

Kapitel 6

Untersuchte Oberflächensysteme

Neben der technischen Realisierung einer zuverlässigen und präzisen Synchronisationstechnik (s. Kap. 4) sind im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von Testexperimenten mit zeitkorrelierter Laser- und Synchrotronstrahlung an realen Oberflächensystemen durchgeführt worden. Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Ein Experiment galt der Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in Halbleitern. Speziell wurde die Ladungsträgerdynamik in der Raumladungszone (wie sie in Halbleitern mit Bandverbiegung entsteht) am Beispiel von InSe in einem Laser/Synchrotron Pump-Probe-Experiment untersucht. In einem weiteren Experiment ist versucht worden, die transiente Besetzung eines (normalerweise unbesetzten) Oberflächenzustandes von GaAs unter den experimentellen Bedingungen bei BESSY I in einem kombinierten Pump-Probe-Experiment zu beobachten.

Als weiteres System ist $C_{60}/Ni(110)$ untersucht worden. Hier wurde die Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Nickelsubstrat genauer betrachtet. Zunächst werden dazu 1PPE Experimente durchgeführt. In einem ersten Experiment wird das Photoelektronenspektrum als Funktion der C_{60} Bedeckung aufgenommen. In einem zweiten Einfarbenexperiment werden die Oszillationen des Ionisierungsquerschnittes als Funktion der Anregungsenergie beobachtet. Die Daten für das Monolagensystem $C_{60}/Ni(110)$ werden denen eines dicken C_{60} Films verglichen.

In einem kombinierten Laser-Synchrotron Pump-Probe-Experiment wird schließ-

lich die Monolage $C_{60}/Ni(110)$ untersucht. Hier wird der Frage nachgegangen ob es einen Ladungstransfer (CT) vom Nickelsubstrat in das C_{60} gibt.

Außerdem ist die (Photo-) Elektronentransmission durch organische Filme untersucht worden. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnten an diesem System lediglich Einphotonenexperimente durchgeführt werden. Neben einer Darstellung der Transmissionseigenschaften (Bandstruktur) werden die Experimente skizziert, die an diesem System mit kombinierter Laser- und Synchrotronanregung geplant sind.

6.1 Halbleiter

6.1.1 Einleitung

Die momentane Synchronisationsgenauigkeit des Lasers auf den Masteroszillator (s. Kap. 4) beträgt 18 ps. Trotz dieser relativ hohen Präzision ergeben sich erhebliche Einschränkungen bei der Durchführung zeitaufgelöster Experimente. Dies hängt insbesondere mit der großen Pulslänge in Verbindung mit dem Bunchjitter sowie mit dem ungünstigen Verhältnis der Repetitionsraten von Laser und Synchrotron bei BESSY I zusammen. Ein geeignetes Testexperiment für unsere Synchronisation unter diesen Bedingungen stellt aufgrund der hinreichend langen Relaxationszeit die Oberflächenphoto-spannung (SPV - Surface PhotoVoltage) dar. SPV tritt unter Beleuchtung ($h\nu >$ Bandlücke) an Halbleiteroberflächen mit Oberflächenzuständen auf. Aufgrund der Bandlücke besitzen die mittels Photoanregung erzeugten Nichtgleichgewichts-Ladungsträger eine relativ hohe Lebensdauer in der Größenordnung von 100 ns. Anhand eines zeitaufgelösten Experimentes wird so die Funktion der Synchronisation demonstriert. Die hier gewonnenen Erfahrungen konnten beim Aufbau der Facility bei BESSY II berücksichtigt werden und entsprechende Lösungen in das Gesamtkonzept für kombinierte Laser-Synchrotron-Experimente mit einfließen. Anschließend diskutieren wir am Beispiel der Oberflächenzustände von GaAs, deren Relaxationszeit $\sim 10 - 30$ ps beträgt, die Schwierigkeiten des Experiments bei BESSY I, sowie deren Lösung an der „MBI Nutzer-Facility“ bei BESSY II.

6.1.2 Oberflächenphotospannung in InSe

Die Grenzfläche eines Halbleiters zum Vakuum stellt, ähnlich wie Störstellen im Volumen, eine Störung des Gitteraufbaus dar. Aus dem Abbruch des idealen Kristallgitters resultieren zusätzliche Niveaus mit Energien innerhalb der Bandlücke (sog. Oberflächenzustände).

Lokalisierte Oberflächenzustände können aber auch auf andere Weise entstehen. Zum Beispiel können Verunreinigungen der Oberfläche (Anlagerung von Fremdatomen an den unabgesättigten Valenzen der obersten Atomlage) oder auch strukturelle Defekte (z.B. Stufen) und Rekonstruktionen an der Oberfläche Ursache für Oberflächenzustände sein.

Die Oberflächenzustände können den Charakter eines Donators oder Akzeptors besitzen. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über das Vorzeichen der Ladung von besetzten und unbesetzten Oberflächenzuständen.

	besetzt	unbesetzt
Oberflächendonator	0	+
Oberflächenakzeptor	-	0

Die energetische Lage des Fermi Niveaus bestimmt, ob die Oberflächenzustände geladen oder neutral sind. Die Oberflächenzustände der Halbleiteroberfläche führen zu einer Störung des lokalen Ladungsträgergleichgewichtes. Diese an der Oberfläche lokalisierte (nicht Gleichgewichts-) Ladung wird durch Ladungsträger mit entgegengesetzten Vorzeichen (also Elektronen bzw. Löcher) abgeschirmt, die im Innern des Halbleiters zur Oberfläche wandern¹. Diese abschirmende Ladung wird Raumladung genannt.

Betrachten wir als Beispiel einen n-Halbleiter mit einem akzeptor-artigen Oberflächenzustand, der teilweise besetzt ist (Abb. 6.1). Seine an der Oberfläche lokalisierte Ladung wird kompensiert, indem Elektronen in den Kristall hineingedrängt werden und unkompenzierte Donatoren zurückbleiben. Durch Verlust von Majoritätsladungsträgern entsteht eine Verarmungsrandschicht, in der die Ladung der Oberflächenzu-

¹Auch in Metallen wird eine Ladung abgeschirmt. Aufgrund der hohen Elektronendichte im Metall ($\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) ist dort die Abschirmung sehr effektiv und die Abschirmlänge liegt in der Größenordnung des atomaren Abstandes. Im Halbleiter, wo die freie Ladungsträgerkonzentration sehr viel geringer ist ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), treten Abschirmlängen im Bereich von einigen hundert Angstrom auf.

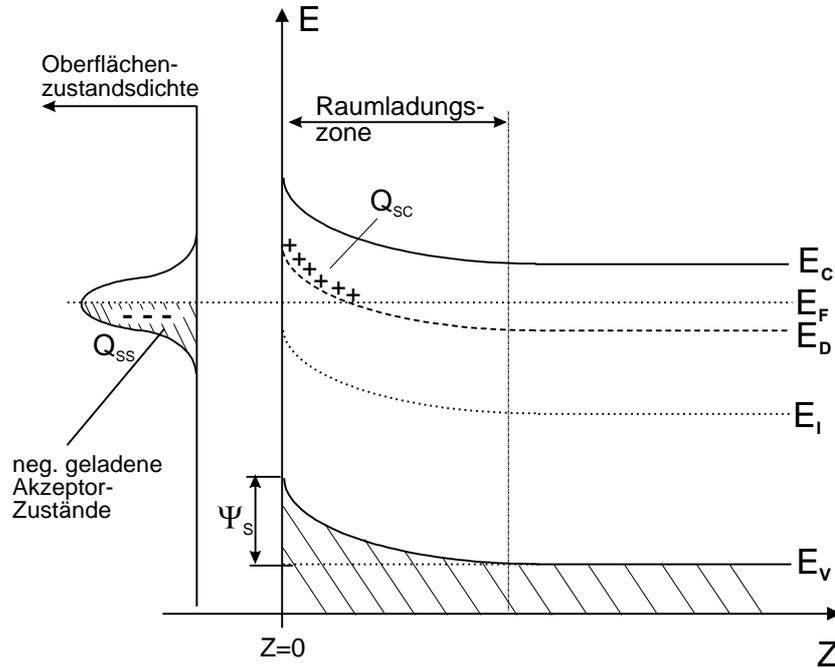


Abbildung 6.1: Bandverbiegung an der Oberfläche eines n -Halbleiters in Anwesenheit von akzeptorartigen (negativen geladenen) Oberflächenzuständen bei tiefen Temperaturen (Bulk-Donatoren sind nicht ionisiert). Die Ladung Q_{SS} der teilweise besetzten Akzeptor-Zustände wird durch die Raumladung Q_{SC} kompensiert. E_F ist die Fermi-Energie, E_C und E_V Leitungs- bzw. Valenzbandkanten. E_D bezeichnet die Energie der Bulk-Donatoren, E_I die intrinsische Energie. Die Bandverbiegung an der Oberfläche ist Ψ_s .

stände abgeschirmt wird. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischend der Ladung der Oberflächenzustände und der Raumladungsschicht ein:

$$Q_{OF} = -Q_{RL} \quad (6.1)$$

Die Bildung der Raumladungsschicht geht im betrachteten Fall mit einer Verbiegung der Bänder nach oben (in Richtung Vakuumlevel) einher. Als Maß für die Bandverbiegung Ψ_s (gemessen in Volt) wird die Differenz zum sog. Flachbandfall ($\Psi_s = 0$) angegeben, bei dem die Bänder ungestört bis zur Oberfläche laufen.

Die Bandverbiegung aufgrund der Raumladungsschicht kann man sich folgendermaßen vorstellen: Die energetische Lage der in Abb. 6.1 eingezeichneten akzeptor-artigen Oberflächenzustände liegt fest bezüglich des Leitungsbandes E_C . Die Dotierung des Halbleiters im Volumen bestimmt die Lage des Fermi-Niveaus E_F bezüglich des Leitungsbandes E_C . Würden die Bänder ungestört bis zur Oberfläche laufen, wäre der

Oberflächenzustand (aufgrund seiner Lage unterhalb E_F) vollständig besetzt und somit stark negativ geladen. Diese Situation ist energetisch ungünstig. Sie führt zur Ausbildung der Bandverbiegung. Damit wird der Oberflächenzustand teilweise über E_F gehoben und seine Ladung verringert. Zugleich werden Donatorzustände unterhalb von E_F angehoben und ionisiert. Die nicht beweglichen Donatoren bauen somit eine positive Raumladung auf, bis das Gleichgewicht $Q_{OF} = -Q_{RL}$ erreicht ist.

