

Universität Potsdam
Institut für Physik und Astronomie



CHARAKTERISIERUNG AMORPHER EISSCHICHTEN AUF DER
Cu(111)-OBERFLÄCHE MITTELS THERMISCHER DESORPTIONS- UND
PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Mittlere freie Weglänge niederenergetischer Elektronen in amorphem Eis

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science (B.Sc.) in Physik

Author: Ines Jasmin Mayan

eingereicht am: 5. November 2015

Erstgutachter: Dr. Julia Stähler, Fritz-Haber-Institut zu Berlin

Zweitgutachter: Prof. Dr. Matias Bargheer, Universität Potsdam

Diese Arbeit ist entstanden am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft zu Berlin in der Abteilung für Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe „electron dynamix“, unter Leitung von Dr. Julia Stähler.

Erstgutachter und Betreuer: Dr. Julia Stähler, Fritz-Haber-Institut zu Berlin

Zweitgutachter: Prof. Dr. Matias Bargheer, Universität Potsdam

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	6
2.1	Die Cu(111)-Oberfläche	6
2.2	Wasser und seine relevanten Phasen	8
2.2.1	Amorphes Eis auf der Cu(111)-Oberfläche	9
2.3	Solvatisierung von Elektronen	10
2.4	Mittlere freie Weglänge	12
3	Experimenteller Aufbau und Methoden	14
3.1	Lasersystem	14
3.2	UHV-Kammer und Gassystem	17
3.2.1	Präparation der Cu(111)-Oberfläche	18
3.3	Photoelektronenspektroskopie	19
3.3.1	Femtosekunden-Zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission	20
3.3.2	Bestimmung der Austrittsarbeit mittels 2PPE	21
3.3.3	Zeitaufgelöste Messung	22
3.4	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	22
3.4.1	Dosierung des Eises	24
3.4.2	TDS	25
3.5	Grundlagen der Schichtdickenkalibrierung	25
4	Ergebnisse und Diskussion	26
4.1	Schichtdickenkalibrierung	26
4.1.1	Dosierung	26
4.1.2	TDS	27
4.1.3	Austrittsarbeiten für verschiedene Dosierungen	28
4.1.4	Kalibrierungsfunktion	30
4.2	Dynamik der solvatisierten Elektronen	31
4.3	Mittlere freie Weglänge	36
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	40

1 Einleitung

Wasser ist eines der wichtigsten Moleküle der Erde und der Atmosphäre und taucht in seinen verschiedenen Aggregatzuständen in allen Bereichen der Natur auf. In dieser Arbeit werden spannende Blicke auf das Wasser als Lösungsmittel für Elektronen und den Elektronentransfer dieser gelösten, auch solvatisiert genannten, Elektronen in amorphem Eis geworfen. Amorphes Eis wird verwendet, da es sich in erster Näherung ähnlich wie Wasser verhält. In allen biochemischen und organischen Systemen spielt die Chemie mit Überschusselektronen eine wichtige Rolle. Diverse chemische Reaktionen basieren auf dem Transfer von Ladungen in Lösungen. Solvatisierte Elektronen stellen eine reaktive Spezies dar. [1] Von Interesse ist die Untersuchung der mittleren freien Weglänge von langsamen quasi-freien Elektronen für verschiedene Bereiche. So zum Beispiel in der Radiochemie [2], um abschätzen zu können, wie weit sich solvatisierte Elektronen in der menschlichen Zelle fortbewegen und so potenziell Schaden an DNA-Strängen nehmen können [3]. Gleichzeitig können solvatisierte Elektronen auch als Radiotherapeutikum eingesetzt werden; auch hier ist es wichtig zu wissen, in welchem Abstand sie von Tumorzellen platziert werden müssen, um diese zu zerstören. Weitere Anwendung besteht zum Beispiel im Bereich der Atmosphärenphysik [4].

In dieser Arbeit beschäftige ich mich mit der Elektronendynamik in ultradünnen amorphen Eisschichten, die auf einer Cu(111)-Oberfläche adsorbiert sind. Während die solvatisierten Elektronen und ihre Dynamik schon gut erforscht und verstanden sind, ist ihre mittlere freie Weglänge in Wasser noch nicht ausreichend untersucht. Diese Frage nach der mittleren freien Weglänge ist die zentrale Frage der vorliegenden Bachelorarbeit. Zur Untersuchung der mittleren freien Weglänge nutze ich den Zustand der im amorphen Eis solvatisierten Elektronen aufgrund seiner schichtdickenunabhängigen Dynamik und seines festen Orts im Adsorbat.

Um die Dynamik von Elektronen im Eis frei von störenden Anionen beobachten zu können, werden die Eisschichten auf einer Kupferoberfläche adsorbiert und letztere als Elektronenspender für das Eis verwendet. Instrument zur Informationsgewinnung in dieser Arbeit ist die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission, bei der Elektronen von einem ersten Pump-Puls vom Kupfer ins Eis angeregt werden und von dort mit einem zweiten Probe-Puls abgefragt und dann winkel- und energieaufgelöst detektiert werden können. So wird die Elektronendynamik im Eis untersucht.

Erster Schritt auf dem Weg zur mittleren freien Weglänge ist die Schichtdickenkalibrierung der amorphen Eisschichten auf der Kupferoberfläche. Diese geschieht über Austrittsarbeitsmessungen der Probe, da die Austrittsarbeit mit steigender Bedeckung der Kupferoberfläche mit Eis sinkt und bei 2 bis 3 Eis-Bilagen (BL) konstant wird, was darauf hindeutet, dass ab diesem Punkt die Kupferoberfläche vollständig bedeckt ist. Zum Nachvollziehen der Dynamik der solvatisierten Elektronen wird eine femtosekunden-zeitaufgelöste Messung vorgenommen und die Schichtdickenunabhängigkeit von Solvatisierungs- und Populationsdynamik bestätigt. Zur Messung der mittleren freien Weglänge

wird in Abhängigkeit verschiedener Abfrage-Photonenenergien, also verschiedener kinetischer Energien der Elektronen, untersucht, wie sich die transmittierte Intensität des Signals der solvatisierten Elektronen bei zunehmender Eis-Schichtdicke verhält. Daraus wird die mittlere freie Weglänge in dieser Arbeit zu (1.14 ± 0.01) BL für eine kinetische Energie der Elektronen von 0.8 eV und zu (3.81 ± 0.05) BL bei einer kinetischen Energie von 2.0 eV bestimmt. Ausgedrückt in Angström bedeutet dies entsprechend (5.6 ± 0.5) Å für 0.8 eV und (18.7 ± 1.5) Å für 2.0 eV.

Struktur der Arbeit

In Kapitel 2 werden die Eigenschaften der Cu(111)-Oberfläche und das Wachstum von amorphen Eisschichten eingeführt. Dabei ist entscheidend, dass das Adsorbat das flächendipolmoment der Probe verändert und so für eine Verringerung der Austrittsarbeit dieser sorgt, und dass das D₂O zunächst Cluster auf der Kupferoberfläche bildet und diese erst nach 2-3 Bilagen vollständig bedeckt ist. Ich werde in Kapitel 2.3 und 2.4 die verschiedenen Schritte der Elektronensolvatisierung und die Grundlagen zur mittleren freien Weglänge kurz erläutern.

Kapitel 3 betrachtet den konkreten Messaufbau des verwendeten Lasersystems (Kapitel 3.1), das Femtosekunden-Laserpulse liefert, und der Ultrahochvakuum-Kammer (Kapitel 3.2), in der sich die Probe vor Unreinheiten geschützt befindet, und erklärt die verwendeten Mess- und Präparationsinstrumente. Es gibt Aufschluss über die verwendeten Methoden zur Probenpräparation und -charakterisierung und erklärt schrittweise das genaue experimentelle Vorgehen. Außerdem werde ich die verwendeten Messmethoden der Photoemissions- und thermischen Desorptionsspektroskopie (Kapitel 3.3 und 3.4) einführen und deren Prinzipien erläutern. Es wird kurz Grundlegendes zur Bedeckungskalibrierung dargelegt (Kapitel 3.5).

In Kapitel 4 wird zunächst ein Zusammenhang aus Dosierdauer und adsorbierter Schichtdicke gewonnen. Weiterhin wird die schichtdickenunabhängige Solvatisierungs- und Populationsdynamik der solvatisierten Elektronen überprüft und bestätigt. Der Wert für die mittlere freie Weglänge der solvatisierten Elektronen in amorphen Eis wird bestimmt. Abschließend fasse ich in Kapitel 4.4 die Arbeit kurz zusammen und gebe einen Ausblick auf Optimierungsmöglichkeiten des Experimentes.

2 Grundlagen

In dieser Arbeit wird das System amorphes Eis auf einer Cu(111)-Oberfläche untersucht. Das Kupfermetall als Substrat dient hier als Elektronenspender für das Eis, indem mittels Photonen Elektronen aus dem Kupfer ins Eis angeregt werden. Bei der direkten Photoemission innerhalb des Eises würde durch die Anregung eines Elektrons darin ein positiv geladenes Anion zurück bleiben, das die Elektronendynamik beeinflussen würde. Das Kupfer hingegen bietet als Leiter ein freies Elektronengas, sodass aufgrund der quasiinstantanen Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung durch die verbleibenden Elektronen im Metall das Fehlen eines Elektrons dort folgenlos bleibt. Um die Frage nach der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Eis beantworten zu können, werden im Folgenden die Beschaffenheit der Cu(111)-Oberfläche und das Wachstum von amorphem Eis erläutert, der Prozess der Elektronensolvatisierung und Grundlagen zur mittleren freien Weglänge werden beleuchtet.

2.1 Die Cu(111)-Oberfläche

Kupfer kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter (fcc-Gitter). In unserem Fall verwenden wir eine Cu(111)-Oberfläche, die eine hexagonale Struktur bildet, wie in Abbildung 1 erkennbar ist. Diese Oberfläche nutzen wir aufgrund ihrer gut verstandenen Eigenschaften, insbesondere auch in Kombination mit amorphen Eisschichten. [5, 6]

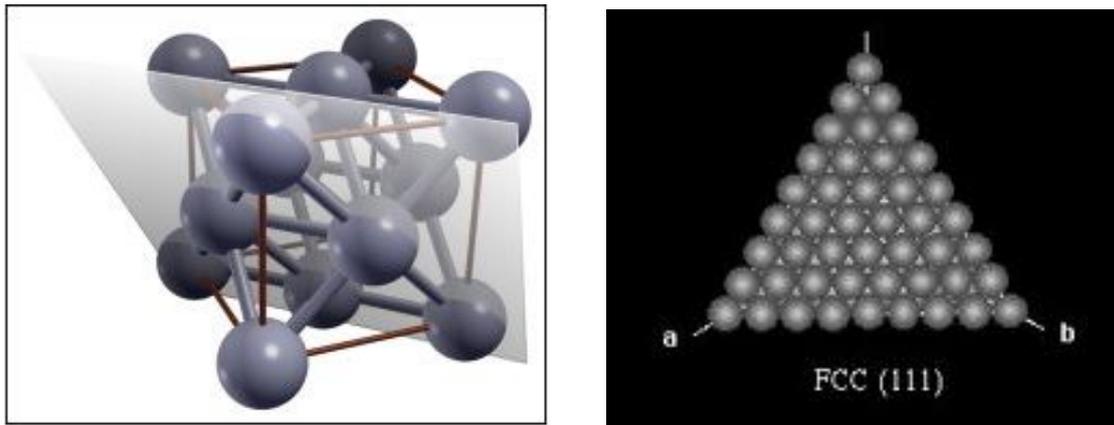


Abbildung 1: Die Cu(111)-Oberfläche: *links* sieht man ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit eingezeichneter (111)-Gitterebene; *rechts* ist die frontale Ansicht auf eben diese Ebene dargestellt (Abbildung übernommen aus [7]).

Das Übergangsmetall Kupfer hat die Elektronenkonfiguration $(\text{Ar})(3d)^{10}(4s)^1$. Hauptsächlich bestimmt wird die Elektronendynamik durch das delokalisierte sp-Band der halbbesetzten 4s- und unbesetzten 4p-Zustände. Die stark lokalisierten voll besetzten 3d-Zustände liegen deutlich (2 bis 5 eV) unter dem Fermi-niveau, was die geringe Reaktivität von Kupfer begründet. Der Bandboden des delokalisierten sp-Bandes liegt 8.6 eV

unter E_F und das Band reicht bis über das Vakuumniveau (siehe Abb. 2, links). Die elektronische Bandstruktur der Cu(111)-Oberfläche ist in Abbildung 2 rechts dargestellt. Die Bereiche der Bänder im Volumen sind grau schattiert. [5] Cu(111) hat eine Orientierungsbandlücke, die von -0.9 eV unter bis 4.15 eV überhalb des Fermi-niveaus reicht. Im Bereich der Bandlücke können sich nur Zustände ausbilden, deren Wellenfunktionen von der Oberfläche ins Volumen exponentiell abfallen, da Zustände in diesem Energiebereich klassisch nicht erlaubt sind. Auf der anderen Seite werden sie von einer Potentialbarriere beschränkt, die die Elektronen zum Austreten aus dem Metall überwinden müssen (Austrittsarbeit). Folglich können sich nur Zustände ausbilden, die nahe der Oberfläche lokalisiert sind.

Auf der sauberen Oberfläche gibt es einen teilweise besetzten Oberflächenzustand ($n = 0$), den so genannten Shockley-Oberflächenzustand, und Bildladungszustände ($n > 0$), wobei Letztere für diese Arbeit aber keine Relevanz haben und nicht weiter behandelt werden. Der Shockley-Zustand entsteht, weil die Oberfläche die Periodizität des Gitters unterbricht. Der Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche ist dort also keine Erhaltungsgröße mehr. Da für die Wellenfunktion aber Stetigkeitsbedingungen gelten, kommt es zur Bildung eines neuen, eben dieses oberflächennahen, Zustands. Der Oberflächenzustand liegt bei Normalbedingungen 0.39 eV unter E_F . [8, 5]

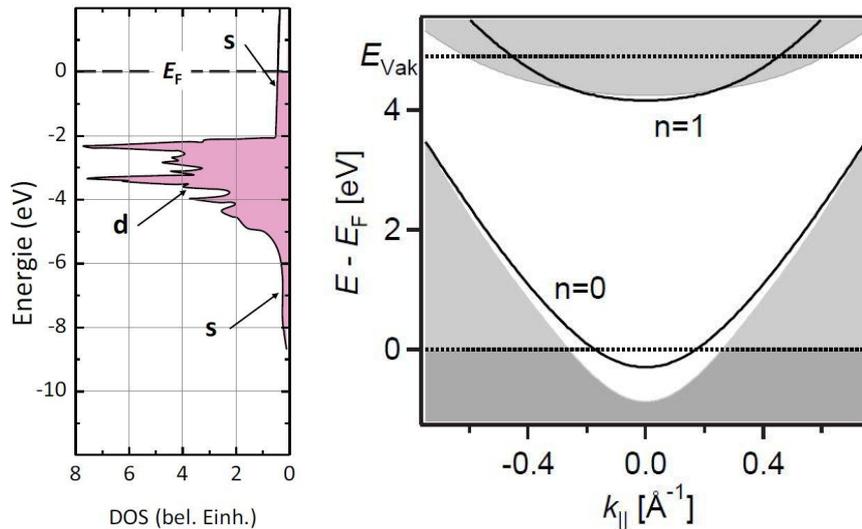


Abbildung 2: *Links* sieht man die Zustandsdichte von Kupfer (Abb. übernommen aus [9]); *rechts* die elektronische Bandstruktur der Cu(111)-Oberfläche mit $n=0$ Shockley-Oberflächenzustand und dem ersten Bildladungszustand $n=1$ (Abbildung nach [6]).

