte bei 128 eV.

Die Adsorbatreflexe liegen auf einem scharfen Kreis um den spekularen (0,0)-Reflex. Die 6-zählige Symmetrie entspricht einer dichtgepackten Anordnung der Atome. Die Reflexe sind in tangentialer Richtung entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn leicht ausgeschmiedet (in der Abbildung schwer zu erkennen), die Symmetrieachsen des Beugungsbildes liegen entlang der Hauptachsen des Substratgitters. In der Aufnahme sind außerdem Adsorbatreflexe zu sehen, die um die Substratreflexe zentriert sind. Sie kommen durch Zweifachstreuung am Substrat- und am Adsorbatgitter zustande.

Aus der Entfernung der Adsorbatreflexe vom spekularen Reflex läßt sich sofort der Nächste-Nachbar-Abstand der Adsorbatatome d_{nn} bestimmen, wobei die Substratreflexe und die Gitterkonstante von Kupfer (3.61 \AA) als Referenz verwendet wurden. Sowohl für die Monolagen als auch die Doppellagen von Xe und Kr wurden Werte von d_{nn} gemessen, die um maximal 2% von den Werten des jeweiligen Edelgasfestkörpers abweichen (Tab. 2.1). Der Meßfehler wurde zu $\pm 2\%$ abgeschätzt. Alle drei Edelgase wachsen inkommensurabel auf, bzw. kommensurabel hoher Ordnung.

d_{nn} (\AA)		Experiment	Festkörper
Xe	1 ML	4.43	4.38
	2 ML	4.37	
Kr	1 ML	4.09, 4.03, 4.06	4.04
	2 ML	4.00, 3.96, 4.05	
Ar	–	–	3.72

Tab. 2.1: Nächster-Nachbar-Abstand der Edelgasatome. Sämtliche gemessenen Datenpunkte sind aufgeführt.

Bei genauerer Überlegung erscheint es merkwürdig, daß die Adsorbatreflexe eine 6-zählige Symmetrie aufweisen. Wegen der 4-zähligen Symmetrie des Substrats und der 6-zähligen Symmetrie des Adsorbats würde man eine Symmetrie von mindestens $KgV(4,6) = 12$ erwarten. Eine naheliegende Ursache für diesen Symmetriebruch ist eine Wechselwirkung der Edelgasatome mit Stufenkanten, die aufgrund einer kleinen Fehlorientierung des Kristalls entstehen können. Um dies zu überprüfen, wurden Aufnahmen vom Rand der Probe gemacht. Bedingt durch die unvermeidliche Verrundung während des Polierens, nimmt die Terrassengröße dort stark ab, und die Stufenkanten verlaufen parallel zum Probenrand. Abb. 2.9 wurde am oberen Probenrand aufgenommen: Die Adsorbatreflexe liegen nach wie vor auf einem scharfen Ring, sind aber tangential dazu stark ausgeschmiert. Zudem ist das Beugungsmuster des Adsorbats gegenüber Abb. 2.8 um ca. 4° gegen den Uhrzeigersinn rotiert, so daß die Symmetrieachsen nun genau horizontal und vertikal orientiert sind. Es muß hinzugefügt werden, daß die Abbildungen zwar Beugungsmuster darstellen, die im Experiment typischerweise beobachtet wurden, jedoch in allen Details nicht immer reproduziert werden konnten.

Als Zusammenfassung der experimentellen Beobachtungen und ohne endgültigen Beweis wird hier folgendes Modell vorgeschlagen: Wechselwirkung mit Stufenkanten führt zur Ausrichtung der hexagonalen Domänen entlang einer Symmetrierichtung des Substrats. Bei zunehmender Stufendichte erfolgt die Orientierung der Domänen durch die Stufenkanten, wobei ein Gittervektor bevorzugt senkrecht zu den Stufenkanten liegt.

Die hier vorgestellten Ergebnisse stehen im Widerspruch zu einer alten LEED-

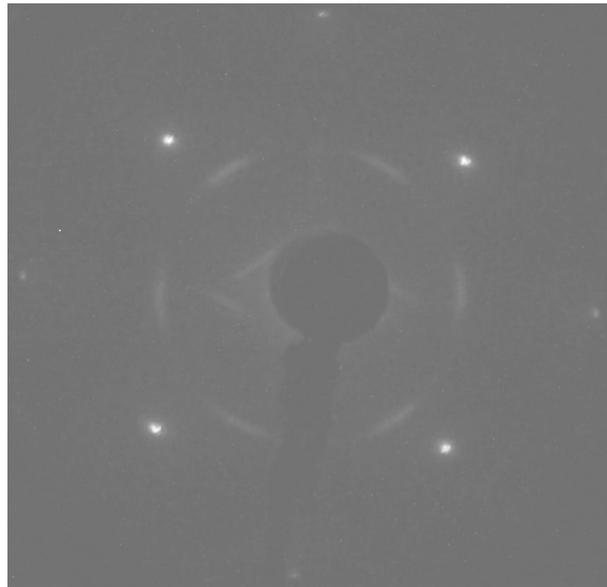


Abb. 2.9: LEED-Bild derselben Kr Monolage wie in Abb. 2.8 am oberen Probenrand.

Studie von Xe/Cu(100) [74], in der eine 12-zählige Symmetrie der Adsorbatreflexe beobachtet wurde. Da dort die Xe-Schicht bei 77 K unter Druck, d.h. unter Gleichgewichtsbedingungen, adsorbiert wurde, wurde dies in der vorliegenden Arbeit ebenfalls durchgeführt, was allerdings an den Ergebnissen nichts änderte. Eine sehr wahrscheinliche Erklärung der Diskrepanz liefert die unterschiedliche Art der Probenpräparation: In [74] wurde die Probe nach dem Sputtern lediglich auf 520 K geheizt. Es ist fraglich, ob bei einer derart niedrigen Temperatur die beim Sputtern entstandenen Defekte überhaupt gründlich ausgeheilt werden können (siehe Kapitel 2.1.2).

In der Vergangenheit sind Bildpotentialzustände erfolgreich als Sonden für die Untersuchung von epitaktischem Wachstum eingesetzt worden [12]. Das liegt daran, daß sie energetisch nahe am Vakuumniveau liegen und daher auf die lokale Austrittsarbeit empfindlich sind. Außerdem hängt ihre Bindungsenergie von der Art des Adsorbats und der Schichtdicke ab. In der vorliegenden Arbeit wurden sie benutzt, um die Bedeutung des Temperns für die Präparation geordneter Edelgasschichten zu klären. Das Spektrum unten in Abb. 2.10 wurde an einer ungetemperten Kr-Doppelschicht aufgenommen. Es liegen Inseln mit mindestens drei verschiedenen Bedeckungen vor (1–3 ML), jedoch dominiert die Monolage das Spektrum, da das Signal mit wachsender Schichtdicke stark abnimmt. Nach Tempern derselben Schicht auf 38 K wurde ausschließlich ein Signal von der Kr-Doppellage beobachtet (oberes Spektrum).

Diese Beobachtungen erhärten folgende Vorstellung: Bei Temperaturen, die deutlich unter der Desorptionstemperatur der Multilagungen liegen, weisen die Edelgasatome nur eine geringe Beweglichkeit auf. Das Wachstum ist nicht epitaktisch, und es entstehen ausgedehnte Inseln mit konstanter Bedeckung. Bei Temperaturen knapp unter-

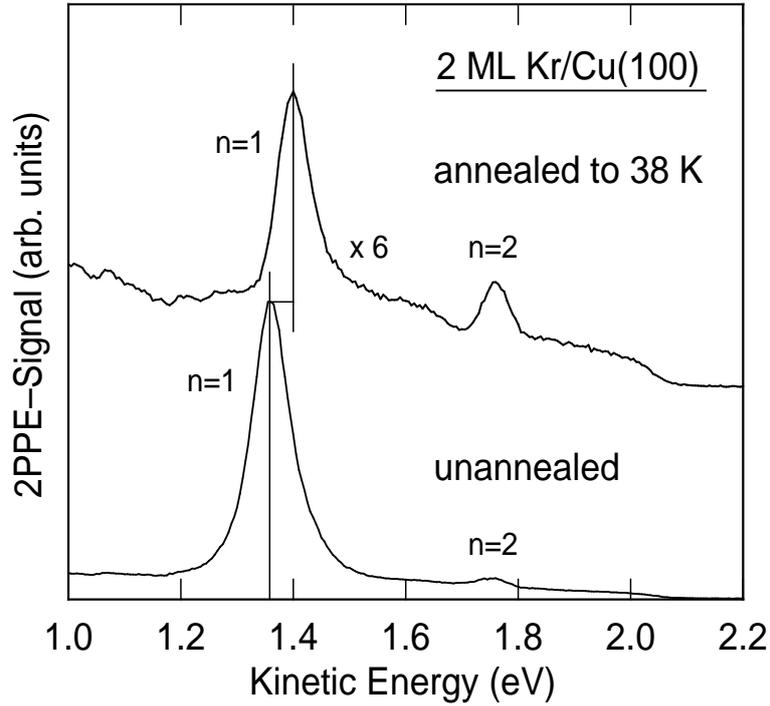


Abb. 2.10: 2PPE-Spektrum der ungetemperten und der getemperten Kr Doppellage.

halb der Desorptionstemperatur erlangen die Atome eine hohe Mobilität und füllen, getrieben durch Energiegewinn, die leeren Flächen der tieferen Schichten auf.

2.1.4 Charakterisierung des Elektronenanalysators

Die Leistungsdaten eines Elektronenanalysators sind Energieauflösung, Winkelauflösung und Zählrate (Transmission). Bei der Abnahme des Analysators bei VSI in Bad Schwalbach wurde eine Grenze der Energieauflösung von 8 meV mit Gasphasen-UPS am Ar $3p_{3/2}$ -Niveau demonstriert. Da nicht von vorneherein klar ist, daß sich mit dem Gesamtsystem (Analysator + neue Kammer mit magnetischer Abschirmung) und mit $3\times$ kleinerer Elektronenenergie (1.7 eV statt 5.1 eV) dieselben Resultate erzielen lassen, wurde die Leistungsfähigkeit des fertig aufgebauten Experiments mit 2PPE experimentell charakterisiert.

Zuerst sollen einige wichtige Gleichungen angegeben werden. Die Abbildungseigenschaften der Elektronenlinse des Analysators werden durch die Helmholtz-Lagrange-Gleichung beschrieben [75]:

$$\sqrt{\frac{E_p}{E_{kin}}} M_\alpha M_L = 1 . \quad (2.1)$$

Dabei sind E_p die Paßenergie der Elektronen im Analysator, E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen vor der Linse, M_α die Winkelvergrößerung und M_L die laterale

Vergrößerung. Der Quotient E_{kin}/E_p heißt Retardierungsverhältnis. Für die Winkelauflösung gilt:

$$\Delta\phi = \frac{\alpha}{M_\alpha}, \quad (2.2)$$

wobei α die Winkelakzeptanz des Analysators ohne Linse ist. In normaler Emission gilt außerdem für die k_{\parallel} -Auflösung:

$$\begin{aligned} \Delta k_{\parallel} &= \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \Delta\phi \\ &= 0.512 \sqrt{E_{kin}} \Delta\phi, \end{aligned} \quad (2.3)$$

mit k_{\parallel} in \AA^{-1} , E_{kin} in eV und $\Delta\phi$ in rad. m ist die freie Elektronenmasse. Aus diesen Beziehungen ergeben sich einige wichtige Konsequenzen:

- Die Winkelauflösung wird mit zunehmender Lateralvergrößerung schlechter:
 $\Delta\phi \propto M_L$.
- Die Winkelauflösung wird mit zunehmender Paßenergie schlechter:
 $\Delta\phi \propto \sqrt{E_p}$.
- Bei fester Paßenergie hängt die k_{\parallel} -Auflösung in normaler Emission nicht von der kinetischen Energie ab, sofern Linsenfehler keinen Einfluß haben.

Schließlich gilt folgende wichtige Beziehung für die Energieauflösung ΔE eines hemisphärischen Analysators [76]:

$$\Delta E \simeq E_p \left(\frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right). \quad (2.4)$$

Dabei sind w die Spaltbreite und R_0 der Bahnradius des Analysators. Die Energieauflösung wird also linear mit der Paßenergie schlechter.

Systembeschreibung

Der HSA150 ist ein 180° -Halbkugelanalyse mit 150 mm Bahnradius und wurde von der Firma VSW (Macclesfield, England) gefertigt. Er verfügt über zwei verschiedene Eintrittsspalte ($1 \times 12 \text{ mm}^2$ und $6 \times 12 \text{ mm}^2$), zwischen denen von außen gewechselt werden kann. Für die 2PPE-Experimente wurde ausschließlich der kleine Spalt verwendet, da die Energieauflösung mit wachsender Spaltbreite schlechter wird. Für XPS kam der große Spalt zum Einsatz, um das Signal möglichst von der gesamten Probe zu sammeln. Der Eintrittsspalt wird über eine Elektronenlinse auf die Probe abgebildet, wobei Lateralvergrößerungen von $1\times$, $3\times$ und $10\times$ gewählt werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde fast ausschließlich die Lateralvergrößerung $1\times$ verwendet, da mit zunehmender Lateralvergrößerung i) die Winkelauflösung schlechter

und ii) die detektierte Fläche auf der Probe kleiner wird. Die Länge der Linse beträgt 540 mm, ihr Abstand zur Probe 60 mm. Das Elektronensignal wird mit fünf Channeltrons gleichzeitig durch die Zählung von Einzelereignissen („electron counting“) detektiert. Da die Channeltrons in der Dispersionsrichtung des Analysators nebeneinander angebracht sind, zählt jedes von ihnen Elektronen mit einer Energieverschiebung, die linear von der Paßenergie abhängt und bei $E_p=1.5$ eV ca. 30 meV pro Kanal beträgt. Für die Messung von Spektren bringt das Fünffach-Channeltron eine $5\times$ bessere Statistik, andererseits können Kreuzkorrelationskurven unterschiedlicher Elektronenenergie in einem Durchgang gemessen werden. Spektren können in zwei Modi aufgenommen werden. i) FAT (fixed analyzer transmission): Die Paßenergie und damit die Energieauflösung wird konstant gehalten. ii) FRT (fixed retard ratio): Das Verhältnis E_p/E_{kin} , d.h. die Winkelauflösung, ist konstant. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich im Modus FAT gemessen. Sämtliche Spannungen werden von einer Elektronik (GCD, Erlangen) erzeugt, die zudem die Zählerkarten enthält. Es besteht die Möglichkeit, zwischen drei Spannungsmodulen mit unterschiedlichen Energiebereichen auszuwählen: 0–50 eV, 0–300 eV, 0–3 keV. Die Spannungsauflösung des 0–50 eV-Bereichs ist laut Herstellerangabe deutlich besser als 1 mV. Für 2PPE wurde ausschließlich der Bereich 0–50 eV verwendet, für XPS der Bereich 0–3 keV. Die kinetische Energie kann über einen BNC-Anschluß an der Rückseite der Elektronik gemessen werden und ist im Modus 0–50 eV ca. 40 meV niedriger als vom Meßprogramm angezeigt wird. Dieser Offset erhöht sich zudem über einen Meßtag um 5–10 meV, obwohl die Elektronik im Meßbetrieb über Nacht nie ausgeschaltet wird. Da der Spannungsausgang direkt die tatsächliche Elektronenenergie anzeigt, wurde er mit einem $7\frac{1}{2}$ -stelligen Voltmeter ausgelesen und durchgehend als Energiereferenz verwendet. Die Elektronik wird vollständig über eine RS232-Schnittstelle von einem PC aus mit einem Windows 3.1-Programm gesteuert. Zur Aufnahme der zeitaufgelösten Kreuzkorrelationskurven werden die Zählraten der einzelnen Channeltrons über eine in das Programm implementierte GPIB-Schnittstelle an einen weiteren PC übertragen, der auch den motorisierten Verschiebetisch kontrolliert.

Energieauflösung und Zählrate

Die Ergebnisse der Charakterisierung mit UPS am Ar $3p_{3/2}$ -Niveau in der Gasphase sind in Abb. 2.11 zusammengefaßt. Da die natürlichen Linienbreiten des atomaren Niveaus und der Lichtquelle (HeI Gasentladung) scharf sind ($<1 \mu\text{eV}$), wird direkt die Energieauflösung des Analysators gemessen. Der obere Teil der Abbildung zeigt, daß die Energieauflösung ΔE für $E_p > 1$ eV linear von der Paßenergie E_p abhängt mit der Steigung $d(\Delta E)/dE_p=0.0044$. Unterhalb einer Paßenergie von 1.0 eV weichen die Daten von der idealen Kurve nach Gl. 2.4 ab, wobei die beste erreichbare Auflösung $\Delta E=8$ meV ist. Bei 1.5 eV Paßenergie beträgt die Auflösung 10 meV (kleines Teilbild im unteren Teil der Abbildung), bei $E_p=5$ eV immerhin noch 26 meV. Die Zählrate

steigt mit dem Quadrat der Paßenergie an. Dieses Verhalten kommt zum einen daher, daß die Transmission des Analysators linear mit der Paßenergie zunimmt. Zum anderen wird die Winkelauflösung $\Delta\phi$ mit der Wurzel aus der Paßenergie schlechter (Gl. 2.1, Gl. 2.2), so daß der im Analysator sichtbare Raumwinkelbereich ebenfalls linear mit der Paßenergie anwächst.

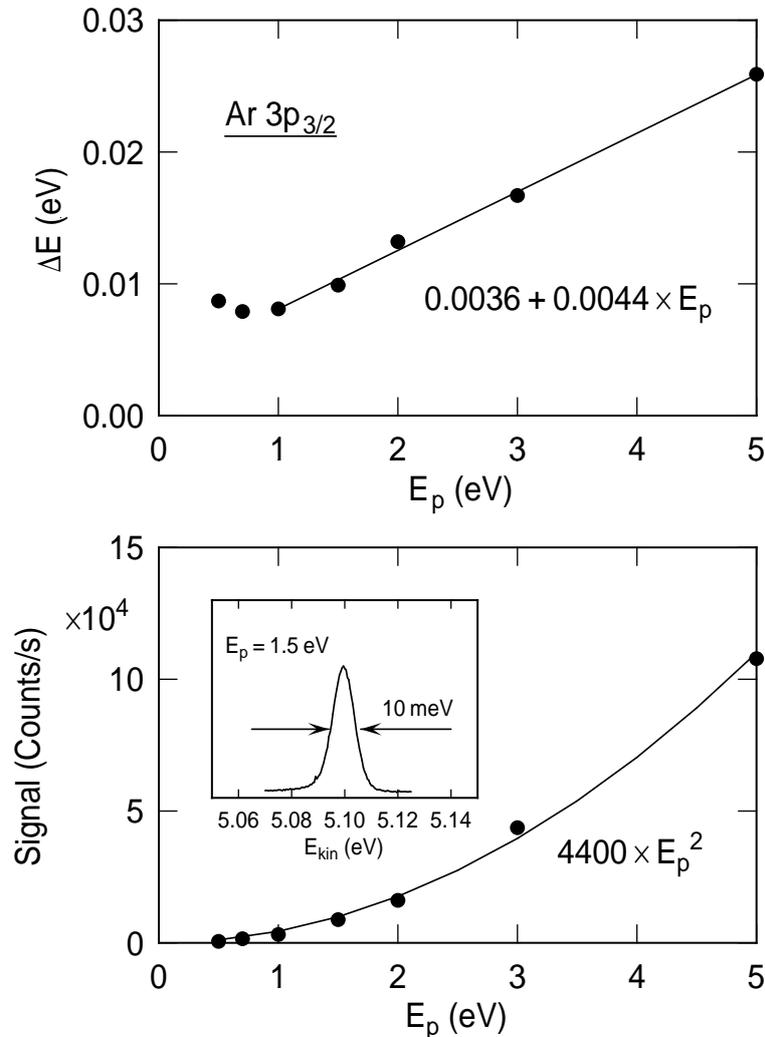


Abb. 2.11: Ergebnis des Analysortests mit Gasphasen-UPS an Ar 3p_{3/2}: Energieauflösung (oben) und Zählrate (unten) in Abhängigkeit von der Paßenergie.

Die dominante Struktur in den 2PPE-Spektren von Cu(100) ist der (n=1)-Bildpotentialzustand. Seine spektrale Breite *FWHM* hängt unter anderen Faktoren stark von der Bandbreite des Lasers ab (siehe Kapitel 3.1). Sie ist hingegen völlig unabhängig von der Paßenergie (oberer Teil von Abb. 2.12). Die im vorherigen Absatz angegebenen Werte für die Energieauflösung würden zu einem Anwachsen der gemessenen Linienbreite um 8% führen, was im Bereich des Rauschens der Datenpunkte

liegt. Der Test mit 2PPE läßt also auf eine ähnlich gute Energieauflösung schließen. Beeindruckend ist die erreichbare Zählrate (Abb. 2.12 unten). Die Daten zeigen die Zählrate *pro Channeltron* und wurden auf eine UV-Leistung von 10 mW normiert. Mehr als 5×10^5 Counts/s wurden den Channeltrons nie zugemutet. Das Spektrum, das in dem kleinen Teilbild zu sehen ist, wurde bei 1.5 eV Paßenergie und einer Triplerleistung von 12 mW aufgenommen. Die Zählrate betrug 1.9×10^5 Counts/s, die spektrale Breite ist 58 meV. Die Zählrate steigt wie erwartet mit dem Quadrat der Paßenergie. Die Verschiebung der Kurve um 1 eV nach rechts kommt vermutlich daher, daß das Retardierungsverhältnis ab 1.7 eV Paßenergie kleiner als Eins ist, d.h. die Elektronen müssen in der Linse auf die Paßenergie beschleunigt werden.

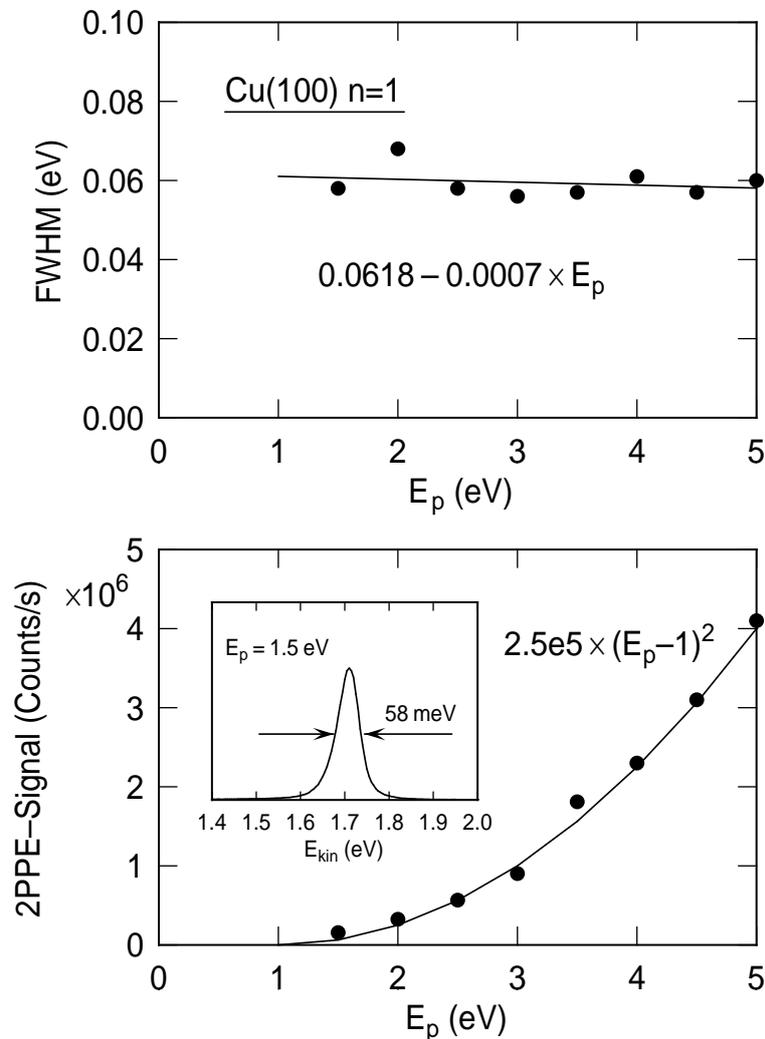


Abb. 2.12: Analysatortest mit dem ($n=1$)-Bildpotentialzustand von Cu(100): Linienbreite (oben) und Zählrate (unten) in Abhängigkeit von der Paßenergie.

Ein weiterer Test der Energieauflösung mit Photoelektronen von einer Oberfläche ist die Schärfe der niederenergetischen Abschneidekante. Sie kommt dadurch zustande, daß Elektronen mindestens um die Austrittsarbeit über die Fermienergie angeregt werden müssen, um den Kristall verlassen zu können, und wird daher im folgenden als Vakuumkante bezeichnet. Da diese sogenannten Schwellenelektronen mit der kinetischen Energie Null emittiert werden, reagieren sie überaus empfindlich auf elektromagnetische Stör- und Streufelder. Das Spektrum in Abb. 2.13 wurde mit 1.5 eV Paßenergie gemessen, an der Probe lag diesmal eine etwas größere Absaugspannung von -1.5 V. Die Anpassung einer gaußverbreiterten Stufenfunktion ergibt die Energieauflösung $\Delta E=22$ meV. Dieser Wert wird im folgenden als Obergrenze für die Energieauflösung betrachtet.

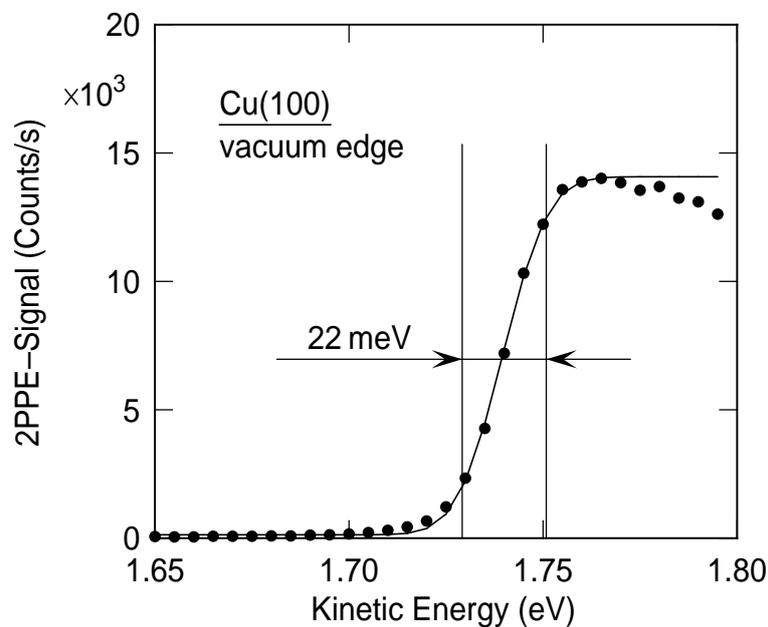


Abb. 2.13: Hochaufgelöstes Spektrum von der Cu(100) Vakuumkante. Der Energieabstand der Datenpunkte beträgt 5 meV.

Insgesamt kann die Energieauflösung als gut, die Zählrate als sehr gut beurteilt werden. Im Vergleich zu der neuen Apparatur erreichte das Vorgängerexperiment eine Energieauflösung von lediglich $\Delta E=40$ meV [20], die Zählrate betrug höchstens 4×10^4 Counts/s [77]. Die in dieser Arbeit erzielte Energieauflösung von $\Delta E=22$ meV stellt somit eine Verbesserung um den Faktor 2, die Zählrate von bis zu 5×10^5 Counts/s bei 1.5 eV Paßenergie sogar eine Verbesserung um den Faktor 10 gegenüber den alten Leistungsdaten dar.

Winkelauflösung

Die parabolische Dispersion der Bildpotentialelektronen kann dazu verwendet werden, die Winkelauflösung des Analysators abzuschätzen. Dazu wurde mit 1.5 eV Paßenergie und Lateralvergrößerung $1\times$ eine Serie von 2PPE-Spektren für verschiedene Emissionswinkel aufgenommen. Da die Steigung dE/dk_{\parallel} der Dispersionskurve mit wachsendem k_{\parallel} größer wird, erwartet man ein Anwachsen der Linienbreite. Das kleine Teilbild in Abb. 2.14 zeigt eine lineare Zunahme der gemessenen Linienbreite mit dem Parallelimpuls, die Steigung beträgt $dFWHM/dk_{\parallel}=213 \text{ meV}\text{\AA}$.

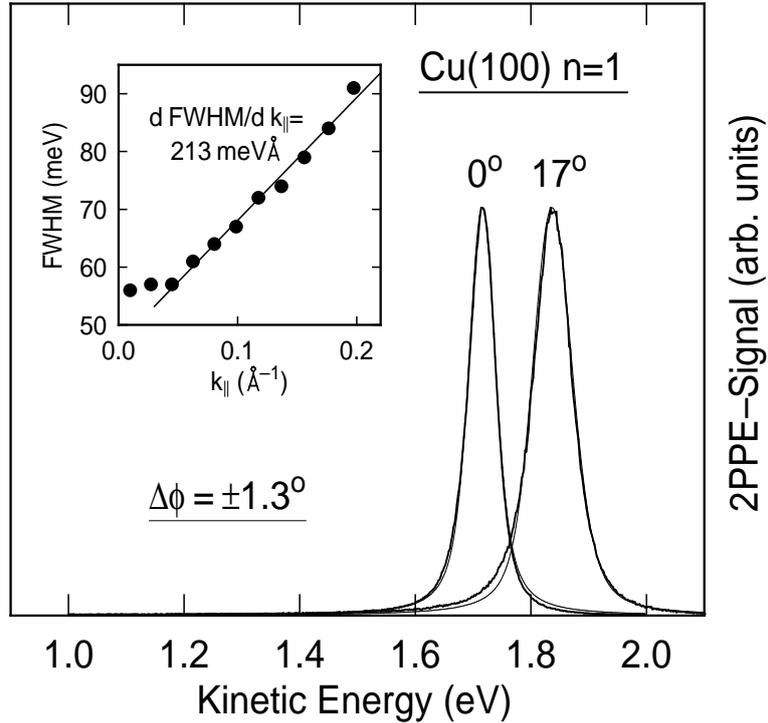


Abb. 2.14: ($n=1$)-Linienbreite in Abhängigkeit vom Emissionswinkel.

In einer einfachen Abschätzung läßt sich die Linienbreite für Lorentzkurven in eine Taylorreihe entwickeln [78]:

$$\begin{aligned} FWHM(k_{\parallel}) &\simeq FWHM(k_{\parallel} = 0) + \frac{dE}{dk_{\parallel}} \Delta k_{\parallel} \\ &= FWHM(k_{\parallel} = 0) + \frac{\hbar^2}{m_{eff}} k_{\parallel} \Delta k_{\parallel} . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Hierbei ist m_{eff} die effektive Masse der Bildpotentialelektronen, und es wurde angenommen, daß die Verbreiterung ausschließlich von der endlichen k_{\parallel} -Auflösung herrührt. Mit $m_{eff} \simeq m_e$ (siehe Kapitel 4.1) folgt $\Delta k_{\parallel} = \pm 0.014 \text{ \AA}^{-1}$. Bei einer Energie von $E_{kin}=1.72 \text{ eV}$ ergibt sich mit Gl. 2.3 die Winkelauflösung zu $\Delta\phi = \pm 1.2^\circ$.

Eine genauere Abschätzung läßt sich durch Simulation der winkelabhängigen Spektren gewinnen. Dazu wurden mit einer gaußförmigen Winkelauflösung gewichtete und entsprechend der Dispersion verschobene Spektren s über äquidistante Werte des Parallelimpulses aufsummiert (\vec{k}_{\parallel} ist die Quantenzahl!):

$$S(E_{kin}) = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} g(\phi(\vec{k}_{\parallel})) s(E_{kin} - E_{\parallel}(k_{\parallel})) . \quad (2.6)$$

Dabei ist ϕ der Einfallswinkel der Elektronen relativ zur Achse der Analysatorlinse (siehe Anhang A). Die Auswertung für die Emissionswinkel 0° und 17° ist in Abb. 2.14 zu sehen und ergibt eine Winkelauflösung von $\Delta\phi = \pm 1.3^\circ$ bei $E_{kin} = 1.72$ eV. Dieses Ergebnis ist für andere Emissionswinkel mit maximal 10% Abweichung reproduzierbar. Mit den Gleichungen 2.1–2.3 folgen daraus die k_{\parallel} -Auflösung und Winkelakzeptanz des Analysators (jeweils volle Halbwertsbreiten):

$$\begin{aligned} \Delta k_{\parallel} &= \pm 0.015 \text{ \AA}^{-1} \\ \alpha &= \pm 1.4^\circ . \end{aligned}$$

Damit läßt sich die Winkelauflösung im allgemeinen Fall berechnen:

$$\Delta\phi = \alpha M_L \sqrt{\frac{E_p}{E_{kin}}} . \quad (2.7)$$

Die Winkelakzeptanz des Analysators läßt sich auch aus Gl. 2.4 abschätzen. Mit $d(\Delta E)/dE_p = 0.0044$ (siehe Abb. 2.11), der Spaltbreite $w = 1$ mm und dem Bahnradius $R_0 = 150$ mm folgt $\alpha = \pm 1.9^\circ$. Obwohl dieser Wert um 35% zu groß ist, liegt er in einem vernünftigen Größenbereich. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Zuverlässigkeit des Gesamtsystems aus Analysator und magnetischer Abschirmung der Kammer.

2.2 Das optische System

Im folgenden werden die Systemkomponenten – bestehend aus Oszillator, Tripler und Pump/Abfrage-Optik (Abb. 2.15) – beschrieben sowie die Strahlparameter charakterisiert. Weiterführende Literatur zur Erzeugung, Frequenzumwandlung und Kontrolle ultrakurzer Lichtpulse findet sich in den Referenzen [79, 80, 81]. Zur Justage des optischen Aufbaus siehe Anhang A.

- Ti:Saphir-Laser

(Spectra Physics Tsunami, Ultrakurzpulsversion)

Zwei Eigenschaften, abgesehen von der kurzen Pulsdauer, machen den Ti:Saphir-Oszillator zum idealen Werkzeug für ein 2PPE-Experiment: i) Die Laserwellenlänge ist in weiten Bereichen abstimmbare (ca. 740–850 nm mit dem Standardspiegelsatz, $\hbar\omega_{\text{IR}} = 1.46\text{--}1.68$ eV). Die Photonenenergie der dritten Harmonischen

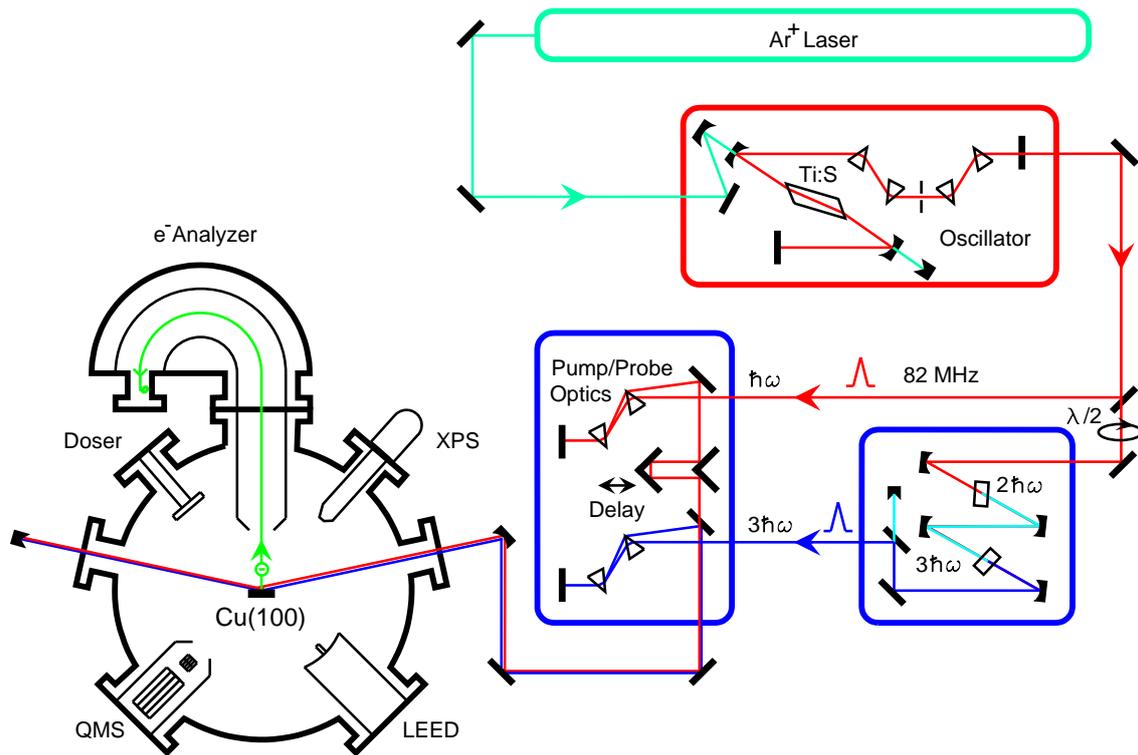


Abb. 2.15: Schematischer Überblick des optischen Aufbaus, bestehend aus Oszillator, Tripler und Pump/Abfrage-Optik mit Delay und Prismenkompressoren.

des Laserlichts ($\hbar\omega_{UV}=4.38\text{--}5.03\text{ eV}$) liegt damit im Bereich der Austrittsarbeit der meisten Oberflächen. ii) Die Repetitionsrate von 82 MHz ermöglicht sehr hohe Zählraten ohne störende Raumladungseffekte. Die Ausgangsleistung beträgt typisch 1.0 W bei 8.5 W Pumpleistung des Ar-Ionenlasers.

- Tripler (Frequenzverdreifacher)
(Inrad Modell 5-050 Ultrafast Harmonic System)
Durch zweistufiges nichtlineares Frequenzmischen (BBO Typ I) wird die dritte Harmonische der Fundamentalen des Laserlichts erzeugt. Die Kristalldicken sind so gewählt, daß die Pulddauer des erzeugten UV-Lichts in etwa gleich der Pulddauer der Laserfundamentalen ist (1.5 mm bzw. 0.1 mm für die zweite und dritte Harmonische). Die Konversionseffizienz ist ausgesprochen gut und beträgt bei 0.75 W Pumpleistung 3.5%. Die Ausgangsleistung kann, unter Ausnutzung der Polarisationsabhängigkeit der nichtlinear optischen Prozesse mit einer $\lambda/2$ -Platte vor dem Tripler stufenlos eingestellt werden.
- Pump/Abfrage-Optik
Der zeitliche Versatz („Delay“) zwischen Pump- und Abfragepuls wird mit einem motorisierten Verschiebetisch eingestellt (Aerotech ATS50). Die minimale

Schrittweite beträgt $0.1 \mu\text{m}$ ($\cong 0.67 \text{ fs}$), die bidirektionale Wiederholgenauigkeit $0.3 \mu\text{m}$, der maximale Verschiebeweg 50 mm . Bei allen Messungen wurde eine Standardschrittweite von $1 \mu\text{m}$ pro Datenpunkt benutzt. Auf den Schlitten des Tisches ist ein Tripelspiegel („Katzenauge“) mit Goldbeschichtung montiert, der den einfallenden Strahl exakt in dieselbe Richtung zurückreflektiert. Prismenkompressoren sowohl im UV- als auch im IR-Strahlengang ermöglichen die Kompensation der Dispersion zweiter Ordnung (Prismen von Bernhard Halle, fused silica, Apexwinkel 69.06°).

Der UV-Pump- und IR-Abfragestrahl werden kollinear überlagert, mit einem Aluminiumspiegel von 50 cm Brennweite fokussiert und treffen in streifendem Einfall unter dem Glanzwinkel 15° auf die Probe (bei normaler Emission!). Beide Strahlen sind in der Einfallsebene polarisiert. In dieser befindet sich auch die Achse der Linse des Elektronenanalysators.

Zur experimentellen Charakterisierung wurde das Licht kurz vor dem Eintritt in die UHV-Kammer durch einen Spiegel abgelenkt. Mit einem Fenster, das zu dem Eintrittsfenster in die Kammer identisch ist, und durch die Verwendung aluminiumbeschichteter Optiken wurde ein Strahlengang aufgebaut, der zu dem Strahlengang in die Kammer exakt gleich ist. Die Pulsdauer des IR-Lichts wurde mit interferometrischer Autokorrelation gemessen (Abb. 2.16, links). Die Einhüllende der Meßkurve wurde nach [82] berechnet, wobei die Kurvenform gut durch eine Gaußfunktion wiedergegeben wird. $\tau_{\text{IR}}=56 \text{ fs}$ ist eine Pulsdauer (volle Halbwertsbreite der Intensität!), die fast über den gesamten Abstimmbereich leicht erzielt werden kann. Pulsdauern

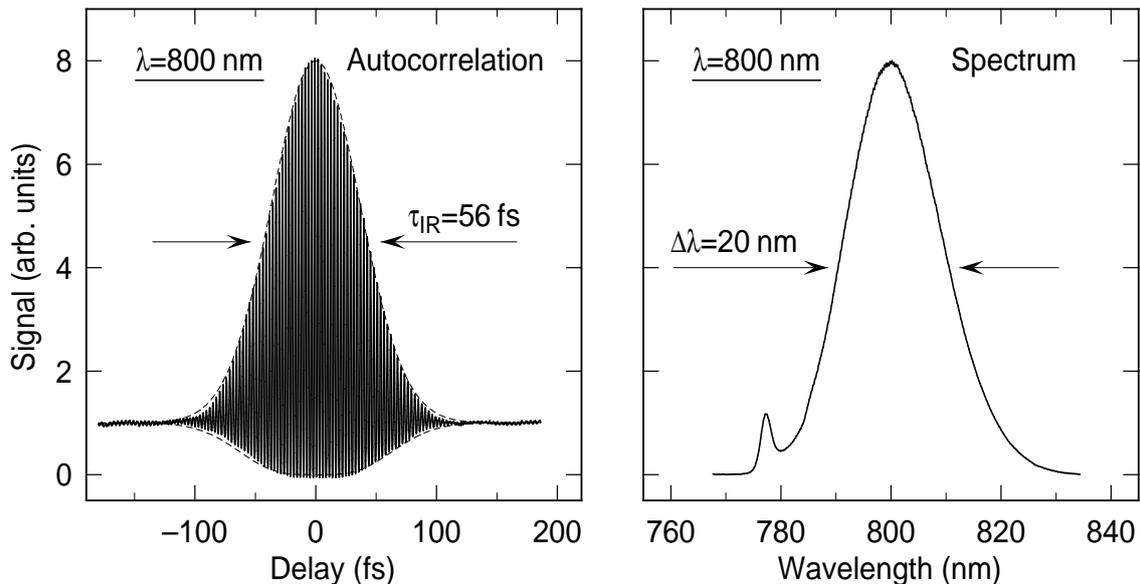


Abb. 2.16: Interferometrische Autokorrelation (links) und Spektrum (rechts) der Laserfundamentalen bei 800 nm .

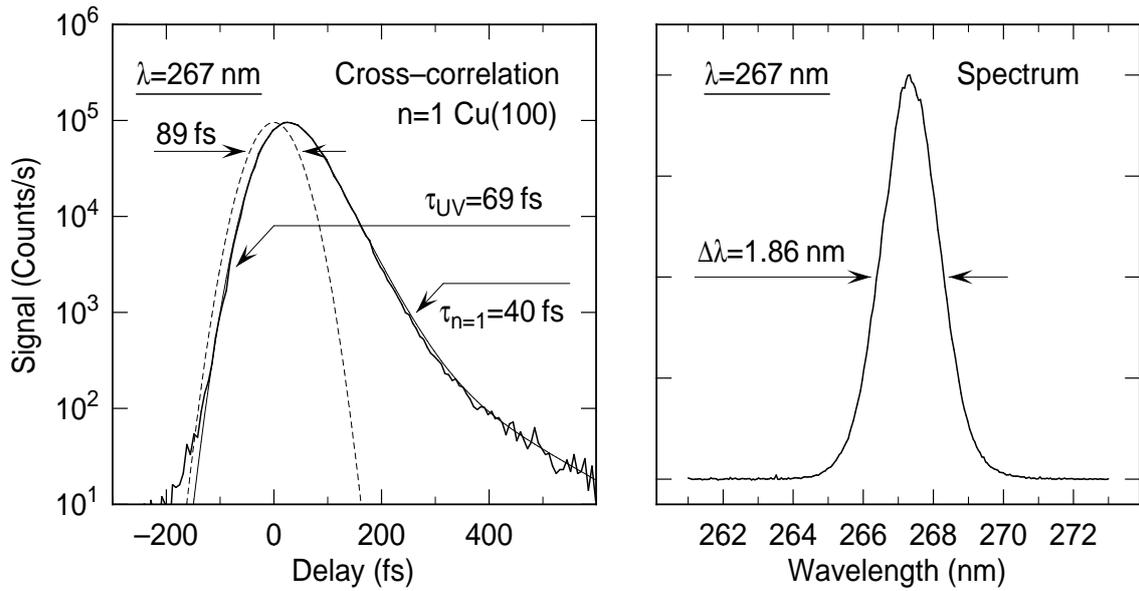


Abb. 2.17: UV-IR-Kreuzkorrelation mit dem ($n=1$)-Bildpotentialzustand (links) und Spektrum (rechts) der dritten Harmonischen des Laserlichts bei 267 nm.

bis unter 50 fs sind möglich, allerdings bekommt die Autokorrelation dann einen störenden, sehr breiten Sockel, der einige Prozent des Signals ausmacht. Die spektrale Breite des IR-Lichts beträgt typisch 20 nm ($\Delta\nu_{\text{IR}}=39$ meV, Abb. 2.16, rechts), das Pulsdauer/Bandbreite-Produkt $\tau\Delta\nu_{\text{IR}}=0.53$. Die kleine Spitze links im Spektrum hat keinen merklichen Einfluß auf die Zeitauflösung des Experiments und kann durch Verringerung der Pumpleistung des Ar-Ionenlasers oder Verkleinerung der Laserbandbreite eliminiert werden.

Zur sicheren und schnellen Messung der UV-Pulsdauer *am Ort der Probe* wurde die UV-IR-Kreuzkorrelation vom ($n=1$)-Bildpotentialzustand verwendet (Abb. 2.17, links). Die außerordentlich gute Dynamik über 4 Größenordnungen ermöglicht es, aus der ansteigenden Flanke des Signals die Pulsdauer τ_{UV} und aus der abfallenden Flanke die Lebensdauer des Zwischenzustandes $\tau_{n=1}$ zu bestimmen. Zum Vergleich ist die berechnete Kreuzkorrelation für $\tau_{n=1}=0$ als gestrichelte Linie eingezeichnet. Aus der ansteigenden Flanke ist außerdem zu erkennen, daß die Laserpulse fast über drei Größenordnungen durch Gaußkurven beschrieben werden können. Die Pulsdauer beträgt typisch $\tau_{\text{UV}}=69$ fs bei der Wellenlänge 267 nm (Fundamentale bei 800 nm), bei 280 nm ist sie mit 60 fs deutlich kürzer, bedingt durch die für das Frequenzmischen günstigere Dispersion in den nichtlinearen Kristallen des Triplers. Innerhalb eines Meßtages, d.h. bei gleichbleibender Justage des Lasersystems, ist die so bestimmte Pulsdauer auf $\pm 5\%$ (± 3.5 fs) genau reproduzierbar. Die Genauigkeit dieser Zeitreferenz wurde zudem durch Auswertung des kohärenten “Spikes“ der Wellenpaketmessungen überprüft (siehe Kapitel 3.1), die innerhalb der Fehlergrenzen das

gleiche Ergebnis lieferte. Diese zweite Methode ist zwar aufgrund des Modells die genauere und liefert zudem verlässlich den Nullpunkt der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls, das Meßsignal ist jedoch um 3 Größenordnungen kleiner.

Die typische spektrale Breite bei 267 nm ist $\Delta\lambda_{UV}=1.86$ nm ($\hbar\Delta\nu_{UV}=32$ meV, Abb. 2.17, rechts), das Pulsdauer/Bandbreite-Produkt ist $\tau\Delta\nu_{UV}=0.54$. Da die Energieauflösung des Experiments wesentlich von der Laserbandbreite abhängt, ist es für die spektroskopischen Messungen günstig, möglichst schmalbandige Lichtpulse zu verwenden. Die kleinsten Bandbreiten, bei denen stabiler Betrieb möglich ist, betragen für eine Wellenlänge der Laserfundamentalen von 800 nm $\Delta\lambda_{IR}=9.5$ nm ($\hbar\Delta\nu_{IR}=18$ meV) und $\Delta\lambda_{UV}=1.46$ nm ($\hbar\Delta\nu_{UV}=25$ meV).

Die Prozedur zur Bestimmung der Strahldurchmesser im Fokus auf der Probe ist in Anhang A beschrieben. Sie betragen $w_{IR}=85$ μm und $w_{UV}=55$ μm . Der letzte wichtige Parameter ist der Energiefluß F . Er ist definiert als Energie pro Laserpuls, die durch ein Flächenelement im Zentrum des Fokus hindurchtritt. In der hier verwendeten Definition liegt die *Normale des Flächenelements in Ausbreitungsrichtung* des Lichts. Der Begriff der Dosis D hingegen bezieht sich auf ein Flächenelement auf der Probe und ist $D = F \sin \theta$, mit dem Glanzwinkel θ . Die Transmission der UV-Optik beträgt 71.3% und es folgt für die UV-Fluenz:

$$F_{UV}(\mu\text{J}/\text{cm}^2) = 0.258 \times P_{\text{Tripler}}(\text{mW}) \quad (2.8)$$

Für die Experimente wurden Ausgangsleistungen des Triplers von $P_{\text{Tripler}}=6\text{--}26$ mW verwendet. Der IR-Fluß während der Experimente an der sauberen Probe lag meist bei $F_{IR}=2.7\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Für die Messungen an den empfindlichen Edelgasschichten wurde das UV- zugunsten des IR-Lichts abgeschwächt, der IR-Fluß betrug dann das Doppelte.

Kapitel 3

Experimente an sauberem Cu(100) in normaler Emission

Der erste Teil dieses Kapitels dient vor allem dazu, eine Referenz für die Messungen an den Edelgasschichten zu etablieren. Bindungsenergien, Lebensdauern und Quantenschwebungen sind aus der Literatur bereits bekannt [83, 15, 17, 20]. Durch den Vergleich mit den alten Daten kann die Leistungsfähigkeit des neuen Experiments abgeschätzt und beurteilt werden, ob eine Verbesserung gegenüber den alten Messungen erreicht wurde. Außerdem werden die Lebensdauern im Licht der Erkenntnisse dieser Arbeit neu diskutiert, wobei der Augenmerk besonders auf den Abweichungen zwischen Theorie und Experiment liegt. Völlig neuartig ist dagegen die Einführung der Stärke des 2PPE-Signals als eigenständige und aussagekräftige Meßgröße.

Der zweite Teil dieses Kapitels ist der zeitaufgelösten Spektroskopie gewidmet. Durch diese zweidimensionale Untersuchungsmethode in der Energie- und in der Zeitdomäne sind Kohärenzeffekte auch für den ($n=1$)-Zustand direkt zugänglich. Durch Simulation der gemessenen Spektren mit den optischen Blochgleichungen ist es möglich, Schlußfolgerungen über die reine Dephasierungszeit dieses Zustands zu ziehen. Von besonderem Interesse ist dabei, von welchen Größen die spektroskopische Linienbreite abhängt. In der Literatur gibt es bereits drei Beispiele für Messungen zeitaufgelöster Spektren [38, 17, 84]. Die alten Experimente an der sauberen Cu(100)-Oberfläche wurden allerdings nicht ausgewertet [17]. Außerdem ist die Datenqualität des neuen Experiments wesentlich besser. Die Probertemperatur betrug 24 K bei allen Messungen.

3.1 Bindungsenergien, Lebensdauern, 2PPE-Signal, Quantenschwebungen

Im den folgenden Abschnitten werden die Meßdaten vorgestellt und kurz diskutiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt, in die auch die Lebensdauern aus der Vielteilchentheorie Ref. [50, 52] eingetragen sind. Im letzten Abschnitt werden die gemessenen Lebensdauern noch einmal zusammenfassend diskutiert.

Cu(100)					
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
	Experiment				
E_B (eV)	-0.603 ± 0.01	-0.184 ± 0.01	-0.086	-0.050	-0.032
a	0.19		0.15		
Φ (eV)		4.64 ± 0.03			
τ (fs)	40 ± 5	130 ± 10	330 ± 15	650 ± 50	–
rel. 2PPE-Signal	1	$0.087 \pm 10\%$	$0.012 \pm 10\%$	–	–
	Theorie				
τ (fs)	$30^a, 38^b$	$132^a, 168^b$	$367^a, 480^b$	–	–

Tab. 3.1: Gemessene Eigenschaften der Bildpotentialzustände: Bindungsenergien E_B , Quantendefekt a , Austrittsarbeit Φ der Cu(100)-Oberfläche, Lebensdauern τ , und relative 2PPE-Signale. Ab $n=3$ beträgt der Meßfehler der Bindungsenergie ± 0.001 eV. Die berechneten Lebensdauern entstammen der Vielteilchentheorie: ^a Ref. [50] ^b Ref. [52].

Spektroskopie

Ein typisches Spektrum ist in Abb. 3.1 zu sehen. Die Messung bei einer positiven Zeitverzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls und eine kleine Laserbandbreite ($h\Delta\nu_{IR}=19$ meV) führen zu einer sehr guten spektroskopischen Auflösung (siehe Kapitel 3.2). Die relativen Energieabstände lassen sich mit ca. ± 10 meV Unsicherheit bestimmen. Das Spektrum wird durch drei Lorentzpeaks, gefaltet mit einer gaußförmigen Auflösungsfunktion, sehr gut wiedergegeben. Die Austrittsarbeit $\Phi = E_{vac} - E_F$ kann aus der Länge des Spektrums bestimmt werden. Die Abschneidekante rechts im Spektrum, in der Abbildung als E_F bezeichnet, kommt dadurch zustande, daß Elektronen von der Fermikante des Metalls um die Summe der Photonenenergien von Pump- und Abfragepuls angehoben werden. Da dies in der Regel nicht über resonante Zwischenzustände geschieht, ist dieser Prozeß nur sichtbar, wenn die beiden Laserpulse zeitlich überlappen, so daß die Messung bei einer kleinen negativen Zeitverzögerung durchgeführt wurde. Damit ist die Lage des Fermineiveaus E_F bekannt. Die Lage des Vakuumniveaus E_{vac} wurde unter Einbeziehung der Ergebnisse der Quantenbeatspektroskopie aus den Energien der Zustände $n=3$ bis $n=6$ mit Hilfe der Quantendefektformel Gl. 1.1 bestimmt. Diese Art der Auswertung liefert außerdem die Bindungsenergien dieser Zustände mit einem sehr kleinen Meßfehler von nur ± 1 meV. Die Austrittsarbeit ergibt sich zu $\Phi=4.64 \pm 0.03$ eV, der Literaturwert beträgt demgegenüber 4.63 ± 0.02 eV [83]. Die Meßunsicherheit kommt von der Bestimmung der Fermienergie und der Photonenenergien.

Die Präzision, mit der die Position des Vakuumniveaus, und damit die Bindungsenergien der Zustände $n=1$ und $n=2$, bestimmt werden kann, ist nur durch die Un-

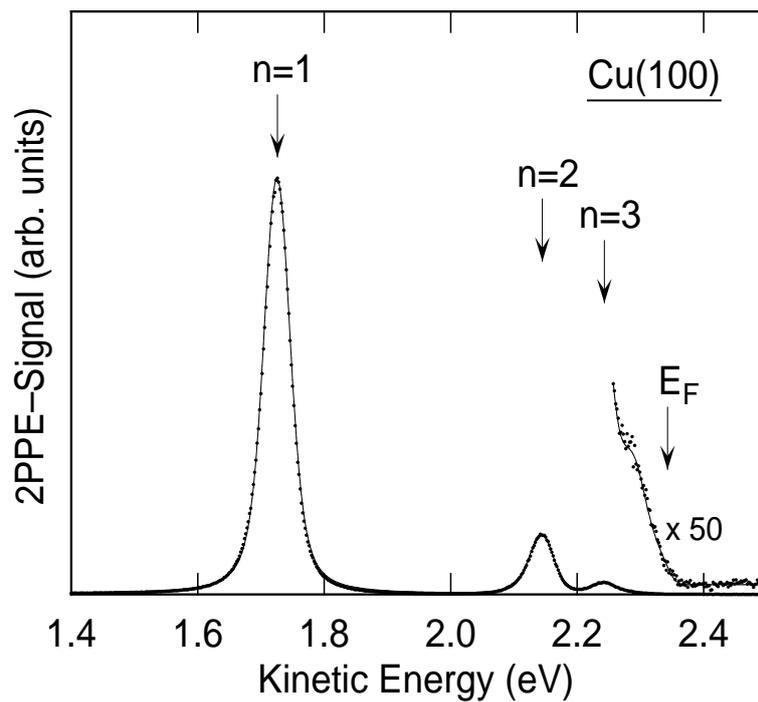


Abb. 3.1: Spektrum bei einer Zeitverzögerung von 80 fs. Die Daten sind als Punkte, Fits als dünne Linien gezeigt. Das 50-mal vergrößerte Spektrum wurde bei -47 fs Zeitverzögerung aufgenommen. Aus der Abschneidekante lässt sich die energetische Lage des Fermineaus bestimmen.

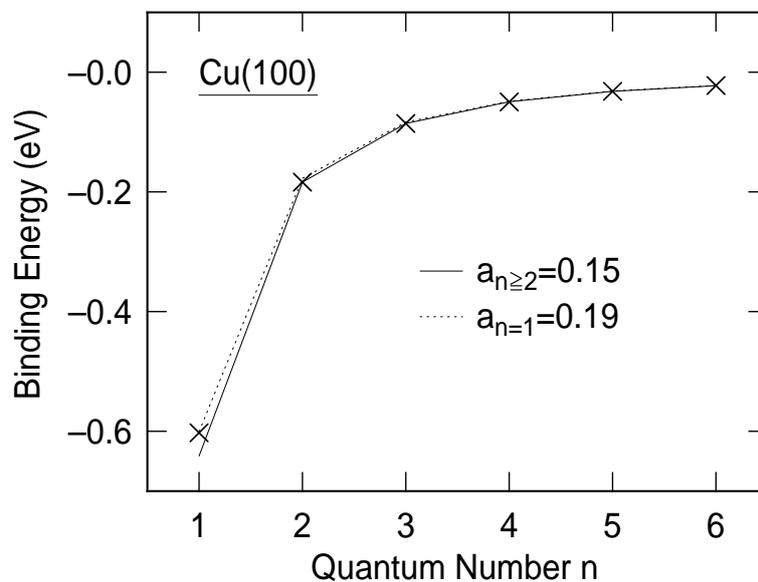


Abb. 3.2: Zusammenfassung der Daten aus konventioneller und Quantenbeat-Spektroskopie. Die Linien sind Fits mit der Quantendefektformel.

sicherheit in der Energieposition des ($n=3$)-Zustands begrenzt, und beträgt bei konservativer Schätzung ± 10 meV. Die Reproduzierbarkeit ist besser als ± 5 meV. Die gemessenen Bindungsenergien sind in Abb. 3.2 zusammengefaßt. Die Energien der Zustände $n \geq 2$ können mit einem einzigen Quantendefekt $a_{n \geq 2} = 0.15$ sehr gut wiedergegeben werden, die Abweichungen betragen maximal 0.3 meV. Die Bindungsenergie des ($n=1$)-Zustands beträgt $E_{B,n=1} = 0.603 \pm 0.01$ eV. Der zugehörige Quantendefekt ist mit $a_{n=1} = 0.19$ deutlich größer als für die höheren Zustände, der ($n=1$)-Zustand ist also im Verhältnis schwächer gebunden. Das liegt daran, daß er näher an der Unterkante der Bandlücke liegt (siehe Abb. 1.2 aus Kapitel 1.1). Die Zahlenwerte des Quantendefekts bzw. der Bindungsenergie sind ein wenig kleiner bzw. größer als die Literaturwerte von $a = 0.21$ [17] bzw. $E_{B,n=1} = 0.057 \pm 0.02$ eV [83] und stellen wegen der Verwendung der Daten der Quantenschwebungen für die Auswertung die genaueren Meßwerte dar.

Lebensdauern der niedrigen Bildpotentialzustände

Komplementär zum Vorgehen in der Spektroskopie sind kurze Laserpulsdauern, also große Bandbreiten, für die Lebensdauermessungen günstiger. In Abb. 3.3 sind die Pump-Abfrage-Kurven dargestellt, die im jeweiligen Peakmaximum der Zustände $n=1$ bis $n=3$ aufgenommen wurden. Eine Auswertung des exponentiellen Signalabfalls mit Ratengleichungen (Gl. 1.3) ergibt Lebensdauern von 40 ± 5 fs bzw. 133 ± 10 fs der Zustände $n=1$ bzw. $n=2$. Die Literaturwerte betragen demgegenüber 40 ± 6 fs [15]/ 40 ± 4 fs [17] und 110 ± 10 fs [15]/ 120 ± 10 fs [17]. Die im Vergleich etwas kürzeren Literaturwerte der Lebensdauer des ($n=2$)-Zustands, die bei Raumtemperatur gemessen wurden [77], deuten, wie in Kapitel 4 genauer diskutiert wird, unter Umständen auf einen kleinen Phononenbeitrag zum Zerfall hin. In der Abbildung wurde für den ($n=1$)- und den ($n=2$)-Zustand bewußt ein anderer Datensatz gewählt als in den Abbildungen 4.3 und 4.4 des nächsten Kapitels, um die gute Reproduzierbarkeit der Messungen zu demonstrieren. Diese beträgt ± 2 fs für den ($n=1$)- und ± 5 fs für den ($n=2$)-Zustand. Im Signal des ($n=3$)-Zustands sind bereits die Oszillationen der Interferenz mit dem ($n=4$)-Zustand sichtbar, da die (gemessene) Bandbreite des Pumpulses mit $h\Delta\nu_{UV} = 32$ meV vergleichbar mit dem Energieabstand der beiden Zustände ist, und diese daher kohärent angeregt werden. Die Einhüllende der Meßkurve zerfällt mit einer Zeitkonstanten von 322 fs. Die genaue Auswertung dieser Quantenschwebungen wird im übernächsten Abschnitt besprochen.

Stärke des 2PPE-Signals

Die zeitaufgelösten Messungen liefern auch die Stärke des 2PPE-Signals in Form der Maxima der Pump-Abfrage-Kurven. Die Signale der einzelnen Zustände können relativ zueinander bestimmt werden und sind durchgehend in dieser Arbeit auf den

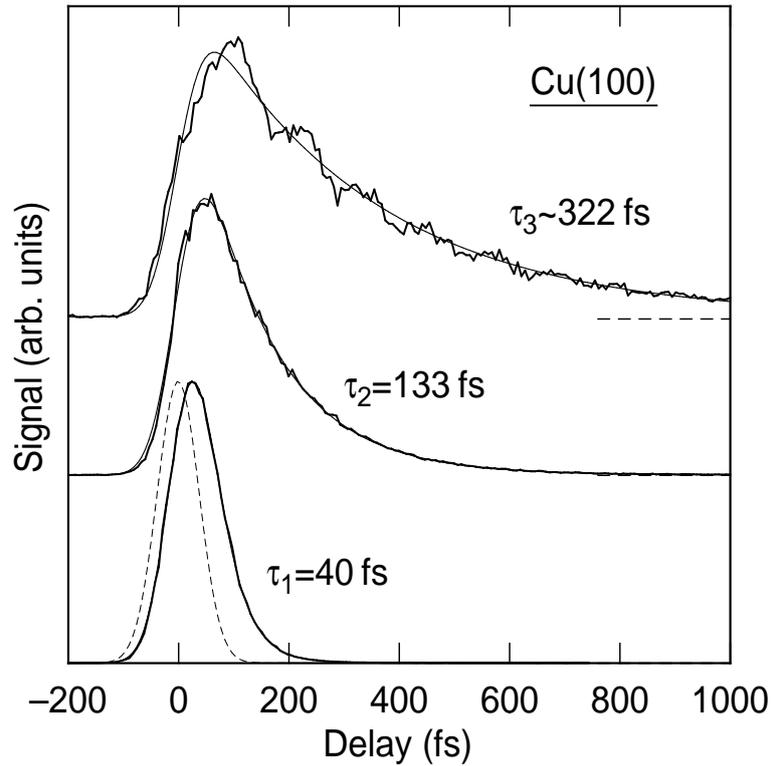


Abb. 3.3: Kreuzkorrelationskurven der ersten drei Bildpotentialzustände (von unten nach oben). Das 2PPE-Signal ist in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Abfragepuls aufgetragen, positive Zeiten bedeuten, daß der Abfragepuls nach dem Pump-puls eintrifft. Die Daten sind als dicke Linien, Fits mit Ratengleichungen als dünne Linien gezeichnet. Zum Vergleich ist die für $\tau=0$ berechnete Kreuzkorrelation als gestrichelte Linie ebenfalls eingezeichnet. Die Oszillationen des ($n=3$)-Signals rühren von der Interferenz mit dem ($n=4$)-Zustand her.

($n=1$)-Zustand der sauberen Probe bezogen. Die Meßwerte sind 0.087 bzw. 0.012 für den ($n=2$)- bzw. für den ($n=3$)-Zustand, der geschätzte Meßfehler beträgt $\pm 10\%$.

Das Meßsignal ist proportional zum Betragsquadrat des Produkts der Matrixelemente μ_1 und μ_2 der Anregung bzw. Ionisation des Bildpotentialzustands durch die Wechselwirkung mit den Lichtfeldern. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß wegen der endlichen Zeitdauer der Laserpulse von ca. 60 fs ein Teil der Population des Bildpotentialzustands bereits während der Anregung zerfällt. In Abb. 3.4 wurden die Meßdaten daher nach Gl. 4.5 durch den Faktor s_τ geteilt, der diese Korrektur im Ratenmodell berücksichtigt. Die verwendeten Werte sind $s_{\tau,n=1}=0.34$, $s_{\tau,n=2}=0.62$, $s_{\tau,n=3}=0.79$. Da sowohl der Zerfall wie auch die Anregung der Bildpotentialzustände von der Kopplung an das Metall herrühren, erwartet man für das Betragsquadrat des Matrixelements μ_1 der Anregung dasselbe n^3 -Gesetz wie für die Lebensdauern (vgl. Kapitel 1.1). Weil für den Photoemissionsschritt aus Gründen der Impulserhaltung

die Kopplung an das Metall ebenfalls wichtig ist, sollte das zweite Matrixelement μ_2 auch ungefähr diese Abhängigkeit aufweisen. Abb. 3.4 zeigt tatsächlich, daß die Meßdaten ab $n = 2$ gut durch eine $(n + a)^{-6}$ -Abhängigkeit wiedergegeben werden. In die Abbildung ist außerdem das Ergebnis einer Rechnung mit der Näherung des Dipoloperators in Form von Kreuzen eingezeichnet (siehe Anhang C). Diese quantenmechanische Rechnung gibt den Signalunterschied zwischen den Zuständen $n=1$ und $n=2$ ein wenig besser wieder als das einfache Skalierungsgesetz. Ab $n=3$ folgt die Theorie dann ebenfalls einer n^{-6} -Abhängigkeit. Das kleine Teilbild zeigt anhand der Rechnung für das erste Matrixelement μ_1 , daß die Betragsquadrate eines jeden Matrixelements für sich in guter Näherung einem n^{-3} -Gesetz gehorchen.

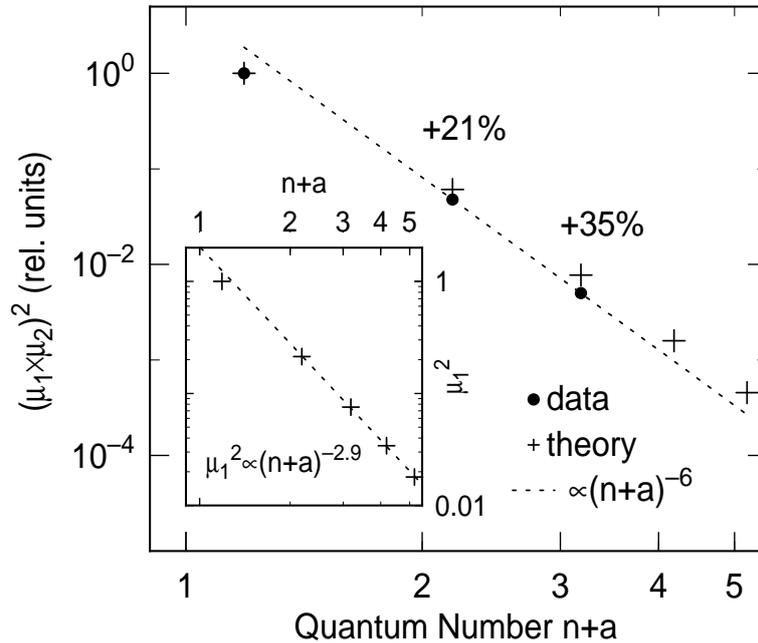


Abb. 3.4: Betragsquadrat des Produkts der Matrixelemente μ_1 und μ_2 in Abhängigkeit von der Quantenzahl n . Die Zahlenangaben zeigen die Abweichung zwischen Theorie und Experiment. Kleines Teilbild: Berechnetes Betragsquadrat des Dipolmatrixelements μ_1 der Anregung.

Die zur Berechnung der Matrixelemente verwendete Dipolnäherung muß mit Vorsicht behandelt werden, da an Oberflächen die transversale Eichung des Vektorpotentials $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = 0$ wegen der Unstetigkeit der elektromagnetischen Felder nicht gilt (siehe Anhang C). Der Dipoloperator sollte deswegen dann quantitativ gute Ergebnisse liefern, wenn entweder überwiegend das Metall oder der Vakuumbereich zu den Matrixelementen beiträgt, wobei Grenzflächeneffekte nicht berücksichtigt werden. Für das Matrixelement μ_2 der Emission ist das in der Rechnung gut erfüllt. Zum Matrixelement μ_1 der Anregung trägt das Metall hingegen 28% für den ($n=1$)-Zustand, 42% für den ($n=2$)-Zustand und 45% für den ($n=3$)-Zustand bei. Die Abweichungen

zwischen Theorie und Experiment sind dadurch zumindest teilweise erklärbar.

Aus Messung und Rechnung ergeben sich zwei wichtige Schlußfolgerungen. i) Die Quadrate beider Matrixelemente folgen für große Quantenzahlen in guter Näherung einer $(n + a)^{-3}$ -Abhängigkeit. Diese Erkenntnis ist für die Auswertung der Quantenschwebungen wichtig (siehe Anhang B). ii) Der Korrekturfaktor s_τ wurde vereinfachend im Ratenmodell berechnet, das Kohärenzeffekte nicht berücksichtigt. Obwohl diese Korrektur in etwa den Faktor 2 ausmacht, stimmt die Theorie mit der Messung auf 20–35% überein. Die Dephasierung der Zustände kann daher keinen großen Einfluß auf die Signalstärke haben. Diese Erkenntnis wird in Kapitel 4 bei der Auswertung der resonanten Interbandstreuung zwischen den Bildpotentialzuständen wichtig.

Quantenschwebungen und Wellenpakete

In der Meßserie der Abb. 3.5 kommt die Komplexität der Quanteninterferenzen zwischen den Bildpotentialzuständen besonders schön zum Ausdruck. Die Kurven wurden für unterschiedliche Bindungsenergien im Abstand von 15 meV bis knapp über das Vakuumniveau mit gaußförmigen Laserpulsen von ca. 60 fs Zeitdauer aufgenommen. Aus der Abbildung lassen sich bereits qualitativ eine Reihe von Schlüssen ziehen. Mit zunehmender Elektronenenergie wird i) die Statistik immer schlechter, da die Zustände mit zunehmender Quantenzahl immer weniger an das Metall koppeln und somit schwächer angeregt werden. ii) Die Modulation des Signals wird stärker, da wegen des zunehmend geringeren Energieabstands benachbarter Zustände die feste Laserbandbreite immer mehr zu deren kohärenter Anregung ausreicht. Um die Quantenschwebung zwischen dem (n=3)- und dem (n=4)- Zustand beobachten zu können, muß die Bandbreite des Pumpimpulses daher möglichst groß sein. Im vorliegenden Beispiel beträgt sie $h\Delta\nu_{UV}=32$ meV, der Energieabstand ist demgegenüber $\Delta E_{3,4}=36$ meV. iii) Aufgrund der kleiner werdenden Energieabstände ändert sich das Aussehen der Quantenschwebungen immer stärker. Deswegen ist es günstiger, bei Bindungsenergien knapp unter dem Vakuumniveau mit guter Energieauflösung, d.h. längeren Laserpulsen mit geringerer Energiebandbreite, zu messen. Durch zu starke Mittelung würden sonst die Interferenzmuster verwischt. Mit dem verwendeten Lasersystem sind Bandbreiten des Abfragepulses bis hinunter zu $h\Delta\nu_{IR}=18$ meV möglich. iv) Zur Zeitverzögerung Null wächst ein sogenannter kohärenter "Spike" heraus. Dieser kommt daher, daß zunächst alle Zustände in Phase angeregt werden, dann aber mit unterschiedlichen Frequenzen oszillieren, so daß ihre Phasen rasch auseinanderlaufen. Er gewinnt mit zunehmender Elektronenenergie an Intensität, da immer mehr Zustände an der Interferenz beteiligt sind, und kennzeichnet den Übergang von einfachen Quantenschwebungen zwischen zwei benachbarten Zuständen zur Dynamik eines Wellenpakets.

