

## Kapitel 3

# Zeitaufgelöste 2PPE-Spektroskopie an deponierten Silber-Clustern

Nachdem in Kap. 2 das Gleichgewichtsverhalten der Systeme  $\text{Ag}_n/\text{HOPG}$  ( $n = 2 - 9$ ) untersucht wurde, soll nun die Dynamik der photogenerierten Elektronen in Abhängigkeit von der Clustergröße betrachtet werden. Die zeitaufgelöste Femtosekunden-Spektroskopie ist besonders gut geeignet, die Relaxation optischer Anregungen an Festkörper-Oberflächen zu erforschen.

Die Ergebnisse von Kap. 2 zeigen, daß eine *direkte* zweiphotonische Anregung der adsorbierten Silber-Cluster nicht primär die Ursache für die beobachtete Verschiebung der 2PPE-Spektren sein kann. Bei einer substratvermittelten Anregung erfolgt die Besetzung normalerweise unbesetzter Adsorbatorbitale dagegen durch photogenerierte Substratelektronen. Zur Untersuchung der photostimulierten Elektronendynamik einer adsorbatbedeckten Oberfläche ist deshalb die Kenntnis der Ladungsträgerdynamik des Substrats wichtig. Daher wird in diesem Kapitel zunächst der Stand der Forschung hinsichtlich der Relaxation photogenerierter Substratelektronen erläutert.

Bei der Absorption von Photonen durch das Substrat entstehen Elektron-Loch-Paare. Der Zerfall der angeregten, aber noch gebundenen Elektronen erfolgt durch Streuung mit anderen Elektronen aus dem Fermisee. Zur experimentellen Bestimmung der Le-

bensdauer dieser Elektronen wird die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoelektronen-Spektroskopie benutzt [1,2,3], während sie theoretisch durch Landau's Theorie der Fermi-Flüssigkeiten beschrieben wird [4,5].

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten zeitaufgelösten 2PPE-Experimenten wurden im Vergleich zu HOPG für Ag<sub>n</sub>/HOPG (n = 2 – 9) längere Relaxationszeiten gemessen. Darüber hinaus werden Unterschiede zwischen den Relaxationszeiten geradzahlig und ungeradzahlig Cluster-Größen beobachtet. Die Ursache liegt in einem unterschiedlichen Überlapp der Adsorbat-Orbitale mit denen des Substrat.

## 3.1 Photogenerierte Substratelektronen

Die für die Experimente verwendete Photonenenergie von 3.18 eV für beide Laserpulse führt zu einem durch Sekundärelektronen dominierten Photoelektronenspektrum des reinen HOPG-Substrats. Angeregte Elektronen spielen im Fall einer substratvermittelten Anregung bei der adsorbatbedeckten Oberfläche eine wichtige Rolle. Die Lebensdauer angeregter Elektronen und die Faktoren, die sie beeinflussen, sind für verschiedene Metalle und auch für HOPG untersucht worden [6,7,8,9,10].

### 3.1.1 Lebensdauer und Zerfallskanäle angeregter Elektronen

Der dominante Relaxationsprozeß optisch angeregter, aber gebundener Elektronen in Metallen ist die inelastische Streuung mit anderen Elektronen aus dem Fermisee, die sich am Fermi-Niveau oder dicht darunter befinden. Das Primärelektron teilt dabei seine Überschußenergie bezüglich des Fermi-Niveaus mit seinem Stoßpartner. Die beiden entstehenden Sekundärelektronen befinden sich in zuvor unbesetzten Zuständen oberhalb des Fermi-Niveaus. Auf diese Weise entstehen Sekundärelektronen-Kaskaden, bis sich nach ca. 1 ps wieder ein Gleichgewicht zwischen den Elektronen einstellt [11].

Gemäß der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten erfolgt der Zerfall eines angeregten Elektrons im Niveau  $\mathbf{k}_1$  durch die Streuung mit einem Elektron aus dem Fermisee,  $\mathbf{k}_2$ . Aus dem Prozeß resultieren zwei angeregte Elektronen in den zuvor unbesetzten Niveaus  $\mathbf{k}_3$  und  $\mathbf{k}_4$ . Aufgrund der Energieerhaltung gilt für die Energie  $\varepsilon_i$  der Niveaus [5]:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \quad (3.1)$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Elektron-Elektron-Streuung hat die Form [12]:

$$P_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_3\mathbf{k}_4} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}^{34}|^2 \Phi(\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3\varepsilon_4) \rho(\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3\varepsilon_4) \quad (3.2)$$

M ist das Streumatrixelement

$$M_{12}^{34} = \int \psi_{\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1}^* \psi_{\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2}^* H \psi_{\mathbf{k}_3\mathbf{r}_1} \psi_{\mathbf{k}_4\mathbf{r}_2} \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \quad (3.3)$$

wobei die Wechselwirkung zwischen den Elektronen an den Orten  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$  durch ein abgeschirmtes Coulomb-Potential beschrieben wird.  $\rho$  ist die Zustandsdichte und  $\Phi$  ist der Besetzungsfaktor. Er ist gleich Eins, wenn vor der Streuung die Niveaus  $\mathbf{k}_1$  und  $\mathbf{k}_2$  besetzt und  $\mathbf{k}_3$  und  $\mathbf{k}_4$  unbesetzt sind, andernfalls ist er aufgrund des Pauli-Prinzips Null. Die Streurrate eines angeregten Elektrons im Niveau  $\mathbf{k}_1$  ergibt sich aus der Summe der Wahrscheinlichkeiten P über alle möglichen Zustände  $\mathbf{k}_2$ ,  $\mathbf{k}_3$  und  $\mathbf{k}_4$ .

