

# A Bildladungszustände vor der Ru(001)-Oberfläche

Eine wichtige Grundlage für das Verständnis der Elektronendynamik an adsorbatbedeckten Oberflächen ist die Kenntnis der elektronischen Struktur der sauberen Substratoberfläche. Dabei kommt an Metalloberflächen den Bildladungszuständen besondere Bedeutung zu, da das Bildladungspotential, wenn auch in abgeschirmter Form, auch die elektronischen Zustände auf der bedeckten Oberfläche beeinflusst.

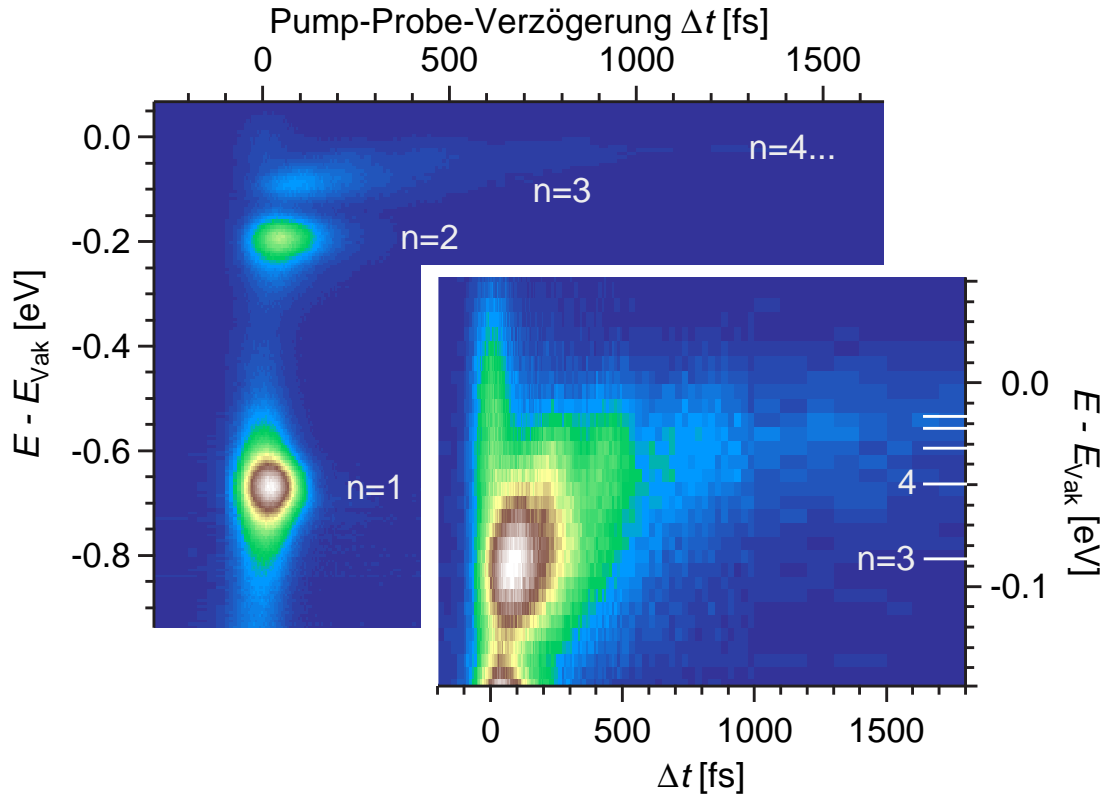
Auf Cu(111) ist die Dynamik der Bildladungszustände sowohl auf der sauberen als auch auf der adsorbatbedeckten Oberfläche intensiv mittels zeitaufgelöster 2PPE untersucht worden (vgl. Kap. 2.2.3). Für die Ru(001)-Oberfläche hingegen existiert lediglich eine Arbeit, die sich aber auf den Einfluss adsorbierter Xe-Schichten konzentriert [Ber00b]. Von den Bildladungszuständen der sauberen Oberfläche konnte bei jenen Untersuchungen nur der energetisch niedrigste ( $n=1$ ) spektroskopiert werden.

