

Clemens Richter

---

**Von ultraschneller Dynamik  
zu langlebigen Elektronen in amorphem  
Eis auf Cu(111)**

---

Bachelor-Arbeit

im Fachbereich Chemie an der Freien Universität Berlin

angefertigt am Fritz-Haber-Institut  
der Max-Planck-Gesellschaft

März 2012

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	3
2. Grundlagen.....	5
2.1 Tunneln: Ultraschnelle Dynamik bei starker Kopplung .....	5
2.2 Marcus-Theorie: Schwache Kopplung im Lösungsmittel.....	6
2.3 Das Modellsystem D <sub>2</sub> O auf Cu(111) .....	8
3. Experimentalteil.....	13
3.1 Grundlagen der Photoemissionsspektroskopie .....	13
3.2 Experimenteller Aufbau.....	15
3.2.1 Das UHV-System.....	15
3.3 Probenpräparation und Dosieren.....	17
3.4 Thermische Desorptionsspektroskopie .....	19
4. Ergebnisteil .....	22
4.1 Ultraschnelle Dynamik in amorphem Eis .....	22
4.2 Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke .....	26
4.3 Langlebige Elektronen in amorphem Eis.....	28
5. Zusammenfassung.....	34
Literaturverzeichnis .....	36

## 1. Einleitung

Eine ungeheure Anzahl von Prozessen in der Natur lässt sich auf die Bewegung von Ladungsträgern als elementaren Schritt zurückführen. Mit der Bewegung, dem Transfer von Elektronen lassen sich Phänomene wie Elektrizität oder das Knüpfen chemischer Bindungen beschreiben. In der Chemie ist ein grundlegendes Verständnis dieses Transfers für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen, die Erklärung verschiedener Eigenschaften eines Stoffes oder die Erschließung neuer Reaktionen unabdingbar. Gleiches gilt für die Entwicklung neuer Technik. Solarzellen oder die mittlerweile praktisch überall vorhandenen LEDs wären ohne ein Verständnis von Ladungstransfer undenkbar. Besonders in Hinblick auf eine rohstoff- und umweltschonende Form der Energiegewinnung, z.B. durch effizientere, leistungsfähigere Farbstoffsolarzellen, gewinnt der heterogene Elektronentransfer (HET) an Molekül-Festkörper-Grenzflächen zusehends an Bedeutung.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit eben diesem Prozess des HET an einer Metall-Molekül-Grenzfläche. An einer solchen findet der Ladungstransfer in der Regel im Bereich von Femtosekunden statt. Durch die Wahl eines polaren Moleküls kommt es bei Injektion eines Elektrons in die Molekülschicht zu einer Umorientierung der Moleküle um das Elektron. Diese Umorientierung wird auch als Solvatisierung bezeichnet. Sie bewirkt durch die Stabilisierung der Ladung eine Lokalisierung des Elektrons in der Molekülschicht. Dadurch kann der Ladungstransfer verzögert werden. Mit Hilfe ultraschneller Untersuchungsmethoden, wie die Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE), können die Stabilisierung und der HET sichtbar gemacht werden. Als Modellsystem für die Untersuchung des Ladungstransfers mit Hilfe von 2PPE-Messungen wurde in diesem Fall die  $D_2O/Cu(111)$ -Grenzfläche verwendet. Durch die Anregung von Elektronen im Metall mit fs-Laserpulsen können diese in die Molekülschicht gelangen. Von dort aus können sie mit einem zweiten Laserpuls abgefragt werden. Die in der  $D_2O$ -Schicht einsetzende Solvatisierungsdynamik und der Rücktransfer der Elektronen in das Metall können durch die Zeitverzögerung zwischen den beiden Laserpulsen beobachtet werden. Daraus ergeben sich Informationen über die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Solvatmolekülen und die Dynamik des Ladungstransfers.

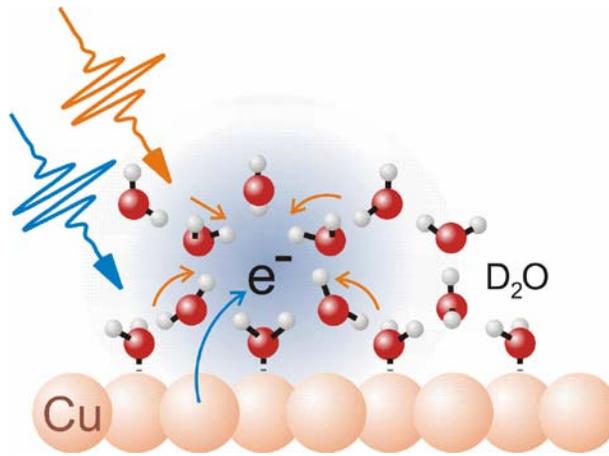


Abb.1.1) Schematische Darstellung der 2PPE und Solvatisierungsdynamik in D<sub>2</sub>O/Cu(111)

Bereits in früheren Untersuchungen zum HET an Metall-Molekül-Grenzflächen wurde gezeigt, dass die relevanten Zeitskalen je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen der Molekülschicht und dem Elektron und der damit einhergehenden Lokalisierung, bzw. Kopplung, variieren können. Der Transferprozess wird in der Regel mit einer Kombination zweier gängiger Theorien beschrieben. Für starke Wechselwirkungen bzw. Kopplungen wird der Transfer eher mit der einen Theorie in Verbindung gebracht (Tunnelbild), für schwache Wechselwirkung mit der anderen (Marcus-Theorie). Die Variation der Zeitskala kann sich dabei zwischen Femtosekunden und Minuten bewegen.

Für das Modell D<sub>2</sub>O auf Kupfer(111) konnten bereits beide Grenzfälle beobachtet werden, jedoch in unterschiedlichen Phasen, amorphem und kristallinem Eis. Ziel dieser Arbeit war es nun, das Modellsystem dahingehend zu testen ob der HET in amorphem Eis sowohl für den Grenzfall starker Kopplung, im Bereich von fs, als auch für den Fall schwacher Kopplungen über Minuten verfolgt werden kann.

Nachfolgend werden zunächst auf die Grundlagen des HET und die zur dessen Beschreibung herangezogenen Theorie eingegangen werden, sowie auf die bereits bekannten Eigenschaften und Prozesse an der D<sub>2</sub>O/Cu(111)-Grenzfläche. Desweiteren werden die Präparation der Proben im Ultrahochvakuum beschrieben und die Grundlagen der 2PPE-Spektroskopie, bevor auf die aus den 2PPE-Experimenten erhaltenen Ergebnissen eingegangen wird.

## 2. Grundlagen

Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit ist die Dynamik und der heterogene Ladungstransfer von Elektronen (HET) an Metall-Adsorbat-Grenzflächen, also der Grenzfläche eines Metalls mit einer nichtleitenden Molekülschicht. Die Grenzfläche von D<sub>2</sub>O auf einer Kupfer(111)-Oberfläche dient hierfür als Modellsystem. Sie wird im weiteren Verlauf noch ausführlicher beschrieben, zunächst sollen jedoch erst einmal die Grundlagen für den Transfer von Elektronen an Grenzflächen beschrieben werden. Zunächst werden hier nun zwei allgemein anerkannte Theorien für den Transfer eines Elektrons aus einem Adsorbat in ein Metall vorgestellt. Einerseits wird der Prozess des Tunnelns für den Grenzfall der starken elektronischen Kopplung vorgestellt, andererseits die Marcus-Theorie für den anderen Grenzfall der schwachen Kopplung. Die Kopplung beschreibt dabei den Überlapp der Wellenfunktion des Elektrons mit dem Metall.

### 2.1 Tunneln: Ultraschnelle Dynamik bei starker Kopplung

Im Falle starker elektronischer Kopplung zwischen Elektron und Metall wird der HET durch das quantenmechanische Tunneln durch eine endliche Potentialbarriere beschrieben. Dieses Prinzip besagt, dass ein Elektron mit der Wellenfunktion  $\Psi$  und der Wahrscheinlichkeitsdichte (auch Aufenthaltswahrscheinlichkeit)  $|\Psi|^2$ , welches sich vor einer Potentialbarriere befindet, auf der anderen Seite dieser Barriere noch immer eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi|^2 > 0$  besitzt, da die Wellenfunktion innerhalb der Barriere exponentiell abfällt. Es besteht also eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron die Barriere durchdringt. Diese Tunnelwahrscheinlichkeit  $\Gamma$  ist in erster Linie von der Höhe und Form der Potentialbarriere, beschrieben mit dem Parameter  $\beta$ , und der Tunneldistanz  $d$  abhängig.

$$\Gamma \propto e^{-\beta d}$$

Das Tunnelprinzip ist nun in Abb. 2.1 für ein Metall-Adsorbat-System dargestellt (siehe z.B. [Ech04]). Ein Elektron im Adsorbat befindet sich vor einer Potentialbarriere  $V(z)$  im Bereich zwischen Fermi-Niveau  $E_F$  und Vakuum-Niveau  $E_{Vac}$ . Durch den Überlapp seiner Wellenfunktion (grün) mit unbesetzten Zuständen im Metall, besitzt es eine Tunnelwahrscheinlichkeit  $\Gamma$  (grüner Pfeil) ungleich 0 mit der es die Barriere durchdringt und in das Metall gelangt. Die Größe des Überlapps der Wellenfunktion entspricht der Stärke der

Kopplung. Sie wird durch die Höhe der Barriere, also  $\beta$ , bestimmt. Aus einer höheren Potentialbarriere folgt eine schwächere Kopplung, bzw. Abschirmung zwischen Elektron und Metall. Dieser Prozess des Ladungstransfers läuft in der Regel im Bereich von Femto- bis Pikosekunden ab.

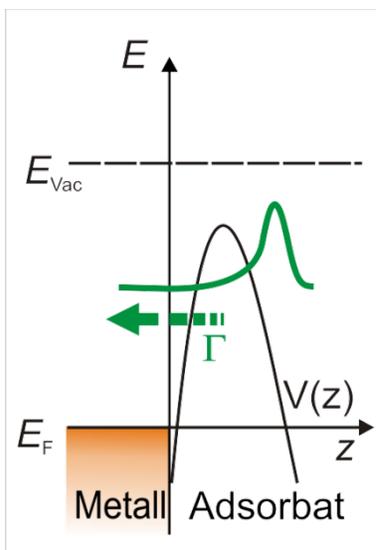


Abb. 2.1) Tunneln durch eine Potentialbarriere

## 2.2 Marcus-Theorie: Schwache Kopplung im Lösungsmittel

Wie vorangehend erwähnt, ist die elektronische Kopplung zwischen Elektron und Metall durch die Höhe der Barriere bestimmt. Ist diese ausreichend hoch, wird das Elektron sehr effizient abgeschirmt und kommt es weitgehend zur Entkopplung. Der Elektronentransfer in diesem Bereich wird mit Hilfe der Marcus-Theorie beschrieben. Diese ist ein von dem Chemie-Nobelpreisträger Rudolph A. Marcus entwickeltes Modell [Mar56], welches den thermisch angeregten Elektronentransfer in Redox-Systemen beschreibt. Es lässt sich jedoch ebenso auf den heterogenen Elektronentransfer an Grenzflächen anpassen.

Das Marcus-Bild benutzt für die Beschreibung des Transfers im Gegensatz zum Tunneln einen klassischen Ansatz und beschreibt das System als ein Donor-Akzeptor-Paar von energetischen Zuständen. In Abb. 2.2 sind die energetischen Zustände in Adsorbat und Metall als harmonisches Potential in Abhängigkeit einer Reaktionskoordinate  $q$  dargestellt. Die Parabel  $V_D$  bezeichnet die Energie des Elektrons im Adsorbat als Donorzustand und die Kurvenschar  $V_A$  das Kontinuum der möglichen unbesetzten Akzeptorzustände des Metalls. Die Reaktionskoordinate  $q$  gibt den Grad

der Abschirmung des Elektrons durch die Moleküle der Adsorbatschicht an. Im Punkt  $q_0$  befindet sich das Elektron in einem Gleichgewichtszustand. Für den Grenzfall der sehr schwachen Kopplung geht man davon aus, dass das Elektron in Fluktuationen im Adsorbat angeregt wurde, die zu einer starken Abschirmung führen, sodass das Elektron nahe dem Gleichgewichtspunkt lokalisiert ist. In diesem Bereich ist die Potentialbarriere zum Tunneln zu hoch. Ein Überwinden der Barriere ist erst beim Schnittpunkt  $q_r$  der Donor- und Akzeptor-Parabeln möglich. In diesem befinden sich die durch die Parabeln beschriebenen Zustände in Resonanz. Die nach der Born-Oppenheimer-Näherung wesentlich schnellere Elektronenbewegung ist durch die Lokalisierung stark eingeschränkt, sodass erst durch eine thermisch angeregte Kernbewegung der Adsorbatmoleküle (im Bild mit  $kT$  bezeichnet) die Aktivierungsenergie zum Erreichen des Resonanzpunkts  $q_r$  überwunden werden kann. Ab diesem erfolgt der Elektronentransfer wieder als Tunneln, jedoch ist die thermische Anregung  $kT$  der ratenbestimmende Schritt um das System mit  $V_A$  in Resonanz zu bringen.