2.2 Wasser und seine relevanten Phasen

Das Wassermolekül besteht aus einem Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatomen und ist gewinkelt aufgebaut, wobei sich beim hier verwendeten Wasserstoffisotop Deuterium ein Proton und ein Neutron im Kern befinden. Das Molekül geht tetraedrische Wasserstoffbrückenbindungen zu seinen Nachbarn ein. Im bei Umgebungsdrücken stabilen kristallinen Eis I_h besitzen nur die Sauerstoffatome, nicht aber die Wasserstoffatome, eine langreichweitige Ordnung. Ihre Anordnung folgt lediglich den Bernal-Fowler-Pauling-Regeln, auch Eisregeln genannt: Zum einen sind an jedes Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome kovalent gebunden, zum anderen befindet sich zwischen benachbarten Sauerstoffatomen je ein Wasserstoffatom. [5]

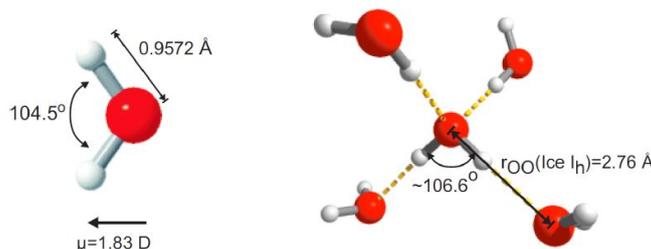


Abbildung 3: *Links* das Wassermolekül und *rechts* der tetraedrische Aufbau der bei Atmosphärendrücken stabilen kristallinen Eisstruktur Eis I_h , bei der die nächsten vier Nachbarn über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind (Abbildung übernommen aus [10]).

Es sind allein 13 stabile kristalline und zahlreiche weitere metastabile Phasen des Wassers bekannt, wobei viele kristalline Phasen nur bei sehr hohen Drücken existieren. Bei Adsorption auf kalten Metalloberflächen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) sind allerdings nur drei metastabile Phasen relevant: Amorphes Eis (eng. „amorphous solid water“ ASW), Wasser A und Eis I_c , siehe dazu auch Abb. 4 links.

Amorphes Eis (ASW) ist die wohl am meisten vorkommende Form von Wasser im Universum. Es entsteht durch Kondensation von Wasserdampf unterhalb von 130 K. Die genaue Struktur hängt stark von den Präparationsbedingungen ab. Die Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen, sowie das Gitter der Sauerstoffatome, weisen in ASW keine langreichweitige Ordnung auf (ein Schema amorpher Strukturen sieht man in Abb. 4 rechts), sind aber lokal tetraedrisch koordiniert. [5, 11]

Erst durch eine Erhöhung der Temperatur bekommen die Wassermoleküle genügend Energie, um sich neu auszurichten und kristalline Strukturen zu bilden. Bei etwa 130 K geht das amorphe Eis zu Wasser A über, das eine unterkühlte Flüssigkeit ist. Zwischen 150 und 165 K kristallisiert es dann zum kubischen Eis I_c . Bei etwa 200 K würde schließlich der Übergang zum stabilen hexagonalen Eis I_h passieren. Bei 170 K ist das Eis aber schon vollkommen desorbiert, sodass in der vorliegenden Arbeit keine höheren strukturellen Ordnungen beobachtet werden können. [5]

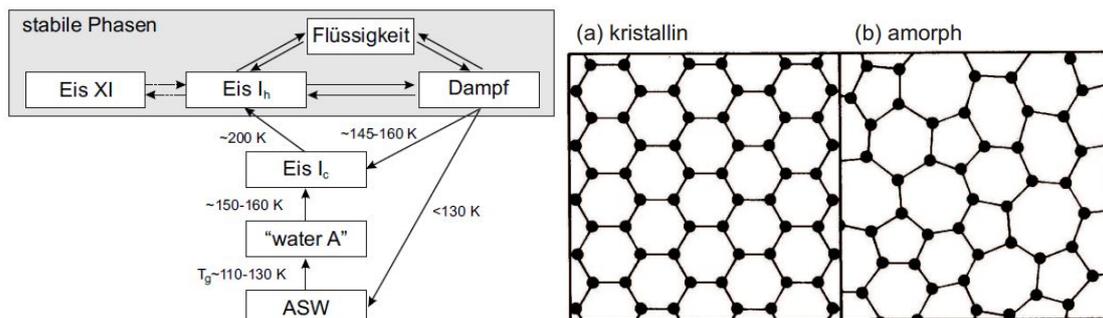


Abbildung 4: *Links* ein für den Niederdruckbereich modifiziertes Phasendiagramm (nach [12]), *rechts* eine schematischer Vergleich von kristallinen und amorphen Strukturen (aus [5]).

2.2.1 Amorphes Eis auf der Cu(111)-Oberfläche

Je besser die Gitterparameter von Eis und Substrat übereinstimmen, desto geordneter kann Eis auf der Oberfläche wachsen. Wie oben erwähnt, ist die lokale Struktur von ASW der von kristallinem Eis I_h noch immer zumindest ähnlich. Amorphes Eis bildet also, genau wie Cu(111), hexagonale Strukturen. Der Abstand der Basisebenen in Eis I_h ist $a_{I_h} = 0.452$ nm, der Abstand der nächsten Nachbarn in Kupfer beträgt 0.442 nm, was eine Abweichung von nur 2% ergibt. [13]

Das Eis wächst in so genannten Bilagen auf dem Substrat. Bei einer idealen Eis-Bilage bindet jedes zweite D₂O-Molekül über ein Lone-Pair-Orbital (Valenzelektronen) des Sauerstoffs an das Metall, Moleküle dazwischen binden über Wasserstoffbrückenbindungen an erstere. [5] Es findet ein Ladungstransfer aus den besetzten Lone-Pair-Orbitalen in unbesetzte Zustände im Metall nahe der Fermikante statt. Diese Bindung zu Kupfer ist relativ gering. Gleichzeitig wird die intermolekulare Bindungsstärke erhöht. [8] Dies führt dazu, dass im Falle von Kupfer die Substrat-Wasser-Bindung schwächer als die Wasser-Wasser-Bindung ist, so dass es zur Bildung von Clustern auf der Oberfläche kommt und diese anfänglich nicht homogen durch eine Monolage benetzt wird.

Wie sich genau die OH-Gruppen an der Oberfläche ausrichten, ist schwierig zu bestimmen. Als am energetisch günstigsten wird die so genannte H-up-Konfiguration gesehen, bei der in jedem zweiten Molekül eine freie OH-Gruppe von der Oberfläche weg in Richtung Vakuum zeigt (siehe Abbildung 5 oben). Diese Ausrichtung der Dipolmomente und der Ladungstransfer der Elektronen aus den Lone-Pair-Orbitalen ins Metall sorgen für eine Verringerung der Austrittsarbeit des Kupfers bei seiner vollständiger Bedeckung um etwa 1 eV. [5]

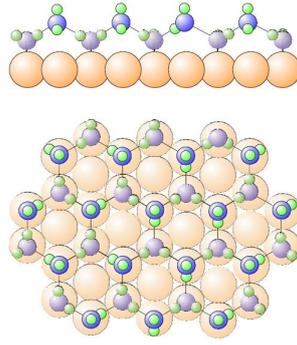


Abbildung 5: Darstellung der idealen adsorbierten Wasserbilage in der H-up-Konfiguration in Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten). Das Adsorbat verleiht dem Substrat ein Oberflächendipolmoment entlang der Oberflächennormalen, was zur Senkung der Austrittsarbeit führt (Abbildung übernommen aus [5]).

2.3 Solvatisierung von Elektronen

Freie Elektronen in Wasser werden von den umgebenden polaren Wassermolekülen abgeschirmt, indem diese sich um das Elektron herum neu ausrichten. Dies passiert wegen der negativen Ladung des Elektrons auf der einen, sowie des permanenten Dipolmoments des Wassermoleküls auf der anderen Seite. Das Elektron wird so energetisch stabilisiert, wodurch seine Bindungsenergie zunimmt. Diesen Prozess nennt man Elektronensolvatisierung, also die Lösung von Elektronen in Wasser.

Solvatisierte Elektronen in Wasser wurden Anfang der 60er Jahre durch ihr charakteristisches Absorptionsspektrum entdeckt und seitdem erforscht [14]. Erst die Messung mit ultrakurzen Laserpulsen im Rahmen von Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPE-Spektroskopie), bei der Elektronen durch einen ersten Laserpuls angeregt und mit einem zweiten kurz darauf folgenden abgefragt werden, ermöglicht es, diesen Prozess der Solvatisierung zeitaufgelöst genau nachzuvollziehen.

Der Solvatisierungsprozess lässt sich dabei in die folgenden vier grundlegenden Teilprozesse unterteilen [15, 16, 17]. Diese sind in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

Injektion

Aufgrund der Verwendung von Photonenenergien unterhalb der Austrittsarbeit des Eises ($h\nu_1 + h\nu_2 < \Phi_{\text{Eis}}$) beim 2PPE-Experiment ist die direkte Anregung von Elektronen aus dem Valenzband des Eises in sein Leitungsband bei der großen Bandlücke des Eises, $E_{\text{gap, ice}} = 8.2 \text{ eV}$ [18], in erster Ordnung ausgeschlossen. Die angeregten Elektronen müssen also aus dem Metall stammen. Der gute Überlapp der Wellenfunktion der angeregten Elektronen aus dem Metall und dem Leitungsband des Eises ermöglichen einen effizienten Ladungstransfer (Abb. 6, Schritte 1 und 2).

Lokalisierung

Die delokalisierten Elektronen im Leitungsband relaxieren auf einer Zeitskala von etwa 100 fs [5] an Orten im Eis, an denen die molekulare Konfiguration günstig zur Lokalisierung ist. An diesen Stellen lokalisiert die anfänglich im Leitungsband ausgedehnte Wellenfunktion (Abb. 6, Schritt 3).

Solvatisierung

Die Elektronen werden auf einer Zeitskala von ~ 1 ps [19] weiter stabilisiert. Dieser zusätzliche Schritt zeigt sich durch eine Zunahme der Bindungsenergie und kommt von der Umorientierung der umliegenden Wassermoleküle (Abb. 6, Schritt 4).

Rücktransfer

Während der oben aufgeführten Schritte ist immer auch der Rücktransfer zum Kupfer möglich. Die Effizienz des Rücktransfers wird durch den Überlapp der Wellenfunktion von Kupfer und Eis bestimmt. Die Elektronen können in unbesetzte Zustände im Metall nahe des Fermi-niveaus relaxieren. Hauptzerfallspfad ist dabei allgemein die Elektron-Loch-Paarbildung. (Abb. 6, Schritt 5).

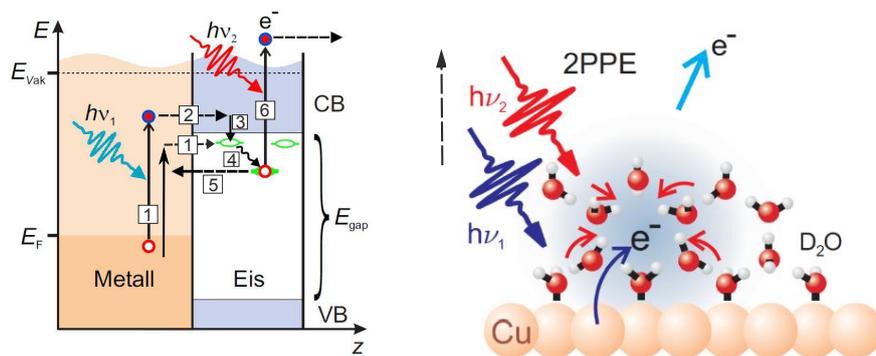


Abbildung 6: *Links*: Schematische Darstellung des 2PPE-Prozesses an einer eisbedeckten Kupferoberfläche im Energiediagramm. (1) Anregung in unbesetzte Zustände im Metall mit $h\nu_1$, wobei auch eine direkte Anregung in lokalisierte Zustände möglich ist [20] (2) Transfer ins Leitungsband des Adsorbats (3) Lokalisierung der Wellenfunktion (4) energetische Stabilisierung durch Solvatisierung des Elektrons (5) Rücktransfer ins Metall (6) Elektronen werden mit zweiten Puls $h\nu_2$ abgefragt und so ihr momentaner Zustand analysiert (übernommen und modifiziert aus [5]).
Rechts: räumliche stark vereinfachte Darstellung des Prozesses.

2.4 Mittlere freie Weglänge

Als die mittlere freie Weglänge wird die Strecke bezeichnet, die ein Elektron im Mittel im Material zwischen zwei Stößen zurücklegt. Diese Reichweite ist für Elektronen in den verschiedensten Materialien häufig gemessen worden.

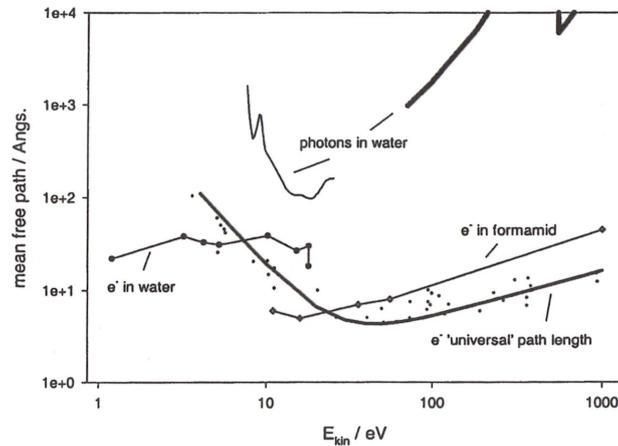


Abbildung 7: Reichweite niederenergetischer Elektronen und Photonen in kondensierter Materie. Hier wichtig ist die Darstellung der empirisch gewonnenen Universalkurve und das Verhalten der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Wasser (Abbildung übernommen aus [21]).

Viele experimentell erhobene Daten lassen sich durch die in Abb. 7 dargestellte Universalkurve annähern. So wurde empirisch ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Energie E und der mittleren freien Weglänge λ von Elektronen gefunden:

$$\lambda = A \cdot E^{-2} + B \cdot (a \cdot E)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (1)$$

Dabei sind A und B Konstanten und a ist ein Maß für die Größe der Atome im untersuchten Material. Ganz unabhängig vom Stoff, in dem sich die Elektronen bewegen, ist die mittlere freie Weglänge demnach nicht.