Aufgrund der Bandlücke in der projizierten Bandstruktur kann sich auf der Ru(001)-Oberfläche die ganze zum Vakuumniveau konvergierende Rydberg-Serie gebundener Bildladungszustände ausbilden (vgl. Kap. 2.2.3). Im Rahmen dieser Arbeit ist es nun gelungen, auch die Zustände mit höheren Quantenzahlen  $n$  zu untersuchen. Um Elektronen in diese Zustände anregen zu können, ist eine Photonenenergie von der Größe der Austrittsarbeit  $\Phi$  erforderlich, für die auf dem verwendeten Kristall ein Wert von  $5.40 \pm 0.02$  eV gemessen wurde<sup>1</sup>. Dieser Wert entspricht gerade der maximalen Photonenenergie, die durch Frequenzverdopplung des *Signal* aus dem VIS-OPA erreicht werden konnte. Die Energie pro Puls bei 5.40 eV beträgt nur noch weniger als 0.1 nJ bei Pulslängen von 70–80 fs. Um die damit erreichbare kleine Population der Bildladungszustände möglichst effizient abzufragen, wurden hierfür 25 % der Verstärkerleistung bei einer Photonenenergie von 1.56 eV verwendet.

Abbildung A.1 zeigt in Falschfarbendarstellung eine zeit- und energieaufgelöste *Pump-Probe*-Messung im Energiebereich der Bildladungszustände bei einer Probertemperatur von etwa 40 K. Da die energetische Lage der Bildladungszustände ans Vakuumniveau gekoppelt ist, ist dieses hier als Referenzenergie für die Energieachse gewählt. Die Zustände mit  $n=1$  und  $n=2$  sind als klar separierte Peaks erkennbar. Für die weiteren Bildladungszustände überlappen die Peaks bereits wegen der spektralen Breite der Laserpulse. Innerhalb der zum Vakuumniveau konvergierenden Serie ergeben sich 2 Trends: Die Lebensdauer der Zustände nimmt zum Vakuumniveau hin zu, die Intensität fällt ab. Dabei handelt es sich um zwei Seiten derselben Medaille. Dadurch, dass sich die Elektronen in Zuständen mit steigendem  $n$  zunehmend weiter von der Oberfläche entfernen und der Überlapp mit Metallzuständen abnimmt, sinkt sowohl die Wahrscheinlichkeit für Streuprozesse mit

---

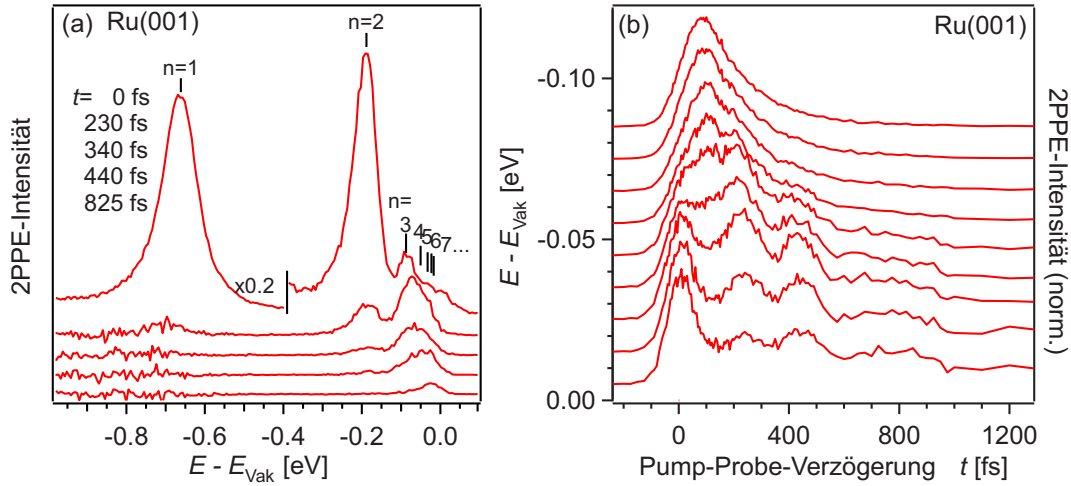
<sup>1</sup>Der Literaturwert für die Austrittsarbeit von Ru(001) liegt bei 5.44 eV [Ber00b].