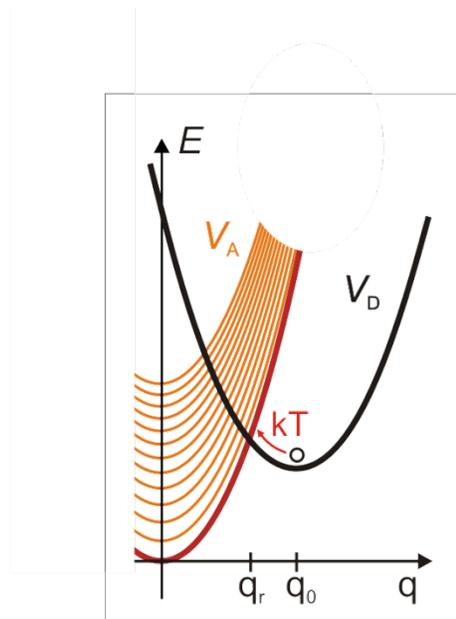


Abb. 2.2) Marcus-Bild

### *2.3 Das Modellsystem D<sub>2</sub>O auf Cu(111)*

Wie bereits angesprochen, dient in dieser Arbeit die Grenzfläche von festem D<sub>2</sub>O<sup>1</sup>, also Eis, auf einer Kupfer(111)-Oberfläche als Modell zur Untersuchung des heterogenen Elektronentransfer. Dabei zeichnet sich das System D<sub>2</sub>O/Cu(111) besonders dadurch aus, dass es die Möglichkeit bietet, den HET für beide Grenzfälle, sowohl der starken als auch der schwachen Kopplung zwischen Elektron und Metall, zu beobachten.

D<sub>2</sub>O ist, aufgrund seines starken Dipolcharakters, als isolierendes, polares Lösungsmittel, welches durch die Umordnung der D<sub>2</sub>O-Moleküle in der Lage, die negative Ladung von Elektronen abzuschirmen und auf diese Weise eine Stabilisierung zu ermöglichen. Eine solche Abschirmung der Ladung eines Teilchens durch polare Lösungsmittel wird auch als Solvatisierung bezeichnet, im Falle von Wasser spricht man auch von Hydratation. Das Metall, Cu(111), übernimmt im Modell die Rolle der Elektronenquelle. Durch die Anregung mit Photonen definierter Energie lassen sich Elektronen aus dem Metall in die Eisschicht transferieren [Gah02]. Nach der Injektion von Elektronen in die Grenzschicht führt die Solvatisierung zu einer fortschreitenden Lokalisierung und einer damit verbundenen Entkopplung der Elektronenwellenfunktion vom Metall. Der konkurrierende Prozess des Rücktransfers der Ladung, welcher im Bereich weniger Femtosekunden stattfindet, lässt sich durch die Solvatisierung auf mehrere 100 fs ausdehnen und ist mit ultraschnellen Methoden wie der Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE) zeitaufgelöst beobachtbar. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die elementaren Schritte und Mechanismen der Solvatisierungsdynamik und des heterogenen Ladungstransfers ziehen.

---

<sup>1</sup> Es wurde nicht H<sub>2</sub>O verwendet um das Adsorbat im Massenspektrum klar vom Hintergrund unterscheiden zu können. Isotopeneffekte, die für die durchgeführten Experimente relevant wären, sind nicht bekannt.

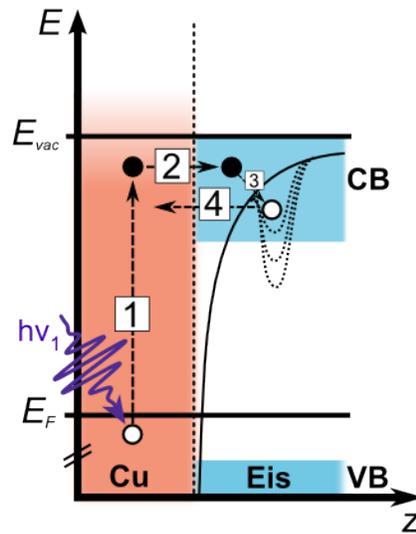


Abb. 2.3) HET im Modellsystem  $D_2O/Cu(111)$

In der Abb. 2.3 ist der Prozess des HET für die  $D_2O/Cu(111)$ -Grenzfläche in einem Energiediagramm dargestellt. Es zeigt die  $Cu(111)$ -Oberfläche mit der in  $z$ -Richtung (senkrecht zur Oberfläche) adsorbierten Eisschicht. Weiterhin sind das Valenzband (VB) und das Leitungsband (CB, engl. *conduction band*) des Eises ersichtlich, mit einer sehr großen Bandlücke von 10.5 eV [SO77]. Im Schritt (1) wird in  $Cu(111)$  ein Elektron aus besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-Niveaus durch Absorption eines Photons  $h\nu$  in einen unbesetzten Zwischenzustand angeregt. Durch die starke Kopplung zwischen CB und Metall gelangt das Elektron in das CB des Eises (2). Von dort erreicht das Elektron ein lokales Minimum des Potentials zwischen Fermi-Niveau  $E_F$  und Vakuum-Niveau  $E_{vac}$  (3). Diese werden durch Fluktuationen im Eis hervorgerufen, in denen die Konfiguration der Moleküle durch Verzerrungen der Struktur energetisch günstig ist für die Lokalisierung des Elektrons. Durch weiterführende Umorientierung (Solvatisierung) kann die Energie weiter abgesenkt werden, wodurch eine Potentialbarriere entsteht, durch die der Rücktransfer des Elektrons durch den vorab beschriebenen Tunnelprozess mit einer von der Höhe der Barriere bestimmten endlichen Wahrscheinlichkeit erfolgen kann (4).

Zur Untersuchung dieser Transferdynamik wurden bereits zahlreiche 2PPE-Experimente an verschiedenen Eisstrukturen durchgeführt. Zum einen an dünnen amorphen Eisschichten, auch kurz als ASW (engl. *amorphous solid water*) bezeichnet, und zum anderen an kristallinem Eis. Diese unterscheiden sich gravierend durch das Wachstum der Wassermoleküle. Die Abb. X.4 zeigt schematisch einen Vergleich der beiden Wachstumsformen. Beim Fall a) handelt es sich

um eine dünne amorphe Schicht von etwa 5 Bilagen (BL). Die  $D_2O$ -Moleküle bilden dabei eine geschlossene Schicht auf der Cu(111)-Oberfläche. Im Fall b) ist die gleiche nominelle Bedeckung von 5 BL zu sehen. Jedoch bildet sich beim kristallinen  $D_2O$  keine geschlossene Schicht aus. Stattdessen formen sich Kristallite, in denen die Eisstruktur hoch geordnet ist.

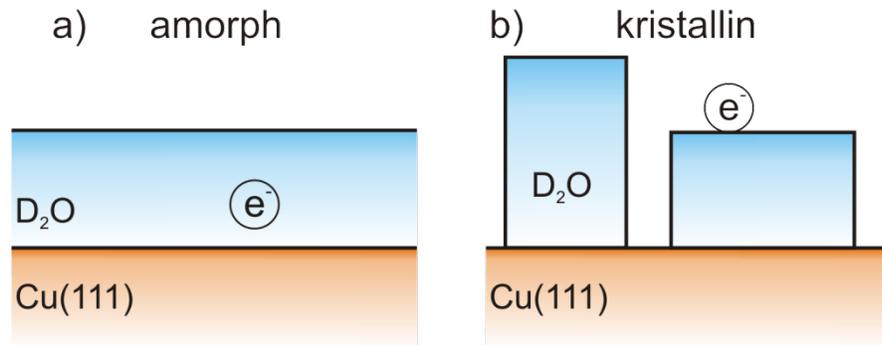


Abb. 2.4) Wachstum von amorphem und kristallinem Eis auf Cu(111)

Das ASW bildet sich im Ultrahochvakuum bei der Kondensation von Wasserdampf bei Temperaturen  $T < 130$  K. Die Wassermoleküle besitzen in dieser Phase keine weitreichende Ordnung der Struktur unter den Wassermolekülen, und weisen daher eine erhebliche Anzahl an Verzerrungen der Molekülstruktur auf, welche die angesprochenen lokalen Potentialminima verursachen können. An der Grenzfläche dünner, nur wenige BL messende, Schichten ASW auf Cu(111) wurde bereits in der Vergangenheit die ultraschnelle Dynamik solvatisierter Elektronen mit 2PPE-Spektroskopie analysiert [Gah02]. Der momentane Zustand des Elektrons während, des in Abb. 2.3 dargestellten Hin- und Rücktransferprozesses, wird dabei mit einem zweiten Photon zeitaufgelöst abgefragt. Die Zeitskala erstreckt sich hierbei für den Schritt der Anregung von Elektronen in das Leitungsband des Eises und dem Übergang in das lokale Potentialminimum (1-3) nur über wenige fs. Der Solvatisierungsprozess ist dagegen bis zu etwa 1 ps beobachtbar. Die Umorientierung der Solvatmoleküle zur Abschirmung der Elektronenladung beruht dabei auf dem Prinzip, dass jedes System dem stabilen Zustand niedrigster Energie entgegen strebt. Die Solvatisierung und der Rücktransfer der Elektronen sind miteinander konkurrierende Prozesse. Durch den Aufbau der Potentialbarriere bei der Hydratation wird der Rücktransfer verzögert. Da jedoch die Kopplung zwischen Elektronen und Metall sehr stark ist und die Kernbewegung der  $D_2O$ -Moleküle wesentlich langsamer abläuft als

die Elektronenbewegung beim Tunneln, wird ein stabiler Zustand bei den dünnen Schichten nicht erreicht. Die Stärke der Kopplung geht einher Position der solvatisierten Elektronen im amorphen Eis. Sie befinden sich bei einer Bedeckung von 5 BL im Volumen des amorphen Eises in nur sehr geringer Entfernung vor der Cu(111)-Oberfläche. Diese Position ändert sich auch mit wachsender Schichtdicke nicht.

Im Gegensatz zur ultraschnellen Dynamik der Elektronen im dünnen amorphen Eis tritt bei kristallinem Eis<sup>2</sup> auf einer Ru(001)-Oberfläche eine um etwa 17 Größenordnungen langsamere Elektronendynamik auf [Bov09]. Durch Photoemission in das kristalline Eis angeregte Elektronen können noch mehrere Minuten später abgefragt werden. Diese drastische Erhöhung der Lebensdauer ist auf eine starke Entkopplung der Elektronenwellenfunktion vom Metall durch eine erhöhte Lokalisierung zurückzuführen. Die Lokalisierung ist soweit fortgeschritten, dass man von „gefangenen“ Elektronen spricht. In der sehr regelmäßigen Struktur, in der die Sauerstoffatome hexagonal angeordnet und über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, existiert eine geringe Konzentration von Defektstellen durch das Fehlen einzelner Wassermoleküle im Kristallgitter. Diese Defekte - sie werden auch als *trapping site* bezeichnet - verursachen tiefe Potentialminima in denen ein einzelnes Elektron „gefangen“ werden kann. Die *trapping sites* im Eis befinden sich direkt an der Grenzfläche zum Vakuum. Das Elektron sieht sich darin einer hohen Barriere gegenüber, wodurch seine Wellenfunktion eingeschnürt und stark entkoppelt wird. Der HET kann für diese schwach gekoppelten Elektronen mit Hilfe des Marcus-Bildes (siehe Abb. 2.2) beschrieben werden. Eine durch thermische Fluktuation induzierte Änderungen der Molekülkonfiguration, welche durch das Kristallgitter nur eingeschränkt möglich ist, führt zu einem abschwächen, der durch die starke Lokalisation in den Gitterdefekten bedingten, Energiebarriere. Erst dadurch wird es dem Elektron möglich die Barriere zu überwinden und über das starken Kopplungen unterliegende CB wieder in das Metall zu tunneln.