Für hohe Energien über 100 eV können alle Materialien nahezu mit dem Modell der freien Elektronen beschrieben werden. Stoßprozesse finden hier vorwiegend über elektronische Anregung, Stöße mit Plasmonen, statt. In diesem Energiebereich nimmt die mittlere freie Weglänge mit $E^{\frac{1}{2}}$ zu, der zweite Summand aus Gleichung 1 ist dominant. Für Energien unter 30 eV ist der Energieverlust der Elektronen durch andere Prozesse zu beschreiben. Die Streuwahrscheinlichkeit niederenergetischer Elektronen ist aufgrund des Pauliprinzipis proportional zum Produkt der Anzahl der besetzten Zustände ($\sim E$) und der unbesetzten Zustände ($\sim E$). Je höher diese Wahrscheinlichkeit, desto geringer ist folglich die mittlere freie Weglänge der Elektronen. So wiegt der erste Summand in Gleichung 1 schwerer und die Weglänge nimmt mit E^{-2} ab. [22, 23]

Wie wir aber in Abbildung 7 sehen, ergaben Messungen der mittlere freie Weglänge niederenergetischer Elektronen in Wasser einen deutlich geringeren Wert, als man anhand der Universalkurve erwarten würde. Unter Annahme, dass amorphes Eis in erster Näherung dem Wasser ähnliche Eigenschaften aufweist, erwarten wir demnach bei den in dieser Arbeit realisierten kinetischen Energien der Elektronen von 0.8 bis 2 eV also auch eine ähnliche mittlere freie Weglänge etwa um die 20 Å.

3 Experimenteller Aufbau und Methoden

Für alle Messungen wird die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) verwendet, die uns Informationen zur Austrittsarbeit der Probe, zur Elektronendynamik im Eis und so schließlich zur mittleren freien Weglänge gibt. Die zur präzisen Messung nötigen ultrakurzen Pulse liefert uns das in Kapitel 3.1 beschriebene Lasersystem. Die Probe befindet sich ständig in der Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer), sodass sie keinen Fremdatomen ausgesetzt ist. An die UHV-Kammer angeschlossen ist das Gassystem, über das das D_2O zugeführt werden kann. UHV-Kammer und Gassystem werden in Kapitel 3.2 näher behandelt. In Kapitel 3.3 und 3.4 werden die stattfindenden Prozesse der Photoelektronen- und der Thermischen-Desorptions-Spektroskopie erläutert. Dabei werde ich schrittweise das genaue experimentelle Vorgehen beschreiben. In Kapitel 3.5 wird die Grundlage zur später verwendeten Bedeckungseichung gelegt.

3.1 Lasersystem

In diesem Labor wird ein kommerzielles Lasersystem der Firma Coherent verwendet. Seine wesentlichen Komponenten sind in Abbildung 8 dargestellt:

Vitara Femtosekunden Oszillator: Erzeugt Femtosekundenpulse im nJ-Bereich bei einer Repetitionsrate von 80 MHz.

RegA Regenerativer Verstärker: Verstärkt einzelne Oszillatorpulse um bis zu drei Größenordnungen bei variabler Repetitionsrate (40 – 300 kHz).

OPA Optisch-parametrischer Verstärker: konvertiert RegA-Pulse mit einer fundamentalen Wellenlänge von 800 nm (1.55 eV), durchstimmbare Pulse im sichtbaren (480 – 700 nm, bzw. 1.8 – 2.6 eV) und nahinfraroten (930 – 2300 nm, bzw. 0.5 – 1.3 eV) Bereich.

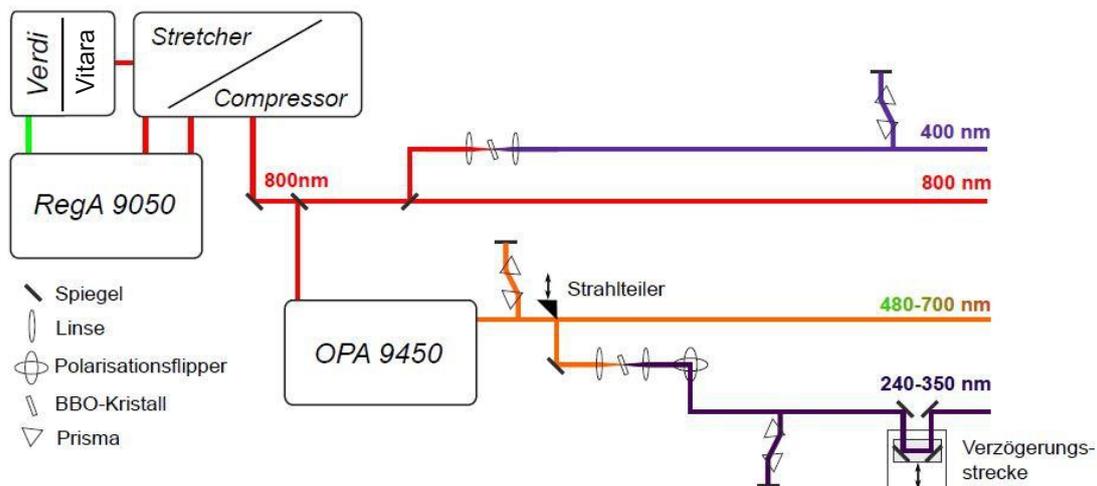


Abbildung 8: Schematische Skizze mit den Komponenten des verwendeten Lasersystems (Abbildung übernommen aus[8]).

Der Oszillator und der Verstärker werden von einem continuous wave (cw) Festkörper-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) gepumpt (*Verdi*, Firma Coherent). Die so im Vitara, der als aktives Medium einen Ti:Sa-Kristall verwendet, entstehenden Pulse haben bei einer Repetitionsrate von 80 MHz eine Energie von etwa 6 nJ, was nicht ausreichend ist, um nichtlineare Effekte zu erzeugen. Deshalb müssen die Pulse verstärkt werden. Bevor dies geschieht, werden die Pulse im Stretcher mit einem dispersiven Gitter zeitlich gestreckt und so ihre Spitzenintensität verringert, um das aktive Medium im Verstärker nicht zu beschädigen. Ein einziger gestreckter Puls wird mittels eines Akusto-Optischen Modulators (Cavity-Dumper) in den Verstärker eingekoppelt. Nach circa 20 vollzogenen Umläufen im Verstärker wird der Puls über einen Güteschalter (Q-Switch) ausgekoppelt und im Gitterkompressor wieder rekomprimiert. Die Schaltrate des Cavity-Dumpers bestimmt die Repetitionsrate, die sich von 300 kHz bis 40 kHz tunen lässt. [24]

Nach Durchlaufen des RegA und des Gitterkompressors haben die gaussförmigen Pulse eine volle Halbwertsbreite, d.h. Pulsdauer, von weniger als 40 fs und eine Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$, was einer Energie von $E = \frac{hc}{\lambda} = 1.55 \text{ eV}$ entspricht. Mittels eines Beta-Bariumborat-Kristalls (BBO) zur Frequenzverdopplung kann dann durch einen nichtlinearen Prozess Licht mit einer Wellenlänge von 400 nm, bzw. 3.1 eV, erzeugt werden. Mit dem OPA erzeugen wir die außerdem im Experiment verwendeten Photonenenergien von 1.9 eV. Mittels eines BBO-Kristalls werden die Photonen frequenzverdoppelt, sodass sie eine Energie von 3.8 eV haben. Die Repetitionsrate betrug bei den Messungen zur Bedeckungsrichtung 40 kHz und für die zeitaufgelösten Messungen 200 kHz.

Nichtlineare Optik

Um ein Grundverständnis für die im Lasersystem stattfindenden Effekte zu schaffen, werden kurz die Grundkonzepte der Nichtlinearen Optik vorgestellt. Nichtlineare Effekte treten auf, wenn optische Medien auf sehr starke elektrische Felder reagieren. Die

Reaktion auf elektrische Felder wird allgemein durch die Polarisation $\vec{P}(t)$ beschrieben.

$$\begin{aligned}\vec{P}(t) &= \epsilon_0 \{ \chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots \} \\ &= \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots\end{aligned}\tag{2}$$

Bei natürlichen Lichtquellen liegt die elektrische Feldstärke im Bereich weniger hundert $\frac{\text{V}}{\text{m}}$. Dabei können Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden und die Polarisation folgt linear dem elektrischen Feld:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad .\tag{3}$$

Im Lasersystem allerdings treten wegen seiner starken Fokussierung und der kurzen Pulslänge Feldstärken im Bereich von $10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ auf. Nun wiegen Terme höherer Ordnung stärker und müssen berücksichtigt werden, sodass die korrekte Formel 2 entspricht. Fällt nun hochintensives Licht zum Beispiel auf einen BBO-Kristall, einen Kristall mit Nicht-linearität in zweiter Ordnung, kommt es zur Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht, wie wir es für dieses Experiment verwenden. [24]

3.2 UHV-Kammer und Gassystem

Die UHV-Kammer bietet die nötige saubere Umgebung, die solch oberflächensensitive Messungen erst möglich machen. Um Grenzflächen präzise untersuchen zu können, ist eine Abschirmung der Probe von jeglichen Umwelteinflüssen wichtig. Es muss sichergestellt werden, dass die Oberfläche keinen Fremdatomen ausgesetzt ist. Dies ist in der Ultrahochvakuum-Kammer gewährleistet, in der Drücke von unter 10^{-10} mbar über längere Zeit herrschen können. Die Kammer ist in einen oberen Teil zur Präparation und einen unteren Teil zur Analyse geteilt, die durch ein Schleusenventil voneinander getrennt sind. Dies verhindert unerwünschte Verunreinigung der Analysatorkammer während der Probenpräparation. Übliche Werte für den Druck in der Kammer, ohne dass gemessen oder präpariert wird, sind um die $3.7 \cdot 10^{-10}$ mbar in der Präparations- und $2.7 \cdot 10^{-11}$ mbar in der Analysatorkammer. Die verwendete UHV-Kammer ist in Abbildung 9 dargestellt. Sie ist ausgerüstet mit einer Vielzahl von Mess- und Präparationsinstrumenten. An die UHV-Kammer angeschlossen ist ein Gassystem, das über ein Dosierreservoir verfügt, das zur Dosierung befüllt wird. Über das Leckventil oder den Lochblendendosierer der Kammer kann so das gewünschte Gas in die Kammer strömen.

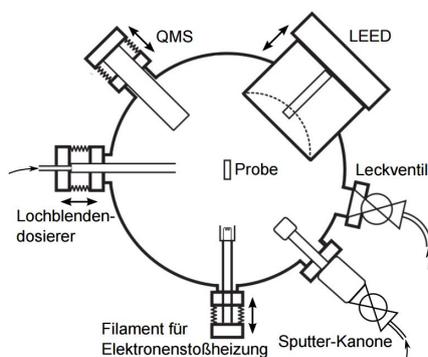


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der Präparationskammer. Für diesen Versuch besonders relevant sind die Sputterkanone zur Präparation der Kupferoberfläche, das Leckventil und der Lochblendendosierer, durch die über das Gassystem D_2O zugeführt werden kann, sowie das QMS zur Messung des Partialdrucks während Dosierung und Desorption (Abbildung übernommen aus [8]).

Die für diese Arbeit relevanten Komponenten der UHV-Kammer sind im Folgenden kurz genannt und erläutert:

Probenhalterung Die Probenhalterung ist sowohl mit einer Heizung, als auch einer Kühlung versehen. Mit der Widerstands-Heizung, die über Tantaldrähte angeschlossen ist, lassen sich bei einem Strom von 20 A Temperaturen bis 900 K erreichen. Die Heizung kommt bei der Präparation des Kupferkristalls sowie beim Desorbieren der Moleküle zum Einsatz. Beim Adsorbieren allerdings werden niedrige Temperaturen, in unserem Falle

Temperaturen unter 130 K, benötigt. Diese können mit dem über flüssigen Stickstoff kühlbaren Kryostaten erreicht werden.

Sputterkanone In der Sputterkanone werden Ar^+ -Ionen in Richtung der Probe beschleunigt, um dort die obersten Atomlagen abzutragen. Dies ist Teil des Präparationsprozesses der Kupferoberfläche. Die Beschleunigungsspannung kann dabei sukzessive reguliert werden.

Quadrupol-Massen-Spektrometer (QMS) Das QMS misst den Partialdruck eines Gases, dessen atomare Masse vorher als zu detektieren festgelegt wurde. Es kann zum Messen weiter in die Kammer, direkt vor die Probe, gefahren werden, wodurch die Sensitivität erhöht wird.

Leckventil Über das Leckventil lassen sich Gase direkt in die Kammer dosieren. Dies wird für die Dosierung über den Hintergrund gebraucht. Die Dosiermenge kann über den Partialdruck des zu dosierenden Gases in der Kammer gesteuert werden.

Meist werden Edelgase, Sauerstoff, oder ähnliche Gase aber gezielter über den Lochblendendosierer aufgebracht, um die Kammer einer geringeren Verunreinigung auszusetzen.

Lochblendendosierer (Pinhole-Dosier) Der Dosierer besteht aus einer Lochblende mit einem Durchmesser von $5 \mu\text{m}$ und einem langen Rohr in der Kammer, um einen geringen und gleichmäßigen Gasstrom herstellen zu können. Die Probe wird zum Dosieren direkt vor das ausgefahrene Rohr gefahren. Die Dosiermenge wird über die Dosierdauer gesteuert.

Die Heizung und die Kühlung, sowie die Sputterkanone und das QMS, werden über LabView-Programme angesteuert und bedient.

3.2.1 Präparation der Cu(111)-Oberfläche

Um eine möglichst von Unreinheiten und Unebenheiten freie Kupferoberfläche zu garantieren, muss die Probe erst mehreren Präparationszyklen in der UHV-Kammer unterworfen werden. Ein Zyklus besteht aus Sputtern und Annealen, wobei Letzteres zu Deutsch anschaulich „ausheilen“ heißt. Beim Sputtern werden mit der Sputterkanone Ar^+ -Ionen beschleunigt und zehn Minuten lang die in einem Winkel von 45° zur Sputterkanone stehende Probe damit beschossen. Die Beschleunigungsspannung wird hierbei sukzessive von 1 keV auf 0.75 keV verringert. So werden die obersten Atomlagen des Kupferkristalls abgetragen. Der Partialdruck des Argons betrug während des Sputterns $2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar und der Sputterstrom circa $6 \mu\text{A}$. Anschließend wird beim Annealing die Probe mit einer Heizrate von $60 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ erhitzt und für 30 min auf einer Temperatur von 800 K gehalten, um etwaige Adsorbate abzdampfen und Kristalldefekte zu entfernen. Dann wird die Probe wiederum mit einer Heizrate von $-60 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 300 K gebracht. Dies stellt das Ende eines Präparationszyklus dar. Da der Kupferkristall in unserem

Fall für längere Zeit nicht genutzt wurde und bei Raumluft lagerte, wurden zu Beginn 20 Präparationszyklen durchgeführt. Die Reinheit der Probe wurde überprüft, indem ein Photoemissionsspektrum aufgenommen und die Austrittsarbeit der Probe bestimmt wird. Nach 20 Präparationszyklen betrug die Austrittsarbeit $\Phi = 4.94 \text{ eV}$, was mit Literaturwerten übereinstimmt [5]. An folgenden Messtagen wurde die Probe zu Beginn jeweils einem Präparationszyklus unterworfen.