Für den Fall, daß die Oberflächenzustände donatorartig sind (geladen, wenn unbesetzt und neutral, wenn mit Elektronen besetzt), wird es zur Ausbildung einer Anreicherungsrandschicht kommen. Die Elektronen wandern zur Oberfläche, um die positive Oberflächenladung zu kompensieren, die Bandverbiegung erfolgt nach unten. Weil die Elektronen im Gegensatz zu den Löchern sich auf kleinerem Raum „zusammendrängen“ können, wird in diesem Fall die Raumladungsschicht (Anreicherungsrandschicht) wesentlich kleiner sein.

Wird die Oberfläche mit Licht (z.B. Laser) bestrahlt, so werden zusätzliche Ladungsträger (Elektron-Loch Paare) in der Raumladungszone erzeugt und aufgrund der Bandverbiegung räumlich voneinander getrennt (Abb. 6.2-A). Im n-Halbleiter wandern die Löcher zur Oberfläche, die Elektronen wandern in den Bulk. Somit baut sich an der Oberfläche ein Überschuß positiver Löcher auf; dieser führt zur Bildung einer Potentialdifferenz zwischen dem Bulk und der Oberfläche, der Oberflächenphotospannung (SPV: Surface-Photo-Voltage). Auf diese Weise wird die Raumladungszone, (teilweise - je nach Pulsintensität, also je nach Anzahl der erzeugten Ladungsträger) kompensiert und die Bandverbiegung reduziert (Abb. 6.2-B).

Bei genügend hoher Intensität des einstrahlenden Lasers kann die Raumladung maximal völlig kompensiert werden, so daß der Flachbandfall vorliegt. Verglichen zur Situation bei vorhandener Bandverbiegung ist das Photoelektronenspektrum im Flachbandfall zu niedrigeren kinetischen Energien hin verschoben. Diese energetische Verschiebung (in eV) der kinetischen Energie der Elektronen ist ein direktes Maß für die Oberflächen-Photospannung.

Im vorliegenden Experiment wird durch den Laserpuls eine transiente Bandrückverbiegung erzeugt. Der Gleichgewichtszustand wird durch den Transport von Elektronen an der Fermi-Energie aus dem Bulk an die Oberfläche erreicht. Dies geschieht mittels thermischer Emission von Elektronen am Fermi-Niveau ins Leitungsband über

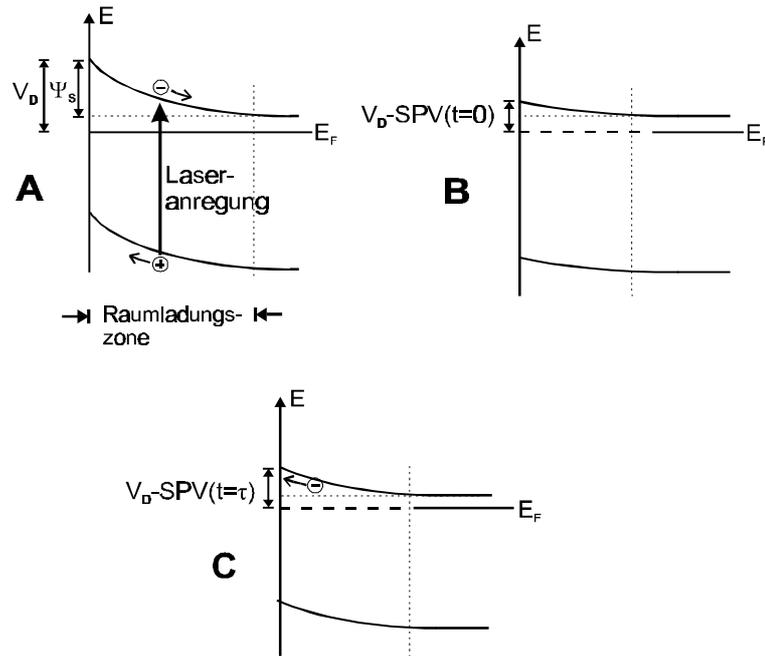


Abbildung 6.2: Effekt der Oberflächenphotospannung: (A) Photoanregung erzeugt Elektronen-Lochpaare, die in der Raumladungszone getrennt werden; (B) Überschussladung sammelt sich an der Oberfläche (Oberflächenphotospannung) und reduziert die Bandverbiegung; (C) Einstellung des Gleichgewichtes mittels thermischer Emission von Elektronen von E_F in das Leitungsband.

die Schottky Barriere V_B . (Abb. 6.2-C) ($V_B = V_D \downarrow \text{SPV}$; V_D ist die Differenz zwischen Fermi-Energie und der Leitungsbandkante an der Oberfläche.)

Die *in situ* gespaltenen InSe Proben zeigen ein klares (1x1)-LEED-Bild, entsprechend der (0001)-Oberfläche. Perfekte Spaltflächen zeigen keine Bandverbiegung, wie sich aus der Lage des Valenzbandmaximums relativ zur Fermi-Energie ergibt. Durch moderate Laserbestrahlung (mit 1,6 eV Photonen) konnte jedoch eine Bandverbiegung induziert werden. Im folgenden soll allerdings nicht auf die Abhängigkeit der erzeugten Defektdichte als Funktion der Laserparameter eingegangen werden. Vielmehr wurden empirisch die Parameter bestimmt, die die Entstehung einer Bandverbiegung zur Folge hatten, jedoch das Photoelektronenspektrum in seiner Struktur unverändert ließen. Damit wurde sichergestellt, daß die InSe-Oberfläche nicht zerstört wurde². Die eigentliche Durchführung der Experimente erfolgte bei geeignet reduzierter Laserleistung, so

²Der Aspekt der Zerstörung der Oberfläche mit Laserpulsen ist detailliert für GaAs untersucht worden [LGK92].

daß auch nach mehreren Stunden keine Veränderungen im Photoelektronenspektrum zu beobachten waren.

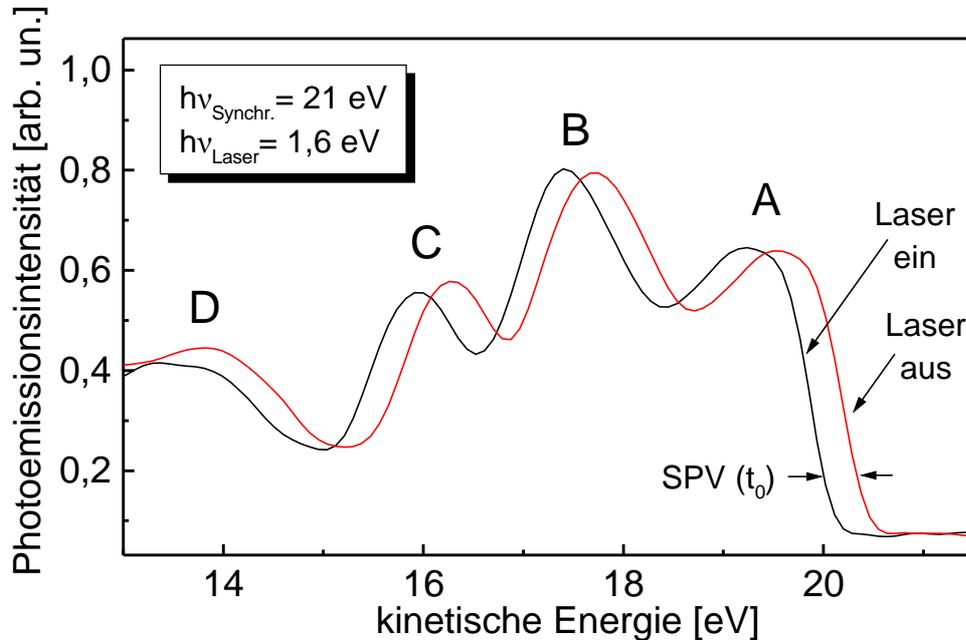


Abbildung 6.3: Photoelektronenspektrum von InSe. Man sieht deutlich die Verschiebung des gesamten Spektrums durch die laserinduzierte Oberflächen-Photospannung. Hier ist die maximale Verschiebung (entsprechend Delay 0) gezeigt. A - D : siehe Text.

Abb. 6.3 zeigt das Photoelektronenspektrum für InSe, das für unbeleuchtete bzw. laserangeregte (1,6 eV) Proben, bei einer Synchrotron-Probeenergie von 21 eV in normaler Emission aufgenommen wurde. Die Strukturen (A) - (D) entsprechen den vier Gruppen von Valenzbändern vom Se(4p_z), Se(4p_{xy}), antibindenden und bindenden In(5s) Orbitalen [KLS98]. Bei gleichzeitiger Laseranregung ist deutlich die SPV-induzierte Verschiebung zu niedriger kinetischer Energie hin erkennbar. Für hohe Laserfluenz (bei Delay $\Delta t = 0$) beobachten wir eine Sättigung der Oberflächen-Photospannung, die vermutlich der Flachband-Situation entspricht.

Die zeitliche Entwicklung der photoangeregten Ladungsträger ist durch Variation der Delayzeit zwischen Laser- und Synchrotrimpuls gemessen worden. Abb. 6.2-C zeigt schematisch den Bandverlauf (bzw. die Oberflächenphotospannung) nach einer gewis-

sen Delayzeit $\Delta t = t$. Die laserinduzierten Ladungsträger sind zu diesem Zeitpunkt zum Teil schon wieder rekombiniert und die Bandverbiegung hat fast wieder den ursprünglichen Wert erreicht.