Die *trapping sites* befinden sich ebenfalls an der Oberfläche auf amorphem Eis, Elektronen die dahin angeregt werden, unterliegen (allerdings noch bedingt durch die geringe Entfernung vom Metall) einer sehr starken Kopplung. Wie in Kapitel 4.3 gezeigt, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Änderung von der ultraschnellen Elektronendynamik zuden sehr langlebigen Elektronen in amorphen Eis beobachtet. Dies konnte durch Variation der Schichtdicke des amorphen Eises

---

<sup>2</sup> ASW kristallisiert im UHV bei 150 – 160 K.

erreicht werden, welche die Kopplung der Elektronen in den *trapping sites* mit dem Metall verringerte.

### 3. Experimentaltteil

#### 3.1 Grundlagen der Photoemissionsspektroskopie

Die Photoemissionsspektroskopie, kurz PES, ist eine Methode zur Untersuchung besetzter elektronischer Zustände in verschiedenen Materialien. Diese können Festkörper oder Atome und Moleküle in der Gasphase sein. Sie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, welcher besagt, dass durch die vollständige Absorption eines Photons ausreichend hoher Energie um die Potentialdifferenz zwischen Fermi-Niveau  $E_F$  und Vakuumenergie  $E_{vac}$  zu überwinden, ein Elektron aus dem entsprechenden Material emittiert werden kann. Dieses emittierte Elektron ist frei und besitzt nun eine kinetische Energie  $E_{kin}$ , die detektiert werden kann. Die Energie entspricht der Differenz zwischen Photonenenergie  $h\nu$ , der materialspezifischen Austrittsarbeit  $\Phi$  und der relativen Bindungsenergie des Elektrons unterhalb des Fermi-Niveaus  $E_i$ . So lassen sich Rückschlüsse über die Lage besetzter elektronischer Zustände innerhalb des Festkörpers ziehen.

$$E_{kin} = h\nu - (E_{vac} - E_F) - E_i = h\nu - \Phi - E_i$$

Die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper ist sehr gering. Deshalb eignet sich die Methode besonders gut für die oberflächenspezifische Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern, da Elektronen aus dem Volumen durch Wechselwirkung, z.B. Streuprozesse mit der Gitterstruktur, ihre kinetische Energie verlieren. Unter Berücksichtigung der Winkel der emittierten Photoelektronen lässt sich die Bandstruktur unterhalb von  $E_F$  sichtbar machen.

Um noch ebenfalls Informationen über unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi-Energie zu erhalten, wird der Photoemissionsprozess in zwei Schritten - daher Zwei-Photonenphotoemission, kurz 2PPE - durchgeführt. Dafür wird eine Photonenenergie  $h\nu < \Phi$  benötigt, um die direkte Photoemission zu vermeiden. Im ersten Schritt wird ein Elektron aus einem besetzten Zustand durch ein Photon  $h\nu_{pump}$  in einen unbesetzten Zustand zwischen Fermi- und Vakuumniveau angeregt. Durch ein darauffolgendes zweites Photon  $h\nu_{probe}$  wird nun das Elektron über das Vakuumniveau befördert und damit also abgefragt. Dieser zweistufige Prozess aus Anregung und Abfrage wird häufig auch als *Pump-Probe*-Prozess bezeichnet. Als Photonenquelle für die 2PPE dient ein gepulster Laser, welcher Laserpulse ausreichend hoher Intensität mit einer Pulsdauer von einigen Femtosekunden liefert. Durch die zeitliche

Verzögerung zwischen den einzelnen Pulsen lässt sich der 2PPE-Prozess mit monochromatischem Licht oder Licht verschiedener Energien durchführen.

Im 2PPE-Experiment existieren unterschiedliche Mechanismen für den *Pump-Probe*-Prozess. Diese sind in Abb. 3.1 dargestellt.

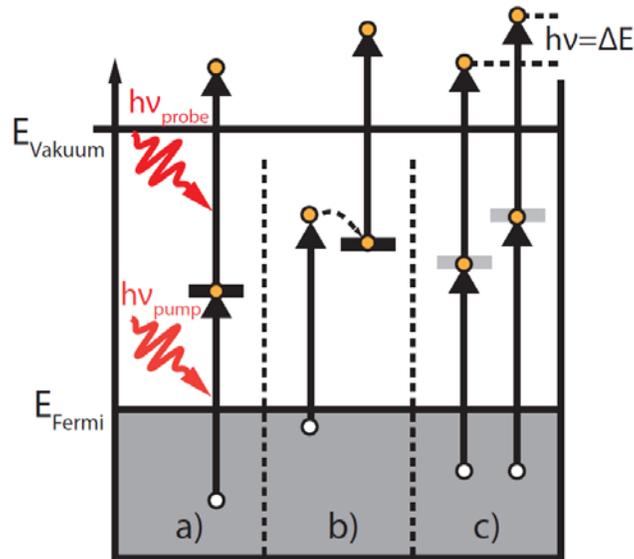


Abb. 3. 1) 2PPE-Anregungsmechanismen

Im Fall **a)** wird ein Elektron durch die Aufnahme eines Photons  $h\nu_{pump}$  aus einem besetzten Zustand direkt in einen realen Zwischenzustand angeregt und anschließend durch ein zweites Photon  $h\nu_{probe}$  über das Vakuum-Niveau emittiert. Dieser Pfad über einen realen Zwischenzustand wird als resonante Anregung bezeichnet. Insofern die Resonanzbedingung wie in Fall **b)** nicht gegeben ist und das Elektron zunächst über den realen Zwischenzustand hinaus angeregt wird und erst durch Streuprozesse in den entsprechen Zustand gelangt, werden als indirekte Anregung bezeichnet. In Teil **c)** der Abbildung existiert kein realer Zwischenzustand, sondern nur durch die grauen Balken verdeutlichte virtuelle Zwischenzustände. Ein Elektron erfährt die Anregung durch  $h\nu_{pump}$  in einen solchen virtuellen Zustand und wird sofort durch  $h\nu_{probe}$  über das Vakuum gebracht. Dieser Prozess wird als nicht-resonante Anregung bezeichnet.

Eine Unterscheidung zwischen resonanter und nicht-resonanter Anregung kann über die Veränderung der *Pump*-Photonenenergie erfolgen. Durch eine Änderung von  $h\nu_{pump}$  um den Betrag  $\Delta h\nu$  kommt es im Falle eines virtuellen Zustands zu einer Verschiebung des Signals im Spektrum genau um  $\Delta h\nu$ . Für einen resonanten Zustand ändert sich die Position des Signals nicht, insofern die Photonenenergie  $h\nu_{probe}$  unangetastet bleibt.

### **3.2 Experimenteller Aufbau**

Die elektronischen Eigenschaften und dynamischen Prozesse an Ober- bzw. Grenzflächen von Festkörpern werden sehr stark durch die Beschaffenheit der jeweiligen Probenoberfläche beeinflusst. Um also Untersuchungen an diesen Oberflächen vornehmen zu können, müssen diese frei von etwaigen unerwünschten Adsorbatmolekülen sein. Um die Probe von Umwelteinflüssen abzuschirmen und zur Vermeidung von Verunreinigungen durch Adsorbate arbeitet man in der Regel bei Drücken kleiner  $10^{-9}$  mbar, da unter diesen Bedingungen die Reinheit der Oberfläche über längere Zeit aufrecht erhalten werden kann. Dieser Bereich wird generell als Ultrahochvakuum, kurz UHV, bezeichnet.

#### **3.2.1 Das UHV-System**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einem Kupfer(111)-Einkristall als Probe gearbeitet. Dieser ist im Zentrum einer UHV-Kammer (siehe Abb. 3.2) an einem Probenhalter befestigt und kann durch einen Manipulator in vier Dimensionen – x,y,z, mit z als Drehachse – bewegt werden. Über den Probenhalter ist der Kupferkristall mit einem Kryostaten verbunden, welcher je nach Bedarf mit flüssigem Stickstoff oder Helium betrieben werden kann. So lässt sich je nachdem wie effektiv gekühlt wird eine Probentemperatur von etwa 85 K mit flüssigem Stickstoff und 36 K mit flüssigem Helium 36 K erreichen.

Die UHV-Kammer besteht aus zwei durch ein Schleusenventil separierbaren Teilen, der Präparationskammer (Abb. 3.2) und der Analysatorkammer (Abb. 3.3). Die Kammern sind voneinander getrennt um die Analysatorkammer, insbesondere den Analysator (Phoibos, siehe Abb. 3.3) frei von Verunreinigungen halten zu können und vor höheren Druckanstiegen, die je nach Vorgang in der Präparationskammer auftreten können, zu bewahren.

Abb. 3.2 zeigt den Querschnitt der oberen Ebene der UHV-Apparatur, die Präparationskammer. In ihr befindet sich die Sputter-Kanone, welche für die Präparation der Cu(111)-Oberfläche eine tragende Rolle spielt. Zum gezielten Auftragen von Adsorbatschichten befindet sich ein Lochblendendosierer in der Kammer, andernfalls kann durch das Leckventil auch über den Hintergrund dosiert werden, dies hat jedoch den Nachteil, dass die gesamte Kammer mit dem Adsorbat geflutet wird und an sämtlichen Oberflächen haften bleibt. Sowohl

Lochblendendosierer als auch Leckventil sind an ein Gassystem angeschlossen, über das verschiedene Adsorbate dosiert werden können. Desweiteren befindet sich zum Heizen der Probe eine Elektronenstoßheizung in der Kammer. Mit ihr lassen sich sehr hohe Temperaturen über 1000 K erreichen. Zur Messung des Partialdrucks verschiedener Gase und zur allgemeinen Restgasanalyse ist ein Quardupolmassenspektrometer (QMS) angebracht. Es ist ein unablässiger Bestandteil für die Charakterisierung von Adsorbatschichten. Zur Untersuchung der Struktur der Cu(111)-Oberfläche dient die LEED-Optik (engl. *Low Energy Electron Diffraction*). Durch Elektronenbeugung liefert sie Informationen über die Anordnung der Cu-Atome nahe der Oberfläche.

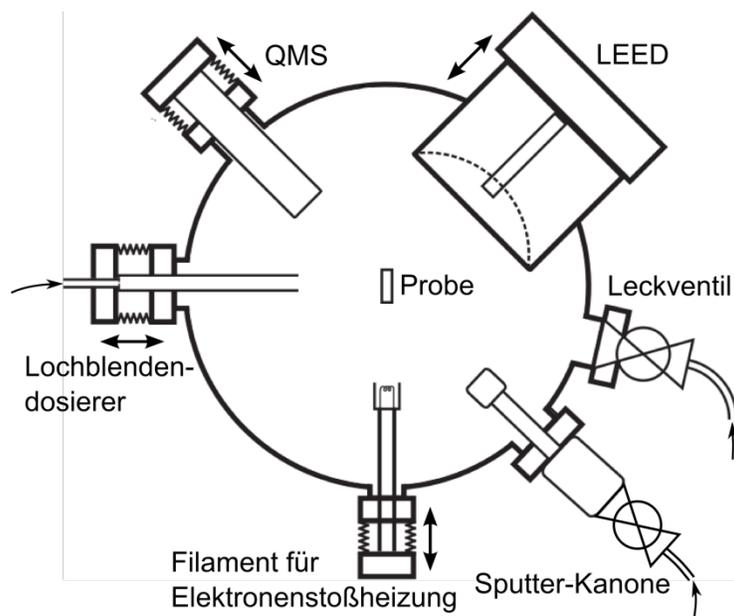


Abb. 3.2) Präparationskammer

Die in Abb. 3.3 ersichtliche untere Ebene der UHV-Apparatur ist wesentlich sparsamer eingerichtet. Hierin befindet sich lediglich der Eintrittspalt zum hemisphärischen Analysator, Phoibos, sowie zwei Fenster zur Ein- und Auskopplung des Laserstrahls vom nebenstehenden Lasersystem. Mit dem Lasersystem lassen sich Photonenenergien in einem breiten Spektralbereich vom nahen Infrarot mit 1.55 eV (800 nm) bis Ultraviolett mit 6.2 eV (200 nm) generieren. Die einzelnen Laserpulse haben eine mittlere Pulsenergie von 8  $\mu$ J und eine Pulsdauer von ca. 40 fs bei einer Repetitionsrate von 100kHz. Durch die Änderung des zeitlichen Überlapps zweier dieser sehr kurzen Pulse ist es möglich ultraschnelle Dynamiken auf Piko- bzw. Femtosekundenskala zeitaufgelöst darzustellen.