3.3 Photoelektronenspektroskopie

Ziel der Photoelektronenspektroskopie ist die oberflächennahe Untersuchung der elektronischen Zustände in Materialien. Grundlage dieser Methode ist der äußere photoelektrische Effekt. Bei diesem wird die Probe mit Licht bestrahlt, wobei ein Photon der Frequenz ν seine Energie $E_\nu = h\nu$ an ein Elektron abgibt. Ist die Photonenenergie groß genug, nämlich größer als die Austrittsarbeit Φ der Probe, also dem energetischen Abstand zwischen der Fermienergie und dem Vakuumniveau, so können die Elektronen über jenes hinaus angeregt werden und damit aus dem bestrahlten Material austreten. Die Fermienergie E_F ist die Energie, bis zu der bei $T = 0 \text{ K}$ im Metall alle elektronischen Zustände besetzt sind, darüber liegende Zustände sind unbesetzt. Also haben die Elektronen mit der höchsten Energie im Metall gerade die Energie E_F .

Die ausgetretenen Elektronen können energie- und winkelaufgelöst detektiert werden und geben so Aufschluss über die Bandstruktur des Materials. Die Detektion geschieht über den PHOIBOS 100 (*SPECS*), einen hemispärischen Analysator, und der Registrierung des Signals über eine CCD-Kamera (*PCO AG*, „seniscam qu“). Die Energie- und Winkelauflösung geschieht simultan, wobei die Winkel in der horizontalen und die Energie in der vertikalen Achse dargestellt werden.

Die Elektronen an der Fermikante haben beim Austritt aus dem Metall die höchste kinetische Energie, nämlich gerade

$$E_{\text{kin, max}} = E_\nu - \Phi \quad . \quad (4)$$

Elektronen unterhalb der Fermikante haben noch die zur Fermienergie relative Bindungsenergie E_i . Also lautet die Formel allgemein:

$$E_{\text{kin}} = E_\nu - \Phi - E_i \quad (5)$$

Für die Elektronen mit der minimalen kinetischen Energie gilt:

$$E_{\text{kin, min}} = E_{\text{vac}} = 0 \quad . \quad (6)$$

Stellt man das Photoemissionsspektrum in der Endzustand-Energie E_{fin} in Bezug auf E_F dar, liegt die Fermikante bei $E_\nu = h\nu$ und die Austrittsarbeit Φ lässt sich direkt an der sekundären Kante, der niederenergetischen Abbruchkante des Spektrums, ablesen. Solch ein Ein-Photonen-Photoemissions-Prozess mit entsprechendem Spektrum ist in Abb. 10 dargestellt.

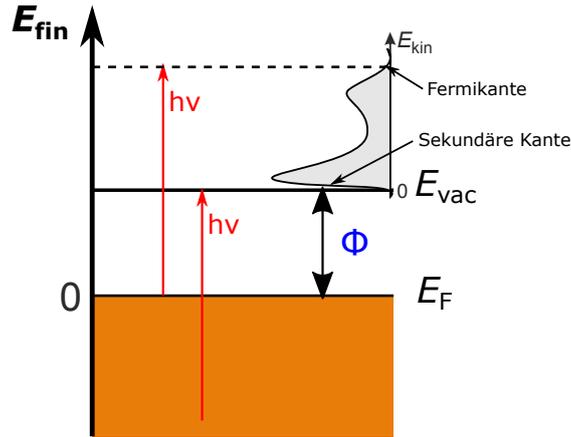


Abbildung 10: 1PPE-Prozess schematisch dargestellt: Anregung mit Photonen der Energie $h\nu$.

Wie in den Grundlagen in Kapitel 2.4 erläutert, ist die mittlere freie Weglänge von niederenergetischen Elektronen im Festkörper sehr gering, was die Photoelektronen-Spektroskopie zu einer oberflächensensitiven Methode macht, wie sie dieses Experiment auch erfordert.

3.3.1 Femtosekunden-Zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission

Bei der 2PPE-Spektroskopie wird die Probe nicht kontinuierlich mit Licht, sondern mit zwei sehr schnell aufeinanderfolgenden ultrakurzen Pulsen bestrahlt. Der erste, so genannte Pump-Puls, regt Elektronen in einen höherenergetischen Zwischenzustand an, von wo aus sie mit einem zweiten Probe-Puls abgefragt werden. So können auch normalerweise unbesetzte Zustände zwischen Fermi- und Vakuumenergie betrachtet werden. Die Photonenenergien für die 2PPE werden so gewählt, dass die Energien der beiden Pulse zusammen ausreicht, um Elektronen über das Vakuumniveau anzuregen, andererseits muss jede Photonenenergie geringer sein als die Austrittsarbeit der Probe, da es sonst wieder zur direkten Photoemission kommt, deren Intensität die des 2PPE-Prozesses überdecken würde.

Die Zeitauflösung wird durch die sehr kurze Dauer der Laserpulse und die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls erreicht. Die Pump-Probe-Verzögerung kann dabei bis 400 fs variiert werden. So wird die Elektronendynamik zwischen Fermi- und Vakuumniveau zu verschiedenen Zeitpunkten untersucht. Die Zeitauflösung der 2PPE liegt Größenordnungen unter der Dauer der verwendeten Lichtpulse, also im Bereich von wenigen Femtosekunden [5]. Ein 2PPE-Prozess, wie er in diesem Versuch stattfindet, ist in Abbildung 11 dargestellt.

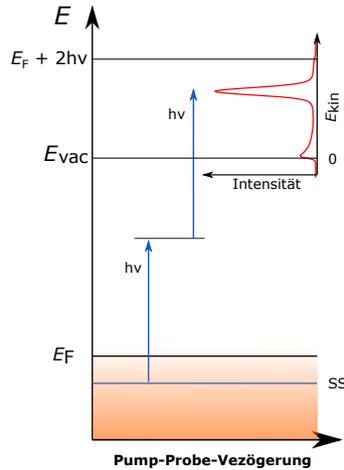


Abbildung 11: 2PPE-Prozess an der sauberen Kupferoberfläche; schematisch dargestellt ist hier die Anregung aus dem besetzten Shockley-Oberflächenzustand (SS) über einen virtuellen Zwischenzustand.

3.3.2 Bestimmung der Austrittsarbeit mittels 2PPE

Zum Aufnehmen der Photoemissionsspektren wird die Probe in den unteren Teil der Kammer gefahren und in Richtung des Phoibos ausgerichtet. Bei einer Repetitionsrate von 40 kHz wird die Probe mit einer Photonenenergie von 3.1 eV bestrahlt. Aufgrund der endlichen Pulsdauer werden innerhalb eines Pulses Elektronen sowohl angeregt als auch abgefragt. Durch diesen Zwei-Photonen-Prozess wird die Energie zur Überwindung der Austrittsarbeit der Probe erreicht. Mit dem hemisphärischen Analysator können die Elektronen zeit- und winkelaufgelöst erfasst werden, was Aufschluss über die Austrittsarbeit und Bandstruktur der Probe gibt.

Abbildung 12 zeigt ein Photoemissionsspektrum der sauberen Cu(111)-Oberfläche bei senkrechter Emission der Photoelektronen ($\alpha = 0^\circ$) nach Absorption von zwei Photonen der Energie 3.1 eV, dargestellt in der Anfangszustand-Energie bezogen auf E_F .

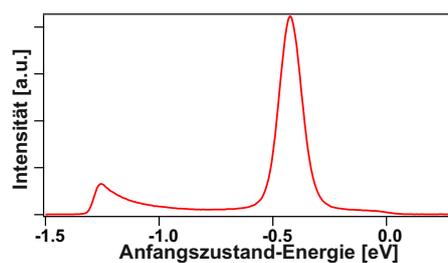


Abbildung 12: Photoemissionsspektrum der sauberen Cu(111)-Oberfläche mit ausgeprägtem Shockley-Oberflächenzustand, gemessen mit einer Photonenenergie von 3.1 eV.

Neben der für Metalle typischen hier kaum sichtbaren Fermikante ($E_F = 0 \text{ eV}$) und der niederenergetischen Abbruchkante (sekundäre Kante) bei -1.3 eV sticht der sehr intensive Peak bei etwa -0.4 eV ins Auge, der Shockley-Oberflächenzustand.

3.3.3 Zeitaufgelöste Messung

Zur Vorbereitung der zeitaufgelösten Messung müssen erst der Pump- und der Probestrahl auf dem Lastertisch aufgebaut, justiert und zur Kammer geführt werden. Dabei führt ein Strahl über eine Verzögerungsstrecke (siehe Abb. 8), die von einem Schrittmotor gesteuert hin und her gefahren werden und so die Weglänge des Strahls verändert werden kann. Dann muss der so genannte Zeitnullpunkt gefunden werden, bei dem Pump- und Probepuls zeitlich auf der Probe überlappen.

Den räumlichen Überlapp bekommt man durch Justage der beiden Strahlen auf ein Mikrometer-Pinhole auf dem Breadboard, das die Probenposition in der Kammer widerspiegelt. Sind die Strahlen auf der Probe sichtbar, so kann zusätzlich mit einer Kamera die Überlappung der Strahlen auf der Probe überprüft werden. Der räumliche Überlapp wird benötigt, um den Zeitnullpunkt zu bestimmen.

Für den zeitlichen Überlapp bringt man jeden der beiden Strahlen nacheinander auf eine Photodiode vor der UHV-Kammer und misst so mit einem Oszilloskop die zeitliche Differenz zu einem Referenzpuls nach dem Kompressor. Diese Werte müssen nun bei beiden Strahlen möglichst identisch sein, kleine Laufzeitunterschiede können über das Verschieben der Verzögerungsstrecke korrigiert werden.

Ist der Zeitnullpunkt bestimmt, wird eine Kreuzkorrelation des Signals aufgenommen und so die Pulsdauer bestimmt und gegebenenfalls durch Justage an den Kompressoren noch kürzer gemacht, bis die Pulsdauer den gewünschten Wert von um die 45 fs beträgt. Für die zeitaufgelösten Messungen wird die Verzögerungsstrecke schrittweise verändert, sodass der Laufzeitunterschied der Strahlen bis 400 fs betragen kann, und pro Position wird mit der CCD-Kamera eine festgelegte Anzahl an Bildern aufgenommen. So können die Elektronen zu einem jeweils anderen Zeitpunkt in ihrer Dynamik betrachtet werden.

3.4 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Bei der Thermischen Desorptionsspektroskopie handelt es sich um eine Methode zur Charakterisierung von Adsorbatschichten auf Einkristall-Oberflächen, hier insbesondere in Hinblick auf die Bedeckung (θ) der Substratoberfläche. Die adsorbierten Moleküle werden dabei wieder vom Substrat desorbiert und mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) detektiert. Die Desorption wird durch thermische Anregung induziert. Die Probentemperatur wird mit konstanter Rate ($\beta = \frac{dT}{dt}$) erhöht. Ist die thermische Energie der adsorbierten Moleküle größer als deren Bindungsenergie $E(\theta)$ an das Substrat, lösen sie sich von der Oberfläche. Nach Erreichen dieser Temperatur steigt bei zunehmender Temperatur zunächst auch die Desorptionsrate ($\frac{d\theta}{dt}$) und damit der Partialdruck p an. Unter Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen gilt für den vom QMS

bestimmten Partialdruck p des D_2O die Relation:

$$p \propto \frac{1}{\beta} \nu(\theta) \theta^n \exp\left(-\frac{E(\theta)}{k_B T}\right) \quad , \quad (7)$$

wobei β die lineare Heizrate und n die Desorptionsordnung ist. $\nu(\theta)$ ist der Frequenzfaktor, welcher Werte im Bereich von 10^{-12} s^{-1} annimmt und mit der Beschaffenheit des Oberflächenpotentials verbunden wird. Man sieht an Gleichung 7, dass die Form des Desorptionsspektrums durch die Desorptionsordnung bestimmt ist (siehe Abbildung 13). [22] Aus den so erhaltenen TD-Spektren bekommt man Aufschluss über die Bedeckungsmenge und die Bindungsenergie des Adsorbats auf der Probenoberfläche.

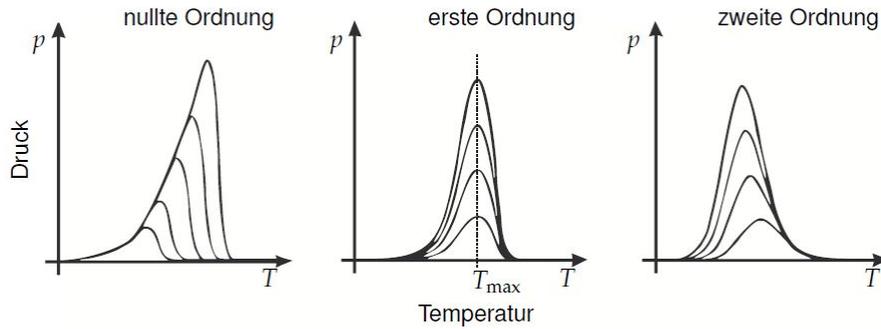


Abbildung 13: Die ersten drei Desorptionsordnungen für verschiedene Bedeckungen θ . In jedem der Fälle erfolgt ein exponentieller Anstieg des Partialdrucks aufgrund der funktionalen Abhängigkeit von der Temperatur. Nach Desorption der gesamten Bedeckung θ fällt der Druck wieder auf Null. Charakteristisch für Desorption nullter Ordnung ist die gemeinsame exponentielle Anstiegsflanke der Spektren; Desorption erster Ordnung zeichnet sich durch ein gemeinsames Maximum aus; Desorption zweiter Ordnung hat einen gemeinsamen Abfall (Abbildung übernommen aus [25]).

Wir werden bei unseren Messergebnissen sehen, dass im Falle von D_2O auf der Kupferoberfläche Desorption nullter Ordnung vorliegt. Dabei ist die Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung, was für homogene Multilagenn, wie in dieser Arbeit, der Fall ist, da sich nach Desorption einer Lage die Oberfläche nicht verändert hat. Die Spektren haben einen gemeinsamen exponentiellen Anstieg aufgrund der thermischen Anregung und fallen, nachdem das Adsorbat gänzlich desorbiert ist, rasch ab. [8]

Dass D_2O statt H_2O verwendet wird, hat den Grund, dass bei der thermischen Desorptionsspektroskopie die molekularen Massen von Wasser ($m_{H_2O} = 18 \text{ u}$) und schwerem Wasser ($m_{D_2O} = 20 \text{ u}$) einfach unterschieden werden können und so nicht versehentlich das überall in der Luft vorhandene Wasser als Störquelle detektiert wird. Für die Betrachtung der Elektronendynamik im Eis gibt es aber keine nennenswerten Unterschiede zwischen den beiden Isotopen [5, 26], weshalb in dieser Arbeit weiterhin einfach von „Eis“ und „Wasser“ gesprochen wird.

3.4.1 Dosierung des Eises

Um Eis auf dem Kupfer-Einkristall adsorbieren zu können, wird zunächst das Gassystem ausgeheizt, um Restadsorbate von dessen Rohrwänden zu desorbieren, und anschließend ein Reagenzglas mit einer kleinen Ampulle reinem D_2O ¹ angeschlossen. Die Ampulle wird mit einem sich ebenfalls im Reagenzglas befindenden Amboss vorsichtig durch Schütteln zerbrochen, sodass das flüssige D_2O austreten kann.