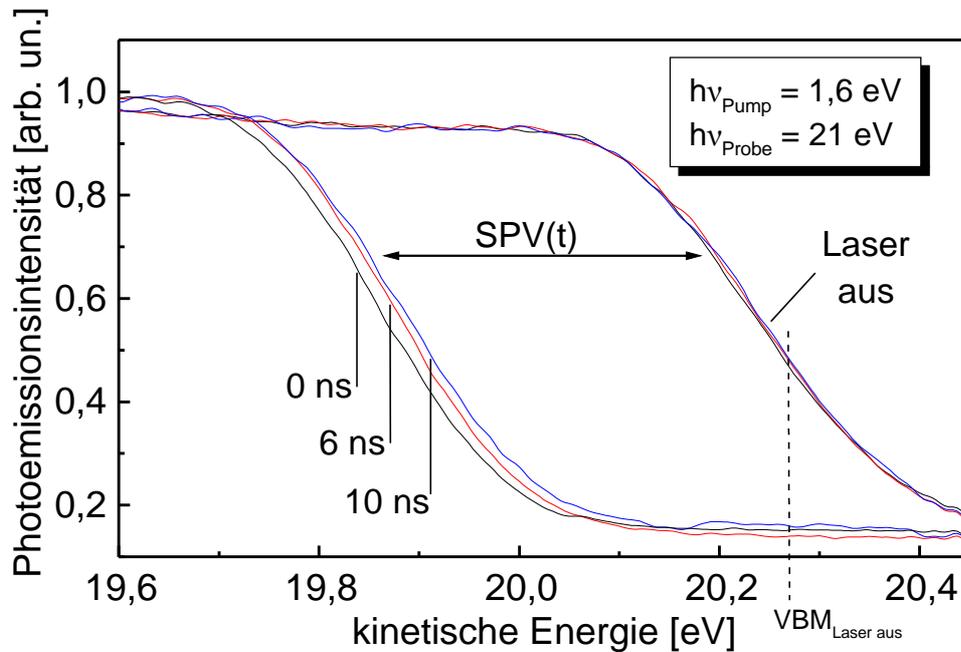


Abbildung 6.4: Valenzbandkante des InSe Spektrums für Delayzeiten des Synchrotronpulses von 0, 6 und 10 ns. Mit der hier maximal möglichen Delayzeit 13 ns sieht man nur den allerersten Beginn des zeitlichen Zerfalls der Oberflächenphotospannung.

Abb. 6.4 zeigt die an InSe gemessene Verschiebung der Elektronenspektren für drei verschiedene Delayzeiten. Abb. 6.4 zeigt als vergrößerten Ausschnitt die Valenzbandkante. Laser- und Synchrotronparameter sind identisch mit denen in Abb. 6.3. Die gemessene SPV(t) fällt von 374 meV bei einem Zeitdelay von 0 auf 356 meV bei einem Delay von 10 ns. Die Photoelektronenspektren der unbeleuchteten Probe, die als Referenz jeweils zwischen zwei Delayzeiten aufgenommen wurden, liegen exakt übereinander. Ebenso ließen sich Spektren mit identischen Delayzeiten exakt reproduzieren (hier nicht gezeigt).

Da unter den gegebenen Bedingungen nur Delayzeiten kleiner 13 ns realisierbar sind (13 ns ist die Repetitionsrate des Lasersystems - siehe Kap. 4.5), können wir hier

nur die frühe Entwicklung der SPV-Transport- und Rekombinationsdynamik verfolgen. Nimmt man in grober Näherung einen exponentiellen Zerfall an, so ergeben sich Abklingzeiten in der Größenordnung von einigen 100 ns in Übereinstimmung mit an Silizium gemessenen Werten aus der Literatur [LSR90, HC91]. Der tatsächliche Mechanismus ist allerdings komplizierter. Unmittelbar nach der Anregung (Flachbandbedingungen) ist die Schottky Barriere am niedrigsten und Elektronen werden leicht aus dem Bulk emittiert. Im Laufe der Zeit stellt sich aber die ursprüngliche Bandverbiegung wieder ein, und die Schottky Barriere vergrößert sich. Es gibt also einen schnellen Zerfall am Anfang, der sich zu größeren Delayzeiten hin verlangsamt (siehe [HC91]). Obwohl sich aus den beschränkten experimentellen Daten die Rekombinationszeiten nicht qualitativ bestimmen lassen, zeichnen sich die Messungen durch hohe Reproduzierbarkeit aus, und insbesondere demonstrieren sie das prinzipielle Potential kombinierter Laser- und Synchrotronpuls Techniken.

6.1.3 Oberflächenzustände von GaAs

Die Gleichgewichts-Ladungsträgerverteilung an Halbleiteroberflächen wird durch die in der Bandlücke liegenden Oberflächenzustände bestimmt. Die Natur dieser Zustände und ihr Einfluß auf die Nichtgleichgewichts-Ladungsträgerdynamik ist nicht nur von grundsätzlichem Interesse, die räumliche und energetische Verteilung sowie Art und Konzentration der Oberflächenzustände sind auch bestimmende Größen für die Wirkungsweise optoelektronischer Bauelemente. In einem Zweiphotonen-Pump-Probe-Experiment sind durch Veränderung des Zeitdelays insbesondere die Dynamik der Energie-, Konzentrations- und Besetzungsverteilungen der Bandlückenzustände direkt der Messung zugänglich.

Interessant ist der Gesichtspunkt, daß die Oberflächenzustände ein zweidimensionales Elektronensystem (entlang der Oberfläche) beschreiben. Die Untersuchung der Relaxationsdynamik von Oberflächenzuständen und Elektronentransport erfolgt also in einem zweidimensionalen System. Oberflächenzustände können unterschiedliche Ursachen haben. Während einige Oberflächen intrinsische Oberflächenzustände besitzen, weisen andere einen „flachen“ Bandverlauf bis zur Oberfläche auf. Durch Adsorption von Fremdatomen an Oberflächen ohne intrinsische Oberflächenzustände (z.B. GaAs(110)) können gezielt Oberflächenzustände eingeführt, und deren Eigenschaften

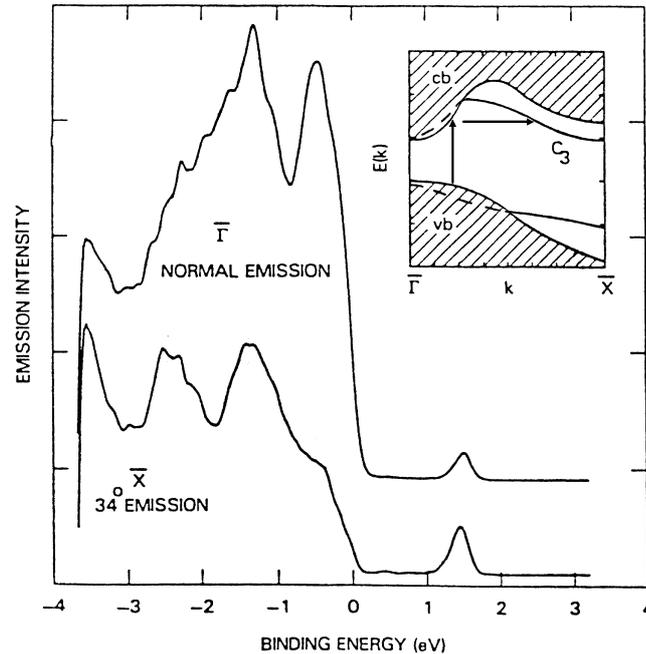


Abbildung 6.5: Pump-Probe-Photoemissionsspektrum bei $\Delta t=0$ normal zur Oberfläche und unter einem Winkel von 34° zur Normalen aufgenommen. Das Inlay zeigt den zugehörigen Bereich der Bulk-Projezierten und der Oberflächenbandstruktur. Vertikale Pfeile markieren die Photoanregung, während horizontale Pfeile die Elektronen-Phononen-Streuung zeigen, durch die das Minimum bei \bar{X} besetzt wird (aus [HS89]).

ten - auch in Abhängigkeit vom Charakter des Adsorbats (Donator oder Akzeptor) - untersucht werden.

Anhand eines Beispiels aus der Literatur, das im folgenden vorgestellt wird, soll die Untersuchung von Oberflächenzuständen motiviert werden. In einem Laser-Laser Pump-Probe-Experiment beobachteten Haight et al. [HS89] die Interbandstreuung von Elektronen an GaAs(110). Mit intensiven Anregungs(Pump-)pulsen ($\sim 300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) eines verstärkten Dye-Lasers (850 fs Pulsdauer, 100 Hz Repetitionsfrequenz) werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband am $\bar{\Gamma}$ -Punkt angeregt. (GaAs ist ein direkter Halbleiter, die Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ Punkt beträgt 1,4 eV.) Elektronen aus dem Leitungsband bei $\bar{\Gamma}$ werden in das Minimum des unbesetzten C_3 Oberflächenbandes bei $\bar{\Gamma}$ gestreut (Inlay in Abb. 6.5). Ein Teil des Pumpstrahls wird abgeteilt und in einem KDP³-Kristall frequenzverdoppelt. Anschließende Frequenzverdreifung (in

³KDP - Kaliumdihydrogenphosphat

die sechste Harmonische der Grundwelle) in einem Xe-Gasstrahl generiert den verwendeten 10,72 eV Laserpuls zum Proben. Mit diesem wurde das Valenzbandspektrum aufgenommen. Im Pump-Probe-Experiment wurde von den Autoren sowohl in Normalemission (0°) als auch unter einem Winkel von 34° (zur Oberflächennormalen) ein zusätzlicher Peak bei einer Energie 1,4 eV oberhalb der Fermikante (Abb. 6.5) beobachtet. Der Normalemissionspeak wird durch Elektronen verursacht, die in das Minimum des C_3 Leitungsbandes angeregt wurden. Diese Elektronen besetzen Zustände in der Nähe des Zentrums der Oberflächen-Brillouin-Zone und werden normal emittiert. Das Minimum des C_3 Oberflächenbandes befindet sich bei \bar{X} , ebenfalls ca. 1,4 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Elektronen aus diesem Zustand werden unter 34° emittiert.

In einem zweidimensionalen System, wie es im Falle eines Oberflächenzustandes oder Schichtableiters gegeben ist, kann die Bandstruktur leicht aus winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen bestimmt werden. Der Parallelanteil des Impuls eines Elektrons ändert sich (im Gegensatz zum Senkrechten) beim Durchtritt durch die Oberfläche nicht. Das heißt, die Parallelkomponente k_{\parallel} des Elektrons bleibt modulo eines reziproken Gittervektors G_S erhalten.

$$k_{\parallel}(\text{au\ss}erhalb) = k_{\parallel}(\text{innerhalb}) + G_S \quad (6.2)$$

G_S : ein reziproker Gittervektor der Oberfläche

Die Parallelkomponente des Wellenvektors des Elektrons steht mit seiner kinetischen Energie und dem Winkel, unter dem es relativ zur Oberflächennormalen emittiert wird, in folgendem Zusammenhang:

$$k_{\parallel} = \sin\theta \sqrt{(2m/\hbar^2)E_{kin}} \quad (6.3)$$

Dabei bezeichnet E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons im Vakuum plus der Austrittsarbeit. Aufgrund der Energieerhaltung gilt:

$$E_f(k) - E_i(k) = h\nu \quad (6.4)$$

$E_i(k)$ und $E_f(k)$ bezeichnen die Anfangs- bzw. die Endzustandsenergie

Werden die experimentellen Bedingungen so gewählt, daß man in der ersten Brillouinzone arbeitet und Elektronen aus dem primären Emissionskonus detektiert, ist der Reziproke Gittervektor $G_S = 0$, und $E_i(k_{\parallel})$ kann direkt aus den experimentellen Daten erhalten werden.