Abb. 3.6 zeigt je ein Beispiel für die Quantenschwebungen zwischen dem (n=3)- und dem (n=4)- bzw. zwischen dem (n=4)- und dem (n=5)-Zustand sowie für ein Wel-

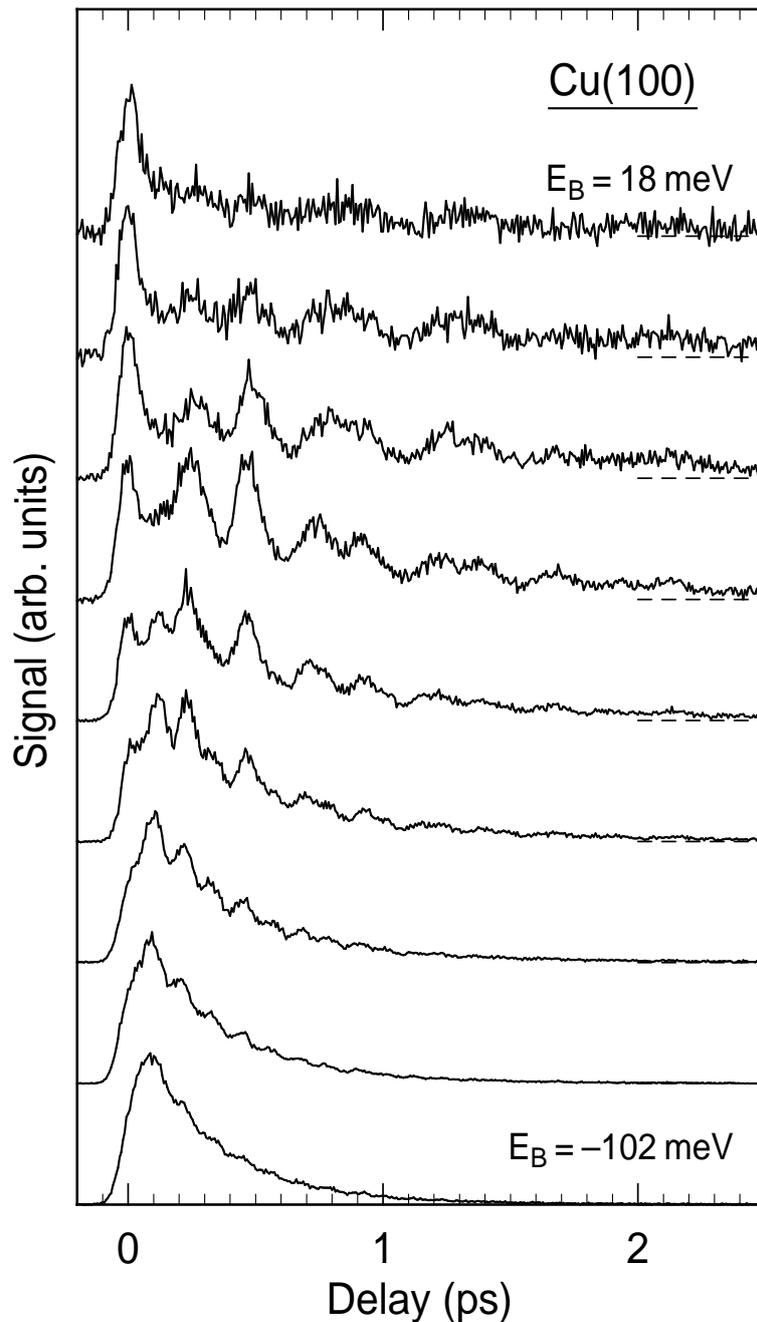


Abb. 3.5: Serie von Quantenschwebungen, die, von unten nach oben, für Bindungsenergien von -102 meV bis +18 meV im Abstand von 15 meV aufgenommen wurden.

lenpaket. Die beiden letzteren Kurven wurden mit der sehr langen Meßzeit von 5 s pro Datenpunkt aufgenommen, was zu einer gegenüber Ref. [15] erheblich verbesserten Statistik führt. In der mittleren Kurve ist, nachdem der ($n=4$)-Zustand weitgehend zerfallen ist, ab einer Zeitverzögerung von ca. 1.5 ps auch die ($n=5/n=6$)-Schwebung zu sehen. Die Messungen wurden wie in Anhang B beschrieben durch Lösung der

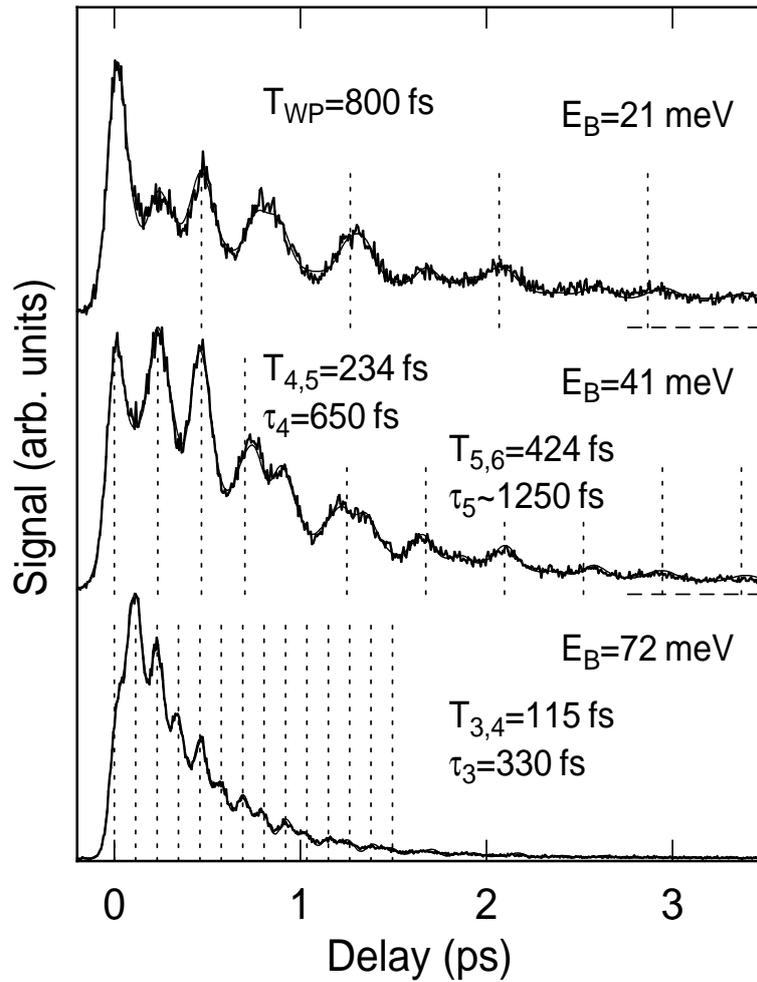


Abb. 3.6: Quantenschwebungen der Bildpotentialzustände der sauberen Cu(100)-Oberfläche. Daten sind als dicke Linien, Fits mit den optischen Blochgleichungen als dünne Linien gezeichnet. Die Bindungsenergie E_B der detektierten Elektronen nimmt von unten nach oben hin zu. Gepunktete Linien deuten die Schwebungsperioden T energetisch benachbarter Quantenzustände an, die Lebensdauern τ sind ebenfalls angegeben. Die oberste Kurve markiert den Übergang zu einem Wellenpaket, das mit einer Periode von ungefähr 800 fs von der Oberfläche fort und wieder zurück läuft.

optischen Blochgleichungen ausgewertet, wobei die Zustände $n=3$ bis $n=10$ berücksichtigt wurden. In die Beschreibung der Quantenschwebungen gehen dabei nur die Zustände $n=3,4$ (untere Kurve) bzw. $n=4,5,6$ (mittlere Kurve) mit nennenswertem Gewicht ein. Die berechneten Kurven stimmen mit den Messungen hervorragend überein. Dazu mußte allerdings eine endliche reine Dephasierungszeit des ($n=4$)-Zustands (siehe Anhang B) eingeführt werden, die für die ($n=4/n=5$, $n=5/n=6$)-Schwebung $\tau_{c,4}=1200$ fs, für das Wellenpaket sogar $\tau_{c,4}=670$ fs beträgt (obere Kurve). Diese stark schwankenden Werte ergeben physikalisch keinen Sinn, zumal die ($n=3/n=4$)-

Schwebung vollständig ohne reines Dephasieren beschrieben werden kann, und sind auf die Näherungen der Rechnung zurückzuführen.

Pro Meßkurve einer Quantenschwebung kann eine Lebensdauer sowie der Quanten-defekt, d.h. der Energieabstand der Zustände, durch Anpassung der Rechnung an die Meßdaten gewonnen werden. Beginnend mit dem ($n=3$)-Zustand sind die Lebensdauern bis $n=4$ zugänglich. Die in der Abbildung angegebene ($n=5$)-Lebensdauer wurde mit dem n^3 -Gesetz extrapoliert. Diese sukzessive Vorgehensweise ist für die oberste Meßkurve nicht mehr möglich, da zu dem Elektronenwellenpaket eine große Zahl von Zuständen gleichzeitig beiträgt. In Übereinstimmung mit Ref. [15] beträgt die Oszillationsperiode des Wellenpakets ungefähr $T_{WP}=800$ fs. Die starke Beimischung der ($n=5/6$)-Schwebung kommt daher, daß die Bindungsenergie des ($n=5$)-Zustands mit -0.032 eV bereits im Bereich der Energieauflösung liegt, die sich aus der Spektrometerauflösung und der Bandbreite des Abfragepulses zusammensetzt (siehe Kapitel 3.2). Die gemessenen Lebensdauern sind mit $\tau_3=330\pm 15$ fs bzw. $\tau_4=650\pm 50$ fs ein wenig größer als die Literaturwerte von 300 ± 15 fs [15, 20]/ 300 ± 20 fs [17] bzw. 630 fs [15], die bei Raumtemperatur gemessenen wurden. Die Ursache dafür liegt vermutlich, wie bereits weiter oben angedeutet wurde, in einem kleinen Phononenbeitrag zum Zerfall der Zustände $n\geq 2$. Die Energieabstände ΔE bzw. Schwebungsperioden $T = h/\Delta E$ betragen $\Delta E_{3,4}=36.0$ meV, $\Delta E_{4,5}=17.7$ meV bzw. $T_{3,4}=115$ fs, $T_{4,5}=234$ fs und stimmen auf 2% mit den Referenzen [20] bzw. [15] überein, was dem geschätzten Meßfehler entspricht.

Diskussion der Lebensdauern

In Abb. 3.7 sind die Meßwerte der Lebensdauern den Ergebnissen der Vielteilchentheorie gegenübergestellt (vgl. Tab. 3.1). Die beiden Rechnungen unterscheiden sich dadurch, daß in Ref. [50] für die Endzustände im Metall die freie Elektronenmasse, in Ref. [52] dagegen eine realistische, von Eins verschiedene, effektive Masse verwendet wurde. Es ist ersichtlich, daß die Theorie die ($n=1$)-Lebensdauer eher unterschätzt, die Lebensdauern der höheren Zustände dagegen überschätzt.

In die Abbildung ist weiter das Ergebnis der Abschätzung mit dem Modell der “bulk penetration“ eingetragen, das in Kapitel 1.1 vorgestellt wurde. Für die Lebensdauer der Elektronen im Metall wurde die Parametrisierung $\hbar/\tau_b = 0.13 \times (E - E_F)$ verwendet [85]. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten p im Metall wurden wie in Anhang C beschrieben berechnet und betragen 3.9%, 0.69%, 0.23% und 0.10% für die Zustände $n=1$ bis $n=4$. Im Fall des ($n=1$)-Zustands ist die Abweichung dieser einfachen Abschätzung vom Experiment erstaunlich klein und mit ca. 25% kaum größer als die der Vielteilchentheorie. Das ist zunächst erstaunlich, da die Abschätzung eine lokale Wechselwirkung des Elektrons nur im Metall zugrundelegt, die abgeschirmte Coulombwechselwirkung der Vielteilchentheorie jedoch einen ausgesprochen nichtlokalen Charakter hat. Die Erklärung liegt darin, daß sich die nichtlokalen Beiträge der

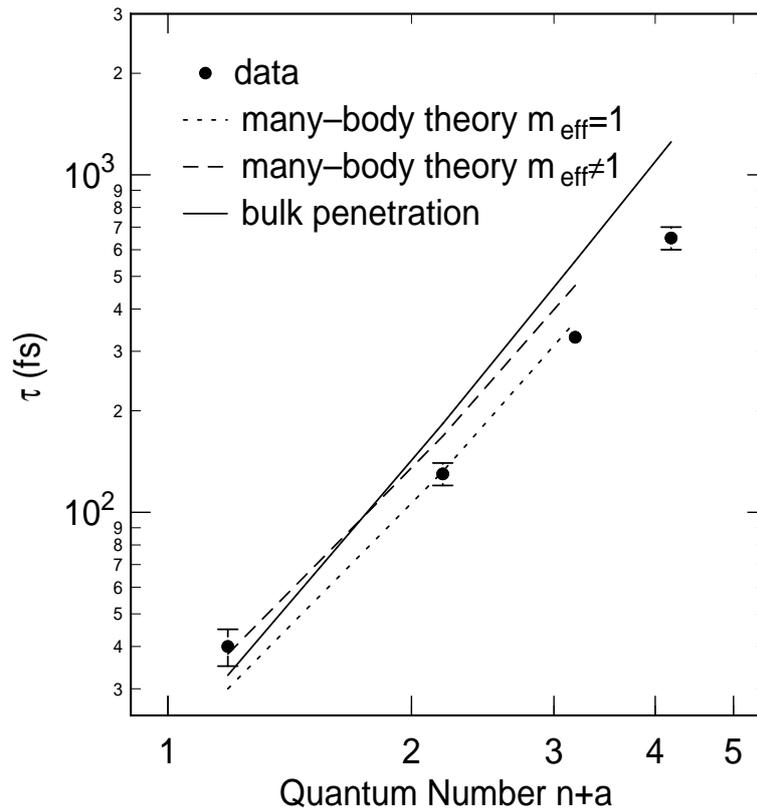


Abb. 3.7: Gemessene Lebensdauern (Punkte), Ergebnisse der Vielteilchentheorie (gepunktete Linie nach Ref. [50], gestrichelte Linie nach Ref. [52]), sowie Abschätzung mit dem Modell der “bulk penetration“ (durchgezogene Linie).

Wechselwirkung gegenseitig fast wegheben [50].

Mit zunehmender Quantenzahl werden die Abweichungen der unterschiedlichen Rechnungen vom Experiment größer: Während die Abschätzung für alle Zustände fast genau der “idealen“ $(n+a)^3$ -Abhängigkeit gehorcht, folgen die Meßdaten dagegen ab $n \geq 2$ einem $(n+a)^{2.5}$ -Gesetz. Die Vielteilchentheorie liegt mit einem Exponenten von 2.7 zwischen den beiden. In den Abweichungen liegt eine gewisse Systematik, die wie folgt verstanden werden kann. Elektronen in den Bildpotentialzuständen $n \geq 2$ können nicht nur direkt ins Metall zurück zerfallen, sondern auch in einen energetisch tieferen Bildpotentialzustand. Nach den Ergebnissen der Vielteilchentheorie macht der Zerfallskanal vom $(n=2)$ - bzw. $(n=3)$ - in den $(n=1)$ -Zustand 10% der gesamten Zerfallsrate des jeweiligen Zustands aus, der Zerfall vom $(n=3)$ - in den $(n=2)$ -Zustand 3% [52]. Mit zunehmender Quantenzahl tun sich also immer neue Zerfallskanäle auf, was zu einem langsameren Anstieg der Lebensdauer führt. Weiter wird in Kapitel 4.2 gezeigt, daß es zusätzlich den Zerfallskanal einer resonanten Interbandstreuung zwischen den Bildpotentialzuständen gibt, der in der Vielteilchentheorie nicht enthalten ist. Dieser ist überaus stark und trägt z.B. in etwa zur Hälfte zur gesamten Zer-

fallsrate des ($n=2$)-Zustands bei, so daß das Anwachsen der Lebensdauern mit der Quantenzahl zusätzlich verlangsamt wird.

Während die unterschiedlichen Rechnungen die Lebensdauern der höheren Zustände überschätzen, liefern sie tendenziell ein zu kleines Ergebnis für die Lebensdauer des ($n=1$)-Zustands. Dieser Abweichung liegt eine andere als die soeben besprochene Ursache zugrunde. Im Experiment werden die zweidimensionalen Energiebänder der Bildpotentialzustände in der Regel bis zur Vakuumenergie hin bevölkert (vgl. Abb. 1.3). In Kapitel 4.2 wird nun gezeigt, daß ein Teil der Elektronen, die zunächst mit einem endlichen Parallelimpuls angeregt werden, durch Intrabandzerfall zum Bandboden hin relaxiert. Da sie dort mit einer gewissen Zeitverzögerung eintreffen, führt das dazu, daß das 2PPE-Signal in normaler Emission langsamer als mit der Lebensdauer der Elektronen abfällt. Beide Effekte, die resonante Interbandstreuung und der Intrabandzerfall, werden in Kapitel 4 eingehend besprochen.

3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

In den vorangegangenen Abschnitten wurden entweder nur Spektren gezeigt, in denen die Zeitverzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls festgehalten und das 2PPE-Signal als Funktion der Elektronenenergie gemessen wurde, oder Pump-Abfrage-Kurven, in denen bei fester Elektronenenergie die Zeitverzögerung variiert wurde. Durch sukzessive Messung einer Vielzahl von Spektren zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten erhält man darüber hinausgehend zweidimensionale "Signalkarten" im Parameterraum von Elektronenenergie und Zeitverzögerung, die einen wesentlich größeren Informationsgehalt besitzen als die Einzelmessungen. Die Spektrenserie in Abb. 3.8 wurde in Zeitabständen von 33 fs aufgenommen. Von links nach rechts können die Zustände $n=1$ bis $n=3$ gut aufgelöst werden. Die Abbildung zeigt sehr anschaulich, daß die Bildpotentialzustände mit höherer Quantenzahl zunehmend länger leben. Das Spektrum des kleinen Teilbildes wurde bei einer Zeitverzögerung von 780 fs gemessen. Zu diesem Zeitpunkt sind, durch Kompensation der unterschiedlichen Zerfallszeiten und 2PPE-Matrixelemente, die Signale der Zustände $n=3$ und $n=4$ in etwa gleich stark, so daß diese spektroskopisch aufgelöst werden können. Da, wie gleich gezeigt wird, die Bandbreite des Abfragepulses in die Energieauflösung eingeht, ist das nur bei einer kleinen Laserbandbreite möglich, die im vorliegenden Fall $\Delta h\nu_{IR}=19$ meV betrug. Das Spektrum wird durch die Faltung von drei Lorentzpeaks mit einer gaußförmigen Auflösungsfunktion gut beschrieben. Die Auswertung ergibt einen Energieabstand von $\Delta E_{3,4} \simeq 45$ meV, was 25% über dem korrekten Wert von $\Delta E_{3,4} = 36.0 \pm 0.7$ meV aus der Quantenbeatspektroskopie liegt. Die Genauigkeit der letzteren Methode ist also im vorliegenden Beispiel um eine Größenordnung besser als die der klassischen Spektroskopie.

Bei genauer Betrachtung von Abb. 3.8 fällt auf, daß sich die Linienbreite vor allem

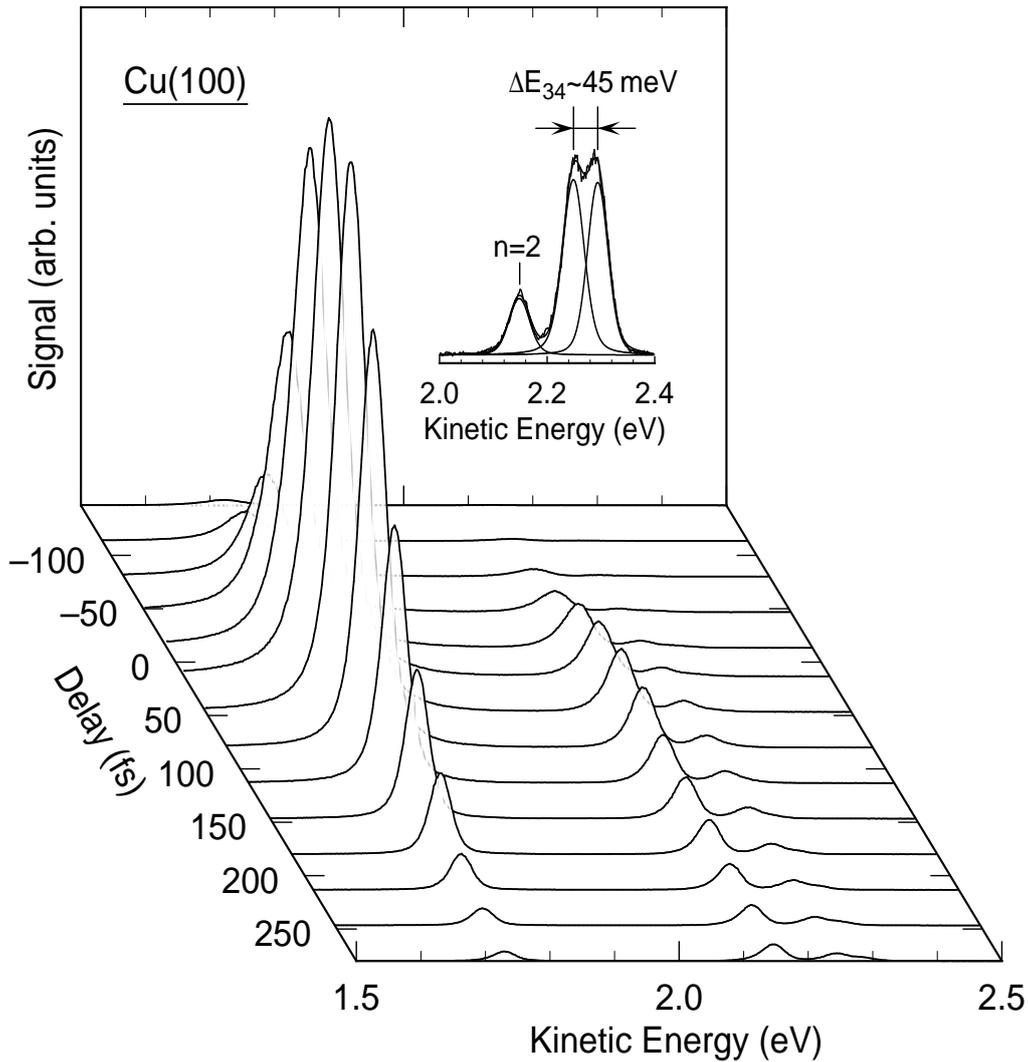


Abb. 3.8: Spektrenserie in Abhängigkeit der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls in quasi dreidimensionaler Darstellung. Das Spektrum des kleinen Teilbilds wurde bei einer Zeitverzögerung von 780 fs aufgenommen.

des ($n=1$)-Zustands mit der Verzögerungszeit ändert, was in Abb. 3.9 näher untersucht wird. Die Zeitabhängigkeit der Linienbreite hat eine S-Form. Sie nimmt mit zunehmender Verzögerungszeit ab, durchläuft in der Nähe des Signalmaximums der Pump-Abfrage-Kurve einen Wendepunkt und nimmt für große negative und positive Zeiten jeweils Sättigungswerte an. Die dünne durchgezogene Linie in der Abbildung wurde wie in Anhang B beschrieben mit den optischen Blochgleichungen in einem 3-Niveausystem berechnet, wobei als einziger freier Parameter die reine Dephasierungszeit $\tau_{c,1}$ des Bildpotentialzustands angepaßt wurde. In der Nomenklatur von Gl. B.2 entspricht diese der Größe $T_{2,n}^*$. Die reine Dephasierungszeit des Grundzustands im Metall wurde auf den kleinen Wert $T_{2,i}^*=1 \text{ fs}$, die des ungebundenen Endzustands

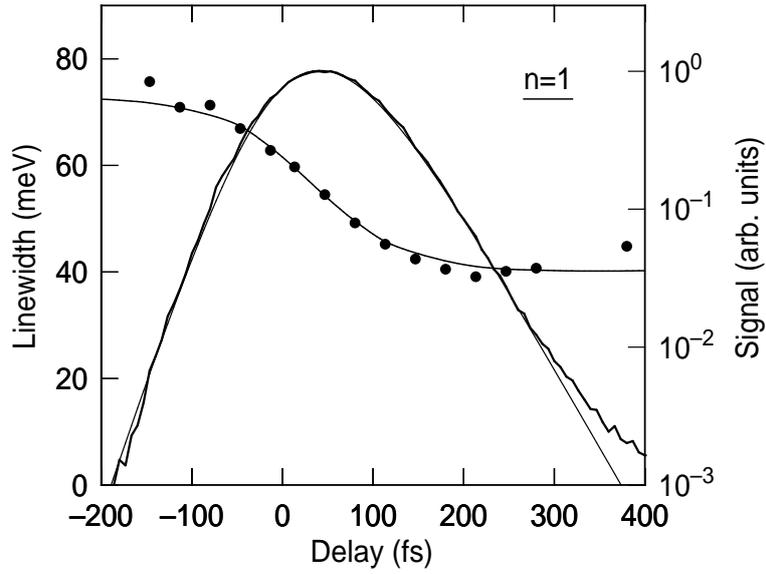


Abb. 3.9: Zeitabhängigkeit der spektroskopischen Linienbreite für den ($n=1$)-Zustand (Punkte) sowie dazugehörige Pump-Abfrage-Kurve (dicke Linie). Die dünnen Linien sind Simulationen mit den optischen Blochgleichungen.

auf $T_{2,f}^* = \infty$ gesetzt. Diese Vorgehensweise wird in Anhang B begründet. Die übrigen Parameter der Rechnung, das sind die Laserpulsdauern $\tau_{UV} = 69$ fs bzw. $\tau_{IR} = 70$ fs ($sech^2$, volle Halbwertsbreite der Intensität), die Lebensdauer des Zustands $\tau_1 = 40$ fs sowie die Energieauflösung $\Delta E = 22$ meV des Elektronenanalysators, wurden durch unabhängige Messungen bestimmt. Das Ergebnis für die reine Dephasierungszeit des ($n=1$)-Zustands ist

$$\tau_{c,1} = 80 \text{ fs} .$$

Damit ist diese genau doppelt so groß wie die Lebensdauer. Für den ($n=2$)-Zustand ist die entsprechende Messung leider nicht möglich, da er in den Spektren nicht gut genug vom ($n=3$)-Zustand separiert ist.

Im Abschluß dieses Kapitels soll die Frage untersucht werden, von welchen Faktoren die spektroskopische Linienbreite abhängt. In der Frühzeit der 2PPE, als zeitaufgelöste Messungen technisch noch nicht möglich waren, wurde die natürliche Linienbreite (“Lebensdauererbreiterung“) einfach als umgekehrt proportional zur Lebensdauer angenommen: $\Gamma \simeq \hbar/\tau$ [12]. In jüngerer Zeit verwendet man häufig den Modellansatz, daß nach

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} + 2 \times \frac{\hbar}{\tau_c} \quad (3.1)$$

die Linienbreite sowohl von der Lebensdauer τ als auch von der reinen Dephasierungszeit τ_c abhängt [84, 20]. Diese Beziehung läßt sich z.B. durch die Lösung der optischen

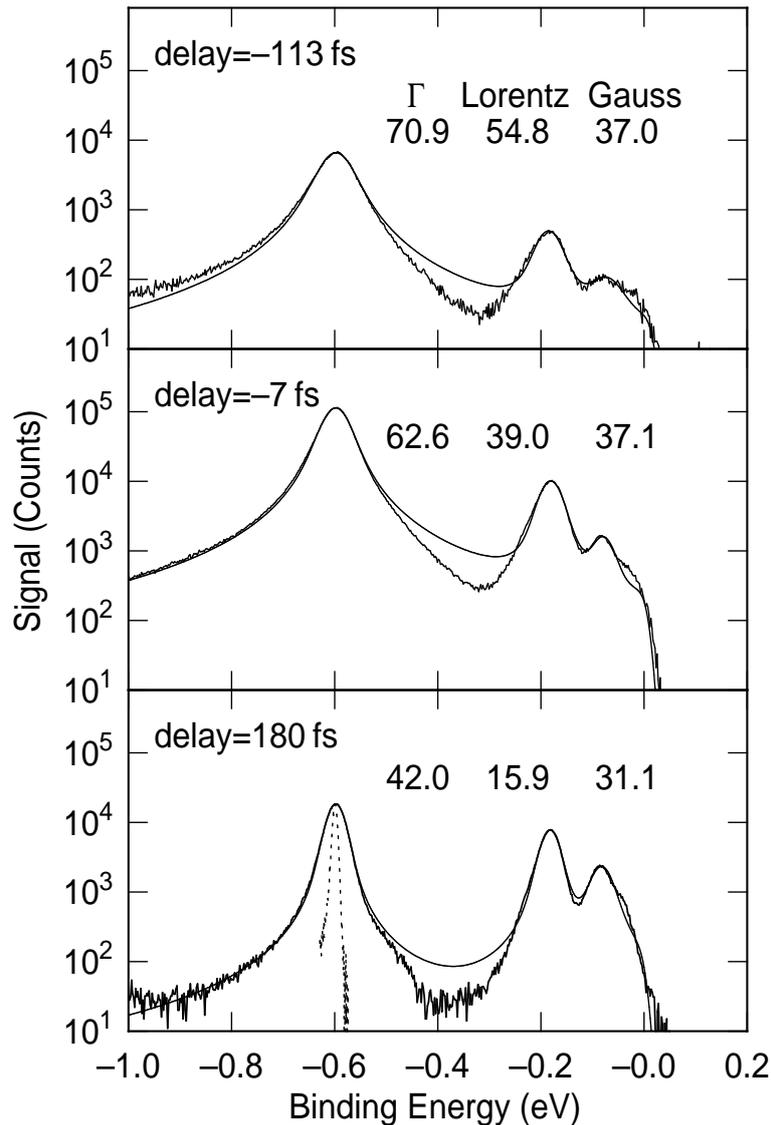


Abb. 3.10: Spektren für drei verschiedene Zeitverzögerungen (<0 , $\simeq 0$, >0). Die dünnen Linien sind Fits mit drei Lorentz-Peaks, gefaltet mit einer gaußförmigen Auflösungsfunktion. Die gesamte Linienbreite Γ sowie der Lorentz- und Gaußanteil des ($n=1$)-Zustands sind in den Spektren jeweils angegeben. In das untere Spektrum ist die mit Gasphasen-UPS gemessene Auflösungsfunktion des Analysators als gepunktete Linie eingezeichnet.

Blochgleichungen für den zeitunabhängigen Fall der Anregung mit Dauerstrichlasern begründen. Die natürliche Linienbreite Γ kann aus den Spektren als Lorentzanteil an der Linienform gewonnen werden, wobei für den restlichen Anteil eine Gaußfunktion angenommen wird.

Als Beispiel zeigt Abb. 3.10 Spektren für die Zeitverzögerungen $\Delta t = -113$ fs, $\Delta t \simeq 0$ und $\Delta t = 180$ fs, die jeweils mit drei Lorentzpeaks, gefaltet mit einer gaußförmigen

Auflösungsfunktion, ausgewertet wurden. Die gesamte Linienbreite Γ sowie der Lorentz- und Gaußanteil des ($n=1$)-Zustands sind in jedem Spektrum mit angegeben. Der ($n=4$)-Zustand wird in der Auswertung nicht berücksichtigt, so daß die kleine Schulter rechts des ($n=3$)-Zustands in den simulierten Spektren als Lücke auftaucht. Zunächst fällt in der logarithmischen Darstellung die asymmetrische Linienform auf. Die Laserpulse scheiden dafür als Ursache aus. Eine Überprüfung ihrer Spektren ergab, daß diese über drei Größenordnungen symmetrisch sind. Es handelt sich daher höchstwahrscheinlich um eine Eigenschaft des Elektronenanalysators. In das unterste Spektrum ist dessen Auflösungsfunktion, die bei der Paßenergie $E_p=1.5$ eV mit UPS an Ar in der Gasphase gemessen wurde, als gepunktete Linie eingezeichnet (vgl. Abb. 2.11). Diese hat ebenfalls eine etwas breitere Flanke zur niederenergetischen Seite hin. Diese Asymmetrie nimmt mit steigender Paßenergie, d.h. schlechter werdender Auflösung, zu. Zwei Gründe sprechen aber dafür, daß das Experiment trotz dieser Einschränkung näherungsweise die natürliche Linienbreite mißt. Erstens wurden die Daten nicht mit einer logarithmischen Skala, sondern mit einer linearen ausgewertet, auf der die Asymmetrie kaum merklich ist (vgl. Abb. 3.1). Zum anderen hat in dem Spektrum bei $\Delta t=180$ fs der ($n=1$)-Zustand einen Gaußanteil von 31.1 meV. Zusammen mit der Energieauflösung $\Delta E=22$ meV ergibt sich die Verbreiterung durch den Abfragepuls ebenfalls zu 22 meV, was nur 3 meV über der gemessenen Bandbreite von $h\Delta\nu_{IR}=19$ meV liegt.

Der Lorentzanteil des ($n=1$)-Zustands in dem Spektrum bei $\Delta t=180$ fs beträgt 15.9 meV. Daraus ergibt sich nach Gl. 3.1, daß der ($n=1$)-Zustand überhaupt nicht dephasiert, d.h. $\tau_{c,1} = \infty$. Das stimmt zwar mit dem in Ref. [20] angegebenen Wert überein, steht aber in Widerspruch zu dem Wert $\tau_{c,1}=80$ fs, der weiter oben durch Simulation der Spektren mit den optischen Blochgleichungen gewonnen wurde, und der im Rahmen des Dichtematrixformalismus auf jeden Fall der korrekte Meßwert ist. Da sich außerdem die natürliche Linienbreite mit der Zeitverzögerung ändert, wurde zum Zweck der Klärung die mit den optischen Blochgleichungen berechnete Linienbreite für verschiedene Zeitverzögerungen nach den einzelnen Parametern der Rechnung ab-

par	\hbar/τ_{UV}	\hbar/τ_{IR}	\hbar/τ	\hbar/τ_c	ΔE
	$\Delta t=-200$ fs				
d Γ /dpar	0.9	2.3	0.9	1.8	0.6
	$\Delta t=+400$ fs				
d Γ /dpar	0.0	1.4	-0.2	1.4	0.8

Tab. 3.2: Ableitung der berechneten Linienbreite nach den Modellparametern für je eine große negative und positive Verzögerungszeit Δt . Die Zeitdauern der Laserpulse τ_{IR} und τ_{UV} sowie die Zerfallszeiten τ und τ_c sind dabei als Kehrwerte ebenfalls in Form einer Linienbreite $\Gamma = \hbar/\tau$ angegeben ($\hbar=658$ meVfs). ΔE ist die Energieauflösung des Analysators.

geleitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.2 zusammengefaßt. Zu der Verzögerungszeit $\Delta t = -200$ fs, d.h. vor der Anregung des Bildpotentialzustands, geht, in Übereinstimmung mit Gl. 3.1, die reine Dephasierungszeit τ_c doppelt so stark in die Linienbreite ein wie die Lebensdauer τ . Außerdem steigt die Linienbreite mit den Bandbreiten sowohl des Pump- als auch des Abfragepulses. Zur Verzögerungszeit $\Delta t = +400$ fs, zu der ein Großteil der Elektronen bereits zerfallen ist, geht die Bandbreite des Pumpimpulses dagegen nicht mehr ein. Das bedeutet, daß der Bildpotentialzustand die Erinnerung an seine Anregung verliert. Außerdem ist die Abhängigkeit von der Bandbreite des Abfragepulses nun um 40% kleiner. Beides zusammen ist dafür verantwortlich, daß in Abb. 3.10 auch der Gaußanteil an der Linienbreite mit wachsender Verzögerungszeit kleiner wird.

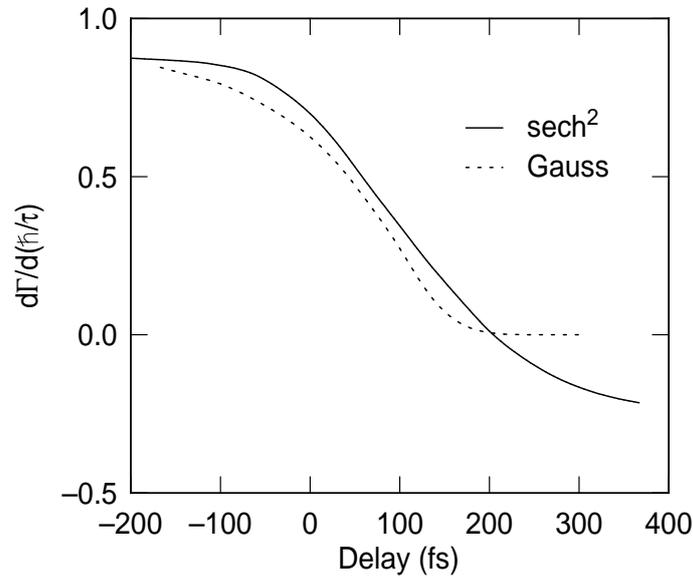


Abb. 3.11: Berechnete Änderung der Linienbreite Γ mit dem Kehrwert der Lebensdauer \hbar/τ des ($n=1$)-Zustands in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls für verschiedene Pulsformen.

Ein unerwartetes Ergebnis der Rechnung ist, daß in die Linienbreite für $\Delta t = +400$ fs zwar die reine Dephasierungszeit τ_c eingeht, der Wert der Lebensdauer τ jedoch nur einen geringen Einfluß besitzt. Zudem ist die Korrelation der Linienbreite mit der Lebensdauer jetzt negativ, d.h. die Linienbreite sinkt mit kleiner werdender Lebensdauer. Dieses bemerkenswerte Ergebnis wird in Abb. 3.11 für verschiedene Pulsformen systematisch untersucht, in der die Zeitabhängigkeit der Ableitung $d\Gamma/d(\hbar/\tau)$ dargestellt ist. Zu großen negativen Verzögerungszeiten zeigt diese keine Abhängigkeit von der speziellen Pulsform. Zu positiven Zeitverzögerungen hat sie in dem hier berechneten Beispiel im Fall einer sech^2 -Pulsform bei $\Delta t \simeq +200$ fs einen Nulldurchgang und sättigt später nahe dem Zahlenwert aus Tab. 3.2. Im Fall von Gaußpulsen geht die Korrelation zu dieser Zeitverzögerung auf Null zurück und bleibt dann konstant.

Diese Ergebnisse sind erstaunlich, da nach Gl. B.2, analog zu Gl. 3.1, in den optischen Blochgleichungen sowohl die Lebensdauer als auch die reine Dephasierungszeit in die Zerfallszeit der Kohärenz zwischen Bildpotential- und Endzustand eingeht. Vermutlich führt das Wechselspiel zwischen dem Zerfall der Population mit der Lebensdauer τ und der Emission des Elektrons, auf die Lebensdauer und reine Dephasierungszeit einen Einfluß haben (Gl. B.1), zufällig näherungsweise zu einer Kompensation der Abhängigkeit der Linienbreite von der Lebensdauer. Vergleicht man nun im Bewußtsein dieser neuen Erkenntnis die weiter oben bestimmte Dephasierungszeit $\tau_{c,1}=80$ fs mit dem für $\Delta t=180$ fs gemessenen Lorentzanteil $\Gamma=15.9$ meV, so läßt sich in Erweiterung von Gl. 3.1 die Beziehung aufstellen:

$$\Gamma(\Delta t \rightarrow \infty) \simeq 2 \times \frac{\hbar}{\tau_c} . \quad (3.2)$$

Die daraus abgeleitete Dephasierungszeit $\tau_{c,1}=83$ fs ist mit dem Ergebnis der Simulation der zeitaufgelösten Spektren identisch. Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde weiter überprüft, indem die simulierten Spektren genauso wie die Meßdaten mit einer Linienformanalyse ausgewertet wurden. Daraus ergab sich auf 3% genau derselbe Lorentzanteil wie aus den gemessenen Spektren. Wegen der leichten Abhängigkeit der Linienbreite von der speziellen Pulsform ist die Messung der zeitabhängigen Linienbreite und die genaue Charakterisierung der Laserpulse, wie sie weiter oben durchgeführt wurde, jedoch notwendig, falls die reine Dephasierungszeit genau bestimmt werden soll.

Abschließend soll ein weiterer wichtiger Aspekt im Zusammenhang mit den Linienbreitemessungen diskutiert werden. Wie in Kapitel 3.1 bereits erwähnt wurde, wird in Kapitel 4 gezeigt, daß Kaskadenprozesse sehr wahrscheinlich in erheblichem Umfang zur Anregung des (n=1)-Zustands am Γ -Punkt, d.h. bei Messung in normaler Emission, beitragen. Da es sich dabei um eine inkohärente Anregung handelt, stellt sich die Frage nach der Gültigkeit einer Auswertung der Linienbreite mit den optischen Blochgleichungen, da in diesen Sekundäranregungen nicht berücksichtigt werden. Zu negativen Verzögerungszeiten stellt dies keine Einschränkung dar, da die Kaskadenelektronen erst mit einer Zeitverzögerung am Γ -Punkt eintreffen. Zu großen positiven Verzögerungszeiten dagegen kommt das Meßsignal fast ausschließlich durch die Sekundäranregung zustande, was aber ebenfalls keinen Einfluß auf die Messung hat. Zum einen tragen nämlich, wie weiter oben bereits angedeutet wurde, die Elektronen keine Information darüber, wie sie angeregt wurden, was unter anderem an der extrem kurzen Dephasierungszeit des Grundzustands im Metall liegt (vgl. Anhang B). Zum anderen zerstört die Sekundäranregung nicht die Phasenkohärenz zwischen Bildpotential- und Endzustand, die für den Emissionsprozeß wichtig ist, da diese durch das Lichtfeld des Abfragepulses selbst erzeugt wird. Das Experiment mißt daher, unabhängig von der Art der Anregung, die reine Dephasierungszeit des angeregten Elektrons, die für den (n=1)-Zustand auf der sauberen Cu(100)-Oberfläche $\tau_{c,1}=80$ fs beträgt.

Kapitel 4

Winkelaufgelöste Experimente an sauberem Cu(100)

Obwohl sich in der Literatur schon früh Hinweise finden, daß Elektronen in Bildpotentialzuständen unter Umständen ihren Parallelimpuls ändern und durch Intra-bandstreuung relaxieren können [86, 87], gibt es bis jetzt nur wenige Experimente, die die Dynamik dieser Elektronen in Abhängigkeit ihres Impulses parallel zur Oberfläche zum Gegenstand hatten. In jüngerer Zeit wurden dielektrische Adsorbatschichten winkel- und zeitaufgelöst untersucht [32, 45]. In einem Fall [45] wurde vorgeschlagen, daß die Elektronen durch Kopplung an Adsorbatschwingungen Energie verlieren. Ein allgemeines mikroskopisches Verständnis steht hingegen derzeit noch aus. In dem hier vorgestellten Experiment konnte erstmals an einer sauberen Oberfläche die Dynamik der beiden ersten Bildpotentialzustände impulsabhängig in der Zeitdomäne untersucht werden. Die Durchführung wurde durch die verhältnismäßig langen Lebensdauern auf der Cu(100)-Oberfläche, eine hervorragende Statistik des Meßsignals über 4 Größenordnungen und eine gute Winkelauflösung begünstigt. Die Bedeutung des Experiments liegt darin, daß es mit den Ergebnissen aktueller theoretischer Untersuchungen verglichen werden kann. Die Probe wurde wie bei allen Messungen an Cu(100) auf einer Temperatur von 24 K gehalten.

4.1 Spektroskopie

Der erste Teil dieses Unterkapitels bringt keine prinzipiell neuen Ergebnisse. Die Messung der effektiven Massen für die Bewegung der Bildpotentialelektronen parallel zur Oberfläche ist hier der Vollständigkeit halber aufgenommen und prüft die Funktionstüchtigkeit des Experiments im Hinblick auf die winkelaufgelöste Messung der Lebensdauern. Die Frage hingegen, ob der Anregungsquerschnitt vom Parallelimpuls der Elektronen abhängt, wurde in der Literatur experimentell bis jetzt noch nicht untersucht. Ihr ist der zweite Teil gewidmet.

4.1.1 Dispersion und effektive Massen

Abb. 4.1 zeigt eine Serie von Spektren, die für Emissionswinkel von -5° bis $+21^\circ$ in 2° -Schritten aufgenommen wurden. Das Anwachsen der Elektronenenergien mit dem Emissionswinkel läßt sich anhand der Peakpositionen sogar noch für den ($n=3$)-Zustand gut verfolgen. Aufgrund des streifenden Einfalls des Laserlichts war es leider nicht möglich, noch weiter zu negativen Emissionswinkeln hin zu messen. Der Ti:Saphir-Laser wurde bei der Fundamentalwellenlänge 800 nm betrieben – die Photonenenergie des Pumplichts $h\nu_{UV}=4.65$ eV ist dann fast gleich der Austrittsarbeit – und möglichst schmalbandig justiert, um eine gute spektroskopische Auflösung zu erzielen.

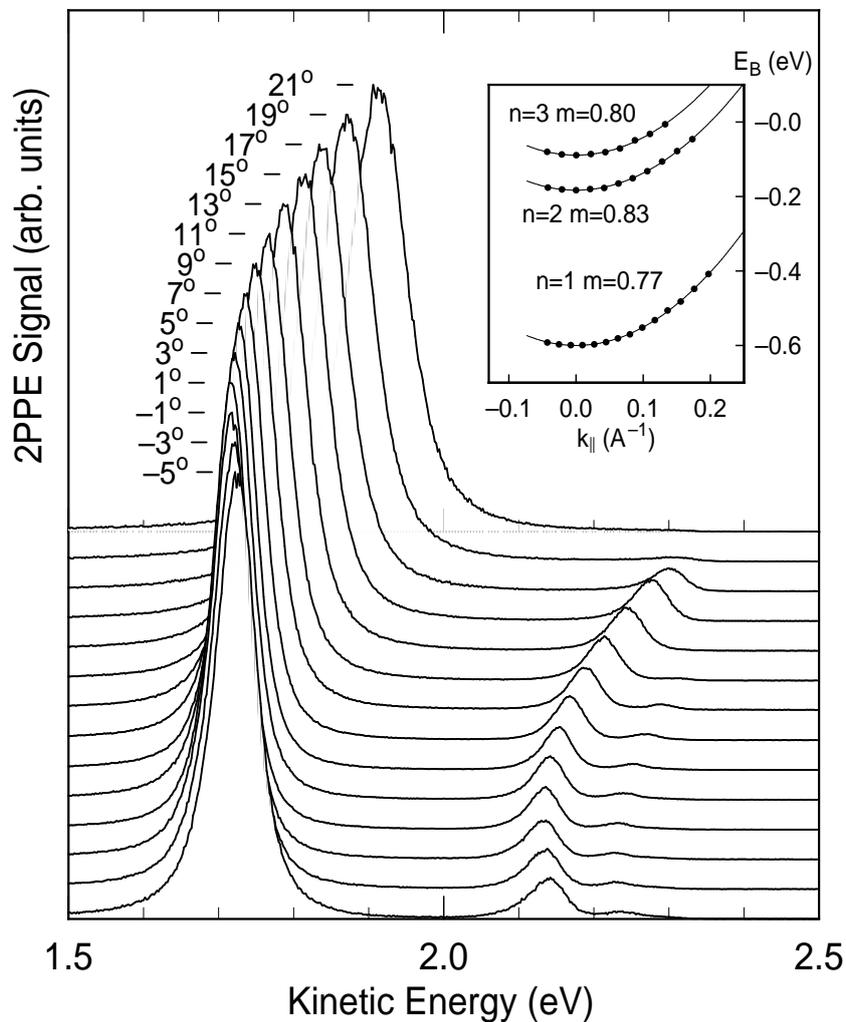


Abb. 4.1: Spektrenserie in Abhängigkeit vom Emissionswinkel im Abstand von 2° . Das Teilbild zeigt die aus den Spektren gewonnenen Dispersionskurven der ersten drei Bildpotentialzustände.

Die effektiven Massen wurden aus den Rohdaten mittels Gl. A.8 extrahiert. Die Potentialdifferenz U_{eff} zwischen Probe und Spektrometer wurde mit dem Energiesatz aus der Energie E_{kin} des (n=1)-Zustands im Spektrometer, seiner Bindungsenergie E_B sowie der Energie $h\nu_{IR}$ der Abfrage-Photonen bestimmt:

$$qU_{eff} = E_{kin} - h\nu_{IR} + |E_B|. \quad (4.1)$$

Dieses Verfahren stellte sich als wesentlich genauer heraus als die Bestimmung von U_{eff} aus der niederenergetischen Abschneidekante der Spektren. Der Winkel, bei dem die Elektronen in normaler Emission zur Probenoberfläche in den Analysator gelangen, wurde aus den Minima der Dispersionskurven ermittelt.

Das Ergebnis der Auswertung ist in dem kleinen Teilbild in Abb. 4.1 dargestellt. Die effektiven Massen der Zustände n=1,2,3 betragen, in Einheiten der freien Elektronenmasse, 0.77 ± 0.05 , 0.83 ± 0.08 , 0.80 ± 0.10 . Der statistische Meßfehler kommt zum einen daher, daß der Winkel der normalen Emission mit dem oben beschriebenen Verfahren nur auf $\pm 0.5^\circ$ bestimmt werden kann, zum anderen kann die Dispersion der höheren Zustände nur über einen kleinen Winkelbereich verfolgt werden. Das Ergebnis ist kleiner als der Literaturwert für den (n=1)-Zustand von 0.9 ± 0.1 [83]. Es ist durchaus denkbar, daß die effektive Masse des ersten Bildpotentialzustands merklich von Eins abweicht, da dieser noch in verhältnismäßig starker Wechselwirkung mit dem Substrat steht. Das ist jedoch für die höheren Zustände ausgeschlossen, die sich mit zunehmender Quantenzahl immer weiter weg von der Oberfläche im Vakuum befinden und deren Energien gegen das Vakuumniveau konvergieren, das auf jeden Fall mit der freien Elektronenmasse dispergiert (vgl. Abb. 1.1 aus Kapitel 1.1). Diese Inkonsistenz ist vermutlich auf einen systematischen Meßfehler zurückzuführen. Die Beschleunigung durch die effektive Zugspannung $U_{eff}=0.7$ V ist fast so groß wie die kinetische Energie der Elektronen vor der Probe $E_{kin,0} \sim 1$ eV. Es ist daher wahrscheinlich, daß beim Drehen der Probe Elektronen gemessen werden, die nicht genau entlang der Spektrometerachse die Probe verlassen, sondern unter einem größeren Winkel emittiert werden. Das führt zu einem schnelleren Anstieg der Elektronenenergie mit dem Drehwinkel und somit zu einer scheinbar geringeren effektiven Masse (vgl. dazu Abb. A.4 aus Anhang A.3). Im folgenden wird deshalb davon ausgegangen, daß die effektive Masse aller Bildpotentialzustände gleich Eins ist. Der systematische Fehler hat keine Auswirkung auf die winkelaufgelösten Lebensdauermessungen des Kapitels 4.2, da, wie sich herausstellen wird, die Lebensdauern von der Elektronenenergie als relevanter Bezugsgröße abhängen. Diese kann nach wie vor sehr genau gemessen werden. Lediglich der Parallelimpuls wird um ca. 10% unterschätzt. Der systematische Fehler könnte entweder durch den Verzicht auf eine Zugspannung oder durch eine Erhöhung der Photonenenergie des Abfragepulses vermieden werden, was beides in dieser Arbeit leider technisch nicht realisierbar war.

4.1.2 Winkelabhängigkeit des Anregungsquerschnitts

In den Modellrechnungen des Kapitels 4.2 wird vorausgesetzt, daß das gesamte Band eines Bildpotentialzustands homogen angeregt wird, der Anregungsquerschnitt also nicht vom Parallelimpuls abhängt. Diese Annahme ist zwar vernünftig, da die projizierte Volumenbandstruktur von Cu(100) knapp unterhalb des Fermi-niveaus keine Bandlücke aufweist (Abb. 1.3) und die Fermifläche von Kupfer einer Kugel sehr nahekommt. Allerdings ist es denkbar, daß, falls die Bänder von Grundzustand und Bildpotentialzustand nicht parallel zueinander verlaufen, sich der Überlapp der Wellenfunktionen mit dem Parallelimpuls ändert.

Die Signalmaxima der ($n=1$)-Kreuzkorrelationen für verschiedene Parallelimpulse sind in Abb. 4.2 als Punkte dargestellt. Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis der weiter unten beschriebenen Rechnung, die unterschiedliche experimentelle Einflüsse berücksichtigt, aber davon ausgeht, daß das gesamte Band homogen angeregt wird. In die Rechnung gehen nur Parameter ein, die entweder gemessen oder aus der Literatur übernommen wurden. Innerhalb der Fehlergrenzen kann keine signifikante Abhängigkeit der Anregung des Bildpotentialzustands vom Parallelimpuls nachgewiesen werden.

Der starke Signalabfall mit anwachsendem Parallelimpuls rührt von einer Reihe verschiedener Faktoren her:

- Durch das Drehen der Probe ändert sich der Einfallswinkel des Lichts. Aus

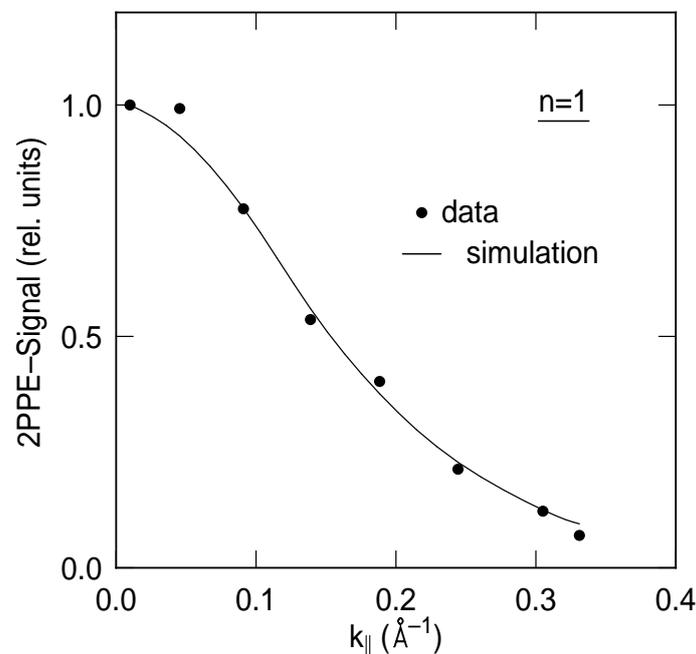


Abb. 4.2: Signalmaximum der ($n=1$)-Kreuzkorrelation in Abhängigkeit vom Parallelimpuls.

Symmetriegründen trägt zu Anregung und Abfrage eines Bildpotentialzustands nur die Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche bei. Mit dem Emissionswinkel ϕ und dem Einfallswinkel des Lichts in normaler Emission $\alpha=75^\circ$ (siehe Kapitel 2.2) ergibt sich die Abhängigkeit:

$$s_\mu = \sin(\alpha - \phi)^4 . \quad (4.2)$$

- Die Reflektivität der Probe, und damit der Anregungsquerschnitt, ändert sich mit dem Einfallswinkel:

$$s_R = 1 - R(\phi) . \quad (4.3)$$

Der Reflexionskoeffizient $R(\phi)$ von Kupfer wurde nach Ref. [88] mit den optischen Konstanten aus Ref. [89] berechnet. In dem hier untersuchten Winkelbereich ist die Variation der Reflektivität jedoch gering.

- Wegen der Dispersion der Bildpotentialzustände ist mit zunehmendem Emissionswinkel ein immer kleinerer Bereich des Impulsraums für den Elektronenanalysator sichtbar. Die winkelabhängigen Spektren $S(E_{kin})$ wurden mit Gl. 2.6 berechnet, der gesuchte Faktor ergibt sich aus dem Peakmaximum:

$$s_A = \max(S(E_{kin})) . \quad (4.4)$$

- Falls die Pulsdauern des Lasers nicht deutlich kürzer als die Lebensdauer τ des Bildpotentialzustandes sind, zerfällt der Zustand bereits während der Anregung. Da τ mit steigendem Emissionswinkel schnell kleiner wird (siehe Kapitel 4.2), führt das zu einem zusätzlichen Signalabfall. Näherungsweise kann dieser mit einem einfachen Ratenmodell durch Faltung einer einseitigen Exponentialfunktion mit einer gaußförmigen Instrumentenfunktion g berechnet werden (normiert auf $\tau \rightarrow \infty$):

$$s_\tau = \frac{\max_{t>t'} \left(\int dt' \exp(-(t-t')/\tau) g(t') \right)}{\int dt' g(t')} . \quad (4.5)$$

Die Abhängigkeit der Zerfallskonstante vom Emissionswinkel ist (siehe Abb. 4.7):

$$\frac{\hbar}{\tau(\phi)} = 17 + 47 \times (E(\phi) - E(\phi = 0)) ,$$

mit \hbar/τ in meV und E in eV. Die Halbwertsbreite der Instrumentenfunktion berechnet sich aus der Summe der Quadrate der Pulsdauern des anregenden und abfragenden Lasers $\sqrt{\tau_{UV}^2 + \tau_{IR}^2} = 89$ fs (siehe Abb. 2.17).

Das Signal in Abhängigkeit vom Emissionswinkel ergibt sich aus dem Produkt der einzelnen Faktoren. Der Faktor s_μ ist dabei dominant, da er in der 4. Potenz vom Drehwinkel der Probe abhängt. Dies zeigt auch, daß der in dieser Arbeit gewählte streifende Einfall des Laserlichts wesentlich zu der erreichten hohen Zählrate beiträgt.

4.2 Winkelaufgelöste Lebensdauern

Bei der Durchführung der Experimente wurde darauf geachtet, gleichzeitig eine gute Zeit- und Winkelauflösung zu verwirklichen. Besondere Sorgfalt wurde auf die Qualität der Probe verwendet. Bei den Experimenten stellte sich heraus, daß das 2PPE-Signal einen zeitunabhängigen Untergrund aufweist, dessen Stärke bei 3×10^{-4} des Signals aus dem ($n=1$)-Zustand liegt, und um den Faktor 10 je nach Ort auf der Probe variieren kann. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß an der Oberfläche elektronische Defektzustände in der Volumenbandlücke existieren. Aus diesem Grund wurde nur an Stellen auf der Probe gemessen, an denen der Untergrund besonders klein war. Gleichzeitig wurde darauf geachtet, daß die Probe an dieser Stelle keine makroskopischen Rauigkeiten aufwies, die an der Streuung des Laserlichts auf der Probe zu erkennen sind. Der Laser wurde auf eine möglichst große Bandbreite justiert, mit den Parametern, die in Kapitel 2.2 dokumentiert sind. Laserwellenlänge, Paßenergie und Probenspannung wurden auf die Standardwerte $\lambda_{IR}=800$ nm, $E_p=1.5$ eV, $U_p=$

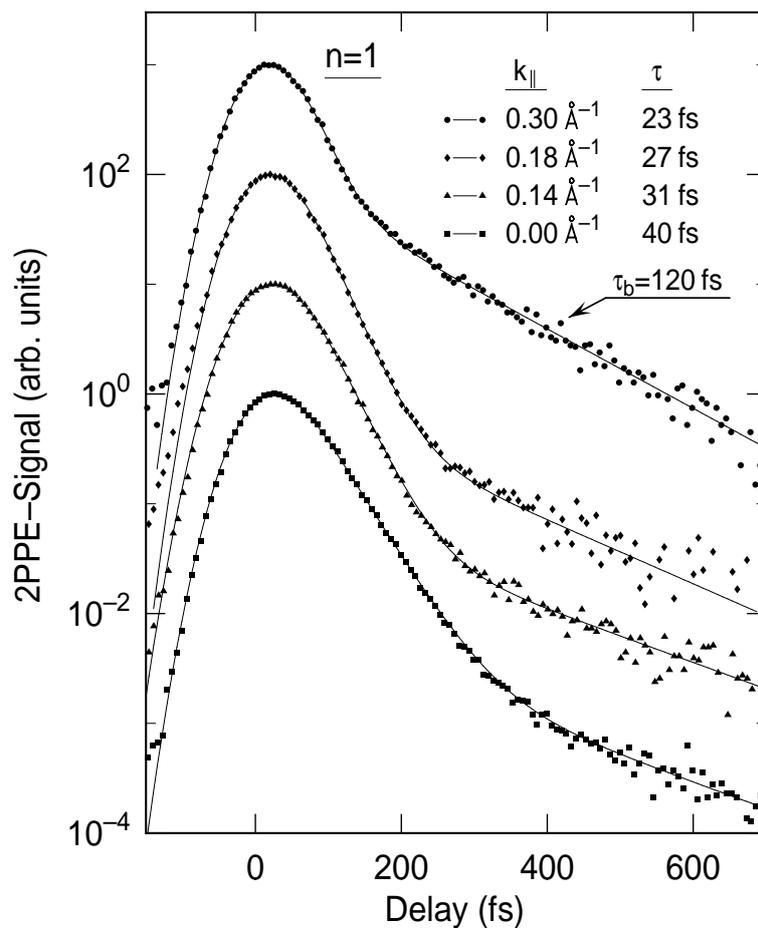


Abb. 4.3: Lebensdauermessungen des ($n=1$)-Zustands in Abhängigkeit vom Parallelimpuls.

-0.5 V gesetzt. Nach Kapitel 2.1.4 beträgt die Winkelauflösung dann $\Delta\phi=\pm 1.3^\circ$ und die Impulsauflösung $\Delta k_{\parallel}=\pm 0.015 \text{ \AA}^{-1}$. Für den (n=1)-Zustand wurden Kreuzkorrelationen bei Emissionswinkeln zwischen 0° und 30° in Abständen von 5° aufgenommen sowie bei 32° , was zu 8 Datenpunkten führt. Der Datensatz für den (n=2)-Zustand umfaßt lediglich 4 Punkte, da dieser wegen seiner geringen Bindungsenergie bei Emissionswinkeln größer als 10° nicht mehr angeregt werden kann.

4.2.1 Ergebnisse

Abb. 4.3 zeigt die Lebensdauermessungen des (n=1)-Zustands für verschiedene Parallelimpulse in logarithmischer Auftragung des Signals. Positive Werte auf der Zeitachse (“Delay“) bedeuten, wie durchgehend in dieser Arbeit, daß der IR-Abfragepuls zeitlich hinter dem UV-Pumpimpuls auf der Probe eintrifft. Die durchgezogenen Linien sind im Ratenmodell mit zwei exponentiellen Zerfallszeiten berechnet und an die Meßdaten angepaßt (siehe Kapitel 1.1). Das Signal besteht offensichtlich aus einer Überlagerung einer dominanten schnellen und einer schwachen langsamen Zerfallskomponente. Die Zerfallszeit der schnellen Komponente – sie wird im folgenden allgemein als Zer-

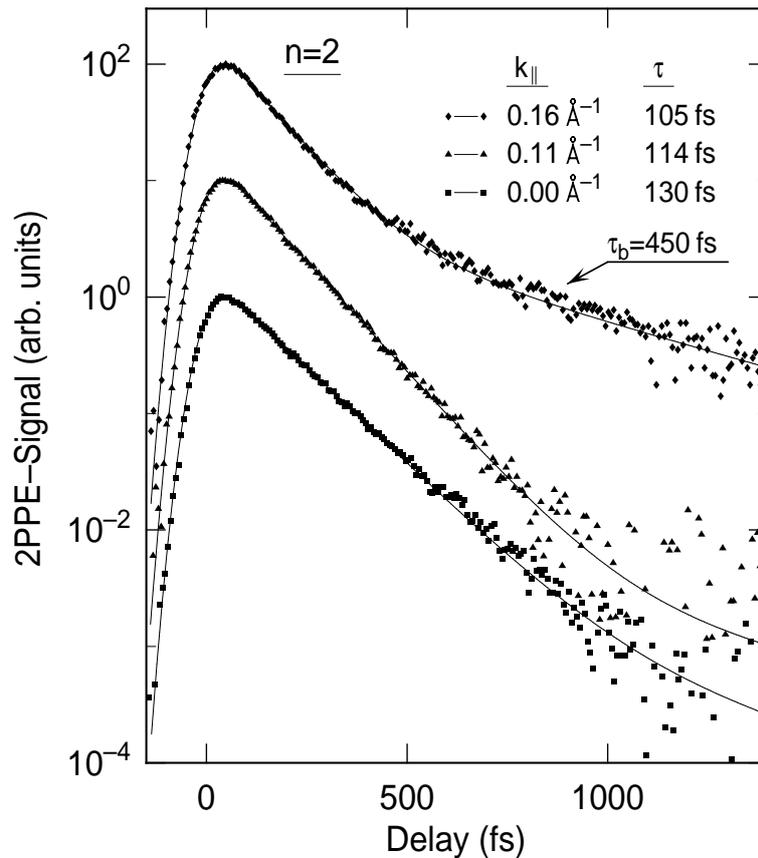


Abb. 4.4: Lebensdauermessungen des (n=2)-Zustands in Abhängigkeit vom Parallelimpuls.

fallszeit bezeichnet – wird mit zunehmendem Parallelimpuls kleiner, wie sich aus den Steigungen des Signalabfalls für positive Zeitverzögerungen erkennen läßt. Sie sinkt von $\tau=40$ fs für $k_{\parallel}=0$ auf $\tau=27$ fs für $k_{\parallel}=0.18 \text{ \AA}^{-1}$. Zerfallszeit und relativer Anteil der langsamen Komponente ändern sich zunächst wenig. Bei $k_{\parallel}=0.30 \text{ \AA}^{-1}$ jedoch steigt deren Signalanteil abrupt um über eine Größenordnung und ihre Abfallszeit ist $\tau_b=120$ fs. Diese Zeitkonstante ist fast gleich der Lebensdauer des ($n=2$)-Zustands in normaler Emission.

Das Verhalten des ($n=2$)-Zustands (Abb. 4.4) ist dem des ($n=1$)-Zustands sehr ähnlich. Die Zerfallszeit sinkt von $\tau=130$ fs für $k_{\parallel}=0$ auf $\tau=105$ fs für $k_{\parallel}=0.16 \text{ \AA}^{-1}$. Wegen der schlechteren Statistik kann die langsame Komponente erst bei $k_{\parallel}=0.16 \text{ \AA}^{-1}$ nachgewiesen werden, ist aber dann ähnlich stark wie oben für den ($n=1$)-Zustand beschrieben. Ihre Zerfallszeit ist $\tau_b=450$ fs.

Eine weitere Entdeckung besteht darin, daß die in normaler Emission beobachtete Dynamik des ($n=1$)-Zustands von der Photonenenergie $h\nu_{UV}$ des Pumplichts abhängt (Abb. 4.5). Bei $h\nu_{UV}=4.43$ eV ist i) die langsame Zerfallskomponente verschwunden und ii) die gemessene Zerfallszeit mit $\tau=36$ fs um 10% kürzer als bei $h\nu_{UV}=4.65$ eV.

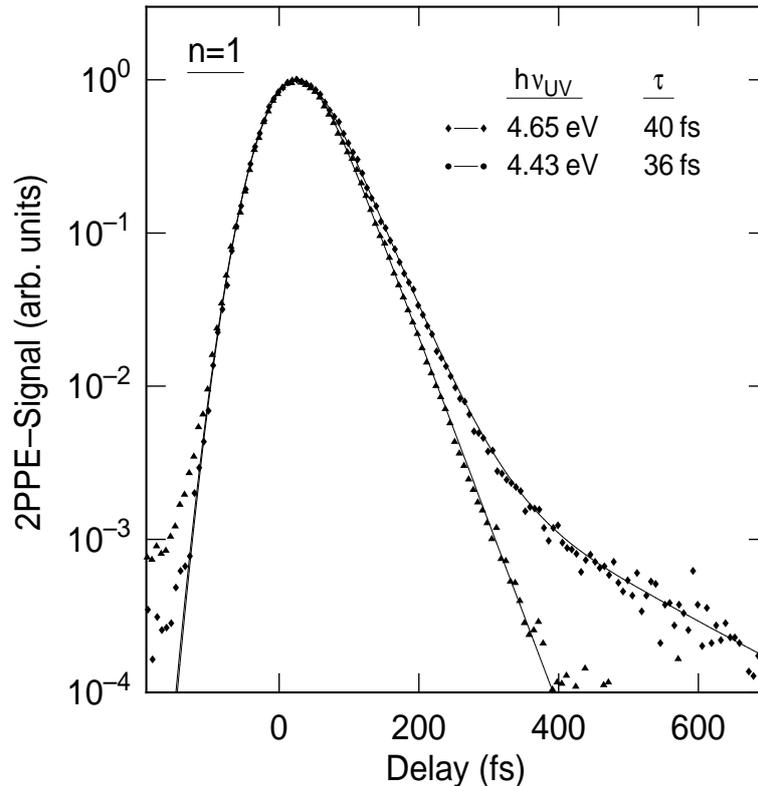


Abb. 4.5: Veränderung der Dynamik des ($n=1$)-Zustands mit der Energie der anregenden Photonen.

4.2.2 Qualitative Diskussion und Vergleich mit der Vielteilchentheorie

Der relative Signalanteil der langsamen Komponente für den ($n=1$)-Zustand ist als Funktion des Parallelimpulses in Abb. 4.6 dargestellt. Die Punkte, an denen eine starke Überhöhung dieses Anteils beobachtet wird, sind durch offene Symbole markiert. Der Signalanteil beträgt $R=2.4\%$, 3.6% bei $k_{\parallel}=0.3 \text{ \AA}^{-1}$, 0.33 \AA^{-1} . Für den ($n=2$)-Zustand (nicht in der Abbildung) beträgt der Signalanteil $R=3.0\%$ bei $k_{\parallel}=0.16 \text{ \AA}^{-1}$. Es wäre prinzipiell denkbar, daß während des zweiten, langsamen Zerfalls nicht ein Bildpotentialzustand, sondern ein weiterer, noch unbekannter Zustand beobachtet wird. Diese Vermutung konnte jedoch durch die Aufnahme von Spektren zum Zeitpunkt des Übergangs vom schnellen zum langsamen Zerfall und zu einem Zeitpunkt danach widerlegt werden. Ein Vergleich mit dem Bänderschema der Bildpotentialzustände (kleines Teilbild) zeigt, daß eine Verstärkung der langsamen Komponente genau dann beobachtet wird, wenn der ($n=1$)-Zustand mit dem ($n=2$)-Zustand in der Nähe des Γ -Punktes ($k_{\parallel}=0$) energetisch entartet ist. Zusammen mit der Beobachtung, daß die langsame Komponente mit der ($n=2$)-Lebensdauer bei $k_{\parallel}=0$ zerfällt läßt dies nur den Schluß zu, daß die langsame Komponente von einer resonanzartigen Streuung aus dem ($n=2$)- in den ($n=1$)-Zustand herrührt. Diese Interbandrelaxation findet

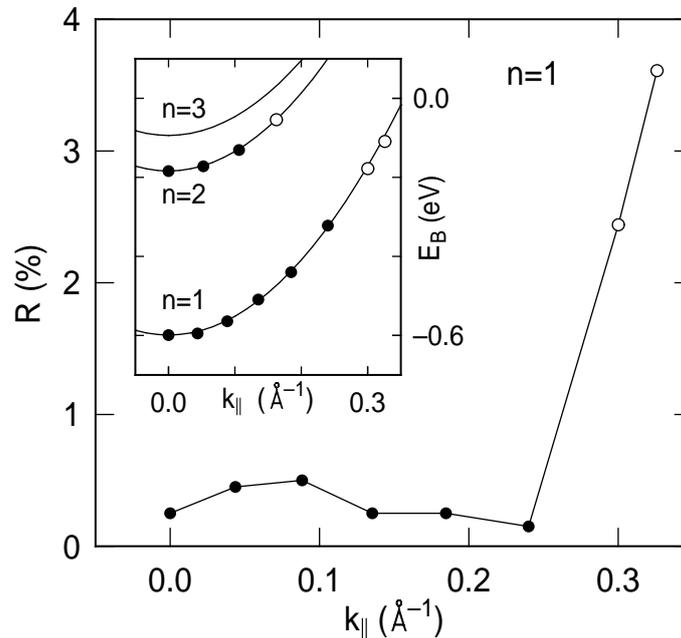


Abb. 4.6: Relativer Signalanteil der langsamen Komponente für den Zustand $n=1$. Teilbild: Energiebänder der Bildpotentialzustände mit den Positionen der aufgenommenen Datenpunkte. Punkte mit starker langsamer Zerfallskomponente sind durch offene Symbole markiert.

ebenfalls zwischen dem (n=3)- und dem (n=2)-Zustand statt. Die Zerfallsdauer der langsamen Komponente liegt hier mit $\tau_b=450$ fs allerdings deutlich über der (n=3)-Lebensdauer bei $k_{\parallel}=0$ ($\tau=300$ fs). Das liegt daran, daß hier auch Streuung aus dem (n=4)-Zustand möglich ist, der nur 36 meV über dem (n=3)-Bandboden liegt, und eine wesentlich größere Lebensdauer besitzt ($\tau_4=630$ fs). Aus den Daten lassen sich sofort einige Eigenschaften der beobachteten Interbandrelaxation folgern: i) Da der (n=2)-Zustand etwa $3\times$ schwächer angeregt wird als der (n=1)-Zustand (Anregung und Zerfall skalieren beide mit der Kopplung ans Metall), gleichzeitig aber zu einem Signalanteil von $\sim 3\%$ führt, muß der zugrundeliegende Mechanismus überaus effizient sein. ii) Bei $k_{\parallel}=0.11 \text{ \AA}^{-1}$ liegt die Energie des (n=2)-Zustands nur 37 meV unter dem (n=3)-Bandboden, Interbandstreuung $n=3\rightarrow n=2$ kann jedoch nicht beobachtet werden. Daraus folgt, daß der Energieübertrag klein ist. Bei diesem Prozeß findet daher im wesentlichen Impulsaustausch statt.