Um eine ausreichend gute Reinheit des D_2O im Reagenzglas sicherzustellen, wird es mit so genannten Pump-Gefrier-Tau-Zyklen von Restadsorbaten im Reagenzglas befreit. Dabei wird zuerst das Gassystem evakuiert. Dann wird das Reagenzglas mit dem D_2O in flüssigen Stickstoff getaucht und so dessen Inhalt gefroren. Nach Abnehmen der Kühlung desorbieren zuerst H_2O und andere ungewollte Adsorbate und strömen ins Gassystem. Ist darin ein bestimmter Druck erreicht, wird der Zugang zum Gassystem geschlossen und dieses wieder evakuiert. Dieser Vorgang wurde sieben mal durchgeführt. Besagter Druck betrug zwischen 0.2 mbar beim ersten und 0.1 mbar beim letzten Zyklus.

Vor jedem Dosieren wird das Gassystem wieder vollständig evakuiert und dann durch kurzes Öffnen des entsprechenden Ventils D_2O ins Gassystem gelassen und dieses so lange abgepumpt, bis sich darin ein konstanter Druck von 0.2 mbar einstellt. Dieses Einstellen eines konstanten Gasdrucks dauert einige Minuten, da von den Rohrwänden des Gassystems das D_2O erst nach und nach desorbiert bis sich ein Gleichgewicht aus Desorption und Adsorption einstellt.

Für das eigentliche Dosieren wird die Probe dicht vor den Pinhole-Doser (siehe Abb. 9) gebracht und das Ventil zur UHV-Kammer für die entsprechende Dosierzeit geöffnet. Der Druck im Gassystem sinkt dabei um etwa 0.02 mbar ab. Wenn er sich nicht weiter verändert, wird das Ventil zwischen Gassystem und Dosierreservoir geschlossen, sodass jetzt nur noch im Reservoir befindliches D_2O in die Kammer und auf die Probe gelangen kann. Nach Ablauf der Dosierzeit wird sofort die Pumpe zum Abpumpen des Dosierreservoirs geöffnet. Nach einigen Sekunden wird dann die Probe nach oben, vom Pinholedoser weg, gefahren und das Ventil zur Kammer wieder geschlossen. Die Probentemperatur beträgt beim Dosiervorgang etwa 86 K. Dies sorgt dafür, dass der Haft-Koeffizient, der die Rate aus auf dem Substrat haftenden zu den dort insgesamt auftreffenden angibt, nahezu 1 ist. Außerdem ist die niedrige Temperatur entscheidend, damit das Eis in amorpher Form vorliegt, wie in Kapitel 2.2 beschrieben.

Auch eine Dosierung über den Hintergrund ist möglich. Dabei wird das Gassystem wie eben beschrieben befüllt. Die Messung wird gestartet, während das D_2O über ein Leckventil in die gesamte Kammer strömt. Der Druck im unteren Teil der Kammer betrug dabei etwa $1.1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Diese Dosiermethode hat einerseits den Vorteil, dass so kontinuierlich Schichtdickenabhängigkeiten gemessen werden und sie andererseits Zeit spart, da weniger Präparationszyklen durchgeführt werden müssen. Allerdings lässt sich die jeweilige Schichtdicke nicht ganz so akkurat bestimmen. Bei der TDS desorbiert das D_2O nicht nur von der Probe, sondern auch von anderen erwärmenden Kammerteilen.

¹(Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Isotopenreinheit 99.990%)

3.4.2 TDS

Zum Aufnehmen des TD-Spektrums wird die Probe auf das QMS ausgerichtet und mit einer Rate von $30 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ erwärmt. Das QMS zeichnet während des Prozesses den temperaturabhängigen Partialdruck von D_2O mit der Masse 20 u auf. Ab einer Temperatur von etwa 140 K beginnt das D_2O zu desorbieren; das Spektrum steigt exponentiell an und endet mit einer steilen Flanke, wie in Kapitel 3.4 dargestellt.

3.5 Grundlagen der Schichtdickenkalibrierung

In Kapitel 4.1.4 wird bei der Zuordnung von TDS-Flächeninhalt und Schichtdicke ein Referenzfit von Deinert [8] verwendet. Wie dieser zustande kommt und worauf die Kalibrierung beruht sei hier kurz erläutert. Aus den thermischen Desorptionsspektren (TD-Spektren) von amorphem Eis auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche ist die absolute Bedeckung nicht herauszufinden. Betrachtet man aber die Desorption von amorphem Eis von $\text{Ru}(001)$, so unterscheidet sich das TD-Spektrum entscheidend dahingehend, das bei der Desorption des Eises von Ruthenium die Desorption von Multi- und Bilagen getrennt sind (siehe Abb. 14). So lässt sich unter den gleichen experimentellen Bedingungen auch auf die absolute Bedeckung auf Kupfer schließen. Eine entsprechende Eichung wurde von Gahl [5] so durchgeführt.

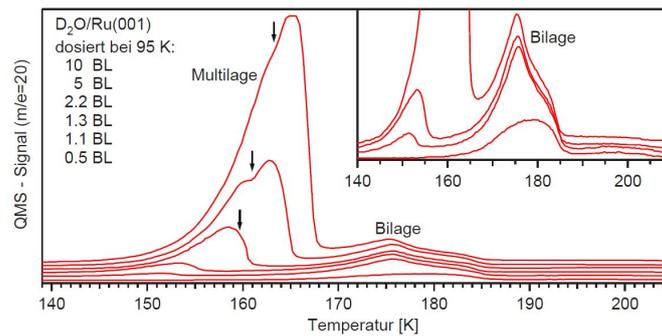


Abbildung 14: Desorption von D_2O auf einer $\text{Ru}(001)$ -Oberfläche. Klar erkennbar ist die Trennung von Multilagen- und Bilagendesorption. (Abb. übernommen aus [5])

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die im Zuge der Arbeit gewonnenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Dabei wird zunächst in Kapitel 4.1 eine Schichtdickenkalibrierung durchgeführt. Mittels zeitaufgelöster 2PPE wird die Dynamik der solvatisierten Elektronen in Kapitel 4.2 überprüft. Schließlich wird in Kapitel 4.3 die mittlere freie Weglänge der solvatisierten Elektronen in amorphem Eis für kinetische Energien von 0.8 eV und 2.0 eV zu $(5.6 \pm 0.5) \text{ \AA}$ und $(18.7 \pm 1.5) \text{ \AA}$ bestimmt.

4.1 Schichtdickenkalibrierung

Für die Gewinnung aussagekräftiger Informationen aus den Messungen ist es wesentlich, eine möglichst präzise Aussage über die adsorbierte Schichtdicke des Eises auf der Kupferoberfläche treffen zu können. Im Folgenden wird deshalb über Austrittsarbeitsmessungen der Probe ein Zusammenhang zwischen Dosierung und Schichtdicke hergestellt.

4.1.1 Dosierung

Um den Prozess des Dosierens nachzuvollziehen, werden die währenddessen vom QMS aufgenommenen Messungen betrachtet. Der aufgezeichnete Partialdruck des D_2O erlaubt Aufschluss über die Dosierdauer und die damit verbundene Dosiermenge. Diese reicht vom Ansteigen des Partialdrucks bis zu seinem ersten Abfall, der auf das Abpumpen des Dosierreservoirs zurückzuführen ist. Der darauf folgende Peak rührt daher, dass die Probe nach oben, weg von Pinhole-Doser, gefahren wurde, um sicherzustellen, dass nicht noch weiter dosiert wird. Das noch aus dem Pinhole-Doser strömende Restgas gelangt nun also direkt zum QMS. Der exponentielle Abfall des Partialdrucks erklärt sich durch die Desorption des D_2O von den Kammerwänden und die endliche Pumprate der Vakuumpumpe.

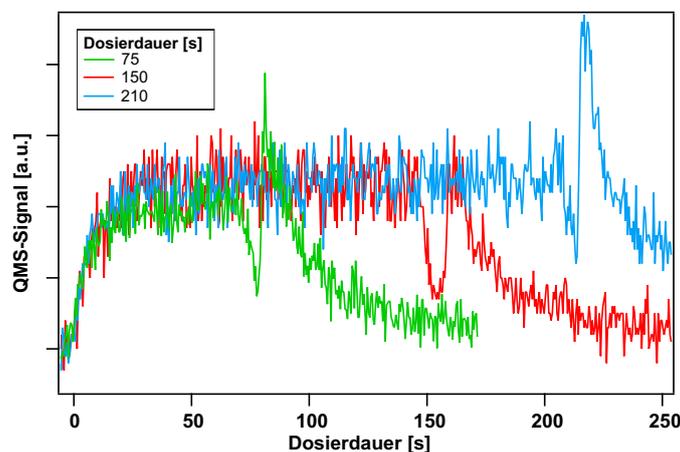


Abbildung 15: Partialdruck des D_2O während des Dosierens für verschiedene Dosierdauern, aufgenommen mit dem QMS.

4.1.2 TDS

Die durch Desorption des Eises gewonnenen TD-Spektren zeigen das Verhältnis aus adsorbierter Wassermenge und Dosierdauer. In Abbildung 16 sieht man deutlich die schichtdickenunabhängige gemeinsame exponentielle Anstiegsflanke der Spektren, die charakteristisch für eine Desorption nullter Ordnung ist, siehe dazu Kapitel 3.4. Die Flächeninhalte der Spektren, die durch Integration gewonnen werden, sind ein Massenäquivalent von D_2O . Allerdings lässt sich durch Angabe des Flächeninhaltes eines Spektrums nicht direkt auf die Schichtdicke schließen, sondern lediglich die relative adsorbierte Menge mit der Dosierdauer in Zusammenhang bringen. Integriert wurde über einen Temperaturbereich von 130 – 190 K; zusätzlich war darauf zu achten, jeweils den Hintergrund der Spektren abzuziehen. Stellt man die so gewonnenen Flächenintegrale gegen ihre jeweiligen Dosierdauern dar, so bestätigt sich der erwartete lineare Zusammenhang zwischen Dosierdauer und adsorbierter Wassermenge (siehe Abbildung 17). Diese Tatsache ist für die weitere Auswertung entscheidend.

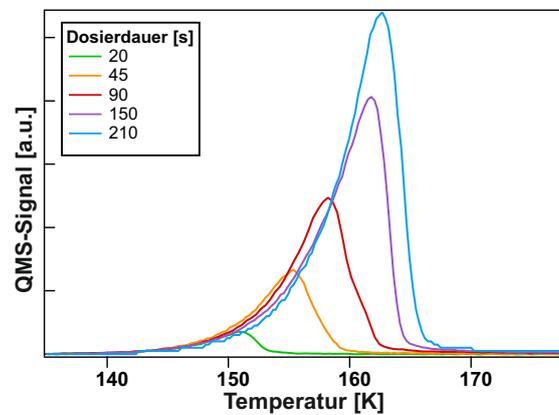


Abbildung 16: TD-Spektren für verschiedene Dosierdauern im Vergleich, die Heizrate betrug $30 \frac{K}{min}$.

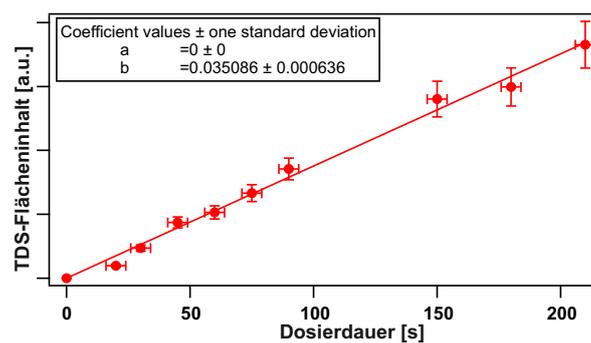


Abbildung 17: TDS-Flächenintegrale in Abhängigkeit der Dosierdauer mit linearem Fit $f(x) = (0.035 \pm 0.001) \cdot x$

Dem Flächeninhalt der TD-Spektren wird durch die indirekte Bedeckungseichung (siehe dazu Kapitel 3.5) ein systematischer Fehler von 10% zugesagt. Für die Unsicherheit in der Dosierdauer rechnen wir einen Fehler von $\Delta t = 4$ s ein, bedingt durch die zum Öffnen und Schließen des Ventils benötigte maximale Zeit, hier abgeschätzt mit 2 s pro Vorgang. So ergeben sich die Fehlerbalken in Abbildung 17.

4.1.3 Austrittsarbeiten für verschiedene Dosierungen

Um das vorhergesagte Sinken der Austrittsarbeit des Kupfers bei steigender Bedeckung mit Eis nachzuvollziehen, müssen seine Austrittsarbeiten Φ bestimmt werden. Die zu verschiedenen Bedeckungen aufgenommenen 2PPE-Spektren dienen zu diesem Ermitteln der jeweiligen Austrittsarbeiten der Probe. Gemessen wurde mit einer Photonenenergie von $h\nu = 3.1$ eV. Mit jedem Puls wurde aufgrund seiner endlichen Breite Elektronen gleichzeitig angeregt und abgefragt. Ein Beispiel für einen mit dem Phoibos und der CCD-Kamera aufgenommenen Datensatz auf der reinen Kupferoberfläche ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Intensität des Signals ist entlang der z-Achse aufgetragen und wird farblich entsprechend codiert, von blau, was einer niedrigen Intensität entspricht, über grün, gelb, braun, bis weiß, was eine sehr hohe Intensität repräsentiert. Hierbei erkennt man bei 5.8 eV gut den stark ausgeprägten Shockley-Oberflächenzustand und seine Dispersion. Durch Integration über einen möglichst homogenen Bereich der x-Achse um ($\alpha = 0^\circ$), etwa von -2° bis 2° , erhält man schließlich ein Spektrum, wie wir es in Abbildung 12 schon einmal gesehen haben. Die einzelnen Spektren stellen also Schnitte parallel zur von der y- und z-Achse aufgespannten Ebene dar. Verwendet man als Energieachse die Endzustandsenergie, bei der die Fermikante bei $2 \cdot h\nu$ liegt, so lässt sich an der sekundären Kante direkt die Austrittsarbeit Φ ablesen. Dies wurde für alle vorgenommenen Dosierdauern so durchgeführt und ist hier beispielhaft für drei davon gezeigt (siehe Abb. 18 und 19).

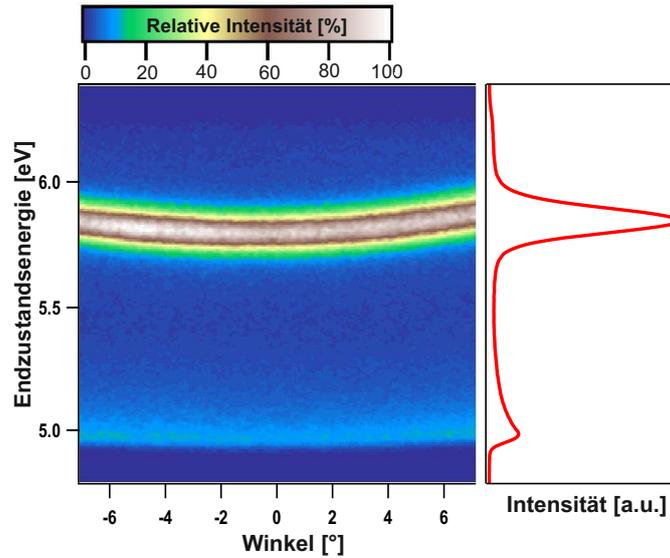


Abbildung 18: 2PPE-Spektrum der sauberen Cu(111)-Oberfläche, gemessen mit einer Photonenenergie von 3.1 eV bei $T = 86$ K.