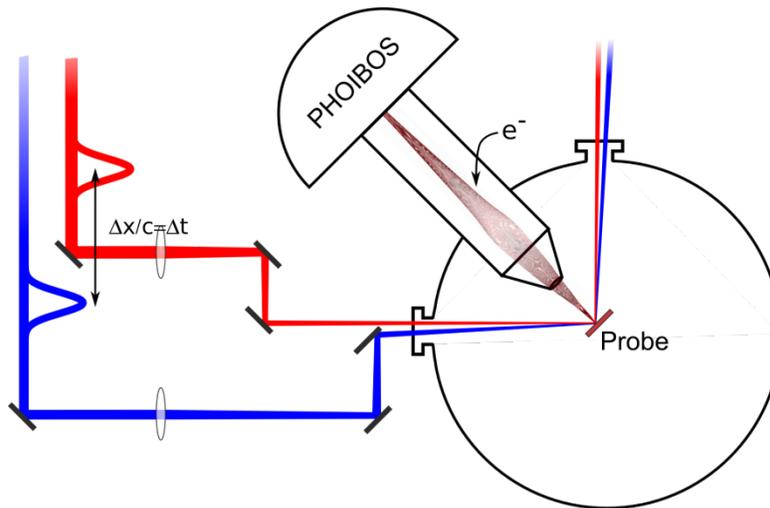


Abb. 3.3) Analysatorkammer

### 3.3 Probenpräparation und Dosieren

Um konstant die gleiche Qualität und Reinheit der Cu(111)-Probenoberfläche garantieren zu können, bedarf es eines täglichen Präparationsvorgangs aus Sputtern und Tempern. Dabei wird die Probe zunächst vor der Sputter-Kanone in Position gebracht. Über das Leckventil wird Argon bis zu einem Druck von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar in die Kammer geleitet, durch das Filament der Sputter-Kanone ionisiert und mit 720 V beschleunigt. Der resultierende Ionenstrahl ist in der Lage, die oberste Atomlage abzutragen. Bei diesem Vorgang fließt zwischen Sputter-Kanone und Probe ein Ionenstrom von ca.  $6.5 \mu\text{A}$ .

Da die Probenoberfläche nach dem Sputtervorgang stark angeraut ist und zudem vereinzelt übriggebliebene Adsorbatmoleküle und/oder Argonatome an ihr haften, wird die Probe nun für eine Dauer von 30 min auf 800 K erhitzt, damit diese desorbieren. Diesen Prozess nennt man Tempern (engl. *Annealing*). Darunter versteht man allgemein das Erhitzen eines Festkörpers unterhalb seiner Schmelztemperatur. Bei derart hohen Temperaturen kann eine Neuordnung der Kupferatome durch ihre erhöhte Beweglichkeit erfolgen, so dass die Probenoberfläche wieder geglättet wird und eventuelle Defekte durch Fremdatome aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren können. Diese Defekte können bei einem erneuten Präparationszyklus entfernt werden.

Die Austrittsarbeit, sowie die Beschaffenheit der Abbruchkanten und des intensiven Oberflächenzustands lassen direkte Rückschlüsse auf die Reinheit der Cu(111)-Oberfläche zu.

Die Austrittsarbeit von Elektronen auf reinem Kupfer liegt laut Literatur bei 4.93 eV [FS95], welche im Rahmen dieser Arbeit bestätigt wurde. Desweiteren waren die sekundäre Kante, die Fermi-Kante und der Oberflächenzustand deutlich zu erkennen. Letzterer lag, der Literatur entsprechend, 0.41 eV unter dem Fermi-Niveau.

Bevor überhaupt eine Präparation der Cu(111)-Probe mit D<sub>2</sub>O als Adsorbat in Angriff genommen werden kann, muss das D<sub>2</sub>O zunächst von etwaigen Unreinheiten befreit werden. Zu diesem Zweck wird es mehreren Gefrier-Tau-Pump-Zyklen unterworfen. Dabei wird das in Ampullen von 0,5 ml kommerziell erhältliche D<sub>2</sub>O in einem an das Gassystem montierbaren Reagenzglas unter Vakuumbedingungen geöffnet. Durch das Einkühlen mit flüssigem N<sub>2</sub> werden beim langsamen Auftauen und gleichzeitigem Pumpen zunächst Verbindungen mit höherem Dampfdruck entfernt. Sobald der Druck im Gassystem auf ca. 1 mbar steigt, wird das Ventil zwischen Reagenzglas und Gassystem geschlossen.

Um gut reproduzierbare Adsorbatschichten zu erhalten, wird bei konstantem Druck unter Änderung der Dosierdauer vor dem Lochblendendosierer dosiert. Da dieser bis wenige Millimeter vor die Probe gebracht werden kann und einen konstanten Molekularstrahl erzeugt, ist ein gut kontrolliertes Aufdampfen von D<sub>2</sub>O auf die Probe möglich. Die Probe muss dafür durch den Kryostaten auf eine Temperatur unter 140 K gekühlt werden, da es andernfalls zur Desorption der Wassermoleküle kommt. Um nun den Dosiervorgang einzuleiten, muss zunächst das Gassystem mit D<sub>2</sub>O geflutet und auf einen konstanten Druck von 0.2 mbar eingestellt werden. Dies nimmt einige Minuten in Anspruch, da sich ein stationäres Gleichgewicht von Adsorption und Desorption des D<sub>2</sub>O an den Rohrwänden des Gassystems einstellen muss. Nach Einstellen des Gleichgewichtszustands wird das Dosieren durch das Öffnen des Ventils zur Präparationskammer begonnen. Der Druck im Gassystem sinkt dabei auf ca. 0.18 mbar. Ein Ansteigen des Kammerdrucks ist dabei kaum festzustellen da durch den Lochblendendosierer und die tiefe Probetemperatur das D<sub>2</sub>O direkt auf die Cu(111)-Oberfläche trifft und kondensiert. Nach der entsprechenden Dosierdauer wird das Gassystem abgepumpt und die Probe aufwärts aus dem Strahl gefahren.

Während der Anfertigung dieser Arbeit war es vornehmlich meine Aufgabe für die tägliche Präparation der Cu(111)-Oberfläche, sowie die Vorbereitung und Dosierung der verschiedenen Adsorbatschichten zu sorgen.

### 3.4 Thermische Desorptionsspektroskopie

Da der Druck für den Dosiervorgang konstant ist, wird die Dicke der Eisschicht nur von der Dosierdauer bestimmt. Um nun gezielt verschiedene Schichtdicken dosieren zu können, bedarf es einer Eichung der Dosiergeschwindigkeit. Für diese Eichung kann auf bekannte Eigenschaften von  $D_2O$  als Adsorbat [Gah03] zurückgegriffen werden. Wasser bindet nur schwach an die Cu(111)-Oberfläche und neigt daher stark zur Bildung von Clustern. Auf diese Weise kommt es zunächst bis zu einer nominellen Bedeckung von etwa 2.5 BL noch nicht zur Ausbildung einer geschlossenen Schicht. Die Koexistenz von  $D_2O$  und der Cu(111)-Oberfläche ist anhand der 2PPE-Spektren in Abb. 3.4 zu erkennen. Die Änderung der Intensität des Oberflächenzustands im Vergleich zwischen reinem Cu(111) und zunehmender Bedeckung ist ein Indiz für das langsame Schließen der Eisschicht. Außerdem ist eine deutliche Änderung der Austrittsarbeit erkennbar. Diese ist auf die Wechselwirkung von  $D_2O$  mit der Cu(111)-Oberfläche zurückzuführen. Der Potentialbarriere durch den Dipolcharakter der Oberfläche, welche bestimmend für die Austrittsarbeit ist, wird durch die Ausbildung von Bindungen der freien Elektronenpaare des  $D_2O$  an das Metall verringert. Diese Änderung erreicht ihr Maximum bei einer vollständigen Benetzung der Oberfläche. Das geschieht etwa bei einer nominellen Bedeckung von 3 BL. Die Austrittsarbeit ändert sich 4.94 eV auf reinem Cu(111) zu 3.9 eV und bleibt dann für dünne Schichten konstant.

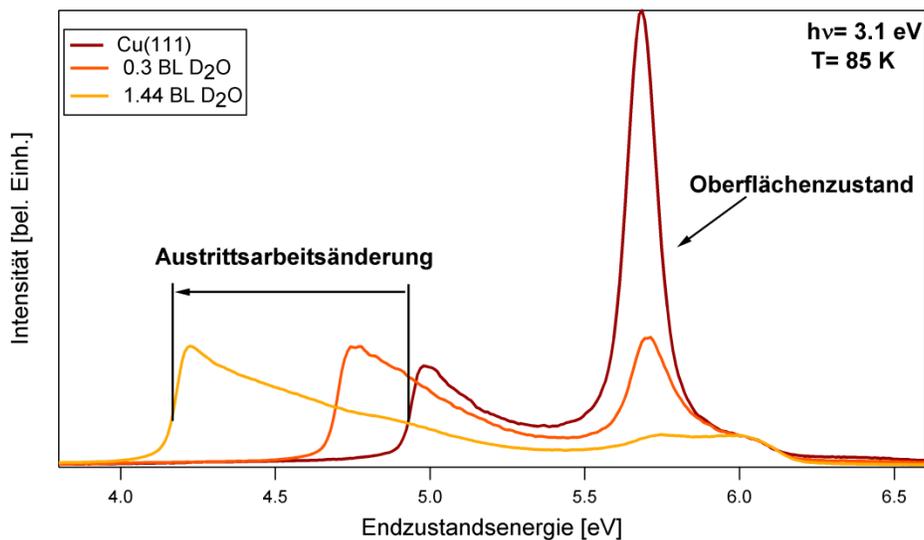


Abb. 3.4) 2PPE-Spektren vor TDS

Um Aussagen über die Bedeckungsabhängigkeit treffen zu können, ist es unabdingbar die tatsächliche Bedeckung zu kennen. Um diese zu ermitteln benutzt man die thermische Desorptionsspektroskopie. Bei diesem Verfahren wird mit Hilfe eines QMS der Partialdruck des Adsorbats in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet. Aus der daraus erhaltenen Desorptionskurve kann die Bedeckung durch das Integral der Fläche unterhalb der Kurve ermittelt werden. Abb. 3.5 zeigt exemplarisch der Verlauf einer solchen Desorptionskurve für verschieden dicke  $D_2O$ -Schichten dargestellt.

An dieser Stelle möchte ich in kurzer Form auf den Vorgang bei der thermischen Desorptionsspektroskopie eingehen. Nach der Präparation einer dünnen Adsorbatschicht (siehe 3.3 Probenpräparation und Dosieren) wird die durch Aufnahme eines 2PPE-Spektrums die Austrittsarbeit ermittelt. Im Anschluss wird die Probe wenige Zentimeter vor dem QMS in Position gebracht. Während die Probe nun mit einer Heizrate von 0.5 K/s geheizt wird, erfolgt die Messung der Partialdrucks von  $D_2O$  ( $m = 20$  u). Ab einer Probentemperatur zwischen 140 und 150 K ist bei beginnender Desorption ein deutlicher Anstieg des Partialdrucks zu beobachten (siehe Abb. 3.5). Nach vollständiger Desorption wird die Probe für wenige Sekunden auf 700 K erhitzt um etwaige Koadsorbate zu entfernen. Anschließend kann mit einem neuen Zyklus aus Präparation und Desorptionsspektroskopie bei variabler Schichtdicke begonnen werden.