Die Theorie beschreibt im Rahmen der RPA-Näherung (Random Phase Approximation) die Lebensdauer  $\tau$  eines Quasiteilchens mit der Energie  $E_i$  in der Nähe des Fermi-Niveaus  $E_F$  [5,13]:

$$\tau = \tau_0 \frac{E_F}{(E_i - E_F)^2} \quad (3.4)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\tau_0$  ist materialabhängig und gegeben durch [7]:

$$\tau_0 = \frac{64}{\pi^2 \sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{m}{ne^2}} \quad (3.5)$$

wobei  $m$  und  $e$  Masse und Ladung des freien Elektrons sind und  $n$  die Dichte des Elektronengases ist. Die Lebensdauer  $\tau$  wächst mit abnehmender Energie  $E_i$  des intermediären Zustands und ist theoretisch für  $|E_i - E_F| = 0$  und  $T = 0$  unendlich.

Die RPA-Näherung ignoriert die Wechselwirkung der Quasiteilchen untereinander und ist daher nur für Systeme mit einem gut abgeschirmten Coulomb-Potential [14]

$$V(r) = \frac{e^2}{r} e^{-\lambda r} \quad (3.6)$$

gültig. Die Abschirmlänge  $1/\lambda$  hängt vom Wigner-Seitz-Radius  $r_s$  ab [5]:

$$\lambda = \frac{2.95}{\sqrt{r_s}} \quad \text{und} \quad r_s = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{a_0} \quad (3.7)$$

$n$  ist die Elektronenkonzentration und  $a_0$  der Bohrsche Radius.

Die bei einem zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissionsexperiment gemessene Relaxationszeit resultiert nicht alleine aus einem exponentiellen Zerfall der Primärelektronen-Population. Durch den Zerfall entstehen Sekundärelektronen, welche Niveaus oberhalb  $E_F$  bevölkern und zum 2PPE-Signal beitragen. Die im Experiment bestimmte Relaxationszeit ist daher nicht die durch die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten beschriebene Lebensdauer eines einzelnen Quasiteilchens. Der Einfluß der Sekundärelektronen läßt sich experimentell durch die Verwendung unterschiedlicher Photonenenergie für die beiden Laserpulse bei der zeitaufgelösten 2PPE untersuchen [7,15]. Eine theoretische Untersuchung des Effekts [16] ermöglichte die Unterscheidung der Einflüsse auf die gemessene Relaxationszeit.

Darüberhinaus sollte der Transport der angeregten Elektronen aus dem Detektionsvolumen einen Einfluß auf die gemessene Relaxationszeit haben [7]. Transporteffekte werden durch Anregung von Elektronen in ultradünnen Schichten untersucht [17,18,19]. Die gemessene Relaxationszeit  $\tau_r$  setzt sich gemäß der Matthiesen-Regel aus der Transportzeit  $\tau_t$ , innerhalb derer angeregte Elektronen aus dem Probe-Volumen heraustransportiert werden, und der Zerfallszeit  $\tau_z$ , bestehend aus Lebensdauer und

Sekundärelektronen-Kaskaden, zusammen [10]:

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_z} + \frac{1}{\tau_t} \quad (3.8)$$

### 3.1.2 Relaxation angeregter Elektronen im HOPG-Substrat

Die Relaxation angeregter, aber gebundener Elektronen in HOPG wurde zunächst von Xu et al. [8,20] mittels zeitaufgelöster 2PPE bei einer Photonenenergie von 3.31 eV für beide Pulse untersucht. Im Ergebnis wurde eine lineare Energieabhängigkeit der inversen Lebensdauer der angeregten Elektronen, d. h.  $1/\tau = C (E_i - E_F)$ , festgestellt, statt einer quadratischen, d. h.  $1/\tau \propto (E_i - E_F)^2$ . Die Proportionalitätskonstante  $C$  wurde experimentell zu  $C = 0.029 \text{ eV}^{-1} \text{ fs}^{-1}$  bestimmt. Dieses Ergebnis wurde von den Autoren damit erklärt, daß nicht eine Elektron-Elektron-Streuung der wesentliche Zerfallskanal der angeregten Elektronen sei, sondern eine Elektronen-Plasmon-Wechselwirkung. Die Autoren argumentieren, daß die Lebensdauer der angeregten Elektronen sehr viel länger sein müßte, wenn sie durch die Elektron-Elektron-Streuung dominiert würde, da HOPG eine geringe Ladungsträgerdichte und eine verschwindende Zustandsdichte am Fermi-niveau hat. Mit diesen Argumenten schließen sie einen Einfluß von Sekundärelektronen-Kaskaden aus. Transporteeffekte senkrecht zu den Graphit-Schichten schließen sie aufgrund der geometrischen Beschränkung der Ladungsträger auf ihre Schicht aus.

Dieser Interpretation wurde in einer anderen Veröffentlichung von Gonzalez et al. [21] und in einem Kommentar [22] widersprochen. Gonzalez et al. argumentieren, daß die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch ungenügende Abschirmung zu Abweichungen vom konventionellen Verhalten gemäß der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten führt.

Eine neuere Untersuchung der Relaxation angeregter Elektronen in HOPG erfolgte mittels zeitaufgelöster 2PPE bei 4.64 eV und 3.1 eV Photonenenergie [9]. Die Ergebnisse des Zwei-Farben-Experiments belegen einen Einfluß von Sekundärelektronen-Kaskaden auf die gemessene Relaxationszeit. Die Zerfallszeit wurde zu  $\tau \propto (E_i - E_F)^x$  mit  $x = 1.22(7)$  bzw.  $x = 1.29(7)$  bestimmt. Der genaue Relaxationsmechanismus in Graphit ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht endgültig erforscht.

### 3.1.3 Zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission an anderen Systemen

Werden die Einflüsse der Sekundärelektronen-Kaskaden und des Transport der angeregten Elektronen aus dem Probevolumen berücksichtigt, so beträgt die gemessene Lebensdauer angeregter Elektronen bei 1 – 3 eV oberhalb  $E_F$  an Metalloberflächen i. a. wenige Femtosekunden [7,10].