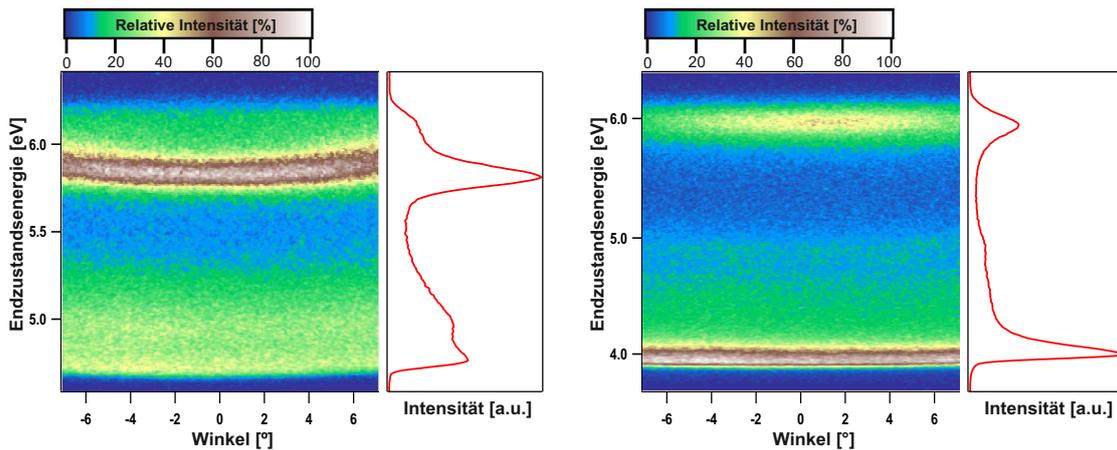


Abbildung 19: 2PPE-Spektrum der Cu(111)-Oberfläche nach Dosierung mit Eis für 20 s (*links*) und 210 s (*rechts*), gemessen mit einer Photonenenergie von 3.1 eV bei $T = 86$ K.

Betrachtet man die 2PPE-Spektren für die verschiedenen Dosierdauern, fällt auf, dass die relative Intensität des Shockley-Oberflächenzustands bereits für eine geringfügige Bedeckung der Kupferoberfläche mit D_2O abnimmt und mit wachsender Bedeckung zunehmend kleiner wird. Diese Empfindlichkeit auf Oberflächenverunreinigungen liegt an der Oberflächennähe des Shockleyzustandes und wird hier anschaulich. In Abbildung 20 sind alle aus den zu verschiedenen Schichtdicken aufgenommenen Mess-

daten gewonnenen Spektren dargestellt, um die Verringerung der Austrittsarbeit mit steigender Dosierdauer zu verdeutlichen.

Eine Abschätzung für die maximal erreichbare Energieauflösung des Experiments wird durch die Breite der sekundären Kante gemacht, die bei perfekter Auflösung eine Stufenfunktion wäre; ihre Breite beträgt hier etwa 0.08 eV. Eine konservative Angabe für den maximalen Fehler für die Werte der Austrittsarbeiten ist die halbe Breite der sekundären Kante, also $\Delta\Phi = 0.04$ eV.

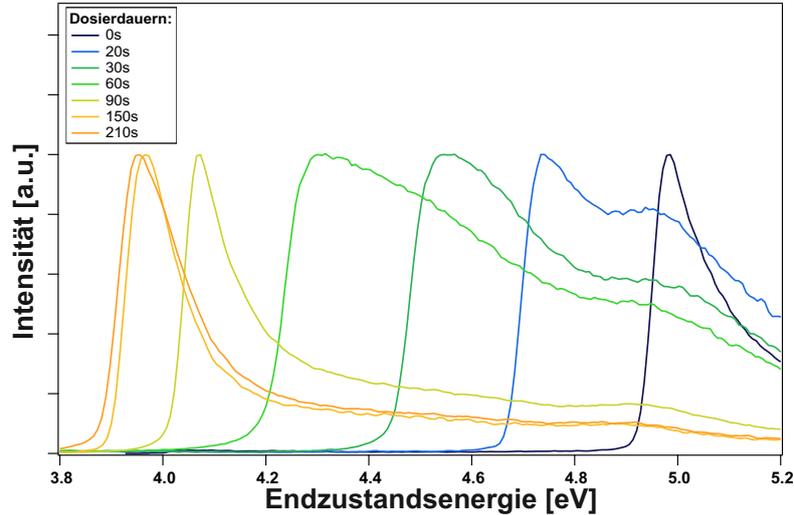


Abbildung 20: Sekundäre Kanten der 2PPE-Spektren der eisbedeckten Kupferoberfläche für verschiedene Dosierdauern im Vergleich. Verdeutlicht ist hier der Shift der Austrittsarbeit hin zu niedrigeren Energien. Die Spektren wurden aufgenommen mit 3.1 eV. Da die Leistung des Lasers nicht bei jeder Messung identisch war, sind die Spektren auf die Intensität der sekundäre Kante genormt.

4.1.4 Kalibrierungsfunktion

Stellt man diese im letzten Abschnitt gewonnene Abhängigkeit von Austrittsarbeit und Dosierdauer dar, so sieht man in Abbildung 21, dass die Austrittsarbeit wie erwartet mit höherer Dosierung sinkt und einem festen Wert zustrebt. Im Folgenden betrachtet man die zusammenhängenden physikalischen Größen ohne Einheiten, um die numerische Auswertung zu erleichtern und übersichtlicher zu gestalten. An die gemessenen Daten lässt sich eine Exponentialfunktion der Form

$$f(x) = y_0 + A \cdot e^{-\lambda x} \quad (8)$$

fitten.

Wir benutzen in dieser Arbeit den Referenzfit von Deinert [8], der wiederum auf der in Kapitel 3.5 beschriebenen Kalibrierung von Gahl [5] beruht. Die Parameter des Refe-

renzfits sind $y_{0,\text{RefFit}} = 3.972$, $A_{\text{RefFit}} = 0.947$ und $\lambda_{\text{RefFit}} = 1.155$. Wegen der unterschiedlichen Dosierbedingungen der neuen verglichen mit den alten Experimenten (Modifikation des Gassystems/Lochblendendosierers) muss das TDS-Flächeninhalt:Dosis-Verhältnis reskaliert werden. Der Parameter λ , der unseren Verlauf der Messungen am besten beschreibt, wurde über einen exponentiellen Fit an unsere Messdaten zu $\lambda_{\text{ExpFit}} = 0.576 \pm 0.029$ bestimmt. Der Skalierungsfaktor für die x-Achse lautet daher $\frac{\lambda_{\text{ExpFit}}}{\lambda_{\text{RefFit}}} = \frac{0.576 \pm 0.029}{1.155} = 0.499 \pm 0.025$. Die Parameter A und y_0 werden konstant gehalten.

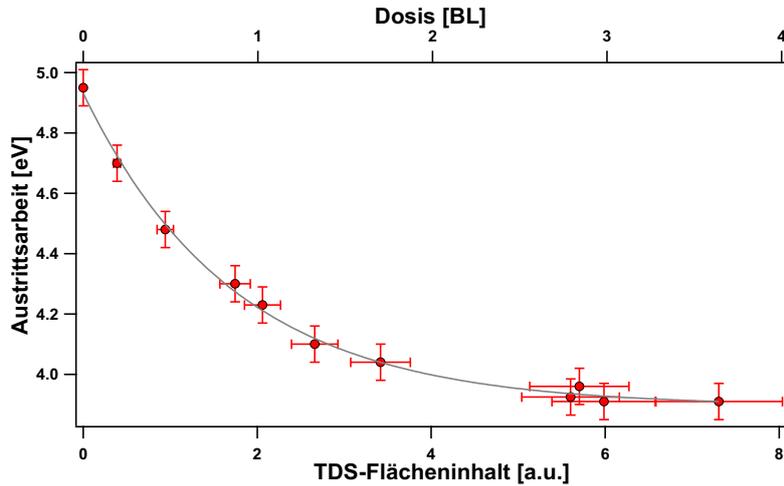


Abbildung 21: Gemessene Daten mit an die x-Achse angepasstem Referenzfit.

Nun haben wir einen funktionalen Zusammenhang von Dosis und TDS-Flächeninhalt (aus Abbildung 21), sowie TDS-Flächeninhalt und Dosierdauer (aus Abbildung 17) gewonnen, wodurch sich diese drei Größen in Zusammenhang bringen und aus einander berechnen lassen. Der funktionale Zusammenhang aus TDS-Flächeninhalt und Dosis in BL lautet $D(A_{\text{TDS}}) = (0.499 \pm 0.025) \cdot A_{\text{TDS}}$, der von TDS-Flächeninhalt und Dosierdauer $A_{\text{TDS}}(t_{\text{D}}) = (0.035 \pm 0.001) \cdot t_{\text{D}}$. Durch Komposition der beiden Funktionen erhält man so schließlich auch einen Zusammenhang der Dosis in Abhängigkeit der Dosierdauer: $D(t_{\text{D}}) = (0.017 \pm 0.0014) \cdot t_{\text{D}}$. Ihre Umkehrfunktion lautet $t_{\text{D}}(D) = (58.8 \pm 4.9) \cdot D$. Die Dosierdauer für eine Bilage beträgt also (58.8 ± 4.9) s.

4.2 Dynamik der solvatisierten Elektronen

Um die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Eis bestimmen zu können, braucht es einen für ihre Messung geeigneten elektronischen Zustand im Eis. Der Zustand der solvatisierten Elektronen wurde als solcher identifiziert und ist bereits sehr gut verstanden. Im Folgenden wird die Dynamik der solvatisierten Elektronen zeitaufgelöst nachvollzogen und die Schichtdickenunabhängigkeit der Solvatisierungs- und Populationsdynamik überprüft. Bei den zeitaufgelösten Messungen betrug die Energie des Pump-Pulses stets

3.8 eV.

Zur genauen Betrachtung des Prozesses der Elektronensolvatisierung wurden verschiedene Schichtdicken über den Lochblenden-Dosierer auf die Kupferoberfläche aufgebracht und dann für jede dieser Schichtdicken zeitaufgelöst gemessen, wie sich das Signal der solvatisierten Elektronen entwickelt.

In den Spektren der solvatisierten Elektronen, siehe Abb. 22, zeichnen sich zwei Merkmale ab. Zum einen ein breites Kontinuum e_{CB} , das von 3.0 eV bis 3.8 eV über dem Fermi-niveau reicht und das sehr schnell abfällt. Das ist das Signal der ins Leitungsband des Eises angeregten Elektronen, die von dort auf einer ultrakurzen Zeitskala (~ 22 fs) in Potentialminima im Eis lokalisieren.

Zum anderen zeigt sich ein Peak bei 2.9 eV, dessen Bindungsenergie als Funktion der Pump-Probe-Verzögerung zunimmt. [17] Dies ist das Signal der solvatisierten Elektronen e_s . Diese Solvatisierungsdynamik ist bereits gut verstanden und in den Grundlagen (Kapitel 2.3) erläutert.

Die Messungen zeigen deutlich die energetische Stabilisierung der Elektronen durch die umgebenden Wassermoleküle anhand der Zunahme ihrer Bindungsenergie mit der Zeit.

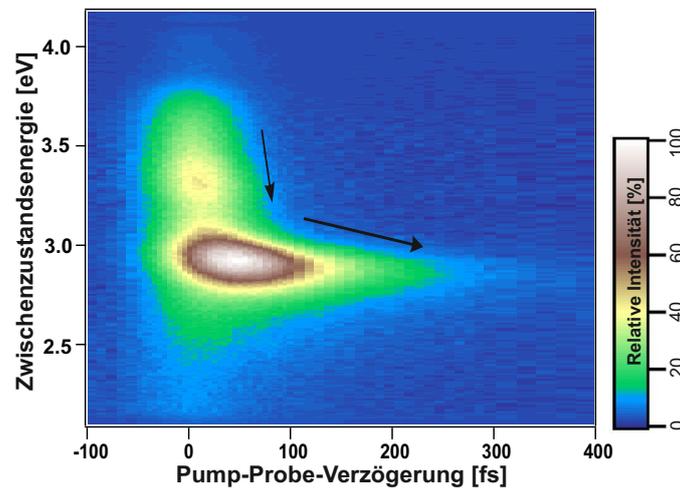


Abbildung 22: Signal der solvatisierten Elektronen in amorphem Eis nach Dosierung von $\theta = (4.8 \pm 0.4)$ BL , bei einer Pumpenergie von 3.8 eV und einer Probeenergie von 1.9 eV. Anregung ins Leitungsband des Eises, Lokalisierung ins Eis, Energetische Stabilisierung der solvatisierten Elektronen durch Abschirmung durch die umgebenden Wassermoleküle.

Um die Schichtdickenunabhängigkeit von Solvatisierungs- und Populationsdynamik zu überprüfen, wird der Shift der Bindungsenergie der solvatisierten Elektronen quantitativ betrachtet. Dazu werden in den Spektren Schnitte entlang der Energieachse genommen und mittels eines Gauss-Fits die Position des Signalmaximums von e_s bestimmt, siehe dazu Abbildung 23. Aufgrund der Qualität des Signals lässt sich das Maximum nun mit

einer Genauigkeit von ± 0.02 eV bestimmen.

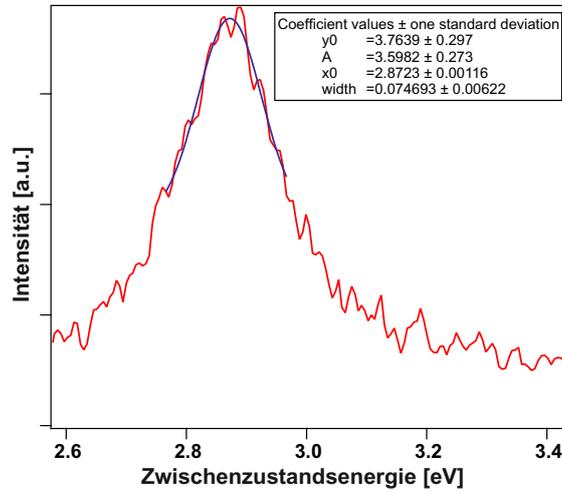


Abbildung 23: Schnitt entlang der Energieachse im Spektrum der solvatisierten Elektronen mit Gauss-Fit.

Für eine Bedeckung von $\theta = (3.2 \pm 0.3)$ BL, also einer Dosierdauer von 190 s, ist das zeitaufgelöste Signal der solvatisierten Elektronen mit den wie eben erklärt bestimmten Peakpositionen in Abbildung 24 exemplarisch gezeigt.