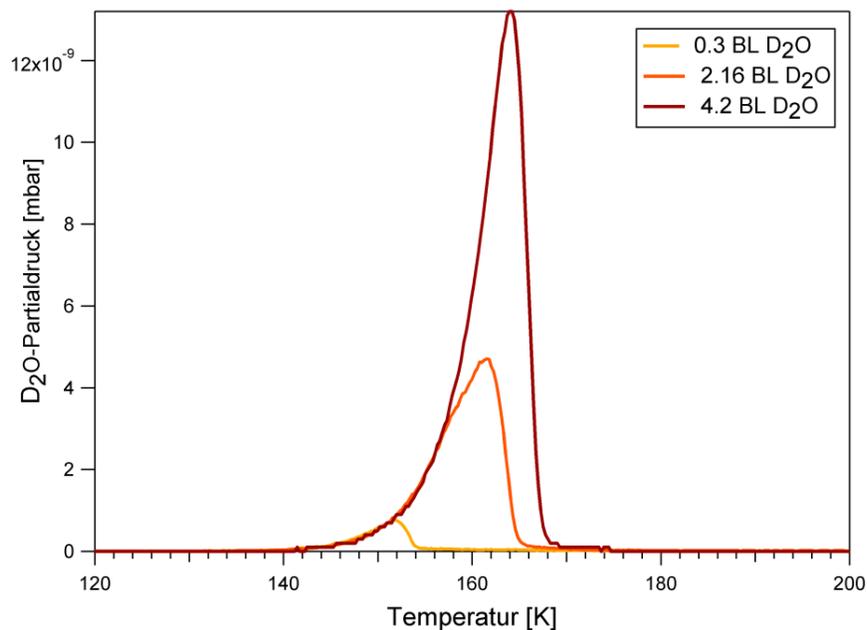


Abb. 3.5) TDS-Kurven

Mit Hilfe der ermittelten Austrittsarbeiten und der tatsächlichen Bedeckung konnte eine Eichkurve erstellt werden. Diese ist in Abb. 3.6 zu sehen. Dabei konnte auf innerhalb der Arbeitsgruppe durchgeführte Referenzmessungen zurückgegriffen werden [Dei11].

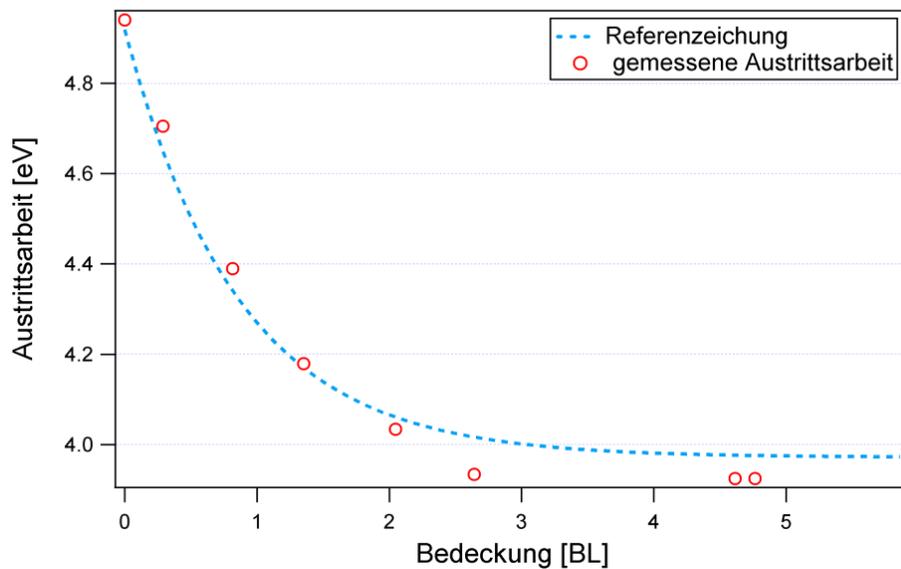


Abb. 3.6) Bedeckungseichung über die Austrittsarbeitsänderung

## 4. Ergebnisteil

### 4.1 Ultraschnelle Dynamik in amorphem Eis

Da das Ziel dieser Arbeit darin besteht, den Übergang von der ultrakurzlebigen Spezies der solvatisierten Elektronen hin zur langlebigen Spezies in amorphem Eis zu beobachten, wurde mit der Beobachtung der bereits hinreichend gut untersuchten solvatisierten Elektronen in dünnem ASW begonnen.

Anfänglich wurde die im Vorfeld beschriebene Präparation für eine 5 BL messende geschlossene amorphe D<sub>2</sub>O-Schicht auf Cu(111) bei etwa 85 K vorgenommen und eine zeitaufgelöste 2PPE-Messung der Solvatisierungsdynamik durch die Änderung der Zeitverzögerung zwischen den Laserpulsen  $h\nu_1 = 3,82$  eV und  $h\nu_2 = 1,91$  eV durchgeführt. In der Falschfarbendarstellung (Abb. 4.1) ist diese Dynamik dargestellt. Die Abbildung zeigt die Photoelektronenintensität in Abhängigkeit von der Zwischenzustandsenergie und der Verzögerung zwischen den Laserpulsen. Es sind zwei charakteristische Signale zu sehen, bezeichnet mit  $e_{CB}$  und  $e_s$ . Ersteres ist ein energetisch breites Kontinuum, welches aus den über den *Pump*-Puls aus dem Metall in das Leitungsband (CB) angeregten Elektronen resultiert. Aus dem Leitungsband können die Elektronen entweder durch Umorientierung der Wassermoleküle stabilisiert zu werden oder wieder in das Metall zurückrelaxieren. Der Zustand  $e_{CB}$  hat nur eine sehr geringe Lebensdauer von nur wenigen fs, welche unter der zeitlichen Auflösung des Experiments lag, was auf einen sehr effizienten Relaxationsprozess und eine noch sehr starke Kopplung zwischen Elektron und Metall hindeutet.

Das zweite charakteristische Signal,  $e_s$ , bei 2.9 eV in Abb. 4.1 ist solvatisierenden Elektronen zuzuordnen. Es kann noch nach mehreren hundert fs (siehe Abb. 4.1) bzw. auch noch bis über 1 ps [Gah02] nachgewiesen werden. Der Unterschied im Vergleich der Lebensdauern von  $e_{CB}$  und  $e_s$  im Bereich von mehreren hundert fs verdeutlicht die in Konkurrenz zueinander ablaufenden Prozesse, den sehr schnellen HET der Elektronen ins Metall auf der einen Seite, und den Solvatisierungsprozess zur Abschirmung der Elektronen auf der anderen Seite. Letzterer läuft im Regime der starken Kopplung zu langsam ab, um den Zerfall der angeregten Elektronenpopulation nachhaltig zu unterdrücken.

Die in der Abbildung dargestellten Kreise zeigen zusätzlich den Verlauf des Peakmaximums des Signals der solvatisierten Elektronen mit der Zeit. Die Energie der Elektronen wird sichtbar durch die voranschreitende Umorientierung der D<sub>2</sub>O-Moleküle um die Elektronen um mehrere hundert meV verringert.

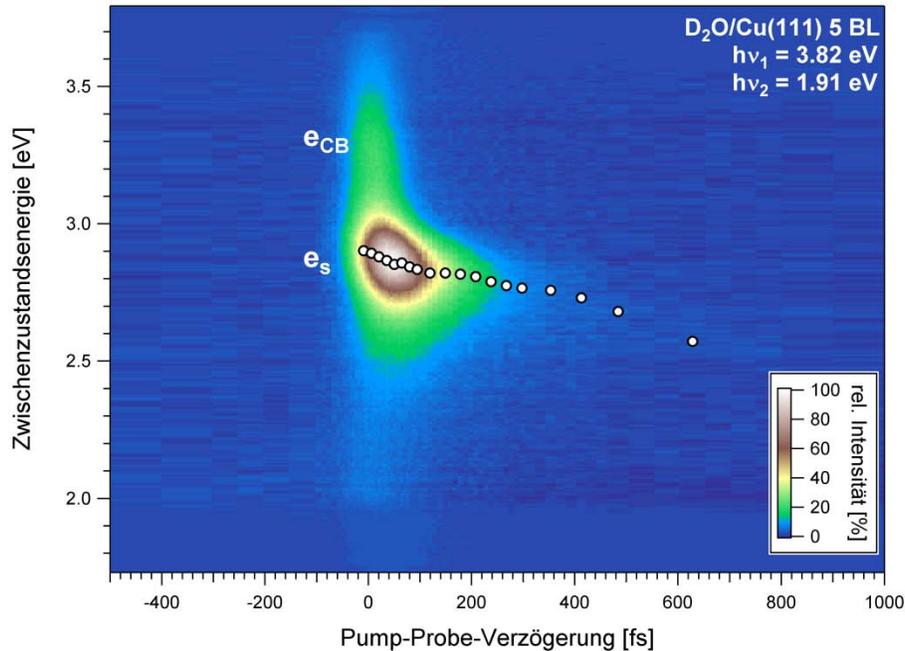


Abb. 4.1) Solvatisierungsdynamik in amorphen Eis

Um die Laserpulsdauer aus der dargestellten Messung zu erhalten und eine Zeitkonstante für den die Abnahme des Signals der solvatisierten Elektronen bestimmen zu können, wurde die Populationsdynamik der Intensitäten für  $e_{CB}$  und  $e_s$  in Abhängigkeit der *Pump-Probe*-Zeitverzögerung aufgetragen. Die sich daraus ergebenden Kurven sind in Abb. 4.2 gezeigt. Der kurzlebige Zustand  $e_{CB}$  wurde mit einer Gauss-Funktion angenähert.

$$f(x) = y_0 + A e^{-\left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2}$$

In dieser Formel beschreibt  $y_0$  die Verschiebung auf der y-Achse, auch Offset genannt,  $A$  ist die Amplitude,  $x-x_0$  die Punkte auf der x-Achse, also in diesem Falle die Verzögerung der Pulse. Die Variable  $\sigma$  charakterisiert die Breite der Gauss-Kurve. Diese wurde für die Ermittlung der Halbwertsbreite (FWHM) herangezogen

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma$$

Aus der Halbwertsbreite wurde sich unter der Annahme, dass beide Pulse gleich lang sind, eine Pulsdauer von 65 fs bestimmt.

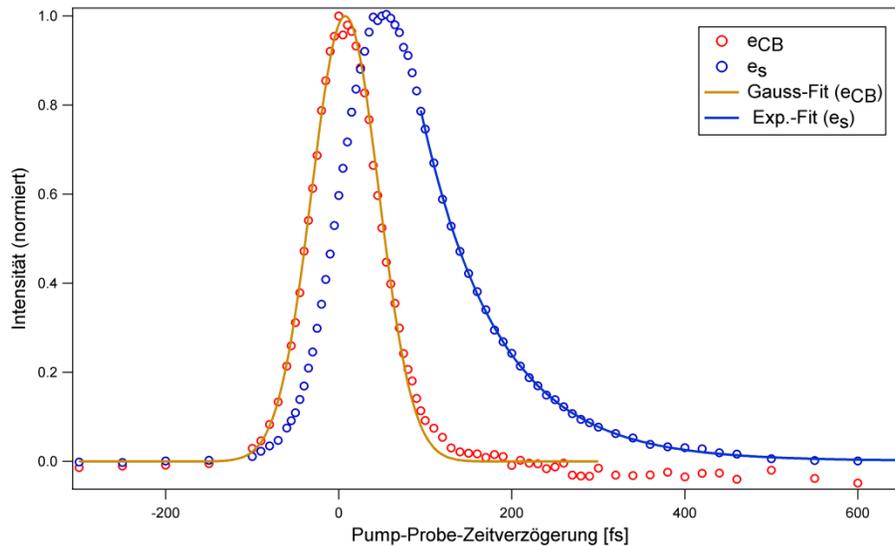


Abb. 4.2) Populationsdynamik von  $e_{CB}$  und  $e_s$

Die Populationsdynamik der solvatisierten Elektronen  $e_s$  wurde mit einer Exponentialfunktion angenähert. Aus dieser ergibt sich für deren Zerfall eine charakteristische Zeitkonstante  $\tau = 88$  fs, in welchem die Intensität auf  $1/e$  abfällt.