Elektronen in Bildladungszuständen besitzen eine längere Lebensdauer, weil ihre Wellenfunktion hauptsächlich vor der Oberfläche lokalisiert ist. Die Bildladungszustände bilden eine Rydberg-artige-Serie von Energieniveaus mit den Bindungsenergien  $E_B \sim 1/n^2$  bezogen auf das Vakuumniveau. Bei höher liegenden Bildladungszuständen ist die Wellenfunktion noch weiter außerhalb der Oberfläche lokalisiert, so daß ihre Lebensdauer zunimmt. Die Lebensdauer der Elektronen in Bildladungszuständen ist näherungsweise umgekehrt proportional zu der integrierten Wahrscheinlichkeitsdichte im Festkörper [23,24]. Eine Verlängerung der Lebensdauer der Elektronen im Bildladungszustand ist durch die Adsorption von Edelgasen auf einem Metall-Substrat beobachtet worden [25,26].

Ein  $O_2$ -Adsorbat, dessen tiefster negativer Ionenzustand in der Nähe des Vakuum-Niveaus liegt, ermöglicht die Besetzung dieses Zustands über den Bildladungszustand eines Cu(111)-Substrats. Dabei wurde eine Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anzahl der zwischen dem Kupfer-Substrat und dem  $O_2$ -Adsorbat befindlichen Xenon-Schichten beobachtet [24]. Die Lebensdauer des  $O_2$ -Zustands betrug bei einer Monolage Xenon als Zwischenschicht  $650 \pm 30$  fs, verglichen mit einer Lebensdauer von 5 – 10 fs ohne Xenon-Zwischenschicht.

Von Ogawa et al. wurde der antibindende Zustand eines Cäsium-Adsorbats auf unterschiedlichen Kupfer-Oberflächen in Abhängigkeit von der Probertemperatur untersucht [27]. Eine außergewöhnlich lange Lebensdauer des Zustandes von 50 fs wurde bei 50 K auf der Cu(111)-Oberfläche gemessen. Bei höheren Temperaturen und bei Adsorption auf der Cu(100)-Oberfläche wurden erheblich kürzere Lebensdauern gemessen. Die Autoren erklären das Ergebnis mit einer Abhängigkeit der Lebensdauer vom Adsorptionsplatz oder der Koordinationszahl und von der Eindringtiefe der Cäsium-Wellenfunktion ins Substrat.

An reinen Cu(111)- und Cu(100)-Oberflächen wurde eine nicht mit der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten zu erklärende Abhängigkeit der Relaxationszeit der angeregten Elektronen von der benutzten Photonenenergie beobachtet [15,28,29]. Es handelt sich um lokale Minima, die dem d-Band des Substrats im Bereich der Anfangszustände zuzuordnen sind und deren Lage daher von der benutzten Photonenenergie abhängt, sowie um lokale Maxima, die sich bei den unmittelbar folgenden höheren Zwischenzustandsenergien befinden. Knoesel et al. erklären dieses Phänomen mit einer längeren Lebensdauer der d-Band-Löcher, deren Relaxation über einen Valenzband-Auger-Prozeß verläuft, der zu einer zusätzlichen Anzahl angeregter Elektronen führt und damit die gemessene Relaxationszeit beeinflusst. Knorren und Bennemann zeigten in einer Simulation, daß die Verlängerung der Lebensdauer der d-Band-Löcher zu dem beobachteten Effekt führt [16].

In einer ersten, kürzlich veröffentlichten Untersuchung an freien  $\text{Pt}_3^-$ -Clustern mit zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission widmen sich Pontius et al. der Dynamik und Lebensdauer angeregter, aber gebundener Elektronen [30]. Die Autoren erklären ihre Ergebnisse mit der Relaxation angeregter Elektronen und sie geben die Lebensdauer angeregter Zustände in  $\text{Pt}_3^-$ -Clustern mit kleiner als 70 fs an. Da die Experimente einfarbig erfolgen, die Pulslänge 275 fs beträgt, die Autoren kein zeitaufgelöstes Spektrum zeigen und Intensitätsschwankungen der Cluster-Quelle das Ergebnis beeinflussen können, fehlt es dem Experiment noch an der wünschenswerten Präzision. Als Ursache für eine mögliche Relaxation angeregter Elektronen im freien  $\text{Pt}_3^-$ -Cluster verweisen die Autoren auf die in Platin-Clustern höhere Zustandsdichte, verglichen mit der von Silber-Clustern, die abgeschlossene d-Schalen besitzen.

## 3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie an deponierten Silber Clustern

Die Methode der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemission wurde noch nie für eine Untersuchung deponierter Cluster benutzt. Daher existieren weder theoretische Modelle noch andere experimentelle Ergebnisse für solche Systeme.

### 3.2.1 Resultate

Die Experimente erfolgen unter denselben Bedingungen wie in Kap. 2: Die Bedeckung beträgt 4% einer Monolage Silber, die Depositionsenergie  $3 \pm 1$  eV/Cluster und die Substrat-Temperatur liegt bei 100 K. Zwei jeweils aufeinanderfolgende Laserpulse mit je 3.18 eV Photonenenergie treffen die Probe mit einem definierten zeitlichen Abstand. Die Photoelektronen-Intensität wird in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung  $\Delta t$  zwischen den Laserpulsen gemessen. Die Messungen überstreichen den Zeitraum von  $\Delta t = -1$  ps bis  $\Delta t = +1$  ps in Schritten von 20 fs. Negative Werte von  $\Delta t$  bedeuten, daß sich die Reihenfolge der Pulse umkehrt.