**Abbildung A.1:** zeitaufgelöstes 2PPE-Spektrum der Bildladungszustände auf Ru(001) mit  $h\nu_1=5.40$  eV und  $h\nu_2=1.56$  eV :  $n=1-3$  können energetisch aufgelöst werden. Für höhere Zustände werden Quantenschwebungen beobachtet, deren Perioden den energetischen Abständen der Zustände entsprechen (siehe Inset).

Metallelektronen, die zum Zerfall der Population führen, als auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus dem Metall in den Bildladungszustand angeregt wird. Der Energiebereich der Zustände mit  $n \geq 3$  ist im unteren Teil der Abb. A.1 vergrößert mit anderer Farbskalierung dargestellt. Die kohärente Anregung mehrerer Zustände führt zu Quantenoszillationen im 2PPE-Signal (vgl. Kap. 2.5.1), deren Periode mit dem energetischen Abstand der überlagerten Zustände in Zusammenhang steht.

Wie in Kap. 2.2.3 beschrieben, lassen sich Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildladungszustände näherungsweise berechnen, wenn man den Wert des Quantendefekts  $a$  kennt. In Abbildung A.2 sind Schnitte aus dem Datensatz von Abbildung A.1 dargestellt. Aus den Spektren (a) ergeben sich Bindungsenergien der ersten beiden Bildladungszustände von  $661 \pm 20$  und  $187 \pm 15$  meV. Für den Quantendefekt ergibt sich daraus gemäß Gleichung 2.5 ein Wert von  $a=0.134$ . Die hiermit berechneten energetischen Positionen sind in den Spektren jeweils als Striche markiert. Im Spektrum bei  $\Delta t=0$  fs ist der  $n=3$ -Zustands noch auflösbar. Die experimentelle Bindungsenergie von  $87 \pm 10$  meV stimmt mit der nach der Quantendefektformel berechneten sehr gut überein. Nach 230 fs besteht das Signal hauptsächlich aus einer Überlagerung von  $n=3$  und  $n=4$ , zu späteren Zeiten gewinnen



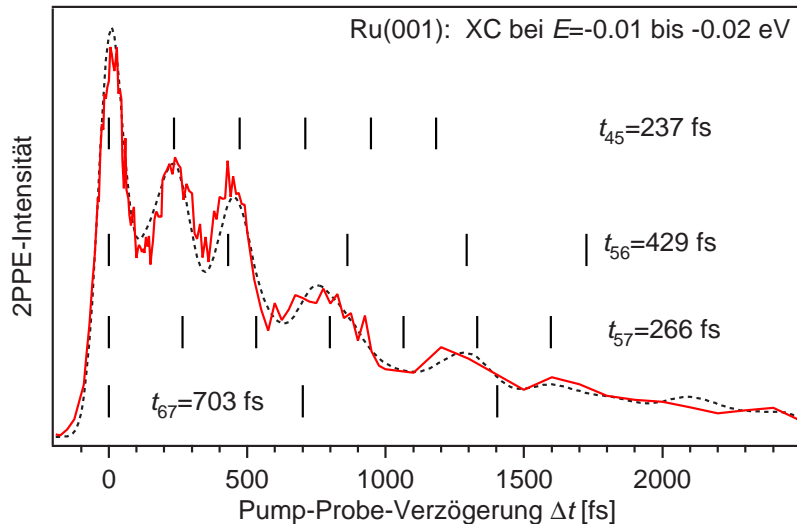
**Abbildung A.2:** Bildladungszustände auf Ru(001): (a) Spektren bei verschiedenen *Pump-Probe*-Verzögerungen  $\Delta t$ . (b) Normierte Kreuzkorrelationen bei Energien knapp unterhalb  $E_{\text{Vak}}$ , jeweils gemittelt über 10 meV. Die Kurven sind vertikal so verschoben, dass die Einteilungen der Energieachse gerade den Grenzen der Mittelungsintervalle entsprechen.