Trotz der fortschreitenden Solvatisierung, erkennbar an der Verschiebung des Peakmaximums mit der Zeit (Kreise in Abb. 4.1), zeigt die schnelle Zeitkonstante, dass sich die solvatisierten Elektronen noch im Bereich starker Kopplungen zwischen Elektron und Metall befinden. Eine schwache Kopplung würde sich in um mehrere Größenordnungen unterscheidende Lebensdauer und Zeitkonstante äußern.

Um nun eine mögliche Abhängigkeit des Signals der solvatisierten Elektronen von der Schichtdicke zu untersuchen, wurde das 2PPE-Experiment ebenfalls für Bedeckungen von 10, 15, 20 und 25 BL amorphen Eises durchgeführt. Dabei wurde zunächst festgestellt, dass die Signalintensität von  $e_{CB}$  und  $e_s$  mit wachsender Bedeckung abnimmt und bei 25 BL verschwinden (nicht gezeigt). Diese Abnahme der Intensität ist auf die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper zurückzuführen. Der Einfluss der mittleren freien Weglänge auf die solvatisierten Elektronen ist in Abb. 4.3 schematisch dargestellt. Die Elektronen sind, wie für dünne amorphe Eisschichten festgestellt wurde, im Volumen der Eisschicht nahe der Metalloberfläche lokalisiert (a) (siehe [Mey08]). Aufgrund der Unabhängigkeit der Entfernung

zwischen hydratisierten Elektronen und Metall bei wachsender Bedeckung, wird für höhere Schichtdicken die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen das Volumen zur Oberfläche durchdringen, stark reduziert (b). Die mittlere freie Weglänge für die Anregung mit den verwendeten niederen Photonenenergien<sup>3</sup> muss also  $< 25$  BL sein.

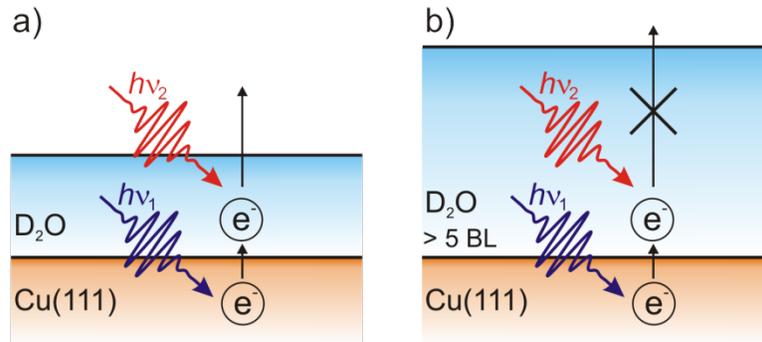


Abb. 4.3) Einfluss der mittleren freien Weglänge

Weiterhin wurde beim Anwachsen der Schichtdicke oberhalb von 5 BL eine Zunahme der Austrittsarbeit beobachtet. Durch diese Änderung nahm die Breite der gemessenen 2PPE-Spektren ab. Das Signal  $e_s$  wurde dadurch bei höheren Schichten abgeschnitten, und ließ sich ab ca. 15 BL nur noch eingeschränkt beobachten (nicht gezeigt).

Im nächsten Schritt wurde durch eine drastische Temperaturänderung während des Präparationsvorgangs die Morphologie des Eises verändert. Die bisher bei Temperaturen  $\geq 85$  K betrachteten amorphen Eisschichten waren kompakter Natur. Amorphes Eis, welches bei tieferen Temperaturen dosiert wird, weist eine poröse Morphologie auf. Die Arbeitstemperatur wurde also von 85 K bei Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff auf 35 K unter Verwendung von flüssigem Helium als Kühlmittel herabgesenkt. Für das poröse ASW wurde ebenfalls eine Änderung der Austrittsarbeit festgestellt. Im folgenden soll auf diese genauer eingegangen werden.

<sup>3</sup> Für die 2PPE-Messungen wurden Photonenenergien  $h\nu_1 \leq 4,2$  eV und  $h\nu_2 \leq 2,1$  eV benutzt.

#### 4.2 Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Abb. 4.4 zeigt die Austrittsarbeitsänderung von porösem ASW auf Cu(111) in Abhängigkeit der Dosis  $D$  in Langmuir (L) dargestellt. Langmuir ist eine in der Oberflächenphysik bzw. -chemie verwendete Einheit für die Dosis eines adsorbierten Gases. Sie entspricht dem Produkt des Partialdruck eines Gases mit der Dosierdauer. Es gilt:  $1 \text{ L} = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen, bei denen das  $\text{D}_2\text{O}$  vor der 2PPE dosiert wurde, wurden die Austrittsarbeiten hier mit einer Echtzeit-2PPE-Messung, die *während* des Dosierens durchgeführt wurde, ermittelt. Der Druck wurde über ein Ionisationsmanometer gemessen und vom Messprogramm protokolliert. Durch Integration des Drucks über die Zeit wurde die Dosis von  $\text{D}_2\text{O}$  in L erhalten. Da sich das Ionisationsmanometer in einem anderen Teil der Kammer befand und bisher noch keine Eichung von L zu BL durchgeführt wurde, konnte an dieser Stelle nur eine Abschätzung über die Bedeckung beim Dosieren über den Hintergrund gemacht werden. Eine sinnvolle Abschätzung ist, dass 2 L etwa 1 BL entsprechen.

Vergleicht man die in Abb. 4.4 dargestellte Kurve der Austrittsarbeit mit der Eichkurve in Abb. 3.6, ist ein deutlicher Unterschied im Minimum der Austrittsarbeit bei etwa 5 BL ersichtlich. Das Minimum liegt für die porösen Schichten im bei 10 – 20 L Bereich von 4.2 eV und damit ca. 200 meV höher als beim kompakten ASW.

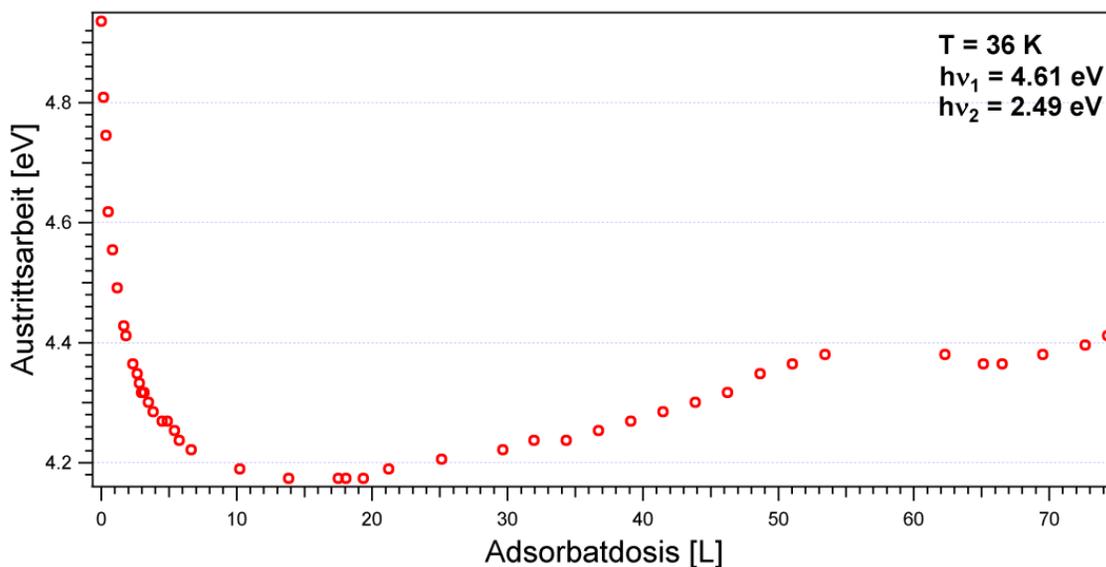


Abb. 4.4) Austrittsarbeitsänderung bei wachsender Bedeckung

Beim Wachstum der porösen amorphen Schicht binden weniger Moleküle direkt an das Metallsubstrat, so dass das Oberflächendipolmoment, welches sich durch den Ladungstransfer der Bindung verändert, ein anderes ist als bei kompaktem amorphem Eis.

Analog zu dem kompakten amorphem Eis, an dem die Bedeckungseichung durchgeführt wurde, ist bei der Ausbildung einer geschlossenen Schicht das Minimum der Austrittsarbeit erreicht. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, ist die bei 10 L der Fall. Danach bleibt sie zunächst konstant, steigt aber ab 20 L wieder an. Das Oberflächendipolmoment wird demnach wieder größer, aber warum?

Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich die Struktur des porösen ASW mit anwachsender Schichtdicke plötzlich ändert, muss der erhöhte Oberflächendipol auf andere Effekte zurück zu führen sein. Ein solcher Effekt könnte das Ansammeln von negativer Ladung an der Oberfläche sein. In Abb.4.5 ist diese Aufladung schematisch dargestellt. Für die Schichten  $> 5$  BL werden Elektronen aus dem Metallsubstrat bis zur Eis-Vakuum-Grenzfläche angeregt (gelb). In eventuell in dieser Region vorhandenen Potentialminima (nicht gezeitgt), könnten diese Elektronen eine endliche Lebensdauer besitzen bevor sie wieder in das Metall relaxieren.

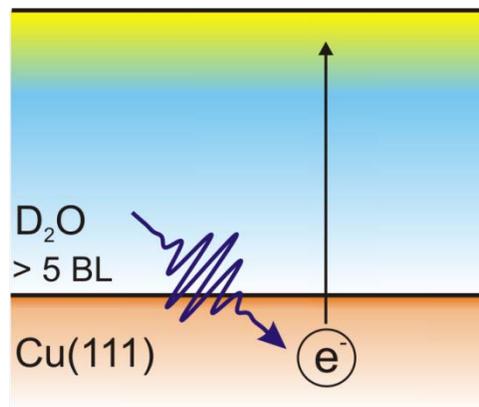


Abb. 4.5) Aufladung der Oberfläche in porösem ASW

Beim Erreichen einer ausreichend hohen Schichtdicke, würde dieser Effekt zur Entkopplung der Elektronen vom Metall führen, was das Auftreten langlebiger Elektronen zur Folge hätte. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, konnte der Effekt der Aufladung durch die Beobachtung langlebiger Elektronen bestätigt werden.

### 4.3 Langlebige Elektronen in amorphem Eis

Wie bereits im Grundlagenteil diskutiert, sind gefangene Elektronen in kristallinem Eis um 17 Größenordnungen langlebiger als die solvatisierten Elektronen, die im vorangegangenen Kapitel beobachtet wurden. Eine solch langlebige Spezies kann in einem herkömmlichen 2PPE Experiment nicht sichtbar gemacht werden, da die zeitliche Verzögerung der *Pump-Probe*-Laserpulse im Bereich von Sekunden und Minuten liegen, müssen die Anregung von Elektronen aus dem Metall in die Eisschicht und die darauf folgende Abfrage müssen in Echtzeit erfolgen. Durch das Einsetzen eines programmierbaren *Shutter*-Systems in den Strahlengang war es möglich, die 2PPE-Messung als „Echtzeit-*Pump-Probe*-Experiment“ umzusetzen, um die Existenz gefangener Elektronen zu testen. Eine beispielhafte Darstellung dieses Experiments ist in Abb. 4.6 zu sehen.