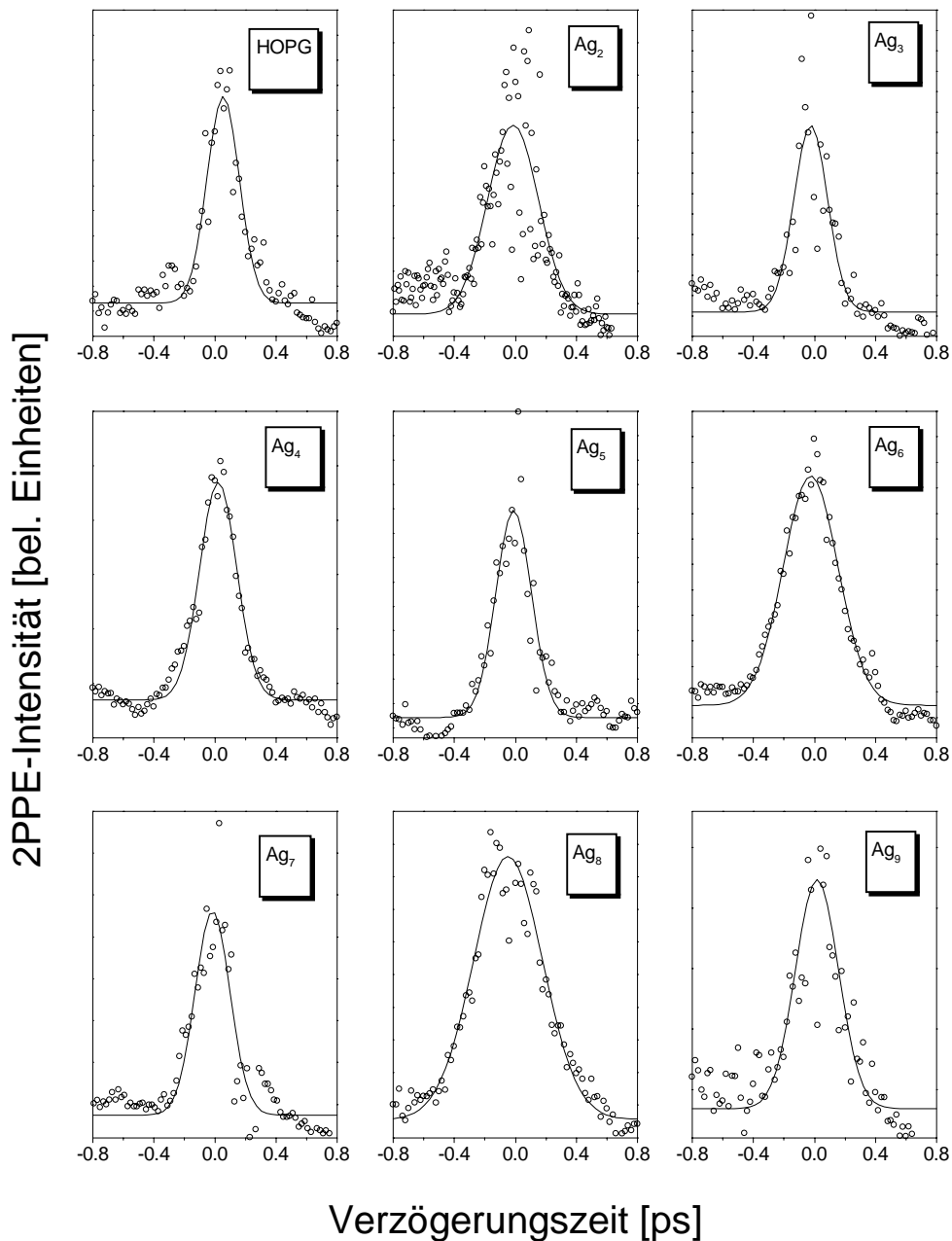
Die genaue Bestimmung der Relaxationszeit photogenerierter Ladungsträger mittels zeitaufgelöster Femtosekundenspektroskopie stellt sehr hohe Anforderungen an das Lasersystem. Eine hohe Präzision ist nur erreichbar bei kürzesten Laserpulsen und einer Pulsdiagnostik, die eine maximale Genauigkeit in der Pulslängenbestimmung zuläßt. Die Pulslänge von etwa 150 fs läßt sich mit dem vorhandenen Autokorrelator mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  fs bestimmen. Eine solche Fehlergrenze für die Pulslängenbestimmung führt insbesondere bei kurzen Relaxationszeiten zu sehr großen Fehlern. Aufgrund dieser Umstände stellen die gemessenen Werte Abschätzungen von Obergrenzen für die Relaxationszeiten der untersuchten Systeme dar. Für diese Abschätzung ist für jede Clustergröße die kürzeste gemessene Relaxationszeit relevant.

Die gemessenen Relaxationszeiten zeigen keine nennenswerte Abhängigkeit von der abgestasteten Zwischenzustandsenergie. Daher ist in den Spektren die integrierte Photoelektronenintensität über den energetischen Bereich aller erreichbaren intermediären Zustände gemäß **Abb. 1-12** dargestellt. Die Ermittlung der Relaxationszeiten erfolgte unter der Annahme eines Gauß-förmigen Laserpulses.