Aus der anderen Beobachtung, daß die Photonenenergie des Pumpimpulses das zeitabhängige Verhalten des (n=1)-Zustands beeinflusst (Abb.4.5), ergeben sich ebenfalls zwei Schlußfolgerungen: i) Die Photonenenergie $h\nu_{UV}=4.43$ eV ermöglicht die Anregung von Elektronen bis maximal 15 meV unterhalb des (n=2)-Bandbodens, der (n=2)-Zustand wird hier also nicht besetzt. Daher kann als gesichert gelten, daß die langsame Zerfallskomponente, auch in normaler Emission, vom (n=2 \rightarrow n=1)-Interbandzerfall herrührt, und nicht ein Artefakt z.B. nichtidealer Laserpulse darstellt. ii) Bei dieser Photonenenergie wird das (n=1)-Band nur bis 200 meV unterhalb des Vakuumniveaus angeregt, ist also nur zu 2/3 besetzt. Die signifikant kürzere Zerfallszeit kann einzig dadurch erklärt werden, daß hochangeregte Elektronen im Bildpotentialband schnell zum Γ -Punkt relaxieren und dort zum Meßsignal beitragen. Da diese erst nach einer bestimmten Verzögerungszeit den Bandboden erreichen, mißt das Experiment eine Zerfallszeit, die größer als die tatsächliche Elektronenlebensdauer ist. Intrabandrelaxation stellt also einen wichtigen Beitrag zum Zerfall von Bildpotentialelektronen mit von Null verschiedenem Parallelimpuls dar. Die Zeitskala, auf der diese Elektronen den Bandboden erreichen, muß im Bereich der Zerfallszeit zurück ins Metallsubstrat liegen, da sie sonst keinen Signalbeitrag liefern würden.

Die Ergebnisse der winkelabhängigen Lebensdauern für den (n=1)- und den (n=2)-Zustand sind in Abb. 4.7 zusammengefaßt. Hier wurde die Zerfallsrate $\Gamma = \hbar/\tau$ in meV ($\hbar=658$ meV fs) gegen die Elektronenenergie über dem jeweiligen Bandboden ($E - E_0$) aufgetragen. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die Zerfallsrate für beide Zustände in etwa linear mit der Elektronenenergie zunimmt. Die Abweichung des (n=1)-Zustands von einem linearen Verhalten bei höheren Energien ist nicht signifikant, da dort der Meßfehler stark zunimmt. Das liegt zum einen an der Unsicherheit in der Bestimmung der Laserpulsdauern, zum anderen überdeckt für die letzten zwei Datenpunkte die starke langsame Komponente den schnellen Zerfall. Die Zerfallsrate des (n=1)-Zustands wächst mit der Steigung $d\Gamma/dE = 47 \pm 8$ meV/eV mit der Elektronenenergie an, die Steigung für den (n=2)-Zustand ist mit $d\Gamma/dE = 11 \pm 3$ meV/eV

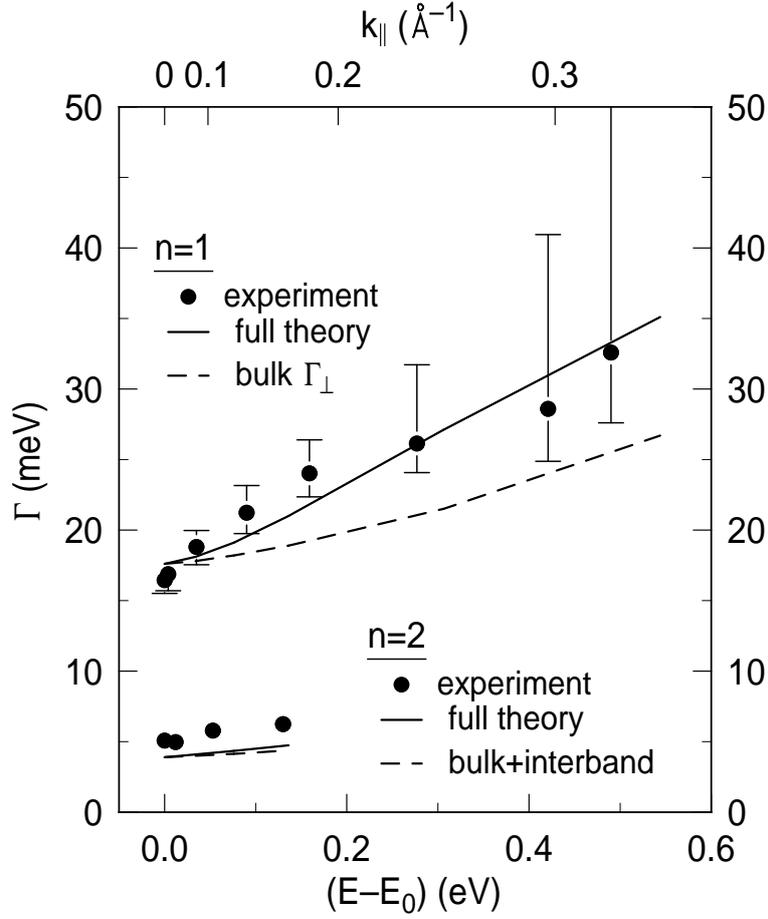


Abb. 4.7: Zerfallsrate $\Gamma = 1/\tau$ der Zustände $n=1,2$ als Funktion der Anregungsenergie über dem jeweiligen Bandboden. Die Meßdaten sind als Punkte gezeichnet, die Ergebnisse der Vielteilchentheorie als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien [90].

ungefähr $4\times$ kleiner. Eine Begründung für die lineare Abhängigkeit der Zerfallsrate von der Elektronenenergie wird im nächsten Abschnitt gegeben.

In die Abbildung sind außerdem Ergebnisse eingetragen [90], die mit Vielteilchen-Störungstheorie für realistische Einteilchen-Wellenfunktionen der Bildpotentialzustände berechnet wurden (vgl. Ref. [53] und Kapitel 1.1). Dabei wurden der Zerfall der angeregten Elektronen zurück ins Volumen sowie elektronische Intraband- und Interbandübergänge berücksichtigt. Die Theorie sagt für den ($n=1$)-Zustand die Zerfallszeit am Γ -Punkt (Bandboden) mit guter Genauigkeit vorher ($\hbar/\Gamma_{n=1}=37$ fs). Auch die Energieabhängigkeit der Zerfallsrate des ($n=1$)-Zustands ($d\Gamma/dE = 34$ meV/eV) stimmt bis auf 30% mit dem Experiment überein. Für den ($n=2$)-Zustand ist die Übereinstimmung nicht so gut. Seine Zerfallszeit ($\hbar/\Gamma_{n=2}=170$ fs) liegt 30% über dem Meßwert und seine Steigung ($d\Gamma/dE = 6.2$ meV/eV) wird fast um den Faktor 2 unterschätzt. Wie im Verlauf der beiden nächsten Abschnitte gezeigt wird, können

diese Abweichungen auf die resonante Interbandstreuung zurückgeführt werden, die als neuer, bisher unbekannter, Effekt in der Vielteilchentheorie nicht enthalten ist. Die Theorie erlaubt es weiter, die Zerfallsrate nach einzelnen Beiträgen aufzuschlüsseln. Die gestrichelten Linien in Abb. 4.7 zeigen das Ergebnis der theoretischen Rechnung, für die der Intrabandzerfall ausgeschaltet wurde. Danach trägt für den ($n=1$)-Zustand die Intrabandstreuung in etwa 57% zur Steigung $d\Gamma/dE$ bei. Für den ($n=2$)-Zustand liegt dieser Anteil bei 44%. Er ist im Verhältnis zum ($n=1$)-Zustand kleiner, da neben der Relaxation ins Metall auch der Interbandzerfall vom ($n=2$)- in den ($n=1$)-Zustand – nicht zu verwechseln mit der neuen *resonanten* Interbandstreuung – zur gesamten Zerfallsrate beiträgt, und der ebenfalls von der Elektronenenergie abhängt. Insgesamt bestätigt die Theorie die aus den Meßdaten abgeleitete Schlußfolgerung, daß Intrabandstreuung einen wichtigen Zerfallskanal für die Bildpotentialzustände darstellt. Diese ist ungefähr für die Hälfte der Energieabhängigkeit der Zerfallsraten beider Zustände verantwortlich.

4.2.3 Simulationsmodelle

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß die Elektronendynamik der Bildpotentialzustände durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer Zerfallsprozesse charakterisiert ist. Die Theorie stimmt in einigen Punkten nicht sehr gut mit den Meßdaten überein, zudem erschwert das Vorhandensein von Kaskadenprozessen aufgrund von Intrabandstreuung einen direkten Vergleich. Des weiteren stellt sich die Frage nach der Beteiligung nichtelektronischer Mechanismen wie Phononen- und Defekstreuung. Aus diesen Gründen ergibt sich die Notwendigkeit, die zeitliche Entwicklung der Elektronenpopulation in den Bildpotentialbändern numerisch zu simulieren. Ziel ist es dabei, den gesamten Datensatz mit möglichst wenigen und physikalisch sinnvollen Parametern zu beschreiben, die einen Vergleich mit der Theorie und anderen Experimenten ermöglichen. Außerdem soll versucht werden, einzelne Zerfallspfade zu identifizieren und ihren relativen Beitrag abzuschätzen. Des weiteren soll eine Begründung für den im Experiment beobachteten linearen Anstieg der Zerfallsraten mit der Elektronenenergie gegeben werden.

Die Quantenzahl für die Bewegung der Elektronen parallel zur Oberfläche ist der Impuls. Da jedoch die Zustandsdichte freier Elektronen in zwei Dimensionen nicht von der Elektronenenergie abhängt und die Bildpotentialbänder aus Symmetriegründen isotrop sind, ist es für die numerische Rechnung sinnvoll, diese in Kreisringe konstanter Energie zu zerlegen, die energetisch äquidistant sind (Abb. 4.8). Der Energieabstand wurde mit $\delta E=5$ meV $4\times$ kleiner als die Analysatorauflösung gewählt. Mit der Breite des ($n=1$)- bzw. des ($n=2$)-Bandes (Bandboden bis Vakuumniveau) von 600 meV bzw. 185 meV ergibt sich die Anzahl von 157 untereinander gekoppelten Zuständen, die noch in verhältnismäßig kurzer Zeit berechnet werden können. Nach dem Ergebnis aus Kapitel 4.1.2 wird ein Band jeweils homogen angeregt, d.h. jeder k_{\parallel} -Zustand

wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt. Das Verhältnis der Matrixelemente der Anregung des ($n=2$)- und des ($n=1$)-Zustands wurde aus dem Verhältnis der Lebensdauern in normaler Emission zu $|\mu_{1,n=2}|^2/|\mu_{1,n=1}|^2 = 1/3$ abgeschätzt. Anregung und Zerfall wurden im Ratenmodell mit einem System gekoppelter linearer Differentialgleichungen erster Ordnung beschrieben, das 2PPE-Signal wurde durch Faltung der zeitabhängigen Population mit dem Abfragepuls berechnet. Die Beiträge der einzelnen Zustände wurden mit ihrer nach Gl. 2.6 gewichteten Detektionswahrscheinlichkeit aufsummiert. Diese letzte Maßnahme stellte sich allerdings als kaum wahrnehmbare Korrektur heraus. Die simulierten Meßkurven wurden schließlich auf die gleiche Weise wie die Meßdaten im Ratenmodell mit zwei Zerfallszeiten ausgewertet. Die jeweiligen Modellparameter wurden von Hand an die Daten der Abbildungen 4.3 und 4.4 bzw. 4.7 angepaßt.

Abb. 4.8 gibt einen Überblick über die berücksichtigten Zerfallsprozesse. Dabei stellen $\Gamma_{\perp}(E)$ den Zerfall ins Volumen, Γ_{el} den elektronischen Intrabandzerfall, $\Gamma_{ph}(k_{\parallel})$ Intrabandzerfall durch Phononen und Γ_{21} die resonante Interbandstreuung dar. Diese Einzelprozesse werden im folgenden näher diskutiert.

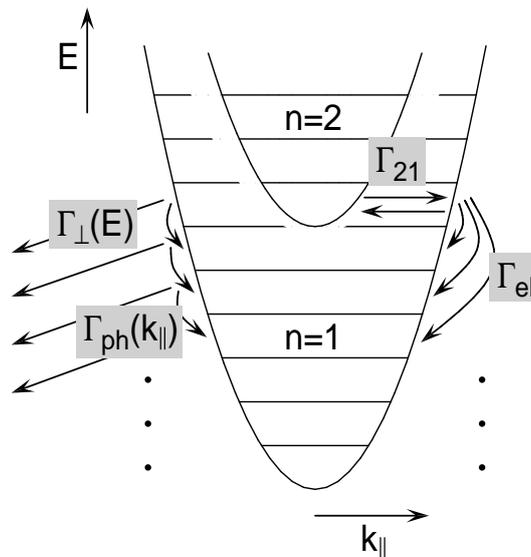


Abb. 4.8: Mögliche Zerfallswege der Bildpotentialelektronen.

Volumenzerfall

In diesem Abschnitt wird der Zerfall der Elektronen in Volumen- oder Oberflächenzustände des Metalls betrachtet. Obwohl bekannt ist, daß zu dem ersten Prozeß, bei dem das Elektron aus dem Bildpotentialband entfernt wird, Oberflächenzustände einen wichtigen Beitrag liefern können [51], wird er im folgenden verkürzend als

“Volumenzerfall“ bezeichnet. Zunächst soll für ein qualitatives Verständnis die Energieabhängigkeit der Zerfallsrate ins Volumen mit der Näherung der “bulk penetration“ abgeschätzt werden (siehe Kapitel 1.1):

$$\Gamma_{\perp}(E) = p(E) \Gamma_b(E) . \quad (4.6)$$

Sowohl die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Kristall p als auch die Zerfallsrate der Volumen Anregungen Γ_b hängen i.a. von der Elektronenenergie ab. In der Literatur wurde durch Zusammenstellung von Ergebnissen aus Photoemission und inverser Photoemission für Elektronenenergien ab ca. 2 eV empirisch ein lineares Verhalten von Γ_b gefunden [85]:

$$\Gamma_b(E) = 0.13 \times (E - E_F) . \quad (4.7)$$

Zur Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Volumen wurde die eindimensionale Schrödingergleichung unter Verwendung des Zweibandmodells für die Kupferbandstruktur numerisch integriert (siehe Anhang C). Die Dispersion der Ober- und Unterkante der Kupferbandlücke wurde graphisch aus Ref. [55] entnommen und mit

$$\begin{aligned} E_U - E_F &= 7.41 + 1.90 k_{\parallel}^2 \\ E_L - E_F &= 1.62 + 10.68 k_{\parallel}^2 - 16.29 k_{\parallel}^4 + 24.98 k_{\parallel}^6 - 13.59 k_{\parallel}^8 \end{aligned} \quad (4.8)$$

parametrisiert. Die Energien sind in eV relativ zum Fermi-niveau, k_{\parallel} ist in \AA^{-1} angegeben. Als Ergebnis der Rechnung wachsen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Bildpotential-elektronen im Volumen ebenfalls linear mit der Energie an: $p_{n=1} = 0.039 + (E - E_0) \times 0.0092/\text{eV}$, $p_{n=2} = 0.0070 + (E - E_0) \times 0.0019/\text{eV}$. Dieses Verhalten läßt sich damit qualitativ begründen, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit p im Metall von der relativen Lage der Bildpotential-zustände in der Bandlücke abhängt und deshalb in erster Näherung linear mit der Elektronenenergie skaliert (vgl. Abb. 1.3 aus Kapitel 1.1). Da die kinetische Energie $(E - E_0)$ klein gegenüber der Energiedifferenz zum Fermi-niveau ist, ergibt sich näherungsweise ein linearer Anstieg der Zerfallsraten mit der Elektronenenergie:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\perp, n=1} &= 20.5 \text{ meV} + (E - E_0) \times 9.9 \text{ meV/eV} \\ \Gamma_{\perp, n=2} &= 4.1 \text{ meV} + (E - E_0) \times 2.0 \text{ meV/eV} . \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Steigung $d\Gamma_{\perp}/dE$ rührt dabei zu gleichen Teilen von der Energieabhängigkeit von p und von Γ_b her. Der Effekt ist, in guter Übereinstimmung mit den Daten, für den (n=1)-Zustand $5 \times$ stärker als für den (n=2)-Zustand, ebenso werden die Zerfallszeiten am Γ -Punkt überraschend gut wiedergegeben. Die Steigungen liegen allerdings um den Faktor 5 unter den experimentellen Daten und um den Faktor 3 unter dem Ergebnis der Vielteilchentheorie.

In der numerischen Simulation ist die Energieabhängigkeit der Zerfallsrate ins Metall, mit der die Elektronen aus dem Bildladungsband entfernt werden, gegeben durch:

$$\Gamma_{\perp}(E) = \frac{\hbar}{\tau(k_{\parallel} = 0)} + \frac{d\Gamma_{\perp}}{dE} (E - E_0) . \quad (4.10)$$

Die beiden Modellparameter sind die Lebensdauer am Γ -Punkt $\tau(k_{\parallel} = 0)$ und die Steigung $d\Gamma_{\perp}/dE$.

Elektronischer Intrabandzerfall

Dieser kommt durch Streuung des Bildpotentialelektrons mit einem Elektron im Metall zustande, wobei das erstere in seinem Band verbleibt und lediglich seinen Impuls ändert. In erster Näherung erwartet man, daß die Zerfallsrate durch Intrabandstreuung Γ_{\parallel} ebenfalls linear mit der Elektronenenergie zunimmt. Das kann aus der Größe des für die Streuung des Bildpotentialelektrons zur Verfügung stehenden Phasenraums abgeleitet werden, die, da die Zustandsdichte in einem zweidimensionalen Band eine Konstante der Energie ist, proportional zur Elektronenenergie ist. In diesem Argument ist allerdings nicht berücksichtigt, daß der Phasenraum für den Streupartner im Metall mit dem in dem Streueignis ausgetauschten Impuls ansteigt. Die Ursache, warum die Intrabandzerfallsrate dennoch in etwa linear mit der Elektronenenergie zunimmt, liegt darin, daß die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen vom Impulsübertrag abhängt, wodurch das Anwachsen des Phasenraums näherungsweise kompensiert wird [90].

Aus diesem Grund kann angenommen werden, daß ein angeregtes Elektron gleich stark an alle energetisch tieferen Zustände des Bandes koppelt, und es folgt:

$$\Gamma_{\parallel}(E) = \Gamma_{el} \int_{E_0}^E dE' \frac{1}{\delta E} = \frac{d\Gamma_{\parallel}}{dE} (E - E_0) .$$

Γ_{el} ist in der numerischen Rechnung die energieunabhängige Streurrate zwischen zwei beliebigen Zuständen innerhalb eines Bildpotentialbandes:

$$\Gamma_{el} = \frac{d\Gamma_{\parallel}}{dE} \delta E . \quad (4.11)$$

δE ist, wie oben bereits erwähnt wurde, der Energieabstand zwischen zwei Zuständen der Simulation. Die elektronische Intrabandrelaxation wird durch die Steigung $d\Gamma_{\parallel}/dE$ als einzigem freien Parameter beschrieben.

Intrabandzerfall durch Phononen

Im Gegensatz zur Elektron-Elektron-Streuung wird durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung nur wenig Energie ausgetauscht, zumal es in Kupfer keine optischen Phononenmoden gibt. Im Experiment wurden Bildpotentialelektronen mit einem Parallelimpuls von bis zu $k_{\parallel,max}=0.35 \text{ \AA}^{-1}$ angeregt. Pro Streueignis kann ein Impuls von höchstens $2 \times k_{\parallel,max}$ übertragen werden, was einem Energieverlust von

$\delta E_{max} = 2 \times \hbar c_s k_{\parallel, max}$ entspricht. Mit der Schallgeschwindigkeit der Rayleigh-Mode von Cu(100) $c_s = 2250$ m/s [91] ergibt sich $\delta E_{max} = 10$ meV. Da diese Energie in etwa gleich dem Energieabstand δE der Zustände in der numerischen Simulation ist, ist es sinnvoll, einen mittleren Energieverlust pro Zeiteinheit $(dE/dt)_{ph}$ zu definieren und daraus die Streurrate zwischen zwei energetisch benachbarten Zuständen zu berechnen:

$$\Gamma_{ph} = \frac{(dE/dt)_{ph}}{\delta E}. \quad (4.12)$$

Die Energieverlustrate kann empirisch mit einem Relaxationszeitansatz beschrieben werden:

$$(dE/dt)_{ph} = \frac{E - E_0}{\tau_{e-ph}}. \quad (4.13)$$

E_0 ist die Energie am Bandboden. τ_{e-ph} ist die Elektron-Phonon-Relaxationszeit, innerhalb der das Elektron seine Energie an das Gitter abgibt und ist der einzige freie Parameter des Phononenmodells. Sie ist übrigens von der Temperatur unabhängig, da sich die von der Phononenzahl n_{ph} abhängigen Beiträge der Phononenemission (Energieverlust, $\propto -E_{ph}(n_{ph} + 1)$) und -absorption (Energiegewinn, $\propto +E_{ph}(n_{ph})$) gerade wegheben. E_{ph} ist die Phononenenergie. Als Konsequenz ist es im Experiment unmöglich, Phononenbeiträge über ihre Temperaturabhängigkeit zu identifizieren. Die Elektron-Phonon-Streurate hängt sehr wohl von der Temperatur ab. Da das Band des Bildpotentialzustands aber isotrop angeregt wird, verlassen im Mittel genauso viele Elektronen den im Spektrometer sichtbaren k_{\parallel} -Bereich, wie in diesen hineingestreut werden. Das Experiment ist daher nur auf die Energieabgabe der Elektronen an die Phononen empfindlich.

Interbandstreuung

Für die numerische Simulation wurden keine Annahmen über den zugrundeliegenden Mechanismus gemacht. Es wurde lediglich vorausgesetzt, daß die Streurrate Γ_{21} vom (n=2)- in das (n=1)-Band keine Energieabhängigkeit aufweist und daß nur energetisch entartete Zustände koppeln. Die Streuung findet wegen der Umkehrbarkeit mikroskopischer Prozesse auch vom (n=1)- in das (n=2)-Band statt:

$$\Gamma_{12} = \Gamma_{21} \frac{m_{eff, n=1}}{m_{eff, n=2}}. \quad (4.14)$$

Der Quotient aus den effektiven Massen rührt von der Zustandsdichte her und spielt in der Simulation keine Rolle, da diese gleich sind (vgl. Kapitel 4.1). Der freie Parameter Γ_{21} wurde so an die Daten angepaßt, daß der Signalanteil der langsamen Komponente bei der kleinsten Elektronenenergie, bei der Interbandstreuung auftritt, korrekt wiedergeben wird. Er entspricht somit der Interband-Streurate am Γ -Punkt des (n=2)-Zustands.

4.2.4 Ergebnisse der Simulation und Diskussion

Die Ergebnisse der numerischen Simulation sind in Abb. 4.9 graphisch dargestellt, die aus den Meßdaten extrahierten Parameter sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt. Die Rechnungen wurden durchgeführt für a) ausschließlichen Zerfall der Elektronen ins Volumen, d.h. ohne Kaskadenprozesse, b) elektronische Intrabandstreuung ohne Energieabhängigkeit des Zerfalls ins Volumen, c) eine Mischung aus a)+b) und d) rein phononische Intrabandstreuung.

Beim Blick auf die Tabelle fallen zwei Dinge auf: i) Die um die Kaskadenprozesse bereinigte Steigung $d\Gamma/dE_{\parallel}$ des Modells b) stimmt auf 8% mit der Steigung der experimentellen Daten überein. Sekundäranregungen durch Kaskadenprozesse verfälschen die Messung nur wenig, und die experimentellen Steigungen können direkt mit der Theorie verglichen werden. ii) Falls Kaskadenprozesse eine Rolle spielen (Modelle b)–d)), ist die tatsächliche Lebensdauer am Γ -Punkt $\tau(k_{\parallel} = 0)$ deutlich kürzer als die experimentelle Zerfallszeit des 2PPE-Signals. Das liegt daran, daß die Zustände in der Nähe des Bandbodens nicht nur direkt durch die Laseranregung sondern mit einer Zeitverzögerung auch durch Streuung aus höheren Zuständen des Bildpotentialbandes bevölkert werden. Der mögliche Fehler beträgt bis zu 25% bzw. 20% für den ($n=1$)- bzw. den ($n=2$)-Zustand. Dieser Effekt wurde in der Vergangenheit bei der Auswertung zeitaufgelöster 2PPE-Experimente nicht berücksichtigt.

Abb. 4.9 zeigt für die elektronischen Modelle a)–c) eine sehr gute Übereinstimmung der simulierten Kurvenform mit den Meßdaten. Die Kurve für den ($n=1$)-Zustand im Phononenmodell steigt hingegen deutlich überlinear an und gibt die Daten nur sehr schlecht wieder. Das liegt nicht an der speziellen Energieabhängigkeit der Streurate in Gl. 4.13, sondern daran, daß die Elektronen durch Phononenemission nur wenig

Modell		$\tau(k_{\parallel} = 0)$	$d\Gamma_{\perp}/dE$	$d\Gamma_{\parallel}/dE$	τ_{e-ph}	$\tau_{21}/\tau_{(3,4)2}$
a)	$n = 1$	40	48	0	0	220
	$n = 2$	130	12	0	0	1500
b)	$n = 1$	29	0	51	0	290
	$n = 2$	105	0	11	0	1100
c)	$n = 1$	33	25	25	0	220
	$n = 2$	115	4.7	4.7	0	1300
d)	$n = 1$	26	0	0	190	300
	$n = 2$	102	0	0	1350	1100

Tab. 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der numerischen Simulationen. a) Reiner Volumenzerfall b) elektronischer Intrabandzerfall c) Volumen- und Intrabandzerfall d) Intrabandzerfall durch Phononen (siehe Text). Lebensdauern $\tau = 1/\Gamma$ sind in fs und Steigungen $d\Gamma/dE$ in meV/eV angegeben ($\hbar=658$ meVfs).

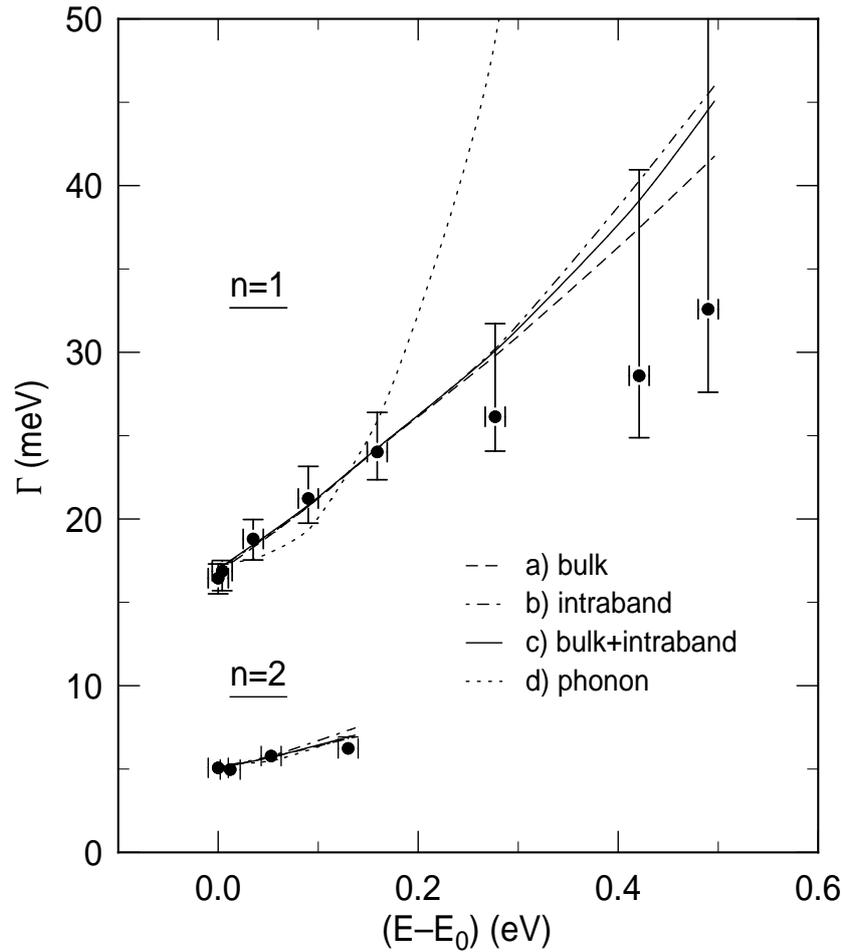


Abb. 4.9: Ergebnis der numerischen Simulationen. a) Reiner Volumenzerfall b) elektronischer Intrabandzerfall c) Volumen- und Intrabandzerfall d) Intrabandzerfall durch Phononen (siehe Text).

Energie pro Stoß verlieren. In anderen Worten: Die Elektronen brauchen zu lange, um das Band hinunter zu kaskadieren. Das Modell ergibt für den ($n=1$)-Zustand eine Elektron-Phonon-Relaxationszeit von $\tau_{e-ph}=190$ fs. Es ist hingegen bekannt, daß in Metallen die Kopplung heißer Elektronen an das Gitter auf einer Zeitskala von >1 ps geschieht [92, 93]. Berücksichtigt man noch, daß sich das ($n=1$)-Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit von nur 4% im Kristall aufhält, liegt der hier gefundene Wert für τ_{e-ph} um 2 Größenordnungen unter dem Festkörperwert. Da das Phononenmodell weder mit den hier vorgestellten Daten noch mit Literaturwerten übereinstimmt, ist ausgeschlossen, daß Phononen einen wichtigen Beitrag zur Intrabandstreuung liefern. Diese Schlußfolgerung steht auch im Einklang mit Experimenten mit inverser Photoemission [94]. Während das Signal von Shockley-artigen Oberflächenzuständen in einem Debye-Waller-Verhalten mit steigender Temperatur stark abfällt, konnte eine Temperaturabhängigkeit für Bildpotentialzustände nicht nachgewiesen werden. In

der Literatur spricht man auch von kristallinduzierten, d.h. Oberflächenzuständen mit hoher Wahrscheinlichkeitsdichte in der 1. Atomlage, und barriereinduzierten, d.h. Bildpotentialzuständen, und benutzte die Temperaturabhängigkeit früher dazu, zwischen beiden zu unterscheiden. Der Vollständigkeit halber sei noch hinzugefügt, daß mit hochaufgelöster Photoemission aus besetzten Shockley- und Tamm-Zuständen Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch einen lineareren Anstieg der gemessenen Linienbreite mit der Proben temperatur beobachtet wurde [95].

Als nächstes soll der Versuch unternommen werden, die relativen Beiträge von Volumen- und Intrabandzerfall zur Energieabhängigkeit der Zerfallsrate abzuschätzen. Bei der Vorstellung der experimentellen Ergebnisse wurde erwähnt, daß in Vergleichsmessungen mit einer Photonenenergie des Pumplichts von $\hbar\nu_{UV}=4.43$ eV, bei der das ($n=1$)-Band nur zu $2/3$ angeregt wird, das 2PPE-Signal am Γ -Punkt mit der kürzeren Zeitkonstante von $\tau=36$ fs (gegenüber $\tau=40$ fs) zerfällt. Diese Meßkurve ist in Abb. 4.10 noch einmal dargestellt. Die durchgezogene Linie ist die Simulation mit dem gemischten Modell c), bei der, in Analogie zu den Ergebnissen der Vielteilchentheorie, angenommen wurde, daß die Steigungen durch Volumenzerfall $d\Gamma_{\perp}/dE$ und Intrabandzerfall $d\Gamma_{\parallel}/dE$ gleich groß sind. Simulation und Experiment zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Fehlergrenzen der Abschätzung sind allerdings sehr groß und werden in Tab. 4.2 wiedergegeben. Die Daten lassen lediglich den Schluß zu, daß Kaskadenprozesse eine wichtige Rolle spielen. Vermutlich tragen der Zerfall

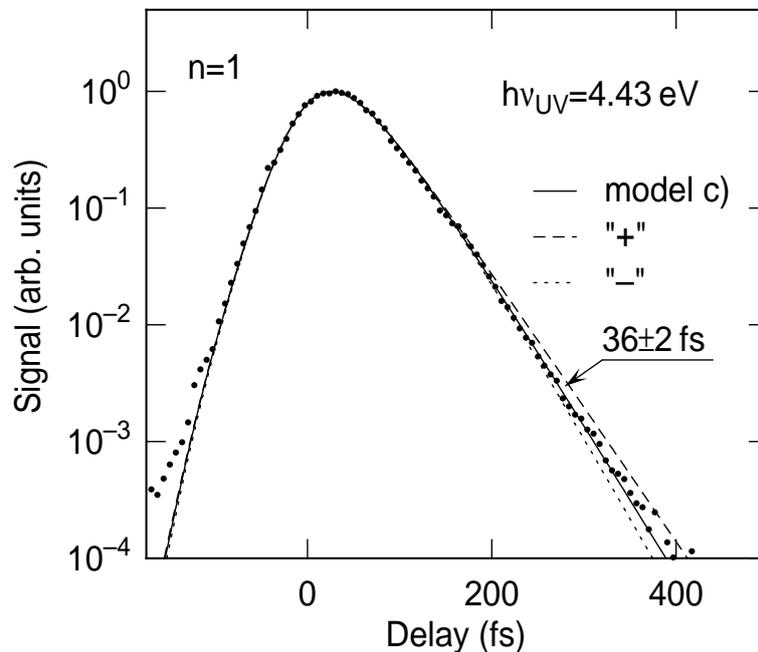


Abb. 4.10: Zur Abschätzung der Beiträge von Volumen- und Intrabandzerfall (siehe Text). Die durchgezogene Kurve wurde mit den Parametern des gemischten Modells berechnet, die Kurven “+“ und “-“ beziehen sich auf den Meßfehler von ± 2 fs.

n=1	$\tau(k_{\parallel} = 0)$	$d\Gamma_{\perp}/dE$	$d\Gamma_{\parallel}/dE$
Modell c)	33	25	25
“+“	37	37	8
“-“	29	0	51

Tab. 4.2: Abschätzung des Beitrags von Volumen- und Intrabandzerfall zur Gesamtsteigung $d\Gamma/dE$. Die Bezeichnungen in der 1. Spalte sind dieselben wie in Abb. 4.10. Lebensdauern τ in fs, Steigungen $d\Gamma/dE$ in meV/eV.

der Elektronen ins Metall und Streuung innerhalb des Bildpotentialbandes zu etwa gleichen Teilen zur Gesamtsteigung $d\Gamma/dE$ bei. Die resultierende Lebensdauer des (n=1)-Zustands am Γ -Punkt ist mit

$$\tau_{n=1}(k_{\parallel} = 0) = 33 \pm 4 \text{ fs}$$

deutlich kürzer als der Literaturwert von 40 fs [15, 17]. Es ist experimentell schwierig, den Anteil des Intrabandzerfalls genauer zu bestimmen. Lediglich die Sekundäranregung durch Kaskadenprozesse könnte ausgeschaltet werden, indem die Photonenenergie des Pumplichts zusammen mit der Energie der detektierten Elektronen verändert wird. Da, um die gesamte Breite des Bildpotentialbandes zu erfassen, der Laser umgebaut und ein neuer Spiegelsatz für die Pump/Abfrage-Optik angeschafft werden müßte, wurde dieses Experiment nicht durchgeführt.

Zur Verdeutlichung der Kaskadenprozesse ist in Abb. 4.11 deren im gemischten Modell c) berechneter Beitrag für den (n=1)-Zustand, diesmal in linearer Auftragung des Meßsignals, dargestellt. Die strichpunktierte Linie stellt den relativen Anteil der Sekundäranregung dar. Dieser ist relativ groß und beträgt im Signalmaximum 35%. Da bei der Sekundäranregung jegliche Phaseninformation verloren geht, stellt sich sofort die Frage nach den Konsequenzen für Experimente, bei denen Kohärenzphänomene eine ausgeprägte Bedeutung haben. Für die Quantenschwebungen besitzen die Sekundärprozesse glücklicherweise nur eine untergeordnete Rolle, da sich die Zustände mit hoher Hauptquantenzahl knapp unter dem Vakuumniveau befinden und nur wenige Elektronen über ihnen angeregt werden. In der Vergangenheit jedoch wurde z.B. die reine Dephasierungszeit des (n=1)-Zustands spektroskopisch durch Analyse der Linienform zu Verzögerungszeiten von 100–200 fs bestimmt [20]. Aus Abb. 4.11 geht hervor, daß dann der inkohärente Anteil am Signal 50–70% betragen kann. In Kapitel 3.2 wurde der Einfluß der Sekundärelektronen auf diese Experimente in einem Vorgriff bereits qualitativ diskutiert und der Schluß gezogen, daß diese sich nicht allzu stark auf die Meßergebnisse auswirken. Eine weitere Verfolgung des Problems durch eine Simulation des Intrabandzerfalls mit optischen Blochgleichungen (vgl. Anhang B) wurde in der vorliegenden Arbeit nicht unternommen, da dies zum einen zu weit von der eigentlichen Fragestellung wegführen würde und zum anderen wegen der großen

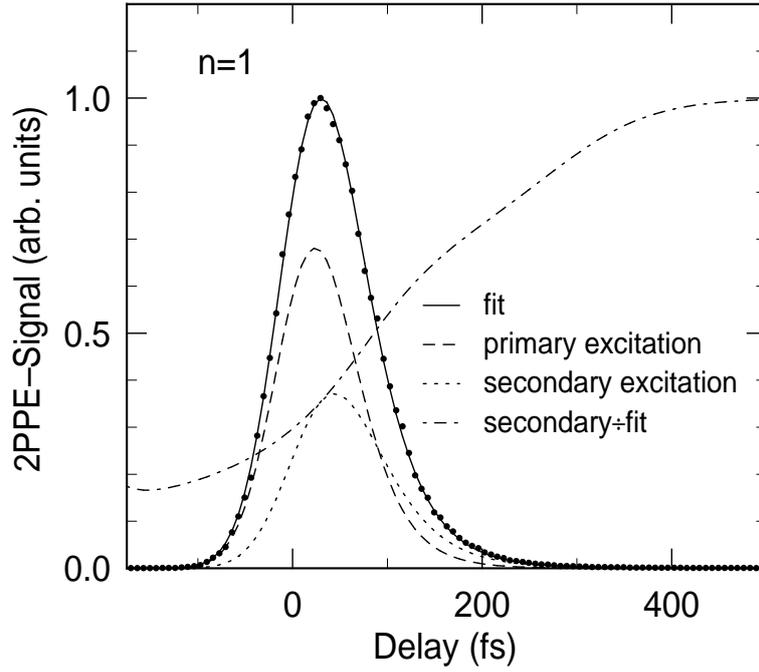


Abb. 4.11: Beitrag der Kaskadenprozesse zum Signal des ($n=1$)-Zustands im gemischten Modell c).

Zahl freier Parameter und des erheblichem Rechenaufwands nur sehr schwer und mit zweifelhaftem Ergebnis durchführbar wäre.

Die letzte Spalte von Tab. 4.1 zeigt, daß die Interbandstreuzeit überraschend kurz und in etwa nur um den Faktor 2 länger ist als die ($n=2$)-Lebensdauer am Γ -Punkt. Ihr Wert kann zu $\tau_{21}=220_{-80}^{+130}$ fs abgeschätzt werden. Die weiten Fehlergrenzen setzen sich aus der ungenauen Kenntnis des Anregungsquerschnitts, der endlichen Statistik des Meßsignals und der Modellabhängigkeit des Ergebnisses zusammen. Die Streuzeit $\tau_{(3,4)2}$ vom ($n=3,4$)- in den ($n=2$)-Zustand ist der Vollständigkeit halber ebenfalls angegeben, kann aber nicht ausgewertet werden, da die einzelnen Beiträge nicht isoliert werden können. Da sich die Raten von Volumenzerfall und resonanter Interbandstreuung addieren:

$$\frac{1}{\tau(k_{\parallel} = 0)} = \frac{1}{\tau_b(k_{\parallel} = 0)} + \frac{1}{\tau_{21}}, \quad (4.15)$$

folgt für die Zeitkonstante des Volumenzerfalls des ($n=2$)-Zustands am Γ -Punkt mit den Parametern des gemischten Modells c):

$$\tau_{b,n=2}(k_{\parallel} = 0) = 240_{-70}^{+400} \text{ fs} .$$

Trotz des großen Meßfehlers kann daraus die Aussage abgeleitet werden, daß die, bislang unbekannte, resonante Interbandstreuung, einen wichtigen Zerfallsprozeß für

die höheren Bildpotentialzustände $n \geq 2$ darstellt. Diese trägt vermutlich sogar etwa 50% zur gesamten Zerfallsrate des $(n=2)$ -Zustands am Γ -Punkt bei.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bisherige Experimente [15, 17] die Zeitkonstante des Volumenzerfalls am Γ -Punkt für den $(n=1)$ -Zustand mit $\tau_{n=1}=40$ fs überschätzt und für den $(n=2)$ -Zustand mit $\tau_{n=2}=110\text{--}120$ fs unterschätzt haben. Da das aber genau die Größen sind, die die Vielteilchentheorie liefert, erscheinen deren Ergebnisse nun unter einem neuen Blickwinkel. Diese betragen laut Ref [50] (bzw. nach Ref. [52] und der neuen Rechnung in Abb. 4.7) $\tau_{b,n=1}(k_{\parallel} = 0)=30$ fs (38 fs) und $\tau_{b,n=2}(k_{\parallel} = 0)=132$ fs (168 fs). Wie in Kapitel 3.1 bereits besprochen wurde, ermöglichen die Ergebnisse dieser Arbeit nun ein systematisches Verständnis der Abweichungen von Experiment und Theorie, die bis jetzt unverstanden waren [90]. Zur Klarheit muß noch einmal betont werden, daß die Vielteilchentheorie auch Interbandzerfall berücksichtigt. Dessen Beitrag am $(n=2)$ - Γ -Punkt ist mit 12% jedoch klein. Die starke resonanzartige Interbandstreuung, die hier im Experiment beobachtet wurde, ist in der Theorie nicht enthalten.

Zum Abschluß dieses Kapitels sollen einige Mechanismen als mögliche Ursache der resonanten Interbandstreuung diskutiert werden. Diese Streuung findet nur zwischen energetisch entarteten Zuständen statt, der Energieübertrag kann zu ≤ 40 meV abgeschätzt werden. Die Beteiligung von Phononen ist deswegen nicht unplausibel. Ein $(n=2)$ -Elektron, das vom Γ -Punkt in das $(n=1)$ -Band streut, erhält einen Impuls von $k_{\parallel}=0.3 \text{ \AA}^{-1}$. Der damit verbundene Energieaustausch ist mit $E_{ph} = c_s k_{\parallel} = 4.4$ meV sehr klein. Falls Phononen eine Rolle spielen, sollte die Streurrate eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen:

$$\begin{aligned} \Gamma_{21} &\propto 1 + 2 n_{ph} \\ &= 1 + \frac{2}{\exp[\hbar c_s k_{\parallel} / k_B T] - 1} . \end{aligned} \quad (4.16)$$

Der Faktor 2 kommt daher, daß sowohl die Emission als auch die Absorption von Phononen einen Beitrag leistet. Am Γ -Punkt ist die gesamte Zerfallsrate gleich der Summe aus dem temperaturabhängigen Zerfall ins Volumen und der Interbandstreuung: $\Gamma_{n=2} = \Gamma_b + \Gamma_{21}$. Bei der Probertemperatur von 24 K beträgt, wie weiter oben gezeigt wurde, die Interband-Streurate am $(n=2)$ - Γ -Punkt mindestens $\Gamma_{21}(24 \text{ K})=1/350$ fs, die gesamte Zerfallsrate ist $\Gamma_{n=2}(24 \text{ K})=1/130$ fs. Zusammen mit Gl. 4.16 folgt für die gesamte Zerfallsrate $\Gamma_{n=2}(80 \text{ K})=1/80$ fs und $\Gamma_{n=2}(300 \text{ K})=1/30$ fs. Eigene Vergleichsmessungen bei 80 K und der Literaturwert bei Raumtemperatur [15] weichen hingegen um lediglich 10% voneinander ab, was im Bereich des Meßfehlers liegt. Phononen liefern daher, wenn überhaupt, nur einen kleinen Beitrag zur Interbandstreuung.

Nachdem phononische Mechanismen als Ursache für die Interbandrelaxation ausgeschlossen werden konnten, sollen die Konsequenzen quasielastischer Streuung an Punktdefekten abgeschätzt werden. Dieser Prozeß kann nur energetisch resonant er-

folgen, da lediglich die Rückstoßenergie $E_{rec} \leq (2\hbar k_{\parallel})^2/2M \sim \mu\text{eV}$ übertragen wird. Die Berechnung der Streuraten wird in Anhang D.1 durchgeführt. Aus der Impulsabhängigkeit des Anteils R der langsamen Zerfallskomponente im ($n=1$)-Signal, dargestellt in Abb. 4.6, kann die räumliche Ausdehnung des Defektpotentials zu $w_{def}=14.0 \text{ \AA}$ (volle Halbwertsbreite) abgeschätzt werden. Mit moderner Raster-Tunnel-Mikroskopie lassen sich einzelne Defekte auf Metalloberflächen direkt vermessen. So wurde z.B. erst kürzlich die räumliche Ausdehnung der Fanoresonanz eines einzelnen Kobaltatoms auf einer Cu(111)-Oberfläche zu $\sim 10 \text{ \AA}$ bestimmt [96]. Die hier abgeschätzte Halbwertsbreite des Defektpotentials liegt also in einem nicht unwahrscheinlichen Größenbereich. Weiter wird in Anhang D.1 mit realistischen Annahmen über den räumlichen Überlapp der beiden Bildpotentialzustände mit dem Potential des Punktdefekts und über die Amplitude des Defektpotentials die Defektdichte auf der Probe zu $\theta_{def} \sim 1\%$ abgeschätzt. Dieser Wert weist ebenfalls eine plausible Größenordnung auf. Zur Klarheit muß betont werden, daß es sich dabei nur um eine sehr grobe Abschätzung handelt, die leicht um den Faktor 10 falsch sein kann. Diese Ergebnisse sprechen sehr dafür, daß Defekte der resonanten Interbandstreuung zugrunde liegen. Entschieden dagegen spricht die sehr gute Reproduzierbarkeit der ($n=2$)-Lebensdauer, die in dieser Arbeit $\pm 5 \text{ fs}$ betrug (siehe Kapitel 3.1). Da aber, wie gezeigt wurde, die Interbandstreuung mit ungefähr 50% zur gesamten Zerfallsrate beiträgt, sollte das Meßergebnis sehr stark mit der Qualität der Probenoberfläche variieren. Streuung an Punktdefekten kann daher mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Im Verlauf dieses Kapitels wurde mehrfach erwähnt, daß die resonante Interbandstreuung in der Vielteilchentheorie nicht enthalten ist. Diese berücksichtigt ausschließlich Streuprozesse eines Bildpotentialelektrons mit jeweils einem Elektron des Metalls, die über die, durch die übrigen Kristallelektronen abgeschirmte, Coulomb-Wechselwirkung vermittelt werden. Wäre Elektron-Elektron-Streuung der grundlegende Mechanismus für den resonanten Interbandzerfall, ergäbe sich zwingend, daß entweder die Zustandsdichte genau am Ferminiveau ein scharfes Maximum besitzt oder daß die abgeschirmte Elektron-Elektron-Wechselwirkung für den Energieübertrag Null eine scharfe Resonanz besitzt. Das Edelmetall Kupfer weist hingegen einen flachen Verlauf der Zustandsdichte der sp -Bänder am Ferminiveau auf. Ebensowenig sind niederenergetische Resonanzen der, sehr gut verstandenen, Elektron-Elektron-Wechselwirkung bekannt [53]. Zweiteilchen-Elektron-Elektron-Streuung scheidet daher als Ursache ebenfalls aus.

Man kann sich überlegen, ob vielleicht Streuung mit Quasiteilchen wie dem Oberflächen-Plasmon-Polariton für den beobachteten Effekt verantwortlich ist. Die Anregungsenergien dieser Quasiteilchen sind allerdings recht hoch [97], so daß diese auch nicht in Frage kommen. Als letzte Möglichkeit bleibt, daß eine Auswertung mit Rattengleichungen, in denen Kohärenzeffekte unberücksichtigt bleiben, die experimentelle Wirklichkeit nicht korrekt beschreibt. Letztendlich sind aber auch in einer allgemeineren Modellierung mit optischen Blochgleichungen (vgl. Anhang B) Außerdiagonal-

elemente des Hamiltonoperators von beträchtlicher Größe für eine schnelle Kopplung des ($n=2$)-Bandes an das ($n=1$)-Band nötig. Die Frage nach dem mikroskopischen Mechanismus bleibt also offen.

So überraschend die resonante Interbandstreuung auch erscheinen mag, so ist doch ein verwandter Effekt schon seit längerem bekannt. Die zeitliche Entwicklung eines Bildpotentialzustands ist nicht nur durch seine Lebensdauer τ , oder Energierelaxationszeit T_1 , gekennzeichnet, sondern auch durch den Zerfall der Phasenkohärenz der Wellenfunktion [17, 40, 20] (siehe Anhang B). In den optischen Blochgleichungen wird deshalb empirisch die sogenannte reine Dephasierungszeit τ_c eingeführt, die auch als T_2^* -Zeit bezeichnet wird. Nach allgemeiner Auffassung wird der Verlust der Phaseninformation durch quasielastische Streuprozesse verursacht. Man kann sich diese so vorstellen, daß die Elektronen, nur unter Änderung ihres Impulses, in dem zweidimensionalen Bildpotentialband hin und her streuen, wobei mit jedem Streueignis die Information über den jeweiligen Schwingungszustand der Wellenfunktion verloren geht. In Kapitel 3.2 wurde die reine Dephasierungszeit des ($n=1$)-Zustands zu $\tau_{c,1} = 80$ fs bestimmt, womit diese im selben Größenbereich wie die Lebensdauer $\tau_1 = 40$ fs liegt. Aufgrund der Analogie von resonanter Interbandstreuung und reinem Dephasieren wird deshalb zumindest verständlich, warum erstere einen derart wichtigen Zerfallskanal für die höheren Bildpotentialzustände darstellt. Eine mikroskopische Theorie dieser Prozesse an Oberflächen ist zur Zeit noch nicht einmal ansatzweise vorhanden. Wie weiter oben bereits diskutiert wurde, scheidet Phononenstreuung als Ursache aus. Experimente wie das hier durchgeführte könnten in Zukunft zu einem Verständnis der relevanten Mechanismen führen. Besonders interessant wäre vor allem eine systematische Untersuchung des Interband-Streuquerschnitts in Abhängigkeit vom Elektronenimpuls – ähnlich den Daten aus Abb. 4.6 –, wodurch Aufschlüsse über die zugrundeliegende Wechselwirkung gewonnen werden könnten.

Kapitel 5

Xe, Kr und Ar auf Cu(100)

In diesem Kapitel wird der Einfluß von Adsorbatschichten der Edelgase Xe, Kr und Ar auf die Eigenschaften der Bildpotentialzustände der Cu(100)-Oberfläche untersucht. Kapitel 5.1 behandelt die Abhängigkeiten der Bindungsenergien und Lebensdauern der Zustände $n=1$ und $n=2$ von der jeweiligen Gasart und von der Schichtdicke. Die Meßdaten werden zunächst qualitativ diskutiert. Daran schließen sich die Entwicklung eines atomaren Potentials zur Beschreibung der Edelgasschichten, die Diskussion der Simulationsergebnisse sowie der Vergleich mit den Resultaten älterer Modellpotentiale an. Die zeitaufgelösten Messungen an den höheren Zuständen ab $n=3$ werden in Kapitel 5.2 gesondert vorgestellt, da sie bei den verwendeten Laserpulsdauern stets Kohärenzphänomene beinhalten. Kapitel 5.3 ist der Entwicklung der elektronischen Struktur der Adsorbatschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke gewidmet. In Kapitel 5.4 werden, in Ergänzung zu Kapitel 4, die winkelaufgelösten Lebensdauer-messungen beschrieben. Weiter wurden im Experiment ausgeprägte Oszillationen des 2PPE-Meßsignals in Abhängigkeit von der Schichtdicke beobachtet, die in Kapitel 5.5 diskutiert werden. Zum Abschluß werden in Kapitel 5.6 Möglichkeiten der Elektronenlokalisation auf dicken Ar-Schichten betrachtet.

Messungen wurden an den Xe- und Kr-Schichten für Bedeckungen von 1 ML bis 4 ML durchgeführt, für Ar sogar bis 5 ML, da dieses in vielerlei Hinsicht besonders interessant ist. Dabei wurden jeweils nur vollständige und möglichst perfekte Schichten untersucht. Die meisten Experimente wurden bei einer Fundamentalwellenlänge des Lasers von 840 nm durchgeführt, die Photonenenergien von $h\nu_{IR}=1.477$ eV und $h\nu_{UV}=4.431$ eV entspricht. Diese Wellenlänge liegt nahe am langwelligen Ende des Abstimmbereichs des Lasersystems mit dem Standardspiegelsatz und ermöglicht gerade noch einen stabilen Betrieb mit kurzen Pulsen von ca. 60 fs Dauer. Wegen des Abfalls der Austrittsarbeit durch Edelgasadsorption mußte dafür ein Einphotonenuntergrund in Kauf genommen werden, der vor allem im Fall von Xe bis zu 50% des Meßsignals ausmachen kann. Raumladungseffekte sollten sich z.B. in einer Verschiebung der Fermikante in den Spektren bemerkbar machen, die jedoch innerhalb der Nachweisgrenze von $\simeq 20$ meV nicht beobachtet wurde. Dies liegt vermutlich an der hohen Repetitionsrate des Lasers von 82 MHz, wodurch trotz einer großen Zählrate nur wenige Elektronen pro Laserschuß die Probe verlassen.

5.1 Bindungsenergien und Lebensdauern in normaler Emission

5.1.1 Ergebnisse

Bindungsenergien und Austrittsarbeit

Die Abbildungen 5.1–5.3 auf den nächsten Seiten zeigen jeweils für Xe, Kr, und Ar Spektrenserien in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Da sich die spektrale Linienbreite in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Abfragepuls ändert, d.h. mit zunehmender Zeit kleiner wird, wurden die Spektren meist 100–200 fs nach dem Signalmaximum aufgenommen. Die spektroskopischen Messungen an Xe und Kr wurden bei einer Fundamentalwellenlänge des Lasers von 850 nm durchgeführt. Dadurch konnte zum einen der Einphotonenuntergrund auf ein tolerierbares Maß begrenzt werden. Zum anderen wirkt sich die im Vergleich zur Laserwellenlänge von 840 nm $1.5\times$ größere Pulsdauer und die damit verbundene geringere Bandbreite günstig auf die Energieauflösung aus.

Die Spektren sind als Funktion der Bindungsenergie relativ zum Vakuumniveau dargestellt. Die Kalibration der Energieachse wurde für Bedeckungen von 1–2 ML unter Einbeziehung der Ergebnisse der Quantenbeatspektroskopie mit Hilfe der Quantendefektformel Gl. 1.1 durchgeführt. Daraus ergibt sich auch die genaue Lage des Vakuumniveaus und damit die Änderung der Austrittsarbeit durch Edelgasadsorption. Weiter wurde angenommen, daß sich die Austrittsarbeit für Bedeckungen oberhalb von 2 ML, für die keine Quantenbeatdaten zur Verfügung stehen, nicht mehr ändert. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, daß der Abfall der Austrittsarbeit zu 90%

E_B (eV)									
	Xe			Kr			Ar		
Θ (ML)	n=1	n=2	n=3	n=1	n=2	n=3	n=1	n=2	n=3
0	-0.603	-0.184	-0.086	-0.603	-0.184	-0.086	-0.603	-0.184	-0.086
1	-0.628	-0.190	-0.092	-0.595	-0.187	-0.091	-0.515	-0.158	-0.078
2	-0.598	-0.185	-0.084	-0.537	-0.174	-0.085	-0.415	-0.140	-0.070
3	-0.537	-0.186	-0.087	-0.499	-0.172	-0.085	-0.357	-0.132	-0.067
4	-0.565	-0.242	-0.120	-0.468	-0.199	-0.110	-0.297	-0.117	-0.062
5	–	–	–	–	–	–	-0.304	-0.116	-0.066

Tab. 5.1: Bindungsenergien der Zustände $n=1,2,3$. Die Werte für die saubere Oberfläche sind in der ersten Zeile zum schnelleren Vergleich dreimal angegeben. Der Meßfehler beträgt bei 0–2ML typisch ± 10 meV für die Zustände $n=1,2$ bzw. ± 2 meV für den Zustand $n=3$, bei höheren Bedeckungen ± 20 meV für alle drei Zustände.

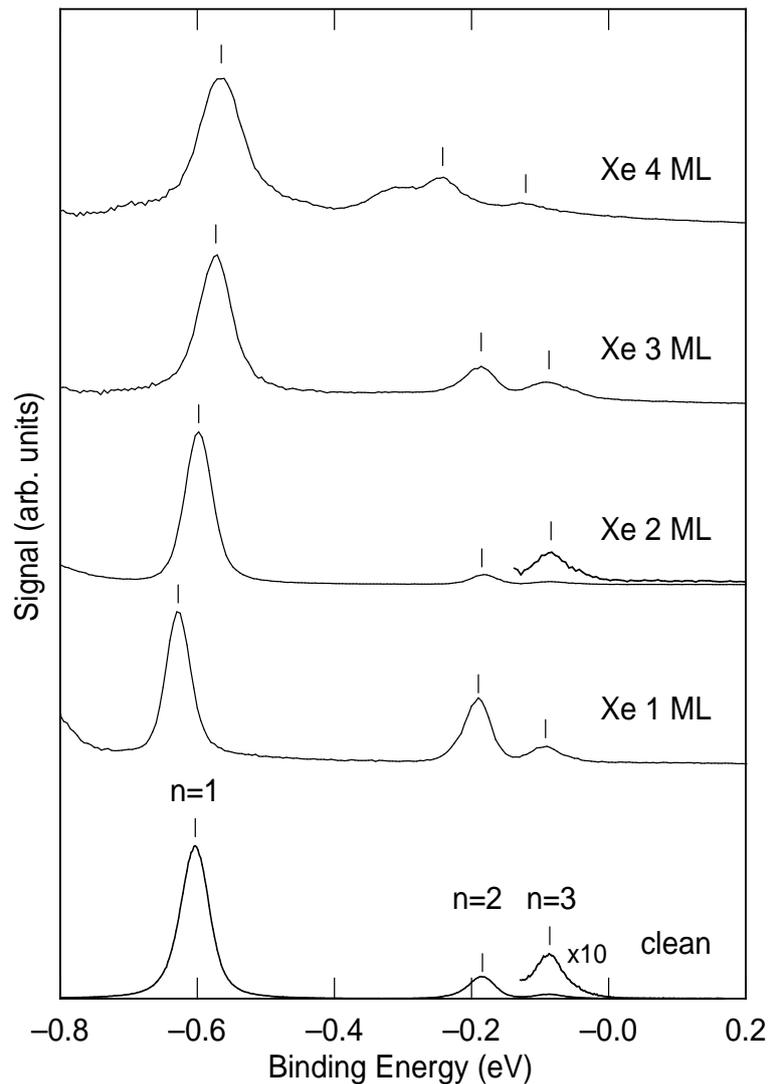


Abb. 5.1: Spektrenserie für Xe-Bedeckungen von 0 ML bis 4 ML. Von den Spektren bei 3 ML und 4 ML wurde der Einphotonenuntergrund abgezogen.

mit Adsorption der ersten Lage stattfindet. Sie wurde außerdem an den Ar-Schichten mit der Quantendefektformel anhand der Zustände $n=1-3$ überprüft, die hier ihren wasserstoffartigen Charakter auch für hohe Bedeckungen beibehalten. Die gemessenen Bindungsenergien und Änderungen der Austrittsarbeit sind schließlich in Tab. 5.1 bzw. Tab. 5.2 zusammengefaßt.

Die Spektroskopieergebnisse sollen kurz besprochen werden. Die Diskussion der Austrittsarbeiten erfolgt in Kapitel 5.1.2. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß die Zustände $n=1-3$ durchweg sehr schön aufgelöst werden können. Durch Adsorption der Xe-Monolage kommt es zunächst gegenüber der sauberen Cu(100)-Oberfläche zu einer verstärkten Bindung des ($n=1$)-Zustands (Abb. 5.1). Bei genauerem Hinse-

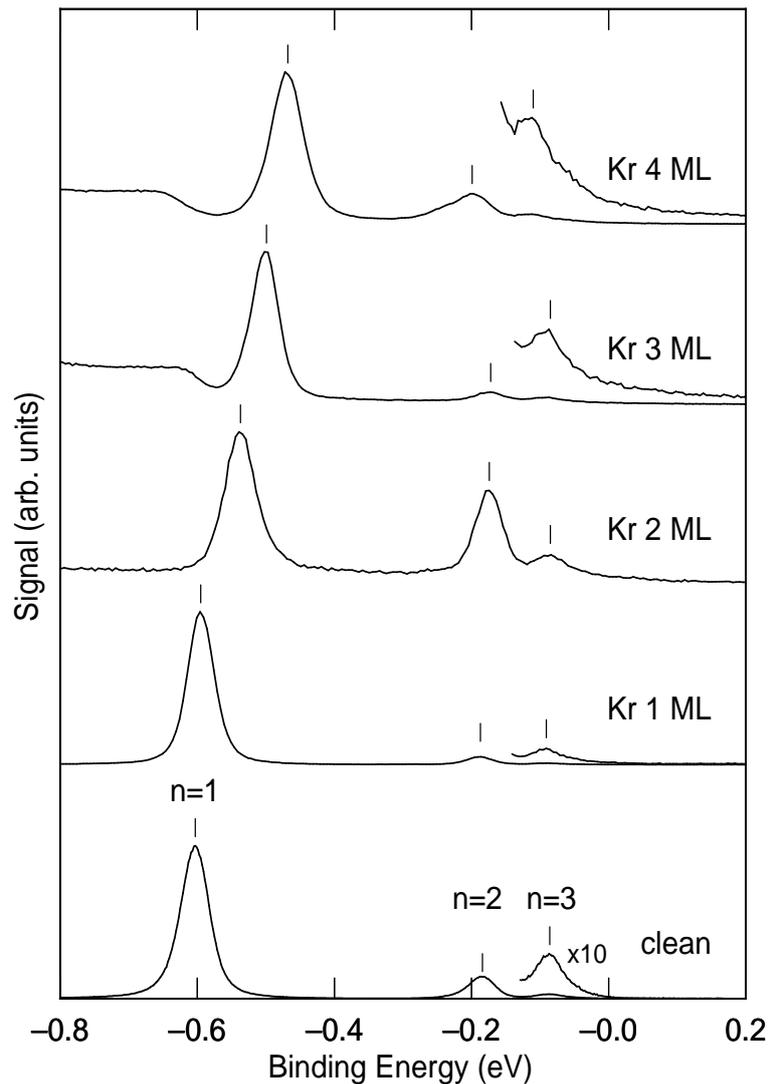


Abb. 5.2: Spektrenserie für Kr.

hen ist dies, wenngleich wesentlich schwächer, für den Zustand $n=2$ auch der Fall. Mit steigender Bedeckung ist der ($n=1$)-Zustand zunehmend schwächer gebunden, während die Zustände $n=2$ und $n=3$ bei 4 ML eine deutliche Energieabsenkung erfahren, d.h. stärker gebunden sind. Die Beobachtungen an den Kr-Schichten weisen zu Xe eine große Ähnlichkeit auf (Abb. 5.2). Im Unterschied dazu ändert sich die ($n=1$)-Bindungsenergie durch Adsorption der Monoschicht zunächst nicht und erfährt dann mit anwachsender Schichtdicke eine wesentlich größere Abschwächung. Im Fall von Ar schließlich ist die Schwächung der Bindung am stärksten (Abb. 5.3). Sie ist für alle drei Zustände wirksam und skaliert mit der jeweiligen Bindungsenergie.

Die Qualität der Spektren ist auch ein gutes Maß für den Ordnungsgrad der Schichten, insbesondere treten kaum Maxima auf, die auf Zustände zurückzuführen sind, die

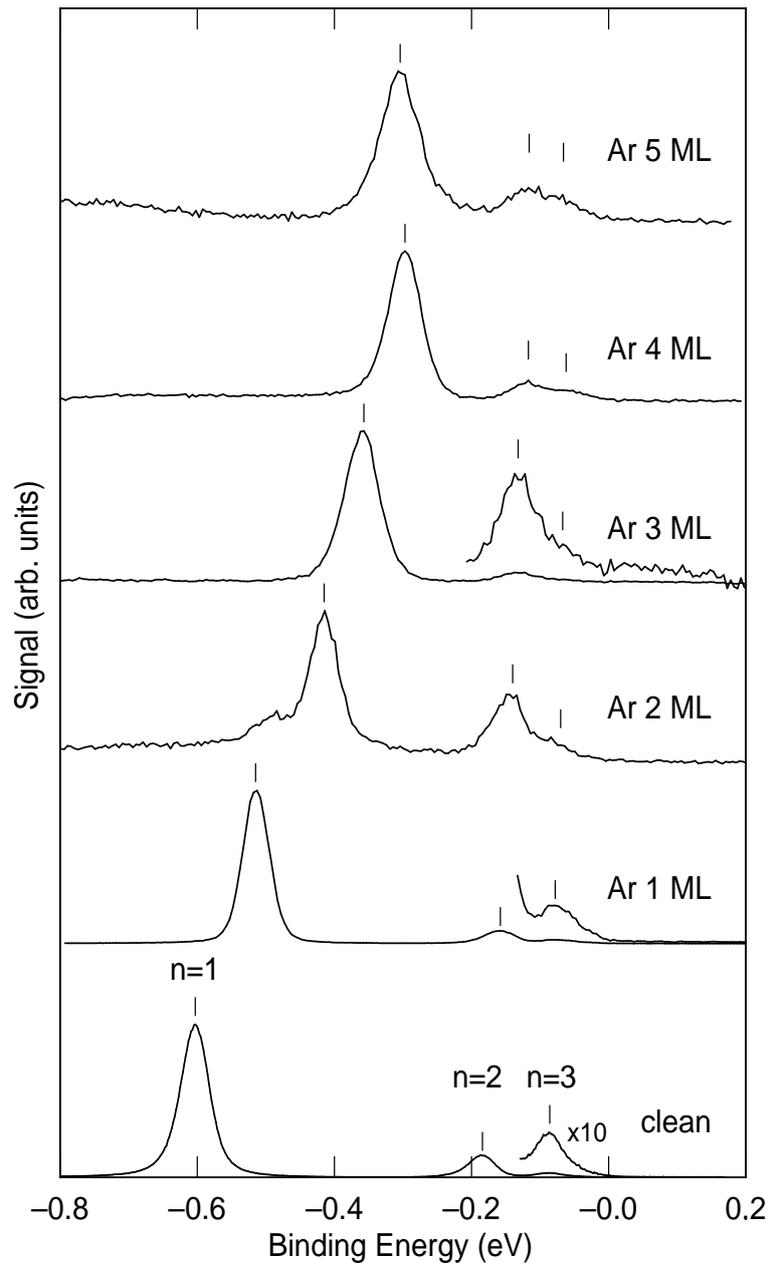


Abb. 5.3: Spektrenserie für Ar.

auf Inseln mit abweichender Bedeckung existieren. Das Auftreten solcher Maxima für 4 ML Xe – das Maximum kommt von Inseln mit 5 ML Bedeckung – und für die Ar-Doppellage – das Maximum stammt von Bereichen mit 1 ML Bedeckung – kann durch die ausgeprägten Oszillationen des 2PPE-Signals in Abhängigkeit von der Schichtdicke erklärt werden (siehe Kap. 5.5). Das wird besonders im Fall der Ar-Doppellage deutlich. Die Schulter links des ($n=1$)-Zustands ist deswegen so stark sichtbar, weil das ($n=1$)-Signal von der perfekten Ar-Monoschicht $200\times$ größer ist als das von der

$\Delta\Phi$ (eV)			
Θ (ML)	Xe	Kr	Ar
1	-0.471	-0.310	-0.262
2	-0.508	-0.347	-0.268
3	–	–	-0.262
4	–	–	-0.247
5	–	–	-0.243

Tab. 5.2: Änderung der Austrittsarbeit. Der Meßfehler beträgt bei 1–2 ML typisch ± 10 meV, bei höheren Bedeckungen ± 25 meV.

Doppelschicht. Da gleichzeitig das Signal von 3 ML Ar $3\times$ größer ist als das von der Doppellage, stellt das Spektrum ein schönes Beispiel für die Präzision dar, mit der die Edelgasschichten präpariert werden können.

Lebensdauern

Die Abbildungen 5.4–5.6 auf den nächsten Seiten zeigen die zeitaufgelösten Messungen der Zustände $n=1$ und $n=2$ jeweils für verschiedene Bedeckungen von Xe, Kr und Ar. Die gemessenen Lebensdauern sind in Tab. 5.3 zusammengefaßt. Im Fall von Xe lassen sich zwei Bedeckungsbereiche mit einem jeweils andersartigen Verhalten der Lebensdaueränderungen unterscheiden (Abb. 5.4). Bis $\theta=2$ ML steigt die Lebensdauer beider Zustände jeweils mit einem konstanten Faktor pro Monolage an, der für den ($n=1$)-Zustand mit ca. 2.0/ML größer ist als für den ($n=2$)-Zustand mit 1.4/ML. Ab 3 ML verlangsamt sich der Anstieg der ($n=1$)-Lebensdauer zusehends, und es scheint bei $\theta=4$ ML bereits eine Sättigung einzutreten. Die ($n=2$)-Lebensdauer hingegen be-

τ (fs)						
Θ (ML)	Xe		Kr		Ar	
	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2
0	40 \pm 5	130 \pm 10	40 \pm 5	130 \pm 10	40 \pm 5	130 \pm 10
1	74 \pm 8	200 \pm 20	86 \pm 13	230 \pm 35	120 \pm 20	320 \pm 60
2	164 \pm 20	265 \pm 25	185 \pm 25	330 \pm 50	480 \pm 70	710 $^{+140}_{-60}$
3	252 \pm 25	134 \pm 15	226 $^{+40}_{-30}$	230 \pm 35	1520 \pm 150	1840 $^{+400}_{-200}$
4	325 \pm 30	76 \pm 10	268 $^{+50}_{-40}$	79 \pm 10	5400 \pm 700	3900 $^{+900}_{-600}$
5	–	–	–	–	10300 \pm 2000	–

Tab. 5.3: Lebensdauern der Zustände $n=1,2$. Die Werte für die saubere Oberfläche sind in der ersten Zeile zum schnelleren Vergleich dreimal angegeben.