Dieses Experiment ist von Long et al. [LGK93] jedoch mit einem 2,43 eV Anregungs(Pump-)puls eines KupferdampfLasers (5 ns Pulsdauer, 0,6 mJ/cm², 6 kHz Repetitionsfrequenz) wiederholt worden. Als Probepuls diente Synchrotronstrahlung mit einer Photonenenergie $8 \leq h\nu \leq 12$ eV im Singlebunch-Betrieb (1,76 MHz Repetitionsrate) an der „National Synchrotron Light Source“ (NSLS), Brookhaven. Hier betrug die maximale Intensität des bei 1,4 eV aus dem C₃ Zustand emittierten Peaks nur 0,03 % der Valenzbandintensität im Gegensatz zu ersterem Experiment, bei dem eine Größe von ca. 25 % des Valenzbandpeaks beobachtet wurde. Dieser signifikante Unterschied im beobachteten Pump-Probe-Signal entsteht, obwohl die Fluenz der Pumplaser in beiden Experimenten vergleichbar war ($\sim 10^{15}$ Photonen/cm²). Auch die Photonenenergie des Pumplasers, die mit 2,43 eV und 1,78 eV in beiden Fällen nicht ausreicht, um den \bar{X} -Zustand direkt zu besetzen, erscheint gleich effektiv. Die Autoren der kombinierten Laser-Synchrotron-Arbeit [LGK93] begründen dies mit den unterschiedlichen Zeitskalen der verwendeten Pulse, die zu einer ca. eine Größenordnung niedrigeren maximalen Elektronendichte führte als im Laser-Laser Pump-Probe-Experiment ($1 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ im Gegensatz zu $(1-3) \cdot 10^{19}$ cm⁻³).

Die Synchronisation erfolgte hierbei - genau wie in der vorliegenden Arbeit - auf den Masteroszillator des Speicherrings, dessen Frequenz elektronisch entsprechend heruntergeteilt wurde. Die Laser-zu-Synchrotron Synchronisationsgenauigkeit ist bei diesem Experiment auf 2 ns beschränkt. Dies liegt am großen Jitter zwischen dem Startimpuls für den Laser und dem generierten Spannungspuls, der den Laser tatsächlich zündet.

Mit diesen beiden Referenzexperimenten zur Orientierung wollten wir dieses System unter unseren experimentellen Bedingungen untersuchen. Abbildung 6.6 zeigt unsere Versuche, an GaAs bei 1,4 eV oberhalb E_F einen Peak zu finden. Trotz mehrfacher Wiederholungen unter verschiedenen Bedingungen konnte keine reproduzierbare Struktur gefunden werden. In einem weiteren Experiment versuchten wir eine direkte Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband in einem Pump-Probe-Experiment zu beobachten. Als Materialien mit passender Bandlücke verwendeten wir die Schicht Halbleiter WeSe₂ und MoSe₂. Bandstrukturrechnungen von WeSe₂ zeigen eine Bandlücke von ca. 1,5 eV am K -Punkt [FHS97]. Damit wäre eine direkte Besetzung des Leitungsbandes mit der Anregungsenergie des Lasers von 1,6 eV möglich. Ähnliches gilt für MoSe₂, für das die minimale direkte Bandlücke von 1,4 eV am M -Punkt

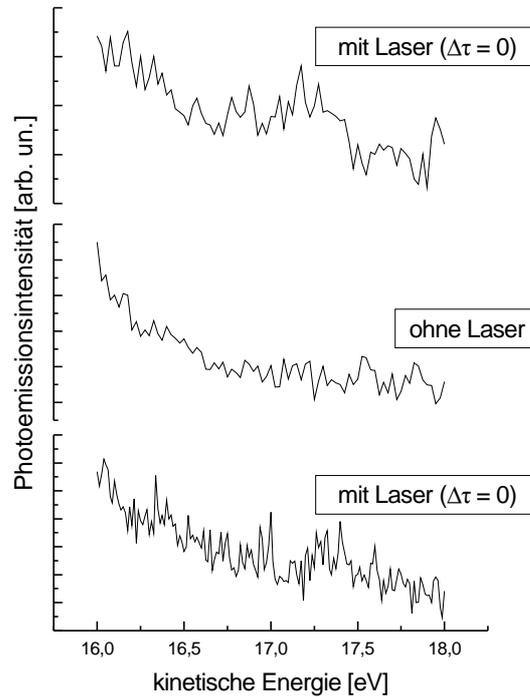


Abbildung 6.6: Photoelektronenspektren von GaAs im Bereich oberhalb des Fermi-Niveaus. In diesem Bereich müßte eine Emission aus dem Minimum des C_3 Oberflächenbandes bei \bar{X} zu beobachten sein. Das Minimum bei \bar{X} wird nach Laseranregung transient (durch Streuung) besetzt. Zum Vergleich zeigt die mittlere Kurve ein Spektrum ohne Laseranregung. Eine reproduzierbare Struktur konnte nicht identifiziert werden.

der Brillouin-Zone liegt [RLP97]. Jedoch konnte weder für WeSe_2 noch für MoSe_2 im PES, das unter einem Winkel entsprechend der Emission am K - bzw. M -Punkt aufgenommen wurde, eine Struktur oberhalb der Valenzbandkante gefunden werden.

Die Tatsache, daß wir so wenig empfindlich für die Detektion dieser angeregten Zustände sind, könnte auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden:

- (I) Fokusgrößenmißverhältnis
- (II) Untergrundstrahlung vom Monochromator der Beamline
- (III) Pulslängenmißverhältnis

zu (I): Wie im Kapitel 3.2 beschrieben, trifft das Synchrotronlicht unter einem Winkel von 68° (relativ zur Oberflächennormalen) auf die Probe. Ein Fokusbereich

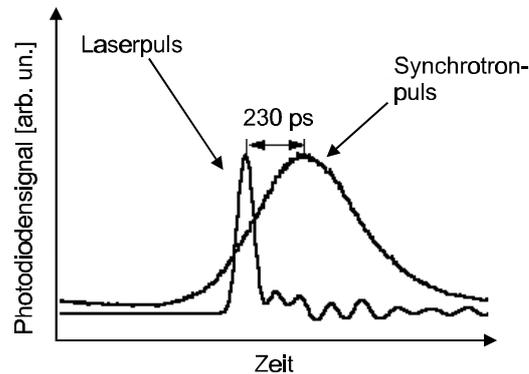


Abbildung 6.7: *Mißverhältnis von Laser- und Synchrotronpulslänge: Mit zwei schnellen Photodioden wurden gleichzeitig die Pulse aufgenommen und auf dem Oszilloskop gemeinsam dargestellt. In die Pulsbreiten geht die Anstiegszeit der Photodiode (80 ps) mit ein.*

ser bei senkrechtem Einfall von 1 mm (Fläche $0,8 \text{ mm}^2$) wird somit auf eine Ellipse mit einer Fläche von $8,4 \text{ mm}^2$ projiziert. Um eine ähnlich hohe Laserfluenz für die Anregung wie im Experiment von Long et al. zu erreichen, hätten wir sehr stark fokussieren müssen (ca. $50 \mu\text{m}$ Fokusfleckdurchmesser). Bei derartig starker Fokussierung stellten wir eine Verbreiterung (bis hin zur Unkenntlichkeit) der charakteristischen Strukturen im PES des GaAs fest. Dies läßt auf eine Zerstörung der Probe unter dem Einfluß des Lasers schließen. Es scheint in diesem Zusammenhang Unterschiede zwischen fs- und ns-Laserpulsen (wie sie von [LGK93] benutzt werden) zu geben. Eine detaillierte Untersuchung der Bedingungen zur Zerstörung der GaAs-Oberfläche mit ns-Laserpulsen findet sich in [LGK92]. Mit einem Strahldurchmesser von 1 mm blieb die Probe intakt, die Fluenz war aber um drei Größenordnungen kleiner als bei Long et al. [LGK93]. 1 mm Strahldurchmesser entspricht unter dem gegebenen Auftreffwinkel des Lasers einer Fläche von $3,3 \text{ mm}^2$. Damit ist die vom Laser bestrahlte Fläche um einen Faktor 2,5 kleiner als die vom Synchrotron beleuchtete. Das Spektrometer detektiert jedoch Elektronen, die von der gesamten beleuchteten Fläche emittiert werden. Somit spielt sich das Pump-Probe-Experiment nur auf 40 % der Fläche ab, während von der restlichen Fläche lediglich das Einphotonen-PES von GaAs gemessen wird. Erreichen Long et al. eine Intensität des 2PPE Peaks von 0,03 % der Valenzbandintensität, so ist in unserem Fall mit einer um das Verhältnis der beleuchteten Flächen geringeren Intensität zu rechnen.

zu (II) Durch Streustrahlung und durch Transmission höherer Ordnungen der

eingestellten Synchrotronenergie durch den Monochromator gibt es einen gewissen (auch strukturierten) Untergrund im PES bei Energien oberhalb von E_F , der einen bei 1,4 eV liegenden Peak verdeckt. Für ein höheres Signal wurden die Ein- und Austrittsspalte des Monochromators weiter geöffnet. Allerdings wurde damit die Energiebreite der Synchrotronstrahlung so breit, daß die abfallende Flanke der Fermikante bei 1,4 eV noch einen deutlichen „Fuß“ besaß. [LGK93] Long et al. setzten aus diesem Grund in den Synchrotronstrahl ein LiF-Filter ein, um höhere Ordnungen wirkungsvoll zu unterdrücken. Dies wurde in unserem Experiment nicht eingesetzt, da zur Probencharakterisierung mittels PES höhere Anregungsenergien unverzichtbar waren. Ein bewegliches Filter war aus konstruktiven Gründen nicht realisierbar.

zu (III) Der dritte Grund bezieht sich auf die Pulslängen. Der uns interessierende Oberflächenzustand von GaAs hat eine Lebensdauer von ca. 50 ps [HS89]. Im Singlebunch, d.h. unter unseren experimentellen Bedingungen, beträgt die Synchrotronpulslänge ~ 500 ps. Mit unserem Anregungspuls von 200 fs Länge wird der angeregte Zustand genau einmal für ~ 50 ps besetzt, während der restlichen 450 ps der Synchrotronpulsdauer generiert man ein „normales“ PES. (Siehe Abb. 6.7.) Das ohnehin schon schlechte Verhältnis von Signal zu Untergrund wird durch das intrinsische Problem des Phasenjitterns der Bunche nochmals verschlechtert. Long et al. benutzten einen Cu-Dampflaser mit einer Pulslänge von 5 ns, die damit länger war als die Synchrotronpulsdauer. Damit findet eine mehrfache Anregung innerhalb eines Synchrotronpulses statt. Dies war zwar nützlich für ein möglichst hohes Signal, eine Messung der Dynamik war so allerdings nicht möglich.