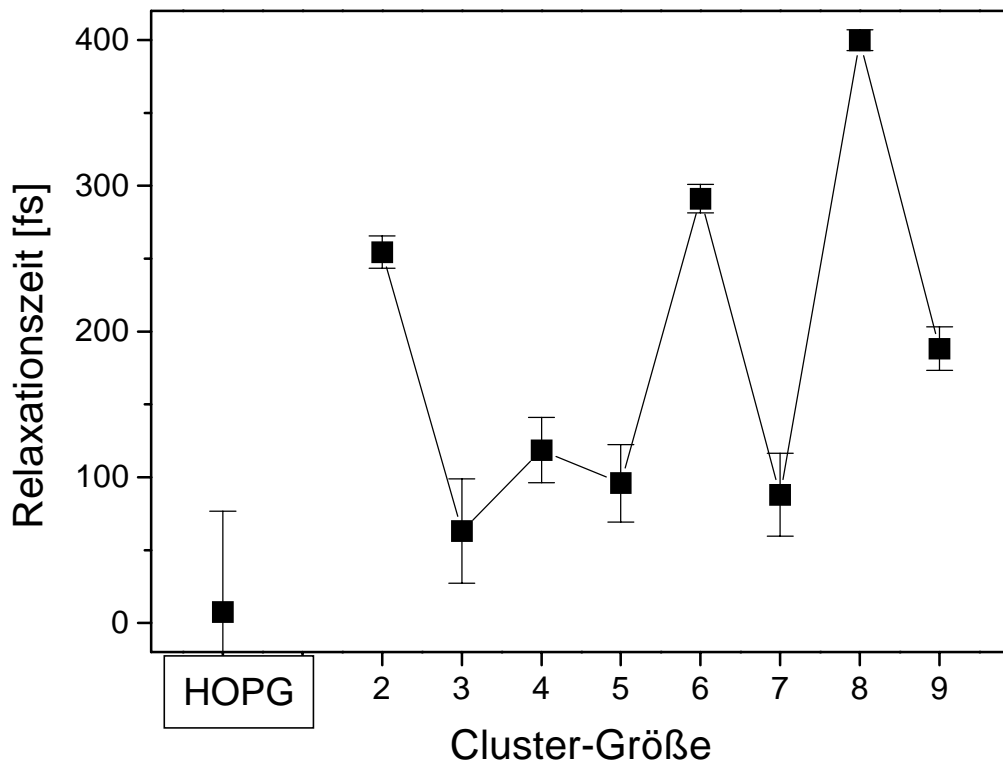
In **Abb. 3-1** sind die Spektren mit den kürzesten gemessenen Relaxationszeiten für jede Clustergröße zu sehen. **Abb. 3-2** zeigt die entsprechenden Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Clustergröße im Vergleich mit der Relaxationszeit der reinen HOPG-Probe. Der eingezeichnete Fehlerbalken entspricht dem oben angegebenen Fehler in der Pulslängenbestimmung. Die gemessenen Relaxationszeiten sind für sämtliche Clusterbedeckten Proben länger als für das reine HOPG-Substrat. Sie zeigen ausgeprägte gerade-ungerade-Oszillationen mit der Clustergröße. Die Streuung der Meßwerte ist für die ungeradzahlig Clustergrößen erheblich größer als für die geradzahlig



Clustergrößen, und sie ist nicht nur auf den Fehler in der Pulslängenbestimmung rückführbar. In **Tab. 3-1** sind die gemessenen Relaxationszeiten zusammengestellt.



**Abb. 3-1:** Dargestellt ist die integrierte Photoelektronen-Intensität (Kreise) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen beiden Laserpulsen für HOPG und Ag<sub>n</sub>/HOPG ( $n = 2 - 9$ ). Die durchgezogenen Linien sind die angepaßten Gauß-Funktionen. Das Meßsignal ist eine Faltung aus der Laserpulslänge ( $150 \pm 10$  fs) und der Relaxationszeit.



**Abb. 3-2:** Darstellung der aus den zeitaufgelösten Messungen in Abb. 3-1 ermittelten Relaxationszeiten für HOPG und Ag<sub>n</sub>/HOPG (n = 2 - 9). Der Fehlerbalken resultiert aus dem Fehler in der Laserpulslängen-Bestimmung. Die durchgezogene Linie soll das mit der Cluster-Größe alternierende Ergebnis verdeutlichen.

	Ag <sub>2</sub>	Ag <sub>3</sub>	Ag <sub>4</sub>	Ag <sub>5</sub>
in fs	250 ± 10	60 ± 40	120 ± 20	100 ± 30

	Ag <sub>6</sub>	Ag <sub>7</sub>	Ag <sub>8</sub>	Ag <sub>9</sub>
in fs	290 ± 10	90 ± 30	400 ± 10	190 ± 20

**Tab. 3-1.** Gemessene Relaxationszeiten für die verschiedenen Cluster-Größen

### 3.2.2 Diskussion

Die aufgenommenen zeitaufgelösten Photoelektronenspektren zeigen einen deutlichen Einfluß des Silber-Adsorbats. In Kap. 2 wurde bereits festgestellt, daß die direkte Anregung des Silber-Adsorbats nur einen marginalen Anteil an der Photoelektronen-Intensität besitzen kann. Weitere mögliche Anregungspfade sind die Absorption beider Photonen im Substrat, sowie die Absorption des ersten Photons im Substrat und des zweiten im Adsorbat, sowie die Umkehrung des letzteren Prozesses. Bei der indirekten Anregung des Adsorbats erfolgt die Besetzung sonst unbesetzter Adsorbat-Niveaus durch photogenerierte Substratelektronen. Dieser Anregungspfad spielt eine wichtige Rolle bei der photoinduzierten Adsorbat-Desorption [31,32,33]. Die Anregung des Adsorbats zerfällt durch die Kopplung an das Kontinuum der Substratzustände. Das zweite Photon kann in diesem Fall durch das angeregte Adsorbat absorbiert werden oder die an das Substrat zurückgefallenen Elektronen testen. Chakarov et al. erklären die beobachtete Photodesorption von auf HOPG adsorbierten Kalium-Atomen mit der Neutralisation des im Gleichgewicht ionischen Adsorbats durch angeregte Substrat-Elektronen [34,35].

Die Anregung des Adsorbats über einen Bildladungszustand des Substrats scheidet als Ursache für die gemessenen langen Relaxationszeiten aus, da sich in solchen Fällen die Verlängerung der Relaxationszeit ausschließlich in einem begrenzten energetischen Bereich der intermediären Zustände abspielt. Darüberhinaus liegt der erste Bildladungszustand von HOPG 3.6 eV oberhalb des Fermi-Niveaus [9] und ist auch bei einer adsorbatbedingten Senkung der Austrittsarbeit nicht mit den verwendeten Photonenenergien zu erreichen.