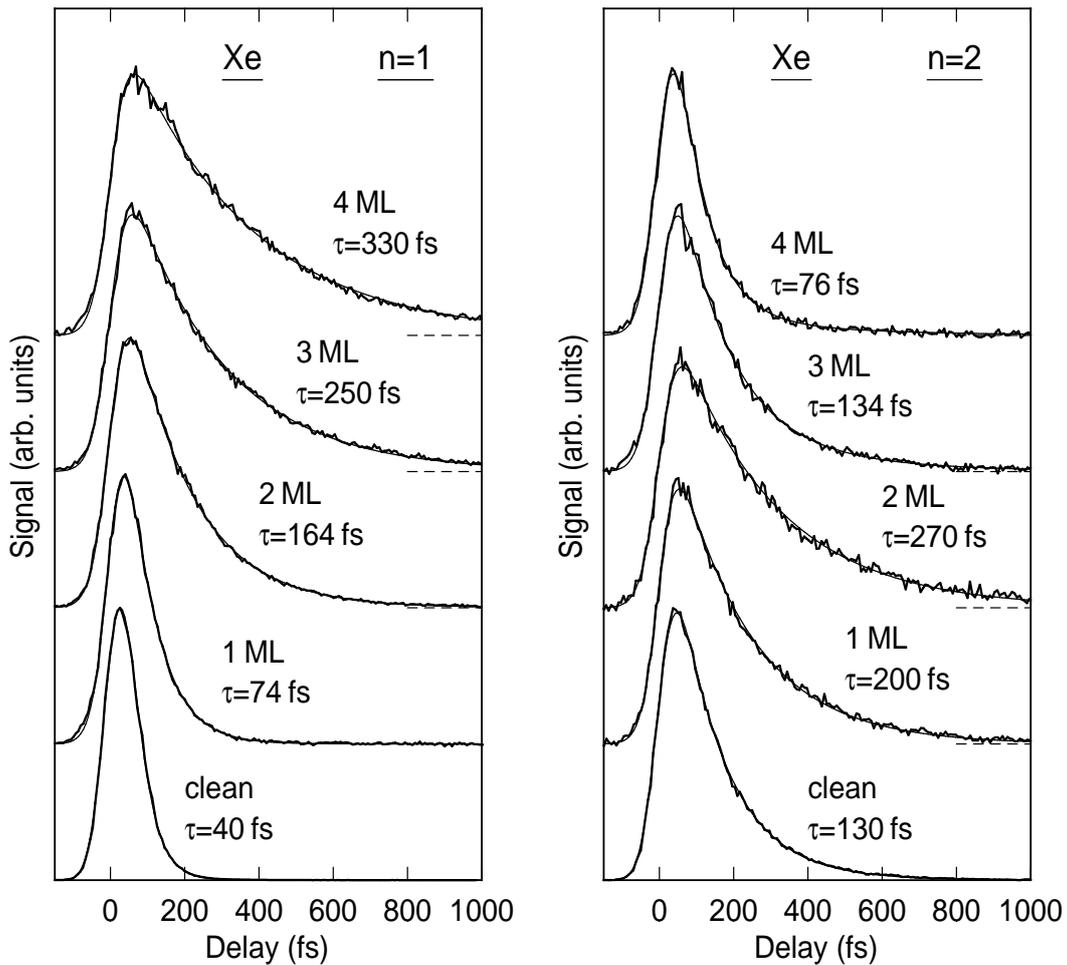


Abb. 5.4: Pump-Abfrage-Kurven der Zustände $n=1$ (links) und $n=2$ (rechts) für Xe-Bedeckungen von 0–4 ML.

ginnt ab einer Bedeckung von 3 ML sehr stark abzusinken, fällt dort bereits unter die des ($n=1$)-Zustands und wird bei 4 ML Bedeckung kleiner als auf der sauberen Probe. Wie schon bei der Spektroskopie bieten die Kr-Schichten ein dem Xe recht ähnliches Bild (Abb 5.5). Der anfängliche Anstieg der Lebensdauern ist im Unterschied dazu mit 2.2/ML ($n=1$) bzw. 1.6/ML ($n=2$) ein wenig größer. Zudem setzt der Lebensdauerabfall des ($n=2$)-Zustands bei 3 ML nicht ganz so stark ein, so daß die Lebensdauern der Zustände $n=1$ und $n=2$ bei dieser Bedeckung in etwa gleich sind. Während auf den Xe- und Kr-Schichten Lebensdauern von maximal 330 fs gemessen wurden, führt die Adsorption von Ar zu einem enormen Anstieg der Lebensdauern um den Faktor 3.4/ML bzw. 2.4/ML für die Zustände $n=1$ bzw. $n=2$ (Abb. 5.6). Außerdem sind weder Sättigungseffekte noch ein Absinken der ($n=2$)-Lebensdauer mit wachsender Bedeckung zu beobachten. Die Lebensdauer des ($n=1$)-Zustands auf 5 ML Ar liegt mit $\tau=10$ ps sogar zweieinhalb Größenordnungen über der auf der sauberen Ober-

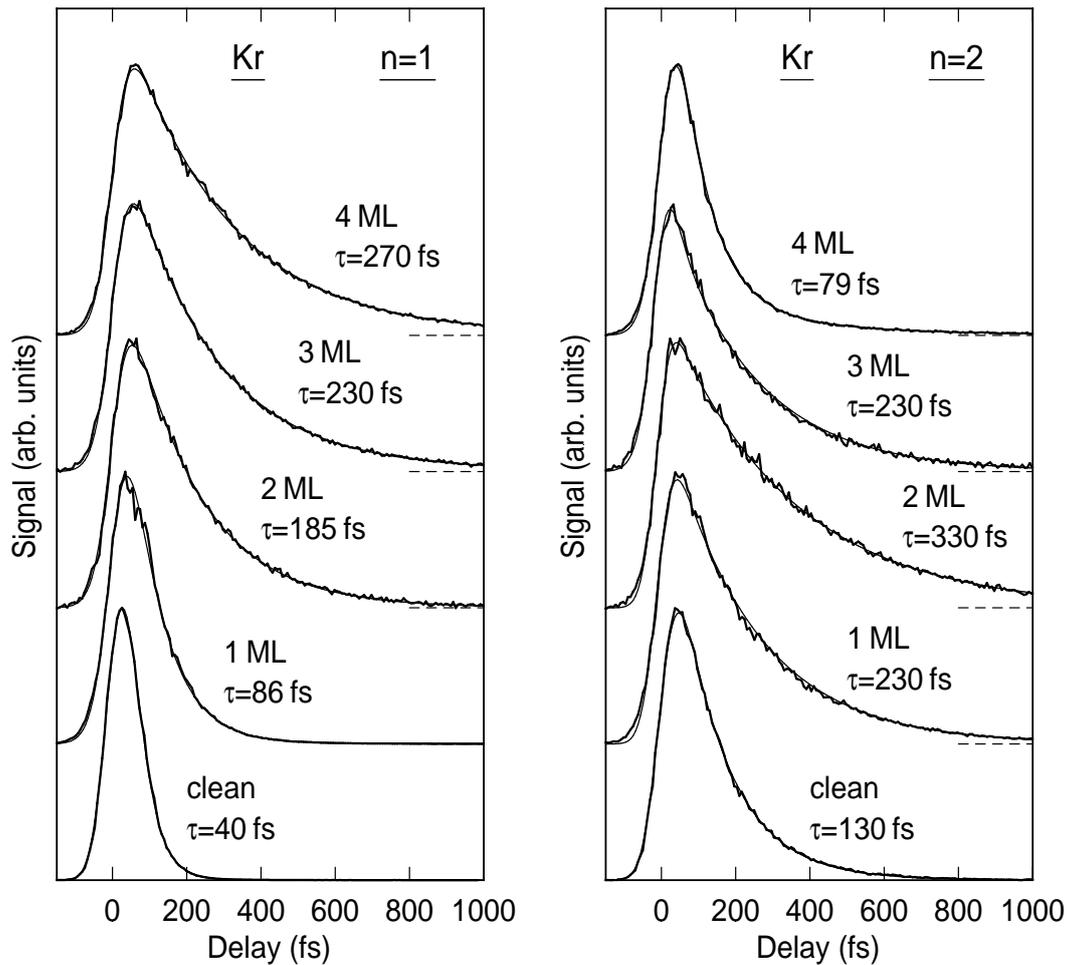


Abb. 5.5: Pump-Abfrage-Kurven für 0–4 ML Kr.

fläche und ist damit, nach gegenwärtigem Kenntnisstand, die längste, die jemals für einen Bildpotentialzustand gemessen wurde. Als bisherige Rekorde wurden $\tau=1.6$ ps an 2 ML n-Heptan/Ag(111) [31] bzw. an 1 ML N₂/1 ML Xe/Cu(111) [45] berichtet. Die nichtexponentielle Dynamik des (n=1)-Signals bei Bedeckungen von 4–5 ML wird in Kapitel 5.4 diskutiert. Sie kommt von der Sekundäranregung durch Kaskadenelektronen und kann mit einem einfachen Modell gut genug beschrieben werden, um aus den Daten die Lebensdauer zu extrahieren. In der Kurve des (n=2)-Zustands bei 4 ML Bedeckung ist zum Zeitpunkt Null ein intensives und sehr scharfes Maximum zu sehen, das ebenfalls, wenngleich viel schwächer, in der (n=1)-Kurve bei $\theta=5$ ML auftaucht. Die Erklärung für dieses Maximum wird in Kapitel 5.3 gegeben.

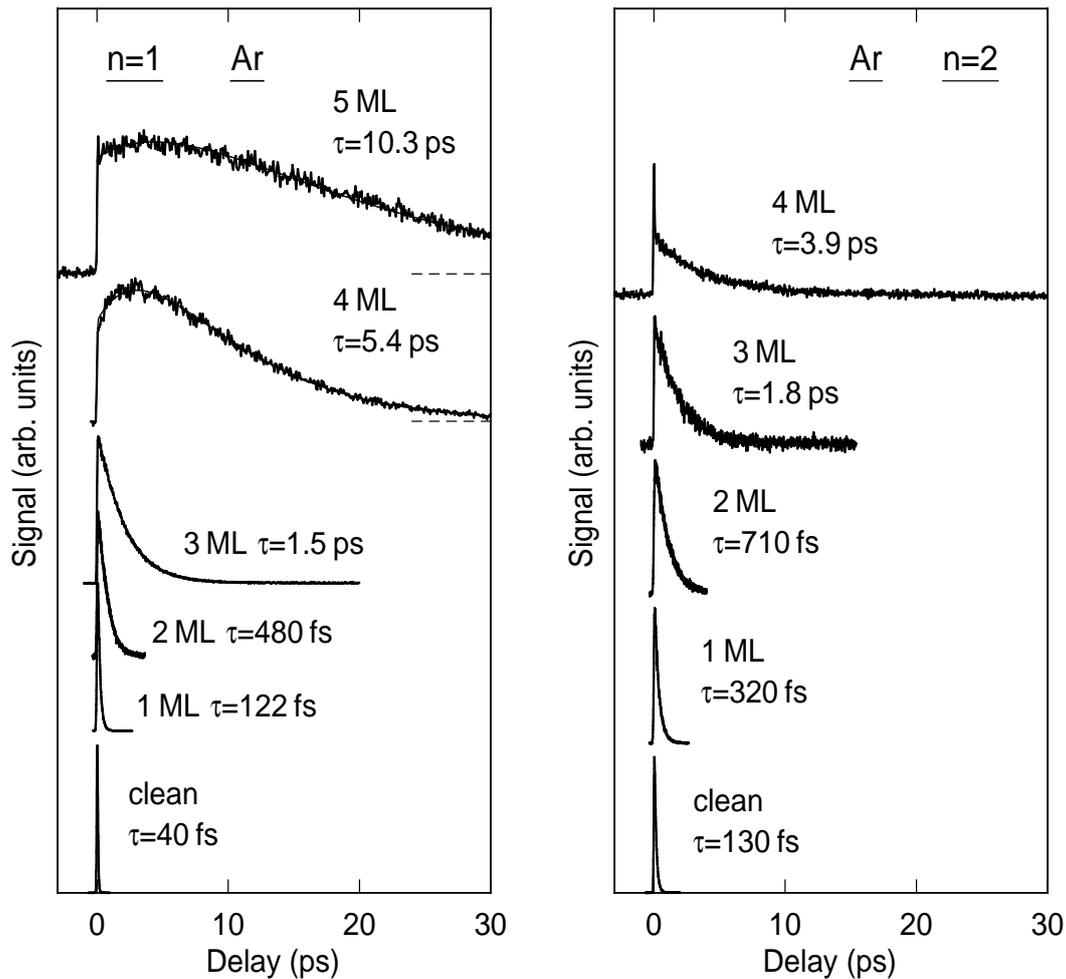


Abb. 5.6: Pump-Abfrage-Kurven für 0–5 ML Ar.

5.1.2 Qualitative Diskussion

Änderung der Austrittsarbeit

Die Edelgasadsorption auf Metalloberflächen ist in der Literatur besonders gut untersucht (siehe z.B. Ref. [97], S. 185 ff.), es existiert aber keine vergleichende Zusammenstellung der Austrittsarbeitänderung durch Adsorption verschiedener Edelgase auf ein und derselben Metalloberfläche. Die Daten aus Tab. 5.2 zeigen, daß die Austrittsarbeitänderung durch Adsorption der Edelgasmonolagen systematisch mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ bzw. der atomaren Polarisierbarkeit α variiert (vgl. Tab. C.2). In einer historisch sehr alten Vorstellung wird, unter Vernachlässigung sämtlicher quantenmechanischer Effekte, die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ mit der Polarisierung des Adsorbats durch ein elektrisches Feld an der Oberfläche in Ver-

bindung gebracht [98]. In diesem Bild läßt sich dann schreiben:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= 4\pi e \int dz P(z) \\ &\sim 4\pi e d_{rg} \chi E_{surf} .\end{aligned}\quad (5.1)$$

Dabei sind e die Elementarladung, P die makroskopische Polarisation der Adsorbatschicht, $\chi = n\alpha$ die elektrische Suszeptibilität, n die Atomdichte, α die atomare Polarisierbarkeit, d_{rg} der Lagenabstand (vgl. Tab. C.2), der in etwa der Dicke der Adsorbatschicht gleichkommt, und E_{surf} das elektrische Feld. In der Näherung der zweiten Zeile wurden das elektrische Feld und die Polarisaton der Schicht als konstant angenommen, so daß Gl. 5.1 nur bis Monolagenbedeckung verwendet werden kann. Nach dieser einfachen Beziehung sollte die Änderung der Austrittsarbeit proportional zu dem Produkt $\chi \times d_{rg}$ sein. Abb. 5.7 zeigt, daß das tatsächlich zutrifft. Aus der Steigung läßt sich das elektrische Feld zu $E_{surf} \sim 0.15 \text{ V/\AA}$ abschätzen. Dieser Wert kann mit dem elektrostatischen Potential des Jellium-Modells verglichen werden [99]. Nach diesem herrscht diese Feldstärke in einem Abstand von ca. 1.8 \AA von der Jelliumkante, was ziemlich genau dem halben Lagenabstand d_{rg} der Edelgaschichten entspricht. Obwohl das Bild eines statischen elektrischen Feldes die Systematik der Änderung der Austrittsarbeit durch die drei Edelgase recht gut beschreibt, stellt es eine sehr grobe Vereinfachung dar. In Wirklichkeit kommt es auch zu einer Ladungsumverteilung zwischen Adsorbat und Substrat [100, 101], außerdem gibt es im Fall von Xe sogar Hinweise auf einen chemischen Anteil in der Edelgas-Metall-Bindung [102, 103].

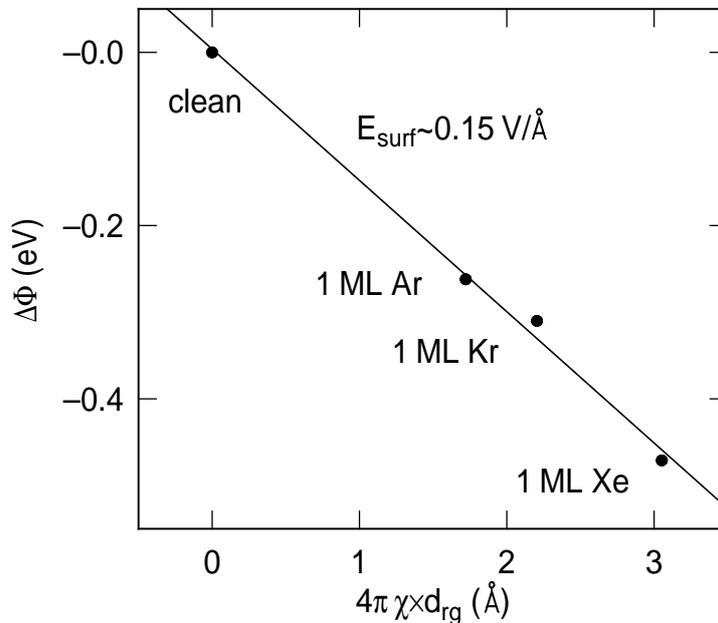


Abb. 5.7: Änderung der Austrittsarbeit für die Monolagen von Xe, Kr und Ar als Funktion des Produkts aus dielektrischer Suszeptibilität und Lagenabstand.

Bindungsenergien und Lebensdauern

Bevor im nächsten Kapitel die Ergebnisse der Rechnungen vorgestellt werden, soll in diesem Abschnitt die Diskussion mit einfachen Vorstellungen geführt werden, die bereits einen guten physikalischen Einblick ermöglichen. Dabei kommen Argumente zum Einsatz, die zum Teil auf den Arbeiten von Harris und Mitarbeitern [64] beruhen. Abb. 5.8 faßt die gemessenen Bindungsenergien und Lebensdauern für jedes der drei Edelgase als Funktion der Schichtdicke zusammen. Außerdem ist in der oberen Reihe das Potential des Tunnelmodells (siehe Anhang C) für das Beispiel der Doppellagen schematisch wiedergegeben, die schattierten Bereiche deuten die Bandlücke des jeweiligen Edelgasfestkörpers an. Da es unterhalb des Leitungsbandminimums – dieses ist äquivalent zum Affinitätsniveau – keine Zustände gibt, stellen die Edelgasschichten in einem einfachen Bild eine repulsive Barriere für niederenergetische Elektronen dar, deren Höhe durch den jeweiligen Wert der Elektronenaffinität EA festgelegt ist. Diese hängt systematisch von der Gasart ab und steigt von Xe ($EA=-0.5$ eV) über Kr ($EA=-0.3$ eV) zu Ar ($EA=+0.25$ eV) (Angaben relativ zum Vakuumniveau, vgl. Tab. C.2). Das Potential außerhalb der Schicht im Vakuum ist ein durch die Polarisierung der Adsorbatschicht modifiziertes Bildpotential. Die Dielektrizitätskonstante der Edelgasfestkörper skaliert in etwa mit der Elektronenzahl in der Atomhülle und wird von Xe über Kr zu Ar kleiner ($\epsilon=2.19, 1.86, 1.70$).

Das Verhalten der Lebensdauern läßt sich größtenteils durch die Höhe der Edelgasbarriere verstehen. Da die Bindungsenergie des ($n=1$)-Zustands für alle drei Edelgase unter dem Affinitätsniveau liegt, können die Elektronen die Schicht nur tunnelnd durchqueren. Daraus resultiert ein exponentielles Anwachsen der Lebensdauern mit der Schichtdicke, das vor allem für Ar, das über die größte Barriere verfügt, auf der halblogarithmischen Skala besonders gut sichtbar ist. Da im Fall von Ar das Affinitätsniveau über dem Vakuumniveau liegt, gilt dies auch für den ($n=2$)-Zustand. Weil dieser eine geringere Bindungsenergie hat, wirkt auf ihn eine kleinere Tunnelbarriere und die Lebensdauer steigt im Vergleich zum ($n=1$)-Zustand schwächer an. Wenn man in der Betrachtung weiter über Kr zu Xe geht, wird die Barriere immer niedriger, und der anfängliche Anstieg der ($n=1$)-Lebensdauer ist deshalb immer weniger stark ausgeprägt. Die Bindungsenergie des ($n=2$)-Zustands liegt dagegen über dem Affinitätsniveau, so daß diese Elektronen in die Schicht eindringen können. Die Schicht wirkt dann wie ein schwach anziehender Quantentopf mit einer Tiefe von ca. 100–300 meV, relativ zur ($n=2$)-Bindungsenergie. Wenn die Schicht so dick wird, daß in sie genau eine Halbschwingung der Wellenfunktion hineinpaßt, kommt es zur Ausbildung einer stehenden Welle, die zwischen dem Metall und der Edelgas-Vakuum-Grenzfläche hin und her reflektiert wird. Die damit verbundene erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Schicht führt zu einer stärkeren Kopplung an das Metall, wodurch die Lebensdauer abnimmt. Es ist zu vermuten, daß damit auch die Absenkung der Bindungsenergie erklärt werden kann, da die Elektronen in der Nähe des

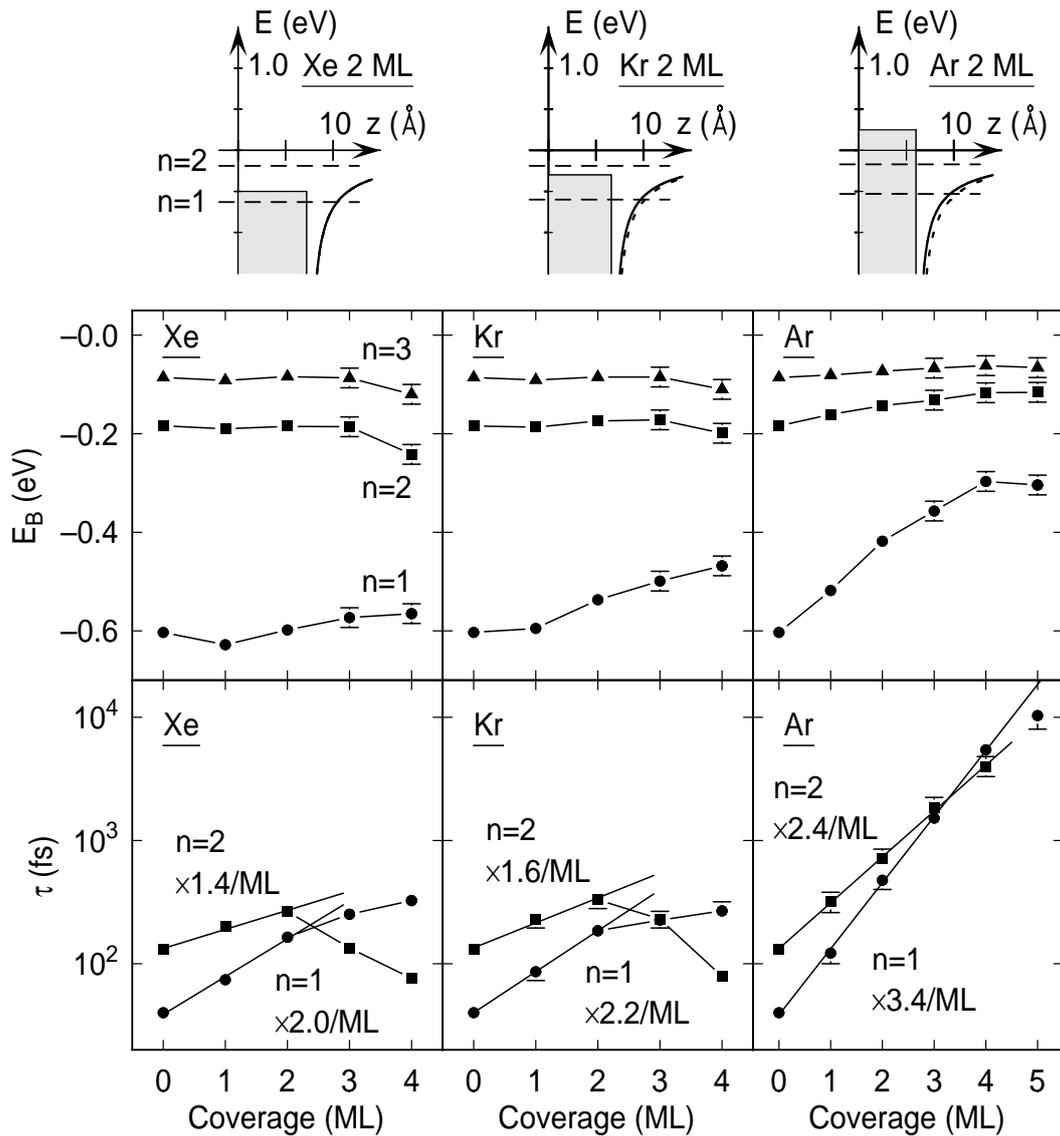


Abb. 5.8: Graphische Zusammenfassung der Lebensdauern ($n=1,2$, halblogarithmische Skala, untere Reihe) und Bindungsenergien ($n=1,2,3$, mittlere Reihe) von links nach rechts für Xe, Kr und Ar. Die obere Reihe zeigt exemplarisch das Potential des Tunnelmodells für die Doppellagen. Schattierte Bereiche deuten die Edelgasbandlücke an, gestrichelte waagerechte Linien die Bindungsenergien der Bildpotentialzustände. Das Xe-Bildpotential ist auch in die Abbildungen für Kr und Ar als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Metalls durch die Bildkräfte stärker angezogen werden (Diese sind in dem Potentialschema von Abb. 5.8 nicht enthalten!). Nach einer einfachen Abschätzung tritt diese Resonanz für etwa bei 3–6 ML auf, was sehr gut zu den Daten paßt. In der Literatur ist sie als Quantentopf-Effekt bekannt und wurde mit zeitaufgelöster 2PPE an Xe-Schichten auf Ag(111) entdeckt [64, 30]. In dem Bild des Potentialtopfes läßt

sich sogar verstehen, warum die ($n=2$)-Lebensdauer für 2 ML ein Maximum aufweist. Da das Elektron vom Metall zu 100% reflektiert wird, muß seine Wellenfunktion am Metall einen Knoten besitzen oder zumindest sehr klein sein. An der Edelgas-Vakuum-Grenzfläche gibt es dann einen Schwingungsbauch, so daß wegen des Phasensprungs von π bei der Reflexion die einlaufende und reflektierte Welle gerade destruktiv interferieren, wodurch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Schicht besonders klein wird.

Das Verhalten der Bindungsenergien wird weitgehend durch die Dielektrizitätskonstante der Adsorbatschicht bestimmt. Wegen der repulsiven Wechselwirkung des ($n=1$)-Zustands, im Fall von Ar auch der höheren Zustände, mit der Schicht, sind die Elektronen hauptsächlich im Vakuum vor der Schicht lokalisiert. Mit wachsender Schichtdicke werden sie daher vom Metall weg in Bereiche geschoben, wo das anziehende Potential der Bildladung im Metall immer schwächer wird. Aus diesem Grund nehmen für Ar die Bindungsenergien aller drei Zustände mit steigender Bedeckung kontinuierlich ab. Gleichzeitig wirkt aber auf die Elektronen eine zusätzliche Anziehung, die von der Polarisation der Adsorbatschicht herrührt, und von Ar über Kr zu Xe immer stärker wird. In Abb. 5.8 wird dieser Sachverhalt durch das Xe-Potential verdeutlicht, das als gestrichelte Linie auch in die Potentialschemata von Kr und Ar eingezeichnet ist. Diese zusätzliche Anziehung führt dazu, daß die Bindungsenergien für Kr mit wachsender Bedeckung weniger stark abnehmen als für Ar. Im Fall von Xe ist sie sogar so groß, daß der ($n=1$)-Zustand nach Adsorption der Monolage ein wenig

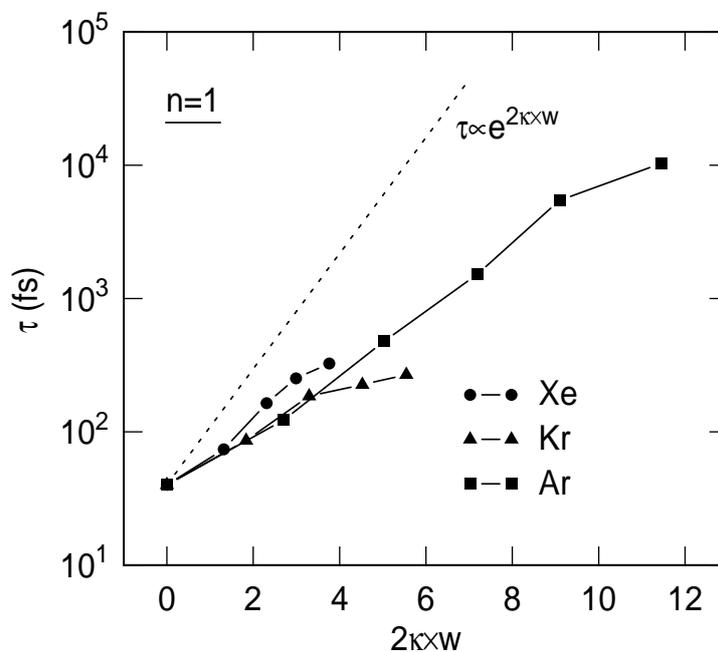


Abb. 5.9: Gemessene Lebensdauern des ($n=1$)-Zustands als Funktion des Integrals über die Tunnelbarriere (Symbole) und Abschätzung mit der WKB-Näherung (gepunktete Linie).

stärker gebunden ist als auf der sauberen Oberfläche.

So schlüssig das einfache Bild von tunnelnden Elektronen und Resonanzen im Potentialtopf auch ist, so hat es doch zwei entscheidende Schwachpunkte. Im Rahmen der WKB-Näherung beträgt der Transmissionskoeffizient durch die Edelgas-Tunnelbarriere:

$$T_{WKB} = e^{-2\kappa \times w}, \quad \kappa = \sqrt{2m(EA - E_B)}/\hbar. \quad (5.2)$$

w ist die Dicke der Schicht, die dem Lagenabstand d_{rg} mal der Zahl der adsorbier-ten Lagen gleichgesetzt wird ($d_{rg}=3.58 \text{ \AA}$, 3.30 \AA , 3.04 \AA für Xe, Kr bzw. Ar, vgl. Tab. C.2). m ist die freie Elektronenmasse, EA das Affinitätsniveau und E_B die Bindungsenergie des Bildpotentialzustands. In Abb. 5.9 sind die (n=1)-Lebensdauern als Funktion des Integrals über die Tunnelbarriere $2\kappa \times w$ aufgetragen. Die WKB-Abschätzung ergibt einen Lebensdaueranstieg pro Monolage, der bis um den Faktor 4 über den Meßdaten liegt. Außerdem bietet das Tunnelbild keine Erklärung für die Sättigung der (n=1)-Lebensdauer an den Xe- und Kr-Schichten. Diese Fragen können erst durch die numerische Rechnung der folgenden Abschnitte aufgeklärt werden.

5.1.3 Vergleich der Modellpotentiale

Die Details der Kontinuumsmodelle, d.h. des Tunnelmodells und des eigentlichen Kontinuumsmodells, und der Durchführung der Rechnung sind in Anhang C beschrieben, so daß hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben wird. Das atomare Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt und ist in Kapitel 5.1.4 ausführlich dargestellt. Die drei Modellpotentiale a)–c) sind in der oberen Reihe von Abb 5.10 für den Beispielfall von 4 ML Kr wiedergegeben. Sie unterscheiden sich durch den Grad der Näherung in der Beschreibung der elektronischen Struktur der Edelgasschicht. Das Potential im Metall und vor der Schicht im Vakuum ist für alle Modelle gleich. Letzteres hat, wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt wurde, die Form eines durch die Polarisierung der dielektrischen Adsorbatschicht modifizierten Bildpotentials. Im Tunnelmodell a) wird die Schicht als Rechteckbarriere betrachtet, deren Oberkante mit dem Leitungsbandminimum (Affinitätsniveau) des Edelgasfestkörpers identisch ist. Das Kontinuumsmodell b) berücksichtigt, daß auf ein Elektron in der Schicht die Anziehung von der Bildladung im Metall wirkt, die durch die Polarisierung der Schicht abgeschirmt wird. Das atomare Modell c) trägt der diskreten und periodischen Natur des Potentials der Edelgasatome Rechnung und liefert eine korrekte mikroskopische Beschreibung der elektronischen Struktur in der Nähe des Leitungsbandminimums.

Alle drei Modelle beinhalten die Divergenzen des klassischen Bildpotentials an der Metall-Edelgas- und an der Edelgas-Vakuum-Grenzfläche, die für die numerische Umsetzung entfernt werden müssen. Das Potential am Metall wurde auf das Potentialminimum im Metallvolumen begrenzt. Das Potential im Vakuum wurde im Tunnelmodell in der Entfernung b vor der Schicht abgeschnitten, im Kontinuums- und

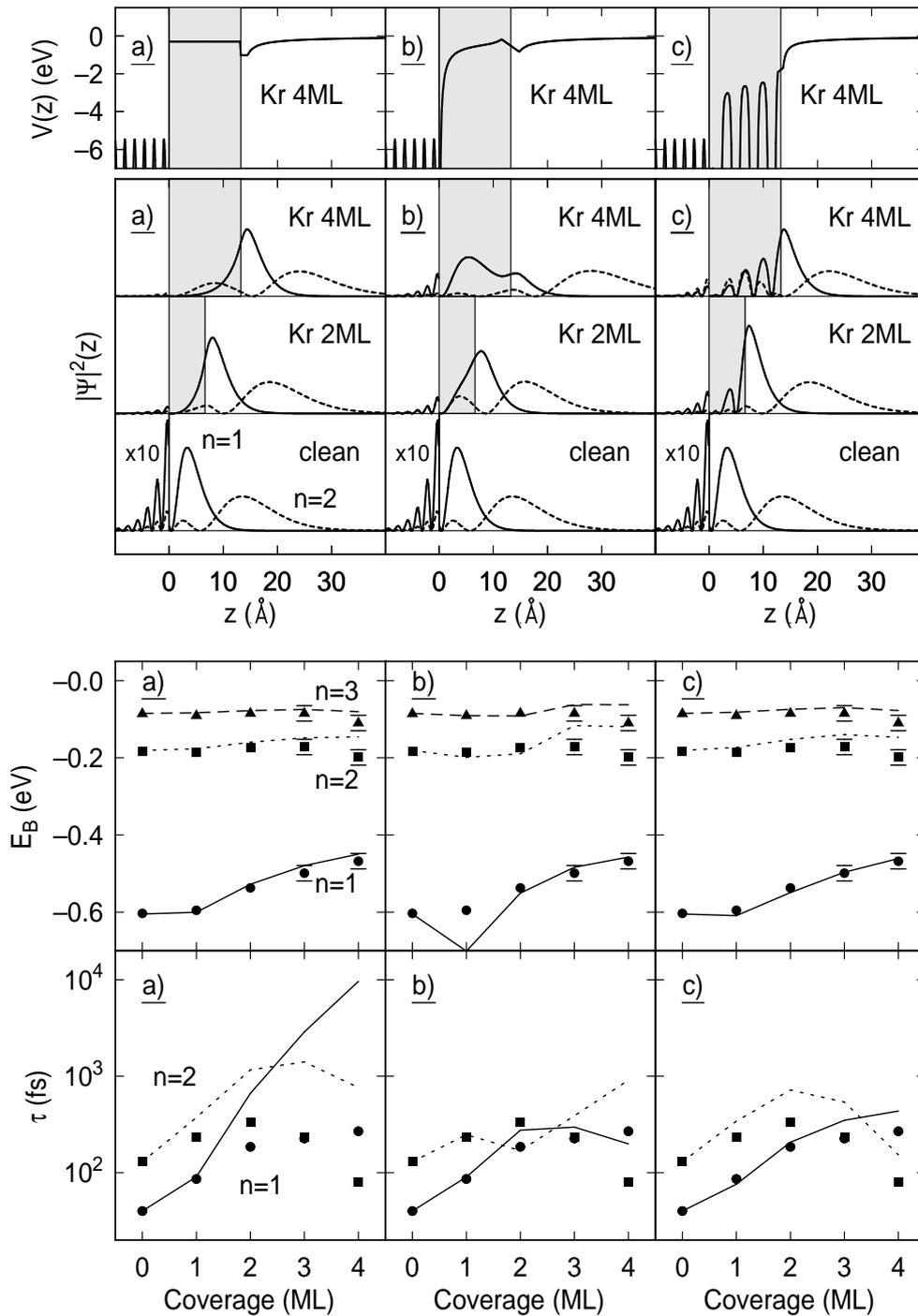


Abb. 5.10: Vergleich der Modelle am Beispiel von Kr: a) Tunnelmodell, b) Kontinuumsmodell, c) atomares Modell. Obere Reihe: Potentiale. 2. Reihe: Berechnete Wahrscheinlichkeitsdichten. 3. Reihe: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Bindungsenergien. Untere Reihe: Gemessene und berechnete Lebensdauern.

atomaren Modell wurde das Potential zwischen Schicht und Vakuum über die Länge b linear interpoliert. Dieses etwas willkürliche Vorgehen kann leider nicht vermieden werden, da die genaue Form des Potentials und die Abschirmeffekte in den Grenzbereichen unbekannt sind. Der Parameter b wurde auf jeweils realistische Werte des Vielfachen des Lagenabstands in der Schicht d_{rg} gesetzt. Im Tunnelmodell beeinflusst er vor allem die Bindungsenergien. Je kleiner er ist, desto stärker wird das anziehende Potential direkt vor der Edelgasschicht. Der Wert $b=0.4 \times d_{rg}$ reproduziert die gemessenen ($n=1$)-Bindungsenergien mit zufriedenstellender Genauigkeit. Im Kontinuumsmodell entsteht an der Edelgas-Vakuum-Grenzschicht zusätzlich eine Barriere, wenn der Parameter zu klein wird. Der Wert $b=1.0 \times d_{rg}$ ist ein Kompromiß in der Übereinstimmung von Bindungsenergien und Lebensdauern mit dem Experiment. Im atomaren Modell ist der Parameter weitgehend unkritisch und wurde mit $b=0.3 \times d_{rg}$ so eingestellt, das die Potentiale an der Grenzfläche möglichst stetig ineinander übergehen.

Die Ergebnisse der drei Modelle sind in Abb. 5.10 wieder am Beispiel von Kr miteinander und mit dem Experiment verglichen. In der 2. Reihe sind außerdem die berechneten Wahrscheinlichkeitsdichten wiedergegeben, anhand derer sich die Ergebnisse der Rechnungen sehr anschaulich deuten lassen. Das Tunnelmodell a) gibt die Bindungsenergien erstaunlich gut wieder und erzeugt auch die Potentialtopfresonanz an der richtigen Stelle bei 4 ML. Da die ($n=1$)-Elektronen durch die Schicht tunneln müssen, wird die Wellenfunktion in der Schicht exponentiell gedämpft, was dazu führt, daß die Lebensdauern bei weitem überschätzt werden. Die Trends sind trotzdem gut wiedergegeben. Das Kontinuumsmodell b) zeigt zunächst eine wesentlich bessere quantitative Übereinstimmung der Lebensdauern. Die ($n=1$)-Bindungsenergie wird dagegen für kleine Bedeckungen stark überschätzt. Noch gravierender ist, daß die ($n=2$)-Resonanz nun bei 2 ML auftritt und die ($n=1$)-Lebensdauer bei 4 ML absinkt. Beides liegt an dem stark attraktiven Potential am Metall, wodurch die Wellenfunktionen regelrecht in die Schicht hineingezogen werden. Da es sich dabei um eine charakteristische Eigenschaft des Kontinuummodells handelt, ist es unmöglich, durch gezielte Variation zusätzlicher Parameter – wie z.B. der Position der Spiegelebenen, des Edelgas-Metall-Abstands oder der dielektrischen Konstanten – eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen. Das atomare Modell c) zeigt vor allem für den ($n=1$)-Zustand eine schöne Übereinstimmung der Bindungsenergien. Es ist sogar eine leichte Energieabsenkung des ($n=2$)-Zustands in der Resonanz zu sehen. Das Modell beschreibt die Sättigung der ($n=1$)-Lebensdauer sogar quantitativ richtig, erzeugt die ($n=2$)-Resonanz an der korrekten Stelle bei 4 ML und ergibt Lebensdauern des ($n=2$)-Zustands, die nicht mehr als um den Faktor 3 über dem Experiment liegen. Die Wellenfunktionen oszillieren in der Schicht mit der Gitterkonstanten des Edelgases, wobei die Wahrscheinlichkeitsdichte jeweils an den Atompositionen besonders klein wird. Damit folgen sie im wesentlichen dem Verhalten der Wellenfunktion der Edelgasfestkörper am Leitungsbandminimum, das durch

die repulsive Wechselwirkung mit den geschlossenschaligen Edelgasatomen zustande kommt (siehe Abb. 5.12). Die Einhüllende der ($n=1$)-Wellenfunktion wird nicht so stark gedämpft wie im Tunnelmodell und gleichzeitig vom Metall nicht so stark angezogen wie im Kontinuumsmodell. Das ist die Ursache für die gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Lebensdauern und ergibt sich als direkte Konsequenz des periodischen Potentials in der Schicht.

5.1.4 Konstruktion des atomaren Potentials

Die Entwicklung eines mikroskopischen Modells für die elektronische Struktur der Edelgasschichten wurde von zwei Leitgedanken geprägt: i) Das Potential sollte möglichst einfach sein, aus grundlegenden Prinzipien ohne zusätzliche Annahmen hergeleitet, und mit einer möglichst kleinen Zahl von Parametern auskommen. ii) Die wesentlichen Eigenschaften der Bandstruktur der Edelgasfestkörper sollten möglichst gut wiedergegeben werden. Als Beispiel zeigt Abb. 5.11 die Bandstruktur von Kr in (111)-Richtung (Λ), d.h. senkrecht zur Oberfläche der Edelgasschichten. Charakteristisch sind ein delokalisiertes Leitungsband, lokalisierte Valenzbänder und eine große Bandlücke. Die Valenzbänder sind von atomaren 4p-Zuständen abgeleitet, das Leitungsband vom 5s-Niveau (für Kr; 3p/4s für Ar, 5p/6s für Xe). Auffallend ist die kleine effektive Masse am Leitungsbandminimum, die zwischen 0.3 für Xe und 0.5 für Ar variiert (vgl. Tab. 5.4).

Das dreidimensionale Potential eines einzelnen Edelgasatoms wurde allgemein als abgeschirmtes Coulomb-Potential $\propto \exp[-\lambda r]/r$ angesetzt. Mittelung über die beiden Koordinaten parallel zur Oberfläche und periodische Fortsetzung mit der Gitterkonstanten d_{rg} führt auf das eindimensionale Potential:

$$\begin{aligned} V_{atom}(z) &= -V_{core} \exp[-|z|/l_{scr}] \\ V_{crystal} &= V_{bg} + \sum_{i=-\infty}^{\infty} V_{atom}(z - i d_{rg}). \end{aligned} \quad (5.3)$$

Dabei stellen V_{core} die Potentialstärke des abgeschirmten Ionenrumpfes und l_{scr} die Abschirmlänge dar. V_{bg} ist die Abschirmenergie, die von der makroskopischen Polarisation der Umgebung des Elektrons herrührt. Diese wurde am Ende der Bandstrukturechnung so angepaßt, daß das Leitungsbandminimum auf die jeweilige korrekte Position relativ zum Vakuumniveau nach Tab. C.2 geschoben wurde.

Zur Berechnung der Festkörperbandstruktur wurde der Hamiltonoperator in einer Basis ebener Wellen diagonalisiert, die Matrixelemente des Potentials wurden bis zur Ordnung 5×10^{-3} berücksichtigt. Durch diesen Schritt wurde eine Konvergenz der Energieeigenwerte auf $\sim 10^{-4}$ eV sichergestellt. Die drei energetisch niedrigsten Zustände wurden berechnet, wobei der mittlere das Valenzband und der obere das Leitungsband darstellt. Abb. 5.12 zeigt am Beispiel von Kr das periodische Potential zusammen mit den berechneten Wellenfunktionen des Valenz- und Leitungsbandes am

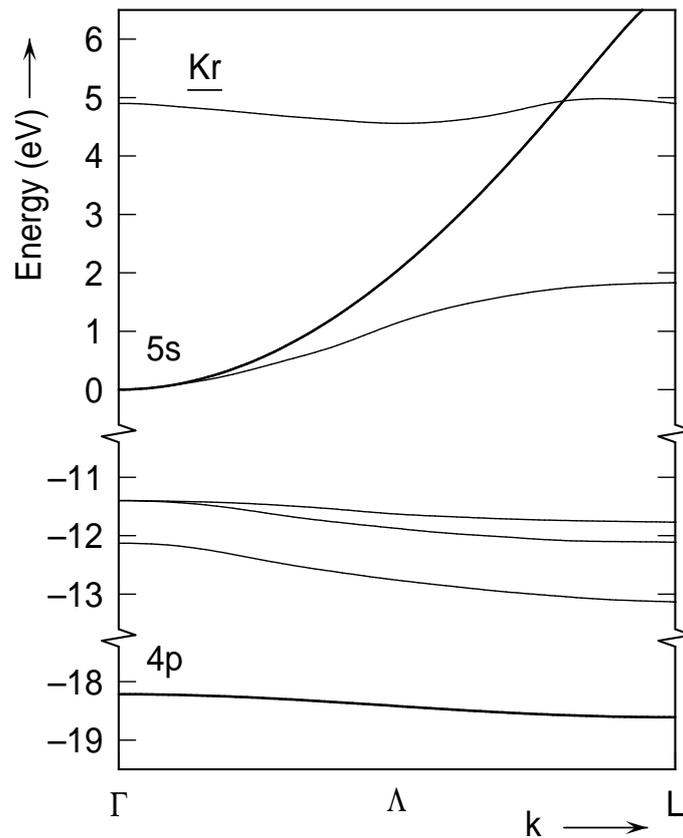


Abb. 5.11: Bandstruktur des Kr-Festkörpers nach Ref. [104] (dünne Linien). Die mit dem atomaren Modell berechneten Bänder sind als dicke Linien eingezeichnet.

Γ -Punkt. Die Wellenfunktionen weisen die richtige Symmetrie auf: Das Valenzband ist 4p-abgeleitet und hat negative Parität, das 5s-abgeleitete Leitungsband hat positive Parität. Außerdem ist ersichtlich, daß die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Atomen repulsiv ist: Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist zwischen den Atomen am größten und die Elektronen sind nicht an die Atome gebunden.

Bei dem Versuch, die richtigen Potentialparameter für alle drei Edelgase zu finden, stellte sich heraus, daß die effektiven Massen hervorragend wiedergegeben werden können und vor allem von der Potentialstärke V_{core} abhängen. Die Abschirmlänge l_{scr} darf allerdings nicht zu groß werden, da die Energie des Leitungsbandminimums sonst negativ wird und dieses somit zu einem gebundenen Zustand mit einer völlig unterschiedlichen effektiven Masse. Dies gilt gerade im Fall von Ar, für das V_{core} am größten ist (Tab. 5.4). Aus diesen Gründen wurde die Abschirmlänge für alle drei Edelgase auf ein Zwanzigstel des Lagenabstands, $l_{scr}=0.05 \times d_{rg}$, gesetzt. Dieser Wert ist gerade klein genug, um das Ar-Leitungsband zu reproduzieren.

Des weiteren stellte sich heraus, daß sich die Potentialstärken V_{core} , die notwendig sind, um die korrekten effektiven Massen zu erzeugen, in Abhängigkeit von der

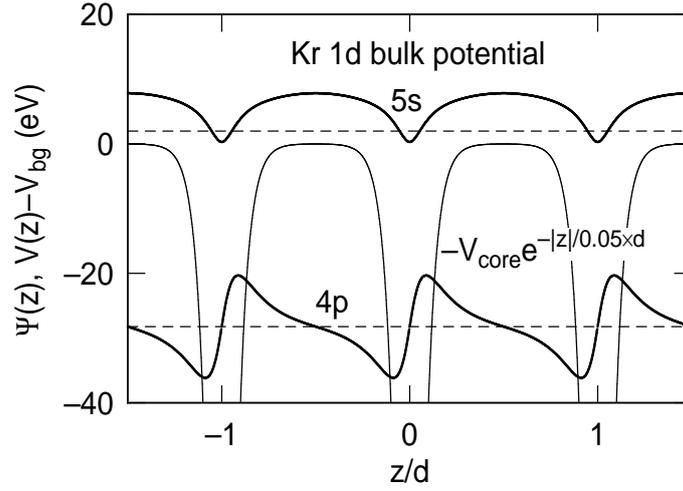


Abb. 5.12: Zur Berechnung der eindimensionalen Bandstruktur der Edelgasfestkörper: Periodisches Potential (dünne Linie) und Wellenfunktionen von Valenz- und Leitungsband am Γ -Punkt (dicke Linien) am Beispiel von Kr.

Kernladungszahl Z parametrisieren lassen:

$$V_{core}(Z) = \tilde{V}_{core} \exp[-Z/\tilde{Z}] \quad (5.4)$$

$$\tilde{V}_{core} = 726.8 \text{ eV}, \quad \tilde{Z} = 138.5.$$

Dieses Verhalten läßt sich im Bild eines Ionenkerns mit fester Ladung verstehen, der durch die Elektronen der äußeren Schalen zusätzlich abgeschirmt wird. \tilde{Z} hat die Bedeutung der Elektronenzahl, die notwendig ist, um die Ladung des Ionenrumpfes abzuschirmen. Bemerkenswerterweise ist sie bis auf 1% gleich dem Kehrwert der Feinstrukturkonstanten α . Obwohl dieser die Skala für die Elektronenzahl in Atomen darstellt, ist die exakte Übereinstimmung wohl eher zufällig. Die Ladung des Ionenrumpfes kann aus der Größe von \tilde{V}_{core} abgeschätzt werden und beträgt in etwa eine Elementarladung.

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Bandstrukturrechnungen sind schließlich in Tab. 5.4 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Klammern Literaturwerte angegeben, die Ref. [104] entstammen. Die für Kr berechneten Bänder sind in Abb. 5.11 als dicke Linien eingezeichnet. Die Dispersion am Leitungsbandminimum ist, wie bereits oben erwähnt, außerordentlich gut wiedergegeben. Auch die Dispersion des Valenzbandes folgt gut dem tatsächlichen Verlauf. Im Unterschied zur Wirklichkeit produziert das eindimensionale Potential nur ein Valenzband, da es keinen Drehimpuls enthält. Die Größe der Bandlücke V_g wird im Fall von Kr und Ar nicht besonders gut reproduziert (Tab. 5.4), was angesichts der Einfachheit des hier verwendeten Modells nicht verwundert. Schwerer wiegt, daß die Bandbreite Δ des Leitungsbandes um den Faktor 4 überschätzt wird. Das liegt an der Wechselwirkung mit d-abgeleiteten Bändern, die nur einige eV über dem Leitungsband liegen [104] (siehe Abb. 5.11). Um diese korrekt

Bandstrukturparameter der Edelgasfestkörper						
	V_{core} (eV)	m_{eff}	Δ (eV)	V_g (eV)	$E_{CBM} - V_{bg}$ (eV)	V_{bg} (eV)
Xe	296.1	0.32 (0.31)	6.8 (1.6)	9.5 (9.15)	2.24	-2.74
Kr	399.4	0.40 (0.41)	6.9 (1.5)	17.5 (11.4)	1.97	-2.27
Ar	538.8	0.47 (0.47)	7.6 (1.65)	30.2 (13.8)	1.31	-1.06

Tab. 5.4: Bandstrukturparameter der Edelgasfestkörper von Xe, Kr und Ar: Potentialstärken V_{core} und die daraus berechneten effektiven Massen m_{eff} , Bandbreiten des Leitungsbandes Δ und Bandlücken V_g . Die Werte in Klammern sind Ref. [104] entnommen. E_{CBM} ist das Leitungsbandminimum, V_{bg} die Abschirmenergie.

zu beschreiben, müßte der Drehimpuls der Elektronen berücksichtigt werden, was allerdings jenseits der Möglichkeiten des hier entwickelten eindimensionalen Potentials liegt.

Aus Tab. 5.4 läßt sich eine qualitative Erklärung für die energetische Lage des Affinitätsniveaus ableiten. Die Energie des Leitungsbandminimums E_{CBM} ist positiv und schiebt mit zunehmender Elektronenzahl nach oben. Sie sollte daher oberhalb des Vakuumniveaus liegen, was für Atome in der Gasphase tatsächlich der Fall ist: Es gibt keine stabilen negativ geladenen Edelgasionen [105]. In dem hier entwickelten Modell wird dieses Verhalten durch die zunehmende Abschirmung des anziehenden Potentials des Ionenrumpfes durch die Hüllenelektronen erklärt. Im Festkörper liegt das Affinitätsniveau von Xe jedoch am tiefsten, für Ar am höchsten (siehe Tab. C.2). Dieses Verhalten rührt von der zunehmenden Abschirmung des zusätzlichen Elektrons durch die Polarisation der umliegenden Edelgasatome her. Aus Tab. 5.4 ist ersichtlich, daß die Abschirmenergie V_{bg} mit zunehmender Dielektrizitätskonstante ϵ anwächst (vgl. Tab. C.2). Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: i) Die inneratomare Abschirmung schiebt das Affinitätsniveau nach oben, da die Anziehung des Ionenrumpfes nicht ausreicht, das Überschußelektron zu binden. ii) Die makroskopische Abschirmung im Festkörper schiebt das Affinitätsniveau nach unten, wobei die letztere überwiegt. Der Effekt ii) ist in der Literatur gut bekannt und wird z.B. in Ref. [106] und dort angegebenen Referenzen diskutiert. Etwas ungewöhnlich ist hingegen die Modellierung anhand eines attraktiven realen Potentials, für die in der Literatur keine Parallelen gefunden wurden.

Für die Berechnung der Bildpotentialzustände wurde schließlich der Term $+EA$ in Gl. C.6, der im Kontinuumsmodell die elektronische Struktur beschreibt, durch das mikroskopische Potential $V_{crystal}(z)$ ersetzt. Das mikroskopische Modell enthält somit auch das abgeschirmte Bildpotential in der Edelgasschicht. Das Ergebnis ist in Abb. 5.13 für 4 ML Kr auf Cu(100) zu sehen. Die Interpolation zwischen dem Potential in der Edelgasschicht und im Vakuum wurde wie in Anhang C beschrieben durchgeführt. Da der Abstand der ersten Atomlage zur Metalloberfläche nicht genau

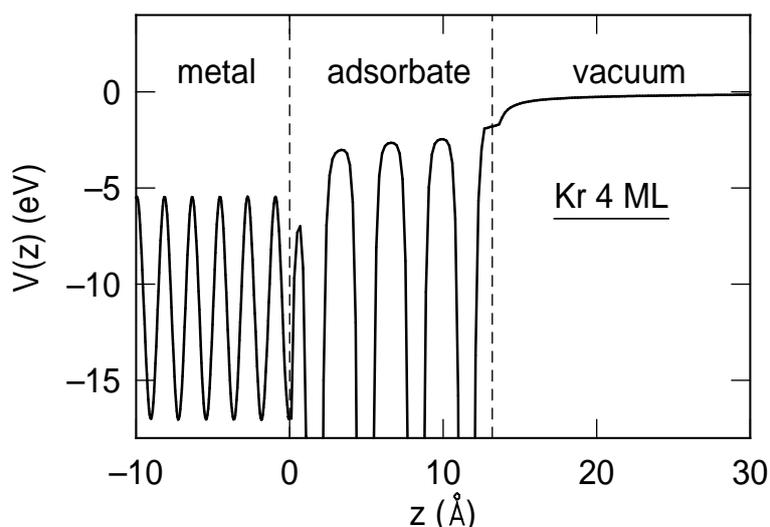


Abb. 5.13: Atomares Potential zur Berechnung der Bildpotentialzustände am Beispiel von 4 ML Kr auf Cu(100).

bekannt ist, wurde er näherungsweise auf den halben Lagenabstand d_{rg} gesetzt, der Abstand zwischen den Metall- und Edelgasatomen beträgt also $(d_{met} + d_{rg})/2$.

Abschließend seien die Erkenntnisse dieses Abschnitts zusammengefaßt: Es ist gelungen, anhand einfacher Prinzipien ein eindimensionales Modellpotential zu entwickeln, aus dem ein qualitatives Verständnis elementarer Eigenschaften der Edelgasfestkörper abgeleitet werden kann. Das Modell ist in sich und mit der Literatur konsistent. Da die elektronische Struktur nahe des Leitungsbandminimums sehr genau wiedergegeben wird, ist zu erwarten, daß sich das atomare Modell zur Beschreibung der Bildpotentialzustände, die in eben diesem Bereich liegen, sehr gut eignet.

5.1.5 Ergebnisse und Diskussion des atomaren Modells

Abb. 5.14 enthält die Ergebnisse des atomaren Modells für alle drei Edelgase. Im Fall von Xe ist die quantitative Übereinstimmung sogar noch ein wenig besser als für Kr. Allgemein werden die gemessenen Bindungsenergien und Lebensdauern sehr gut wiedergeben, wobei auch subtile Trends erfaßt sind. Das Verhalten der Bildpotentialelektronen kann nach der Energieposition des Leitungsbandminimums in zwei Klassen eingeteilt werden: Liegt es über dem Vakuumniveau, wie im Fall von Ar, dann wird in Experiment und Rechnung Tunneln beobachtet, liegt es darunter, so kommt es zur Sättigung der $(n=1)$ -Lebensdauer und zu Potentialtopfresonanzen. Die tiefere physikalische Begründung hierfür wird in Kapitel 5.3 gegeben.

Das atomare Modell zeigt sich weitgehend unempfindlich gegenüber der räumlichen Position des periodischen Potentials in der Schicht relativ zur Metalloberfläche, d.h. gegenüber dem Edelgas-Metall-Gleichgewichtsabstand. Ganz anders verhält es

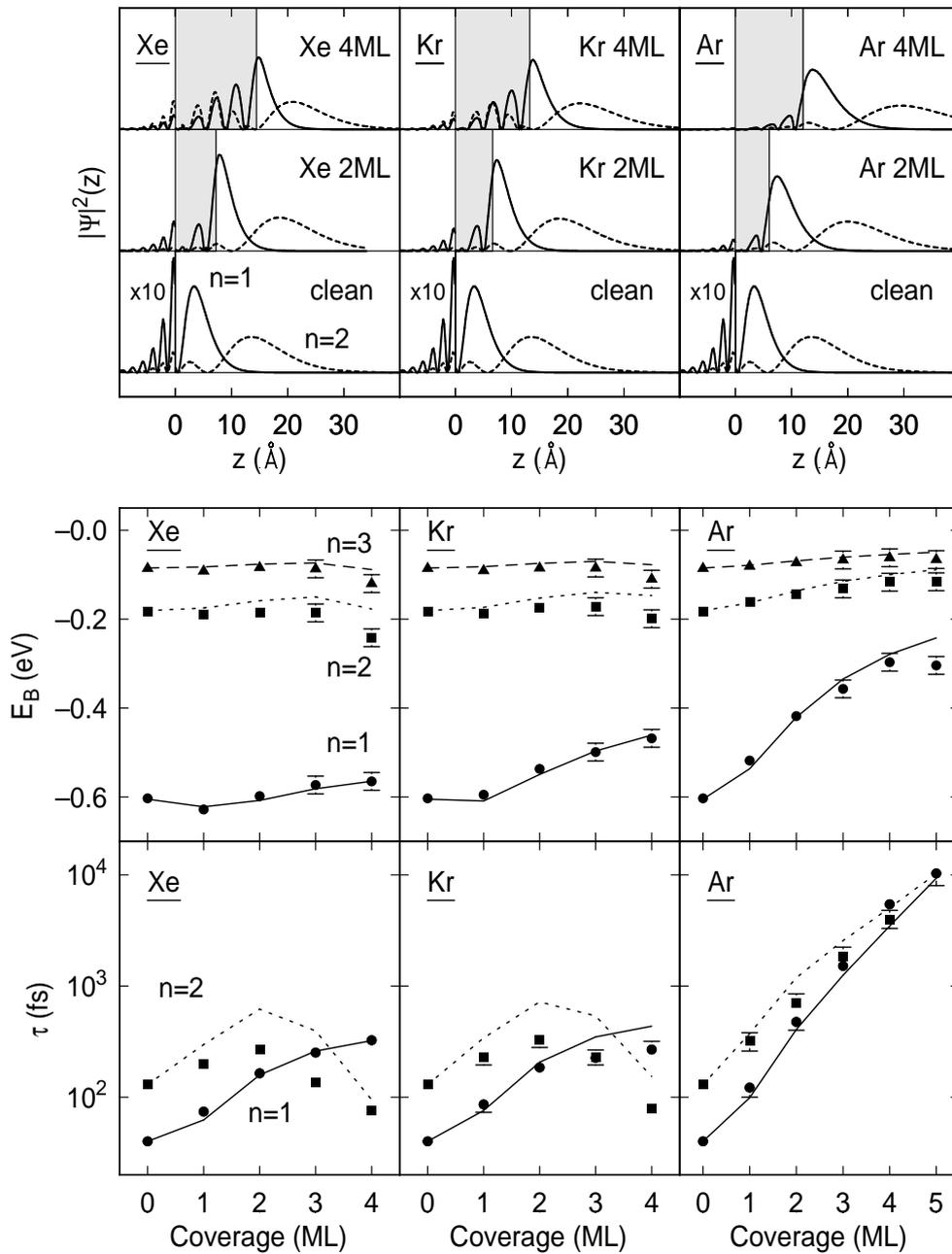


Abb. 5.14: Ergebnisse des atomaren Modells für die Edelgase Xe, Kr und Ar (von links nach rechts). Obere Reihe: Berechnete Wahrscheinlichkeitsdichten. Mittlere Reihe: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Bindungsenergien. Untere Reihe: Gemessene und berechnete Lebensdauern.

sich mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ . Wenn für diese die Literaturwerte nach Tab. C.2 verwendet werden, kommen aus der Rechnung zu große Bindungsenergien und Lebensdauern heraus. Aus diesem Grund wurden die Werte $\epsilon_{calc}=1.65, 1.50, 1.35$ für Xe, Kr bzw. Ar verwendet. Für diese Vorgehensweise gibt es zunächst eine Reihe

von empirischen Begründungen. Erstens ist die Dielektrizitätskonstante der einzige freie Parameter, der an die Daten angepaßt wird. Sie wurde dabei jeweils so gewählt, daß die ($n=1$)-Bindungsenergie für $\theta=1$ ML und $\theta=4$ ML möglichst gut wiedergegeben wurde. Die gute Übereinstimmung der restlichen Bindungsenergien und der Lebensdauern ergab sich dann automatisch. Im Kontinuumsmodell b) kann die Qualität der Übereinstimmung durch Anpassen von ϵ dagegen nicht verbessert werden. Zweitens gehorcht die Dielektrizitätskonstante ziemlich genau der Skalierungsbeziehung $\epsilon_{calc} = 1 + 0.5 \times (\epsilon - 1)$. Das bedeutet, daß der gesamte Datensatz der Lebensdauern und Bindungsenergien für alle drei Edelgase mit nur einem freien Parameter, nämlich dem Skalierungsfaktor, beschrieben werden kann, der den Wert 0.5 annimmt. Die physikalische Bedeutung der Skalierung der dielektrischen Konstanten erschließt sich bei Betrachtung von Abb. 5.13. Ein kleineres ϵ bewirkt zum einen, daß das Bildpotential am Metall weniger gut abgeschirmt wird. Daraus resultiert eine stärkere Kopplung der Elektronenwellenfunktion an das Metall, was sich vor allem auf die Lebensdauern auswirkt. Zum anderen wird die Anziehung durch das Bildpotential im Vakuum direkt vor der Schicht kleiner, da die Schicht nun schlechter polarisierbar ist. Das führt vor allem zu einer Reduktion der ($n=1$)-Bindungsenergie. Das Potential tief im Inneren der Schicht hängt dagegen kaum von der konkreten Wahl von ϵ ab. Aufgrund dieser Argumente kann die dielektrische Konstante als der Parameter identifiziert werden, der näherungsweise die Abschirmung des Potentials an den beiden Grenzflächen beschreibt. Die zunächst empirisch eingeführte Anpassung von ϵ bekommt dadurch eine physikalische Bedeutung. Außer der Interpolationslänge b , die, wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben, nicht besonders kritisch ist und ebenfalls einem Skalierungsgesetz gehorcht, kommt das atomare Modell ohne zusätzliche variable Parameter aus. Für alle übrigen Parameter wurden experimentelle Literaturwerte verwendet. Aus diesen Gründen stellt das atomare Modell, als natürliche Erweiterung des Kontinuumsmodells, vermutlich bereits eine sehr genaue Beschreibung der physikalischen Wirklichkeit dar.

Abschließend sollen noch die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment diskutiert werden, mit dem Ziel, physikalische Gründe und die Näherungen der Rechnung als mögliche Ursachen zu unterscheiden:

- i) Das Absinken der Energien der Zustände $n=2,3$ in der Resonanz wird unterschätzt. Das liegt vermutlich daran, daß das Modell die Abschirmung am Metall nicht ganz richtig beschreibt, das Potential dort also tatsächlich stärker anziehend ist.
- ii) Die ($n=1$)-Lebensdauer bei Monolagenbedeckung wird eher unterschätzt. Die Ursache dafür ist vermutlich dieselbe wie unter i).
- iii) Die Rechnung ergibt durchweg eine zu große Lebensdauern für den Zustand $n=2$. In Kapitel 4 wurde gezeigt, daß für den ($n=2$)-Zustand auch die Möglichkeit besteht, durch resonante Interbandstreuung in den ($n=1$)-Zustand zu zerfallen. Dieser Kanal trägt mit ca. 50% zur gesamten Zerfallsrate bei und existiert auch

auf den Edelgasschichten (siehe Kapitel 5.4). Da hier der Endzustand nicht im Metall liegt, kann die Näherung der “bulk penetration“ nur bedingt angewandt werden, vielmehr sollte der räumlich Überlapp der beiden Zustände in die Lebensdauer eingehen. Da der Mechanismus der resonanten Interbandstreuung leider nicht aufgeklärt werden konnte, wurde darauf verzichtet, die Abschätzung der Lebensdauern dementsprechend zu erweitern.

iv) Die ($n=1$)-Lebensdauer auf den Ar-Schichten wird unterschätzt.

Vermutlich ist der Literaturwert der Elektronenaffinität $EA=+0.25$ eV ein wenig zu klein (vgl. Tab. C.2).

Allgemein ist es sehr erstaunlich, daß die Näherung der “bulk penetration“ zur Berechnung der Lebensdauern derart gut funktioniert. Der Grund liegt, in Analogie zur sauberen Cu(100)-Oberfläche, wahrscheinlich darin, daß sich die nichtlokalen Beiträge der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung gegenseitig kompensieren [50] (vgl. Kapitel 3.1).

5.2 Quantenschwebungen

Die Quantenschwebungen runden das Bild von der Wirkung der Edelgasschichten auf Elektronen in Bildpotentialzuständen ab. Sie erlauben zum einen, mit Hilfe der Quantendefektformel Gl. 1.1 die Bindungsenergien aller Bildpotentialzustände mit großer Präzision zu bestimmen. Zum anderen ist es bemerkenswert, daß Kohärenzphänomene auch auf den Edelgasschichten beobachtet werden können. Der Zerfall der Phasenkohärenz wird durch eine Störung der Ordnung an der Oberfläche stark beschleunigt [20]. Das lange Anhalten der Quantenschwebungen belegt daher, daß die Schichten wohldefiniert und atomar glatt präpariert wurden. Die Meßsignale sind zum Teil sehr klein, so daß die Datenbasis nicht so umfangreich ist wie für die Zustände $n=1$ und $n=2$. Sie umfaßt die ($n=3/4$)- und ($n=4/5$)-Quantenschwebungen bis Doppellagenbedeckung. Die Meßdaten sind in Abb. 5.15–5.17 zu sehen, die Ergebnisse sind in Tab. 5.5 zusammengestellt. Die Auswertung wurde genauso wie für die saubere Oberfläche mit Gl. B.9 durchgeführt (vgl. Kapitel 3.1). Aus der Oszillationsperiode T läßt sich sofort der Energieabstand zweier benachbarter Zustände $\delta E = h/T$ bestimmen. Je größer also die Oszillationsperiode, desto schwächer sind die Zustände gebunden. Äquivalent dazu ist der Quantendefekt a umso größer, je kleiner der Energieabstand ist (vgl. Gl. 1.1).

Wie schon in Kapitel 5.1, führen die Xe- bzw. Kr-Schichten zu einander ähnlichen Effekten (Abb. 5.15 bzw. 5.16). Durch Adsorption der Monolage sinkt die Oszillationsperiode sowohl der ($n=3/4$)- als auch der ($n=4/5$)-Schwebung zunächst ab – die Zustände sind also stärker gebunden –, um auf der Doppelschicht wieder anzusteigen. Dabei sinken die Oszillationsperioden für Xe stärker ab als für Kr. Im Gegensatz dazu steigen die Oszillationsperioden im Fall von Ar bereits ab der Monolage an. Für

	$a_{3/4}$	$\delta E_{3/4}$ (meV)	$a_{4,5}$	$\delta E_{4/5}$ (meV)	τ_3 (fs)	τ_4 (fs)
Cu(100)	0.161	36.0 ± 0.9	0.120	17.6 ± 0.3	330 ± 15	650 ± 40
Xe 1 ML	0.024	40.6 ± 1.8	-0.106	20.6 ± 0.7	540^{+50}_{-100}	1040 ± 150
Xe 2 ML	0.187	35.3 ± 0.9	0.134	17.5 ± 0.3	670 ± 70	1460^{+200}_{-300}
Kr 1 ML	0.078	39.7 ± 1.0	-0.006	19.9 ± 0.4	570 ± 70	1030 ± 150
Kr 2 ML	0.147	36.5 ± 0.9	0.098	17.9 ± 0.4	760 ± 70	1520 ± 200
Ar 1 ML	0.268	33.0 ± 1.3	0.243	16.3 ± 0.3	681 ± 70	1510 ± 300
Ar 2 ML	0.482	27.8 ± 0.6	0.500	13.9 ± 0.3	1340 ± 200	1890^{+2000}_{-400}

Tab. 5.5: Zusammenfassung der Ergebnisse der Quantenschwebungen: Sauberes Cu(100) und 1–2 ML Xe, Kr und Ar. Quantendefekte a , daraus berechnete Energieabstände δE und Lebensdauern τ sind angegeben.

alle drei Edelgase läßt sich weiter ein Ansteigen der Lebensdauern mit wachsender Bedeckung ausmachen. Aus Tab. 5.5 ist ersichtlich, daß der Lebensdaueranstieg für Kr nur ein klein wenig größer ist als für Xe, für Ar dagegen deutlich stärker.

Die Meßkurven, vor allem die von Xe und Kr, werden von einem scharfen Maximum zum Zeitpunkt Null dominiert, das auf der sauberen Oberfläche nicht zu sehen ist. Solch ein Maximum wurde bereits in Kapitel 5.1 für den ($n=2$)-Zustand auf den Ar-

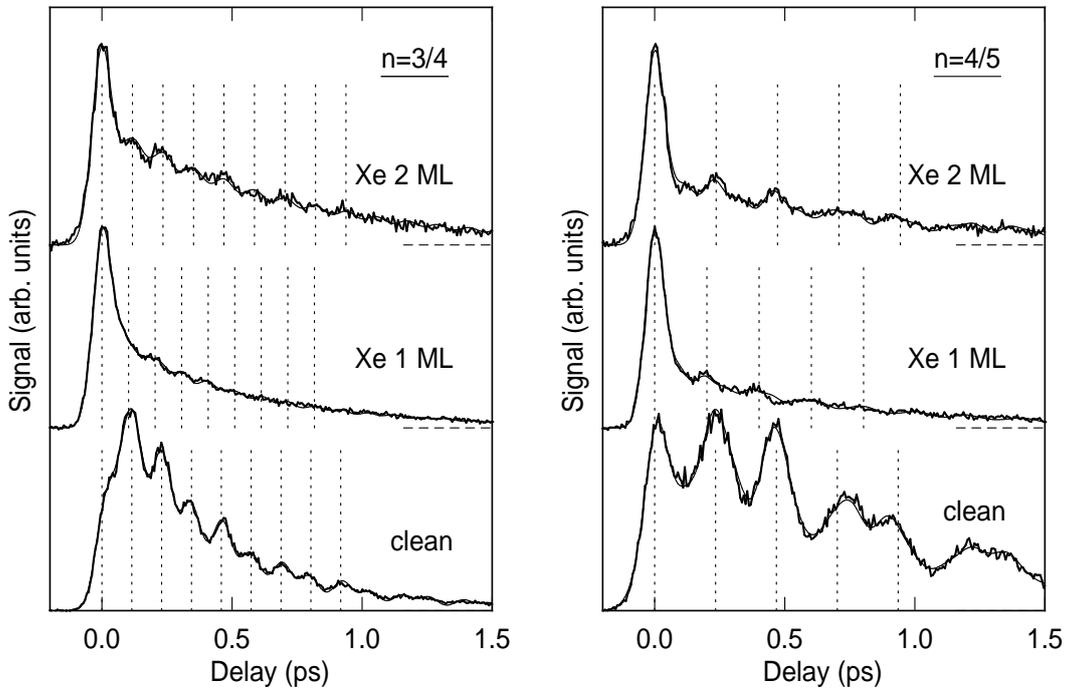


Abb. 5.15: Quantenschwebungen für 0–2 ML Xe/Cu(100): $n=3/4$ (links), $n=4/5$ (rechts).

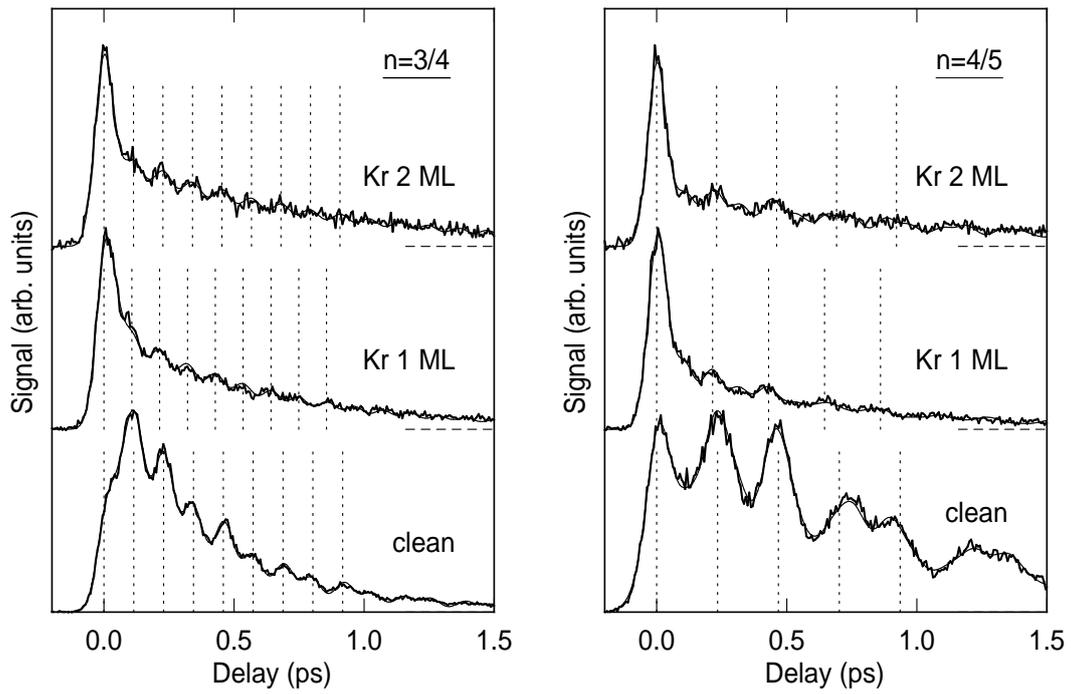


Abb. 5.16: Quantenschwebungen für 0–2 ML Kr/Cu(100).