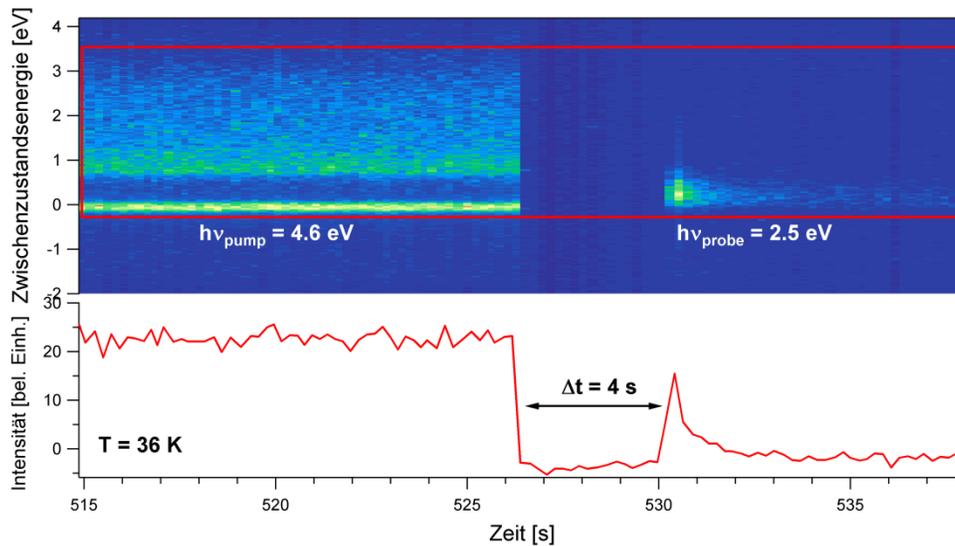


Abb. 4.6) „Echtzeit-*Pump-Probe*-Experiment“

Im oberen Teil der Abbildung ist in einem 2D-Plot die Intensität der Photoelektronen in Falschfarben in Abhängigkeit der Zwischenzustandsenergie in eV und der Echtzeit in s abgebildet. Der untere Teil zeigt die Intensität in beliebigen Einheiten integriert über die rot markierte Fläche, ebenfalls in Abhängigkeit der Zeit in s. Die *Shutter* wurden nun so programmiert, dass zunächst die Anregung der Elektronen in die Eisschicht mit ultraviolettem Licht der Photonenenergie  $h\nu_{pump}$  von 4.6 eV über eine feste Zeit von in der Regel 40 s erfolgt, währenddessen der zweite Strahl blockiert wird. Die Abfrage durch  $h\nu_{probe}$  mit sichtbarem Licht

einer Energie von 2.5 eV erfolgt für etwa 10 s bei Blockierung von  $h\nu_{pump}$ . Die Zeitauflösung wird dabei über die Variation der *Pump-Probe*-Verzögerung  $\Delta t$  erreicht, während der beide Strahlen blockiert werden.

Im UV-Anregungsspektrum können erste deutliche Anzeichen der langlebigen Elektronen in Form eines relativ breiten Signals geringer Intensität mit einem Maximum der Zwischenzustandsenergie etwa bei 2.3 eV sichtbar gemacht werden. Damit liegen die gefangenen Elektronen deutlich unterhalb der Energie der solvatisierten Elektronen  $es$  bei 2.9 eV. Diese Differenz von 600 meV liefert bereits einen Anhaltspunkt für die effektivere Stabilisierung der Elementarladung im Eis. Um zu testen, ob es sich um die langlebige Spezies handelt, wird die angeregte Elektronenpopulation nach 10 s Dunkelheit mit sichtbarem Licht abgefragt. Tatsächlich können noch Elektronen nachgewiesen werden. Diese liegen, aufgrund der niedrigeren Photonenenergie auch bei 2 eV niedrigeren Energien im Spektrum.

In der Abbildung ist deutlich der Anregungsprozess durch  $h\nu_{pump}$  zu erkennen, in dem die Intensität annähernd konstant ist. Nach dem Schließen beider *Shutter* für  $\Delta t$  sinkt die Intensität auf 0, und steigt dann beim Freigeben des Strahls für den Abfrageprozess mit  $h\nu_{probe}$  kurzzeitig wieder an. Dieser Anstieg der Intensität ist nur von sehr kurzer Dauer, was bereits auf einen sehr schnellen effektiven *Probe*-Prozess der gefangenen Elektronen hinweist. Nach dem Abfall der Intensität ist noch eine von 0 verschiedene Restintensität vorhanden, welche auf ein nicht mit  $h\nu_{pump}$  korreliertes 2PPE-Signal des sichtbaren Lichts zurückzuführen ist.

Aus den aufgenommenen Echtzeit-2D-2PPE-Spektren (siehe Abb. 4.6 ) wurden jeweils Schnitte parallel zur Energieachse durchgeführt, um das mit sichtbarem Licht abgefragte Signal der gefangenen Elektronen nach verschiedenen Verzögerungen in einer eindimensionalen Darstellung zu erhalten. In Abb. 4.7 ist ein solcher Schnitt dargestellt. Zu sehen ist (in blau) der Verlauf der Intensität des Signals in Abhängigkeit der Zwischenzustandsenergie relativ zum Fermi-Niveau und (in rot) die verwendete *Fit*-Funktion um die Amplitude und das Peakmaximum bestimmen zu können. Das Signal wurde mit Hilfe von zwei Gauss-Funktionen angenähert.

$$\begin{aligned}
 x < x_0: f(x) &= C_0 + Ae^{-\frac{(x-x_0)^2}{\sigma_1^2}} \\
 x \geq x_0: f(x) &= C_0 + Ae^{-\frac{(x-x_0)^2}{\sigma_2^2}}
 \end{aligned}$$

Die in den Formeln enthaltenen Parameter sind ebenfalls in Abb. 4.7 zu sehen. Dabei ist  $C_0$  der Offset der Intensität,  $A$  die Amplitude,  $x_0$  die Energie am Peakmaximum. Die Variablen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  beschreiben die Breite der jeweiligen Gauss-Funktion.

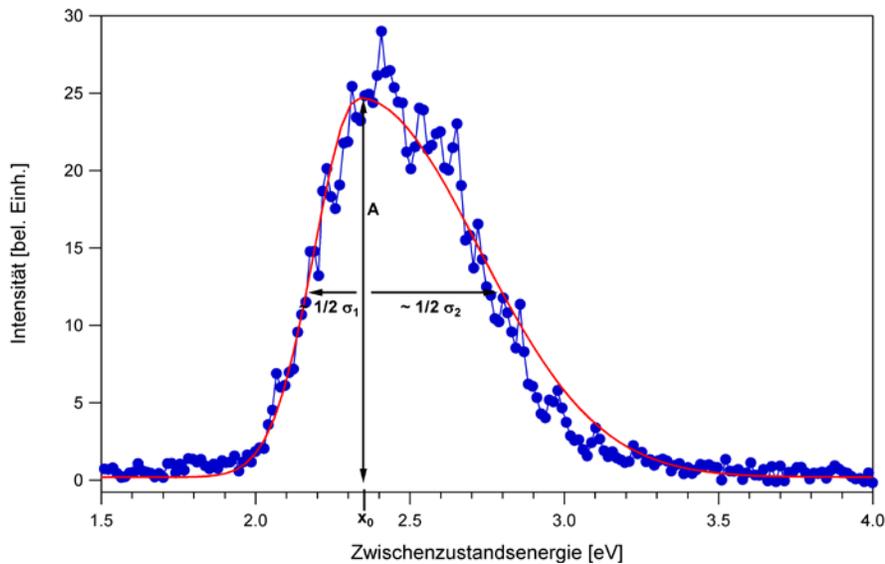


Abb. 4.7) Signal langlebiger Elektronen mit Gauss-Näherung

Der zeitliche Verlauf dieses Signals als Funktion der *Pump-Probe-Zeitverzögerung* ist in der nachfolgenden Abb. 4.8 gezeigt. Auch in dieser Darstellung ist analog die 2PPE-Intensität in Abhängigkeit der Zwischenzustandsenergie und die entsprechende *Fit-Funktion* dargestellt, jedoch zu verschiedenen Verzögerungszeiten  $\Delta t$ . Das Signal der gefangenen Elektronen ließ sich für alle untersuchten Schichtdicken von 20 bis 35 BL gleichermaßen bis Verzögerungszeiten  $\Delta t = 180$  s beobachten. Das Peakmaximums liegt dabei zunächst bei 2,34 eV und sinkt innerhalb der 180 s um 100 meV auf 2.24 eV. Diese Änderung ist deutlich geringer und läuft im Vergleich zu der Änderung um mehrere hundert meV auf der Femtosekunderskala bei den solvatisierten Elektronen um 15 Größenordnungen langsamer ab. Der enorme Größenunterschied in den Zeitskalen lässt sich zum einen auf die durch die tiefen Temperaturen eingeschränkte Molekülbewegung zurückführen und zum anderen auch auf die energetische Lage des Elektrons. Es befindet sich vermutlich durch die starke Abschirmung durch die hohe Potentialbarriere und der großen Entfernung von der Metalloberfläche nahe dem in der Marcus-Theorie angegebenen Gleichgewichtszustand  $q_0$  am Minimum der Parabel (siehe Abb. 2.2). Die Umorientierung der  $D_2O$ -Moleküle die zum Erreichen von  $q_0$  nötig ist, kann nur sehr langsam erfolgen.

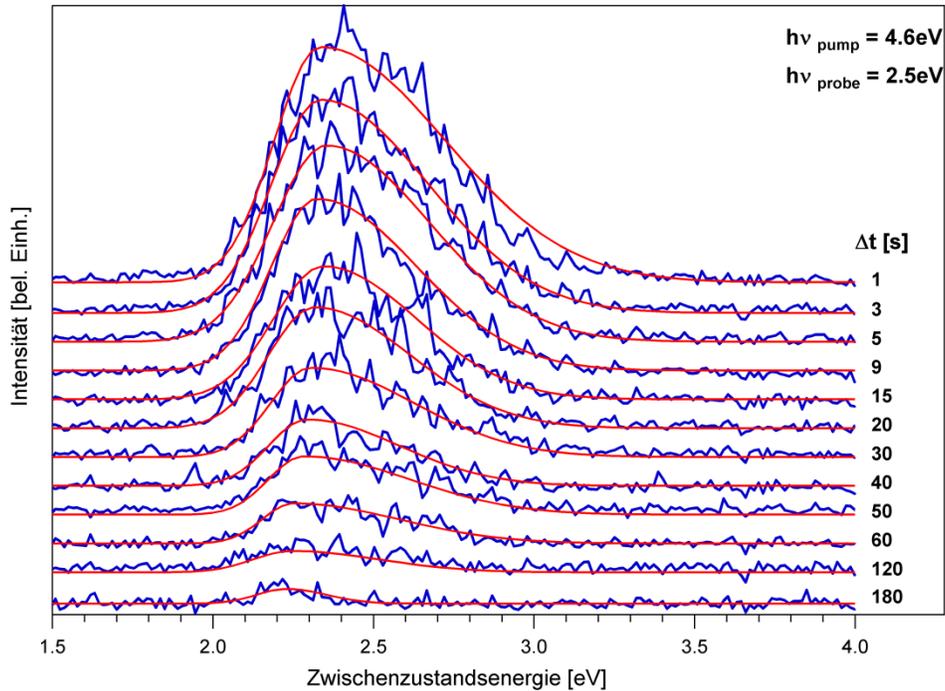


Abb. 4.8) Signal langlebiger Elektronen zu verschiedener Zeit

Um für die gefangenen Elektronen eine Zerfallskonstante bestimmen zu können, wurden die aus den Gauss-Funktionen (siehe Abb.4.7) ermittelten Amplituden in Abhängigkeit der *Pump-Probe*-Zeitverzögerung aufgetragen. Eine solche Auftragung ist in Abb. 4.9 auf der folgenden Seite exemplarisch für unterschiedliche Schichtdicken gezeigt. Für den Zerfall langlebiger Elektronen ist bekannt dass dieser multiexponentiell verläuft [Gah02]. Der Rücktransfer der Elektronen wird durch die fortschreitende Solvatisierung und damit einhergehende schwächer werdende Kopplung fortwährend verlangsamt. Daraus ergibt sich eine sich stets verändernde Zeitkonstante. Für die im „Echtzeit-*Pump-Probe*-Experiment“ auf Schichten von 20 bis 35 BL beobachteten Elektronen konnte der Zerfall jeweils mit einer doppelten Exponentialfunktion gut angenähert werden. Daraus ergaben sich zwei Zeitkonstanten,  $\tau_1$  für den langsamen Zerfall und  $\tau_2$  für den schnelleren zu Beginn der Messung. Sie sind der Abbildung als Mittelwerte und Standardabweichung aller gemessenen Zerfallszeiten zu sehen. Wie aus den gezeigten Beispielen ersichtlich ist, unterscheiden sich die Zerfälle der gefangenen Elektronen für die verschiedenen Schichten kaum, sondern hauptsächlich im Offset. Diese Unabhängigkeit der Zerfälle von der wachsenden Schichtdicke verdeutlicht, dass der Prozess des Tunnelns für Schichten  $\geq 20$  BL bei

porösen ASW nicht mehr der ratenbestimmende Schritt für den heterogenen Elektronentransfer darstellt. Die gefangenen Elektronen sind durch die Entfernung zum Metall und die durch die trapping sites bedingte Potentialbarriere stark in diesen lokalisiert und nur noch sehr schwach an es gekoppelt. Im Gegensatz zum Tunnelbild, in welchem der Ladungstransfer kritisch vom Abstand der Elektronen zum Metall abhängt (siehe Formel in Kap. 2.1) ist der Zerfall der gefangenen Elektronen unabhängig von der Schichtdicke, obwohl sie an der Vakuumgrenzfläche der Eisschichten liegen<sup>4</sup>. Der HET wird nun besser mit der Marcus-Theorie für schwache elektronische Kopplung beschrieben, wonach thermische Fluktuation der D<sub>2</sub>O-Moleküle ein Absinken der Potentialbarriere auslöst, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit drastisch erhöht wird.