Bei BESSY II dagegen stellt sich die Situation deutlich positiver dar. Das Mißverhältnis zwischen Laser- und Synchrotronpulslänge wird kleiner. Mit einer Pulsbreite von 30 ps steht ein Probepuls in der Größenordnung der Lebensdauern der angeregten Zustände zur Verfügung. Das Problem des Phasenjitterns der Bunche wird durch eine mit optischen Mitteln erreichbare „Delayzuordnung“ (siehe Kapitel 4.10) keine Rolle mehr spielen. In der neuen Vakuumkammer treffen Laser- und Synchrotronstrahl unter (fast) gleichem Winkel auf die Probe, womit sich leicht identische Fokusgrößen realisieren lassen. Durch die Verwendung spezieller, geblazter Gitter wird eine wirksame Unterdrückung von höheren Harmonischen im Monochromator gewährleistet (siehe Kap. 5.3).

6.1.4 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten 2C-2PPE Experimente an Halbleiteroberflächen lassen erkennen, daß die erfolgreiche Durchführung eines Pump-Probe-Experiments mit kombinierter Laser- und Synchrotronstrahlung von vielerlei Faktoren abhängt. Unter anderen sind dies die Verfügbarkeit einer Anregungsenergie frei von Anteilen höherer Harmonischer oder ein neues Konzept für eine Synchronisation (s. Kap. 4.10). Auch wenn es oft nur Details sind (wie ein LiF-Filter), die die Messung beeinträchtigen, so können diese Dinge i.allg. nur schwer in eine vorhandene Beamline integriert werden. Die klare Konzeption als Beamline für kombinierte Pump-Probe-Experimente bei BESSY II berücksichtigt die hier aufgezeigten Unzulänglichkeiten und bietet damit entschieden verbesserte Bedingungen für Laser-Synchrotron Pump-Probe-Experimente.

Gerade zur Untersuchung von Oberflächen und Grenzflächenzuständen stellt diese Kombination einen vielversprechenden Ansatz dar. Neben den in Kapitel 2.2.2 genannten prinzipiellen Aspekten kombinierter Laser-Synchrotron-Experimente ist die freie Wahl der kinetischen Energie der Photoelektronen von Bedeutung. Damit kann die Oberflächenempfindlichkeit gezielt variiert werden, womit die Möglichkeit gegeben ist, auch innere Grenzflächen zu analysieren.

6.2 Fullerenfilme

6.2.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel wird das $C_{60}/Ni(110)$ Adsorbatsystem mit Ein-Photonen-Photoemission (1PPE) mittels Synchrotronstrahlung sowie Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) mit kombinierter Laser- und Synchrotronstrahlung betrachtet. Zunächst in Einphotonenexperimenten wird die elementare, direkte Wechselwirkung der C_{60} Moleküle mit dem Nickelsubstrat untersucht. Das Valenzband-PES wird als Funktion der C_{60} Schichtdicke betrachtet sowie das Verhalten des PES eines dicken C_{60} Films bei unterschiedlichen Anregungsenergien mit dem Verhalten des Monolagensystems $C_{60}/Ni(110)$ verglichen. In dem kombinierten Laser-Synchrotron Pump-Probe Experiment ging es um die Identifizierung des Ladungstransfers vom d-Band-Maximum des

Nickelsubstrates in das LUMO (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) des C_{60} . Mit einem Laserpuls wird ein normalerweise unbesetzter Zustand des C_{60} oberhalb der Fermi-Energie E_F transient besetzt. Ein zeitkorrelierter Synchrotronpuls photoionisiert diesen transient angeregten Zustand.

Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen C_{60} und Oberflächen ist ein entscheidender Schlüssel zur Erforschung neuartiger Eigenschaften, die sich möglicherweise mit dieser in vieler Hinsicht faszinierenden Form des Kohlenstoffs ergeben. So sind viele Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt worden, denn Fragestellungen zu Bindungen und Energieniveaueausgleich sind relevant für Katalyse, Oxidation und der Elektrochemie mit Fullerenen. Dennoch ist der Mechanismus der C_{60} -Metallbindung im Detail noch unverstanden. Insbesondere die Adsorptionsbindungsenergien sind an Metallen i.allg. unbekannt.

Die Adsorption von C_{60} auf Metallen manifestiert sich in einer Reihe von Effekten. So sind die Struktur, aber auch die elektronischen und vibronischen Eigenschaften in der Vergangenheit untersucht worden. Während in den ersten dazu durchgeführten Untersuchungen eine Van der Waals-Wechselwirkung zwischen dem C_{60} und der Oberfläche angenommen wurde [WMB90], zeigte sich später eine chemische Bindung mit mehr oder weniger kovalentem aber auch polarem Charakter. Die Wechselwirkung ist oftmals stark genug, um eine Oberflächenrekonstruktion zu induzieren [KFM96]. Die Frage nach der Bindung zieht die Frage nach einem Ladungstransfer (CT - Charge Transfer) vom E_F des Metall in das LUMO des C_{60} nach sich. So findet man, daß dieser je nach Metall sehr unterschiedlich sein kann. Die Spanne reicht von einem zu vernachlässigenden CT für $C_{60}/Pt(111)$ [CGM96] bis hin zu einer maximalen Besetzung des LUMO auf Kalium [MCR93, BSW93]. Im günstigen Fall, bei flachem Bandverlauf bei E_F , macht sich dieses partiell besetzte LUMO als zusätzlicher Peak in der Nähe der Fermikante im PES bemerkbar. Metalle mit niedriger Austrittsarbeit scheinen hierbei zwar tendenziell einen stärkeren CT zu verursachen, doch trifft dies nicht für alle Systeme zu [MBA95]. Offensichtlich wird der Ladungstransfer durch weitere Effekte beeinflusst. Die C_{60} -Metall-Wechselwirkung führt nicht nur zu einem Ladungstransfer, sondern auch zu einer Hybridisierung der Molekülorbitale, die mit den Elektronen-Wellenfunktionen des Metalles überlappen. Dieses spiegelt sich in einer Verbreiterung oder gar in einer Aufspaltung der HOMO (HOMO - highest molecular orbital) und HOMO-1 Peaks im PES wider. So wird für $C_{60}/Au(110)$ [MBN94],

$C_{60}/Al(111)$ [MBA95] und $C_{60}/Pt(111)$ [CGM96] eine starke Verbreiterung (um 80 % im Vergleich zu den Emissionsbanden für Bulk C_{60}) gemessen. Für eine ideale kovalente Bindung erwartet man eine Aufspaltung in ein bindendes und ein antibindendes Orbital. Allerdings bleiben vielfach die Ursachen für Verbreiterung und Verschiebung der Banden unklar, welche mit verschiedenen spektroskopischen Methoden beobachtet werden, so daß es hier weiterer Untersuchungen bedarf.

Informationen über die C_{60} -Substrat Bindungsenergien werden i.allg. aus der thermischen Stabilität gewonnen. So ist bekannt, daß 1 ML C_{60} auf Ag und auf Au bei ~ 770 K [AC93] (Al bei ~ 730 K [MBA]) desorbiert. Auf Ni dissoziiert die C_{60} Monolage bei ~ 750 K, bevor die Aktivierungsenergie für Desorption erreicht ist [CGM96]. Deshalb ist für den Fall von C_{60} auf Nickel die genaue Bindungsenergie bislang nicht bekannt; lediglich eine untere Grenze kann angegeben werden. Insbesondere im Hinblick auf katalytische Fragestellungen ist die Untersuchung auf Nickel äußerst interessant [LBR94, CGM96, KWM97]. Die (110) Oberfläche scheint hier besonders interessant aufgrund ihrer „exponierten“ Atomreihen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. So ist aus STM Untersuchungen bekannt, daß sich C_{60} für Submonolagenbedeckungen bei 540 K in zwei unterschiedlichen Phasen auf der (110) Oberfläche anordnet, die beide nebeneinander existieren [HMR95]. In einer rechtwinkligen (5x3)-Überstruktur und in einer quasi hexagonalen Phase. Die (5x3) Bedeckung zeigt Domänenwachstum im Gegensatz zum Wachstum auf Cu, Ag und Au. Auf diesen Metallen aggregiert C_{60} an Stufen und wächst in hexagonal-dichtestgepackter Struktur. Die Koexistenz der zwei Phasen wird durch eine bevorzugte Diffusion der C_{60} -Moleküle entlang der $[1\bar{1}0]$ -Vertiefungen verursacht. Dieses Verhalten von C_{60} auf Ni(110) gibt einen Hinweis auf die besondere Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung.

Nickel besitzt eine hohe Zustandsdichte besetzter Zustände (d-Band) genau an der Fermikante, die energetisch fast genau mit dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital des C_{60} (LUMO t_{1u}) für eine Monolage (ML) $C_{60}/Metallsubstrat$ zusammenfällt [KFM96, OCH91, CBM92, SK93, MBN94, WB94, MBA95]. Dies erlaubt eine effiziente Anregung aus Zuständen nahe E_F des Metallsubstrates in unbesetzte Molekülorbitalzustände des C_{60} oberhalb des LUMO. Außerdem besitzt C_{60} aufgrund seines molekularen Charakters auch in der kondensierten Phase energetisch sehr schmale Valenzbänder [LNR91, BPT91, Wea92], so daß eine Anregung von diskreten Übergängen möglich sein sollte. Zudem eignet sich dieses System gut für den Wellenlängenbereich

des hier verwendeten Ti:Saphir Lasers (Grundwelle 750 - 840 nm, entsprechen 1,47 - 1,65 eV), der die Differenz zwischen LUMO t_{1u} zum LUMO t_{2u}, h_g überdeckt (siehe [SK93] und dortige Referenzen). Dies trifft nicht mehr für C_{60} Multilagenn zu, wo der niedrigste optische Übergang, dem HOMO - LUMO Abstand entspricht. Dieser beträgt ungefähr 2 eV [SK93] und ist damit zu groß für die Grundwelle des Ti:Saphir Lasers und zu gering für die zweite Harmonische. Außerdem sind die Übergänge LUMO $\rightarrow h_g$ symmetrieeerlaubt (siehe z.B. [BKW92, FID93] und dortige Referenzen), während die optischen Übergänge zwischen dem HOMO und dem LUMO im C_{60} Festkörper nur schwach erlaubt sind. Somit stellt das Monolagensystem C_{60} auf Nickel also ein geeignetes System für unsere experimentellen Voraussetzungen dar.

Nach einem kurzen Absatz über die experimentelle Durchführung werden zunächst die Valenzbandspektren als Funktion der C_{60} Bedeckung betrachtet und mögliche Rückschlüsse zur C_{60} -Nickel Wechselwirkung für das Monolagensystem diskutiert. Im Anschluß wird das Laser-Pump Synchrotron-Probe-Experiment an 1 ML $C_{60}/Ni(110)$ vorgestellt.

6.2.2 Experimentelles

Die Experimente wurden in der kleinen MBI Anlage durchgeführt (Kap. 3.1). Als Pumpquelle dient der in Kap. 4.1.1 beschriebene Titan:Saphir-Laser. Bei einer Repetitionsrate von 83,3 MHz (12 ns Pulsabstand) beträgt die mittlere Leistung im Bereich 750 - 780 nm ca. 800 mW. Der unfokussierte Laserstrahl wird (von hinten) durch das Elektronenspektrometer in die Kammer eingekoppelt und trifft senkrecht auf die Probe (Abb. 6.8). Der Laser beleuchtet eine Probenfläche von ca. 2,5 mm Durchmesser, womit sich bei 4 ps Pulslänge eine Leistungsdichte von $\leq 5 \cdot 10^4$ W/cm² ergibt.

Als Probepulse dienen Synchrotronpulse im Singlebunch Modus (Photonenenergie 55 eV, Photonenfluß $10^5 - 10^6$ Photonen/Puls), die von der Undulatorbeamline TGM 6 (siehe Kap. 5.1) bei BESSY I erzeugt werden. Die Undulatorstrahlung trifft unter einem Winkel von 13° auf die Probe. Die Synchronisierung erfolgte mit dem in Kap. 4.6 beschriebenen digitalen Phasendetektor. Das zeitliche und räumliche Zusammentreffen zwischen Laser- und Synchrotronpuls wurde mit einer schnellen Si-Pindiode⁴ in

⁴Fa. IRD, Typ AXUV-HS2, Anstiegszeit: 250 ps, Abfallzeit 2,5 ns

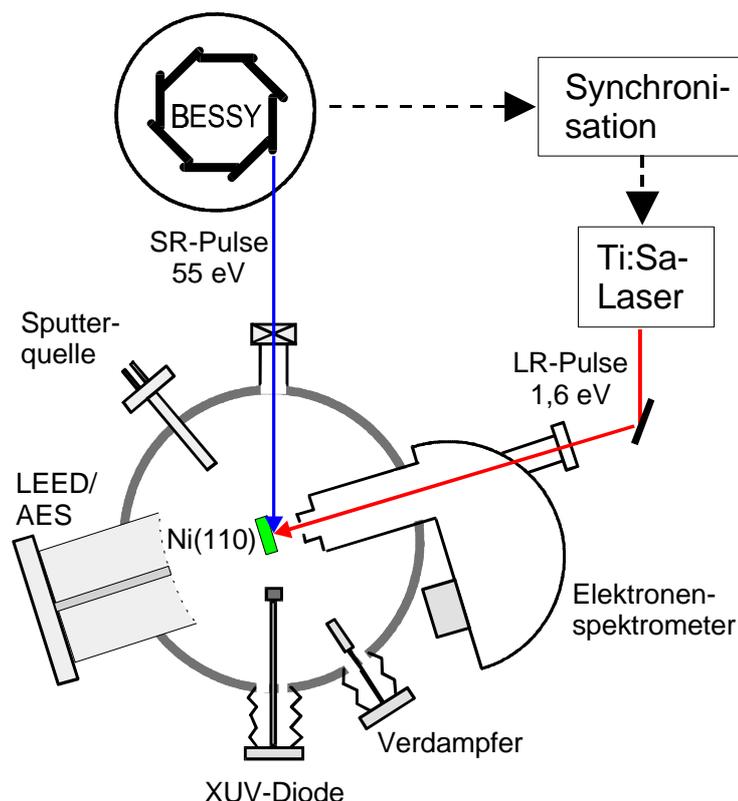


Abbildung 6.8: Schematischer Aufbau des Experiments. Der Laser(pump)-Puls trifft senkrecht auf die Oberfläche des Ni(110) Kristalls, der Synchrotron(probe)-Puls unter einem Winkel von 13° . Mit einem hemisphärischen Analysator (CHA) werden die Photoelektronen senkrecht zur Oberfläche detektiert. Der zeitliche und räumliche Überlapp der Pulse wird mit einer (im XUV empfindlichen) Photodiode kontrolliert.

Verbindung mit einem 20 GHz Samplingoszilloskop⁵ verifiziert. Bei der hier verwendeten Synchronisation trifft nur jeder 3. Laserpuls mit einem Synchrotronpuls zusammen (Kap. 4.5). Diese eingeschränkte Synchronisation ist für dieses Experiment gerade noch ausreichend, eine verbesserte Synchronisation wird in Kapitel 4.7 beschrieben.

Der Ni(110) Einkristall (12 mm Durchmesser; 2 mm dick) wurde durch wiederholte Argonsputterzyklen und anschließendes Heizen auf 1100 K gereinigt. Kontrolliert wurde der Reinigungsprozeß durch Aufnahme des Beugungsbildes langsamer Elektronen (LEED) und mittels Augerelektronenspektren (AES). Das C₆₀ (Reinheit > 99 %) wurde mit einem UHV-Verdampfer bei ca. 630 K aufgedampft. Während des Aufdampfprozesses befand sich die Probe auf Raumtemperatur. Eine konstante Aufdampftrate

⁵Tektronix 1180

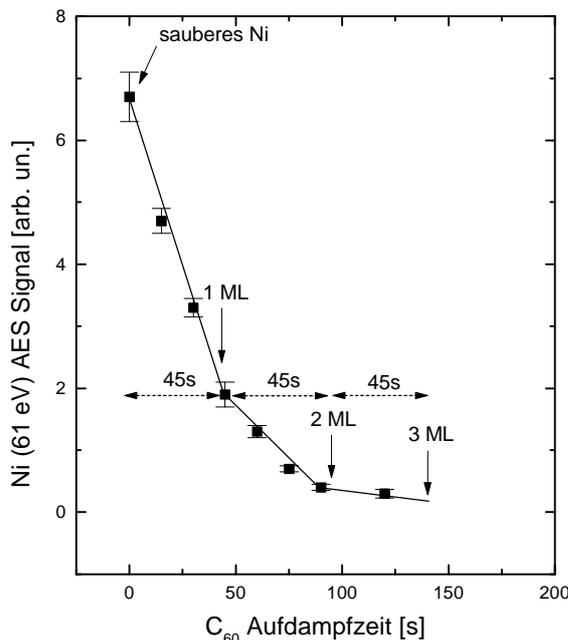


Abbildung 6.9: Abschwächung des Ni-Auger Signals bei 61 eV als Funktion der Aufdampfzeit auf sauberem Ni(110) bei Raumtemperatur. Die Pfeile deuten den Abschluß der n -ten Monolage an.

wurde durch einen im Verdampfer integrierten Flußmonitor sichergestellt. Die C_{60} Bedeckung konnte mit Augerelektronenspektroskopie (AES) ermittelt werden. Dazu wurde die Intensitätsabnahme des Nickel-Peaks bei 61 eV als Funktion der Aufdampfzeit (bei konstanten Aufdampfbedingungen) bestimmt (s. Abb. 6.9). Im Falle von Lagenwachstum, wie für C_{60} auf Ni ab einer Monolage vorliegt, ist dies eine zuverlässige Kalibrierungsmethode. Der vollständige Abschluß einer Monolage wird dann nämlich durch äquidistante, lineare Segmente in der Auftragung des Nickel-AES-Signals als Funktion der Aufdampfzeit charakterisiert. Diese sind in Abb. 6.9 deutlich zu erkennen. Eine ähnliche Methode ist von Selidj et al. für das System $C_{60}/\text{Rh}(111)$ verwendet worden [SK93]. Da Elektronen von 61 eV eine mittlere freie Weglänge in der Größenordnung von 10 Å besitzen, ist diese Methode für C_{60} Bedeckungen ≥ 3 ML ungeeignet. Höhere Bedeckungen wurden durch lineare Extrapolation abgeschätzt, was unter der Annahme eines einheitlichen Haftkoeffizienten gerechtfertigt ist. Die AES-Intensität für das 1 ML C_{60} -System wurde anhand der entsprechenden AES einer durch Multi-lagensdesorption erhaltenen Monolage verifiziert. Aufgrund der stärkeren (chemischen) Bindung zwischen C_{60} und Nickel im Vergleich zur schwachen C_{60} - C_{60} Van der Waals

Bindung desorbiert das Multilagensystem bei 570 K, während die Monolage an der Oberfläche adsorbiert bleibt. Proben, die auf unterschiedliche Weise präpariert wurden, wiesen beide die charakteristischen hexagonalen LEED-Strukturen der geordneten C_{60} Monolage auf.

6.2.3 1PPE von $C_{60}/Ni(110)$

Abb. 6.10 zeigt Valenzband-Photoemissionsspektren für $C_{60}/Ni(110)$ als Funktion der C_{60} Bedeckung bis zu 8 ML. Die Energieskala wurde anhand der Nickel-Fermikante E_F bestimmt. Definitionsgemäß entspricht dies der Bindungsenergie von Null. Alle Spektren wurden bei einer Anregungsenergie von 55 eV im Singlebunch aufgenommen. Die Bezeichnung der C_{60} Banden entspricht der in der Literatur gebräuchlichen Notation (siehe [LNR91, BPT91]). Für die saubere Nickeloberfläche wird lediglich die Photoemission des d -Bandes⁶ beobachtet (d in Abb. 6.10). E_F von Nickel beträgt für Ni(110) 5,05 eV [Mic77].

Bereits bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage werden die charakteristischen Photoemissionslinien des C_{60} sichtbar. Die zwei Banden niedrigster Bindungsenergie sind dem HOMO h_u bzw. dem HOMO-1 g_g, h_g zuzuordnen. Sie besitzen reinen π -Charakter und können als ein Paar von entarteten Molekülorbitalen verstanden werden. Mit zunehmender C_{60} Bedeckung werden schließlich die stärker gebundenen C_{60} Valenzelektronen deutlich sichtbar. Sie besitzen gemischte π - und σ -Beiträge. Man beachte, daß das vollständige Verschwinden der Nickel d - Emission für Bedeckungen bereits in der Nähe von 2 bis 3 ML C_{60} eine Folge der mittleren freien Weglänge der Elektronen in C_{60} ist. Sie ist - in Übereinstimmung mit den Augerdaten (Abb. 6.9) - für diese Energie gerade in der Größenordnung von einer ML C_{60} (siehe [WBC92]). Deshalb erhält man für einen 8 ML und einen sehr dicken C_{60} Film fast identische Spektren. Man beachte ferner, daß das hier mit 55 eV Anregungsenergie gemessene (vergleichsweise kleine) Intensitätsverhältnis HOMO-1 zu HOMO von 0,35 eine Folge der starken Variation des partiellen Photoionisationsquerschnittes für die äußeren Valenzorbitale ist. Darauf wird in Kap. 6.2.4 genauer eingegangen.

⁶Nickel besitzt einen „Satellitenpeak“ bei ca. 6 eV Bindungsenergie. Der Satellitenpeak stammt von der $c^{-1}3d^94s^2$ Konfiguration, während die starke Emissionsbande bei E_F durch die energetisch günstigere $c^{-1}3d^{10}4s$ Konfiguration entsteht. Mit c^{-1} ist hier ein Loch im Rump fzustand bezeichnet.

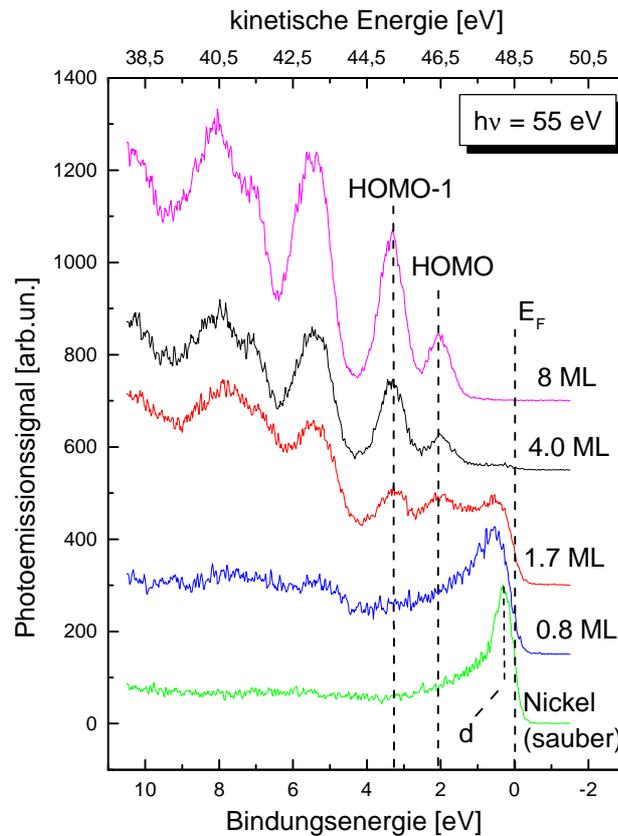


Abbildung 6.10: PES des sauberen Ni(110)-Kristalls und für C_{60} verschiedene Bedeckungen bis 8 ML. Die Anregungsenergie beträgt 55 eV. Die mit HOMO und HOMO-1 bezeichneten Peaks beziehen sich auf die Elektronenemission vom C_{60} . Die Emission vom Nickel d-Band ist mit d bezeichnet. Die Halbwertsbreite des HOMO und des HOMO-1 Bandes nimmt von 0,6 eV bei 8 ML auf $>1,0$ eV bei 1 ML C_{60} -Bedeckung zu.

Bei geringen Bedeckungen beobachtet man eine Verbreiterung der beiden führenden Valenzbandstrukturen um ca. 60 % im Vergleich zum dicken Film. Wie in Abb. 6.11 gezeigt, beträgt die Halbwertsbreite (FWHM - Full Width at Half Maximum) für das HOMO und HOMO-1 ca. 0,6 eV für 8 ML und > 1 eV für 1 ML Bedeckung. (In Abb. 6.11 ist das Spektrum des unbedeckten („0 ML“) Nickel vom 1 ML C_{60} Spektrum subtrahiert worden.) Die große Verbreiterung für das Monolagensystem ist konsistent mit einer starken Metall- C_{60} Wechselwirkung (siehe unten). Eine Änderung der Bindungsenergie in Abhängigkeit von der Bedeckung wird für die Valenzelektronen nicht festgestellt, lediglich eine leichte Änderung der Peakform für die Bande bei 8 eV Bindungsenergie. Der HOMO- E_F Abstand beträgt für alle Bedeckun-

gen 2,0 eV. Eine mögliche Besetzung des LUMO aufgrund von Ladungstransfer aus den besetzten Zuständen des Metalles wird vollständig durch die starke d -Band Emission des Nickelsubstrates verdeckt, da diese energetisch mit dem C_{60} LUMO zusammenfällt. Wir müssen also einen anderen Weg einschlagen, um CT für dieses System zu identifizieren.

Ferner sei an dieser Stelle erwähnt, daß experimentell beobachtete Peakshifts nicht notwendigerweise ein Hinweis auf Wechselwirkung der C_{60} Multilagen mit dem Metallsubstrat sein muß. Maxwell et al. haben gezeigt [MBA96], daß der Valenzpeakshift relativ zu E_F des Substrates, der für die zweite und höhere Monolagenbedeckungen von Metalleinkristallen mit C_{60} beobachtet wurde, eine Folge der Aufladung der zweiten schwach gebundenen (physisorbierten) Monolage ist. Aufgrund eines nur schwachen Überlapps der Wellenfunktionen des Substrats mit der des Adsorbates kann abschirmende Ladung nicht hinreichend schnell zugeführt werden. D.h. der Ionisationsprozeß findet wesentlich schneller statt als ein Ladungstransport. Die Abschirmung erfolgt in solchen Systemen über eine Polarisation der Umgebung, und es ist sinnvoll, die Bindungsenergien relativ zum Vakuumniveau E_{Vak} zu bestimmen (wie für Untersuchungen in der Gasphase).

Der fehlende Bindungsenergieshift, der in der vorliegenden Arbeit festgestellt wurde, ist vermutlich auf 3-dimensionale Wachstumsstrukturen nach Vollendung der ersten Monolage zurückzuführen [HMR95]. Mögliche Peakverschiebungen aufgrund einer Wechselwirkung der C_{60} Multilagen mit dem Substrat blieben dann verdeckt, da bei Inselbildung die Messung über mehrere Schichtdicken mitteln würde. Möglicherweise ist Inselbildung auch verantwortlich für die hier im Vergleich zur Literatur größere Halbwertsbreite [MBN94, MBA95].

Die Adsorption auf unterschiedlichen Substraten zeigt deutliche Unterschiede bezüglich der Verbreiterung und des Shifts der Valenzpeaks für die Monolagen C_{60} - im Vergleich zur Multilagenbedeckung. Auch die Besetzung des LUMO aufgrund eines Ladungstransfers aus dem Substrat - ein deutlicher Hinweis auf eine starke Metall- C_{60} Wechselwirkung - tritt nur in einigen Systemen auf.

Zum Vergleich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen wird das Verhalten einer Reihe weiterer in der Literatur beschriebenen C_{60} -Metall Systeme betrachtet. Sämtliche Systeme zeigen einen mehr oder weniger ausgeprägten Shift und/oder eine

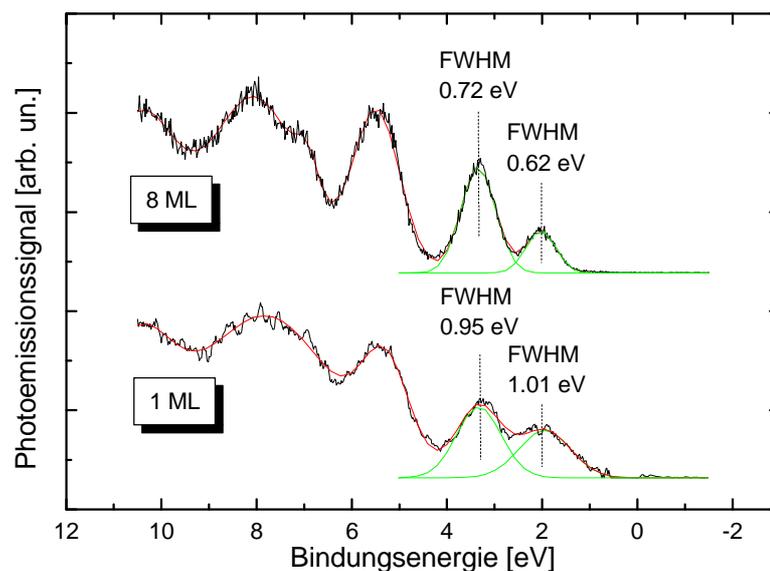


Abbildung 6.11: PES für 1 ML $C_{60}/Ni(110)$ (unten) und für 8 ML $C_{60}/Ni(110)$ (oben), aufgenommen bei 55 eV Anregungsenergie. Das Spektrum des sauberen Nickel (für Null ML Bedeckung) wurde vom unteren Spektrum subtrahiert. Die durchgezogenen Linien zeigen eine Anpassung an die experimentellen Daten. Man erkennt eine deutliche Verbreiterung der beiden führenden Valenzbandstrukturen für das Monolagensystem. Die Halbwertsbreite für 1 ML beträgt 1,0 eV und 0,95 eV im Vergleich zu 0,6 eV und 0,7 eV für 8 ML.