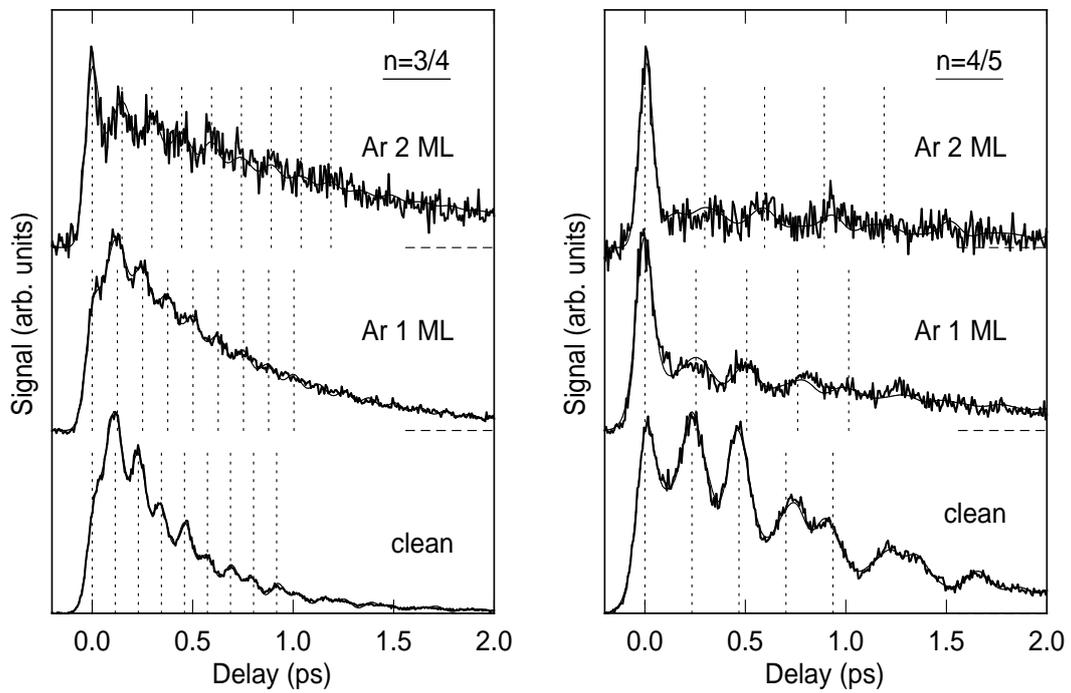


Abb. 5.17: Quantenschwebungen für 0–2 ML Ar/Cu(100).

Multilagen beschrieben. Es ist nur zu einem kleinen Teil auf den kohärenten “Spike“ zurückzuführen, der durch die konstruktive Interferenz aller Zustände zum Zeitpunkt Null zustande kommt. Die Erklärung dafür wird in Kapitel 5.3 gegeben.

Die gemessenen Oszillationsperioden und Lebensdauern sind in Abb. 5.18 zusammen mit den numerischen Ergebnissen des atomaren Modells graphisch aufbereitet. Das Verhalten der hohen Quantenzustände ist dem des ($n=2$)-Zustands in Kapitel 5.1 sehr ähnlich (vgl. Abb. 5.14) und soll daher nicht mehr detailliert diskutiert werden. Diese Ähnlichkeit läßt sich durch die gleiche energetische Lage der Zustände über bzw. unter dem Leitungsbandminimum verstehen. Dementsprechend müssen die Elektronen durch die Ar-Schichten tunneln, die gemessene ($n=3$)-Lebensdauer steigt exponentiell mit der Schichtdicke an. Für den ($n=4$)-Zustand läßt sich dies wegen der schlechten Statistik auf 2 ML Ar leider nicht so schön beobachten. Auf den Xe- und Kr-Schichten hat der gemessene Lebensdaueranstieg zwischen 1 ML und 2 ML einen

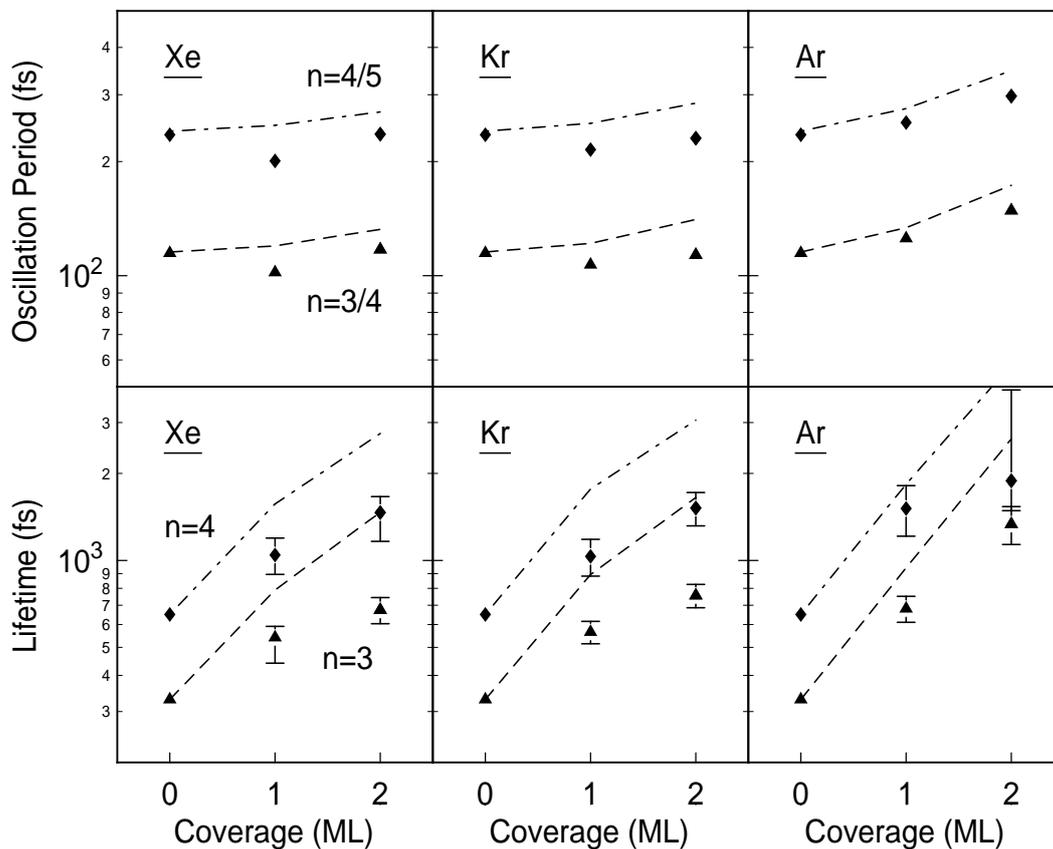


Abb. 5.18: Bedeckungsabhängigkeit der Oszillationsperioden (obere Reihe) und Lebensdauern (untere Reihe) für Xe, Kr und Ar (von links nach rechts). Experimentelle Daten sind als Symbole, Ergebnisse der Simulation im atomaren Modell als Linien dargestellt (halb-logarithmische Auftragung). Die Fehlerbalken der Oszillationsperioden sind kleiner als die Symbolgröße.

Knick. Dieses Verhalten wird auch von den Rechnungen reproduziert und weist darauf hin, daß die erste Quantentopfresonanz für die höheren Zustände $n=3,4$ bereits ein wenig früher einsetzt als für den Zustand $n=2$. Weiter liegen die berechneten Lebensdauern über dem Experiment. Die Gründe dafür wurden bereits in Kapitel 5.1 für den ($n=2$)-Zustand diskutiert. Auffallend ist, daß die Theorie die Bindungsenergien (Oszillationsperioden) unterschätzt (überschätzt), vor allem wird die Energieabsenkung durch Adsorption der Monolagen von Xe und Kr nicht einmal qualitativ wiedergegeben. Diese Diskrepanz ist für den ($n=2$)-Zustand ebenfalls vorhanden (siehe Abb. 5.14), ist hier aber wegen der hohen Präzision der Quantenschwebungsspektroskopie viel deutlicher sichtbar. Diese Abweichung kommt nicht überwiegend, wie vielleicht zu vermuten wäre, von der Skalierung der dielektrischen Konstante im atomaren Modell, das mit einem gegenüber dem Literaturwert kleinerem ϵ berechnet wurde. Die Ursache liegt vielmehr in nichttrivialen Details des Potentials, die vom Modell nicht berücksichtigt werden. Die Messung ist also ein hochgenauer Test für die Qualität eines Modellpotentials, das auf jeden Fall die richtigen Bindungsenergien ergeben muß.

5.3 Entwicklung der elektronischen Struktur und Grenzflächenzustände

Naturam expelles furca tamen usque recurret.
(Horaz, epist. I, XX)

5.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Eine experimentelle Beobachtung wurde bis jetzt völlig außer Acht gelassen. Auf den Ar-Schichten taucht bei der Bedeckung von 4 ML in der Kreuzkorrelationskurve des ($n=2$)-Zustands zum Zeitnullpunkt ein überaus starkes und sehr scharfes Maximum auf (Abb. 5.6 aus Kapitel 5.1). Bei genauerem Hinsehen findet man in der ($n=1$)-Kurve bei 5 ML Bedeckung auch ein solches Maximum, das allerdings schwächer ausgeprägt ist. Hierbei muß es sich um einen sehr kurzlebigen Zustand handeln, der bei kleineren Bedeckungen noch nicht vorhanden ist. Um dies genauer zu untersuchen, wurde eine Serie von Spektren zur Zeitverzögerung Null zwischen Pump- und Abfragepuls aufgenommen, die in Abb. 5.19 zusammengefaßt sind.

Tatsächlich taucht ab etwa 3 ML ein neuer, breiter Zustand auf, dessen Intensität mit wachsender Bedeckung ansteigt. Das Signal nimmt in Richtung auf das Vakuumniveau und darüber hinaus zu, die Abschneidekante kommt offensichtlich daher, daß die Photonenenergie des UV-Pumplichts nicht ausreicht, um Elektronen noch höher anzuregen.

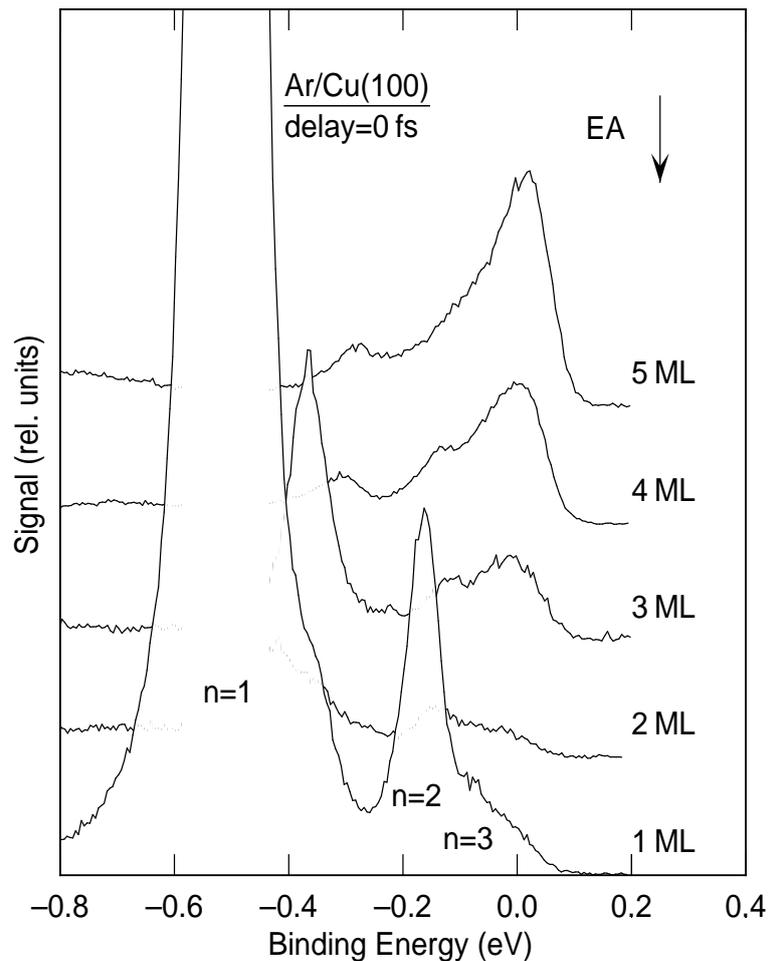


Abb. 5.19: Spektren für 1–5 ML Ar, aufgenommen zur Zeitverzögerung Null zwischen Pump- und Abfragepuls. Die Spektren sind absolut skaliert.

Ganz anders stellt sich die Situation für die Xe- und Kr-Schichten dar (Abb. 5.20 bzw. 5.21). Hier tritt für 1–2 ML über dem Vakuumniveau eine breite Struktur auf, die bei höheren Bedeckungen verschwindet. Diese Struktur ist in den Messungen der Quantenschwebungen (Kapitel 5.2) als kurzlebiges Maximum ebenfalls sichtbar. Auffallend ist für Kr das stark erhöhte ($n=2$)-Signal bei 4 ML Bedeckung.

5.3.2 Diskussion und Modellierung

Die nun folgende Diskussion konzentriert sich zunächst auf die Ar-Schichten und soll zu Beginn mit qualitativen Argumenten geführt werden. In Abb. 5.19 ist die energetische Lage des Leitungsbandminimums im Ar Festkörper bei 0.25 eV oberhalb des Vakuumniveaus durch einen Pfeil angedeutet. Da die Intensität des neuen Zustands zu dieser Energieposition hin anwächst, liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei gerade um das Affinitätsniveau der Ar-Schichten handelt. Die Frage ist nun, warum

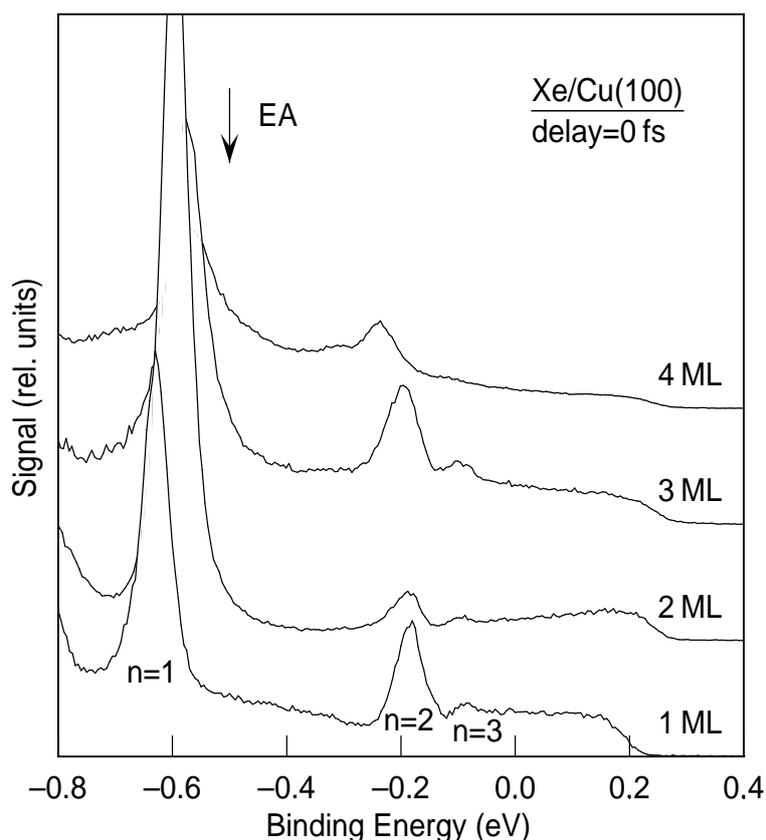


Abb. 5.20: Daten für 1–4 ML Xe, analog zu Abb. 5.19

dieses im Experiment sichtbar ist. Da das Affinitätsniveau über dem Vakuumniveau liegt, handelt es sich dabei um einen vakuumseitig nicht gebundenen Zustand mit einer vermutlich sehr kurzen Lebensdauer. Diese Resonanz ist daher energetisch sehr verbreitert, so daß sich ihre Flanke bis unter das Vakuumniveau erstreckt, wo sie mit 2PPE beobachtet werden kann. In diesem Bild ist auch verständlich, warum das Affinitätsniveau auf den Xe- und Kr-Schichten nicht zu sehen ist. Für diese liegt es 0.5 eV bzw. 0.3 eV unterhalb des Vakuumniveaus und muß daher ein gebundener Zustand sein. Dort existieren jedoch als einzige die Bildpotentialzustände. Das Affinitätsniveau läßt sich trotzdem indirekt beobachten: Mit zunehmender Bedeckung liegen aufgrund des Quantentopf-Effekts die höheren Zustände $n=2,3$ überwiegend in der Adsorbatschicht und ihre Energie-Eigenwerte konvergieren gegen das Leitungsbandminimum. Dies macht sich unter anderem auch in dem erhöhten ($n=2$)-Signal auf 4 ML Kr bemerkbar. Einzig im Fall geringer Schichtdicken von 1–2 ML liegt die energetisch niedrigste Resonanz vermutlich noch oberhalb des Vakuumniveaus, da die Lokalisation des Elektrons in einer dünnen Schicht nach der Unschärferelation dessen Energie stark nach oben schiebt. Führt das Elektron z.B. in einer 3.6 \AA , d.h. eine Atomlage, dicken Xe-Schicht eine Halbschwingung aus, was gerade dem Grund-

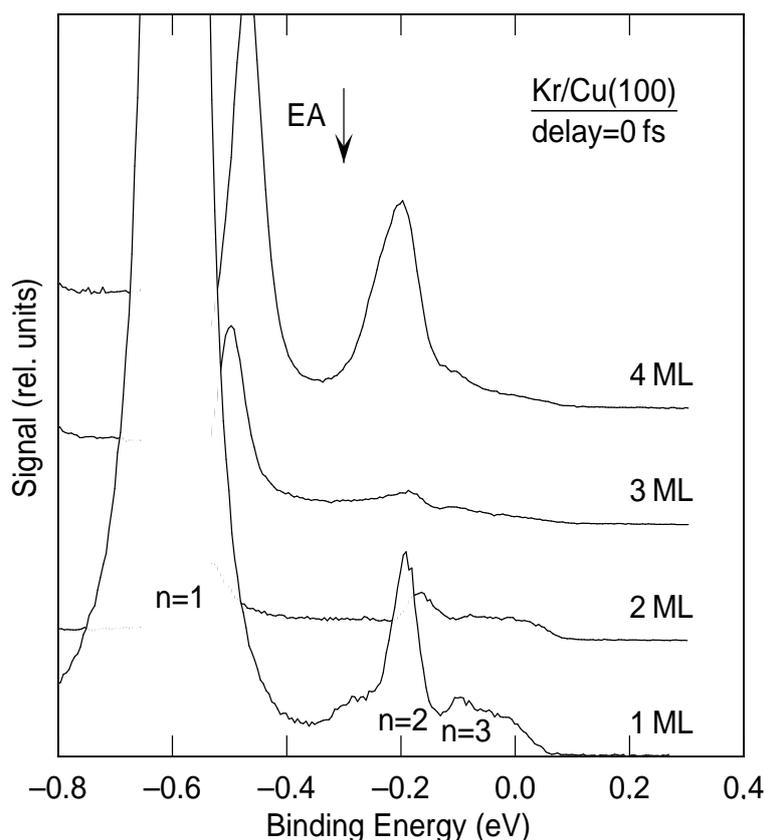


Abb. 5.21: Daten für 1–4 ML Kr, analog zu Abb. 5.19

zustand entspricht, besitzt es eine kinetische Energie von ~ 3 eV. Für freie einzelne Atome hingegen kann sich die Elektronenwellenfunktion ungehindert ausdehnen, so daß die Affinitätsniveaus von Xe, Kr und Ar nur ca. 0.45 eV, 0.42 eV bzw. 0.37 eV über dem Vakuumniveau liegen [105].

Die in Anhang C entwickelten Methoden ermöglichen es, mit dem atomaren Modell die elektronische Struktur der Edelgasschichten oberhalb des Vakuumniveaus numerisch zu berechnen. Die Wellenfunktionen der Resonanzen werden dabei analog zu den Endzuständen der 2PPE bestimmt. Als Maß für eine Resonanz wird die Wahrscheinlichkeitsdichte in der Adsorbatschicht als Funktion der Elektronenenergie berechnet. Das Ergebnis für die Ar-Schichten zeigt Abb. 5.22. Für kleine Bedeckungen sind die Resonanzen stark zu höheren Energien hin verschoben und weisen eine große Linienbreite auf. Beides ist auf das Einsperren des Elektrons in eine dünne Schicht zurückzuführen: Zum einen ist, wie soeben diskutiert, seine kinetische Energie groß, zum anderen anderen dringt die Wellenfunktion an der Oberfläche der Adsorbatschicht in das Vakuum hinaus, was eine sehr kurze Lebensdauer bedingt. Ferner kommt für jede neue Lage eine weitere Resonanz hinzu, da das Elektron jeweils eine zusätzliche Halbschwingung in der Schicht ausführen kann. Mit steigender Bedeckung werden

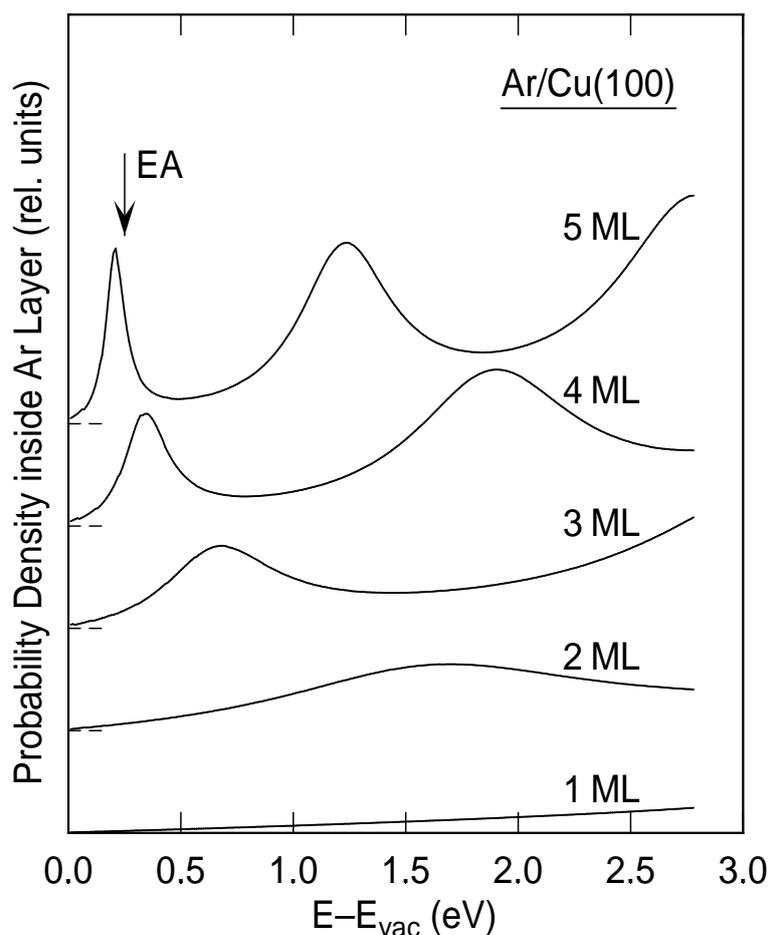


Abb. 5.22: Berechnete Resonanzspektren für 1–5 Monolagen Ar (siehe Text).

die Resonanzen zunehmend schärfer und konvergieren rasch zum Minimum des Leitungsbandes. Die elektronische Struktur unbesetzter elektronischer Zustände in Edelgasadsorbatschichten wurde von L. Sanche *et al.* [107, 108] bzw. von P. Feulner und Mitarbeitern [109] experimentell untersucht. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Rechnung sind mit den Spektren der letzteren Arbeit qualitativ identisch.

Bei genauer Betrachtung von Abb. 5.22 fällt auf, daß bei einer Bedeckung von 5 ML die niedrigste Resonanzenergie bereits unter dem Leitungsbandminimum liegt. Um sicherzustellen, daß es sich dabei nicht um ein numerisches Artefakt handelt, wurden die Rechnungen für sehr große Schichtdicken bis zu 50 ML durchgeführt. Das kleine Teilbild von Abb. 5.23 zeigt die Entwicklung der drei niedrigsten Resonanzenergien in Abhängigkeit von der Bedeckung. Diese konvergieren für große Schichtdicken nicht zum Minimum des Leitungsbandes, sondern zu Energien, die leicht darunter liegen. Zudem wird der energetische Abstand zweier benachbarter Resonanzen mit zunehmender Resonanzenergie kleiner – eine Eigenschaft, die an die Rydbergserie der Bildpotentialzustände erinnert. Die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten sind

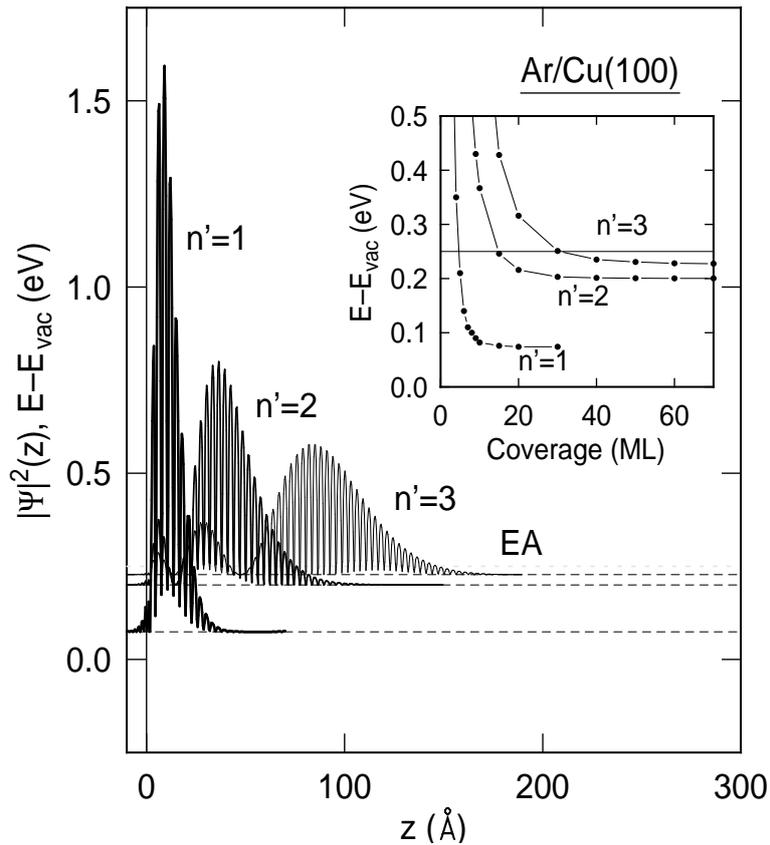


Abb. 5.23: Wahrscheinlichkeitsdichten der ersten drei Bildpotentialresonanzen der Ar-Multilage. Der Ursprung der Ortsachse entspricht, wie durchgehend in dieser Arbeit, der Edelgas/Metall-Grenzfläche. Das kleine Teilbild zeigt die Entwicklung der Resonanzenergien mit wachsender Bedeckung.

in dem großen Teilbild dargestellt. Überraschenderweise ähneln sie keineswegs stehenden Wellen, wie man vielleicht erwartet hätte, sondern gleichen vielmehr denen der Bildpotentialzustände. Im Gegensatz zu diesen befinden sich die Elektronen aber vollständig in der Adsorbatschicht. Die Wellenfunktionen sind entsprechend dem Potential der Edelgasatome periodisch moduliert und ihre räumliche Ausdehnung ist wesentlich größer als auf der sauberen Oberfläche (vgl. Abb. 1.1).

Abb. 5.24 bringt Klarheit über die Natur der Resonanzzustände: Diese sind Eigenzustände des durch das Adsorbat abgeschirmten Bildpotentials des Metalls und sind an der Metall/Edelgas-Grenzfläche lokalisiert. An der Edelgas/Vakuum-Grenzfläche existieren gleichzeitig die eigentlichen Bildpotentialzustände, deren Wahrscheinlichkeitsdichte überwiegend vor der Schicht liegt, als Eigenzustände des durch die Polarisation des Adsorbats modifizierten Bildpotentials. Warum es die Grenzflächenzustände geben muß, läßt sich mit einem einfachen Gedankenexperiment verstehen: Falls der gesamte Vakuumbereich mit Edelgas ausgefüllt wäre, würde es nur noch das

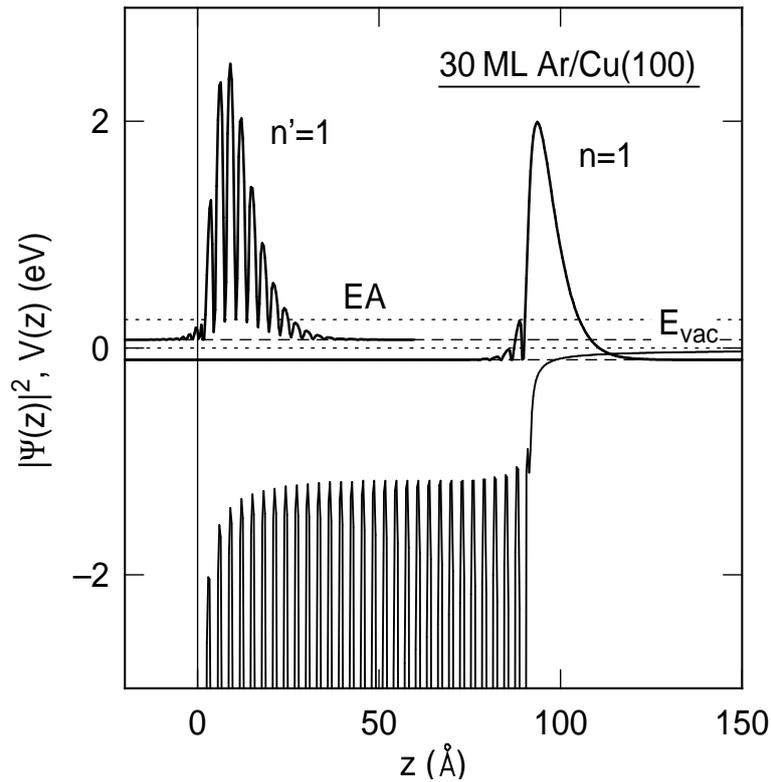


Abb. 5.24: Wahrscheinlichkeitsdichten der jeweils niedrigsten Zustände auf 30 ML Ar: Grenzflächenzustand $n'=1$ (links) in der Schicht und Bildpotentialzustand $n=1$ (rechts) vor der Schicht.

anziehende Potential an der Metall/Edelgas-Grenzfläche geben. Die niedrigste Energie frei beweglicher Elektronen wäre dann nicht das Vakuumniveau, sondern das Minimum des Leitungsbandes, das den natürlichen Referenzpunkt der Bindungsenergien darstellt.

Um das Bild abzurunden, wurden weiter die Eigenschaften der Bildpotentialzustände vor den Ar-Multilagern berechnet (Abb. 5.25). Die Bindungsenergien konvergieren auch für sehr dicke Schichten gegen das Vakuumniveau, ebenso sagt das Modell ein exponentielles Anwachsen der Lebensdauern mit der Schichtdicke voraus, die bei 50 ML bereits in den Bereich von zehntausenden von Jahren kommen. Diese extrem langen Lebensdauern ergeben tatsächlich einen Sinn: Auf flüssigen Helium, das ebenfalls über eine stark repulsive Elektronenaffinität verfügt, wurde im Experiment keine endliche Lebensdauer der Bildpotentialzustände festgestellt [110]. In der Praxis werden jedoch Defekte beim Wachstum der Ar-Schichten den Anstieg der Lebensdauern begrenzen.

Die letzte offene Frage ist, was mit den Bildpotentialzuständen auf sehr dicken Xe- und Kr-Schichten geschieht, für die das Leitungsbandminimum unter dem Vakuumniveau liegt. Als Beispiel sind die Resultate der Rechnung für Xe in Abb. 5.26

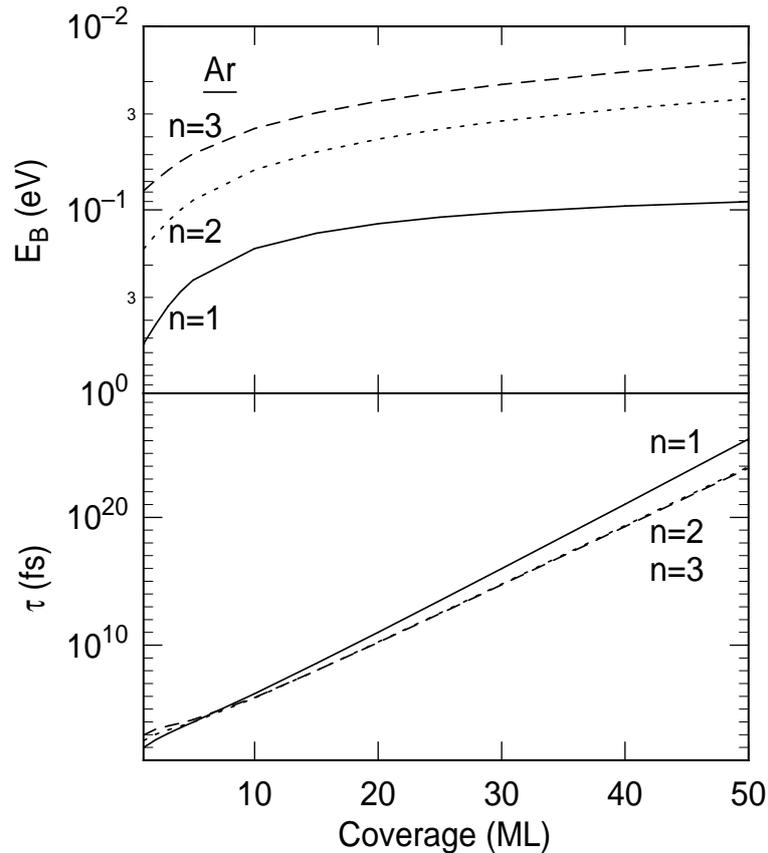


Abb. 5.25: Berechnete Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildpotentialzustände $n=1,2,3$ für 1–50 ML Ar. Die halblogarithmische Skala macht das exponentielle Anwachsen der Lebensdauern mit der Schichtdicke besonders deutlich.

zusammengefaßt, die Ergebnisse für Kr sind qualitativ identisch. In der doppeltlogarithmischen Darstellung sind die Resonanzen der höheren Zustände $n=2,3$ aufgrund des Quantentopf-Effekts am Absinken der Energien und Lebensdauern deutlich erkennbar. Da die Wellenfunktion des ($n=2$)-Zustands gerade einen Knoten besitzt, durchläuft dieser eine Resonanz, der ($n=3$)-Zustand mit zwei Knoten durchläuft zwei davon. Bemerkenswerterweise konvergieren die Lebensdauern aller drei Zustände im Grenzfall hoher Bedeckungen jeweils gegen einen konstanten Wert. Das liegt daran, daß sich dann die Wellenfunktionen – auch die des ($n=1$)-Zustands – vollständig in der Adsorbatschicht befinden und die Bildpotentialzustände somit zu Zuständen der Metall/Edelgas-Grenzfläche werden. Dies ist auch an den Bindungsenergien ersichtlich: Die Rydbergserie konvergiert nun gegen das Xe-Affinitätsniveau und nicht mehr gegen das Vakuumniveau. In der Abbildung lassen sich drei Bedeckungsbereiche unterscheiden, in denen sich die Elektronen jeweils unterschiedlich verhalten. Nur für sehr kleine Bedeckungen von 1–2 ML weisen die Elektronen die Eigenschaften reiner Bildpotentialzustände auf. Daran schließt sich bis ~ 20 ML ein Übergangsbereich

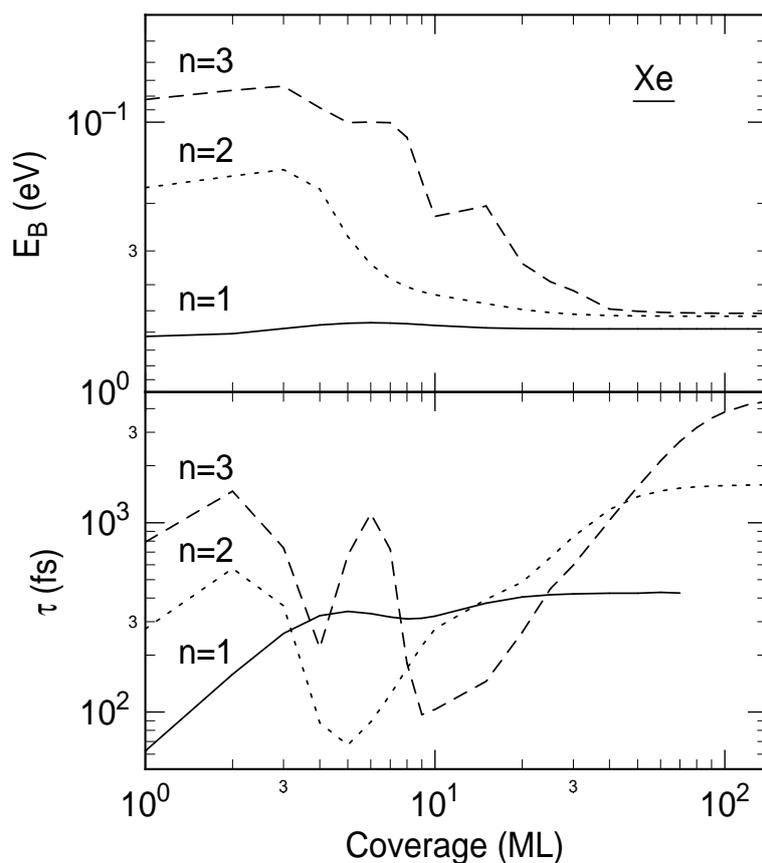


Abb. 5.26: Berechnete Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildpotentialzustände $n=1,2,3$ für 1–140 ML Xe. Die Daten sind der besseren Übersichtlichkeit halber doppeltlogarithmisch aufgetragen.

an, der durch die Resonanzstruktur der Zustände $n=2,3$ gekennzeichnet ist. Bei noch höheren Bedeckungen halten sich die Elektronen zunehmend in der Edelgasschicht auf und nehmen schließlich den Charakter von Grenzflächenzuständen an. Das ist schließlich der tiefere physikalische Grund für die experimentell beobachtete Sättigung der ($n=1$)-Lebensdauer auf den Xe- und Kr-Lagen: Da für diese Edelgase das Affinitätsniveau unter dem Vakuumniveau liegt, ist es für die Elektronen energetisch günstiger, wenn sie sich in der Schicht aufhalten. Im Fall von Ar hingegen kann es diesen Übergang zwischen Bildpotentialzuständen im Vakuum und Grenzflächenzuständen in der Schicht nicht geben, da dessen Affinitätsniveau über dem Vakuumniveau liegt. Folglich existieren dort auch bei hohen Bedeckungen beide Klassen von Zuständen, zwischen denen klar unterschieden werden kann. Der Fairneß halber muß noch hinzugefügt werden, daß auf die mögliche Existenz der Grenzflächenzustände von Harris und Mitarbeitern bereits 1997 hingewiesen wurde [30]. Diese beobachteten an dem System Xe/Ag(111) ebenfalls eine Sättigung der ($n=1$)-Lebensdauer mit zunehmender Bedeckung, die ansatzweise mit der Vermutung erklärt wurde, daß die Bildpotential-

zustände für dicke Schichten in Grenzflächenzustände in der Schicht übergehen.

Da die Grenzflächenzustände eine bisher unbekannte neue Klasse von Zuständen sind, die sich als theoretische Vorhersage aus dem in dieser Arbeit entwickelten atomaren Modell ergeben, wurden ihre Eigenschaften systematisch untersucht. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tab. 5.6 wiedergegeben. Es stellt sich heraus, daß ihre Bindungsenergie E_B relativ zum Affinitätsniveau und ihre räumliche Ausdehnung $\langle z \rangle$ wie $E_B \propto m_{eff}/\epsilon^2$ bzw. $\langle z \rangle \propto \epsilon/m_{eff}$ mit der dielektrischen Konstante ϵ und der effektiven Masse m_{eff} skalieren. Diese Eigenschaft ist von den Mott-Wannier-Exzitonen der Halbleiterphysik gut bekannt. Man kann die Grenzflächenzustände daher auch als Exzitonen auffassen. Im Unterschied zu diesen wird hier die Rolle des Lochs von der Bildladung im Metall übernommen. Strenggenommen sind in dieser Nomenklatur auch die eigentlichen Bildpotentialzustände Exzitonen. Die Abgrenzung zu den "Bildladungsexzitonen" an der Metalloberfläche geschieht allein durch die Lokalisierung der Elektronen – einmal im Vakuum und einmal in der Adsorbatschicht – und ist nur im Fall von Ar eindeutig. Aus der Rechnung ergeben sich schließlich bemerkenswert lange Lebensdauern für den Zerfall ins Volumen, die für den niedrigsten Zustand $n'=1 \sim 200\text{--}400$ fs betragen.

Nachdem die Theorie neue Zustände an der Metall/Edelgas-Grenzfläche vorhergesagt hat, stellt sich die Frage nach deren Beobachtbarkeit im Experiment. Vor allem sollten sie in den bereits zitierten Experimenten zur Schwellenelektronenspektroskopie an Edelgasmultilagen zu sehen sein [111, 109]. Tatsächlich finden sich in den Spektren von Ne-Multilagen scharfe Strukturen unterhalb des Vakuumniveaus. Diese treten allerdings nur auf, wenn Volumen-Exzitonen resonant angeregt werden, und sind da-

	ϵ	m_{eff}	E_B (eV)	τ (fs)	$\langle z \rangle$ (Å)
Xe $n'=1$	1.65	0.32	-0.083	424	20
			-0.023	1717	72
			-0.011	4374	154
Kr $n'=1$	1.50	0.40	-0.125	288	15
			-0.035	1139	52
			-0.016	2894	111
Ar $n'=1$	1.35	0.47	-0.178	186	11
			-0.052	708	40
			-0.024	1676	84

Tab. 5.6: Berechnete Eigenschaften der Grenzflächenzustände in Xe-, Kr- und Ar-Multilagen auf Cu(100): Bindungsenergien E_B relativ zum Affinitätsniveau, Lebensdauern τ für den Zerfall ins Metall und Erwartungswert des Ortsoperators $\langle z \rangle$. Die in der Rechnung verwendete Dielektrizitätskonstante ϵ sowie die effektive Masse m_{eff} (in freien Elektronenmassen) sind ebenfalls angegeben.

her darauf zurückzuführen, daß diese an der Oberfläche autoionisieren. Die Grenzflächenzustände sind also experimentell bis jetzt noch nicht nachgewiesen. Das liegt vermutlich daran, daß ihre Wellenfunktion vollständig in der Edelgasschicht liegt, und sie daher nur schwach an die Kontinuumszustände des Vakuums koppeln. Einen experimentellen Ausweg bietet die Zweiphotonen-Photoemission: Absorption von IR-Licht mit einer Photonenenergie von ~ 1 eV könnte die Grenzflächenelektronen in das Leitungsband heben. Da sie dort sehr beweglich sind, könnten sie ins Vakuum gelangen und nachgewiesen werden. Ein solches Experiment wäre interessant, da die Energieabstände der Grenzflächenzustände Aufschluß über den genauen Verlauf des Potentials direkt vor dem Metall geben. Zudem wäre es möglich, die energetische Lage des Affinitätsniveaus mit bisher nicht erreichbarer Präzision zu bestimmen.

5.4 Winkelabhängigkeit der Lebensdauern

Mit der Variation des Emissionswinkels, der Bedeckung und der Hauptquantenzahl des betrachteten Zustands tut sich ein weiterer Parameterraum auf, den zu ergründen im Zeitrahmen einer Doktorarbeit kaum möglich ist. Zudem gestalten sich die Experimente, bedingt durch teilweise kleine Signale und einen großen Untergrund, nicht immer leicht. Die in diesem Kapitel vorgestellte Datenbasis ist daher bei weitem nicht vollständig und umfaßt vor allem den ($n=1$)-Zustand auf den Edelgas-Monoschichten. Der Vergleich mit den Daten der sauberen Cu(100)-Oberfläche ermöglicht es dennoch, Schlußfolgerungen über die in Kapitel 4.2 diskutierten Zerfallsmechanismen zu ziehen. Die Experimente auf den Edelgasschichten bieten auch einen großen Vorteil. Da diese die Bildpotentialzustände vom Metall entkoppeln, liegen die Lebensdauern hier deutlich über der experimentellen Zeitauflösung.

Die beste Serie von Messungen gelang für den ($n=1$)-Zustand auf der Kr-Monolage. Abb. 5.27 zeigt die Kreuzkorrelationen für verschiedene Parallelimpulse, Abb. 5.28 die Zerfallsrate des Signals in Abhängigkeit von der Energie über dem Bandboden. Die Daten weisen eine große Ähnlichkeit zur sauberen Oberfläche auf (vgl. Kapitel 4): i) Die Zerfallszeit wird mit zunehmendem Parallelimpuls rasch kleiner. ii) Die Zerfallsrate steigt fast perfekt linear mit der Anregungsenergie. iii) Es gibt eine zweite, langsame Komponente im Kreuzkorrelationssignal, das mit der Lebensdauer des ($n=2$)-Zustands in normaler Emission zerfällt ($\tau_2=230\pm 35$ fs) und dessen Intensität schlagartig ansteigt, wenn der ($n=1$)-Zustand in Resonanz mit dem ($n=2$)-Zustand am Γ -Punkt kommt (vgl. das kleine Teilbild, Abb. 5.28). Diese drei Beobachtungen legen nahe, daß der Zerfall zurück ins Metall (Volumenzerfall), die Intrabandrelaxation und die resonante Interbandstreuung in gleicher Weise wirksam sind wie auf der sauberen Oberfläche. Die Daten wurden genauso wie in Kapitel 4.2 mit drei verschiedenen Ansätzen ausgewertet (Tab. 5.7): Die Winkelabhängigkeit der Lebensdauer kommt a) ausschließlich vom Volumenzerfall Γ_{\perp} , b) ausschließlich vom Intrabandzerfall Γ_{\parallel}

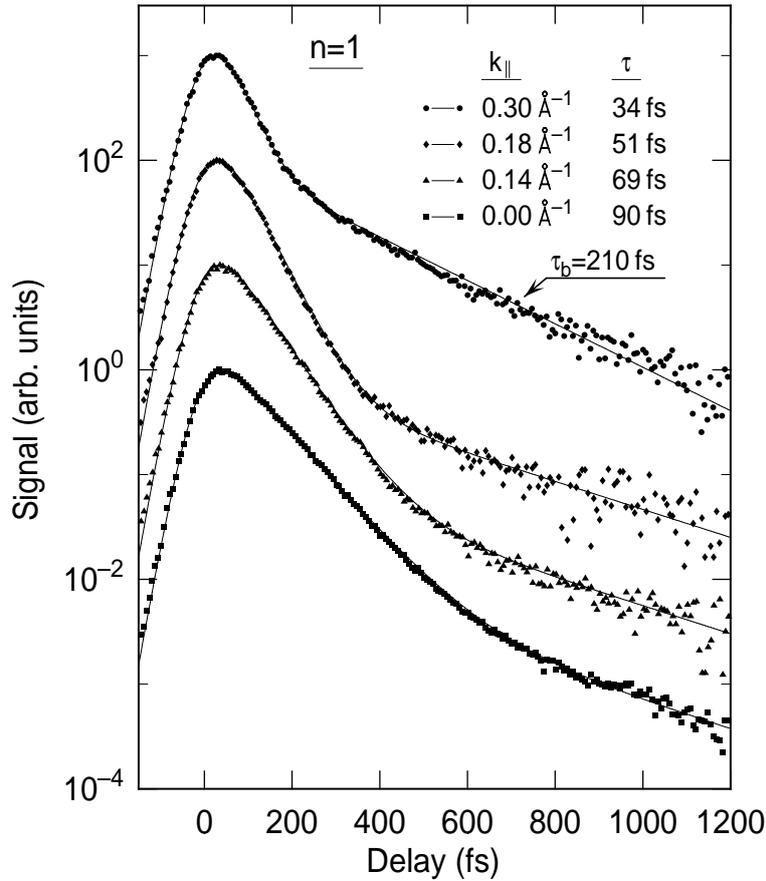


Abb. 5.27: Kreuzkorrelationskurven des ($n=1$)-Zustands auf der Kr-Monolage für verschiedene Parallelimpulse in halblogarithmischer Auftragung.

und c) beide Zerfallskanäle sind gleich stark. Da im Fall der sauberen Oberfläche sowohl das Experiment als auch die Vielteilchentheorie zeigen, daß der Volumen- und Intrabandzerfall mit in etwa gleichen Gewichten zur Steigung $d\Gamma/dE$ beitragen, kommt vermutlich auch im Fall der Kr-Monoschicht das Modell c) der Wirklichkeit am nächsten.

Aus der Tabelle ergeben sich zwei Konsequenzen für die Auswertung der Lebensdauermessungen, die bereits im letzten Kapitel diskutiert wurden: i) Sobald der Intrabandzerfall eingeschaltet ist, mißt das Experiment auch die Sekundärelektronen der Kaskadenprozesse. Dadurch ist die gemessene Zerfallszeit des Signals ca. 20–30% größer als die tatsächliche Lebensdauer der ($n=1$)-Elektronen am Γ -Punkt. ii) Die resonante Interbandstreuung stellt für den ($n=2$)-Zustand einen Zerfallskanal dar, dessen Rate \hbar/τ_{21} fast die Hälfte der gesamten Zerfallsrate am Γ -Punkt ausmacht. Erkenntnis i) begrenzt leider die Genauigkeit der experimentellen Elektronenlebensdauern. Der Intrabandzerfall wurde in der Literatur bisher nicht berücksichtigt und erschwert einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie (siehe auch Kapitel 3.1).

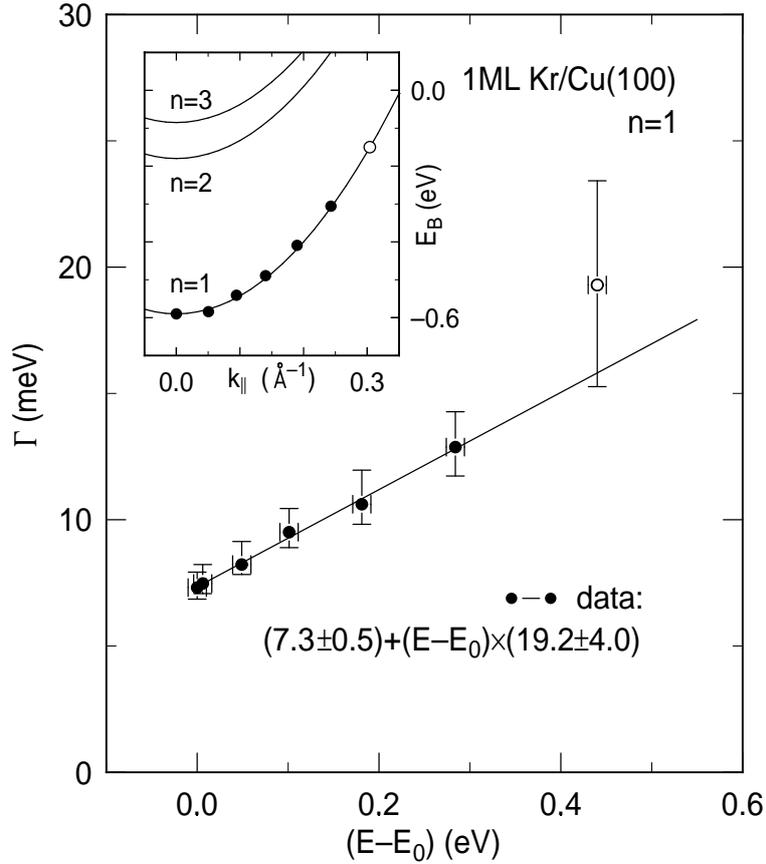


Abb. 5.28: Zerfallsrate $\Gamma = \hbar/\tau$ des ($n=1$)-Zustands auf der Kr-Monolage, aufgetragen gegen die Anregungsenergie über dem Bandboden, analog zu Abb. 4.7 ($\hbar=658$ meVfs). Das kleine Teilbild zeigt die Dispersion der ersten drei Bildpotentialzustände, Meßdaten sind als Punkte gezeichnet.

Modell	$\tau(k_{ } = 0)$	$d\Gamma_{\perp}/dE$	$d\Gamma_{ }/dE$	τ_{21}
a)	89	19	0	600
b)	61	0	19	480
c)	71	9.5	9.5	520

Tab. 5.7: Zusammenfassung der Ergebnisse der numerischen Simulationen, analog zu Tab. 4.1: a) Reiner Volumenzerfall b) reiner Intrabandzerfall c) Volumen- und Intrabandzerfall. Lebensdauern $\tau = \hbar/\Gamma$ sind in fs und Steigungen $d\Gamma/dE$ in meV/eV angegeben ($\hbar=658$ meVfs).

Wie in Kapitel 4.2 bereits erwähnt wurde, ließe sich der Einfluß der Sekundärelektronen durch geeignete Wahl der Photonenenergie der Anregung ausschalten. Wegen des erheblichen technischen Aufwands können solche Messungen jedoch nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden. Trotz dieser Einschränkungen besitzen die Experimente eine hohe Aussagekraft. Vor allem Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Edelgasen und Bedeckungen können, wie gleich gezeigt werden wird, interpretiert werden, ohne im Einzelfall die volle Komplexität der beteiligten Zerfallsmechanismen zu berücksichtigen.

Winkelaufgelöste Experimente wurden auch für die Monolagen von Xe und Ar durchgeführt. Sämtliche Daten sind in Abb. 5.29 zusammengefaßt. Hier ist die – für alle untersuchten Systeme näherungsweise lineare – Energieabhängigkeit $d\Gamma/dE$ der Zerfallsrate gegen die Zerfallsrate in normaler Emission $\Gamma(E_0)$ aufgetragen. Die Daten folgen in einer “universellen“ Beziehung ebenfalls einem ungefähr linearen Zusammenhang (durchgezogene Linie). Daraus ergeben sich drei Schlußfolgerungen: i) $d\Gamma/dE$ und $\Gamma(E_0)$ skalieren in gleicher Weise mit der Kopplung an das Metall. ii) Durch die Adsorbatschicht entstehen keine zusätzlichen Zerfallskanäle. iii) Die Lebensdauer der Elektronen hängt nicht von ihrer Energie relativ zum Affinitätsniveau der Edelgas-schicht ab. Diese Punkte sollen nun genauer diskutiert werden. i) Sowohl der Zerfall der Elektronen am Bandboden zurück in das Metall als auch die Energieabhängigkeit der Lebensdauer aufgrund von Volumen- und Intra-bandzerfall haben als gemeinsa-

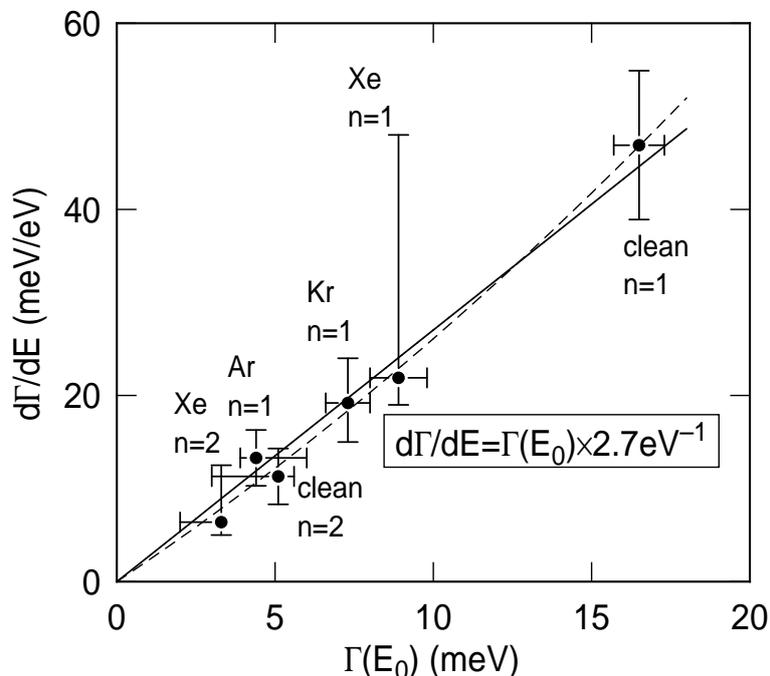


Abb. 5.29: Steigungen $d\Gamma/dE$ in Abhängigkeit von der Zerfallsrate $\Gamma(E_0)$ am Γ -Punkt für $n=1,2$ auf den Monolagen von Xe, Kr und Ar und auf der sauberen Probe (siehe Text).

me Ursache die Elektron-Loch-Paar-Anregung im Metall. Aus diesem Grund müssen beide in erster Näherung in gleicher Weise von der Kopplung an die Metallzustände abhängen. Nach dem Modell der “bulk penetration“ sollte die Intrabandrelaxation allerdings quadratisch mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Metallvolumen skalieren, da hier der Bildpotentialzustand auch gleichzeitig den Endzustand darstellt (vgl. dazu Gl. 1 und Gl. 2 aus Ref. [50]). Tatsächlich stimmt eine Parabel ein wenig besser mit dem Experiment überein (gestrichelte Linie in Abb. 5.29). Die Datenqualität reicht aber leider nicht aus, dieses Verhalten zweifelsfrei zu identifizieren. ii) Es wäre prinzipiell denkbar, daß die Anregung von Phononenmoden in der Adsorbatschicht einen zusätzlichen Beitrag zum Intrabandzerfall liefert. Da jedoch die Debye-Temperaturen der Edelgasfestkörper um einen Faktor 4–6 unter der von Kupfer liegen, reicht die Energie dieser Phononen noch weniger als auf der sauberen Oberfläche aus, um zu einem effizienten Energieverlust der Elektronen zu führen. Ferner sind ionische oder exzitonische Anregungen in den Adsorbatschichten, falls diese defektfrei sind, aufgrund der großen Bandlücken von ~ 10 eV nicht möglich, da zur Anregung der Elektronen nur eine Energie von maximal 4.4 eV zur Verfügung steht. iii) In dem einfachen Bild, das in dieser Arbeit an mehreren Stellen diskutiert wird, kommt die Entkopplung der Bildpotentialzustände durch die Edelgasschichten daher, daß es in diesen unterhalb des Leitungsbandminimums keine erlaubten Zustände gibt, die Elektronen also durch die Schicht tunneln müssen. Daher wäre zunächst zu erwarten, daß die Lebensdauer schlagartig absinkt, sobald bei den winkelabhängigen Messungen die Elektronenenergie die Unterkante des Leitungsbandes erreicht. Der Fehler dieser Argumentation liegt darin, daß das Leitungsbandminimum ebenfalls parallel zur Oberfläche dispergiert. Die Elektronen müßten zur Überwindung der Barriere gleichzeitig ihren Parallelimpuls ändern, was jedoch nicht möglich ist, da dieser an geordneten Oberflächen eine Erhaltungsgröße ist. In anderen Worten ausgedrückt: Die Energie steckt in der Bewegung der Elektronen parallel zur Oberfläche, während hingegen nur die Bewegung senkrecht zur Oberfläche zur Überwindung der Edelgasbarriere beiträgt.

Im folgenden sollen in einer Rückblende auf die Messungen aus Kapitel 5.1 einige Besonderheiten der dort vorgestellten Experimente in normaler Emission diskutiert werden, die in direktem Zusammenhang mit der Winkelabhängigkeit der Lebensdauern stehen. Bisher wurden nur Daten vorgestellt, in denen die resonante Streuung vom (n=2)- in den (n=1)-Zustand beobachtet wurde. Der umgekehrte Prozeß war darin nicht sichtbar, da die (n=1)-Lebensdauer i.a. wesentlich kürzer als die des (n=2)-Zustands ist. Auf 4 ML Kr dagegen ist $\tau_1=270$ fs, $\tau_2=80$ fs, so daß im (n=2)-Signal am Γ -Punkt eine zweite, langsame Komponente sichtbar ist, die von der Streuung aus dem (n=1)-Zustand bei $k_{\parallel} \simeq 0.27 \text{ \AA}^{-1}$ herrührt (Abb. 5.30.)

In der zeitlichen Entwicklung dieser Arbeit wurde der Intrabandzerfall an den Ar-Schichten entdeckt, wo er bei Bedeckungen von 4–5 ML direkt im (n=1)-Meßsignal beobachtet werden kann. So steigt z.B. für 4 ML Ar in Abb. 5.31 die (n=1)-Kreuzkorre-

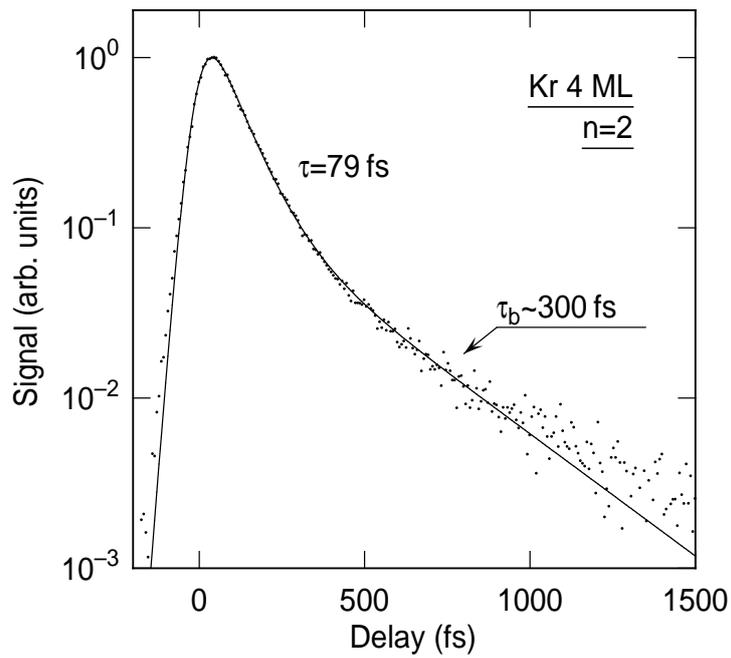


Abb. 5.30: ($n=2$)-Kreuzkorrelationskurve von 4 ML Kr, gemessen in normaler Emission, in halblogarithmischer Darstellung.

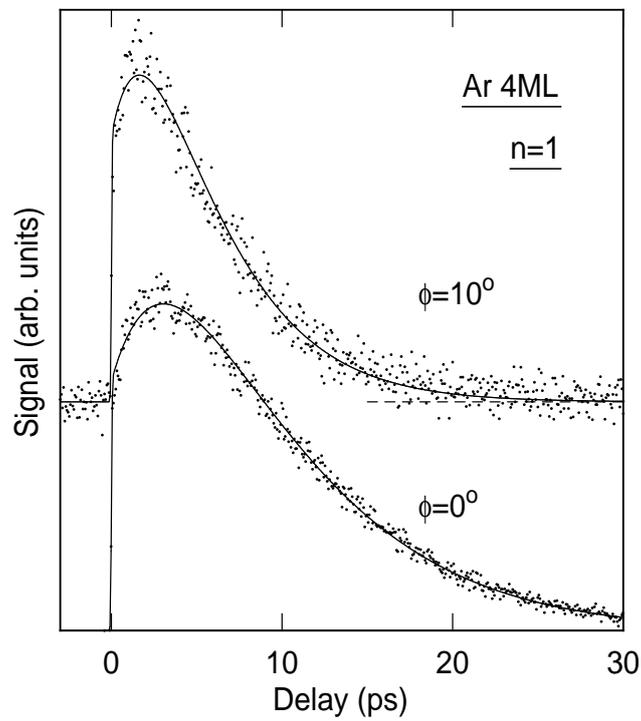


Abb. 5.31: ($n=1$)-Kreuzkorrelation von 4 ML Ar, gemessen in normaler Emission und unter dem Emissionswinkel von 10° , in linearer Darstellung.

lationskurve aufgrund der Primäranregung durch den Pumpimpuls zunächst senkrecht an. Darauf folgt ein wesentlich langsamer Anstieg, das Signal erreicht erst nach ca. 3 ps sein Maximum. Diese Sekundäranregung kommt von Elektronen, die zunächst Zustände mit $k_{\parallel} \neq 0$ in dem zweidimensionalen Band besetzen und dann mit einer gewissen Zeitverzögerung zum Γ -Punkt hinunter kaskadieren. Das wird durch den Vergleich mit einer Messung unter dem Emissionswinkel von 10° deutlich, der einem Parallelimpuls von $k_{\parallel} \simeq 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. einer Anregungsenergie über dem Bandboden von $E - E_0 \simeq 0.03 \text{ eV}$ entspricht. Hier wird das Signalmaximum wesentlich früher erreicht und auch der anschließende Signalabfall erfolgt deutlich schneller.

Die gerade besprochene Sekundäranregung ist auch bei Ar-Bedeckungen unter 4 ML gegenwärtig. In der halblogarithmischen Darstellung von Abb. 5.32 ist deutlich erkennbar, daß sich die Kurven durch einen einfachen exponentiellen Zerfall nicht vollständig beschreiben lassen. Aus diesem Grund muß der Intrabandzerfall in der Datenauswertung berücksichtigt werden. Zunächst wurde angenommen, daß die Energieabhängigkeit der Zerfallsraten, wie weiter oben diskutiert, einem linearen Verhalten gehorcht. Weiter wurden für Ar-Bedeckungen von 1–3 ML die Steigungen $d\Gamma_{\perp}/dE$ und $d\Gamma_{\parallel}/dE$ gleichgesetzt, was Modell c) aus Tab. 5.7 entspricht. Da hingegen für

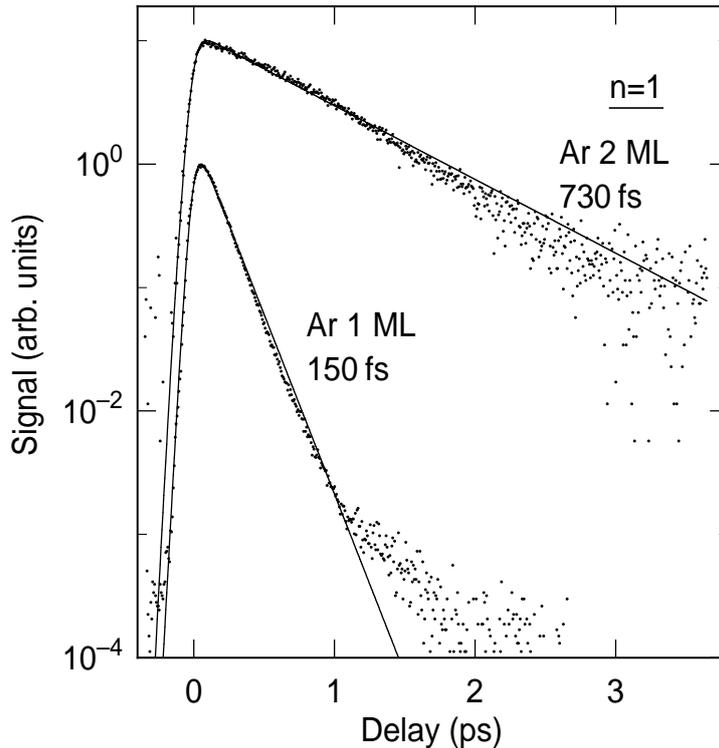


Abb. 5.32: $(n=1)$ -Kreuzkorrelation von 1 ML und 2 ML Ar, gemessen in normaler Emission. Die als dünne Linien eingezeichneten Kurven sind jeweils für einen einfachen exponentiellen Zerfall berechnet.

Θ (ML)	0	1	2	3	4	5
$\tau(k_{\parallel} = 0)$ (fs)	32	120	480	1500	5400	10300
$d\Gamma_{\parallel}/dE$ (meV/eV)	28	4.7	2.2	0.45	0.93	0.37

Tab. 5.8: Lebensdauern am Bandminimum $\tau(k_{\parallel} = 0)$ und Steigungen durch Intrabandzerfall $d\Gamma_{\parallel}/dE$ für 0-5 ML Ar. Die Daten wurden durch Auswertung des nichtexponentiellen Signalzerfalls in normaler Emission gewonnen, die Werte für die saubere Oberfläche wurden von Modell c) aus Kapitel 4 übernommen.

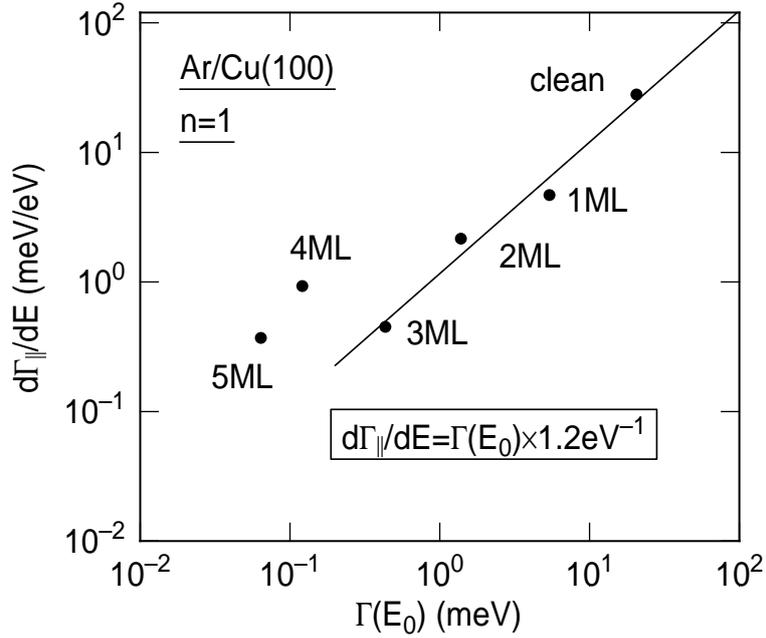


Abb. 5.33: Doppeltlogarithmische Darstellung der Daten aus Tab. 5.8.

4–5 ML Bedeckung der Intrabandzerfall dominiert, wurde hier $d\Gamma_{\perp}/dE=0$ verwendet (Modell b)). Die komplizierte nichtexponentielle Dynamik kann also durch nur zwei Parameter – die Lebensdauer am Γ -Punkt $\tau(k_{\parallel} = 0)$ und die Steigung durch Intrabandzerfall $d\Gamma_{\parallel}/dE$ – beschrieben werden. Diese wurden an den Datensatz der Abb. 5.6 aus Kapitel 5.1 angepaßt und sind in Tab. 5.8 zusammengefaßt bzw. in Abb. 5.33 graphisch aufbereitet. Da diese Auswertung auf einer speziellen Vorstellung beruht, wurde sie durch einen Vergleich mit dem einfachen Modell zweier gekoppelter Zustände überprüft. Für die Lebensdauern ergaben sich aus diesem im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen dieselben Zahlenwerte.

In der Abbildung sind zwei Dinge zu erkennen. Erstens ergibt sich für Bedeckungen von 0–3 ML ein ungefähr linearer Zusammenhang zwischen $d\Gamma_{\parallel}/dE$ und $\Gamma(E_0)$. Die Steigung ist mit 1.2 eV^{-1} nur halb so groß wie die Gesamtsteigung aus Abb. 5.29.

Dies ist eine hervorragende Bestätigung für die Annahme, daß $d\Gamma_{\perp}/dE$ und $d\Gamma_{\parallel}/dE$ in etwa gleich groß sind. Zweitens liegen die Werte von $d\Gamma_{\parallel}/dE$ im Bedeckungsbereich von 4–5 ML deutlich über der Geraden für 0–3 ML. Warum der Intrabandzerfall ab 4 ML derart erhöht ist, konnte leider nicht geklärt werden. Es kann nur vermutet werden, daß diese Schichten weniger gut geordnet sind, was zu elektronischen Defektzuständen in der Schicht führen kann. Eventuell hängt diese Tendenz zur Unordnung damit zusammen, daß mit drei Monolagen Bedeckung die kubisch flächenzentrierte Stapelfolge des Edelgas-Kristalls gerade einmal abgeschlossen ist.

Die Signatur von Kaskadenelektronen tritt ausschließlich für den ($n=1$)-Zustand auf den Ar-Schichten auf, für den ($n=2$)-Zustand konnte sie nicht nachgewiesen werden. Das liegt an dessen um den Faktor 3–6 kleineren Bindungsenergie, so daß hier wesentlich weniger Elektronen für die Sekundäranregung zur Verfügung stehen. Ebenso wenig konnten Kaskadenelektronen auf den Xe- und Kr-Schichten beobachtet werden. Deswegen wurden diese Messungen jeweils mit einem einfachen exponentiellen Zerfall ausgewertet. Gegenüber der Auswertung für die Ar-Schichten stellt dies eine gewisse Inkonsistenz dar. Da in Kapitel 5.1 vor allem Lebensdaueränderungen auf einer logarithmischen Skala verglichen wurden, fällt diese jedoch kaum ins Gewicht.

5.5 Oszillationen des 2PPE-Signals

Eine große Überraschung während der Experimentierphase dieser Arbeit stellte die Beobachtung dar, daß das 2PPE-Signal nicht mit dem Kehrwert der Lebensdauern skaliert. In erster Näherung wäre nämlich zu erwarten, daß sowohl Anregung als auch Zerfall der Bildpotentialzustände proportional zur Kopplung an die Zustände des Metallsubstrats sind. Dagegen ist das Signal des ($n=1$)-Zustands auf der Xe-Monolage, der die kürzeste Lebensdauer zeigt, am kleinsten, auf der Ar-Monolage aber am größten. Dieses Phänomen wurde systematisch untersucht, wobei jeweils die Signalmaxima der zeitabhängigen Kreuzkorrelationskurven gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.34 und Tab. 5.9 zusammengefaßt.

Die Abbildung zeigt, daß das ($n=1$)-Signal in Abhängigkeit von der Schichtdicke ausgeprägte Oszillationen durchläuft. Dieser Effekt ist im Fall von Ar am stärksten: Das Signal fällt von der Mono- zur Doppelschicht um mehr als 2 Größenordnungen, um dann für drei Monolagen wieder um den Faktor 3 anzusteigen. Des weiteren ist ersichtlich, daß die Oszillationen für die drei Edelgase eine unterschiedliche Phasenlage aufweisen: Ar zeigt das Signalminimum bei zwei Monolagen, Xe bei einer Monolage und Kr liegt zwischen beiden. Der ($n=2$)-Zustand zeigt ein gänzlich andersartiges Verhalten. Für Xe und Kr fällt das Signal zunächst mit wachsender Bedeckung und steigt ab drei Monolagen wieder an. Im Fall von Ar dagegen folgt der ($n=2$)-Zustand in etwa dem Verhalten des ($n=1$)-Zustands.