entsprechend den längeren Lebensdauern die Zustände mit größerem  $n$  an Gewicht.

In Übereinstimmung mit der Abschätzung aus der Linienbreite aus [Ber00b] ergibt sich aus der Kreuzkorrelation im Energiebereich des Zustands mit  $n=1$  eine Lebensdauer von  $11 \pm 2$  fs. Die Lebensdauer des  $n=2$ -Zustands beträgt  $57 \pm 5$  fs. Für die Linienbreiten bei  $\Delta t=0$  findet man  $61 \pm 5$  meV für den  $n=1$ -Zustand,  $22 \pm 4$  meV für  $n=2$ . Diese Werte sollen lediglich als Vergleichswert für die delokalisierten Zustände auf der wasserbedeckten Oberfläche dienen. Auf eine detaillierte Analyse der Linienbreiten zur Ermittlung der Dephasierungszeiten wird an dieser Stelle verzichtet, da hierzu genaue Kenntnis der spektralen Form der beiden Laserpulse erforderlich wäre [Ber01, Bog02].

Für den Energiebereich zwischen  $n=3$  und dem Vakuumniveau zeigt Abbildung A.2 (b) auf ihr Intensitätsmaximum normierte Kreuzkorrelationen, die jeweils über einen Energiebereich von 10 meV gemittelt wurden. Sie sind jeweils so verschoben, dass ihre Nulllinien bei negativen  $\Delta t$  die mittlere Energie des Messintervalls anzeigen. Die oberste Kurve ist eine Kreuzkorrelation bei der Energie des  $n=3$ -Zustands. Der energetische Abstand zum Zustand mit  $n=4$  ist mit fast 37 meV noch zu groß, als dass hier eine Überlagerung zustande kommen könnte. Deshalb kann hier noch direkt die Lebensdauer des  $n=3$ -Zustands bestimmt werden. Sie beträgt  $174 \pm 10$  fs.

Wie gut die Näherung eines konstanten Quantendefekts für die ganze Reihe der Bildladungszustände erfüllt ist, kann man anhand des zeitlichen Verlaufs der Quantenschwebungen überprüfen. Bei den folgenden Kreuzkorrelationen bis ca. 30 meV an das Vakuumniveau heran tauchen leichte Intensitätsmodulationen auf, deren Periode im Rahmen der Messgenauigkeit mit der der Quantenschwebung zwischen  $n=3$  und  $n=4$  mit nominell  $\tau_{45}=112.5$  fs übereinstimmt. Ab 40 meV wird die Schwebung 4–5 dominant mit einer Periode von 236.7 fs. Nahe dem Vakuumniveau ergibt sich eine Überlagerung aus den Zuständen  $n=4$ –7. Für höhere  $n$  ist die Anregungswahrscheinlichkeit zu gering, als dass



**Abbildung A.3:** Quantenschwebungen zwischen Bildladungs Zuständen auf Ru(001): Kreuzkorrelation im Bereich  $E - E_{\text{vak}} = -10$  bis  $-20$  meV

die Perioden noch identifiziert werden könnten. Bei  $\Delta t = 0$  fs ergibt sich ein scharfer Peak, der teilweise dadurch zustande kommt, dass energetisch naheliegende Bildladungs Zustände nicht-resonant angeregt werden (vgl. Kap. 2.5). Darüberhinaus gibt es Signalbeiträge von kurzlebigen Zuständen bei Energien um  $1.55$  eV über  $E_F$  für die *Pump*- und *Probe* vertauscht sind.