Die unbesetzten Zustände der Silber-Cluster sind nicht im gleichen Maß erforscht, wie die besetzten Zustände. Optische Absorptionsspektren an massenselektierten kleinen Silber-Clustern, eingebettet in Argon-, Krypton- oder Xenon-Matrizen, wurden in der Vergangenheit als kollektive Elektronen-Anregung interpretiert [36]. Als kollektive Anregung wurden auch Resonanzen bei der Photofragmentation kleiner Silber-Cluster in der Gasphase interpretiert [37,38]. Diese Resonanzen liegen für negative Ag-Cluster oberhalb von 3 eV Photonenenergie, während sie für positive Ag-Cluster zu höheren Photonenenergien verschoben sind. Aus einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Bonačić-Koutecký et al. [39], in der die angeregten Zustände für  $Ag_n^+$  und  $Ag_n$  ( $n = 2 - 4$ ) berechnet wurden, geht hervor, daß es sich bei den optischen Absorptions-

spektren für diese Clustergrößen um Einzel-Anregungen und nicht um kollektive Anregungen handelt. Die niedrigsten Übergangsenergien in angeregte Zustände wurden für  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$  und  $\text{Ag}_4$  zu 2.94 eV, bzw. 2.43 eV und 3.21 eV berechnet. Die entsprechenden Energien für  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_3^+$  und  $\text{Ag}_4^+$  liegen bei höheren Werten und die Werte für  $\text{Ag}_4$  hängen von der geometrischen Konfiguration des Clusters ab.

Aufgrund der Nähe des Substrats erfolgt bei der Adsorption eine Änderung der energetischen Lage der Energieniveaus im Vergleich zu denen der Cluster in der Gasphase. Darüberhinaus unterscheidet sich die Geometrie der adsorbierten Cluster von der Geometrie freier Cluster. Daher läßt sich von den bekannten Werten in der Gasphase nicht auf die Lage der Energieniveaus des adsorbierten Clusters schließen. Dennoch weisen auch die oben angegebenen Werte darauf hin, daß die direkte Anregung des Adsorbats unwahrscheinlicher ist als die Besetzung unbesetzter Adsorbat-Orbitale durch photogenerierte Substratelektronen.

Die Besetzung von Adsorbat-Niveaus durch angeregte Substratelektronen bewirkt eine räumliche Lokalisierung der Elektronen. Dies führt zu einer Reduktion der Streurrate mit anderen Substratelektronen und damit zu einer längeren Lebensdauer im Vergleich zu den nicht-lokalisieren Substrat-Elektronen [28]. Der Zerfall der Anregung durch Elektron-Elektron-Streuung innerhalb des Clusters ist unwahrscheinlich. Denkbar ist eine interne Relaxation des angeregten Zustands in benachbarte Zustände aufgrund von vibronischer Kopplung. Ein solcher Prozeß wurde an freien Natrium-Clustern beobachtet [40]. Möglicherweise erfolgt der Rücktransfer ins Substrat langsamer, da in diesem energetischen Bereich die Substrat-Zustandsdichte geringer ist.

Elasyed-Ali et al. zeigten an dünnen polykristallinen Goldfilmen, daß der Transport angeregter Elektronen durch elastische Stöße des Elektrons mit der Kristallit-Grenzschicht behindert wird [41]. Die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, eine solche Grenzschicht zu durchqueren, wird in einer theoretischen Abschätzung mit 0.4 bis 0.7 angegeben [42]. U. Kreibitz findet bei der Untersuchung an Silberpartikeln eine Zunahme der Streurrate an Grenzflächen mit abnehmender Partikelgröße [43]. Bei Metallproben, deren Dimensionen klein gegen die mittlere freie Weglänge der Elektronen sind, wurde beobachtet, daß sich der spezifische Widerstand gegenüber großen Proben durch Oberflächenstreuung vergrößert [44]. Bei einer mittleren freien Weglänge von 52 nm (273 K), bzw.  $2.14 \cdot 10^4$  nm (4.2 K) für Silber [44] ist bei den betrachteten Clustergrößen in jedem Fall eine verstärkte Oberflächenstreuung zu erwarten. Es ist

denkbar, daß ein derartiger Effekt den Rücktransport des Elektrons in das Substrat behindert und damit die Relaxationszeit verlängert.

Die Ursache für die unterschiedlichen gemessenen Relaxationszeiten für gerade und ungerade Clustergrößen liegt in der unterschiedlichen Ausgangssituation im Gleichgewicht. Ein Hinweis, daß der Ladungszustand des Adsorbats einen großen Einfluß auf die Relaxationszeit haben könnte, ist Untersuchungen zu Interkalations-Systemen zu entnehmen. Während Donatoren als Fremdatome in Graphit zu einer erheblichen Verbesserung der sonst geringen c-Achsen Leitfähigkeit führt, verringert sich diese bei Akzeptoren signifikant [45]. Von M. Dresselhaus wird dieses Phänomen mit einem geringen Überlapp der  $p_z$ -Orbitale des Graphits mit den Molekülorbitalen der Akzeptoren erklärt. Wenn eine viel stärkere Kopplung zwischen den Graphit-Grenzschichten und den Fremdatomen für Donatoren als für Akzeptoren existiert, so sollte dies auch auf ein entsprechendes Adsorbat und die oberste Graphitschicht zutreffen. Die ungeradzahligen Cluster verhalten sich wie Donatoren und sollten daher einen größeren Überlapp der Adsorbat-Orbitale mit den Substrat-Orbitalen verursachen als die neutralen geradzahligen Cluster. Die Relaxationszeit eines beim Adsorbat befindlichen Elektrons ist empfindlich vom Überlapp der Orbitale abhängig [27].

Die Streuung der Meßwerte für die ungeraden Clustergrößen deutet darauf hin, daß alternative Konfigurationen auf der Oberfläche existieren, die aufgrund von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zu einer entsprechend unterschiedlichen Kopplung an das Substrat führen. In welcher Konfiguration die Cluster adsorbieren, könnte für die ungeradzahligen Clustergrößen empfindlicher von der Depositionsenergie abhängen als bisher vermutet wurde. Die Depositionsenergie kann für zwei Proben gleicher Clustergröße bei der verwendeten Depositionsenergie von  $3 \pm 1$  eV pro Cluster immerhin um 2 eV differieren. Diese Differenz könnte zu Proben mit unterschiedlichen Konfigurationen und daher zu unterschiedlichen Relaxationszeiten führen. Um den Einfluß der Depositionsenergie auf die Relaxationszeit zu untersuchen, werden im nächsten Kapitel 2PPE-Experimente an  $\text{Ag}_9/\text{HOPG}$  mit systematisch variiertes Depositionsenergie vorgestellt.

### 3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Dynamik der Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen deponierten Silber-Clustern und HOPG-Substrat untersucht. Die Depositionsenergie ist mit  $3 \pm 1$  eV/Cluster gering.

Die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoelektronenspektroskopie erlaubt Rückschlüsse auf die Dynamik der photogenerierten Ladungsträger an der Grenzfläche. An Clusterbedeckten Proben werden längere Relaxationszeiten für die Anregung beobachtet als am reinen HOPG-Substrat. Die gemessenen Relaxationszeiten zeigen ein alternierendes Verhalten in Abhängigkeit von der Clustergröße. Geradzahlige Clustergrößen besitzen längere Relaxationszeiten als ungeradzahlige Clustergrößen.

Da die direkte Anregung des Adsorbats nur eine untergeordnete Rolle spielt, ist zu vermuten, daß die mit dem ersten Laserpuls im Substrat erzeugten angeregten Elektronen unbesetzte Adsorbatzustände besetzen. Die endgültige Relaxation dieser Elektronen sollte aufgrund des Pauli-Prinzips nicht innerhalb des Clusters, sondern durch einen Rücktransfer in das Substrat erfolgen. Eine interne Relaxation in benachbarte Energieniveaus des Clusters könnte aufgrund der nicht-konstanten Zustandsdichte des Substrats zu einer längeren Relaxationszeit führen. Dieser Einfluß ist substratspezifisch und sollte an Substraten mit konstanter Zustandsdichte nicht auftreten.

Darüberhinaus bewirkt die räumlich stärkere Lokalisierung des Elektrons im Cluster eine geringere Streurrate mit den delokalisierten Substratelektronen. Die Relaxationszeit hängt entscheidend vom Überlapp der  $p_z$ -Orbitale des Graphits mit den Adsorbat-Orbitalen ab. Für Graphit-Interkalations-Systeme wurde ein deutlicher Unterschied im Überlapp der Graphit- mit den Fremdatom-Orbitalen zwischen Akzeptor- und Donator-Systemen gefunden [45]. Dies legt nahe, daß die donatorähnlichen ungeradzahligen Cluster aufgrund eines größeren Überlapps des Orbitale eine deutlich kürzere Relaxationszeit bewirken, als die neutralen geradzahligen Cluster.

Die Streuung der gemessenen Relaxationszeiten der ungeradzahligen Clustergrößen könnte durch eine Abhängigkeit des Überlapp der Orbitale durch verschiedene geometrische Konfigurationen der Cluster und ihrer unterschiedlichen Adsorptionsplätze auf der Oberfläche beeinflusst sein. Es ist denkbar, daß die Konfiguration und der Adsorptionsplatz für die ungeraden Clustergrößen empfindlicher von der Depositionsenergie abhängt, die im Experiment bis zu 2 eV variiert.

## Literatur

- [1] C. A. Schmuttenmaer, C. Cameron, J. W. Herman, J. Cao, D. A. Mantell, Y. Gao, R. J. D. Miller: *Femtosecond time-resolved photoemission study of hot electron relaxation at the GaAs(100) surface*. Chem. Phys. **205** (1996), 91
- [2] S. Ogawa, H. Petek: *Femtosecond dynamics of hot-electron relaxation in Cu(110) and Cu(100)*. Surf. Sci. **357-358**, (1996) 585
- [3] J. R. Goldman and J. A. Prybyla: *Ultrafast Dynamics of Laser-excited Electron Distributions in Silicon*. Phys. Rev. Lett. **72** (1994), 1364
- [4] L. D. Landau: Sov. Phys. JETP **3** (1957), 920; **5** (1957), 101; und **8** (1959), 70
- [5] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid state physics*. Holt, Rhinehart and Winston (1976)
- [6] S. Ogawa, H. Petek: *Femtosecond dynamics of hot-electron relaxation in Cu(110) and Cu(100)*. Surf. Sci. **357-358**, (1996) 585
- [7] E. Knoesel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf, G. Ertl: *Dynamics of photoexcited electrons in metals studied with time-resolved two-photon photoemission*. Surf. Sci. **368** (1996) 76
- [8] S. Xu, J. Cao, C. C. Miller, D. A. Mantell, R. J. D. Miller, Y. Gao: *Energy dependence of elektron lifetime in graphite observed with femtosecond photoemission spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 483
- [9] K. Ertel, U. Kohl, J. Lehmann, M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, G. Gerber: *Time-resolved two-photon photoemission spectroscopy of HOPG and Ag nanoparticles on HOPG*. Appl. Phys. B **68** (1999), 439
- [10] M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik: *Competing nonradiative channels for hot elektron induced surface photochemistry*. Chem. Phys. **205** (1996), 127
- [11] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, J. Bokor: *Electron thermalization in gold*. Phys. Rev. B **46** (1992), 13592
- [12] S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek: *Hot-electron dynamics at Cu(100), Cu(110), and Cu(111) surfaces: Comparison of experiment with Fermi-liquid theory*. Phys. Rev. B **55** (1997), 10869
- [13] D. Pines, P. Nozières: *The theory of quantum liquids*. Bd. 1, W. A. Benjamin (1966)