Da es sich bei der 2PPE um einen Zweistufenprozeß handelt, können sowohl

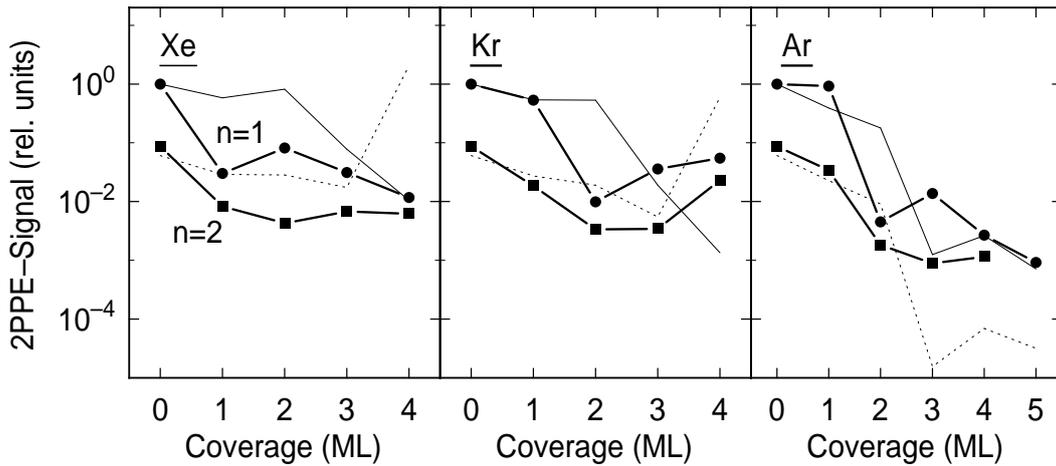


Abb. 5.34: Bedeckungsabhängigkeit des 2PPE-Signals für Xe, Kr und Ar (von links nach rechts) in halblogarithmischer Auftragung. Experimentelle Daten sind als Symbole mit dicken Linien, Ergebnisse der Simulation im atomaren Modell als dünne Linien dargestellt.

2PPE-Signal (relative Einheiten)						
	Xe		Kr		Ar	
Θ (ML)	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2
0	1	8.7×10^{-2}	1	8.7×10^{-2}	1	8.7×10^{-2}
1	3.0×10^{-2}	8.3×10^{-3}	5.3×10^{-1}	1.8×10^{-2}	9.2×10^{-1}	3.4×10^{-2}
2	8.2×10^{-2}	4.3×10^{-3}	9.9×10^{-3}	3.4×10^{-3}	4.5×10^{-3}	1.8×10^{-3}
3	3.1×10^{-2}	6.8×10^{-3}	3.6×10^{-3}	3.4×10^{-3}	1.4×10^{-2}	8.9×10^{-4}
4	1.2×10^{-2}	6.2×10^{-3}	5.5×10^{-2}	2.3×10^{-2}	2.7×10^{-3}	1.2×10^{-3}
5	–	–	–	–	9.2×10^{-4}	–

Tab. 5.9: Zusammenfassung der Daten aus Abb. 5.9. Der geschätzte Fehler innerhalb eines Datensatzes (gleiche Bedeckung und Gassorte) beträgt $\pm 10\%$ des Meßwertes, zwischen verschiedenen Datensätzen $\pm 30\%$.

die Anregung des Elektrons in den Bildpotentialzustand als auch die Photoemission ins Vakuum zu dem beobachteten Effekt beitragen, d.h. es kann sich um einen Grundzustands-, einen Endzustandseffekt oder eine Kombination von beiden handeln. Im Fall des (n=2)-Zustands auf den Xe- und Kr-Lagen liefert die modifizierte Kopplung an den Grundzustand zumindest eine qualitative Erklärung. In Kapitel 5.1 wurde gezeigt, daß auf diesen Schichten die (n=2)-Lebensdauer ab drei Monolagen mit wachsender Bedeckung sinkt, was von der resonanzartigen Überhöhung der Wahrscheinlichkeitsdichte des Bildpotentialzustands in der Edelgasschicht herrührt. Durch diesen Quantentopf-Effekt wird also die Kopplung an das Metall, d.h. an den Grund-

zustand, verstärkt. In diesem Bild wird auch klar, warum der ($n=2$)-Zustand auf den Ar-Lagen diesem Verhalten nicht folgt: Dort liegt das Leitungsbandminimum oberhalb des Vakuumniveaus und es gibt keinen Quantentopf für die höheren Bildpotentialzustände. Ähnliche Oszillationen, wie sie in dieser Arbeit für den ($n=1$)-Zustand gefunden wurden, wurden in der Literatur in Transmissionsexperimenten von Elektronen durch Edelgasschichten beobachtet [107, 108]. Diese Versuche sind auf die elektronische Struktur der ungebundenen Zustände oberhalb des Vakuumniveaus empfindlich und zeigen Oszillationen der Transmissionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Elektronen. Diese wurden auf Resonanzen der Wellenfunktion in der Edelgasschicht zurückgeführt. Da diese Resonanzen auch im Energiebereich von ~ 1 eV auftreten, d.h. dem Bereich der 2PPE-Endzustände, ist zu vermuten, daß die Oszillationen des ($n=1$)-Signals dieselbe Ursache haben.

Um diese qualitativen Argumente zu erhärten, wurden die Matrixelemente μ_1 und μ_2 für Anregung und Photoemission der Bildpotentialelektronen wie in Anhang C beschrieben in der Näherung des Dipoloperators mit den Wellenfunktionen des atomaren Modells berechnet. Die Betragsquadrate des Produkts der beiden Matrixelemente sind in Abb. 5.34 als dünne Linien wiedergegeben. Strenggenommen zerfällt wegen der endlichen Dauer der Laserpulse ein Teil der Elektronen bereits während der Anregung (Gl. 4.5). Diese Korrektur ist jedoch gegenüber den starken Oszillationen klein und wurde hier nicht durchgeführt. Die Rechnung zeigt zunächst eine schlechte quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment, außerdem wird die Phasenlage der Oszillationen nur für die Xe-Schichten richtig reproduziert. Dagegen weist die Rechnung dasselbe qualitative Verhalten wie das Experiment auf, d.h. starke Oszillationen, teilweise über mehr als eine Größenordnung, und für Xe und Kr einen Signalanstieg des ($n=2$)-Zustands für große Bedeckungen.

Zunächst sollen die wahrscheinlichsten Gründe für die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie diskutiert werden. Die erste Ursache liegt darin, daß die berechnete Wellenfunktion des Endzustands vermutlich nicht besonders gut ist. In Anhang C wurde gezeigt, daß das atomare Potential zwar die elektronische Struktur am Minimum des Leitungsbandes hervorragend beschreibt, die Bandbreite des Leitungsbandes hingegen um den Faktor 4 überschätzt. Da der 2PPE-Endzustand mit ~ 0.8 – 1.5 eV bereits sehr weit über dem Leitungsbandminimum liegt, ist nicht zu erwarten, daß das atomare Modell dessen Wellenfunktion in der Edelgasschicht korrekt berücksichtigt. Ein weiterer Grund liegt in der verwendeten Dipolnäherung. Da die elektromagnetischen Felder an den Grenzflächen nicht stetig sind, kann i.a. der Dipoloperator zur Berechnung der Matrixelemente nicht verwendet werden (siehe Anhang C, vgl. Kapitel 3.1). Die Näherung kann nur gerechtfertigt werden, wenn entweder überwiegend das Metall, der Vakuumbereich oder die Edelgasschicht zu den Matrixelementen beitragen. Diese Frage wurde für den ($n=1$)-Zustand auf der Mono- und Doppelschicht von Xe exemplarisch untersucht. Die relativen Beiträge der Bereiche Metall, Vakuum und Adsorbatschicht sind in Tab. 5.10 zusammen mit den berechneten Matrixele-

(n=1)-Dipol-Matrixelemente (relative Einheiten)								
Θ (ML)	μ_1	Met.	Vak.	Ads.	μ_2	Met.	Vak.	Ads.
1	0.73	-39%	103%	36%	1.05	3%	126%	-29%
2	0.58	-30%	33%	97%	1.55	2%	208%	-110%

Tab. 5.10: Dipol-Matrixelemente μ_1 und μ_2 der Anregung bzw. Photoemission des (n=1)-Zustands für 1 ML und 2 ML Xe. Die Zahlen sind auf die (n=1)-Werte der sauberen Oberfläche normiert. Die relativen Beiträge im Metall, im Vakuum und in der Adsorbatschicht sind ebenfalls angegeben.

menten wiedergegeben. Zur Anregung (μ_1) trägt ab einer Bedeckung von zwei Monolagen überwiegend die Adsorbatschicht bei, die Voraussetzungen der Dipolnäherung sind daher hier gut erfüllt. Zur Photoemission tragen hingegen die Adsorbatschicht und der Vakuumbereich bei, noch dazu mit entgegengesetzten Vorzeichen. Dies liegt an dem guten Überlapp der Wellenfunktionen auch in der Adsorbatschicht bzw. an den unterschiedlichen relativen Phasen der Wellenfunktionen in den beiden Bereichen (Abb. 5.35). Hier ist die Dipolnäherung also äußerst fragwürdig.

Trotz der soeben diskutierten Beschränkungen erlaubt das Modell dennoch ein qualitatives Verständnis der Daten. Aus Tab. 5.10 ist ersichtlich, daß das Matrixelement μ_1 der Anregung mit zunehmender Bedeckung abnimmt, so wie man es aus dem zu Beginn dieses Abschnitts diskutierten einfachen Bild erwartet. Das Matrixelement μ_2 der Photoemission ist hingegen für die Doppellage wesentlich größer als für die Monoschicht. Der experimentell beobachtete Signalanstieg (Abb. 5.34, Tab. 5.9) kommt also von der modifizierten Kopplung zwischen Bildpotential- und Endzustand.

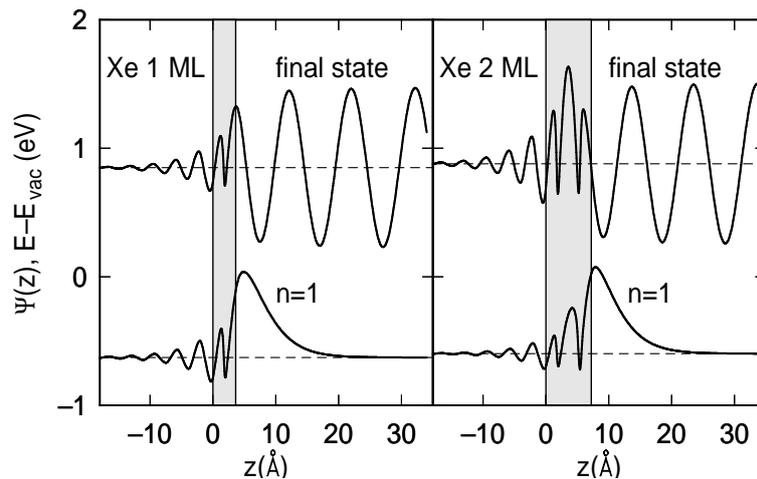


Abb. 5.35: Wellenfunktionen des (n=1)-Zustands und des 2PPE-Endzustands für 1 ML (links) und 2 ML Xe (rechts), berechnet mit dem atomaren Modell.

Aus Abb. 5.35, in der die berechneten Wellenfunktionen des ($n=1$)-Zustands und des 2PPE-Endzustands dargestellt sind, können zwei verschiedene Beiträge isoliert werden. Zum einen weist der Endzustand auf der Xe-Doppellage eine Resonanz in der Schicht auf – dieser Effekt wurde weiter oben bereits qualitativ diskutiert. Zum anderen ändert sich die relative Phasenlage der Wellenfunktionen im Vakuum in Abhängigkeit von der Schichtdicke, so daß dort der räumliche Überlapp für die Doppelschicht größer ist. Beide Effekte konkurrieren im vorliegenden Fall, da ihre Beiträge unterschiedliche Vorzeichen haben. Ein Vergleich mit Tab. 5.10 zeigt, daß der Überlapp im Vakuumbereich dominiert.

Zum Schluß sollen noch die Mechanismen geklärt werden, die auf den Xe- und Kr-Schichten zum ($n=2$)-Signalanstieg ab drei Monolagen führen. Tab. 5.11 enthält als Beispiel die für die Xe-Lagen berechneten Matrixelemente. Offenbar ist bei einer

(n=2)-Dipol-Matrixelemente (relative Einheiten)								
Θ (ML)	μ_1	Met.	Vak.	Ads.	μ_2	Met.	Vak.	Ads.
1	0.33	-19%	79%	40%	0.52	3%	124%	-27%
2	0.27	-15%	19%	96%	0.62	3%	198%	-101%
3	0.35	-14%	2%	112%	0.38	3%	49%	48%
4	0.69	-15%	0%	115%	2.06	2%	11%	87%

Tab. 5.11: Dipol-Matrixelemente des ($n=2$)-Zustands für Xe-Bedeckungen von 1–4 ML analog zu Tab. 5.10

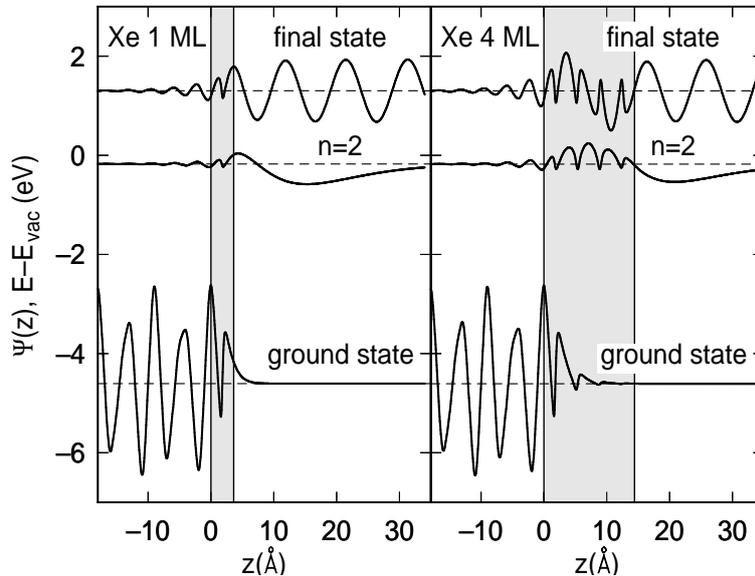


Abb. 5.36: Wellenfunktionen des ($n=2$)-Zustands, sowie des Grund- und Endzustands der 2PPE, für 1 ML (links) und 4 ML Xe (rechts), berechnet mit dem atomaren Modell.

Bedeckung von vier Monolagen nicht nur die Anregung sondern auch die Photoemission deutlich verstärkt. Zudem findet dann auch die Photoemission fast ausschließlich in der Schicht statt. Die Erklärung hierfür liefern die Wellenfunktionen aus Abb. 5.36. Neben der Resonanz des Bildpotentialzustands $n=2$ hat ebenfalls der Endzustand eine Resonanz in der Schicht. Im Unterschied zur Xe-Doppellage (Abb. 5.35) durchläuft die Einhüllende der Wellenfunktion nun, statt nur einer, zwei Halbschwingungen.

Zusammenfassend ist es gelungen, ein Modell zu entwickeln, das eine qualitative Erklärung für die Bedeckungsabhängigkeit des 2PPE-Signals liefert. Drei Mechanismen, die im Einzelfall unterschiedliche Beiträge liefern, konnten identifiziert werden: i) eine Resonanz der Endzustandswellenfunktion in der Adsorbatschicht, ii) eine Änderung der relative Phase von Bildpotential- und Endzustand, iii) eine Resonanz des Bildpotentialzustands (Quantentopf-Effekt). Eine Theorie, die die Meßdaten auch quantitativ beschreiben kann, müßte i) die Wellenfunktion des Endzustands in einer besseren Näherung bestimmen und ii) die elektromagnetischen Felder an der Oberfläche sowie die Matrixelemente jenseits der Dipolnäherung berechnen (vgl. Anhang C). Beides geht weit über das Ziel der vorliegenden Arbeit hinaus und bleibt anderen überlassen.

5.6 Ausblick: Möglichkeit der Elektronenlokalisierung auf Ar-Multilagen

Die Lokalisation elektronischer Anregungen in Festkörpern ist seit vielen Jahren unter verschiedenen Aspekten untersucht worden [112]. An Oberflächen sind solche Prozesse besonders interessant und spielen z.B. eine zentrale Rolle bei der Desorption neutraler Atome von elektronisch angeregten Edelgasschichten [113]. Für Bildpotentialzustände konnte eine zweidimensionale Lokalisierung in der Bewegung parallel zur Oberfläche an Alkanschichten nachgewiesen werden [66, 31, 114]. In flüssigem He oder Ne lokalisiert ein Überschußelektron wegen der starken Abstoßung in einer Blase, aus der die Edelgasatome verdrängt werden [115]. Da die Wechselwirkung mit Ar ebenfalls repulsiv ist, wurde in der vorliegenden Arbeit nach einem ähnlichen Mechanismus für die Bildpotentialzustände an diesen Schichten gesucht – leider mit negativem Ergebnis. Der Inhalt dieses Kapitels ist sehr spekulativ. Er wurde verfaßt, da die Daten des Kapitels 5.1 eventuell Rückschlüsse auf einen lokalisierten Bildpotentialzustand an den Ar-Multilagen zulassen. Es wird vermutet, daß hier, im Gegensatz zu den gerade zitierten Beispielen, eine zunehmende Unordnung der dicken Schichten zur Lokalisierung führt [116].

Während für Ar-Bedeckungen von 1–4 ML die Lebensdauern exponentiell mit der Schichtdicke ansteigen und die Bindungsenergien zunehmend geschwächt werden, tritt bei 5 ML Bedeckung ein deutlicher Sättigungseffekt auf: Die Lebensdauer des ($n=1$)-Zustands steigt zwischen 4 ML und 5 ML nur um den Faktor 1.9 anstatt um den

Faktor 3.4, und seine Bindungsenergie bleibt konstant (Abb. 5.8). Diese Beobachtungen widersprechen der Vorhersage des atomaren Modells (Abb. 5.14), das andererseits für Schichtdicken bis 4 ML ausgezeichnet funktioniert. Diese Abweichungen könnten dadurch erklärt werden, daß sich das ($n=1$)-Elektron nicht völlig vor der Schicht im Vakuum befindet, sondern in diese eindringen kann. Dadurch würde einerseits die Kopplung an das Metall stärker, so daß die Lebensdauer absinkt, andererseits würde das Elektron durch das Bildpotential des Metalls stärker angezogen, wodurch sich die Bindungsenergie erhöht. Diese Hypothese wirft mehrere Fragen auf: i) Was ist der Mechanismus, der zum Eindringen des Elektrons in die Schicht führt? ii) Zeigt der Prozeß des Eindringens eine Zeitabhängigkeit? iii) Ist mit dem Eindringen des Elektrons in die Schicht eine Lokalisation der Bewegung parallel zur Oberfläche verbunden? Die einzelnen Punkte sollen nun näher diskutiert werden.

i) In Kapitel 5.4 wurde die Vermutung aufgestellt, daß die 4–5 ML dicken Ar-Schichten weniger gut geordnet sind als die dünneren Schichten. Es ist wahrscheinlich, daß Defekte – wie z.B. Fehlstellen, Domänengrenzen und Gitterverzerrungen – mit einer tiefen Störung der elektronischen Struktur einhergehen, so daß auch unterhalb des Leitungsbandminimums Zustände existieren, die das Eindringen in die Schicht ermöglichen. Die Beobachtbarkeit der damit verbundenen Effekte wird, auch wenn diese an sich nur schwach sind, durch die überaus langen Lebensdauern auf den dicken Ar-Schichten begünstigt ($\tau_1(5 \text{ ML}) = 10 \text{ ps}$). Der Energiegewinn δE aufgrund des Eindringens läßt sich aus der Differenz von gemessener und berechneter Bindungsenergie zu $\delta E \simeq 60 \text{ meV}$ abschätzen. ii) Es wäre denkbar, daß sich das Elektron gleich nach der Anregung zunächst vor der Ar-Schicht befindet und dann mit einer charakteristischen Zeitverzögerung in die Schicht eindringt. Ein solches dynamisches Verhalten sollte durch eine zeitabhängige Verschiebung der Elektronenenergie beobachtbar sein, die jedoch innerhalb des Meßfehlers von $\pm 20 \text{ meV}$ nicht nachweisbar war. Es wird also vermutlich direkt ein Zustand angeregt, der zum Teil in der Schicht lokalisiert ist. Wenn die Defektdichte nicht zu groß ist, sollte allerdings neben dem Zustand, der in die Schicht eindringt, der ungestörte Zustand vor der Schicht existieren. Der letztere wird vermutlich deswegen in den Spektren nicht beobachtet, weil die Anregung von besetzten Metallzuständen aus an der Metall-Edelgas-Grenzfläche geschieht und deshalb gegenüber dem teilweise in der Schicht lokalisierten Zustand stark unterdrückt ist (siehe auch Kapitel 5.5). iii) Wenn es stimmt, daß das Bildpotentialelektron in der Nähe eines Defekts in die Ar-Schicht eindringen kann, sollte es auch in der Oberflächenebene um diesen Defekt herum lokalisiert sein. Eine derartige zweidimensionale Lokalisation kann durch eine sehr große effektive Masse bzw. das Fehlen jeglicher Dispersion der Elektronenenergie mit dem Parallelimpuls nachgewiesen werden. Dieses Experiment erscheint sehr lohnend und sollte im Anschluß an diese Arbeit unbedingt durchgeführt werden. Eventuell kann auch der sehr starke Intrabandzerfall auf den dicken Ar-Schichten durch Lokalisationseffekte erklärt werden: Elektronen, die zunächst in den delokalisierten Zustand mit einem endlichen Parallelimpuls $k_{\parallel} \neq 0$

angeregt werden, könnten mit einer gewissen Zeitkonstanten an Defekten lokalisieren und so zum Meßsignal bei $k_{\parallel} = 0$ beitragen. Obwohl der delokalisierte Zustand, wie oben bereits angedeutet, unter Umständen nur sehr schwach angeregt wird, könnte dieser Mechanismus zu einer beträchtlichen Sekundäranregung führen, da im Experiment in normaler Emission nur ca. 0.1% des parabolischen Bandes sichtbar sind.

Kapitel 6

Xe-Schichten auf Ru(0001)¹

Die elektronische Struktur der Ru(0001)-Oberfläche ist der von Cu(100) sehr ähnlich. Auch hier liegen die Bildpotentialzustände in etwa in der Mitte der Volumenbandlücke (siehe Tab. C.1), so daß die an beiden Oberflächen gemessenen Bindungsenergien und Lebensdauern direkt miteinander verglichen werden können. Im Unterschied zu Kupfer ist Ruthenium ein Übergangsmetall. Die hohe Zustandsdichte der teilweise unbesetzten d-Bänder am Fermi-niveau läßt daher deutlich kürzere Lebensdauern erwarten. Des weiteren ist die Kristallstruktur von Ruthenium hexagonal dichtgepackt, so daß die Oberfläche eine 6-zählige Symmetrie besitzt.

Die interessanteste Besonderheit der Ru(0001)-Oberfläche im Zusammenhang mit der Adsorption von Xe zeigt sich in den Thermodesorptionsspektren (Abb. 6.1). Das kleine Maximum zwischen den Desorptionsspeaks der zweiten und der ersten Lage kommt von einem Phasenübergang von der dichtgepackten inkommensurablen Xe-Monolage zur kommensurablen Monolage mit einer Bedeckung von 0.85 ML [117]. In der Abbildung sind ebenfalls die Geometrien der beiden Monolagen wiedergegeben. In der kommensurablen Phase bildet das Adsorbatgitter eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur. Die Xe-Atome sitzen dann auf Top-Plätzen, zentriert über jeweils einem Ru-Atom [102]. Die Existenz dieses Phasenübergangs eröffnet die interessante Frage, welchen Einfluß die beiden Monolagenphasen auf die Bildpotentialzustände haben, und ob sich vor allem die Lebensdauern auf den beiden Schichten meßbar voneinander unterscheiden.

6.1 Experimentelle Besonderheiten

In der zeitlichen Entwicklung dieser Arbeit stehen die Experimente an Ruthenium ganz am Anfang. Zu ihrer Durchführung wurde die UHV-Apparatur "PSD" vom Lehrstuhl E20 am Physikdepartment der TU München für eine Meßzeit an das Max-Planck-Institut für Quantenoptik ausgeliehen. Details der Apparatur und zur Probenpräparation sind z.B. in Ref. [118] beschrieben. Viele der Techniken, die in den letzten Kapiteln zum Einsatz kamen, wurden damals zum ersten Mal angewandt und

¹ Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Ref. [23] bereits veröffentlicht.

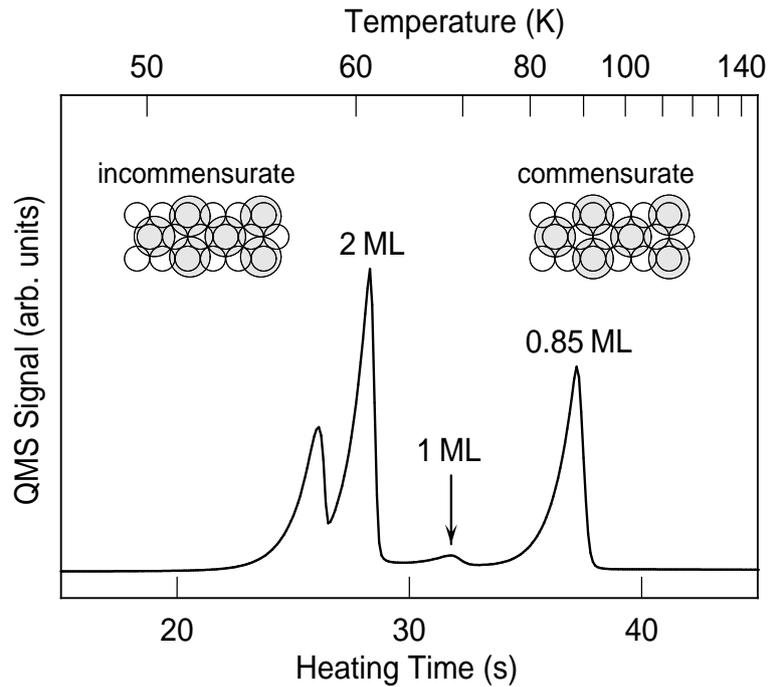


Abb. 6.1: TPD-Spektrum von etwas mehr als 2 ML Xe auf Ru(0001), sowie die Geometrien der inkommensurablen und der kommensurablen Monolage.

erst in der Folge weiter verfeinert. So wurden z.B. keine Experimente mit Quantenschwebungen durchgeführt. Die Edelgasschichten wurden nicht durch kalibriertes Dosieren aufgebracht (vgl. Kap. 2.1.3), sondern es wurden einfach ein wenig mehr als zwei Monolagen adsorbiert und die überschüssige Menge vorsichtig weggeheizt. Diese Methode der Schichtpräparation funktioniert recht gut, solange die einzelnen Lagen in den Desorptionsspektren klar getrennt sind, und ist im vorliegenden Fall bis 2 ML Bedeckung einsetzbar. Die Probe wurde mit flüssigem Helium gekühlt und für die Messungen auf einer Temperatur von 40 K gehalten, was für die Adsorption von Xe völlig ausreicht. Zur Detektion der Photoelektronen diente ebenfalls ein hemisphärischer Analysator (VG CLAM2), dessen Energieauflösung experimentell aus der Breite der niederenergetischen Abschneidekante (Vakuumkante) zu $\Delta E=40$ meV bestimmt wurde. Die Austrittsarbeiten wurden entweder absolut aus der Länge der 2PPE-Spektren bestimmt (siehe Kapitel 3.1) oder durch Differenzmessung mit der Kelvin-Methode. Die Bindungsenergien wurden, wie auch in den vorangegangenen Kapiteln, mit Hilfe der Quantendefektformel Gl. 1.1 bestimmt. Das Lasersystem war bei den Messungen dasselbe, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, das Grundkonzept des optischen Aufbaus ebenfalls, wobei letzterer später um einiges praktischer und stabiler und, außer den Kompressorprismen, vollkommen ohne refraktive Optiken neu realisiert wurde. Da die Lebensdauer des ($n=1$)-Zustands zumindest bei Monolagenbedeckung kürzer als die Zeitdauer der Laserpulse ist und da vor allem die Statistik

mit maximal 4×10^4 Zählereignissen pro Sekunde um eine Größenordnung schlechter war als bei den Experimenten auf der Cu(100)-Oberfläche, wurden die zeitaufgelösten Messungen durchgehend mit den optischen Blochgleichungen ausgewertet (siehe Anhang B). Der kurzlebige ($n=1$)-Zustand der sauberen Oberfläche diente dabei als Referenz zur Bestimmung der Laserpulsdauern am Ort der Probe. Da seine Lebensdauer zu kurz ist, um mit dem vorliegenden Experiment in einer zeitaufgelösten Messung bestimmt zu werden, wurde sie über den Lorentzanteil Γ an der spektroskopischen Linienbreite mit $\tau \sim \hbar/\Gamma$ abgeschätzt. Nach der Diskussion in Kapitel 3.2 kann dieser Schätzwert leicht um den Faktor 2 falsch sein. Das wirkt sich jedoch kaum auf die Auswertung der Lebensdauermessungen auf den Xe-Schichten aus, da die ($n=1$)-Lebensdauer auf der sauberen Oberfläche wesentlich kürzer ist als die Zeitdauern der Laserpulse, so daß diese mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Die Messungen wurden durchgehend bei einer Fundamentalwellenlänge des Lasersystems von $\lambda_{IR}=750$ nm durchgeführt. Die Photonenenergien betragen somit $h\nu_{IR}=1.65$ eV und $h\nu_{UV}=4.96$ eV. Die Autokorrelation der IR-Pulse ließ sich gut durch einen *sech*²-Puls von 40 fs Dauer beschreiben. Die UV-Pulse waren mit 70 fs (*sech*²) ein wenig länger als während der Kupfermessungen, da sich wegen der kürzeren Laserwellenlänge Dispersions-effekte beim Frequenzmischen in den nichtlinearen Kristallen des Triplers stärker bemerkbar machen (vgl. Kapitel 2.2).

6.2 Ergebnisse

Abb. 6.2 zeigt die 2PPE-Spektren der sauberen Ru-Oberfläche, der kommensurablen und der inkommensurablen Xe-Monolage sowie der Doppelschicht. Die Verzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls wurde jeweils auf maximales Signal des ($n=1$)-Zustands justiert. In dem Spektrum der sauberen Oberfläche ist nur der ($n=1$)-Zustand sichtbar, da die höheren Zustände wegen der großen Austrittsarbeit von $\Phi=5.44$ eV mit der Energie der Pump-Photonen von $h\nu_{UV}=4.96$ eV nicht angeregt werden können. Der Lorentzanteil an der ($n=1$)-Linienbreite ist $\Gamma=60$ meV, woraus die Lebensdauer dieses Zustands zu $\tau \sim \hbar/\Gamma=11_{-3}^{+6}$ fs abgeschätzt werden kann. Seine Bindungsenergie beträgt -0.64 eV. Mit Adsorption der kommensurablen Monolage sinkt die Austrittsarbeit um 0.61 eV auf 4.83 eV, so daß die gesamte Rydbergserie im Spektrum sichtbar ist. Der nach links ansteigende Untergrund kommt durch Einphotonen-Photoemission zustande, da nun die UV-Photonenenergie 0.13 eV über der Austrittsarbeit liegt. Die Zustände $n=1$ und $n=2$ können gut aufgelöst werden, der Zustand $n=3$ erscheint als Schulter. Auffallend ist die relativ zur sauberen Oberfläche um 100 meV stark erhöhte ($n=1$)-Bindungsenergie. Die Bindungsenergie des ($n=2$)-Zustands beträgt -0.24 eV. Die Adsorption der vollen inkommensurablen Monoschicht hat kaum einen Einfluß auf die Bindungsenergien. Die Austrittsarbeit steigt nur wenig auf 4.88 eV. Im Fall der Doppelschicht schließlich beträgt die Aus-

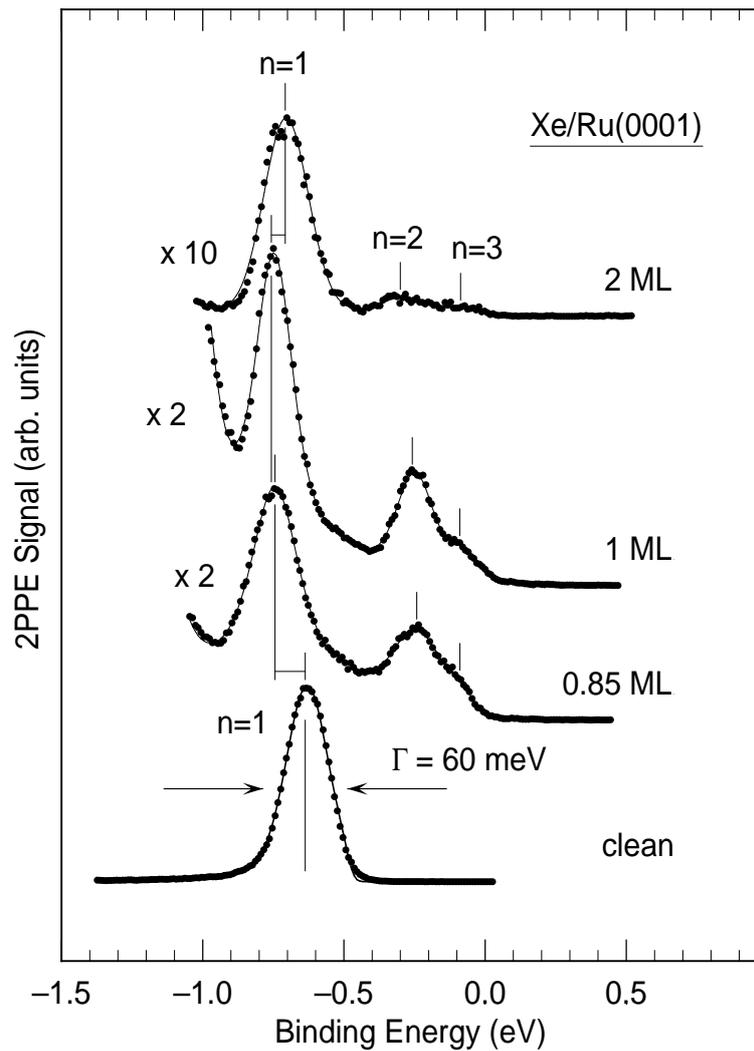


Abb. 6.2: 2PPE-Spektren, von unten nach oben mit steigender Bedeckung: Sauberes Ru(0001), kommensurable Xe-Monolage, inkommensurable Monolage und Doppelschicht. Der Lorentzanteil an der (n=1)-Linienbreite auf der sauberen Oberfläche beträgt $\Gamma = 60$ meV

trittsarbeit 4.90 eV. Der (n=2)-Zustand ist mit -0.30 eV im Vergleich zur Monolage deutlich stärker gebunden, der (n=1)-Zustand mit -0.72 eV dagegen etwas schwächer. Die Bindungsenergie des Zustands n=3 beträgt unabhängig von der Xe-Bedeckung -0.90 eV.

Die zeitaufgelösten Messungen des (n=1)-Zustands sind in Abb. 6.3 dargestellt. Auf der sauberen Oberfläche liegt seine Lebensdauer mit ~ 11 fs unter der experimentellen Zeitaufösung. Die Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation beträgt 90 fs. Die Meßkurve der kommensurablen Monolage zeigt deutlich einen exponentiellen Signalabfall, die Lebensdauer beträgt 36 fs. Durch Adsorption der vollen Monoschicht steigt die Lebensdauer um 50% auf 52 fs. Mit Adsorption der Doppelschicht steigt sie noch

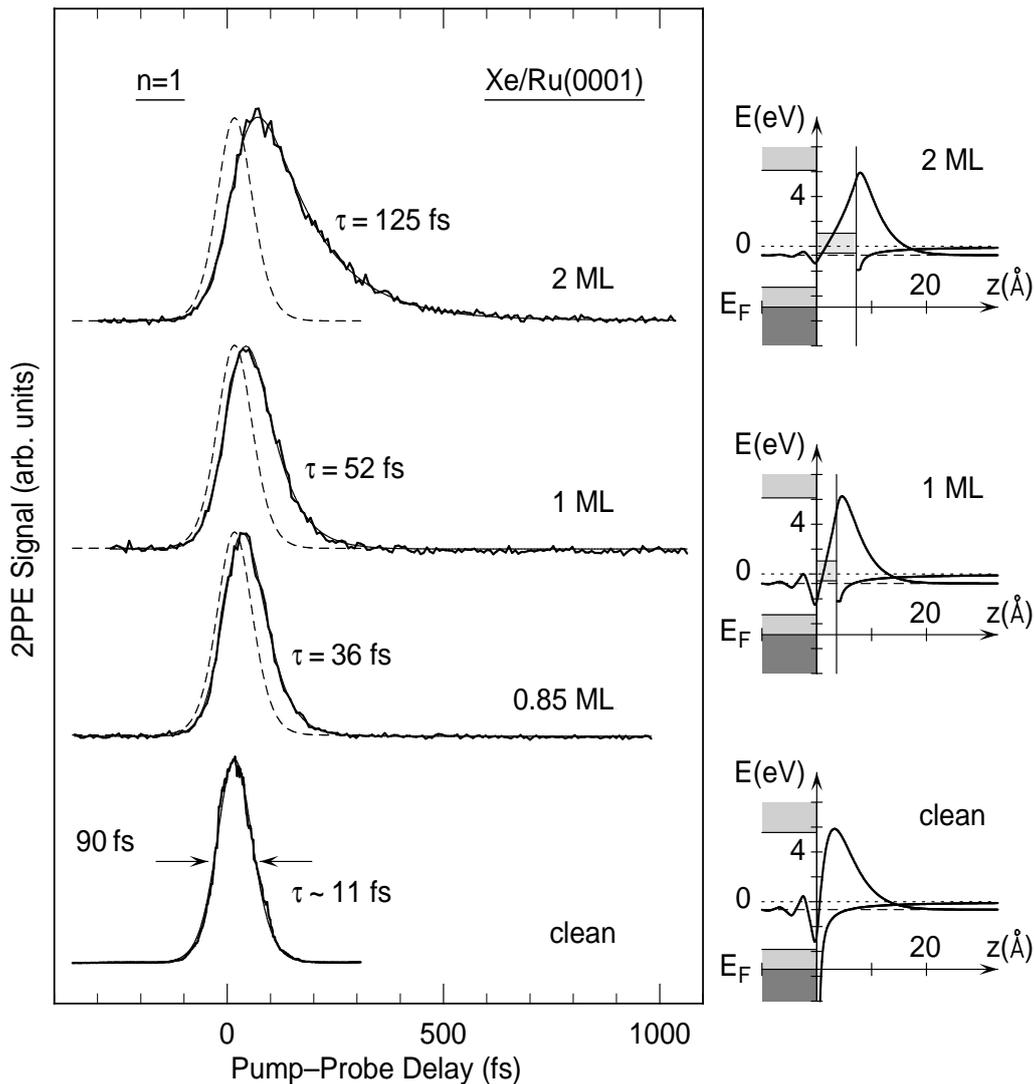


Abb. 6.3: Links: Pump-Abfrage-Kurven des ($n=1$)-Zustands (dicke Linien) und Fits mit den optischen Blochgleichungen (dünne Linien). Die ($n=1$)-Referenz von der sauberen Oberfläche ist als gestrichelte Linie jedesmal mit eingezeichnet. Rechts: Schematisches Energie-diagramm und mit dem Tunnelmodell berechnete ($n=1$)-Wellenfunktionen (dicke Linien). Die gestrichelte horizontale Linie zeigt die Energieposition des Zustands, schattierte Bereiche deuten die elektronischen Bänder von Ru und von Xe an. Der Ursprung der Orts- bzw. Energieachse ist die Metall-Vakuum- (Metall-Edelgas-) Grenzfläche bzw. das Vakuum-niveau.

einmal um mehr als den Faktor 2 auf 125 fs an. Die Messungen der Lebensdauer des ($n=2$)-Zustands sind in Abb. 6.4 sehen. Diese beträgt auf der kommensurablen Monolage 98 fs und steigt für die inkommensurable Monoschicht bzw. die Doppellage auf 130 fs bzw. 155 fs an. Der beobachtete relative Lebensdaueranstieg ist damit im Vergleich zum ($n=1$)-Zustand wesentlich geringer. Bemerkenswert ist vor allem, daß sich

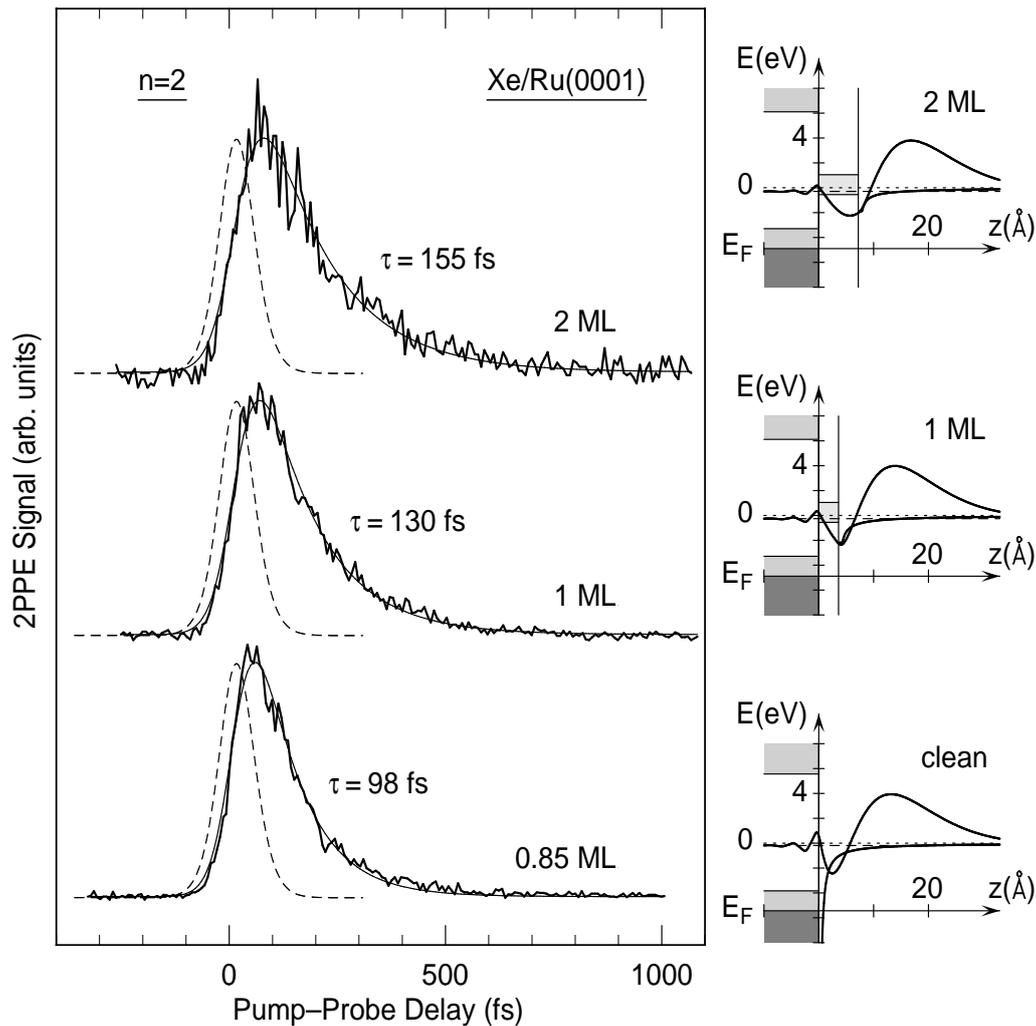


Abb. 6.4: Pump-Abfrage-Kurven und berechnete Wellenfunktionen für den $(n=2)$ -Zustand, analog zur Darstellung in Abb. 6.3.

die Lebensdauern sowohl des $(n=1)$ - als auch des $(n=2)$ -Zustands für die kommensurable bzw. die inkommensurable Monoschicht meßbar voneinander unterscheiden. Sämtliche experimentellen Ergebnisse sind schließlich in Tab. 6.1 zusammengefaßt.

6.3 Modellierung und Diskussion

Die nun folgende Diskussion weicht von der in Ref. [23] geführten ein wenig ab. Das liegt daran, daß bei Drucklegung der Veröffentlichung zum einen das atomare Modell noch nicht entwickelt war und zum anderen die Vergleichsdaten der Cu(100)-Oberfläche noch nicht zur Verfügung standen. Modellrechnungen für die Ru(0001)-Oberfläche wurden nur im Rahmen der einfachen Kontinuumsmodelle durchgeführt,

θ (ML)	Φ (eV)		E_B (eV)	τ (fs)
sauber	5.44	$n = 1$	-0.64 ± 0.03	11_{-3}^{+6}
		$n = 2$	(-0.19)	(~ 60)
0.85	4.83	$n = 1$	-0.74 ± 0.03	36 ± 5
		$n = 2$	-0.24 ± 0.03	98 ± 20
1.0	4.88	$n = 1$	-0.76 ± 0.03	52 ± 5
		$n = 2$	-0.26 ± 0.03	130 ± 20
2.0	4.90	$n = 1$	-0.72 ± 0.03	125 ± 8
		$n = 2$	-0.30 ± 0.03	155 ± 30

Tab. 6.1: Zusammenfassung der gemessenen Austrittsarbeiten Φ , Bindungsenergien E_B und Lebensdauern τ . Die Bindungsenergie des (n=3)-Zustands ist 0.09 ± 0.03 eV auf allen drei Xe-Schichten. Zum Vergleich sind für den (n=2)-Zustand auf sauberem Ruthenium die Ergebnisse der Modellrechnung in Klammern angegeben.

die bei den geringen Bedeckungen bis 2 ML ein ausreichendes physikalisches Verständnis ermöglichen. Besondere Aufmerksamkeit gilt weiter dem Vergleich mit der Cu(100)-Oberfläche. Außerdem wird demonstriert, daß das System Xe/Ru Effekte zeigt, die mit eindimensionalen Modellpotentialen nicht zu beschreiben sind, und daß die Metall-Adsorbat-Wechselwirkung von entscheidender Bedeutung ist.

Zu Beginn der Diskussion seien die grundlegenden Eigenschaften der Kontinuumsmodelle wiederholt. Kristallines Xenon ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 9.2 eV. Das Leitungsband beginnt ca. 0.5 eV unter dem Vakuumniveau und ist von dem atomaren 6s-Zustand abgeleitet. Das Leitungsbandminimum ist der energetisch niedrigste Zustand, den ein zusätzliches Elektron einnehmen kann, und ist daher äquivalent zum Affinitätsniveau EA . Da es für Energien unter dem Leitungsbandminimum keine erlaubten Zustände gibt, stellen Edelgasadsorbatschichten für Bildpotentialelektronen eine repulsive Barriere dar, deren Höhe durch die Energieposition des Affinitätsniveaus bestimmt ist.

Abb. 6.5 zeigt die für die Rechnungen verwendeten Potentiale am Beispiel der Xe-Doppellage, wobei w die Dicke der Adsorbatschicht bezeichnet. Die einzelnen Modellpotentiale sind in Anhang C detailliert beschrieben. Sowohl im Tunnelmodell als auch im eigentlichen Kontinuumsmodell wird die Adsorbatschicht als strukturloses dielektrisches Kontinuum betrachtet. Im Tunnelmodell hat das Potential in der Schicht vereinfachend die Form einer Rechteckbarriere. Das Kontinuumsmodell berücksichtigt, daß es auch in der Adsorbatschicht eine Anziehung durch die Bildladung im Metall gibt, die durch die dielektrische Schicht abgeschirmt wird. Das Potential im Vakuum setzt sich aus dem abgeschirmten Bildpotential und der zusätzlichen Anziehung des Elektrons durch die Polarisation der Schicht zusammen. Das Metall schließlich wird durch das Kosinuspotential des Zweibandmodells beschrieben.

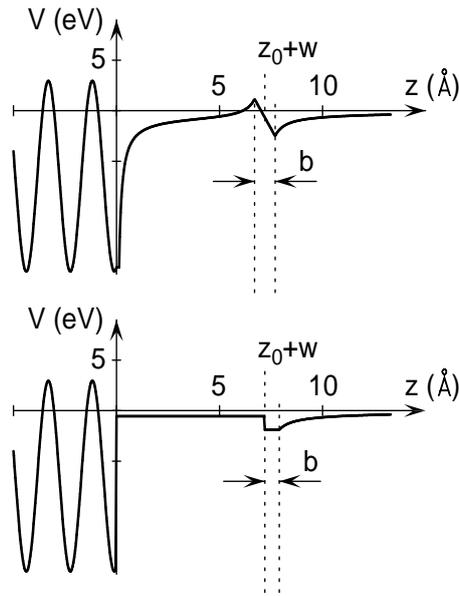


Abb. 6.5: Modellpotentiale am Beispiel der Xe-Doppellage: Tunnelmodell (unten) und eigentliches Kontinuumsmodell (oben).

Ähnlich wie schon im Fall von Cu(100) wurde für die saubere Oberfläche die Position der Spiegelebene nicht auf die Metall-Vakuum-Grenzfläche $z_{im}=0$ gesetzt, sondern auf den etwas größeren Wert $z_{im}=0.28 \text{ \AA}$, um mit der Rechnung die gemessene ($n=1$)-Bindungsenergie zu reproduzieren. Das Potential des Tunnelmodells wurde im Abstand $b=0.7 \text{ \AA}$ von der Edelgasoberfläche abgeschnitten, das Potential des Kontinuumsmodell wurde über die Strecke $b=1 \text{ \AA}$ zwischen Edelgas und Vakuum linear interpoliert. Um eine ein wenig bessere Übereinstimmung der Rechnungen mit dem Experiment zu erreichen, wurde weiter die Position der Metall-Edelgas-Grenzfläche auf den im Vergleich zur sauberen Oberfläche ein wenig größeren Wert $z_0=0.1 \text{ \AA}$ gesetzt. Das Metallpotential endet somit nicht genau einen halben Lagenabstand von der ersten Atomlage entfernt bei $z=0$, sondern um die Strecke z_0 weiter außen. Für das Affinitätsniveau wurde der Wert $EA=-0.55 \text{ eV}$ verwendet [64]. Die Dielektrizitätskonstante der Xe-Schichten wurde mit der Beziehung $\epsilon = 1 + 4\pi n\alpha$ berechnet, wobei n die Atomdichte des Xe-Festkörpers und α die atomare Polarisierbarkeit bezeichnen. Im Fall dünner Schichten stellt diese Formel vermutlich eine bessere Näherung dar als die Clausius-Mossotti-Beziehung, die die Verhältnisse im Festkörper beschreibt. Zusätzlich wurde angenommen, daß die dielektrische Konstante der beiden Monolagen proportional zur Bedeckung ist. Die berechneten Werte sind $\epsilon=1.72$ für die kommensurable Monolage ($\theta=0.85 \text{ ML}$) und $\epsilon=1.85$ für die inkommensurable Monolage bzw. die Doppelschicht ($\theta=1 \text{ ML}$ bzw. $\theta=2 \text{ ML}$). Damit ist die in den Rechnungen verwendete dielektrische Konstante ein wenig größer als im Fall des atomaren Modells für Xe/Cu(100) ($\epsilon=1.65$, vgl. Kapitel 5.1). Die Lebensdauern schließlich wurden, wie

durchgehend in dieser Arbeit, wieder mit dem Modell der “bulk penetration“ abgeschätzt. Da für die ($n=2$)-Lebensdauer kein Meßwert der sauberen Oberfläche zur Verfügung steht, wurde sie ebenfalls durch Skalierung der auf der sauberen Oberfläche gemessenen ($n=1$)-Lebensdauer mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit p im Volumen berechnet.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 6.6 zusammen mit den Meßdaten in Abhängigkeit von der Xe-Bedeckung dargestellt. Die ($n=1$)- bzw. ($n=2$)-Wellenfunktionen des Tunnelmodells sind auf den rechten Seiten der Abbildungen 6.3 bzw. 6.4 gezeigt. Die Übereinstimmung der Rechnungen mit dem Experiment ist von ähnlicher Qualität wie schon im Fall von Cu(100). Die Grenzen und Näherungen der Modelle wurden bereits in Kapitel 5.1 bzw. in Anhang C besprochen, weshalb darauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird. Das Tunnelmodell zeigt eine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Bindungsenergien, das Kontinuumsmodell ergibt eine ein wenig bessere Abschätzung der Lebensdauern. Beide Modelle versagen bei der Beschreibung der starken Energieabsenkung des ($n=2$)-Zustands zwischen 1 ML und 2 ML Bedeckung. Diese Abweichung wird weiter unten im Zusammenhang mit dem Vergleich zwischen Ru(0001) und Cu(100) diskutiert. Qualitativ ist aus den Meßdaten ersichtlich, daß der Lebensdaueranstieg zwischen $\theta=1$ ML und $\theta=2$ ML für den ($n=2$)-Zustand weniger stark ausgeprägt ist als für den ($n=1$)-Zustand. Wie bereits

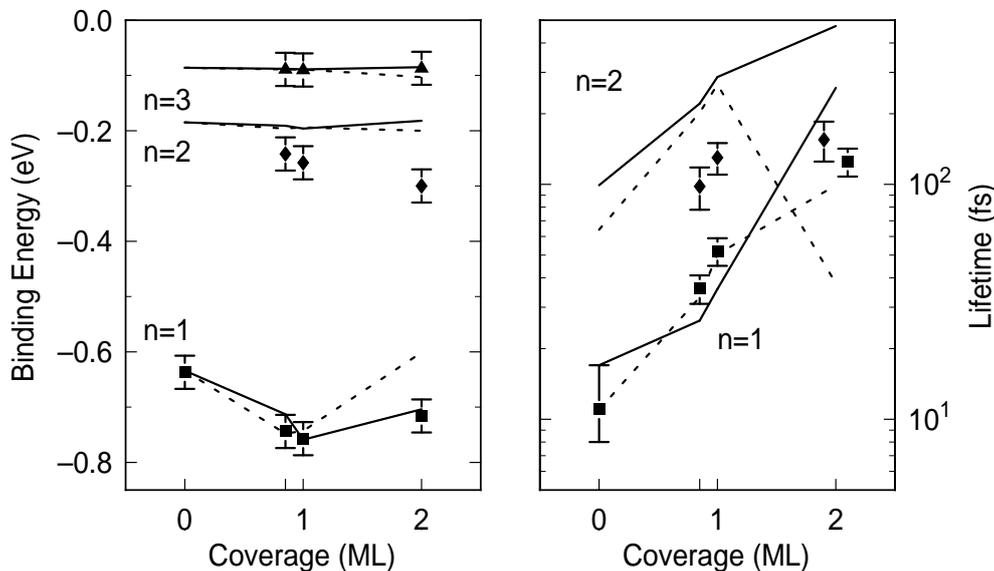


Abb. 6.6: Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen der Modellrechnungen: Bindungsenergien (links) und Lebensdauern (rechts). Die Daten der Zustände $n=1,2,3$ sind als Quadrate, Rauten bzw. Dreiecke gezeichnet. Die durchgezogenen Linien wurden mit dem Tunnelmodell, die gestrichelten Linien mit dem Kontinuumsmodell berechnet. Die Lebensdauern der Zustände $n=1,2$ auf der Doppellage sind der besseren Sichtbarkeit der Fehlerbalken halber nebeneinander gezeichnet.

in Kapitel 5.1 diskutiert wurde, kommt das daher, daß nur die ($n=1$)-Energie unter dem Affinitätsniveau liegt, der ($n=2$)-Zustand dagegen mit dem Xe-Leitungsband energetisch entartet ist. Die Tendenz der Meßdaten wird annähernd, wenn auch mit zu großen Zahlenwerten, durch das Tunnelmodell reproduziert.

In den in Abb. 6.6 gezeigten Rechnungen kommt der Lebensdauerunterschied zwischen den beiden Monolagenphasen durch eine kleinere Schichtdicke der kommensurablen Monolage von $w=3.1$ Å, gegenüber $w=3.6$ Å für die inkommensurablen Monolage, zustande. Diese Vorgehensweise kann dadurch gerechtfertigt werden, daß die Anordnung der Atome in der kommensurablen $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur verhältnismäßig offen ist, was zu einer stärkeren Korrugation des Oberflächenpotentials und wahrscheinlich zu einer geringeren über die Oberfläche gemittelten effektiven Schichtdicke führt. Neben diesem geometrischen Effekt können durch Analyse des Einflusses der einzelnen Modellparameter zwei Ursachen rein elektronischen Ursprungs identifiziert werden: i) Eine Absenkung des Affinitätsniveaus der kommensurablen Monolage gegenüber der inkommensurablen Monolage um 0.2 eV, wodurch die Höhe der Edelgasbarriere erniedrigt wird. ii) Ein im Vergleich zur inkommensurablen Phase um 0.1 Å verringerter Bindungsabstand zwischen den Xe-Atomen und der ersten Ru-Atomlage, was sich vor allem auf die Kopplung der Wellenfunktionen an der Metall-Adsorbat-Grenzfläche auswirkt.

Für die Diskussion des Effektes i) ist es hilfreich, das Zustandekommen der Energieposition des Affinitätsniveaus im Edelgasfestkörper zu betrachten. Wie in Kapitel 5.1.4 bereits besprochen wurde, ist die Wechselwirkung eines zusätzlichen Elektrons mit der geschlossenen Valenzschale der Edelgasatome repulsiv, so daß keine stabilen negativ geladenen Edelgasionen existieren. Diese Abstoßung führt z.B. in den Bandstrukturrechnungen aus Kapitel 5.1.4 dazu, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Leitungsbandedelektrons nicht am Kernort am größten ist, sondern zwischen den Atomen (vgl. Abb. 5.12). Im Festkörper allerdings erfährt das zusätzliche Elektron eine Energieabsenkung durch die Polarisation der benachbarten Edelgasatome. Dieser Effekt ist näherungsweise proportional zur Elektronendichte, so daß das Affinitätsniveau von Xe und Kr unter das Vakuumniveau gezogen wird (vgl. Tab. C.2). Darüber hinaus führt die Wechselwirkung zwischen der Adsorbatschicht und dem Metall in der kommensurablen Phase vermutlich zu einer weiteren Absenkung des Leitungsbandminimums. Sowohl experimentell als auch theoretisch ist nämlich gezeigt worden, daß das 6s-Niveau eines einzelnen Xe-Atoms auf einer Metalloberfläche eine breite Resonanz bildet, deren Ausläufer sich bis unter das Fermi-niveau erstrecken [103]. Schließlich ist der Abstand zwischen den Edelgasatomen in der inkommensurablen Phase gegenüber der kommensurablen um 8% kleiner. Der nun größere räumliche Überlapp benachbarter Atome führt aufgrund der Paulirepulsion vermutlich zu einer Anhebung des Affinitätsniveaus. Im Gegensatz zu der linearen Abhängigkeit der dielektrischen Abschirmung von der Atomdichte, sollte dieser Effekt exponentiell mit dem Atomabstand skalieren und daher überwiegen. Da er durch eine Veränderung der Atompositionen

in der Oberflächenebene verursacht wird, geht er weit über die Möglichkeiten eindimensionaler Modellpotentiale hinaus und könnte nur unter Einbeziehung aller drei Raumdimensionen korrekt beschrieben werden.

Der zweite Effekt ii), d.h. ein verringerter Bindungsabstand der kommensurablen Monolage zum Metall, kann ebenfalls mit einer Reihe plausibler Argumente motiviert werden. Zunächst adsorbieren die Xe-Atome, wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt wurde, in der kommensurablen Phase auf Top-Plätzen, für die die Koordinationszahl klein ist, wohingegen die Bindung durch van-der-Waals-Wechselwirkung für die dreifach koordinierten Lochplätze am stärksten sein sollte. Das ist ein starker Hinweis auf einen chemischen Beitrag zur Xe-Metall-Bindung und auf eine Hybridisierung des Xe-6s-Niveaus mit den Ru-4d-Bändern. Aus dem TPD-Spektrum der Abb. 6.1 ist weiter ersichtlich, daß die Atome der kommensurablen Phase stärker an das Metall gebunden sind. Außerdem wird die geometrische Struktur der kommensurablen Adsorbatschicht durch die Edelgas-Metall-Wechselwirkung verursacht, die der dichtgepackten inkommensurablen Monolage dagegen durch die Wechselwirkung der Xe-Atome untereinander. Schließlich ist die Austrittsarbeit für die beiden Monolagenphasen praktisch identisch, während, unter Vernachlässigung von Depolarisationseffekten, zu erwarten wäre, daß die Austrittsarbeit linear mit steigender Bedeckung abfällt [119]. Diese Beobachtung kann durch eine stärkere Polarisation der kommensurablen Adsorbatschicht erklärt werden und erhärtet daher das Bild einer erhöhten Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung der kommensurablen Phase. Tatsächlich zeigen z.B. auch Jellium-Rechnungen, daß die Xe-Metall-Bindung zu einem Ladungstransfer an das Metall führt [100]. Zusammenfassend, und unter Einbeziehung des Effektes i), läßt sich daher sagen, daß der gemessene Lebensdauerunterschied zwischen den beiden Monolagen höchstwahrscheinlich auf die in der inkommensurablen Phase stärkere elektronische Kopplung der Xe-Atome an das Metall zurückzuführen ist.

Der verbleibende Rest dieses Kapitels ist dem Vergleich der Meßergebnisse der Ru(0001)-Oberfläche mit den Cu(100)-Daten gewidmet. Abb. 6.7 stellt die Bindungsenergien und Lebensdauern sowie die für die sauberen Oberflächen berechneten Wellenfunktionen der Zustände $n=1$ und $n=2$ einander gegenüber. Zunächst fällt auf, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ($n=1$)-Zustands im Volumen auf sauberem Ruthenium mit $p=3.0\%$ ein wenig geringer ist als auf sauberem Kupfer ($p=3.9\%$), seine Lebensdauer dagegen mindestens um den Faktor 2 kleiner. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die d-Bänder in Ruthenium das Fermi-niveau kreuzen und zu einer großen Zahl möglicher Endzustände für den Zerfall der Bildpotentialelektronen führen. Weiter ist der Abfall der Austrittsarbeit durch Adsorption einer vollen Xe-Monolage im Fall von Ruthenium um 90 meV größer als für Kupfer. In Kapitel 5.1 wurde der Austrittsarbeitabfall durch Edelgasadsorption auf eine Polarisation des Adsorbats im elektrischen Feld der Metalloberfläche zurückgeführt. Da die Austrittsarbeit von sauberem Ru(0001) ($\Phi=5.44$ eV) um 800 meV größer ist als die von Cu(100) ($\Phi=4.64$ eV),

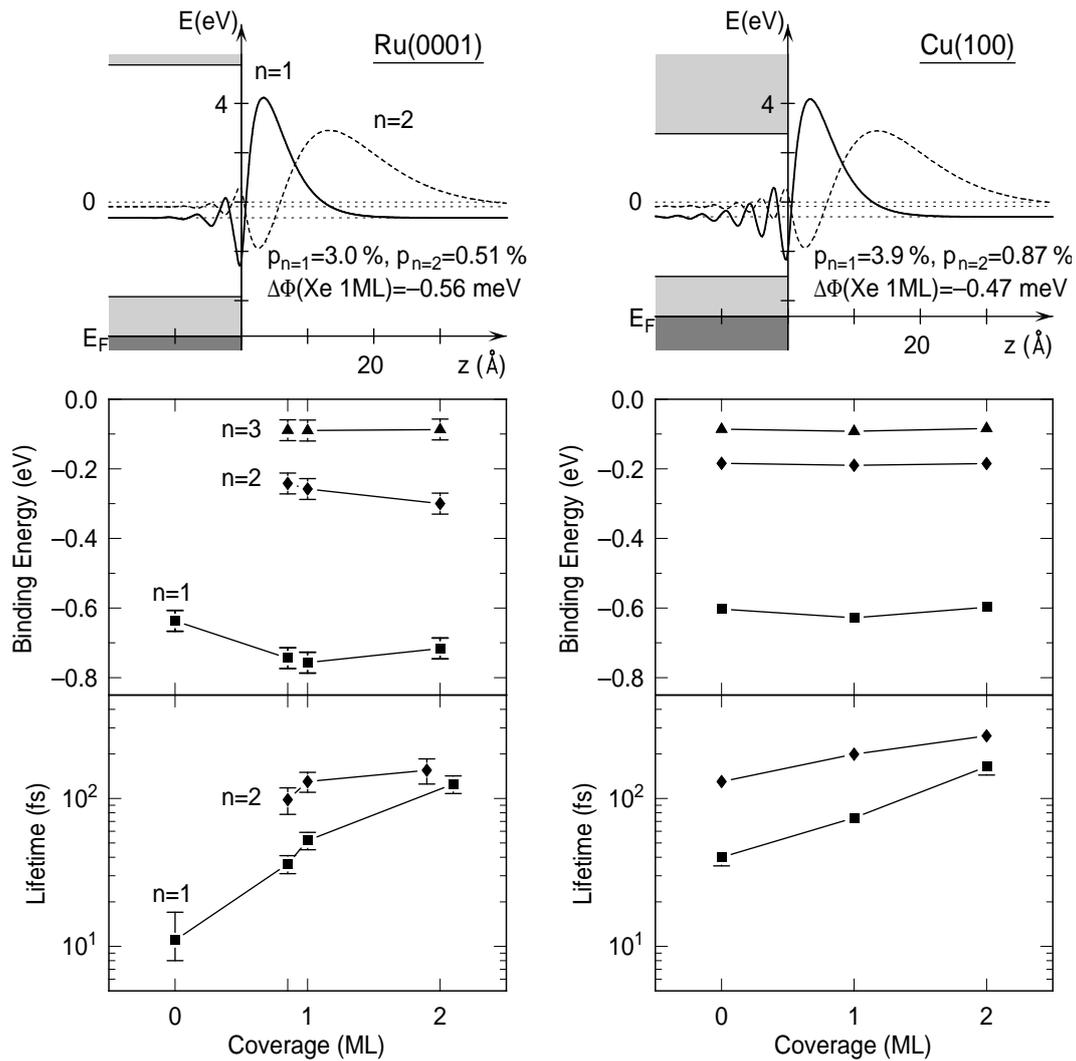


Abb. 6.7: Vergleich zwischen Ru(0001) (links) und Cu(100) (rechts). Obere Reihe: Energie-diagramm mit den projizierten Bändern des jeweiligen Metalls (schattiert) und den berechneten Wellenfunktionen der sauberen Oberfläche. Die zugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten p im Volumen sowie der Abfall der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ durch Adsorption der Xe-Monolage sind ebenfalls angegeben. Mittlere Reihe: Bindungsenergien in Abhängigkeit von der Xe-Bedeckung. Untere Reihe: Lebensdauern.

ist auch das Dipolfeld an dieser Oberfläche stärker. Über dieses einfache Bild hinausgehend zeigen die Übergangsmetalle systematisch einen größeren Abfall der Austrittsarbeit durch Xe-Adsorption als die Edelmetalle (siehe z.B. Ref. [97], S. 185 ff.). Die Ursache dafür ist wiederum in der Wechselwirkung der Edelgasatome mit den d-Elektronen zu suchen.

Der bemerkenswerteste Unterschied zwischen den beiden Oberflächen tritt in der Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergien zutage. Im Gegensatz zur Kupferober-

fläche, wo die ($n=1$)-Bindungsenergie nur wenig mit der Bedeckung variiert, ist dieser Zustand auf der Xe-Monoschicht auf Ruthenium um 120 meV stärker gebunden als auf der sauberen Oberfläche. Dies kann als Hinweis auf eine stärkere Wechselwirkung des Elektrons mit der Adsorbatschicht aufgefaßt werden, d.h. das System Xe/Ru(0001) wird durch das Bildpotentialelektron leichter polarisiert als Xe/Cu(100). Vermutlich trägt dieser Effekt, neben dem gerade besprochenen Dipolfeld der d-Elektronen, ebenfalls zu der großen Änderung der Austrittsarbeit durch Xe-Adsorption auf Ruthenium bei.

Während weiter die ($n=1$)-Bindungsenergie bei 2 ML Bedeckung sowohl für Ruthenium als auch für Kupfer wieder etwas kleiner wird, steigt die Bindungsenergie des ($n=2$)-Zustands auf Ruthenium weiter an. Wie weiter oben schon erwähnt wurde, ist dieser mit dem Leitungsband entartet und kann in die Schicht eindringen. Seine mit wachsender Bedeckung zunehmende Bindung ist daher ein Indiz für ein stark anziehendes Potential in der Nähe der Metall-Edelgas-Grenzfläche, hervorgerufen durch die Polarisation der mit dem Metall wechselwirkenden Adsorbatschicht. Diese Schlußfolgerung ist auch konsistent mit der Bedeckungsabhängigkeit der ($n=2$)-Lebensdauer, die für Ruthenium zwischen $\theta=1$ ML und $\theta=2$ ML im Verhältnis weniger stark ansteigt als im Fall der Kupferoberfläche.

Die Unterschiede zwischen Ru(0001) und Cu(100) bezüglich der Bindungsenergien und Lebensdauern sowie der Änderung der Austrittsarbeit lassen sich also auf den für Ruthenium stärkeren Einfluß der teilweise unbesetzten d-Bänder zurückführen. Dieser spiegelt sich auch in der Tiefe des Adsorptionspotentials wieder, die als Aktivierungsenergie mit Thermodesorptionsspektroskopie gemessen werden kann. Für die inkommensurable Xe-Monoschicht auf Cu(100) beträgt diese nach einer eigenen, in dieser Arbeit nicht gezeigten Messung 220 meV, für die kommensurable Monolage auf Ru(0001), die im Verhältnis zur inkommensurablen Monolage schwächer gebunden ist, ist sie mit 233 meV [71] deutlich größer. Die Aktivierungsenergie der inkommensurablen Monolage kann wegen des Phasenübergangs mit TPD nicht bestimmt werden. Einen direkteren Vergleich erlaubt die kommensurable Xe-Monoschicht auf Cu(111), deren Aktivierungsenergie mit 190 meV [120] sehr viel kleiner ist als für Ruthenium.

Die hier entwickelten Modellvorstellungen erlauben lediglich, die Eigenschaften der Bildpotentialzustände an den Xe-Schichten auf Ru(0001), und vor allem die Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergien, qualitativ zu begründen. Der Nachweis des Lebensdauerunterschieds zwischen den beiden Monolagenphasen belegt, daß die durchgeführten Experimente überaus empfindlich auf Veränderungen der elektronischen Struktur des Adsorbat-Substrat-Systems sind. Sie stellen daher einen guten Testfall für die Entwicklung weiterführender Theorien dar.

Kapitel 7

Laserinduzierte Desorption von Ar/Cu(100)

Die Ar-Schichten, und darunter vor allem die Monolage, erwiesen sich unter Bestrahlung mit UV-Laserlicht als nicht völlig stabil. Dieser Effekt stellte zunächst eine Störung für die Experimente an den Bildpotentialzuständen dar, für die möglichst perfekte und glatte Adsorbatschichten eine Grundvoraussetzung sind, und konnte durch Verwendung kleiner Laserleistungen weitgehend unterdrückt werden. Bei genauerem Hinsehen ist er aber auch für sich interessant und soll daher in diesem Kapitel näher untersucht werden.

7.1 Meßmethode

Die linke Seite von Abb. 7.1 zeigt das 2PPE-Spektrum einer Ar-Monolage, nachdem diese 600 s lang mit einer Laserintensität von $I = 530 \text{ W/cm}^2$ bei der Wellenlänge $\lambda_{UV}=280 \text{ nm}$ beleuchtet wurde. Zwischen den Zuständen $n=1$ und $n=2$ der Ar-Schicht ist ein weiterer Peak zu sehen, der aufgrund seiner energetischen Lage der sauberen Cu(100)-Oberfläche zuzuordnen ist. Zeitaufgelöste Messungen zeigen außerdem, daß dieser Zustand exakt mit der Lebensdauer des ($n=1$)-Zustands auf sauberem Cu(100) zerfällt. Daher müssen auf der Probe ausgedehnte Inseln von sauberem Kupfer vorliegen, die groß genug sind, so daß sich der ($n=1$)-Zustand ungestört ausbilden kann. In Kapitel 2.1.3 wurde bereits demonstriert, daß Bildpotentialzustände gute Sonden für die lokale Bedeckung sind (siehe z.B. auch Ref. [12]). Das liegt zum einen daran, daß die Bildpotentialzustände zum lokalen Vakuumniveau hin konvergieren. Zum anderen "sieht" ein Bildpotentialelektron lediglich einen Ausschnitt der Oberfläche, dessen Durchmesser d in etwa seinem Abstand z von der Oberfläche entspricht. Die Größe von d kann über das elektrische Feld abgeschätzt werden, das das Bildpotentialelektron in der Oberflächenebene erzeugt: $E = 2qz/(\rho^2 + z^2)^{3/2}$. Dabei ist ρ der Abstand vom Fußpunkt des Lots vom Elektron auf die Oberfläche. Das elektrische Feld fällt im Abstand $\rho_{1/10} = z\sqrt{10^{2/3} - 1}$ um den Faktor 10 ab. Mit dem Ortserwartungswert $\langle z \rangle = 6a_B n^2$ des Bildpotentialelektrons (a_B ist der Bohr-Radius, $n = 1$) folgt $d \simeq 2 \times \rho_{1/10} = 12 \text{ \AA}$. Allerdings muß noch berücksichtigt werden, daß die Lokali-

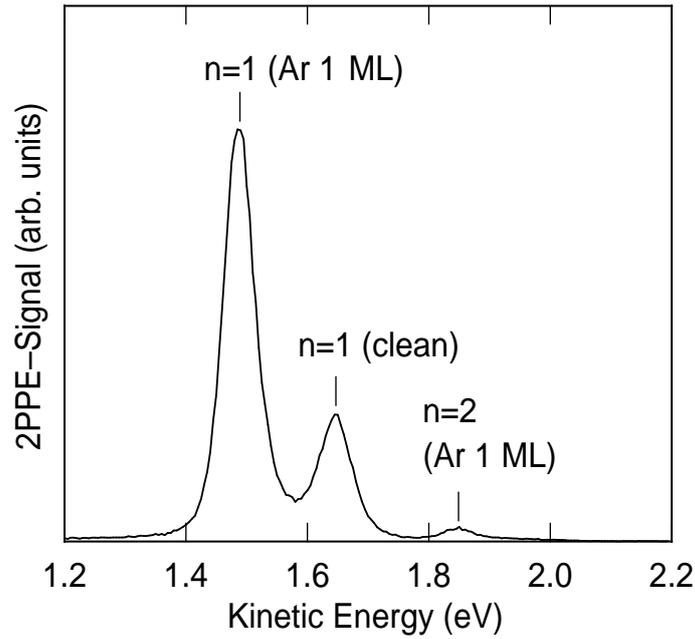


Abb. 7.1: Spektrum einer Ar-Monolage, die 600 s lang mit $I = 530 \text{ W/cm}^2$ bei $\lambda_{UV}=280 \text{ nm}$ belichtet wurde.

sation eines Elektrons aufgrund der Ort-Impuls-Unschärfe mit einer Energieanhebung um $\Delta E \simeq (\hbar\pi/d)^2/2m$ verbunden ist. Die experimentelle Nachweisgrenze beträgt in etwa $\Delta E \simeq 0.01 \text{ eV}$, woraus $d \simeq 60 \text{ \AA}$ folgt, was 17 Gitterkonstanten von Kupfer entspricht. Man kann also davon ausgehen, daß ab einer Inselgröße von 60 \AA der Bildpotentialzustand von dem auf der sauberen Oberfläche nicht mehr zu unterscheiden ist. Das Signal des (n=1)-Zustands ist also ein direktes Maß für die Fläche, die die Inseln sauberen Kupfers einnehmen, so daß daraus *die Bedeckung θ mit Ar-Atomen bestimmt werden kann*.