In Abbildung A.3 ist exemplarisch die Kreuzkorrelation  $10$ – $20$  meV unterhalb des Vakuumniveaus zusammen mit einer nach den optischen Bloch-Gleichungen berechneten Kurve gezeigt, die die Quantenschwebungen gut wiedergibt. Um die Zahl der freien Parameter zu beschränken, wurden bei der Anpassung an die Messdaten lediglich die Gesamtamplitude und die Lebensdauern der beiden niedrigsten beitragenden Bildladungs Zustände als offene Parameter zugelassen, die Populationswahrscheinlichkeiten und Lebensdauer der weiteren Zustände wurden  $\propto (n + a)^{-3}$  bzw.  $\propto (n + a)^3$  aus denen des niedrigsten berechnet. Für den Quantendefekt  $a$  ist der experimentell bestimmte Wert eingesetzt.

Das Fit-Programm, das von der Arbeitsgruppe um U. Höfer (derzeit Uni Marburg) zur Berechnung der Quantenschwebungen auf Cu(100) entwickelt wurde<sup>2</sup>, macht zur Reduzierung des Rechenaufwands einige Näherungen, die allerdings auf die Dynamik zu Zeiten, bei denen *Pump*- und *Probe*-Puls nicht mehr überlappen, keinen signifikanten Einfluss haben. Eine detaillierte Beschreibung der Fit-Routine findet sich in [Ber01].

Zusätzlich zu Messdaten und Fitkurve sind außerdem die nach den Bindungsenergien zu erwartenden Maxima aus der Überlagerung der Zustände  $n=4$ – $7$  als vertikale Striche eingetragen. Die ersten beiden Maxima sind noch von der Schwebung zwischen  $n=4$  und  $5$  dominiert. Wegen des schnelleren Zerfalls der Population des  $n=4$  übernehmen danach  $n=5$  und  $6$  die Führung. Insgesamt werden die Schwebungen mehr und mehr ausgeglichen, da einerseits durch die Dephasierung die Kohärenz verloren geht und andererseits die einzelnen Schwebungen immer mehr aus dem Takt geraten.

---

$n$	$E - E_{\text{Vak}}$ [eV]	$\tau$ [fs]
1	-0.661±0.020	11±2
2	-0.187±0.015	57±5
3	-0.087±0.010	174±10 (180±15)
4	(-0.050)	(413±35)
5	(-0.032)	(791±60)
6	(-0.023)	
7	(-0.017)	

In nebenstehender Tabelle sind die Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildladungszustände zusammengefasst. In Klammern stehende Werte sind durch Extrapolation unter Verwendung des experimentell bestimmten Quantendefekts berechnet. Insgesamt bestätigen sich also die Gesetzmäßigkeiten für Bildladungszustände. Die Lebensdauer für den  $n=1$ -Zustand stimmt exakt mit der überein, die von Berthold *et al.* [Ber00b] aus der Linienbreite bestimmt wurde. Sie ist deutlich kürzer als die der  $n=1$ -Bildladungszustände auf Cu(111) ( $\tau=23$  fs bei  $T=100$  K [Wei02]) und Cu(001) ( $\tau=35$  fs [Wei02]). Gleiches gilt für Zustände mit größerem  $n$ . Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in Ruthenium der Phasenraum für die Relaxation über Elektron–Loch-Paarbildung insbesondere durch die teilweise unbesetzten d-Bänder deutlich größer ist als in dem Edelmetall Kupfer (vgl. Kap. 2.2.2).

---

<sup>2</sup>und für diese Berechnungen freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde