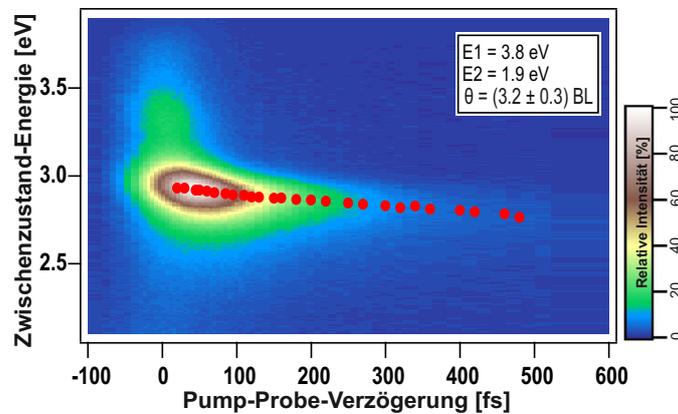


Abbildung 24: Shift der Peakenergien der solvatisierten Elektronen mit steigender Pump-Probe-Verzögerung für eine Bedeckung von $\theta = (3.2 \pm 0.3)$ BL.

Legt man einen linearen Fit durch die Peakpositionen (siehe Abb. 25), so bekommt man die in Tabelle 1 gelisteten Werte für dessen Steigung. Der Fehler in der Lage der Peakpositionen ($\Delta E = 0.02$ eV) spiegelt sich auch im Fehler der Fit-Geraden wieder. Dieser Fehler im Energieshift wird durch die Standardabweichung der Geradensteigung

vom Auswerteprogramm angegeben.

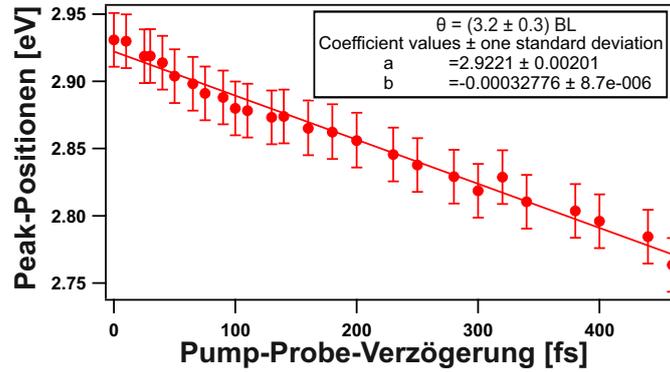


Abbildung 25: Linearer Fit durch den Verlauf der Peakpositionen des Signals der solvatisierten Elektronen für eine Schichtdicke von $\theta = (3.2 \pm 0.3)$ BL.

Schichtdicke [BL]	Energieshift [$\frac{\mu\text{eV}}{\text{fs}}$]
3.2 ± 0.3	328 ± 9
4.8 ± 0.4	357 ± 24
6.5 ± 0.5	293 ± 27
7.9 ± 0.7	329 ± 23
9.7 ± 0.8	334 ± 25

Tabelle 1: Energieshift des Signals der solvatisierten Elektronen für verschiedene Bedeckungen. Der Mittelwert beträgt $328 \pm 22 \frac{\mu\text{eV}}{\text{fs}}$.

Der Mittelwert der Energieshifts beträgt $(328 \pm 22) \frac{\mu\text{eV}}{\text{fs}}$. In Abbildung 26 ist diese Abnahme der Bindungsenergie für verschiedene Bedeckungen dargestellt und es ist zu sehen, dass die Steigung für alle Bedeckungen im Rahmen der Fehler übereinstimmt. Dass der in dieser Arbeit gemessene Shift größer ist, als bei anderen Messungen ($270 \frac{\mu\text{eV}}{\text{fs}}$ [15]) liegt daran, dass bei geringer Pump-Probe-Verzögerung noch der Beitrag der Elektronen im Leitungsband hinzukommt, der die Peakpositionen nach oben schiebt. Daher wurde der Fit bei früheren Messungen erst ab einer Pump-Probe-Verzögerung von 100 fs angesetzt.

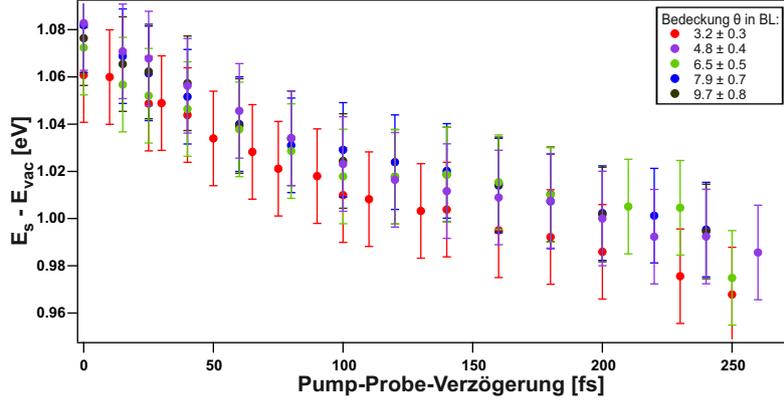


Abbildung 26: Peakshifts der solvatisierten Elektronen für verschiedene Bedeckungen bei einer Abfrageenergie von 1.9 eV.

In Abbildung 27(a) sieht man die Populationsdynamik des Zustandes der solvatisierten Elektronen in Abhängigkeit verschiedener Schichtdicken. Integriert wurde in den zeitaufgelösten 2PPE-Spektren je von 2.7 bis 3.1 eV in der Zwischenzustandsenergie, wo e_s lokalisiert ist. Qualitativ lässt sich beschreiben, dass bei zunehmender Bedeckung mit Eis das Signal der Populationsdynamik abnimmt, siehe Abb. 27(a). Zum Vergleichen der Dynamiken werden sie auf das Maximum normiert, siehe Abb. 27(b). Daraus ist ersichtlich, dass die Population für verschiedene Bedeckungen immer die gleiche Dynamik hat.

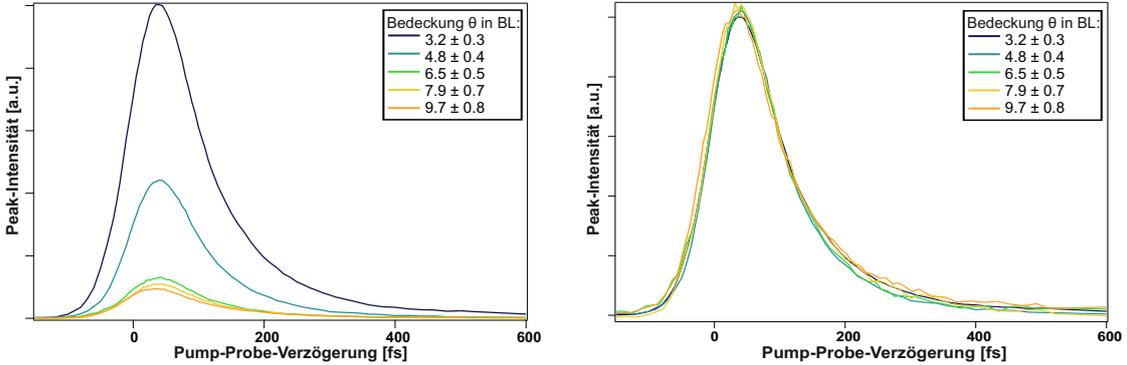


Abbildung 27: Relative Intensitätsverläufe des Signals e_s für verschiedene Dosierungen; (*rechts*) auf ihr Intensitätsmaximum normiert. Man sieht den gemeinsamen Verlauf der Populationsdynamik.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die Solvatisierungsdynamik als auch die Populationsdynamik des Signals e_s schichtdickenunabhängig die gleichen sind. Es handelt sich also um den gleichen elektronischen Zustand am gleichen Ort. Dies rechtfertigt die Nutzung dieses Zustandes als Elektronenquelle zur Bestimmung der mittleren freien Weglänge.

Was sich aber ändert, wie in Abb. 27(a) ersichtlich, ist die relative Intensität der Populationsdynamik. Diese nimmt mit steigender Bedeckung ab. Ursache für dieses Verhalten ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen, die durch den Probe-Puls über das Vakuumniveau angeregt werden, wie im folgenden Kapitel 4.3 diskutiert.

4.3 Mittlere freie Weglänge

Nachdem wir eine Aussage über die adsorbierte Schichtdicke getroffen und die Dynamik der solvatisierten Elektronen überprüft haben, können wir uns nun der Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Eis zuwenden. Das in Abbildung 28 dargestellte Schema zeigt vereinfacht den Solvatisierungsprozess der Elektronen im Eis sowie das Auslösen und Detektieren der solvatisierten Elektronen.

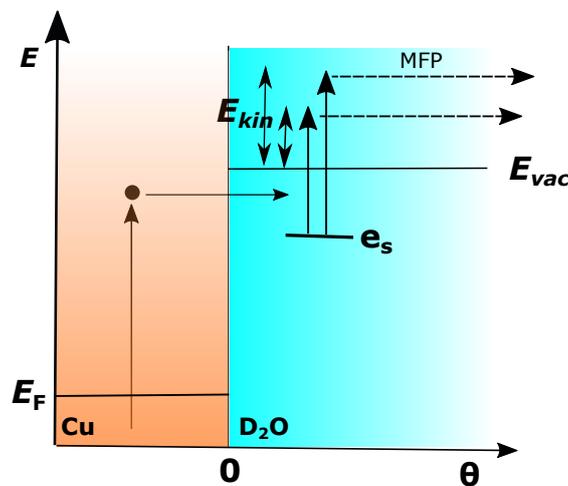


Abbildung 28: Elektronen werden im Kupfer durch Pump-Pulse angeregt und gelangen ins amorphe Eis, wo sie solvatisieren. Von dort werden sie mit einem Probe-Puls über das Vakuumniveau angeregt und können aufgrund ihrer kinetischen Energie durch die Eisschicht zum Detektor gelangen. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen (engl. mean free path, MFP) bestimmt dabei die beim Detektor gemessene Intensität, weil Elektronen durch Stöße im Eis ihre Energie sukzessive verlieren können.

Zur Bestimmung der mittleren freien Weglänge wurden kontinuierlich 2PPE-Messungen durchgeführt, um die stetige Änderung der Schichtdicke durch Adsorption des D₂O und damit die stetige Änderung des Signals der transmittierten Elektronen zu erfassen. Uns interessiert, wie sich die relative Anzahl der am Detektor ankommenden Elektronen bei steigender Bedeckung ändert. Wir betrachten also den Verlauf der Intensität des Peakmaximums von e_s. In Abbildung 29 ist beispielhaft solch eine Messung für eine Pumpenergie von 3.8 eV und eine Probeenergie von 1.9 eV dargestellt.

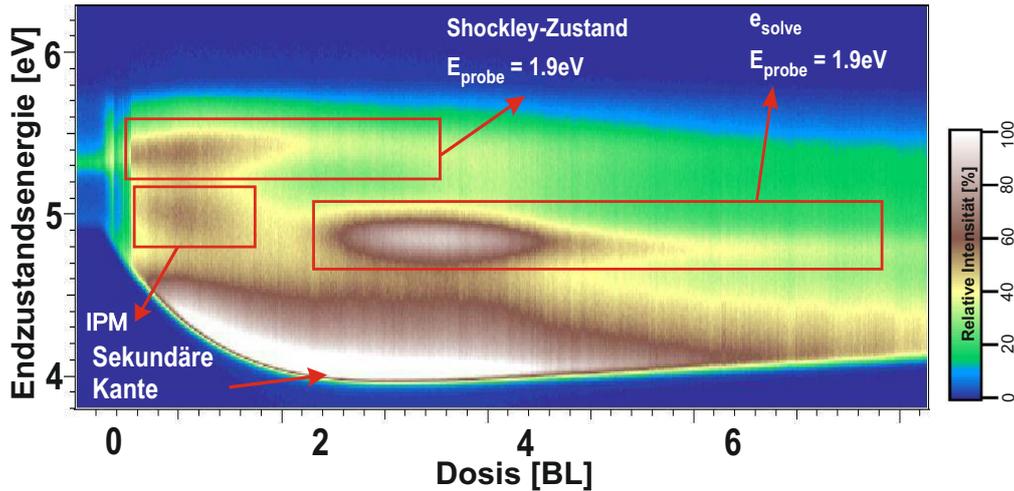


Abbildung 29: 2PPE-Messung bei Dosierung mit D₂O über den Hintergrund für eine Anregeenergie von 3.8 eV und eine Abfrageenergie von 1.9 eV.

Bei einer Endzustandsenergie von 5.4 eV sieht man den nun schon bekannten Shockley-Oberflächenzustand, dessen Intensität mit steigender Bedeckung der Kupferoberfläche abnimmt und der schließlich vollkommen verschwindet. Bei $E_{\text{fin}} = 5 \text{ eV}$ sieht man einen Intensitätsspeak, der den in Abschnitt 2.1 erwähnten Bildladungszustand (Image-Potential-State, „IPM“) signalisiert.

Für die Bestimmung der mittleren freien Weglänge relevant ist schließlich das etwa bei $E_{\text{fin}} = 4.8 \text{ eV}$ liegende Signal der solvatisierten Elektronen, das bei 2 bis 3 BL einsetzt und dessen Intensität mit steigender Bedeckung abnimmt.

Zur quantitativen Bestimmung dieses Intensitätsabfalls mittelt man über ein Energieintervall von 4.6 bis 5 eV und erhält so die Intensität der durchs Eis transmittierten Elektronen in Abhängigkeit der Schichtdicke des Adsorbates. Diese transmittierte Intensität $I(\theta)$ nimmt mit steigender Dicke der adsorbierten Schicht exponentiell ab und ihr Verlauf lässt sich durch

$$I(\theta) = A \cdot \exp \left[- \left(\frac{\theta - \theta_s}{\theta_{\text{mfp}}} \right) \right] + I_0 \quad (9)$$

beschreiben. Dabei stellt θ_s diejenige Schichtdicke in BL dar, bei welcher das Signal der solvatisierten Elektronen auftritt, bzw. wo sie lokalisiert sind, nämlich 2.5 BL. In Abbildung 30 ist ebendieser Abfall der transmittierten Intensität für zwei verschiedene Abfrageenergien von 1.9 eV und 3.1 eV, was einer kinetischen Energie der Elektronen von 0.8 eV und 2.0 eV entspricht, dargestellt und je eine Exponentialfunktion der Form 9 an den Abfall gefittet. Die kleinen Sprünge in den Messkurven sind auf Laserfluktuationen zurückzuführen.

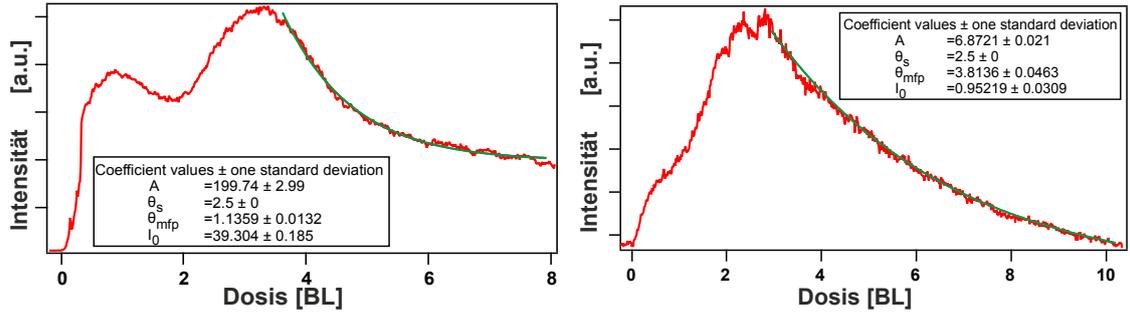


Abbildung 30: Exponentieller Abfall der Intensität der transmittierten Elektronen für $E_{\text{kin}} = 1.9 \text{ eV}$ (*links*) und $E_{\text{kin}} = 3.1 \text{ eV}$ (*rechts*) mit den jeweiligen exponentiellen Fits nach Gleichung 9.