Aus den Meßdaten lassen sich der Wirkungsquerschnitt σ und die Quanteneffizienz η für die Laserdesorption berechnen:

$$\sigma = \frac{1 - \theta \text{ (ML)}}{D_{\text{photon}}} \quad (7.1)$$

$$\eta = \sigma \times n_s . \quad (7.2)$$

Als Quanteneffizienz wird hier die Zahl der desorbierten Atome geteilt durch die Zahl der absorbierten Photonen verstanden. Strenggenommen bezieht sich die Angabe eines Wirkungsquerschnitts immer auf den einfallenden und nicht auf den absorbierten Photonenfluß. Die letztere Definition wurde hier aus Gründen der Einheitlichkeit gewählt und macht wegen der geringen Reflektivität von Kupfer für UV-Licht ($R \simeq 20\%$) keinen großen Unterschied. $n_s = 8.35 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ ist die Flächendichte der Ar-Atome. Die Dosis D_{photon} ist die *Anzahl der pro Flächenelement der Oberfläche absorbierten*

Photonen:

$$D_{\text{photon}} = \frac{I \times \Delta t \times \cos(\phi) \times (1 - R)}{h\nu} \quad , \quad (7.3)$$

wobei I die Lichtintensität im Laserfokus, Δt die Belichtungszeit, $\phi = 75^\circ$ den Einfallswinkel des Lichts, R die Reflektivität der Probe und $h\nu$ die Photonenenergie bedeuten. Die Reflektivität von Kupfer wurde mit den Gleichungen aus Ref. [88] und den Daten aus Ref. [89] berechnet und beträgt bei $h\nu = 4.429$ eV ($\lambda = 280$ nm) $R=19.95\%$. Die Lichtintensität ergibt sich zu $I = P \times T \times 4 \ln 2 / (\pi w^2)$ aus der Laserleistung P , der Transmission des optischen Aufbaus T und dem Durchmesser w des Strahlfokus. Die beiden letzteren wurden für jede Wellenlänge gesondert bestimmt und betragen unabhängig von der Wellenlänge $T = 0.71$ und $w = 55 \mu\text{m}$ (siehe auch Kapitel 2.2). Die Laserfluenz ist schließlich $F = I/R_{\text{rep}}$, wobei $R_{\text{rep}} = 82$ MHz die Repetitionsrate des Lasers ist. Für die angegebenen experimentellen Parameter gelten bei der Photonenenergie $h\nu = 4.429$ eV folgende Entsprechungen:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mW Laserleistung} &\cong 21 \text{ W/cm}^2 \text{ Lichtintensität im Fokus } I \\ &\cong 6.2 \times 10^{18} / \text{cm}^2 \text{s absorbierte Photonen } D_{\text{photon}} \\ &\cong 54 \text{ nJ/cm}^2 \text{ absorbierte Fluenz } F_{\text{abs}} \text{ .} \end{aligned}$$

Diese Vorüberlegungen machen bereits deutlich, daß der Desorptionsquerschnitt sehr klein sein muß. Beispielsweise sind in dem Spektrum aus Abb. 7.1 12% einer Ar-Monoschicht desorbiert. Wollte man die äquivalente Menge von der gesamten Probenoberfläche von etwa 1 cm^2 Größe desorbieren, müßte diese 600 s lang eine Lichtleistung von 110 W absorbieren, was unweigerlich zum Schmelzen der Probe führen würde. Das Experiment ist nur durchführbar, da zum einen das Laserlicht in einer kleinen Fläche von etwa $50 \times 200 \mu\text{m}^2$ konzentriert ist und zum anderen die Bildpotentialzustände die Möglichkeit bieten, die Bedeckung in diesem kleinen Fleck auch zu messen.

7.2 Ergebnisse

In Abb. 7.2 ist die zeitliche Entwicklung des ($n=1$)-Signals während der Belichtung dargestellt. Das Meßsignal ist bereits in die Bedeckung mit Inseln von sauberem Kupfer $1 - \theta$ umgerechnet, die der Menge der desorbierten Ar-Atome entspricht. Die Probe wurde zunächst 800 s lang belichtet, dann für 600 s dunkel gelassen und danach weiter belichtet. Aus der Abbildung sind zwei Dinge ersichtlich: i) Die Fläche, die die Kupferinseln einnehmen, steigt linear mit der Zeit an. Die Desorptionsrate hängt in dem hier untersuchten Bedeckungsbereich bis $\theta=0.78$ ML also nicht von der Bedeckung ab. Die Daten lassen allerdings keinen Schluß auf die Ordnung der Desorptionskinetik zu, da für die Beobachtung einer eventuellen Sättigung der Desorptionsrate Belichtungszeiten von ca. einer Stunde nötig wären. Dieses Experiment ließ sich wegen der Drift der

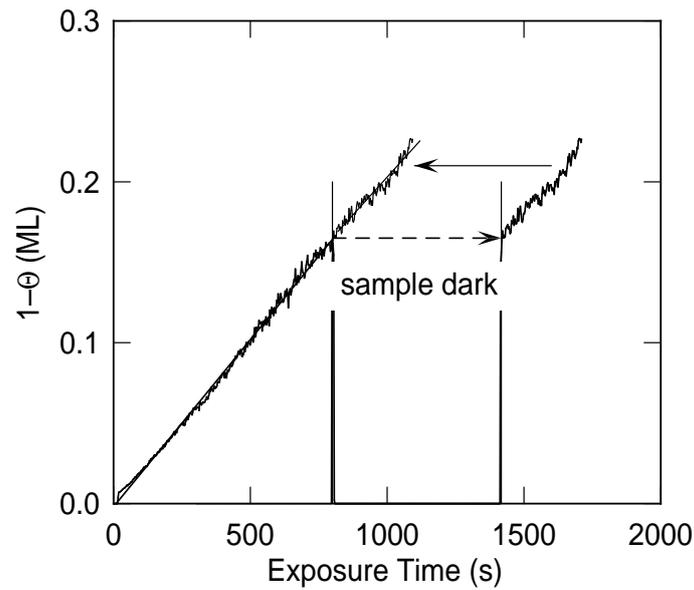


Abb. 7.2: Zeitabhängigkeit der Ar-Bedeckung während der Belichtung (siehe Text).

Zeitverzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls und der damit verbundenen Drift des 2PPE-Signals mit dem derzeitigen optischen Aufbau leider nicht durchführen. Zu Beginn der Belichtung steigt das Signal deutlich langsamer an als im weiteren Verlauf der Kurve. Das ist höchstwahrscheinlich nicht auf eine andersartige Desorptionskinetik zurückzuführen, sondern darauf, daß, wie soeben besprochen, die Energie des ($n=1$)-Zustands mit zunehmender Inselgröße absinkt, so daß er erst mit einer Zeitverzögerung im Energiefenster des Elektronenanalysators erscheint. ii) Die Kurve setzt sich nach der Dunkelzeit exakt mit dem selben Signalwert fort. Die Kupferinseln werden also nicht durch Diffusion über makroskopische Distanzen von ca. $100 \mu\text{m}$ aus unbelichteten Bereichen wieder aufgefüllt. Das Experiment mißt daher ausschließlich die Ar-Desorption und das Meßsignal kommt *nicht* durch ein Desorptions-Diffusions-Gleichgewicht zustande.

Die Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der Laserfluenz bei der Wellenlänge $\lambda = 280 \text{ nm}$ ist in Abb. 7.3 dargestellt. Für die Messung wurde die Probe jeweils für 600 s mit unterschiedlichen Laserleistungen belichtet. Das lineare Anwachsen der Desorptionsausbeute zeigt, daß es sich bei der Ar-Desorption um einen Einphotonenprozeß handelt, d.h. um ein Ar-Atom zu desorbieren, muß nur ein Photon absorbiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß ist allerdings sehr gering. Aus der Steigung der Kurve ergibt sich der Wirkungsquerschnitt zu $\sigma = 1.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$, die Quanteneffizienz ist $\eta = 1.1 \times 10^{-9}$. Der geschätzte Meßfehler beträgt $\pm 50\%$.

Weiter wurde die Abhängigkeit des Desorptionsquerschnitts von der Photonenenergie und von der Dicke der Ar-Schicht untersucht. Im linken Teil von Abb. 7.4 wurde die Photonenenergie um $\pm 50 \text{ meV}$ verändert. Die Daten weisen mit zuneh-

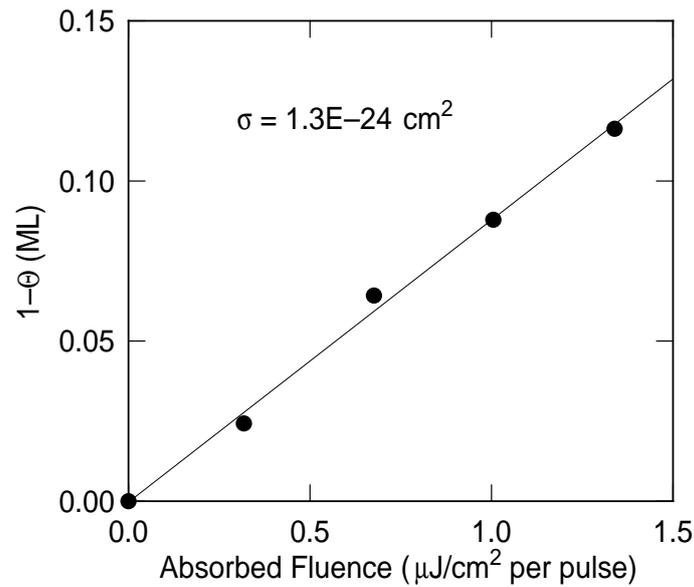


Abb. 7.3: Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der absorbierten Laserfluenz.

mender Photonenenergie ein leichtes Absinken des Wirkungsquerschnitts auf, das jedoch angesichts des Meßfehlers nicht signifikant ist. Der rechte Teil der Abbildung zeigt den Wirkungsquerschnitt als Funktion der Anzahl der adsorbierten Ar-Lagen. Für die Doppellage ist der Wirkungsquerschnitt $80\times$ kleiner als für die Monolage, ab einer Bedeckung von $\theta = 3$ ML ist die Ar-Desorption nicht mehr nachweisbar.

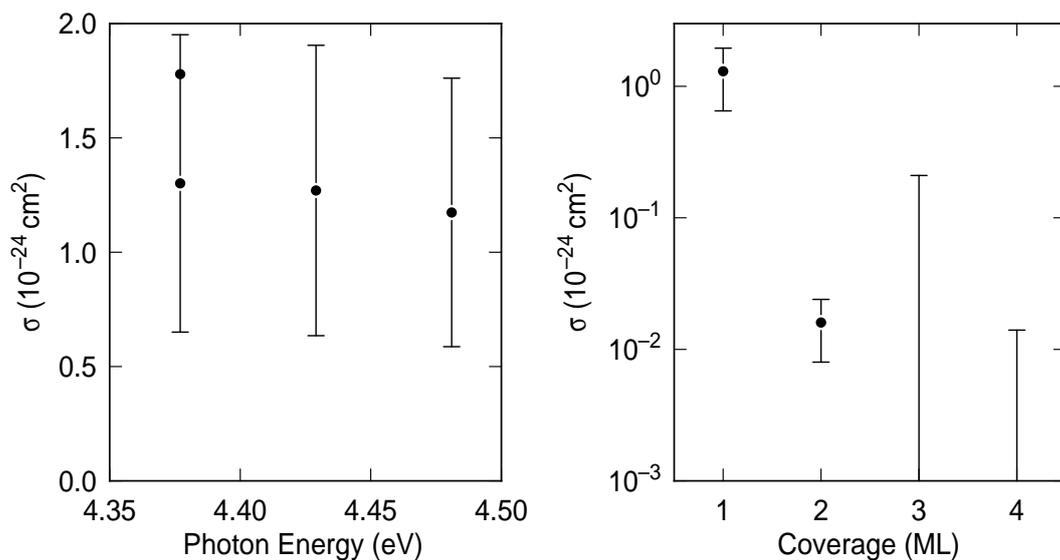


Abb. 7.4: Links: Abhängigkeit des Desorptionsquerschnitts von der Photonenenergie. Rechts: Abhängigkeit von der Zahl der adsorbierten Ar-Lagen.

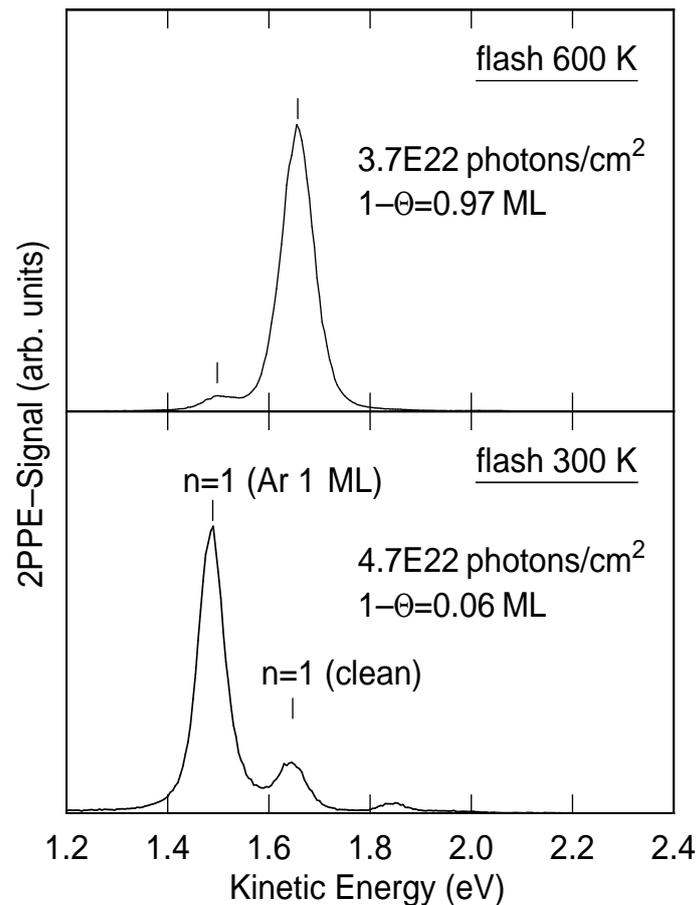


Abb. 7.5: Einfluß der Probenpräparation auf den Desorptionsquerschnitt der Ar-Monolage. Unteres Spektrum: Die Probe wurde kurzzeitig auf 300 K geheizt. Oberes Spektrum: Die Probe wurde auf 600 K geheizt. Die absorbierte Photonendosis ist jeweils mit angegeben.

Bei einem Tieftemperaturexperiment muß die Probe in regelmäßigen Zeitabständen kurz aufgeheizt werden, um physisorbierte Verunreinigungen wieder zu entfernen. Falls dafür eine Maximaltemperatur von 300 K gewählt wurde, erwiesen sich die gemessenen Wirkungsquerschnitte im Rahmen des oben angegebenen Meßfehlers über den gesamten Meßtag als gut reproduzierbar. Wurde die Probe am Ende eines Meßtages jedoch kurzzeitig auf 600 K gebracht, so stieg in der Folge der Wirkungsquerschnitt sehr stark an. In dem Beispiel der Abbildung 7.5 macht dieser Anstieg, eine Kinetik nullter Ordnung vorausgesetzt, den Faktor 20 aus.

7.3 Diskussion und Modellierung

Die zentralen Ergebnisse des Experiments sind: i) Der Ar-Desorption liegt ein Einphotonenprozeß zugrunde. ii) Der Wirkungsquerschnitt ist sehr klein. iii) Der Wir-

kungsquerschnitt hängt empfindlich von der Probenpräparation ab.

Daß es sich bei der Ar-Desorption um einen Einphotonenprozeß handelt, ist angesichts der geringen Lichtintensität sehr plausibel. Bei einer maximal erreichbaren Laserleistung von 25 mW beträgt die absorbierte Fluenz lediglich $1.3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Desorption durch sequentielle Mehrfachanregung (desorption induced by multiple electronic transitions DIMET) wird hingegen im Bereich von $\sim \text{mJ}/\text{cm}^2$ beobachtet [121, 122]. Im vorliegenden Experiment werden pro Laserschuß maximal 2×10^{-3} Photonen pro Ar-Atom absorbiert, so daß Mehrfachanregungen, auch wenn sie prinzipiell möglich sind, sehr selten statt finden. Auch thermische Desorption spielt keine Rolle, da die Kupferoberfläche durch einen Laserpuls für kurze Zeit auf maximal 28 K aufgeheizt werden kann (‘‘Pulsheizen‘‘, siehe Anhang D.2), was weit unter der Desorptionstemperatur der Monolage von 40 K liegt (vgl. Abb. 2.5). Die maximale Elektronentemperatur beträgt 146 K, entsprechend 13 meV. Zur Anregung negativ ionischer Adsorbatesonanzen sind hingegen Energien von der Größenordnung 1 eV erforderlich, so daß Desorption durch Kopplung an die thermalisierten Elektronen ebenfalls ausgeschlossen ist. Schließlich ist ein zeitlich konstantes Aufheizen der Probe (‘‘kontinuierliches Heizen‘‘) völlig vernachlässigbar.

In der Literatur werden für die Laserdesorption von Physisorbaten Wirkungsquerschnitte zwischen $\sigma \sim 10^{-18} \text{ cm}^2$ [123] und $\sigma \sim 10^{-20} \text{ cm}^2$ [124] berichtet. Der hier gemessene Querschnitt von $\sigma \sim 10^{-24} \text{ cm}^2$ liegt um 4 Größenordnungen darunter und kann somit als extrem klein angesehen werden. Daß die Meßwerte bei vorsichtiger Behandlung der Probe eine verhältnismäßig gute Reproduzierbarkeit aufweisen, legt den Schluß nahe, daß das Experiment eine intrinsische Eigenschaft der defektfreien Cu(100)-Oberfläche mißt. Überaus erstaunlich ist der Anstieg der Desorptionsausbeute um über mehr als eine Größenordnung, falls die Probe auf 600 K geheizt wird. Dafür sind zwei Erklärungen denkbar: i) Heizen auf 300 K reicht nicht aus, um die Probe völlig zu säubern, und die Desorption wird durch eine kleine Konzentration von Verunreinigungen unterdrückt. ii) Nach Heizen auf 300 K ist die Probe sauber, bei 600 K jedoch desorbiert eine große Menge während des Meßtages akkumuliertes Restgas vom Probenhalter, das auf der Probe teilweise readsorbiert. Da auch gegen Ende eines Meßtages im Rahmen der Fehlergrenzen derselbe Desorptionsquerschnitt gemessen wurde wie für eine frisch gesputterte und getemperte Probe, sofern lediglich auf 300 K geheizt wurde, scheidet die erste Variante aus. Im Restgasspektrum der UHV-Kammer bei Raumtemperatur dominieren die Moleküle CO und H₂O. Da die Kondensationstemperatur von CO bei lediglich 25 K liegt, verdampft dieses bereits beim Heizen der Probe auf 300 K von großen Flächen des Probenhalters, wobei die Temperatur des Probenhalters, die leider nicht gemessen werden konnte, natürlich weit unter der der Probe liegt. Die Kondensationstemperatur von Wasser liegt dagegen bei 120 K, so daß vermutlich erst beim Probenheizen auf 600 K von größeren Flächen des Probenhalters Wasser abgedampft wird. Bei der Verunreinigung, die den beobachteten starken Anstieg des Wirkungsquerschnitts hervorruft, handelt es sich daher mit

großer Wahrscheinlichkeit um Spuren von Wasser, das bei kleinen Bedeckungen und tiefen Temperaturen in Form einzelner Moleküle vorliegt [125]. Eine Abschätzung, wieviel Wasser tatsächlich auf der Probe vorhanden ist, gestaltet sich schwierig. Zwar steigt der Druck während des Heizens, das ca. 1 Minute dauert, auf 10^{-8} mbar an, doch das meiste davon ist Ar, und der Partialdruck des Wassers ist mit Sicherheit um mehrere Größenordnungen kleiner. Außerdem können Wassermoleküle, die vom Probenhalter kommen, wegen der geometrischen Anordnung nicht direkt auf die Probe gelangen, sondern treffen zunächst auf die Wände der Vakuumkammer, wo sie mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit haften bleiben. Daher soll hier nur als Beispiel angegeben werden, daß ein Partialdruck von $p_{H_2O} = 7 \times 10^{-11}$ mbar ausreicht, um in 60 s 1 Promille einer Monolage ($1.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$) auf der Cu(100)-Oberfläche zu adsorbieren. Wenn man also davon ausgeht, daß nach dem Heizen auf 600 K in etwa 1 Promille einer Monolage Wasser auf der Oberfläche vorliegt, folgt, daß der Desorptionsmechanismus über dieses Koadsorbent um 4 Größenordnungen effektiver sein muß als für die nicht verunreinigte Ar-Monolage.

Die weitere Diskussion soll im Rahmen des bekannten Menzel-Gomer-Redhead-Modells (MGR-Modell [1, 2]) geführt werden. Im Mittelpunkt steht dabei, intuitive Einsicht in die mikroskopischen Mechanismen zu gewinnen, sowie die Größenordnung der gemessenen Wirkungsquerschnitte zu verstehen. Da bei optischen Photonenenergien von ca. 4.5 eV weder in Ar noch in Wasser elektronische Anregungen möglich sind, d.h. Ionisation oder exzitonische Anregungen, erfolgt die Anregung über Elektronen aus dem Volumen des Kupferkristalls, die an Negative-Ionen-Resonanzen des Adsorbats koppeln. Weil sowohl Ar als auch Wasser über ein geschlossenschaliges Elektronensystem verfügen, sind ihre negativen Ionen, die in der Gasphase beide nicht stabil sind, vermutlich wesentlich größer als die neutralen Teilchen. Ein angeregtes Ar-Atom wird daher wahrscheinlich von der Metalloberfläche sehr stark abgestoßen. Wird andererseits ein Wassermolekül angeregt, verdrängt es ein Ar-Atom, das sich in seiner Nähe befindet, das daraufhin desorbiert. Das Wassermolekül verbleibt dagegen auf der Oberfläche, da es zum einen viel stärker gebunden ist als das Ar-Atom und zum anderen ein großer Teil der Anregungsenergie auf das desorbierende Ar-Atom übertragen wird.

Plausible Energiepositionen und Breiten der beteiligten Resonanzen zeigt Abb. 7.6. Auf Ru(0001) liegt die niedrigste Resonanz der Ar-Monoschicht, die dem Ar-4s-Affinitätsniveau entspricht, 1.4 eV über dem Vakuumniveau und ist ca. 2 eV breit [111]. Die Werte für Cu(100) sind vermutlich ähnlich, da die große Linienbreite daher kommt, daß diese Resonanz vakuumseitig nicht gebunden ist. Die Austrittsarbeit der Ar-Monoschicht auf Cu(100) ist $\Phi = 4.38$ eV (siehe Kapitel 5.1). Über die Lage und Breite des Affinitätsniveaus von Wasser auf einer Metalloberfläche kann nur spekuliert werden. Ein Anhaltspunkt kann aus einem Vergleich mit CO gewonnen werden, bei dem es sich ebenfalls um ein schwaches Chemisorbat handelt. Für CO/Cu(111) bei Sättigungsbedeckung liegt die $2\pi^*$ -Resonanz, die dem Affinitätsniveau entspricht,

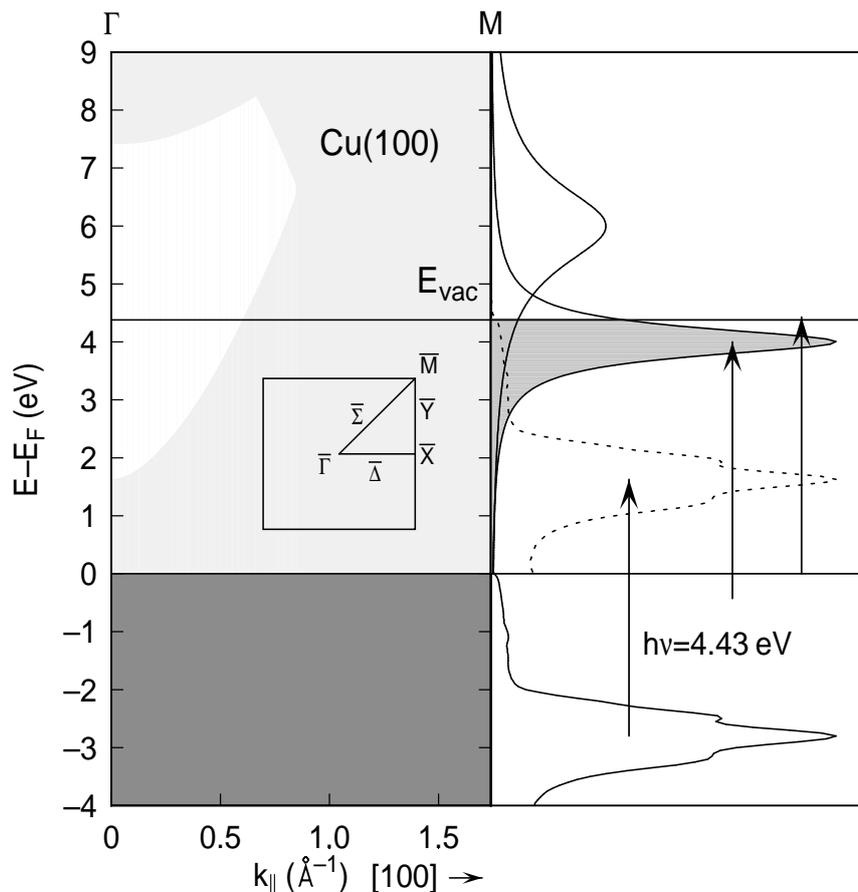


Abb. 7.6: Anregung verschiedener Resonanzen (von oben nach unten): Ar 4s, schwach chemisorbiertes Koadsorbat. Als Abschätzung für die spektrale Verteilung der angeregten Elektronen ist das UPS-Spektrum von Kupfer ebenfalls eingezeichnet. Links im Bild ist die projizierte Bandstruktur von Cu(100) wiedergegeben.

ca. 1.5 eV unterhalb des Vakuumniveaus und ihre Breite beträgt 0.6 eV [126]. In der Abbildung ist die Koadsorbatresonanz bei einer deutlich höheren Energie 4 eV über dem Fermi-niveau eingetragen. Das kann damit begründet werden, daß in dem gerade diskutierten Szenario das benachbarte Ar-Atom die Wellenfunktion in ihrer Ausdehnung behindert und aus diesem Grund vermutlich eine Energieanhebung verursacht. Außerdem handelt es sich, im Gegensatz zu dem in der Oberflächenebene delokalisierten Affinitätsniveau der geschlossenen CO-Lage um einen an einem einzelnen Wassermolekül lokalisierten Zustand. Alles in allem ist es nicht unvernünftig, anzunehmen, daß die Resonanz von Wasser unter dem Vakuumniveau liegt und eine wesentlich geringere Linienbreite als die Ar-Resonanz aufweist, da das Elektron vakuumseitig gebunden ist. Damit liegt bereits eine anschauliche Erklärung vor, warum der koadsorbatinduzierte Mechanismus sehr viel effizienter ist als die Anregung des Argons: Die Photonenenergie des Lasers reicht lediglich aus, die niederenergetische

Flanke der Resonanz anzuregen, wo die ohnehin schon geringe Lebensdauer stark reduziert ist. Die Resonanz des Koadsorbats hingegen kann voll angeregt werden, so daß die Ar-Atome über eine viel größere Zeitdauer auf die zur Desorption notwendige Energie beschleunigt werden können.

Diese qualitativen Überlegungen lassen sich durch eine Abschätzung der Quanteneffizienz ergänzen:

$$\eta = \int_{E_F}^{E_F+h\nu} dE S(E) \rho(E) T(E) \exp\left[-\frac{\tau_{crit}}{\tau(E)}\right]. \quad (7.4)$$

In der Formel ist $h\nu$ die Photonenenergie. Die vier Faktoren des Integranden haben folgende Bedeutung:

- $S(E)$ ist das auf Eins normierte Spektrum der angeregten Elektronen, das in erster Näherung durch das mit UPS gemessene Photoelektronenspektrum beschrieben werden kann (siehe Abb. 7.6). Da die Resonanzen durch Anregung von Elektronen aus den sp-Bändern bevölkert werden, ist der Zahlenwert mit $S(E) \sim 0.03/\text{eV}$ verhältnismäßig klein.
- $\rho(E)$ ist der Anteil der angeregten Elektronen, die auf die Oberfläche treffen. Da die betrachteten Resonanzen zum einen weit über dem Fermineveau liegen und zum anderen die Elektronen bereits in einem einzelnen Streueignis im Mittel einen großen Energieverlust erleiden, ist es ausreichend, nur den ballistischen Transport zu berücksichtigen. Mit dem Absorptionskoeffizienten α und der Reichweite der Elektronen $\lambda(E)$ kann aus geometrischen Überlegungen leicht hergeleitet werden, daß:

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^0 dz \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos\theta) \exp\left[-\frac{z}{\lambda(E)\cos\theta}\right] \alpha \exp[-\alpha z] \\ &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ln(1 + \alpha\lambda(E))}{\alpha\lambda(E)}\right). \end{aligned} \quad (7.5)$$

Bei der Wellenlänge $\lambda = 280 \text{ nm}$ beträgt der Absorptionskoeffizient von Kupfer $\alpha = 7.65 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Die Reichweite der Elektronen kann mit dem Produkt aus Gruppengeschwindigkeit und Elektronenlebensdauer berechnet werden:

$$\lambda(E) = v(E) \tau_{el}(E).$$

Die Elektronenlebensdauer in Kupfer kann mit

$$\tau_{el}(E) \simeq \frac{\hbar}{0.13 \times (E - E_F)}$$

genähert werden [85]. Die Gruppengeschwindigkeit läßt sich mit dem Modell des freien Elektronengases abschätzen [127]:

$$v \simeq \sqrt{\frac{2}{m}} \sqrt{(E - E_F) + E_F} \quad , \quad E_F = \frac{50.1 \text{ eV}}{(r_s/a_B)^2} .$$

Für Kupfer ist der Wigner-Seitz-Radius $r_s/a_B = 2.67$ und es folgt:

$$\lambda(E) \simeq 30.0 \text{ \AA} \frac{\sqrt{(E - E_F)/\text{eV} + 7.03}}{(E - E_F)/\text{eV}} . \quad (7.6)$$

Der Wert des Quotienten liegt in der Nähe von Eins, so daß die Reichweite $\lambda(E) \sim 30 \text{ \AA}$ ist. Damit trifft lediglich ein Anteil von $\rho(E) \sim 5\%$ der angeregten Elektronen auf die Oberfläche.

- $T(E)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron, das auf die Oberfläche trifft, in der Resonanz eingefangen wird. Da in der Gasphase die Affinitätsniveaus von Ar bzw. H_2O das zusätzliche Elektron nicht binden können, existiert vermutlich für diese Adsorbate keine Tunnelbarriere zum Metall hin. Das einfallende Elektron wird lediglich gestreut und die Einfangwahrscheinlichkeit kann nicht viel kleiner als Eins sein. Für die Rechnung wurde

$$T(E) \sim 0.1 \quad (7.7)$$

angenommen.

- $\exp[-\tau_{crit}/\tau(E)]$ ist die Desorptionswahrscheinlichkeit des angeregten Adsorbats nach dem MGR-Modell. Dieses beruht auf der Vorstellung, das sich das Adsorbat mindestens für die Zeit τ_{crit} auf der angeregten Potentialfläche bewegen muß, um ausreichend kinetische Energie zu erhalten, um das anziehende Potential des Grundzustands zu überwinden. Im allgemeinen hängt die Lebensdauer τ auch von dem Abstand des desorbierenden Teilchens von der Oberfläche ab, was hier jedoch der Einfachheit halber und aufgrund mangelnder Informationen vernachlässigt wird. τ_{crit} ist zunächst ein Parameter des Modells und kann bei Kenntnis der Potentialflächen berechnet werden.

Für die Lebensdauer $\tau(E)$ der Resonanz gilt [128]:

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{\Gamma}{2\hbar} \left(1 + \left(\frac{2}{\Gamma} \right)^2 (E - E_0)^2 \right) . \quad (7.8)$$

Dabei sind Γ die Linienbreite der Resonanz und E_0 ihre Energieposition.

Alles zusammengesetzt läßt sich schließlich, im Fall voller Anregung der Resonanz, folgende Näherungsformel ableiten:

$$\eta \sim \frac{1.5 \times 10^{-4}}{\text{eV}} \times \sqrt{\frac{\pi \hbar \Gamma}{2\tau_{crit}}} \exp \left[-\tau_{crit} \frac{\Gamma}{2\hbar} \right] . \quad (7.9)$$

Da der Faktor unter der Wurzel in der Nähe von 1 eV liegt, kann die Quanteneffizienz nach dieser Abschätzung nicht größer als 10^{-4} sein. Das liegt zum einen daran, daß die d-Elektronen, die den Hauptteil der Lichtabsorption im UV-Bereich verursachen, zur Anregung einer Resonanz in der Nähe des Vakuumniveaus keinen Beitrag leisten. Zum anderen gelangt nur ein Bruchteil der angeregten Elektronen an die Oberfläche.

Mit Hilfe von Gl. 7.4 wurde die Quanteneffizienz η für verschiedene Werte der Parameter E_0 (energetische Position der Resonanz), Γ (Linienbreite) und $h\nu$ (Photonenenergie) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.1 zusammengefaßt. Für die in Abb. 7.6 gezeigte Ar-4s-Resonanz ergibt sich zunächst aus dem Meßwert der Quanteneffizienz von $\eta \simeq 10^{-9}$ eine kritische Lebensdauer von $\tau_{crit} = 2.06$ fs (1. Zeile der Tabelle). Diesen Wert vorausgesetzt, resultiert aus einer Veränderung der Photonenenergie um ± 50 meV lediglich eine Änderung der Quanteneffizienz von ± 20 –30% (2. und 3. Zeile). Das bedeutet, der im Experiment realisierte Abstimmbereich ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu klein, um bei einem Meßfehler von $\pm 50\%$ eine Abhängigkeit der Quanteneffizienz von der Photonenenergie nachzuweisen. Im zweiten Teil der Tabelle wurden E_0 und Γ in zwei getrennten Schritten auf die Werte der Koadsorbatesonanz aus Abb. 7.6 gesetzt. Dabei steigt die Quanteneffizienz durch die nun fast vollständige Anregung der Resonanz um den Faktor 5000 an (4. Zeile), die Reduktion der Linienbreite macht noch einmal den Faktor 5 aus (5. Zeile). Erwartungsgemäß hat jetzt eine leichte Variation der Photonenenergie keinen Einfluß mehr auf das Ergebnis der Rechnung (6. und 7. Zeile). Die Rechnungen zeigen, daß allein wegen der resonanten Anregung und der im Vergleich zu der Ar-Resonanz geringeren Linienbreite der koadsorbatisinduzierte Desorptionsmechanismus um 4 Größenordnungen effizienter sein kann als die Desorption aufgrund der direkten Anregung des Ar-Atoms. Das ist

direkte Anregung, $\tau_{crit}=2.06$ fs			
$E_0 - E_F$ (eV)	Γ (eV)	$h\nu$ (eV)	η
5.79	2.0	4.429	1.0×10^{-9}
5.79	2.0	4.376	0.7×10^{-9}
5.79	2.0	4.482	1.2×10^{-9}
Koadsorbate, $\tau_{crit}=2.06$ fs			
$E_0 - E_F$ (eV)	Γ (eV)	$h\nu$ (eV)	η
4.0	2.0	4.429	0.5×10^{-5}
4.0	0.6	4.429	2.5×10^{-5}
4.0	0.6	4.376	2.5×10^{-5}
4.0	0.6	4.482	2.5×10^{-5}

Tab. 7.1: Quanteneffizienzen η , berechnet nach Gl. 7.4 für festes τ_{crit} für verschiedene Werte der Energieposition der Resonanz E_0 , deren Linienbreite Γ und der Photonenenergie $h\nu$.

genau der Faktor 10^4 , der aus den Meßdaten abgeschätzt wurde.

Gegen Ende dieses Kapitels soll nun versucht werden, mit etwas Phantasie eindimensionale Potentialkurven zur Berechnung der kritischen Zeitdauer τ_{crit} zu konstruieren. Zu Beginn der Diskussion wurde die Vermutung geäußert, daß die Desorption durch eine gegenüber dem Neutralteilchen starke Vergrößerung des angeregten Ar-Atoms bzw. koadsorbierten Wassermoleküls getrieben wird. Daher soll aus der Rechnung ein Maß für die Größenänderung δr des Atom- bzw. Molekülradius abgeleitet werden. Für die kritische Zeitdauer τ_{crit} gilt [129]:

$$\begin{aligned}\tau_{crit} &= \int_{r_0}^{r_{crit}} \frac{dr}{v(r)} \\ &= \int_{r_0}^{r_{crit}} dr \sqrt{\frac{m}{2(V_{es}(r_0) - V_{es}(r))}} \quad , \\ 0 &= V_{gs}(r_0) - V_{es}(r_0) + V_{es}(r_{crit}) - V_{gs}(r_{crit}) + E_B .\end{aligned}\tag{7.10}$$

Dabei bedeuten $V_{gs}(r)$ und $V_{es}(r)$ die Potentialkurven des Grundzustands bzw. des angeregten Zustands, m die Masse des desorbierenden Teilchens und r_{crit} den kritischen Abstand, den das Teilchen erreichen muß, um zu desorbieren.

Die Potentiale, die zur Modellierung der beiden Desorptionsmechanismen verwendet wurden, sind in Abb. 7.7 gezeigt. Für den Grundzustand wurde ein Lennard-Jones-Potential angesetzt:

$$V_{gs}(r) = E_B \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right) .\tag{7.11}$$

Die Bindungsenergie $E_B = 90$ meV wurde nach Ref. [117] aus den TPD-Spektren der Abbildung 2.5 gewonnen. Der Gleichgewichtsabstand r_0 wurde mit dem Modell harter Kugeln aus den Atomradien abgeschätzt: $r_0 = r_{Ar} + r_{Cu} = 1.860 \text{ \AA} + 1.276 \text{ \AA} = 3.136 \text{ \AA}$.

Im Fall der Anregung des Ar-Atoms wurde der abstoßende Teil des Grundzustandspotentials um δr , entsprechend der Änderung des Atomradius, verschoben. Zusätzlich wirkt auf das desorbierende negative Ion die Bildkraft. Die Position der Spiegelebene r_{im} ist kein freier Parameter, sondern folgt aus der energetischen Lage der Resonanz. Im großen Abstand von der Oberfläche muß das Potential gleich der Summe aus der Austrittsarbeit $\Phi = 4.38$ eV (siehe Kapitel 5.1) und der Elektronenaffinität $EA = 0.37$ eV [105] des einzelnen Atoms sein und es folgt:

$$\begin{aligned}V_{es}(r) &= E_B \left(\left(\frac{r_0}{r - \delta r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right) - \frac{e^2}{4(r - r_{im})} \\ &\quad + \Phi + EA .\end{aligned}\tag{7.12}$$

In dieser Beziehung ist e die Elementarladung. Aus der kritischen Lebensdauer $\tau_{crit} = 2.06$ fs ergibt sich eine Änderung des Atomradius von $\delta r = 0.78 \text{ \AA}$. Dieser Zahlenwert

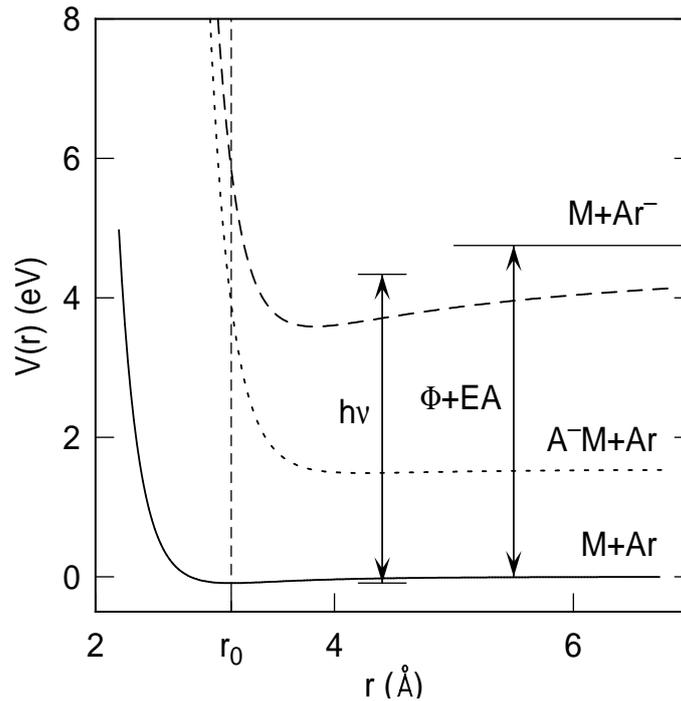


Abb. 7.7: Versuch der Konstruktion eindimensionaler Modellpotentiale: Grundzustand (durchgezogene Linie), angeregtes Ar (gestrichelte Linie) und angeregtes Koadsorbat (gepunktete Linie).

erscheint nicht unrealistisch, wenn man berücksichtigt, daß ein K-Atom bereits um 0.40 \AA größer ist als ein Ar-Atom. Der Radius des negativen Ar-Ions ist vermutlich sehr viel größer, da in diesem das zusätzliche Elektron nicht durch die Kernladung kompensiert wird. Aus der Rechnung resultiert schließlich eine Position der Spiegelebene von $r_{im} = 0.92 \text{ \AA}$, was ein wenig kleiner ist als der Atomradius von Kupfer ($r_{atom} = 1.28 \text{ \AA}$).

Im Fall der Anregung des Koadsorbats stellt die Beschreibung mittels einer eindimensionalen Potentialkurve eine sehr grobe Näherung dar, da sich zum einen während der Desorption des Ar-Atoms mit Sicherheit auch das Koadsorbat bewegt und zum anderen die Teilchenbewegung auch Koordinaten parallel zur Oberfläche umfaßt. Stark vereinfachend und in Analogie zur Ar-Anregung wird wieder angenommen, daß sich der repulsive Teil des Potentials durch Vergrößerung des Molekülradius des angeregten Koadsorbats um δr verschiebt. Zusätzlich wird das neutrale Ar-Atom durch ein Dipolfeld polarisiert und schwach angezogen, das von dem negativ geladenem Koadsorbat und seiner Bildladung herrührt:

$$V_{es}(r) = E_B \left(\left(\frac{r_0}{r - \delta r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right) - 4 \alpha \frac{(2d e)^2}{(r - d)^6} + E_{ads,rel} . \quad (7.13)$$

Die atomare Polarisierbarkeit von Ar beträgt $\alpha = 1.641 \text{ \AA}^3$ [130]. Der Abstand d des negativen Koadsorbations von der Spiegelebene wurde willkürlich auf den festen Wert $d = r_0/2$ gesetzt, wobei sich der genaue Zahlenwert nur schwach auf das Ergebnis der Rechnung auswirkt. In großem Abstand des Ar-Atoms von der Oberfläche ist das Potential gleich der Anregungsenergie des auf seinen Gleichgewichtsabstand relaxierten Koadsorbats $E_{ads,rel}$. Da sich dieses auf einer dem negativen Ar-Ion ähnlichen Potentialkurve bewegt, liegt der Wert von $E_{ads,rel}$ deutlich unter der Position der Resonanz. Der abstoßende Teil der Potentialkurve ist fast identisch zum Fall der Ar-Anregung, so daß sich aus der kritischen Lebensdauer $\tau_{crit} = 2.06 \text{ fs}$ eine Änderung des Molekülradius von ebenfalls $\delta r = 0.78 \text{ \AA}$ ergibt. Weil es sich bei dem Koadsorbant, wie weiter oben diskutiert wurde, höchstwahrscheinlich um Wasser handelt, das wie Ar über eine geschlossene Elektronenschale verfügt, liegt auch dieser Wert in einem realistischen Größenbereich.

Als einziges experimentelles Resultat wurde das rasche Absinken des Wirkungsquerschnitts mit der Anzahl der adsorbierten Ar-Lagen bisher noch nicht besprochen. Auf den ersten Blick würde dieses Ergebnis dafür sprechen, daß auch auf der angeblich unverschmutzten Oberfläche die Desorption an nicht näher definierten Verunreinigungen oder Defekten stattfindet. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß sich mit zunehmender Schichtdicke die Position E_0 der Ar-4s-Resonanz zu kleineren Energien hin verschiebt und die Linienbreite Γ abnimmt [109]. Da nach wie vor nur die niederenergetische Flanke der Resonanz angeregt werden kann, führt nach Gl. 7.4 und Gl. 7.8 das erstere zu einem größeren Wirkungsquerschnitt, das zweite zu einem kleineren. Über die Bedeckungsabhängigkeit von Lage und Linienbreite der Ar-Resonanz sind leider keine Daten bekannt, so daß keine Aussage darüber gemacht werden kann, welcher Einfluß überwiegt. Außerdem müssen die Elektronen zur Anregung der obersten Atomlage eine immer dickere Ar-Schicht durchqueren, und weil die Photonenenergie nicht ausreicht, um Elektronen ins Ar-Leitungsband zu heben, wird dadurch die Anregungswahrscheinlichkeit vermutlich erheblich reduziert.

In diesem Zusammenhang eröffnet sich eine sehr wichtige Frage: Ein Elektron in der Ar-4s-Resonanz ist zunächst vollständig delokalisiert, wie z.B. aus der hohen Beweglichkeit der Leitungsbandelektronen in Edelgasfestkörpern ersichtlich ist [106] (siehe auch Abb. 5.11). Die Desorption eines einzelnen Ar-Atoms wird jedoch nur angetrieben, wenn das Elektron an diesem Atom lokalisiert ist. Im Gegensatz zu flüssigem Helium, in dem die Lokalisation eines zusätzlichen Leitungselektrons durch die Relaxation der umgebenden Elektronen verursacht wird [115], ist in Argon dazu höchstwahrscheinlich eine Bewegung der Kerne nötig. Da diese auf der Zeitskala der Schwingungsfrequenz abläuft ($\Theta_D = 85 \text{ K}$ [127] $\Rightarrow \nu_{vib} \sim 1.7 \text{ THz}$) und viel mehr Zeit benötigt als die Lebensdauer der Resonanz, würde dadurch ein Desorptionereignis extrem unwahrscheinlich werden. Einen Ausweg weist der Vergleich mit der thermischen Desorption von Edelgasen, bei der sich einzelne Atome vom Rand zweidimensionaler Inseln ablösen [71]. Das liegt an der verhältnismäßig starken Wechselwirkung der

Edelgasatomen untereinander, die am Inselrand wegen der kleineren Zahl nächster Nachbarn nur halb so groß ist wie in der Mitte einer Insel, was schließlich näherungsweise zu der im Experiment beobachteten Desorptionskinetik 0. Ordnung führt. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch bei der laserinduzierten Desorption die Ar-Atome von Inselrändern stammen, da dort die kritische Lebensdauer wegen der im Vergleich zur Inselmitte geringeren Bindungsenergie kleiner ist. Weiter liegt die Ar-Resonanz am Inselrand wahrscheinlich bei einer leicht unterschiedlichen Energie, wodurch die Bedingung einer lokalisierten Anregung erfüllt ist. Desorption von Inselrändern würde zudem erklären, warum im Experiment bereits ausgedehnte Flächen (Durchmesser $> 60 \text{ \AA}$) sauberen Kupfers zu sehen sind, wenn erst eine kleine Zahl von Ar-Atomen desorbiert ist (siehe Abb. 7.2). Diese Beobachtung wäre mit anderen Argumenten nur sehr schwer zu begründen.

Der koadsorbantinduzierte Mechanismus läuft über die Anregung eines einzelnen Fremdmoleküls ab, so daß das Elektron automatisch lokalisiert ist. Für sein Funktionieren ist es jedoch notwendig, daß ständig neue Ar-Atome durch Diffusion zum Ort des Koadsorbats transportiert werden. Aus der Thermodesorptionsspektroskopie ist bekannt, daß bei nicht vollständig geschlossenen Schichten neben den dichtgepackten zweidimensionalen Inseln eine verdünnte Phase existiert, in der die Edelgasatome hoch beweglich sind [71]. Wegen der geringen Dichte der verdünnten Phase sind dort die einzelnen Atome im 2PPE-Spektrum unsichtbar. Das Wassermolekül besitzt ein großes elektrisches Dipolmoment von 1.85 D [130], was z.B. dazu führt, daß in der Gasphase Wasser-Argon-Cluster beobachtet werden können [131]. Ein Wassermolekül auf der Kupferoberfläche wirkt daher wahrscheinlich für benachbarte Ar-Atome anziehend. Weil außerdem die Entleerung der Oberfläche sehr langsam erfolgt, herrscht thermodynamisches Gleichgewicht und es befindet sich vermutlich immer, auch bei geringer Dichte der verdünnten Phase, ein Ar-Atom in der Nähe eines Wassermoleküls.

Zusammenfassend ergibt die mit Hilfe plausibler Argumente durchgeführte Diskussion ein in sich konsistentes Bild. Die Zusammenhänge unterschiedlicher Einflüsse sind überaus komplex und die Vorstellungen müssen in zukünftigen Experimenten verifiziert werden. An erster Stelle steht, die Photonenenergie über einen größeren Bereich zu verändern, und vor allem die Ar-4s-Resonanz vollständig anzuregen. Die dafür notwendige Photonenenergie von 6 eV kann durch Erzeugung der 4. Harmonischen des Ti:Saphir-Oszillators technisch realisiert werden. Dadurch ließe sich klären, ob es den defektfreien Desorptionsmechanismus durch Erzeugung eines negativen Ar-Ions tatsächlich gibt. Da zu erwarten ist, daß der Wirkungsquerschnitt bei resonanter Anregung um viele Größenordnungen ansteigt, könnte dann auch die Ordnung der Desorptionskinetik bestimmt werden. In einer zweiten Versuchsserie sollte der Einfluß von Koadsorbaten systematisch untersucht werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang nicht nur die Adsorption von kleinen Mengen von Wasser, sondern z.B. auch von Caesium, dessen Negative-Ionen-Resonanz auf Kupfer die überaus große Lebensdauer von ca. $10\text{--}50 \text{ fs}$ besitzt [4,5].

Glossar: Abkürzungen, Konventionen, Synonyme

<i>Affinitätsniveau EA</i>	Energetisch niedrigster unbesetzter elektronischer Zustand in Atomen, Molekülen und Festkörpern. Im Fall halbleitender oder isolierender Festkörper ist das Affinitätsniveau äquivalent zum Minimum des Leitungsbandes. In der Literatur spricht man von einer positiven Elektronenaffinität, wenn das Affinitätsniveau unter dem Vakuumniveau liegt, von einer negativen, wenn es sich darüber befindet.
<i>Lebensdauer τ</i>	Damit ist, wenn nicht anders angegeben, immer die inelastische Zerfallszeit T_1 (nicht die Dephasierungszeit T_2) der Elektronen am Γ -Punkt gemeint, wobei ein einfacher exponentieller Zerfall zugrunde gelegt wird.
<i>ML</i> <i>normale Emission</i>	Monolage. Senkrechter Ausfall der beobachteten Elektronen relativ zur Oberfläche, der Emissionswinkel beträgt 0° . Wegen der parabolischen Dispersion der Bildpotentialzustände werden äquivalent dazu verwendet: Γ -Punkt, Bandminimum, Bandboden.
<i>Steigung</i>	a) $d\Gamma/dE$: In den winkelabhängigen Messungen wird eine näherungsweise lineare Abhängigkeit der Zerfallsrate Γ von der Elektronenenergie relativ zum Bandboden $E - E_0$ beobachtet. b) $d(d\Gamma/dE)/d\Gamma(E_0)$: Zwischen der Steigung $d\Gamma/dE$ und der Zerfallsrate am Γ -Punkt $\Gamma(E_0)$ läßt sich ebenfalls eine ungefähr lineare Abhängigkeit etablieren.
<i>Zerfallsrate Γ</i>	$\Gamma = \hbar/\tau$, wird als Linienbreite in meV angegeben ($\hbar=658$ meVfs).

Anhang A

Experimentelle Details

A.1 Punktschweißen des Cu(100)-Einkristalls

Zur Durchführung der Experimente dieser Arbeit waren eine möglichst gute thermische Ankopplung an den Kühlfinger des Kryostaten sowie eine mechanisch stabile Verbindung unabdingbar. Daher wurde eine Methode realisiert, einen dünnen Iridiumdraht senkrecht auf die Randseite eines Kupfer-Einkristalls zu punkten. Die Idee dazu stammt von Herrn Peter Feulner. Die Kontaktierung von Ruthenium-Einkristallen mit Iridiumdraht ist am Lehrstuhl E20 des Physikdepartments der TU München schon seit langem üblich. Wenn Iridium an Luft weiß geglüht worden ist, besitzt es die Eigenschaften eines thermischen Schalters. Bei Raumtemperatur und darüber ist seine Wärmeleitfähigkeit in etwa dreimal kleiner als die von Kupfer und steigt für Heliumtemperaturen um eineinhalb Größenordnungen an. Dadurch wird bei tiefen Temperaturen eine sehr gute thermische Kopplung realisiert und gleichzeitig beim Heizen der Probe die notwendige Wärmeleistung klein gehalten. Da Kupfer außerordentlich weich ist, können jedoch die Standardmethoden des Punktschweißens nicht angewandt werden. Es wurde auch ausprobiert, bei der Firma Baasel in Starnberg Kupfer und Iridium durch Laserschweißen zu verbinden. Diese Versuche scheiterten an den stark unterschiedlichen Reflektivitäten beider Materialien bei der Wellenlänge des Nd-Lasers, was dazu führte, daß das Kupfer bereits verdampfte, während das Iridium hingegen noch fest blieb.

Das Prinzip der neuen Methode beruht auf dem Lichtbogenschweißen. Die Idee war, einen Kondensator auf Hochspannung aufzuladen und mit Helium als Schutzgas zwischen dem Iridiumdraht und dem Kupferkristall spontan eine Gasladung zu zünden, sobald der Draht nahe genug an den Kristall herangekommen ist. Außerordentlich wichtig ist dabei, daß zum einen der Draht prellfrei auf den Kristall auftrifft, und zum anderen, daß die Bewegungsenergie nicht vom Kristall aufgenommen wird, da dieser sonst leicht zerstört werden könnte. Abb. A.1 skizziert den verwendeten Apparat. Der Iridiumdraht ist auf einem beweglichen Schlitten eingespannt, so daß er unter Reibung auf diesem gleiten kann. Mit Federn vorgespannte Schrauben ermöglichen eine Feinjustage des Reibungswiderstands. Dadurch wird zum einen die Prellfreiheit garantiert, zum anderen nimmt die Reibung zwischen Draht und Schlitten den

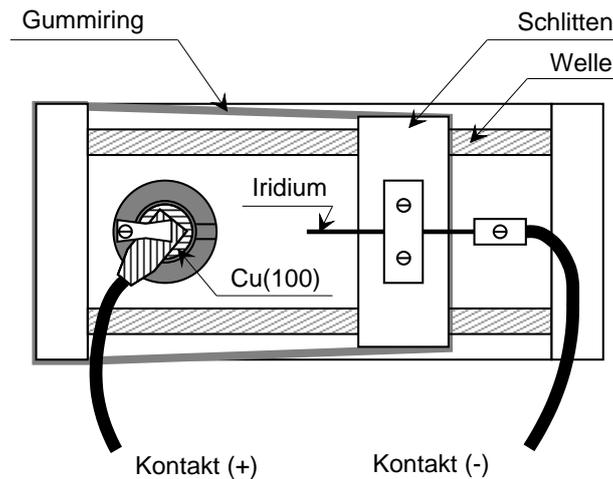


Abb. A.1: Schematischer Aufbau zum Punktschweißen des Cu(100)-Einkristalls.

größten Teil der Bewegungsenergie beim Aufprall auf. Der Schlitten sollte möglichst leicht sein und wurde daher aus Aluminiumblech gebogen. Er läuft auf zwei Wellen und wird durch einen gespannten Gummiring beschleunigt.

Der Kristall wurde mit der Vorderseite nach unten in die Aussparung der zylindrischen Halterung aus PVC gelegt. Als weiche Unterlage diente ein Stück Silikonkautschuk, um eine Beschädigung der Kristallvorderseite zu vermeiden. Zur Sicherheit wurde die Endpolitur erst nach dem Schweißen vorgenommen. Der Kristall wurde auf der Rückseite mit Kupferfolie kontaktiert. Diese wurde mit einer Edelstahlfeder festgedrückt, die auch gleichzeitig dafür sorgt, daß der Kristall beim Punkten nicht verrutscht. Wenn nämlich der Kristall durch den Aufprall des Schlittens an die Wand der Halterung gedrückt würde, wären zumindest lokale plastische Verformungen unweigerlich die Folge. Um einen möglichst kleinen elektrischen Widerstand des Kontakts sicher zu stellen, wurden die Rückseite des Kristalls und die Folie mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und mit destilliertem Wasser nachgewischt. Größtmögliche Sauberkeit ist für eine gute Legierung der Metalle beim Schweißen unabdingbar. Daher wurde ebenso mit der Stelle des Kristallrandes verfahren, an die der Iridiumdraht angeschweißt werden sollte. Das Ende des Drahtes wurde mit feinem Schmirgelpapier plangeschliffen.

Zum Punkten wurde zunächst der Schlitten gespannt. Dann wurden zwei parallelgeschaltete Elektrolytkondensatoren mit je $100 \mu\text{F}$ Kapazität auf 400 V aufgeladen, wobei der Pluspol mit dem Kristall, der Minuspol mit dem Iridiumdraht verbunden war. Um eine Zeitverzögerung der Entladung der Kondensatoren durch die Induktivitäten der Zuleitungen zu unterdrücken, wurden diese möglichst kurz gehalten. Der Rahmen des Schweißapparats und der Iridiumdraht waren aus Sicherheitsgründen sorgfältig geerdet. Schließlich wurde der Schlitten losgelassen und gleichzeitig ein fei-

ner Strahl von Heliumgas auf die Schweißstelle geblasen. Die Gasentladung äußerte sich in einem kleinen Lichtblitz und einem leisen Knall.

Der erste Schweißversuch mit einer gedrehten Kupferscheibe als Testobjekt war bereits erfolgreich und die mechanische Festigkeit der Verbindung einigermaßen befriedigend. Die Schweißnaht stellte sich allerdings als ein wenig spröde heraus. Während die Zugfestigkeit sehr gut war, brach der Draht bei Knickbelastung an der Schweißnaht leicht ab. Lange Testreihen zeigten, daß das vermieden werden konnte, wenn während des Punktens ein sehr kräftiger Strom von Heliumschutzgas auf die Schweißstelle geblasen wurde. Unter diesen Umständen unterblieben Blitz und Knall der Gasentladung oder waren zumindest wesentlich schwächer als vorher. Die Knickfestigkeit war im Ergebnis dermaßen gut, daß auf Belastung hin nicht die Schweißnaht, sondern der Iridiumdraht brach. Ein Erklärungsversuch für diese Beobachtung ist, daß die Gasentladung bei Annäherung des Drahtes an den Kristall vermutlich zu früh zündet, so daß zum Zeitpunkt des mechanischen Kontakts die deponierte Wärmeenergie, vor allem im Kupfer, durch Diffusion bereits von der Schweißstelle weggeflossen ist. Wird die Gasentladung dagegen durch einen kräftigen Heliumstrom unterdrückt (‘‘weggeblasen’’), dann wird die Energie erst bei der Berührung direkt im ohmschen Kontakt zwischen Kupferkristall und Iridiumdraht freigesetzt.

Bevor der eigentliche Kristall gepunktet wurde, der für die Messungen verwendet werden sollte, wurde mit einem anderen Kristall, der zu dünn für den Einsatz als Probe war, die Zerstörungsfreiheit der neuen Methode getestet. In den angefertigten Laue-Aufnahmen waren keinerlei Beschädigungen sichtbar. Lediglich in der Nähe der Schweißstelle war das Beugungsbild stark ausgewischt, die kristalline Struktur blieb

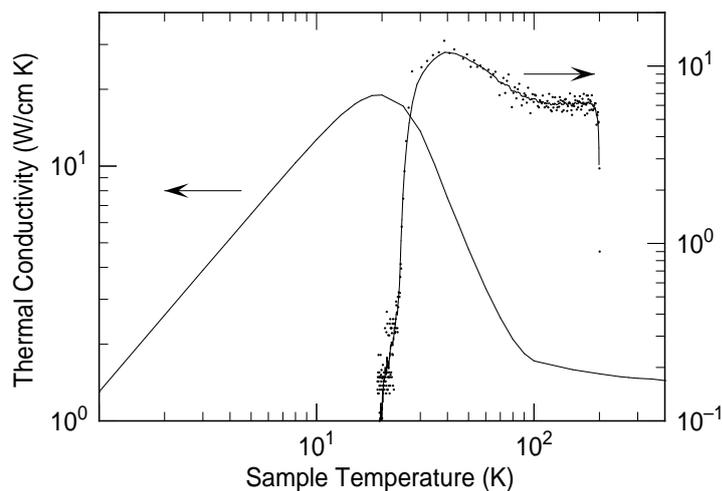


Abb. A.2: Gemessene Kühlrate in Abhängigkeit von der Proben­temperatur. Das Rauschen der Datenpunkte kommt daher, daß diese in nicht ganz gleichmäßigen Zeitabständen aufgenommen wurden. Die Wärmeleitfähigkeit von Iridium ist als Linie eingezeichnet.

allerdings auch dort erhalten. Abb. A.2 zeigt schließlich, daß in der Tat ein sehr guter thermischer Kontakt der Probe erreicht wurde. Für diesen Test wurde die Probe mit flüssigem Helium eingekühlt, kurz auf 200 K geheizt und die Heizung dann ausgeschaltet. Es ist deutlich erkennbar, daß die Kühlrate unterhalb von 100 K stark zunimmt, was von dem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit des Iridiums herrührt, die in der Abbildung ebenfalls dargestellt ist.

A.2 Bestimmung des Strahldurchmessers auf der Probe

In einem zeitaufgelösten optischen Experiment ist es von großer Wichtigkeit, die Fokuse der beiden Laserstrahlen genau zur Deckung zu bringen. Zum einen wird dadurch das Meßsignal maximiert. Zum anderen sind die Amplitudenfronten der Laserpulse außerhalb des Fokus nicht eben, wodurch die Zeitauflösung verschlechtert wird. In diesem Abschnitt wird eine wenig bekannte, aber überaus nützliche Prozedur beschrieben, Ort und Durchmesser des Fokus eines Laserstrahls zu messen.

Die Fokuse des UV-Pump- und des IR-Abfragepulses wurden mit einer kleinen Lochblende von $d=50 \mu\text{m}$ Durchmesser ausgemessen. Dazu wurde außerhalb der Vakuumkammer ein identischer Strahlengang aufgebaut. Die Blende wurde mittig auf den Laserstrahl justiert und entlang der Strahlrichtung verschoben, während gleichzeitig die transmittierte Leistung P_{trans} gemessen wurde. Diese hat genau am Ort des Strahlfokus ihr Maximum. Wie sich weiter leicht herleiten läßt, gilt im Fall beugungsbegrenzter Gaußstrahlen:

$$\begin{aligned} P_{trans} &\propto \int_0^{d/2} dr r \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{r}{w(z)} \right)^2 \right] \\ &\propto 1 - \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{d/2}{w(z)} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z - z_0}{L_d} \right)^2}, \quad L_d = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}.$$

Dabei sind $w(z)$ der ortsabhängige Strahldurchmesser (volle Halbwertsbreite der Intensität), w_0 der Strahldurchmesser im Fokus, z_0 der Ort des Fokus, L_d die Beugungslänge, nach der sich der Laserstrahl um den Faktor $\sqrt{2}$ aufgeweitet hat, und λ die Wellenlänge. Mit Hilfe dieser Beziehungen können also die Position z_0 und der Durchmesser des Laserfokus bestimmt werden. Das Ergebnis ist in Abb. A.3 zu sehen. Die Positionen der beiden Strahlfokuse unterscheiden sich um weniger als 10% der Beugungslänge, sind also faktisch identisch. Das wurde durch Einstellen der Divergenz

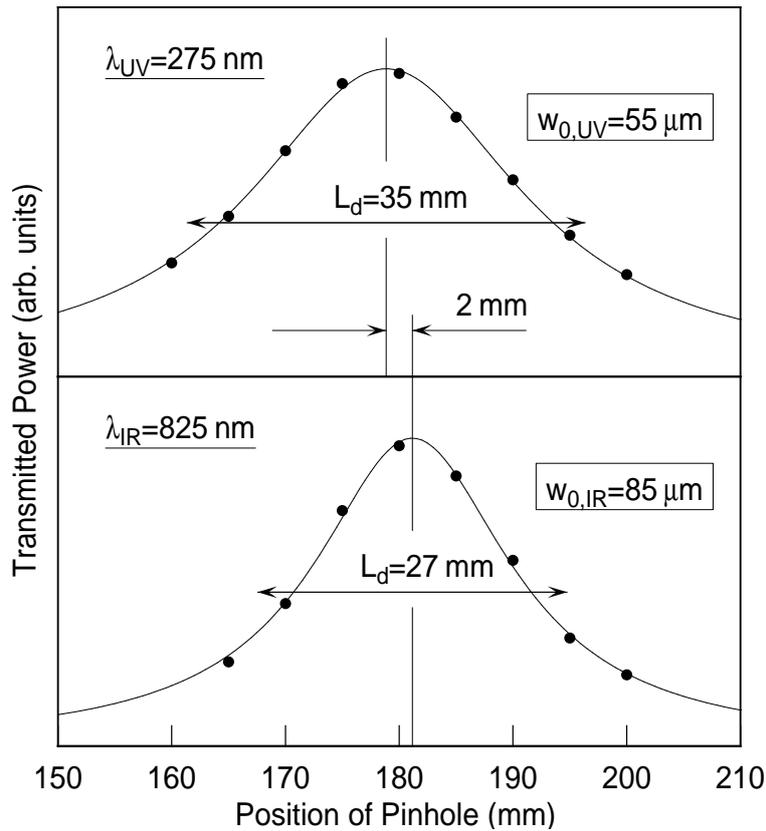


Abb. A.3: Bestimmung von Durchmesser und Position des Strahlfokus (siehe Text).

des UV-Pumpstrahls durch Verschieben des letzten Kollimiererspiegels des Frequenzverdrehers (Triplers) erreicht (vgl. Abb. 2.15). Schließlich wurde die Probe durch Verschieben der ganzen Vakuumapparatur und gleichzeitiges Maximieren des 2PPE-Signals exakt in den Strahlfokus gebracht.

A.3 Formelsammlung zum Parallelimpuls

In diesem Abschnitt sollen einige nützliche Beziehungen zur Berechnung des Parallelimpulses aus dem Emissionswinkel und der kinetischen Energie der Photoelektronen hergeleitet werden. Ein Schema der Meßgeometrie zeigt Abb. A.4.

Unter den Voraussetzungen, daß i) die Elektronentrajektorien nahe der Spektrometerachse verlaufen und ii) die Potentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer wesentlich kleiner als die kinetische Energie der Elektronen ist, kann das elektrische Feld als parallel zur Spektrometerachse angenommen werden und es folgt sofort:

$$\cos \alpha = \sqrt{\frac{\frac{\hbar^2}{2m} k_{z,0}'^2 + qU_{eff}}{E_{kin,0} + qU_{eff}}} . \quad (\text{A.2})$$

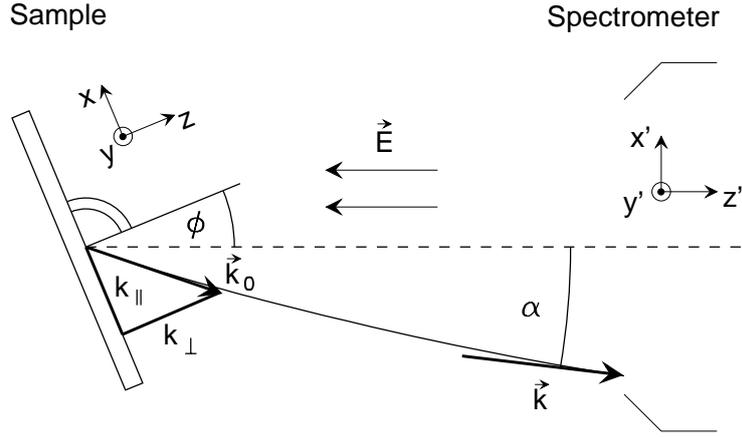


Abb. A.4: Zur Beziehung zwischen Parallelimpuls und Einfallswinkel in das Spektrometer (siehe Text).

Dabei ist α der Einfallswinkel der Elektronen ins Spektrometer. m ist die freie Elektronenmasse und q die Elementarladung. Die Potentialdifferenz $U_{eff} = \Delta\Phi/q + U_b$ setzt sich aus dem Unterschied der Austrittsarbeiten $\Delta\Phi$ und der von außen angelegten Abzugsspannung U_b zusammen. Die Größen $E_{kin,0}$ und $k_{0,z}$ sind kinetische Energie und Impuls in Richtung der Spektrometerachse direkt vor der Probe. Die Elektronenenergie E_{kin} im Spektrometer ergibt sich aus dem Energiesatz:

$$E_{kin} = E_{kin,0} + qU_{eff} . \quad (\text{A.3})$$

Der Elektronenimpuls im ungestrichenen Koordinatensystem der Probe berechnet sich durch Drehung um die y -Achse:

$$\vec{k}'_0 = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & -\sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_{\parallel,x} \\ k_{\parallel,y} \\ k_{\perp} \end{pmatrix} . \quad (\text{A.4})$$

Mit $E_{kin,0} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2)$ folgt schließlich:

$$\cos \alpha = \sqrt{\frac{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\sin \phi k_{\parallel,x} + \cos \phi \sqrt{\frac{2mE_{kin,0}}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2} \right)^2 + qU_{eff}}{E_{kin,0} + qU_{eff}}} . \quad (\text{A.5})$$

Für praktische Rechnungen ist es günstig, für $E_{kin,0}$ die Dispersionsgleichung einzusetzen:

$$E_{kin,0} = E_{kin,0}(k_{\parallel} = 0) + \frac{\hbar^2}{2m_{eff}} k_{\parallel}^2 . \quad (\text{A.6})$$

m_{eff} ist die effektive Masse des untersuchten Elektronenzustands. In dieser Form wurde Gl. A.5 zur Mittelung über die gaußförmige Winkelauflösung des Elektronenanalysators für die Auswertung der winkelabhängigen Messungen verwendet.

Für Elektronen, die sich entlang der Spektrometerachse bewegen, gilt $\alpha = 0$, $k_{\parallel,y} = 0$ und es folgt die bekannte Beziehung zwischen Parallelimpuls und Emissionswinkel:

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin,0}} \sin \phi . \quad (\text{A.7})$$

Einsetzen in Gl. A.6 und Auflösen ergibt die Beziehung zwischen kinetischer Energie und Emissionswinkel:

$$E_{kin,0}(\phi) = E_{kin,0}(\phi = 0) \frac{1}{1 - \frac{m}{m_{eff}} \sin^2 \phi} . \quad (\text{A.8})$$

Diese Gleichung wurde für die Berechnung der effektiven Masse aus den winkelabhängigen Spektren verwendet.

Anhang B

Beschreibung des 2PPE-Prozesses

Dieser Anhang wurde mit dem Ziel verfaßt, verschiedene Methoden der Datenauswertung zu vergleichen, und zu verdeutlichen, an welchen Stellen Näherungen eingehen. Im Mittelpunkt stehen dabei die Fragen, wann die zeitaufgelöste 2PPE mit einfachen Ratengleichungen modelliert werden kann, welche Bedeutung das sogenannte “reine Dephasieren“ im Zusammenhang mit den optischen Blochgleichungen hat, und wie die Quantenschwebungen korrekt beschrieben werden können. Die Darstellung stützt sich dabei im wesentlichen auf die Art der Datenauswertung, wie sie in den Referenzen [15, 17] verwendet, aber nicht ausführlich beschrieben wurde, wobei einige Details hinzugefügt und einige Details klarer herausgearbeitet werden.