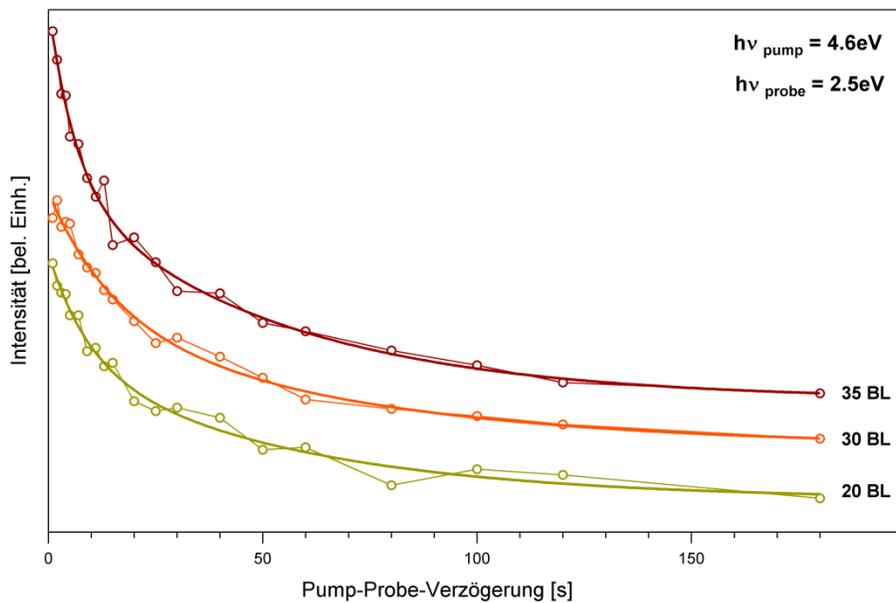


Abb. 4.9) Zerfallskurve der langlebigen Elektronen

Zum Vergleich der beiden<sup>5</sup> im porösen ASW ablaufenden Transferprozesse sind diese einmal in Abb. 4.10 auf der nächsten Seite Form eines Energieschemas dargestellt. Zu sehen sind die im

<sup>4</sup> Mit Hilfe eines Xe-Titrationsexperiments (analog zu [Mey08]) konnte gezeigt werden, dass die Elektronen an der Eis-Vakuum-Grenzfläche liegen.

<sup>5</sup> Vom Zustand es ist bekannt, dass dieser sowohl in kompaktem, als auch in porösem ASW vorkommt [Stä07].

Verlauf des Potentials zwischen Fermi- und Vakuum-Niveau befindlichen lokalen Minima, die durch die poröse amorphe Struktur verursacht werden. Das Potentialminimum nahe der Cu(111)-Oberfläche zeigt die sogenannten *solvation sites*. Das niederenergetische Äquivalent, die *trapping sites*, befinden sich dagegen direkt an der Vakuumgrenzfläche des Eises. Durch die Anregung eines Elektrons durch ein Photon  $h\nu$  kann dies, aufgrund der starken Kopplung des CB des  $D_2O$  mit dem Metall, über das CB in die Potentialminima gelangen. Die Elektronen in den entsprechenden Minima sind in der Abbildung als schematische Wellenfunktionen eingezeichnet. Im Fall der solvatisierten Elektronen (grün) gibt es, bedingt durch die geringe Entfernung zum Metall, einen großen Überlapp der Elektronenwellenfunktion mit eben diesem. Der mit dem gestrichelten Potentialverlauf angedeutete Solvatisierungsprozess kann durch die langsamere Kernbewegung nicht schnell genug ablaufen um das Elektron effektiv abzuschirmen. Es kommt wegen der starken Kopplung zum Tunneln durch die Potentialbarriere im Bereich von fs. Gleichzeitig findet an der Vakuumgrenzfläche für die gefangenen Elektronen (rot) durch große Entfernung bei dicken Schichten und die hohe Potentialbarriere eine starke Abschirmung statt. Die Wellenfunktion wird in dem tiefen Potentialminimum eingeschnürt und dadurch stark lokalisiert und nur noch sehr schwach ans Metall gekoppelt. Ein Tunneln ist an dieser Stelle nicht möglich. Erst durch eine thermisch aktivierte Umorientierung der  $D_2O$ -Moleküle (gestrichelter Potentialverlauf) wird die Barriere verkleinert. Das Elektron kann dann über CB zurück in das Metall tunneln. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist jedoch in diesem Fall an die thermisch induzierte Kernbewegung der  $D_2O$ -Moleküle gebunden.

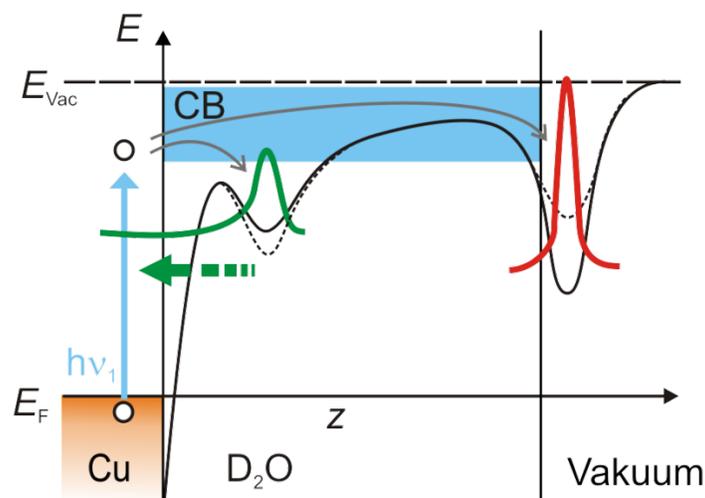


Abb. 4.10) Vergleich ultraschneller und langlebiger Elektronen am porösen ASW

## 5. Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung des heterogenen Elektronentransfers (HET) und der Solvatisierungsdynamik an der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und einer Adsorbatschicht polarer Moleküle mittels Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE). Untersucht wurde in diesem Fall die Grenzfläche von adsorbierten  $D_2O$  auf der Cu(111)-Oberfläche.

Hierbei konnten die beiden Grenzfälle des HET, den Bereich der starken und der schwachen Kopplung, im Modellsystem  $D_2O/Cu(111)$  innerhalb der gleichen Phase - amorphes  $D_2O$  (ASW) – beobachtet werden. Dafür wurde zunächst eine Abhängigkeit der solvatisierten Elektronen von der Schichtdicke in kompaktem ASW bei Probertemperaturen von 85 K untersucht. Begonnen wurde mit der Beobachtung der ultraschnellen Dynamik von solvatisierten Elektronen bei einer Schichtdicke von 5 BL. Es waren die zwei charakteristischen Signale  $e_{CB}$ , für den Übergang von der Elektronen aus CB in ein Potentialminimum, und  $e_s$ , als das innerhalb von fs zu niedrigeren Energien schiebende Signal des Solvatisierungsprozess, sichtbar. In den weiteren 2PPE-Messungen wurde eine Abnahme der Signalintensität der solvatisierten Elektronen bei höherer Bedeckung festgestellt, was auf eine nur geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen in festem  $D_2O$  schließen lässt. Es wurden jedoch keine langlebigen Elektronen detektiert.

Nach der Änderung der Morphologie der Eisstruktur von kompakten amorphem Eis zu Schichten von porösem ASW konnte eine deutliche Erhöhung der Austrittsarbeit festgestellt werden. Sie nahm für größere Schichtdicken sogar weiter zu. Diese Beobachtung legte nahe, dass sich an der Vakuumgrenzfläche negative Ladung ansammelt, die zu einer Erhöhung des Oberflächendipols führt, was wiederum auf das Vorhandensein langlebiger Elektronen schließen ließ. Durch ein *Pump-Probe*-Experiment auf Sekundenzeitskala konnte diese Interpretation bestätigt werden. Ab einer Bedeckung von 20 BL porösen ASWs auf Cu(111) wurden langlebige Elektronen bis in den Bereich von mehreren Minuten nachgewiesen. Sie sind ab dieser Schichtdicke also nur sehr schwach an das Metall gekoppelt. Aus 2PPE-Experimenten ergab sich, dass deren Zerfall auf Minutenzeitskala für alle Schichtdicken  $> 20$  BL gleich war. Diese Unabhängigkeit des Zerfalls von der Schichtdicke und dem daraus resultierenden Abstand zum Metallsubstrat zeigt, dass Tunneln nicht der ratenbestimmende Schritt für den Transferprozess ist. Vielmehr sorgen thermische Fluktuationen der Wassermoleküle für den Zerfall auf Minutenzeitskala.

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich an der Grenzfläche von porösem amorphem D<sub>2</sub>O mit Cu(111) sowohl die ultraschnelle Elektronentransferdynamik im Bereich der starken Kopplungen beobachten lässt, als auch der langsame Zerfall langlebiger Elektronen, welche sich im Grenzfall der Marcus-Theorie durch thermische Fluktuationen begründen lassen. Durch die praktisch leicht umsetzbare Variation der Schichtdicke lassen sich zwei Grenzfälle beobachten, die sich eigentlich um mehr als 15 Größenordnungen unterscheiden.

## Literaturverzeichnis

- [Bov09] U. Bovensiepen et al., *A Dynamic Landscape from Femtoseconds to Minutes for Excess Electrons at Ice-Metal Interfaces*, Journal of Physical Chemistry C **113**,(2009) 979.
- [Dei11] J.-C. Deinert, *Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie: Aufbau und Charakterisierung des Experiments anhand der Cu(111)- und der D2O/Cu(111)-Oberfläche*, Diplomarbeit (2011), Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik.
- [Ech04] P.M. Echenique et al., *Decay of electronic excitations at metal surfaces*, Surface Science Reports **52**, (2004) 219.
- [FS95] T. Fauster, W. Steinmann, *Two-photon photoemission spectroscopy of image states*, Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research, P. Halevi, Ed., Elsevier, Amsterdam **2**, (1995) 347.
- [Gah02] C. Gahl et al., *Ultrafast Dynamics of Electron Localization and Solvation in Ice Layers on Cu(111)*. Physical Review Letters **89**, (2002) 107402.
- [Gah03] C. Gahl et al., *Ultrafast electron solvation dynamics in D2O/Cu(111): influence of coverage and structure*, Surface Science **532-535**, (2003) 108.
- [Mar56] R A. Marcus, *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Elektron Transfer*, Journal of Chemical Physics **24**, (1956) 966.
- [Mey08] M. Meyer et al., *Determination of the electron's solvation site on D2O/Cu(111) using Xe overlayers and femtosecond photoelectron spectroscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics **10**, (2008) 4932.
- [SO77] T. Shibaguchi, H. Onuki, *Electronic Structures of Water and Ice*, Journal of the Physical Society of Japan **42**, (1977) 152.
- [Stä07] J. Stähler et al., *Impact of Ice Structure on Ultrafast Electron Dynamics in D2O Clusters on Cu(111)*, Physical Review Letters **98**, (2007) 206105.