Die Zerfallskonstante θ_{mfp} der exponentiellen Fits in Abb. 30 gibt die mittlere freie Weglänge, auch genannt charakteristische Länge, in Bilagen an. Bei der kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = 0.8 \text{ eV}$ ergibt sich $\theta_{\text{mfp}} = (1.14 \pm 0.1) \text{ BL}$ und bei $E_{\text{kin}} = 2.0 \text{ eV}$ $\theta_{\text{mfp}} = (3.81 \pm 0.3) \text{ BL}$.

Nimmt man an, dass das Eis perfekten Bilagen bildet, so lässt sich aus dem Wissen um die Anordnung der Atome und deren Bindungsabstände die Dicke einer Bilage zu 4.9 \AA berechnen. So lässt sich die charakteristische Länge Λ in Angström angeben: $\Lambda_{0.8 \text{ eV}} = (5.6 \pm 0.5) \text{ \AA}$ und $\Lambda_{2.0 \text{ eV}} = (18.7 \pm 1.5) \text{ \AA}$.

Mit Blick auf Abbildung 31 stellen wir fest, dass die in dieser Arbeit gemessenen Werte für die mittlere freie Weglänge niederenergetischer Elektronen in amorphem Eis unter den in der Abbildung dargestellten Messpunkten für die mittlere freie Weglänge in flüssigem Wasser liegen. Experimentell können in dieser Arbeit sogar noch kleinere Elektronenenergien realisiert werden als bei den gezeigten Messungen in Wasser. Während der bei $E_{\text{kin}} = 2.0 \text{ eV}$ gemessene Wert nur wenig von den dort gezeigten Messungen abweicht, liegt der bei $E_{\text{kin}} = 0.8 \text{ eV}$ gemessene Wert einen Faktor vier unter dem erwarteten. Diese Tendenz wird von Michaud und Sanche [27] insofern erklärt, als dass sie in ihrer Arbeit feststellen, dass der Streuquerschnitt für sehr niederenergetische Elektronen in amorphem Eis mit kleiner werdender Energie deutlich zunimmt und somit mehr Streuprozesse auftreten können und die mittlere freie Weglänge folglich sinkt.

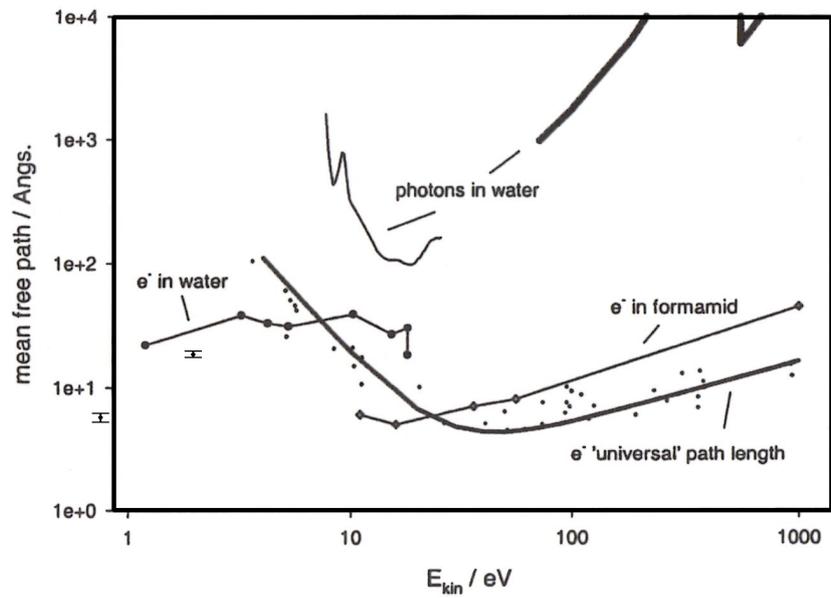


Abbildung 31: Abbildung mit Messungen der mittleren freien Weglänge von Elektronen und Photonen in verschiedenen Materialien, unter anderem in Wasser, mit Einzeichnung der in dieser Arbeit gemessenen Werte für die mittlere freie Weglänge in amorphem Eis (aus [27]).

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, eine quantitative Aussage über die mittlere freie Weglänge sehr langsamer Elektronen in amorphem Eis zu treffen. Zur Messung dieser wurde der ortsfeste und schichtdickenunabhängige Zustand der solvatisierten Elektronen im Eis verwendet. Diese Elektronen werden nach Injektion aus dem Kupfersubstrat in die Eisschicht von den umgebenden Wassermolekülen abgeschirmt und so ihre Bindungsenergie erhöht.

Durch die Adsorption des D_2O auf der $Cu(111)$ -Oberfläche wird die Austrittsarbeit der Probe gesenkt, da das Adsorbat das Oberflächendipolmoment der Probe ändert. Bei einer Bedeckung mit etwa 2.5 BL (Bilagen) sinkt die Austrittsarbeit nicht weiter ab, da ab dieser Schichtdicke die Kuperoberfläche vollständig bedeckt ist und die amorphe Multilage kein Nettodipolmoment besitzt. Durch entsprechende Messungen bestätigen wir außerdem, dass die Bedeckung linear der Dosierdauer folgt. Dieses Verhalten wird genutzt, um zunächst eine Schichtdickeneichung durchzuführen, die die Angabe der jeweiligen Dosis in Bilagen erlaubt.

Durch femtosekunden-zeitaufgelöste 2PPE-Messungen wird die Dynamik der solvatisierten Elektronen überprüft. Für verschiedene Bedeckungen wird das Signal der solvatisierten Elektronen und die Zunahme der Bindungsenergie über mehrere hundert Femtosekunden verfolgt. Dieser Energieshift wird für mehrere Bedeckungen ausgewertet und stellt sich, wie erwartet, als schichtdickenunabhängig heraus. Der Energieshift wird in dieser Arbeit im Mittel zu $(328 \pm 22) \frac{\mu eV}{fs}$ bestimmt. Auch die Populationsdynamik des Zustands erweist sich als schichtdickenunabhängig. Was sich allerdings bei steigender Bedeckung ändert, ist die relative Intensität des Signals der solvatisierten Elektronen. Diese wird bei steigender Bedeckung exponentiell kleiner, da die quasi-freien photoemittierten Elektronen eine zunehmend dickere Eisschicht durchdringen müssen, um detektiert zu werden. Bei der Transmission durch das Eis sind die Elektronen Streuprozessen ausgesetzt, wodurch sie Energie verlieren und deshalb weniger Elektronen zum Detektor gelangen. Dieses Verhalten, dass sich in unseren zeitaufgelösten Messungen zeigt, motiviert die Frage nach einer quantitativen Angabe der mittleren freien Weglänge der Elektronen in amorphen Eis.

Dazu wird eine 2PPE-Messung durchgeführt, während kontinuierlich D_2O auf die Kupferoberfläche dosiert wird. Durch Integration über das entsprechende Energieintervall im Spektrum erhält man schließlich die transmittierte Intensität der solvatisierten Elektronen in Abhängigkeit der Schichtdicke des Eises. Über einen exponentiellen Fit an diesen Intensitätsverlauf wird die mittlere freie Weglänge für eine kinetische Energie der Elektronen von 0.8 eV zu $(5.6 \pm 0.5) \text{ \AA}$ und für eine kinetische Energie von 2.0 eV zu $(18.7 \pm 1.5) \text{ \AA}$ bestimmt.

Diese Werte sind deutlich kleiner, als die Universalkurve, die empirisch gewonnen wurde und die für viele Materialien gültig ist, vermuten lassen würde. Auch von bisherigen Messungen zur mittleren freien Weglänge in Wasser weichen die in dieser Arbeit bestimmten

Werte für die mittlere freie Weglänge in amorphem Eis nach unten ab.

In dieser Arbeit habe ich lediglich zwei Datenpunkte aufgenommen. Weitere Messungen für verschiedene kinetische Energien sind nötig, um den genaueren Verlauf der mittleren freien Weglänge niederenergetischer Elektronen in amorphem Eis beschreiben zu können. Durch andere Präparationsprozesse könnte man auch eventuell mehr Defekte im Eis generieren und so die mittlere freie Weglänge beeinflussen; so bildet sich zum Beispiel bei höheren Temperaturen bei der Präparation poröses Eis. Grundsätzlich wäre ein Vergleich der mittleren freien Weglänge von Elektronen in amorphem Eis mit der in anderen Eisstrukturen interessant. Weiterhin kann noch geklärt werden, warum genau die mittlere freie Weglänge niederenergetischer Elektronen im Eis so gering ist und bei kleiner werdenden Energien scheinbar stark abnimmt, und wie genau das Elektron seine Energie beim Transfer durch das Eis abgibt.

Literatur

- [1] M. Bertin, M. Meyer, J. Stähler, C. Gahl, M. Wolf, U. Bovensiepen *Reactivity of water-electron complexes on crystalline ice surfaces in Faraday Discussion* 141, 293 (2009)
- [2] Ireneusz Janik, David M. Bartels, Timothy W. Marin, Charles D. Jonah *Reaction of O₂ with the Hydrogen Atom in Water up to 350 C in J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 79-88
- [3] Tsvetan G. Gantchev, Darel J. Hunting *Probing the interactions of the solvated electron with DNA by molecular dynamics simulations: bromodeoxyuridine substituted DNA in J Mol Model* (2008) 14:451-464
- [4] Qing-Bin Lu *On Cosmic-Ray-Driven Electron Reaction Mechanism for Ozone Hole and Chlorofluorocarbon Mechanism for Global Climate Change in arXiv:1210.6844 [physics.ao-ph]*
- [5] Gahl, Cornelius *Elektronentransfer und Solvatisierungsdynamik in Eis adsorbiert auf Metalloberflächen*, Dissertation, FU Berlin 2004
- [6] Smith, N.V. *Physical Review B Condensed Matter*, 32, 3549, 1985
- [7] Google *Surface Calculations*, exciting-code.org/lithium-surface-calculations
- [8] Deinert, Jan-Christoph *Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie: Aufbau und Charakterisierung des Experiments anhand der Cu(111)- und der D₂O/Cu(111)-Oberfläche*, Diplomarbeit, FU Berlin 2011
- [9] Rudolph Gross, Achim Marx *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH 2012
- [10] Ralf Ludwig *Water: From Clusters to the Bulk in Angewandte Chemie*, 40(2001), Mai, Nr. 10, 1808-1827
- [11] Julia Stähler *Korrelation zwischen Struktur und Elektronendynamik ultradünner Eisschichten auf Ru(001)*, Diplomarbeit, FU Berlin 2004
- [12] V. F. Petrenko, R. W. Whitworth *Physics of ice*, Oxford University Press, New York 1999
- [13] Michael Mehlhorn and Karina Morgenstern *Faceting during the Transformation of Amorphous to Crystalline Ice in Phys. Rev. Letters PRL* 99, 246101 (2007)
- [14] E.J. Hart, J.W. Boag *Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions in Journal of the American Chemical Society* 84, (1962) 4090

- [15] Gahl, C.; Bovensiepen, U.; Frischkorn, K.; Wolf, M. *Ultrafast Dynamics of Electron Localization and Solvation in Ice Layers on Cu(111)* in *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107402, 2002
- [16] Stähler/Bovensiepen/Wolf *Electron Dynamics at Polar Molecule-Metal Interfaces; competition between Localization, Solvation and Transfer* in U. Bovensiepen, H. Petek, M. Wolf (Eds.), *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces, Vol. I: Current Developments (1. Edition)*, Berlin: Wiley-VCH, 2010
- [17] Uwe Bovensiepen, Cornelius Gahl, Martin Wolf *Solvation Dynamics and Evolution of the Spatial Extent of Photo Injected Electrons in D₂O/Cu(111)* in *Phys. Chem. B*, 2003, 107 (33), pp 8706–8715
- [18] T. Shibaguchi, H. Onuki, R. Onaka *J. Physical Soc. Japan*, **42**, 152, 1977
- [19] U. Bovensiepen, C. Gahl, J. Stähler, P.A. Loukakos, M. Wolf *Femtosecond dynamics of electron transfer, localization and solvation processes at the ice-metal interface* in *Isr. J. Chem.* **45**, 171-180 (2005)
- [20] Julia Stähler, Jan-Christoph Deinert, Daniel Wegkamp, Sebastian Hagen, Martin Wolf *Real-Time Measurement of the Vertical Binding Energy during the Birth of a Solvated Electron* in *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, **137**, 3520-3524
- [21] Cheuk-Yiu Ng *Photoionization and Photodetachment, Part 1 in Advanced series in physical chemistry - Vol.10*, World Scientific, 2000
- [22] M. Henzler/W. Göpel *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Aufl., B.G Teubner Stuttgart 1994
- [23] M.P. Seah, W.A. Dench *Quantitative Electro Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids* in *Surface and Interface Analysis*, 1997
- [24] Daniel Wegkamp *Ultrafast electron dynamics and the role of screening*, Dissertation, FU Berlin 2014
- [25] H. Lüth *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer 2001
- [26] Julia Stähler, Cornelius Gahl, Uwe Bovensiepen, Martin Wolf *Ultrafast Electron Dynamics at Ice-Metal Interfaces: Competition between Heterogeneous Electron Transfer and Solvation* in *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (19), pp 9637–9644
- [27] M. Michaud, L. Sanche *Total cross sections for slow-electron (1-20eV) scattering in solid H₂O* in *Physical Review A*, Volume 36, Number 10, Nov 15, 1987

Versicherung der eigenen Anfertigung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und die Stellen der Arbeit, die im Wortlaut oder im wesentlichen Inhalt aus anderen Werken entnommen wurden, mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht habe.

Ines J. Mayan

Ort, Datum

Danksagung

Einen ganz herzlichen Dank an Julia Stähler, die mir das Schreiben dieser Arbeit in ihrer Arbeitsgruppe möglich gemacht und mich willkommen geheißen hat. Sie hat mich beim Entstehen dieser Arbeit betreut und mir immer wieder durch ihre anschaulichen Erklärungen geholfen. Großer Dank auch an die gesamte Arbeitsgruppe, in der ich mich äußerst wohl gefühlt habe und in der immer offenes Ohr für meine Fragen war. Besonderer Dank geht an Clemens Richter und Marc Herzog. Es war eine sehr schöne Erfahrung diese Arbeit bei euch schreiben zu dürfen und ich habe viel Interessantes dabei gelernt.

Danke auch an meinen Freund, der mich während dieser Zeit ganz besonders auch an stressigeren Tagen unterstützt hat. Danke an meine Eltern, die mir dieses Studium ermöglichen.