- [14] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag (1976)
- [15] E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf: *Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects*. Phys. Rev. B **57** (1998), 12812
- [16] R. Knorren, K. H. Bennemann: *Calculation of the short-time dynamics of the hot-electron distribution in noble and transition metals*. Appl. Phys. B **68** (1999), 401
- [17] A. Guerra III, W. E. Bron, C. Suárez: *Imaging metallic multilayer structures through ultrafast optically driven excited electron transport*. Appl. Phys. B **68** (1999), 405
- [18] J. Hohlfeld, J. G. Müller, S.-S. Wellershoff, E. Matthias: *Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness*. Appl. Phys. B **64** (1997), 387
- [19] J. Cao, Y. Gao, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller, D. A. Mantell: *Femtosecond photoemission study of ultrafast electron dynamics in single-crystal Au(111) films*. Phys. Rev. B **58** (1998), 10948
- [20] S. Xu, C. C. Miller, J. Cao, D. A. Mantell, M. G. Mason, A. A. Muentert, B. A. Parkinson, R. J. D. Miller, Y. Gao: *Femtosecond photoemission study of electron relaxation in two-dimensional layered electron systems*. J. Vac. Sci. Technol. A **15** (1997), 1510
- [21] J. Gonzalez, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano: *Unconventional quasiparticle lifetime in graphite*. Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 3589
- [22] L. Zheng, S. Das Sarma: *Comment on „energy dependence of electron lifetime in graphite observed with femtosecond photoemission spectroscopy“*. Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 1410
- [23] R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley, T. W. Capehart: *Femtosecond studies of image-potential dynamics in metals*. Phys. Rev. Lett. **61** (1988), 2596
- [24] A. Hotzel, K. Ishioka, E. Knoesel, M. Wolf, G. Ertl: *Can we control lifetime of electronic states at surfaces by adsorbate resonances?* Chem. Phys. Lett. **285** (1998), 271
- [25] M. Wolf: *Femtosecond dynamics of electronic excitations at metal surfaces*. Surf. Sci. **377-379** (1997), 343
- [26] C. B. Harris, N.-H. Ge, R. L. Lingle, Jr., J. D. McNeill, C. M. Wong: *Femtosecond dynamics of electrons on surfaces and at interfaces*. Annu. Rev. Phys. Chem. **48** (1997), 711
- [27] S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek: *Electron dynamics of Cs anti-bonding surface state on copper*. Appl. Phys. B **68** (1999), 611
- [28] J. Cao, Y. Gao, R. J. D. Miller, H. E. Elsayed-Ali, D. A. Mantell: *Femtosecond photoemission study of ultrafast electron dynamics on Cu(100)*. Phys. Rev. B **56** (1997), 1099
- [29] H. Petek, H. Nagano, S. Ogawa: *Hot-electron dynamics in copper revisited: The d-band effect*. Appl. Phys. B **68** (1999), 369
- [30] N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb, W. Eberhardt: *Ultrafast hot-electron dynamics observed in Pt<sub>3</sub> using time-resolved photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 1132
- [31] J. W. Gadzuk: *Resonance-assisted, hot-electron-induced desorption*. Surf. Sci. **342** (1995), 345
- [32] J. W. Gadzuk: *Inelastic resonance scattering, tunneling, and desorption*. Phys. Rev. B **44** (1991), 13466
- [33] S. M. Harris, S. Holloway, G. R. Darling: *Hot electron mediated photodesorption: A time-dependent approach applied to NO/Pt(111)*. J. Chem. Phys. **102** (1995), 8235
- [34] D. V. Chakarov, L. Österlund, B. Hellsing, B. Kasemo: *Photon induced desorption and intercalation of potassium atoms deposited on graphite (0001)*. Appl. Surf. Sci. **106** (1996), 186



- [35] B. Hellsing, D. V. Chakarov, L. Österlund, V. P. Zhdanov, B. Kasemo: *Photoinduced desorption of potassium atoms from graphite*. Surf. Sci. **363** (1996), 247
- [36] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet: *Collective dipole oscillations in small silver clusters embedded in rare-gas matrices*. Phys. Rev. B **47** (1993), 10706
- [37] J. Tiggesbäumker, L. Köller, K.-H. Meiwes-Broer: *Bound-free collective electron excitations in negatively charged silver clusters*. Chem. Phys. Lett. **260** (1996), 428
- [38] J. Tiggesbäumker, L. Köller, H.O. Lutz, K.-H. Meiwes-Broer: *Giant resonances in silver-cluster photofragmentation*. Chem. Phys. Lett. **190** (1992), 42
- [39] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, M. Boiron, P. Fantucci: *An accurate relativistic effective core potential for excited states of Ag atoms: An application for studying the absorption spectra of  $Ag_n$  and  $Ag_n^+$  clusters*. J. Chem. Phys. **110** (1999), 3876
- [40] H. Kühling, K. Kobe, S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste: *Time-resolved Spectroscopy of  $Na_n$ -Cluster Fragmentation*. Z. Phys. D **26** (1993), 33
- [41] H. E. Elsayed-Ali, T. Juhasz: *Femtosecond time-resolved thermomodulation of thin gold films with different crystal structures*. Phys. Rev. B **47** (1993), 13599
- [42] G. Reiss, J. Vancea, H. Hoffmann: *Grain-boundary resistance in polycrystalline metals*. Phys. Rev. Lett. **56** (1986), 2100
- [43] U. Kreibig: *Lattice defects in small metal particles and their influence on size effects*. Z. Phys. B **31** (1978), 39
- [44] K.-H. Hellwege: *Einführung in die Festkörperphysik*. Springer Verlag (1976)
- [45] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Intercalation compounds of graphite*. Adv. in Phys. **30** (1981), 139