In der Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) wird ein Elektron durch Wechselwirkung mit dem Lichtfeld $E_1(t) = \frac{1}{2}\{\mathcal{E}_1(t)\exp[i\omega_1 t] + c.c.\}$ des Pumpimpulses aus einem besetzten Grundzustand $|i\rangle$ in den unbesetzten Zwischenzustand $|n\rangle$, z.B. einen Bildpotentialzustand, angeregt. Durch Wechselwirkung mit dem Lichtfeld $E_2(t - \Delta t) = \frac{1}{2}\{\mathcal{E}_2(t - \Delta t)\exp[i\omega_2(t - \Delta t)] + c.c.\}$ des Abfragepulses, das nach der Zeitverzögerung Δt auf der Probe eintrifft, wird das angeregte Elektron in einen Endzustand $|f\rangle$ gehoben, der im Detektor nachgewiesen werden kann. Eine allgemeine Beschreibung für die Dynamik in diesem β -Niveausystem, bestehend aus Grund-, Zwischen- und Endzustand, liefert der Dichtematrixformalismus der von-Neumann-Gleichung [17, 40]. Die Anwendung der üblichen Näherung des rotierenden Koordinatensystems führt auf die bekannten optischen Blochgleichungen:

$$\begin{aligned}\dot{\tilde{\rho}}_{ii} &= -\frac{i}{2\hbar}\mu_{in}(\mathcal{E}_1\tilde{\rho}_{ni} - \mathcal{E}_1^*\tilde{\rho}_{in}) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{in} &= -\frac{i}{2\hbar}\mu_{in}\mathcal{E}_1(\tilde{\rho}_{nn} - \tilde{\rho}_{ii}) + \left(i\Delta_1 - \frac{1}{T_{2,in}}\right)\tilde{\rho}_{in}, \quad \tilde{\rho}_{ni} = \tilde{\rho}_{in}^* \\ \dot{\tilde{\rho}}_{nn} &= +\frac{i}{2\hbar}\mu_{in}(\mathcal{E}_1\tilde{\rho}_{ni} - \mathcal{E}_1^*\tilde{\rho}_{in}) - \frac{i}{2\hbar}\mu_{nf}(\mathcal{E}_2\tilde{\rho}_{fn} - \mathcal{E}_2^*\tilde{\rho}_{nf}) - \frac{1}{T_{1,n}}\tilde{\rho}_{nn} \quad (\text{B.1}) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{nf} &= -\frac{i}{2\hbar}\mu_{nf}\mathcal{E}_2(\tilde{\rho}_{ff} - \tilde{\rho}_{nn}) + \left(i\Delta_2 - \frac{1}{T_{2,nf}}\right)\tilde{\rho}_{nf}, \quad \tilde{\rho}_{nf} = \tilde{\rho}_{nf}^* \\ \dot{\tilde{\rho}}_{ff} &= +\frac{i}{2\hbar}\mu_{nf}(\mathcal{E}_2\tilde{\rho}_{fn} - \mathcal{E}_2^*\tilde{\rho}_{nf}).\end{aligned}$$

Dabei sind $\Delta_1 = (E_n - E_i)/\hbar - \omega_1$ und $\Delta_2 = (E_f - E_n)/\hbar - \omega_2$ die Verstimmun-

gen (“detunings“) gegenüber der jeweiligen resonanten Anregung. Da die Zerfallszeiten von Grund- und Endzustand unbekannt sind, wurden beide näherungsweise als unendlich lang angesetzt. Im Fall des Grundzustands hat diese Näherung keine Auswirkung, da die 2PPE mit sehr kleinen Anregungen arbeitet, Sättigungseffekte keine Rolle spielen und daher $\tilde{\rho}_{ii} \equiv 1$, $\dot{\tilde{\rho}}_{ii} = 0$ gilt. Weiter koppelt der Grundzustand nicht direkt an den Endzustand, die zugehörige Kohärenz $\tilde{\rho}_{if}$ ist daher gleich Null. Im Fall von gepulster Anregung und Abfrage ist das Meßsignal gleich der Population im Endzustand $\tilde{\rho}_{ff}(t \rightarrow \infty)$, lange Zeit nachdem die beiden Laserpulse vorüber sind.

Die Population des Zwischenzustands $\tilde{\rho}_{nn}$ zerfällt mit der sogenannten inelastischen Lebensdauer bzw. Energierelaxationszeit $T_{1,n}$, die in dieser Arbeit durchweg als Lebensdauer τ bezeichnet wird. Die Zerfallszeiten T_2 der Außerdiagonalelemente der Dichtematrix, d.h. der Kohärenzen, hängen voneinander und von der Lebensdauer der Population $T_{1,n}$ ab (siehe z.B. Ref. [132], S. 59 ff.)¹. Daher liegt es nahe, sogenannte “reine“ Dephasierungszeiten $T_{2,i}^*$, $T_{2,n}^*$ der jeweiligen Zustände als unabhängige Parameter einzuführen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{2,in}} &= \frac{1}{2T_{1,n}} + \frac{1}{T_{2,i}^*} + \frac{1}{T_{2,n}^*} \\ \frac{1}{T_{2,nf}} &= \frac{1}{2T_{1,n}} + \frac{1}{T_{2,n}^*} . \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Dem liegt die Vorstellung zugrunde, daß durch quasielastische Streuprozesse, z.B. mit langwelligen Phononen, die Phaseninformation der Wellenfunktion verloren geht. Es wurde angenommen, daß der Endzustand nicht dephasiert ($T_{2,f}^* = \infty$), da es sich bei diesem um ein von der Oberfläche fortlaufendes Elektron handelt, das nur schwach an das Metall koppelt (vgl. Abb. 5.35). Dagegen ist es vernünftig anzunehmen, daß der Grundzustand sehr schnell dephasiert. Beispielsweise wird ein tiefes Loch in Metallen auf der Zeitskala der Plasmafrequenz ($\sim 10^{15}$ Hz) abgeschirmt. In der numerischen Rechnung wurden Dephasierungszeiten von ~ 1 fs verwendet, wobei der genaue Zahlenwert keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse hat. In diesem wichtigen Punkt widerspricht die hier gegebene Darstellung der aus Ref. [17], in der die Dephasierung des Grundzustands vernachlässigt wurde. Die gesamte Dynamik des 3-Niveausystems ist damit durch die Lebensdauer τ des Bildpotentialzustands und dessen reine Dephasierungszeit (Kohärenzzeit) $\tau_c \equiv T_{2,n}^*$ festgelegt.

Die Verstimmungen Δ_1 , Δ_2 haben für Anregung und Emission des Elektrons eine ganz besondere Bedeutung. Im Unterschied zur Cu(111)- und Ag(111)-Oberfläche, auf denen die Bildpotentialzustände von einem besetzten Oberflächenzustand in der Volumenbandlücke aus angeregt werden, geschieht die Anregung im Fall der Cu(100)- und der Ru(0001)-Oberfläche von einem Kontinuum von Grundzuständen im Metall aus. Das Meßsignal kommt also durch die Überlagerung resonant und nichtresonant ange-

¹ Da $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ und $|\Psi\rangle = \sum_i c_i(t)|i\rangle$, gilt $\rho_{ij} = \langle i|\hat{\rho}|j\rangle = c_i(t)c_j^*(t)$. Die Elemente der Dichtematrix stehen daher in wechselseitiger Abhängigkeit.

regter Anteile zustande, was durch Summation über verschiedene Verstimmungen Δ_1 berücksichtigt werden muß. Genaugenommen existieren auch zwischen den einzelnen Grundzuständen Kohärenzen, die in die optischen Blochgleichungen eingebaut werden müßten. Zum einen zerfallen diese aber wegen der kurzen Dephasierungszeiten im Metall sehr schnell. Zum anderen oszillieren sie alle mit unterschiedlichen Frequenzen, so daß sich ihr Einfluß im zeitlichen Mittel weghebt. Aus diesen Gründen ist es erlaubt, die Summe über die Grundzustände inkohärent zu bilden, d.h. nach Integration der optischen Blochgleichungen für jeden einzelnen Grundzustand. Des weiteren muß der endlichen Energieauflösung des Elektronenspektrometers durch eine mit der Instrumentenfunktion $g(E)$ gewichtete Summe über die Verstimmungen Δ_2 Rechnung getragen werden. Für das zeitabhängige Meßsignal gilt somit:

$$S_{2PPE}(\Delta t) = \sum_{\Delta_1} \sum_{\Delta_2} g(\hbar\Delta_2) \tilde{\rho}_{ff}(t \rightarrow \infty) . \quad (\text{B.3})$$

Die Gleichungen B.1–B.3 wurden in dieser Arbeit vor allem zur Berechnung von Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Abfragepuls benutzt. Dann wird die zweite Summe über Δ_2 weggelassen und das Signal in Abhängigkeit von der Verstimmung Δ_2 bestimmt, die zur Elektronenenergie im Detektor äquivalent ist. Die Notwendigkeit, die Doppelsumme für die Auswertung der Pump-Abfrage-Messungen durchzuführen, wurde am Beispiel des (n=1)-Zustands auf der Cu(100)-Oberfläche – Lebensdauer $\tau=40$ fs, Dephasierungszeit $\tau_c=80$ fs – mit *sech*²-Laserpulsen von jeweils 70 fs Zeitdauer überprüft. Abb. B.1 zeigt die für die Zeitverzögerung Null

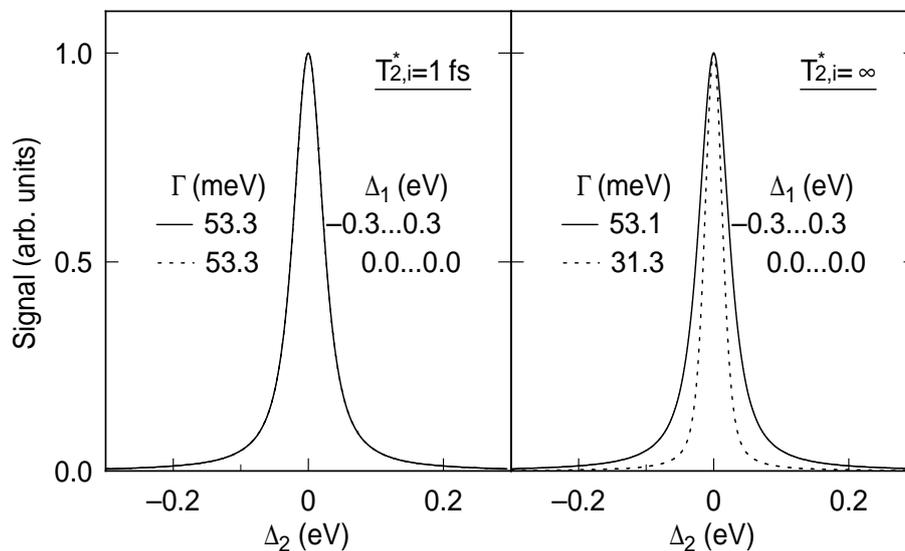


Abb. B.1: Berechnete Spektren des (n=1)-Zustands zur Zeitverzögerung Null mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) Summation über die Verstimmungen Δ_1 der Anregung: Schnelle Dephasierung des Grundzustands (links) und ohne Dephasierung des Grundzustands (rechts). Die Linienbreite Γ ist jeweils angegeben.

berechneten Spektren. Falls der Grundzustand überhaupt nicht dephasiert ($T_{2,i}^* = \infty$), hat die Summation über die Verstimmungen Δ_1 der Anregung einen großen Einfluß auf die Linienbreite, dephasiert er dagegen schnell, macht sie keinen Unterschied. Letzteres liegt daran, daß die optischen Blochgleichungen, wie sich leicht herleiten läßt, im Grenzfall kurzer Zerfallszeiten T_2 der Kohärenzen in einfache Ratengleichungen übergehen, in denen die Verstimmungen keinen Einfluß besitzen. Daher kann in allen Rechnungen die Verstimmung Δ_1 gleich Null gesetzt werden. Aus der Abbildung ist ebenfalls zu erkennen, daß über die Dephasierungszeit des Grundzustands keine Aussage gemacht werden kann. Wegen der Summation über die Δ_1 der Grundzustände geht sie nicht in die Linienbreite ein. Das liegt daran, daß es prinzipiell unmöglich ist, in einem stark inhomogen verbreiterten System, nämlich dem Grundzustandskontinuum, mit spektroskopischen Messungen Erkenntnisse über die Zerfallszeiten zu gewinnen. Falls weiter die Energieauflösung ΔE des Elektronenspektrometers kleiner als die Linienbreite Γ des Zustands ist, kann auch die zweite Summe über die Verstimmungen Δ_2 des Emissionsschrittes weggelassen werden. Im vorliegenden Beispiel ist diese Bedingung mit $\Delta E=22$ meV (siehe Abb. 2.13) und $\Gamma \geq 40$ meV (siehe Abb. 3.9) gut erfüllt.

Aus Gl. B.1 ist ersichtlich, daß das Signal $\tilde{\rho}_{ff}$, unabhängig von den Details des Photoemissionsschrittes, in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung Δt mit der Lebensdauer τ des Zwischenzustands abfällt, sobald Pump- und Abfragepuls zeitlich nicht mehr überlappen. Falls also die Laserpulsdauern nicht viel länger als die Lebensdauer sind, und bei hinreichender Dynamik des Meßsignals über mehrere Größenordnungen, kann die Lebensdauer *modellunabhängig* aus dem exponentiellen Zerfall des Signals z.B. mit einfachen Ratengleichungen bestimmt werden. Sämtliche Messungen auf der Cu(100)-Probe in dieser Arbeit wurden auf diese Weise ausgewertet, insofern nicht die explizite Beobachtung von Kohärenzeffekten wie den Quantenschwebungen eine andere Behandlung erforderlich machte. Auf der Ru(0001)-Oberfläche sind hingegen die Lebensdauern wesentlich kürzer, so daß hier für die Auswertung die optischen Blochgleichungen verwendet wurden. Im Prinzip kann mit diesen, falls der Zeitnullpunkt der Verzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls bekannt ist, die Zerfallszeit $T_{2,nf}$ der Kohärenz zwischen Zwischen- und Endzustand und damit die Dephasierungszeit τ_c des Zwischenzustands gemessen werden. Da die Größe von $T_{2,nf}$ bestimmt, wie schnell die angeregten Elektronen vom Zwischen- in den Endzustand gelangen, verschiebt sich das Maximum des 2PPE-Signals umso weiter weg vom Zeitnullpunkt, je größer τ_c ist. Für das obige Beispiel des (n=1)-Zustands auf Cu(100) beträgt diese Verschiebung 13 fs ($\cong 2 \mu\text{m}$ Verfahrweg des Verschiebetisches im Experiment), wenn die Dephasierungszeit in der Rechnung von $\tau_c=1$ fs auf $\tau_c=80$ fs erhöht wird, und ändert sich nur noch wenig, wenn die Dephasierungszeit noch weiter ansteigt. Da dieser Effekt klein ist und in der Größenordnung der experimentellen Unsicherheit in der Bestimmung des Zeitnullpunkts liegt, wurde in dieser Arbeit vollständig auf seine Auswertung verzichtet. Wie in Kapitel 3.1 gezeigt wird, kann aber die Dephasierungszeit $\tau_{c,1}$ des

($n=1$)-Zustands durch eine Analyse zeitaufgelöster Spektren gemessen werden.

Die optischen Blochgleichungen lassen sich zur Beschreibung der Quantenschwebungen leicht auf ein System von mehreren Zwischenzuständen $|n\rangle$ erweitern. Die Lichtfelder koppeln nur den Grundzustand $|i\rangle$ an die Zwischenzustände bzw. die Zwischenzustände an den Endzustand $|f\rangle$, nicht aber zwei Zwischenzustände $|n\rangle$ und $|m\rangle$ untereinander. Mit der Näherung des rotierenden Koordinatensystems

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{in} &= \exp[-i\omega_1 t]\rho_{in} , & \tilde{\rho}_{nf} &= \exp[-i\omega_2 t]\rho_{nf} \\ \tilde{\rho}_{nm} &= \rho_{nm} , & \tilde{\rho}_{nn} &= \rho_{nn} , & \tilde{\rho}_{ii} &= \rho_{ii} , & \tilde{\rho}_{ff} &= \rho_{ff}\end{aligned}\quad (\text{B.4})$$

und den Verstimmungen

$$\Delta_{1,n} = (E_n - E_i)/\hbar - \omega_1 , \quad \Delta_{2,n} = (E_f - E_n)/\hbar - \omega_2 \quad (\text{B.5})$$

folgt (Summen jeweils über alle Zwischenzustände $|m\rangle$):

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{ii} &= 1 \\ \dot{\tilde{\rho}}_{in} &= -\frac{i}{2\hbar}\mathcal{E}_1 \left[\sum_m \mu_{im}\tilde{\rho}_{mn} - \mu_{in}\tilde{\rho}_{ii} \right] + \left(i\Delta_{1,n} - \frac{1}{T_{2,in}} \right) \tilde{\rho}_{in} , & \tilde{\rho}_{ni} &= \tilde{\rho}_{ni}^* \\ \dot{\tilde{\rho}}_{nn} &= +\frac{i}{2\hbar}\mu_{in}(\mathcal{E}_1\tilde{\rho}_{ni} - \mathcal{E}_1^*\tilde{\rho}_{in}) - \frac{i}{2\hbar}\mu_{nf}(\mathcal{E}_2\tilde{\rho}_{fn} - \mathcal{E}_2^*\tilde{\rho}_{nf}) - \frac{1}{\tau_n}\tilde{\rho}_{nn} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{nm} &= +\frac{i}{2\hbar}(\mathcal{E}_1\mu_{im}\tilde{\rho}_{ni} - \mathcal{E}_1^*\mu_{in}\tilde{\rho}_{im}) - \frac{i}{2\hbar}(\mathcal{E}_2\mu_{nf}\tilde{\rho}_{fm} - \mathcal{E}_2^*\mu_{mf}\tilde{\rho}_{nf}) , & \tilde{\rho}_{mn} &= \tilde{\rho}_{nm}^* \\ &+ \left(\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n) - \frac{1}{T_{2,nm}} \right) \tilde{\rho}_{nm} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{nf} &= -\frac{i}{2\hbar}\mathcal{E}_2 \left[\mu_{nf}\tilde{\rho}_{fn} - \sum_m \mu_{mf}\tilde{\rho}_{nm} \right] + \left(i\Delta_{2,n} - \frac{1}{T_{2,nf}} \right) \tilde{\rho}_{nf} , & \tilde{\rho}_{fn} &= \tilde{\rho}_{nf}^* \\ \dot{\tilde{\rho}}_{ff} &= +\frac{i}{2\hbar} \sum_m \mu_{mf}(\mathcal{E}_2\tilde{\rho}_{fm} - \mathcal{E}_2^*\tilde{\rho}_{mf}) .\end{aligned}\quad (\text{B.6})$$

Die Quantenschwebungen kommen also dadurch zustande, daß die Kohärenzen $\tilde{\rho}_{nm}$ zwischen den Bildpotentialzuständen mit der Differenzfrequenz $\omega_{nm} = (E_m - E_n)/\hbar$ oszillieren. Es werden wieder reine Dephasierungszeiten τ_c der Zwischenzustände eingeführt, so daß:

$$\frac{1}{T_{2,nm}} = \frac{1}{2\tau_n} + \frac{1}{\tau_{c,n}} + \frac{1}{\tau_{c,m}} + \frac{1}{2\tau_m} . \quad (\text{B.7})$$

Das Meßsignal der 2PPE wird wie schon im Fall von nur einem Zwischenzustand mit Gl. B.3 berechnet. Die Verstimmungen der Anregung $\Delta_{1,n}$ können dabei alle gleich Null gesetzt werden. Die große Zahl freier Parameter kann unter Zuhilfenahme der grundlegenden Eigenschaften der Bildpotentialzustände sehr stark reduziert werden. Die Energien der Zwischenzustände E_n werden mit der Quantendefektformel Gl. 1.1 berechnet. Für die Lebensdauern τ_n wird die n^3 -Abhängigkeit angenommen (siehe

Kapitel 1.1), ebenso für die Dephasierungszeiten $\tau_{c,n}$. Im Fall von nur einem Zwischenzustand ist die genaue Größe der Matrixelemente μ unwichtig, solange sie nur klein genug sind, so daß keine Sättigungseffekte, z.B. Rabi-Oszillationen, auftreten. Anders verhält es sich bei den Quantenschwebungen, wo mehrere Zwischenzustände mit verschiedenen Anregungs- und Emissionswahrscheinlichkeiten miteinander interferieren. Da sowohl Anregung als auch Zerfall der Bildpotentialzustände von der Kopplung an das Metall herrühren, ist es sinnvoll, für die Matrixelemente der Anregung μ_{in} ebenfalls eine n^3 -Abhängigkeit anzunehmen. In Kapitel 3.1 wird gezeigt, daß dies für die Matrixelemente der Emission μ_{nf} näherungsweise ebenfalls gilt. Damit sind alle Parameter der Rechnung festgelegt:

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{0.85}{(n+a)^2} \\ \tau_n, \tau_{c,n} &\propto (n+a)^3 \\ \mu_{in}^2, \mu_{nf}^2 &\propto \frac{1}{(n+a)^3}. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Die einzigen freien Parameter sind der Quantendefekt a sowie die Lebensdauer τ_{n_0} und die Dephasierungszeit τ_{c,n_0} des niedrigsten der interferierenden Bildpotentialzustände $|n_0\rangle$.

Da in den Rechnungen bis zu 8 Zwischenzustände berücksichtigt werden, stellt die Lösung der Gleichungen B.6 einen großen Aufwand dar und ist für eine effiziente Datenauswertung wenig geeignet. Außerdem liegen die Zwischenzustände energetisch dicht beieinander und besitzen eine kleine Linienbreite, so daß in Gl. B.3 die gewichtete Summe über die $\Delta_{2,n}$ ausgeführt werden muß, was den Rechenaufwand weiter vervielfacht. Einen Ausweg bietet ein sehr brauchbares Näherungsverfahren. Zunächst werden in Gl. B.6 nur die Terme berücksichtigt, die das Pumpfeld \mathcal{E}_1 enthalten. Dadurch werden die Quanteninterferenzen bereits vollständig beschrieben. Der Photoemissionsschritt wird dann im Ratenmodell durch eine einfache Faltung mit der Intensität $\mathcal{E}_2\mathcal{E}_2^*$ des Probefeldes berechnet. Die endliche Auflösung des Spektrometers wird näherungsweise durch eine mit der Instrumentenfunktion $g(E)$ gewichtete Summe über die Verstimmungen $\Delta_{1,n}$ der Anregung berücksichtigt:

$$\begin{aligned} S_{QB}(\Delta t) &\simeq \sum_{\Delta_1} g(\hbar\Delta_1) \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathcal{E}_2(t-\Delta t)\mathcal{E}_2^*(t-\Delta t) \times \\ &\quad \sum_{n,m} \mu_{nf}\mu_{mf} (\tilde{\rho}_{mn}(t) - \tilde{\rho}_{nm}(t)) \quad , \quad (\text{B.9}) \\ \Delta_1 &= (E_n - E_0)/\hbar - \Delta_{1,n} . \end{aligned}$$

Dabei ist E_0 die Zwischenzustandsenergie, auf die das Elektronenspektrometer gesetzt ist. Für diese Vorgehensweise muß allerdings die Dephasierung des Grundzustandes ausgeschaltet werden, da sonst, wie weiter oben gezeigt wurde, die Verstimmungen $\Delta_{1,n}$ der Anregung wirkungslos sind. Ist aber $\tau_{c,i} = \infty$, dann haben die $\Delta_{1,n}$ eine

ähnliche Auswirkung wie die Verstimmungen $\Delta_{2,n}$ des Emissionsschrittes. Mit dieser stark vereinfachenden Beschreibung ist es möglich, den Quantendefekt a mit hoher Präzision aus den Meßdaten zu extrahieren. Zusätzlich kann pro Meßkurve eine Lebensdauer τ_n bestimmt werden. Über die Dephasierungszeiten der Zwischenzustände $\tau_{c,n}$ hingegen kann aus diesem Modell keine verlässliche Aussage gewonnen werden.

Anhang C

Wellenmechanische Modellierung der Bildpotentialzustände

C.1 Berechnung der Observablen und numerische Umsetzung

Berechnung der physikalischen Observablen

Die Bindungsenergien der Bildpotentialzustände ergeben sich als Energieeigenwerte sofort aus der numerischen Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung. Die Lebensdauer der Elektronen kann – unter Vernachlässigung der Nichtlokalität der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung – mit der häufig verwendeten Näherung der “bulk penetration“ abgeschätzt werden [12] (vgl. Kapitel 1.1). In diesem Bild wird die Lebensdauer als umgekehrt proportional zur Wahrscheinlichkeit p angenommen, das Elektron im Metallvolumen anzutreffen:

$$\tau^{-1} \propto p = \int_{-\infty}^0 |\Psi(z)|^2 dz . \quad (\text{C.1})$$

Die Lebensdauern auf den Edelgasschichten wurden bestimmt, indem die auf der sauberen Oberfläche gemessenen Lebensdauern mit den berechneten Werten der bulk penetration p skaliert wurden. Diese Näherung funktioniert außerordentlich gut, da nur die relative Kopplung der Bildpotentialelektronen an das Metall abgeschätzt wird. In Kapitel 3.1 wird darüber hinaus gezeigt, daß dieses einfache Modell für die saubere Cu(100)-Oberfläche auch Absolutwerte der Lebensdauern liefert, die bis auf 25% mit den Meßdaten der Zustände $n=1$ und $n=2$ übereinstimmen. Abweichungen von den Messungen, die auch für die Vielteilchentheorie vorhanden sind, lassen sich durch das Auftreten der zusätzlichen Zerfallsmechanismen der Intraband- und Interbandstreuung erklären (siehe Kapitel 4).

Eine weitere Meßgröße ist die Stärke des 2PPE-Signals in Abhängigkeit von der Quantenzahl n bzw. der Dicke der Edelgasschichten (siehe Kapitel 3.1 und 5.5). Zur Bestimmung der Matrixelemente für die Anregung eines Elektrons in einen Bildpotentialzustand $|\Psi_{\text{is}}\rangle$ bzw. dessen Emission ins Vakuum wurden der Grundzustand

$|\Psi_{\text{gs}}\rangle$ bzw. der Endzustand $|\Psi_{\text{fs}}\rangle$ mit demselben Potential wie der Bildpotentialzustand berechnet. Die Energie des Grundzustands liegt dabei um die Energie des UV-Pumpphotons unter dem Energieeigenwert des Bildpotentialzustands, die Energie des Endzustands um die Energie des IR-Abfragephotons darüber. Der Grundzustand ist nur zur Vakuumseite hin gebunden und hat im Metall die Form einer Blochwelle. Der Endzustand liegt in der Bandlücke, ist daher zur Metallseite hin gebunden, und geht weit weg von der Oberfläche in eine ebene Welle über. Die Wellenfunktion des Grundzustands wurde auf ein Elektron pro Einheitszelle normiert, die des Endzustands auf ein Elektron pro Schwingungsperiode. Diese Methode ist äquivalent zum Einsperren des Elektrons in einen Kasten mit unendlich hohen Wänden, wenn dieser Kasten sehr groß wird. Die letztere Methode der Normierung hat allerdings den Nachteil diskreter Energieeigenwerte. Mit den so gewonnenen Wellenfunktionen wurden die Matrixelemente in Dipolnäherung berechnet:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \langle \Psi_{\text{gs}} | e z | \Psi_{\text{is}} \rangle \\ \mu_2 &= \langle \Psi_{\text{is}} | e z | \Psi_{\text{fs}} \rangle .\end{aligned}\tag{C.2}$$

Die Verwendung des Dipoloperators stellt an Oberflächen eine grobe Näherung dar, da dort wegen der Diskontinuität des elektrischen Feldes die Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ nicht gilt [133]. Die Dipolnäherung ist andererseits gut gerechtfertigt, wenn nur entweder das Metall, die Edelgasschicht oder der Vakuumbereich einen nennenswerten Beitrag zum Matrixelement liefert. Dieser Aspekt wird zusammen mit den Daten in den Kapiteln 3.1 und 5.5 näher diskutiert.

Programmbeschreibung

Die eindimensionale Schrödingergleichung wurde nach dem Numerov-Verfahren numerisch integriert (siehe z.B. Ref. [134]). Zur Berechnung des (n=1)-Zustands wurde eine Schrittweite von nur 10^{-3} Å gewählt, die Zahl der Stützpunkte betrug 120000. Dadurch wurde eine große Genauigkeit der Rechnung auch bei schnell veränderlichen Potentialen sichergestellt. Für die Berechnung der höheren Zustände wurden vakuumseitig sukzessive weitere Intervalle angefügt, in denen die Schrittweite jeweils verdoppelt wurde, da dort das Potential nur mehr schwach variiert. Anstatt die Differentialgleichung nur in einer Richtung zu integrieren, ist es günstiger, die Integration von der Metall- und von der Vakuumseite her auszuführen und die Wellenfunktionen an einem Punkt in der Mitte anzupassen [135]. Dazu werden abwechselnd die Schrödingergleichung und deren Ableitung nach der Energie integriert und daraus die Korrektur des Energieeigenwertes berechnet. Dieses Verfahren ist numerisch überaus stabil und konvergiert bereits nach wenigen (<10) Iterationsschritten auf einen Fehler des Energieeigenwertes von $<10^{-7}$ eV. Die Rechenzeit des FORTRAN 77-Programms `image.f` beträgt pro Iteration ~ 1 s auf einer IBM Risc System/6000 250.

Nach Aufruf des Programms wird die Datei `image.inp` eingelesen, die die Parameter des Potentials, die Anzahl der zu berechnenden Zustände, die Schrittweite und

die Intervallgrößen sowie den Startwert für den Energieeigenwert des ($n=1$)-Zustands enthält. Zunächst wird das Potential berechnet und in einem Feld abgespeichert. Danach werden, beginnend mit dem ($n=1$)-Zustand, der Reihe nach die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte der einzelnen Bildpotentialzustände bestimmt. Eine Funktion, die die Anzahl der Knoten der Wellenfunktionen zählt, gewährleistet, daß tatsächlich alle Zustände gefunden werden. Die Startwerte der höheren Zustände erzeugt das Programm selbst mit der Quantendefektformel Gl 1.1 aus dem Rechenergebnis des jeweils nächsttieferen Zustands. Die Ausgabe der Resultate erfolgt in sechs verschiedenen Dateien. `image.pot` enthält das Potential, `image.tst` die normierten Wellenfunktionen und `image.out` die Energieeigenwerte, die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen im Metallvolumen sowie die 2PPE-Matrixelemente. Die Wellenfunktionen der Grundzustände werden in die Datei `image.gst` geschrieben, die der Endzustände in die Datei `image.fst` und die relativen Beiträge von Metallvolumen, Vakuum und Adsorbatschicht zu den Matrixelementen in die Datei `image.pmu`.

Das Programm kann neben den gebunden Bildpotentialzuständen optional auch ungebundene Resonanzen in Adsorbatschichten über dem Vakuumniveau berechnen (siehe Kapitel 5.3). Der Steuerung dieser Funktion dient die Eingabedatei `image.pro`, die das Energieintervall definiert, auf dem die Resonanzen abgetastet werden. Falls die Intervallbreite von Null verschieden ist, wird in Abhängigkeit von der Elektronenenergie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Adsorbatschicht berechnet und in der Datei `image.rs1` abgespeichert. Eine Resonanz wird als Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Schicht identifiziert. Die Wellenfunktionen der Resonanzen und ihre Energiepositionen werden in der Datei `image.rw1` ausgegeben.

C.2 Sauberes Metall und Kontinuumsmodelle der Edelgaschichten

Sauberes Metall

Die elektronische Struktur des Metalls wurde mit dem bekannten Modell fast freier Elektronen modelliert (nearly-free-electron “NFE“ model), das in der Literatur erfolgreich zur Berechnung von Bildpotentialzuständen eingesetzt worden ist [54, 49]. Dieses ist das einfachste Modell, das zwei Bänder mit einer Bandlücke dazwischen produziert. Die Position der Metalloberfläche und damit das Ende des Kristallpotentials liegt eine halbe Gitterkonstante jenseits der obersten Atomlage, entsprechend der Jellium-Kante (“half-layer termination“). In den Gleichungen dieser Arbeit ist dies auch der Koordinatenursprung $z = 0$. Außerhalb des Kristalls ($z > 0$) ist das Potential gleich dem klassischen Bildpotential (Energien relativ zum Vakuumniveau):

$$V_{met}(z) = \begin{cases} -\Phi - V_0 + 2V_g \cos(g(z - d_{met}/2)), & z \leq 0 \\ -e^2/4(z - z_{im}), & z > 0. \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Cu(100) und Ru(0001)							
	d_{met} (Å)	E_u (eV)	E_l (eV)	V_0 (eV)	V_g (eV)	Φ (eV)	z_{im} (Å)
Cu(100)	1.805 ^a	7.41 ^b	1.62 ^b	6.936	2.898	4.64	0.14
Ru(0001)	2.138 ^a	11.0 ^c	1.6 ^c	1.584	4.724	5.44	0.28

Tab. C.1: Parameter für Bandstruktur und Bildpotential der Metalloberflächen Cu(100) und Ru(0001): Lagenabstand d_{met} , Ober- und Unterkante der Bandlücke E_u und E_l , die daraus abgeleiteten Parameter V_0 und V_g des Metallpotentials, gemessene Austrittsarbeit Φ sowie die in der Rechnung verwendete Position der Spiegelebene z_{im} . Alle Energien relativ zum Fermi-niveau.

^a Ref. [127] ^b Ref. [55] ^c Ref. [137]

Das divergierende Bildpotential wurde am Minimum des Metallpotentials $-\Phi - V_0 - 2V_g$ abgeschnitten. In der Formel bedeuten Φ die Austrittsarbeit, $g = 2\pi/d_{met}$ den kleinsten Vektor des reziproken Gitters, d_{met} die Gitterkonstante, e die Elementarladung und z_{im} die Position der Spiegelebene. Im Unterschied zu der sonst üblichen Vorgehensweise, im Kristall die analytische Näherungslösung des NFE-Modells zu verwenden, wurde hier, wie oben beschrieben, über das gesamte Potential numerisch integriert. Die Parameter des Kristallpotentials V_0 und V_g wurden aus der Position der Bandkanten E_u und E_l durch exakte Diagonalisierung des Hamiltonoperators bestimmt (Fehler der Energieeigenwerte $< 10^{-5}$ eV). Des weiteren ergeben sich in der Rechnung ein wenig zu kleine Bindungsenergien der Bildpotentialzustände (~ 50 meV im Fall des (n=1)-Zustands), falls für die Position der Spiegelebene die Metallkante verwendet wird ($z_{im} = 0$). Daher wurde sie auf einen etwas größeren Wert gesetzt. Dieses empirische Vorgehen wird in der Literatur durch ab-initio-Rechnungen bestätigt. Im Falle von Al(100) z.B. liegt die Spiegelebene 0.4 \AA von der Jellium-Kante entfernt [136]. Die in dieser Arbeit verwendeten Potentialparameter der Cu(100)- und Ru(0001)-Oberfläche sind in Tab. C.1 zusammengefaßt.

In der Literatur findet sich, alternativ zu dem in dieser Arbeit verwendeten, ein weiteres Modellpotential, das näherungsweise Abschirmeffekte am Übergang zwischen Metall und Vakuum berücksichtigt [49]. Dieses bietet einerseits den Vorteil eines glatten Verlaufs, während das Potential aus Gl. C.3 an der Metall-Vakuum-Grenzfläche einen Knick aufweist. Andererseits kann es auf die Edelgasschichten nicht übertragen werden. Zudem ist, angesichts der einfachen Abschätzung der Lebensdauern mit dem Modell der “bulk penetration“, nicht zu erwarten, daß eine kleine Verbesserung des Modellpotentials zu einer großen Änderung des Rechenergebnisses führt.

Kontinuumsmodelle

In der Vergangenheit wurde das Potential der Edelgasschichten mit sogenannten Kontinuumsmodellen simuliert, die ein halbquantitatives Verständnis von deren Wirkung

	α (\AA^3)	d_{rg} (\AA)	ϵ	EA (eV)
Xe	4.044 ^a	3.580 ^b	2.19	-0.5 ^c (-0.4 ^d)
Kr	2.4844 ^a	3.302 ^b	1.86	-0.3 ^d
Ar	1.6411 ^a	3.037 ^b	1.70	+0.25 ^e (+0.3 ^d)

Tab. C.2: Parameter der Kontinuumsmodelle für die Edelgase Xe, Kr and Ar: Atomare Polarisierbarkeit α , Lagenabstand d_{rg} , Dielektrizitätskonstante ϵ sowie Elektronenaffinität EA relativ zum Vakuumniveau.

^a Ref. [130] ^b Ref. [127] ^c Ref. [64] ^d Ref. [106] ^e Ref. [108]

auf die Eigenschaften der Bildpotentialzustände ermöglichen. Dazu wird die diskrete Natur der Atome außer Acht gelassen und die Schicht als homogenes dielektrisches Kontinuum beschrieben. Die Potentiale sind mit den Mitteln der klassischen Elektrostatik abgeleitet und wurden aus Ref. [64] übernommen, wo sie zum ersten Mal auf das Bildpotentialproblem angewandt wurden. Die elektronische Struktur der Schicht wird allein durch die Elektronenaffinität EA berücksichtigt. Tab. C.2 faßt die Potentialparameter für die Edelgase Xe, Kr und Ar zusammen. Die Dielektrische Konstante wurde mit der Clausius-Mossotti-Beziehung aus der atomaren Polarisierbarkeit α und dem Lagenabstand d_{rg} berechnet. Für die Elektronenaffinität wurde der jeweils vermutlich genaueste Literaturwert verwendet, davon abweichende Werte sind in Klammern angegeben.

Das Potential außerhalb der Edelgasschicht im Vakuum hat die Form eines modifizierten Bildpotentials:

$$\begin{aligned}
 V_{vac}(z) &= -\frac{e^2}{2(\epsilon+1)z} - \frac{e^2(\epsilon-1)}{4(\epsilon+1)(z-w)} + \delta V_{vac}(z), \quad z > w \\
 \delta V_{vac}(z) &\simeq \frac{2w^2}{z(z+w)} \cdot \frac{\delta V_{vac}(w)}{1 + 0.222 \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}\right) \cdot \ln(z/w)} \\
 \delta V_{vac}(w) &= -\frac{e^2}{w} \left[\frac{\epsilon}{\epsilon^2-1} \cdot \ln\left(\frac{2\epsilon}{\epsilon+1}\right) - \frac{1}{2(\epsilon+1)} \right].
 \end{aligned} \tag{C.4}$$

Die Dicke der Schicht wurde auf $w = n_{rg} \times d_{rg}$ gesetzt, wobei d_{rg} der Lagenabstand und n_{rg} die Zahl der Atomlagen ist. Der erste Term in Gl. C.4 kommt vom Bildpotential des Metalls, das durch die Schicht abgeschirmt wird, der zweite Term von der Polarisation der Schicht. Der Korrekturterm δV_{vac} entsteht durch die wiederholte Spiegelung der Bildladungen an der Metall/Edelgas- bzw. der Edelgas/Vakuum-Grenzfläche.

Für das Potential in der Edelgasschicht existieren zwei verschiedene Modelle. In dem ersten, im folgenden als Tunnelmodell bezeichnet, wird die Schicht vereinfachend als Rechteckbarriere dargestellt, deren Höhe durch den Wert der Elektronenaffinität – das ist die energetische Lage des Leitungsbandminimums – festgelegt ist:

$$V_{sq} = EA, \quad 0 < z \leq w. \tag{C.5}$$

Das aus Gl. C.5 und Gl. C.4 zusammengesetzte Potential wurde erstmals in Zusammenhang mit Arbeiten zur elektronischen Struktur von Edelgasoberflächen eingeführt [110].

Das zweite Modell berücksichtigt, daß auch in der Edelgasschicht ein Bildpotential besteht, das durch die kombinierte Wirkung des Metallpotentials und dessen dielektrischer Abschirmung durch die Schicht zustande kommt. Dieses wird im folgenden als Kontinuumsmodell mit Abschirmung oder kurz als eigentliches Kontinuumsmodell bezeichnet:

$$\begin{aligned}
 V_{scr}(z) &= -\frac{e^2}{4\epsilon z} + \frac{e^2(\epsilon - 1)}{4\epsilon(\epsilon + 1)(w - z)} \\
 &\quad - \frac{e^2(\epsilon - 1)(w + 2z)}{4\epsilon(\epsilon + 1)w(w + z)} + \delta V_{scr}(z) + EA, \quad 0 < z \leq w \quad (C.6) \\
 \delta V_{scr}(z) &\simeq \delta V_{scr}(w) \cdot \frac{z^2}{w^2} [1 - 0.55(1 - z/w) + 0.30(1 - z/w)^2] \\
 \delta V_{scr}(w) &= \frac{e^2}{4\epsilon w} \left[\frac{(1 + \beta)^2}{\beta} \ln(1 + \beta) - \frac{3}{2}\beta - 1 \right], \quad \beta = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}.
 \end{aligned}$$

Die einzelnen Terme der Gleichung kommen in ähnlicher Weise zustande, wie oben in Zusammenhang mit Gl. C.4 beschrieben. Formeln in der Art von Gl. C.6 wurden in der Vergangenheit erfolgreich eingesetzt, um die in Photoemissionsspektren sichtbare lagenabhängige Verschiebung der Rumpfniveaus zu erklären [138]. Aus physikalischer Sicht stellt sie sicherlich eine weniger grobe Näherung als das Tunnelmodell dar.

Die Potentiale beider Modelle sind in Abb. C.1 für den Fall von 4 Monolagen Kr auf Cu(100) dargestellt. Die Divergenzen des Bildpotentials werden wieder durch

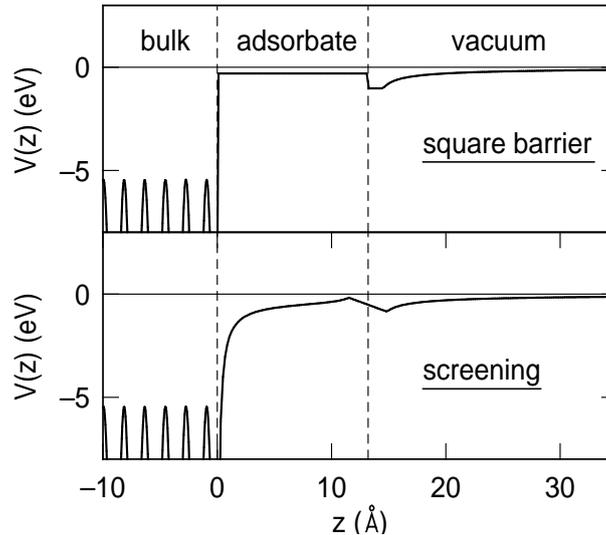


Abb. C.1: Potentiale der Kontinuumsmodelle für 4 ML Kr auf Cu(100): Tunnelmodell (oben) und Kontinuumsmodell mit Abschirmung (unten).

geeignete Bedingungen entfernt: Das Potential des Tunnelmodells wird in der Entfernung b von der Edelgasoberfläche abgeschnitten. Im Kontinuumsmodell wird für die Strecke b über die Edelgas/Vakuum-Grenzfläche linear interpoliert, das Potential an der Metall/Edelgas-Grenzfläche wird wie im Fall der sauberen Oberfläche auf den Minimalwert des Metallpotentials begrenzt. Die Größe des Parameters b ist für die zwei Modelle unterschiedlich, liegt bei 1–3 Å und wird bei der Vorstellung der Ergebnisse der Simulationen in Kapitel 5.1 und Kapitel 6 jeweils genau angegeben. Dort sind auch die Konsequenzen aus den hier verwendeten Näherungen, insbesondere der genauen Form des Potentials an den Grenzflächen und dem Gleichgewichtsabstand zwischen Metall- und Edelgasatomen diskutiert.

Es sei noch hinzugefügt, daß von anderen Autoren als zusätzlicher Parameter der elektronischen Struktur die effektive Masse des Elektrons in der Edelgasschicht verwendet wird [64], in einem Fall wurde diese sogar als energieabhängig angesetzt [43]. Diese Näherungen können zum einen im Fall von nur einige Atomlagen dicken Schichten kaum gerechtfertigt werden, zum anderen sollte sich die effektive Masse direkt aus dem tatsächlichen Kristallpotential ergeben. Daher wurde in dieser Arbeit auf diese Vorgehensweise verzichtet, und in der Schrödingergleichung durchgehend die freie Elektronenmasse verwendet ($m_{eff} = 1$).

Anhang D

Abschätzungen

D.1 Interbandstreuung durch Punktdefekte

Dieser Zerfallsmechanismus der Bildpotentialzustände wird in Kapitel 4.2 diskutiert. Dort wird beschrieben, daß Elektronen von dem zweidimensionalen ($n=2$)-Band in das ($n=1$)-Band streuen können, wobei keine Energie, sondern lediglich Impuls ausgetauscht wird. An dieser Stelle soll eine quantitative Beschreibung abgeleitet werden. Zur Berechnung der Streurrate wird das Defektpotential durch eine mathematisch besonders leicht zu behandelnde Gaußfunktion modelliert:

$$H_{def} = \gamma e^{-(x^2+y^2)/\lambda^2} e^{-z^2/\lambda_{\perp}^2} . \quad (D.1)$$

γ ist die Amplitude des Defektpotentials, λ die Reichweite. Für die volle Halbwertsbreite gilt: $w_{def} = 2\sqrt{\ln 2} \lambda$. Die Wellenfunktion eines Bildpotentialelektrons ist:

$$\Psi_{n, \vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) = \frac{1}{L} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} u_n(z) . \quad (D.2)$$

Dabei sind \vec{k}_{\parallel} und n die Impuls- und Hauptquantenzahl, L ist die Kantenlänge einer quadratischen Probe. Weiter sollen auf der Probe N statistisch verteilte Defekte vorhanden sein. Das Betragsquadrat des Matrixelements für die Streuung vom ($n=2$)- in das ($n=1$)-Band lautet dann:

$$\begin{aligned} |M_q|^2 &= N |\langle \Psi_{2, \vec{k}_{\parallel}} | H_{def} | \Psi_{1, \vec{k}'_{\parallel}} \rangle|^2 \\ &= \frac{\pi^2 \gamma^2 \lambda^4 \theta_{def} u_{12}^2}{L^2} e^{-q^2 \lambda^2 / 2} , \\ u_{21} &= \int dz u_2(z) e^{-z^2/\lambda_{\perp}^2} u_1(z) . \end{aligned} \quad (D.3)$$

Dabei ist $\theta_{def} = N/L^2$ die Defektdichte. Das Matrixelement hängt nur vom Impulsübertrag q ab, das Überlappintegral u_{21} ist eine Konstante. Mit Fermis Goldener Regel folgt nach Integration über alle Zustände im ($n=1$)-Band für die Streurrate:

$$\Gamma_{21}(k_{\parallel}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^2 \int d^2 k'_{\parallel} |M_q|^2 \delta(E_{\vec{k}'_{\parallel}} - E_{\vec{k}_{\parallel}}) . \quad (D.4)$$

Anwendung von Energie- und Impulssatz führt auf das Endergebnis:

$$\begin{aligned}\Gamma_{21}(k_{\parallel}) &= \frac{\pi\gamma^2\lambda^4\theta_{def} u_{21}^2 m_{eff}}{2\hbar^3} f(k_{\parallel}) , \\ f(k_{\parallel}) &= \int_0^{2\pi} d\phi \exp[-\lambda^2(k_{\parallel}^2 + k_0^2/2 - k_{\parallel}\sqrt{k_{\parallel}^2 + k_0^2} \cos\phi)] , \\ k_0^2 &= \frac{2m_{eff}E_0}{\hbar^2} .\end{aligned}\tag{D.5}$$

Die Streurrate hängt über die Funktion $f(k_{\parallel})$ vom Impuls k_{\parallel} des (n=2)-Elektrons ab. E_0 ist die Energiedifferenz zwischen dem (n=2)- und dem (n=1)-Zustand am Γ -Punkt, m_{eff} ist die effektive Masse.

Als erstes soll versucht werden, aus den Meßdaten der Abbildung 4.6 aus Kapitel 4.2 die Ausdehnung λ des Defektpotentials abzuschätzen. Näherungsweise gilt:

$$\frac{R(k_{\parallel})}{R(k_{\parallel}=0)} \simeq \frac{\Gamma_{21}(k_{\parallel})}{\Gamma_{21}(k_{\parallel}=0)} = \frac{f(k_{\parallel})}{f(k_{\parallel}=0)} .\tag{D.6}$$

Dabei ist $R(k_{\parallel})$ der relative Anteil des (n=2)-Zustands am 2PPE-Signal des (n=1)-Zustands. Aus den Meßwerten folgt eine Gleichung für λ , die sich numerisch eindeutig auflösen läßt (mit $k_0=0.295 \text{ \AA}^{-1}$):

$$\begin{aligned}\frac{0.361}{0.244} &= \frac{f(k_{\parallel}=0.139 \text{ \AA}^{-1})}{f(k_{\parallel}\simeq 0)} \\ \Rightarrow \lambda &= 8.4 \text{ \AA} .\end{aligned}$$

Die volle Halbwertsbreite des Defektpotentials beträgt damit $w_{def}=14.0 \text{ \AA}$.

Als nächstes soll die Größenordnung der Defektdichte bestimmt werden. Durch Auflösen von Gl. D.5 ergibt sich:

$$\gamma^2\theta_{def} u_{21} = \frac{2\hbar^3\Gamma_{21}(k_{\parallel}=0)}{\pi\lambda^4 m_{eff} f(k_{\parallel}=0)} .\tag{D.7}$$

Die Funktion f kann aus λ und k_0 berechnet werden: $f(k_{\parallel}=0) = 0.286$. Mit den experimentell bestimmten $\Gamma_{21}(k_{\parallel}=0)=1/220 \text{ fs}$, $m_{eff} = 1 m_e$ folgt:

$$\gamma^2\theta_{def} u_{21} = 1.0 \times 10^{-5} (\text{eV/\AA})^2 .$$

Die Gitterkonstante von Kupfer ist $a=3.61 \text{ \AA}$, die Fläche, die ein Atom auf der (100)-Oberfläche einnimmt, beträgt $a^2/2=6.52 \text{ \AA}^2$. Wenn man für die Potentialamplitude γ und das Überlappintegral u_{21} die realistischen Werte 1 eV und 0.1 einsetzt, läßt sich die Defektdichte zu $\theta_{def} \sim 1\%$ abschätzen.

D.2 Aufheizen der Probe durch Laserbeschuß

Pulsheizen

Durch Absorption eines kurzen Laserpulses kann die Probenoberfläche kurzzeitig auf verhältnismäßig hohe Temperaturen gebracht werden. Unter Vernachlässigung der Wärmeleitung während der Anregung kann mit dem Energiesatz eine Obergrenze der Temperaturerhöhung abgeschätzt werden:

$$\int_{T_0}^T dT C(T) = \alpha F . \quad (\text{D.8})$$

T ist die Endtemperatur, T_0 die Starttemperatur, $C(T)$ die Wärmekapazität und F die absorbierte Laserfluenz (Energie pro Fläche pro Laserpuls). Der Absorptionskoeffizient der Kupferprobe wurde nach Ref. [88] mit den Daten aus Ref. [89] berechnet und beträgt $\alpha = 7.65 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für die Wellenlänge $\lambda = 280 \text{ nm}$. Im Fall tiefer Temperaturen gilt für die Wärmekapazität der Elektronen bzw. Phononen:

$$C_{el}(T) = \gamma T \quad (\text{D.9})$$

$$C_{ph}(T) = AT^3 . \quad (\text{D.10})$$

Für Kupfer ist $\gamma = 9.5 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^3 \text{ K}^2$ und $A = 8.8 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^3 \text{ K}^4$ [139]. Da die Elektronen nach der Anregung erst mit einer endlichen Zeitverzögerung mit den Phononen equilibrieren [92], erreichen sie kurzzeitig eine wesentlich höhere Temperatur als das Gitter. Im vorliegenden Experiment sind Laserfluenzen von maximal $F = 1.3 \mu\text{J/cm}^2$ erreichbar (siehe Kapitel 7). Bei einer Starttemperatur von $T_0 = 20 \text{ K}$ erreichen die Elektronen höchstens die Temperatur $T_{el} = 146 \text{ K}$, das Gitter die Temperatur $T_{ph} = 28 \text{ K}$.

Kontinuierliches Heizen

Eine Abschätzung für das kontinuierliche Aufheizen der Probe erhält man aus der stationären Lösung der Diffusionsgleichung

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \alpha I e^{-\alpha z} = 0 \quad (\text{D.11})$$

mit den Randbedingungen $T(z = d) = T_0$, $\partial T / \partial z(z = 0) = 0$. d ist die Dicke der Probe, κ die Wärmeleitfähigkeit, I die zeitlich gemittelte absorbierte Lichtintensität und α der Absorptionskoeffizient. Die Lösung des Randwertproblems lautet:

$$T(z) = \frac{\alpha I}{\kappa} \left[\frac{1}{\alpha^2} (e^{-\alpha d} - e^{-\alpha z}) + \frac{1}{\alpha} (d - z) \right] + T_0 \quad (\text{D.12})$$

$$T(z = 0) \simeq \frac{I d}{\kappa} + T_0 \quad \text{für } d \alpha \gg 1 . \quad (\text{D.13})$$

Bei $T_0 = 20$ K ist die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer $\kappa = 105$ W/cm²K. Im vorliegenden Experiment beträgt die maximal erreichbare Laserleistung 25 mW, die absorbierte Intensität ist höchstens $I = 110$ W/cm² (siehe Kapitel 7). Mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha = 7.65 \times 10^5$ cm⁻¹ bei der Wellenlänge $\lambda = 280$ nm und der Probendicke $d \simeq 3$ mm wird die Probenoberfläche im zeitlichen Mittel höchstens auf $T(z = 0) = 20.3$ K aufgeheizt. Das kontinuierliche Aufheizen der Probe spielt also keine Rolle.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Menzel und R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **41**, 3311 (1964).
- [2] P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* **42**, 886 (1964).
- [3] W. Wurth und D. Menzel, *Chem. Phys.* **251**, 141 (2000).
- [4] M. Bauer, S. Pawlik und M. Aeschlimann, *Phys. Rev. B* **55**, 10040 (1997).
- [5] S. Ogawa, H. Nagano und H. Petek, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1931 (1999).
- [6] U. Höfer, M. J. Breitschäfer und E. Umbach, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3050 (1990).
- [7] W. T. Sommer, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 271 (1964).
- [8] P. M. Echenique und J. B. Pendry, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 2065 (1978).
- [9] D. Straub und F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1922 (1984).
- [10] V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac und J. Rogozik, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1919 (1984).
- [11] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess und W. Steinmann, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 300 (1985).
- [12] Th. Fauster und W. Steinmann, in *Photonic Probes of Surfaces*, Bd. 2 von *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, Hrsg.: P. Halevi (North-Holland, Amsterdam, 1995), Kap. 8, S. 347–411.
- [13] R. M. Osgood, Jr. und X. Wang, in *Solid State Physics*, Hrsg.: H. Ehrenreich und F. Spaepen (Academic Press, San Diego, 1997), Bd. 51, S. 1–80.
- [14] R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley und T. W. Capehart, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2596 (1988).
- [15] U. Höfer, I. L. Shumay, Ch. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer und Th. Fauster, *Science* **277**, 1480 (1997).
- [16] U. Höfer, I. L. Shumay, Ch. Reuß, U. Thomann und Th. Fauster, *Proc. SPIE* **3272**, 211 (1998).

- [17] I. L. Shumay, U. Höfer, U. Thomann, Ch. Reuß, W. Wallauer und Th. Fauster, *Phys. Rev. B* **58**, 13974 (1998).
- [18] W. Berthold, I. L. Shumay, P. Feulner und U. Höfer, in *Ultrafast Phenomena XI*, Hrsg.: T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma und W. Zinth (Springer-Verlag, Berlin, 1998), S. 330–332.
- [19] Ch. Reuß, M. Kutschera, I. L. Shumay, U. Thomann, M. Weinelt, Th. Fauster und U. Höfer, in *Ultrafast Phenomena XI*, Hrsg.: T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma und W. Zinth (Springer-Verlag, Berlin, 1998), S. 333–335.
- [20] Ch. Reuß, I. L. Shumay, U. Thomann, M. Kutschera, M. Weinelt, Th. Fauster und U. Höfer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 153 (1999).
- [21] U. Höfer, *Appl. Phys. B* **68**, 383 (1999).
- [22] M. Weinelt, Ch. Reuß, M. Kutschera, U. Thomann, I. L. Shumay, Th. Fauster, U. Höfer, F. Theilmann und A. Goldmann, *Appl. Phys. B* **68**, 377 (1999).
- [23] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner und D. Menzel, *Chem. Phys.* **251**, 123 (2000).
- [24] Th. Fauster, Ch. Reuß, I. L. Shumay und M. Weinelt, *Chem. Phys.* **251**, 111 (2000).
- [25] A. Schäfer, I. L. Shumay, M. Wiets, M. Weinelt, Th. Fauster, E. V. Chulkov, V. M. Silkin und P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **61**, 13159 (2000).
- [26] Th. Fauster, Ch. Reuß, I. L. Shumay, M. Weinelt, F. Theilmann und A. Goldmann, *Phys. Rev. B* **61**, 16168 (2000).
- [27] R. L. Lingle, Jr., N.-H. Ge, R. E. Jordan, J. D. McNeill und C. B. Harris, *Chem. Phys.* **205**, 191 (1996).
- [28] C. B. Harris, J. D. McNeill, N.-H. Ge, R. E. Jordan, R. L. Lingle, Jr. und C. M. Wong, in *Ultrafast Phenomena X*, Hrsg.: P. F. Barbara, J. G. Fujimoto, W. H. Knox und W. Zinth (Springer-Verlag, Berlin, 1996), S. 445.
- [29] C. B. Harris, N.-H. Ge, R. L. Lingle, Jr., J. D. McNeill und C. M. Wong, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 711 (1997).
- [30] J. D. McNeill, R. L. Lingle, Jr., N.-H. Ge, C. M. Wong, R. E. Jordan und C. B. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4645 (1997).
- [31] N.-H. Ge, C. M. Wong, R. L. Lingle, Jr., J. D. McNeill, K. J. Gaffney und C. B. Harris, *Science* **279**, 202 (1998).

- [32] C. M. Wong, J. D. McNeill, K. J. Gaffney, N.-H. Ge, A. D. Miller, S. H. Liu und C. B. Harris, *J. Phys. Chem. B* **103**, 282 (1999).
- [33] N.-H. Ge, C. M. Wong und C. B. Harris, *Acc. Chem. Res.* **33**, 111 (2000).
- [34] K. J. Gaffney, C. M. Wong, S. H. Liu, A. D. Miller, J. D. McNeill und C. B. Harris, *Chem. Phys.* **251**, 99 (2000).
- [35] M. Wolf, E. Knoesel und T. Hertel, *Phys. Rev. B* **54**, R5295 (1996).
- [36] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl, in *Ultrafast Phenomena X*, Hrsg.: P. F. Barbara, J. G. Fujimoto, W. H. Knox und W. Zinth (Springer-Verlag, Berlin, 1996), S. 448–449.
- [37] M. Wolf, *Surf. Sci.* **377–379**, 343 (1997).
- [38] T. Hertel, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1503 (1997).
- [39] A. Hotzel, K. Ishioka, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 271 (1998).
- [40] E. Knoesel, A. Hotzel und M. Wolf, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88–91**, 577 (1998).
- [41] D. Velic, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **109**, 9155 (1998).
- [42] A. Hotzel, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl, *Proc. SPIE* **3272**, 228 (1998).
- [43] A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka und G. Ertl, *Appl. Phys. B* **68**, 615 (1999).
- [44] K. Ishioka, C. Gahl und M. Wolf, *Surf. Sci.* **454–456**, 73 (2000).
- [45] A. Hotzel, M. Wolf und J. P. Gauyacq, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8438 (2000).
- [46] *Appl. Phys. B* **68**, (1999).
- [47] *Chem. Phys.* **251**, (2000), *Electron Dynamics in Metals*.
- [48] *Appl. Phys. A* **71**, (2000).
- [49] E. V. Chulkov, V. M. Silkin und P. M. Echenique, *Surf. Sci.* **391**, L1217 (1997).
- [50] E. V. Chulkov, I. Sarría, V. M. Silkin, J. M. Pitarke und P. M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4947 (1998).
- [51] J. Osma, I. Sarría, E. V. Chulkov, J. M. Pitarke und P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **59**, 10591 (1999).

- [52] I. Sarría, J. Osmá, E. V. Chulkov, J. M. Pitarke und P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **60**, 11795 (1999).
- [53] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov und A. Rubio, *Chem. Phys.* **251**, 1 (2000).
- [54] N. V. Smith, *Phys. Rev. B* **32**, 3549 (1985).
- [55] W. Jacob, V. Dose, U. Kolac, Th. Fauster und A. Goldmann, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **63**, 459 (1986).
- [56] R. T. Williams, T. R. Royt, J. C. Long und M. N. Kabler, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 509 (1982).
- [57] J. Bokor, *Science* **246**, 1130 (1989).
- [58] R. Haight, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 275 (1995).
- [59] H. Petek und S. Ogawa, *Prog. Surf. Sci.* **56**, 239 (1997).
- [60] C. Keller, M. Stichler, G. Comelli, F. Esch, S. Lizzit, W. Wurth und D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1774 (1998).
- [61] C. Keller, M. Stichler, G. Comelli, F. Esch, S. Lizzit, D. Menzel und W. Wurth, *Phys. Rev. B* **57**, 11951 (1998).
- [62] D. F. Padowitz, W. R. Merry, R. E. Jordan und C. B. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3583 (1992).
- [63] W. R. Merry, R. E. Jordan, D. F. Padowitz und C. B. Harris, *Surf. Sci.* **295**, 393 (1993).
- [64] J. D. McNeill, R. L. Lingle, Jr., R. E. Jordan, D. F. Padowitz und C. B. Harris, *J. Chem. Phys.* **105**, 3883 (1996).
- [65] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 535 (1996).
- [66] R. L. Lingle, Jr., D. F. Padowitz, R. E. Jordan, J. D. McNeill und C. B. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2243 (1994).
- [67] Markus Mauerer, Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- [68] Max Breitschäfer, Dissertation, Technische Universität München, 1985.
- [69] Th. Fauster, private Mitteilung.
- [70] H. Schlichting und D. Menzel, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2013 (1993).

- [71] Hartmut Schlichting, Dissertation, Technische Universität München, 1990.
- [72] P. Feulner und D. Menzel, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 662 (1980).
- [73] H. Schlichting und D. Menzel, *Surf. Sci.* **285**, 209 (1993).
- [74] M. A. Chesters und J. Pritchard, *Surf. Sci.* **28**, 460 (1971).
- [75] D. W. O. Heddle, *Electrostatic Lens Systems* (Adam Hilger, Bristol, 1991), S. 6.
- [76] K. D. Sevier, *Low Energy Electron Spectrometry* (John Wiley & Sons, New York, 1972), S. 17–31.
- [77] U. Höfer, private Mitteilung.
- [78] J. Tersoff und S. D. Kevan, *Phys. Rev. B* **28**, 4267 (1983).
- [79] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 2. Aufl. (John Wiley & Sons, New York, 1975).
- [80] S. A. Akhmanov, V. A. Vysloukh und A. S. Chirkin, *Optics of Femtosecond Laser Pulses* (American Institute of Physics, New York, 1992).
- [81] J.-C. Diels und W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [82] J.-C. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael und F. Simoni, *Appl. Opt.* **24**, 1270 (1985).
- [83] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess und W. Steinmann, *Phys. Rev. B* **35**, 971 (1987).
- [84] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel und D. Velic, *Phys. Rev. B* **59**, 5926 (1999).
- [85] A. Goldmann, W. Altmann und V. Dose, *Solid State Commun.* **79**, 511 (1991).
- [86] P. M. Echenique, F. Flores und F. Sols, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2348 (1985).
- [87] R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley und T. W. Capehart, *Phys. Rev. B* **43**, 4688 (1991).
- [88] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory* (McGraw-Hill, New York, 1941), S. 500–506.
- [89] *Landolt-Börnstein, Neue Serie* (Springer-Verlag, Berlin, 1985), Bd. III/15 b, S. 244–245.
- [90] E. Chulkov und J. Osma, private Mitteilung.

- [91] M. Wuttig, R. Franchy und H. Ibach, Z. Phys. B **65**, 71 (1986).
- [92] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot und G. A. Mourou, Phys. Rev. Lett. **58**, 1212 (1987).
- [93] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom und J. Bokor, Phys. Rev. Lett. **68**, 2834 (1992).
- [94] R. Schneider, H. Dürr, Th. Fauster und V. Dose, Phys. Rev. B **42**, 1638 (1990).
- [95] R. Matzdorf, G. Meister und A. Goldmann, Phys. Rev. B **54**, 14807 (1996).
- [96] H. C. Manoharan, C. P. Lutz und D. M. Eigler, Nature **403**, 512 (2000).
- [97] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [98] F. C. Tompkins, in *The Solid-Gas Interface*, Hrsg.: E. A. Flood (Marcel Dekker, New York, 1967), S. 765 ff.
- [99] N. D. Lang und W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970).
- [100] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **46**, 842 (1981).
- [101] J. E. Müller, Phys. Rev. Lett. **65**, 3021 (1990).
- [102] B. Narloch und D. Menzel, Chem. Phys. Lett. **270**, 163 (1997).
- [103] D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer und N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **66**, 1189 (1991).
- [104] U. Rössler, phys. stat. sol. **42**, 345 (1970).
- [105] R. J. Zollweg, J. Chem. Phys. **50**, 4251 (1969).
- [106] N. Schwentner, E.-E. Koch und J. Jortner, *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [107] G. Perluzzo L. Sanche, C. Gaubert und R. Baudoing, Phys. Rev. B **30**, 4292 (1984).
- [108] G. Perluzzo, G. Bader, L. G. Caron und L. Sanche, Phys. Rev. Lett. **55**, 545 (1985).
- [109] P. Feulner, P. Averkamp und B. Kassühlke, Appl. Phys. A **67**, 657 (1998).
- [110] M. W. Cole, Phys. Rev. B **3**, 4418 (1971).
- [111] Bernd Kassühlke, Dissertation, Technische Universität München, 1998.

- [112] A. L. Shluger und A. M. Stoneham, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 3049 (1993).
- [113] P. Feulner, in *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET V*, Hrsg.: A. R. Burns, E. B. Stechel und D. R. Jennison (Springer-Verlag, Berlin, 1993), S. 323.
- [114] U. Höfer, *Science* **279**, 190 (1998).
- [115] M. Rosenblit und J. Jortner, *J. Phys. Chem. A* **101**, 751 (1997).
- [116] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [117] H. Schlichting und D. Menzel, *Surf. Sci.* **272**, 27 (1992).
- [118] B. Kassühlke, P. Averkamp, S. Frigo, P. Feulner und W. Berthold, *Phys. Rev. B* **55**, 10854 (1997).
- [119] K. Wandelt und J. E. Hulse, *J. Chem. Phys.* **80**, 1340 (1984).
- [120] Th. Seyller, M. Caragiu, R. D. Diehl, P. Kaukasoina und M. Lindroos, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 567 (1998).
- [121] J. A. Prybyla, T. F. Heinz, J. A. Misewich, M. M. T. Loy und J. H. Glowia, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1537 (1990).
- [122] J. A. Misewich, T. F. Heinz und D. M. Newns, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3737 (1992).
- [123] E. Hasselbrink, S. Jakubith, S. Nettesheim, M. Wolf, A. Cassuto und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **92**, 3154 (1990).
- [124] K. Watanabe, H. Kato und Y. Matsumoto, *Surf. Sci.* **446**, L134 (2000).
- [125] C. Nyberg, C. G. Tengstål, P. Uvdal und S. Andersson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **38**, 299 (1986).
- [126] E. Knoesel, T. Hertel, M. Wolf und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 409 (1995).
- [127] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- [128] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, 2. Aufl. (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [129] P. Feulner und D. Menzel, in *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*, Hrsg.: H.-L. Dai und W. Ho (World Scientific, Singapore, 1995), S. 627–684.
- [130] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74 Aufl., Hrsg.: D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, 1994).

- [131] G. H. Lee, S. T. Arnold, J. G. Eaton und K. H. Bowen, Chem. Phys. Lett. **321**, 333 (2000).
- [132] R. Loudon, *The quantum theory of light*, 2. Aufl. (Oxford University Press, Oxford, 1983).
- [133] P. J. Feibelman, Progr. Surf. Sci. **12**, 287 (1982).
- [134] M. A. Henell und J. M. Watt, in *Modern Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, Hrsg.: G. Hall und J. M. Watt (Clarendon Press, Oxford, 1976), S. 208 ff.
- [135] D. F. Mayers, in *Numerical Solution of Ordinary and Partial Differential Equations*, Hrsg.: L. Fox (Pergamon Press, Oxford, 1962), Kap. 7, S. 87–94.
- [136] A. G. Eguiluz, M. Heinrichsmeier, A. Fleszar und W. Hanke, Phys. Rev. Lett. **68**, 1359 (1992).
- [137] M. Lindroos, H. Pfnür und D. Menzel, Phys. Rev. B **33**, 6684 (1986).
- [138] G. Kaindl, T.-C. Chiang, D. E. Eastman und F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **45**, 1808 (1980).
- [139] *American Institute of Physics Handbook*, 3. Aufl. (McGraw-Hill, New York, 1972).

Danksagung

An erster Stelle danken möchte ich Prof. Ulrich Höfer, dem Betreuer meiner Arbeit. Er verstand es, vielversprechende wissenschaftliche Perspektiven vorzugeben, mir die Freiheit zu lassen, das zu tun, was ich für wichtig hielt, und gleichzeitig genau dann zur Stelle zu sein, wann ich ihn brauchte.

Gleichermaßen gilt mein Dank Peter Feulner, den zweiten geistigen Vater meines Projekts. Vieler seiner brillanten Ideen nahmen auch in meinem Labor Gestalt an. Zudem hatte er immer Zeit, in stimulierenden Diskussionen meinen jugendlichen Forscherdrang in geordnete wissenschaftliche Bahnen zu lenken.

Mein besonderer Dank geht an Prof. Karl-Ludwig Kompa vom MPQ und an Prof. Dietrich Menzel vom Lehrstuhl E20 für die großzügige Unterstützung und ihr wohlwollendes Interesse über all die Jahre.

Unter meinen Kollegen am MPQ danke ich vor allem meinen Zimmergenossen Georg Schmitt und Carsten Voelkmann für ihre überaus angenehme Gesellschaft. Herrn Voelkmann gilt außerdem mein besonderer Dank für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts. Des weiteren danke ich den anderen Mitstreitern am MPQ Peter Bratu, Markus Mauerer, Michael Hartmann, Markus Raschke, Christoph Gebhardt und Michael Dürr, die mir durch ihre Hinweise über so manche Schwierigkeit hinweggeholfen haben. Insbesondere möchte ich drei Personen danken. Igor Shumay war mein Lehrer der Femtosekunden-Lasertechnologie, und von seinem tiefen Wissen konnte ich mehr als genug profitieren. Frank Rebstrost war immer gerne bereit, meine Probleme aus der Sicht des Theoretikers zu betrachten, und leistete selbstlose Unterstützung bei der Anpassung eines bestehenden Computerprogramms an die Berechnung von Bildpotentialzuständen. Schließlich wäre ich vermutlich nie ans MPQ gekommen, hätte Jochen Wanner mir nicht einen überaus freundlichen und informativen Einstieg bereitet.

Herr Karl Bauer hat beim Aufbau des neuen Experiments ganz hervorragende Arbeit geleistet. Die formschöne und technisch ausgereifte Umsetzung mancher diffuser Wunschvorstellung sowie seine schnellen Problemlösungen waren Hilfen von unschätzbarem Wert. Ganz herzlichen Dank dafür! Ebenfalls danken möchte ich den anderen Technikern der Abteilung Laserchemie, die mir mit Rat und Tat des öfteren zur Seite standen. Den Mitarbeitern der Institutswerkstatt des MPQ danke ich für die präzise Anfertigung vieler komplizierter Werkstücke, den Damen und Herren aus der Einkaufsabteilung für eine stets sehr gute Zusammenarbeit. Vor allem bin ich auch Hannelore Eichele vom Lehrstuhl E20 zu Dank verpflichtet, die die Anfertigung des

Kupfer-Einkristalls übernahm.

Allen Mitarbeitern des MPQ und des Lehrstuhls E20 möchte für das gute Miteinander danken und dafür, daß sie mir das Gefühl gaben, hüben wie drüben willkommen zu sein.

Vor allem danke ich jedoch meiner Familie und meinen Freunden, die mich auf meinem Weg begleitet haben und die mir zeigen, was im Leben wirklich wichtig ist.

Lebenslauf

Wolfram Thomas Berthold

- 23. Mai 1968 geboren in München
- 1974–78 Grundschule am Bayernplatz, München
- 1978–87 Oskar-von-Miller-Gymnasium, München
- 1987–89 Zivildienst
- 1989–95 Physikstudium, technische Richtung, an der TU München
Diplomarbeit am MPI für Quantenoptik, Thema: Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an Si(111)7×7 mit UV-Pulsen im Femtosekundenbereich
- 1989–92 Mehrere Praktika bei der Siemens AG, Maskenzentrum
- März–Juli 1992 Werkstudent an der TU München
- Juli–Oktober 1992 Gastaufenthalt am TRIUMF, Vancouver, Kanada
- seit 1995 Doktorarbeit am MPI für Quantenoptik