Peakverbreiterung des HOMO und HOMO-1. Zum Beispiel sind auf Au(110) (Austrittsarbeit $\Phi = 5,1$ eV) die vier führenden Valenzbänder (mit Ausnahme des zweiten) für die Monolagensysteme im Vergleich zum dicken Film um 0,9 eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben [MBN94]. Diese Beobachtung ist konsistent mit einem Pinning des C_{60} LUMO bei E_F des Metallsubstrates, wie es auch von Ohno et al. in [OCH91] beschrieben wurde. Das HOMO liegt dann bei $\sim 1,7$ eV (unterhalb von E_F des Nickels), im Gegensatz zu 2,6 eV für den dicken Film. Man beachte, daß 2,6 eV plus die Austrittsarbeit Φ fast dem Ionisationspotential von 7,6 eV für molekulares C_{60} entspricht [MBA96]. Dies wiederum bringt das LUMO sehr nahe an E_F , und es tritt möglicherweise eine Vermischung mit dem LUMO auf. Trotzdem beobachten Maxwell et al. [MBN94] für das Au(110)-Substrat keine neue Struktur in der Nähe von E_F , die mit einem partiell gefüllten LUMO hätte korreliert werden können. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen in [CBM92]. Diese Autoren erklären das klare Fehlen eines vom LUMO herrührenden Bandes durch einen stärkeren kovalenten Charakter der Au- C_{60} -Bindung oder durch zusätzliche Metall-Substrat-Wechselwirkungen. Aus

der Untersuchung von Maxwell et al. [MBN94] wurde eine Hybridisierung zwischen dem Au d -Band und den C_{60} π -Level gefolgert. Ebenso verschieben sich alle Valenzniveaus für 1 ML $C_{60}/Ag(111)$ (Austrittsarbeit $\Phi = 4,6$ eV). Die Bindungsenergie des HOMO z.B. steigt stetig mit wachsender Bedeckung von 1,85 eV bei 0,5 ML auf 2,7 eV bei 30 ML [WB94]. In derselben Arbeit wurde auch für das Monolagensystem $C_{60}/Ag(111)$ ein Ladungstransfer der $s - p$ -Metallelektronen ins LUMO festgestellt. Die Formierung eines solchen Bandes wurde auch in einem weiteren Photoemissionsexperiment verifiziert, jedoch ergab sich hier als Funktion der Bedeckung eine allenfalls vernachlässigbare Verschiebung der HOMO-Bindungsenergie [CBM92]. In der allerersten Arbeit über C_{60} -Metall-Wechselwirkungen ist jedoch kein vom LUMO stammendes Band für das System C_{60}/Ag beobachtet worden [OCH91].

Die in dieser Arbeit beobachteten großen Peakbreiten für das C_{60}/Ni Monolagensystem sind ähnlich groß wie für Aluminium und Platinsubstrate. Das $C_{60}/Al(111)$ (Austrittsarbeit $\Phi = 4,2$ eV) Monolagensystem zeigt eine extrem große Verbreiterung der HOMO und HOMO-1 Strukturen von bis zu 1,2 eV für 1 ML C_{60} [MBA95]. Dies ist größer als alle vorher für das C_{60} -HOMO gemessenen Halbwertsbreiten, aber nicht allzu weit entfernt von den hier vorliegenden C_{60}/Ni Ergebnissen und auch nicht von denen, die für 1 ML $C_{60}/Pt(111)$ erhalten wurden [CGM96]. Trotz der niedrigen Austrittsarbeit für Al, die kleiner als die für Ag und Cu ist, wird keine LUMO-Besetzung aufgrund von Ladungstransfer beobachtet. Platin [CGM96] zeigt ebenfalls keinen Ladungstransfer ins LUMO. Grundsätzlich ist eine derartig ausgeprägte Verbreiterung ein starker Hinweis auf eine kovalente Bindung zwischen Adsorbat und Substrat. In [MBA95] vermuten die Autoren, daß die starke kovalente Bindung an der Oberfläche lokal geringfügige Veränderungen der geometrischen Struktur des C_{60} Moleküls induziert. Die so reduzierte Symmetrie impliziert eine Verringerung der Entartung der elektronischen Zustände des C_{60} und somit eine Peakverbreiterung .

Aus dem Vergleich mit anderen Monolagensystemen kann geschlossen werden, daß die C_{60} -Nickel-Wechselwirkung einen stark chemischen Charakter besitzt, der sich in einer ausgeprägten Verbreiterung der Valenzniveaus zeigt. Die starke Bindung an sich ist keine Überraschung für ein Übergangsmetall. Der interessante Punkt ist hierbei, wie sich diese Bindung von System zu System unterschiedlich manifestiert. Auf Goldsubstrat, das fast die gleiche Austrittsarbeit wie Nickel besitzt, ist C_{60} beispielsweise ebenfalls chemisch stark gebunden. Jedoch ist die Peakverbreiterung dort schmal, wäh-

rend die energetische Verschiebung sehr ausgeprägt ist. Aber auch hier muß man vorsichtig sein, aus Multilagen-Peakshifts, die möglicherweise eine Folge aus der Messung der Bindungsenergie relativ zu E_F sind (s.o. [MBA96]), auf Bindungsenergieeffekte zu schließen. Dennoch zeigen die vorliegenden Ergebnisse einmal mehr, daß verschiedene Effekte berücksichtigt werden müssen, um die komplexen Bindungswechselwirkungen zwischen C_{60} und Metallen zu beschreiben. Das trifft auch für die Beobachtung eines (teilweise) besetzten LUMO-Bandes zu. Offenbar ergibt sich die LUMO-Besetzung als Konsequenz eines empfindlichen Wechselspiels zwischen einfachem Ladungstransfer („back bonding“) und molekularer Hybridisierung (HOMO \rightarrow leeres d -Band). Im vorliegenden Fall verhindert leider die starke d -Emission bei E_F die Beobachtung der Besetzung des LUMO-Bandes. Diese Information wäre jedoch interessant für eine korrekte Interpretation der C_{60} -Nickel-Wechselwirkung.

Dieser Abschnitt schließt mit einem kurzen Überblick über weitere Experimente, die auf eine starke Wechselwirkung zwischen C_{60} und Nickel hinweisen. Ein Beispiel ist die extreme Stabilität der Monolage $C_{60}/Ni(111)$ unter gepulster, intensiver Laserstrahlung [KWM97]. C_{60} -Moleküle, die in direktem Kontakt zum Nickelsubstrat stehen, bleiben selbst bei Oberflächentemperaturen bis zu ca. 3000 K intakt. Dies ist möglich aufgrund einer sehr effizienten Dissipation der Anregungsenergie vom Adsorbat in das Substrat auf einer Zeitskala der Laserpulslänge von 20 ns. Die Dissoziation freier C_{60} Moleküle erfolgt bei diesen Temperaturen auf der Mikrosekundenzeitskala [KTB94, HCF94, WMK96]. Erst bei Oberflächentemperaturen oberhalb 3000 K dissoziieren die C_{60} Moleküle katalytisch. Eine bemerkenswert stärkere Bindung für C_{60} an Ni(110) im Vergleich zu den Edelmetalloberflächen wurde aus LEED-Untersuchungen zur Gitterspannung gefolgert [HMR95]. Darüber hinaus wurde aus Unterschieden in den Ladungszuständen, die für verschiedene Vibrationsmoden des C_{60} in HREELS-Untersuchungen gefunden wurden, gefolgert, daß das adsorbierte Molekül durch die Bindung an der Nickeloberfläche anisotrop verzerrt ist [HMR95].

6.2.4 Oszillation des Ionisationsquerschnitts für chemisorbiertes C_{60}

Fullerene weisen starke Oszillationen des Ionisationsquerschnittes als Funktion der anregenden Photonenenergie aufgrund sogenannter „on-ball“ intramolekularer Interferenzen auf. Die Tatsache, daß sich solche Quantenwall-Phänomene beobachten lassen, beruht auf der Tatsache, daß der Durchmesser dieses hohlen Moleküls (7,08 Å) in der Größenordnung der de-Broglie Wellenlänge der Photoelektronen liegt. Anschaulich kann man sich die beobachteten Interferenzen etwa wie folgt vorstellen: Die Ladung im C_{60} ist über eine Kugelschale der Dicke d und Durchmesser ~ 10 Å lokalisiert. Photoelektronen können nun entweder ins Innere dieser geladenen Kugel oder von der Kugel weg emittiert werden. Im ersteren Fall kann sich - eine passende Wellenlänge vorausgesetzt - eine stehende Elektronenwelle im Innern des C_{60} Moleküls ausbilden (analog einer stehenden Welle im Kastenpotential), die dann mit der direkt emittierten Elektronenwelle interferiert. Natürlich sollten diese Phänomene von der Geometrie und Ladungsverteilung des Moleküls, also von Breite und Tiefe des gewählten Potentialtopfs, abhängen. Unter Annahme eines einfachen sphärisch-symmetrischen Potentials lassen sich die beobachteten Oszillationen quantitativ zufriedenstellend beschreiben [XTB96].

Diese Interferenzen sind gleichermaßen für isolierte C_{60} Moleküle [LJN91, LPH95] und für C_{60} Filme [BPT91, WSD92] beobachtet worden, was aufgrund der schwachen Wechselwirkung im Film - C_{60} ist ein schwach Van der Waals gebundener molekularer Festkörper - nicht überrascht. So sind beispielsweise die elektronischen Spektren für beide Fälle ebenfalls sehr ähnlich. Ferner überrascht es nicht, daß sich diese intramolekularen Interferenzen in ähnlicher Weise für größere, nicht ganz so hochsymmetrische Fullerene, wie z.B. für C_{86} und C_{90} , beobachten lassen [HUI96]. Die Ausbildung einer Schwebung auf den Oszillationen (Schwebungsperiode ~ 100 eV) wird auf Interferenzeffekte aufgrund einer endlich dicken Ladungsschale zurückgeführt [FR97].

Das im folgenden beschriebene Experiment ist durch die Frage motiviert, ob sich im Falle einer starken chemischen Wechselwirkung zwischen dem (adsorbierten) C_{60} Molekül und einem geeigneten Substrat das genannte Oszillationsverhalten verändert, sei es, daß sich die Periode, relative Intensitäten oder die energetischen Positionen für Maxima und Minima der Oszillationen ändern. Hier wurde die Chemisorption von C_{60}

auf Ni(110) gewählt. Wie bereits in Kapitel 6.2.3 diskutiert, führt die starke chemische Wechselwirkung zwischen C_{60} und Nickel aufgrund von Hybridisierungseffekten zu einer erheblichen Verbreiterung der Valenzbanden (HOMO, HOMO-1) im Photoemissionsspektrum. Ferner wurde dort bereits erwähnt, daß die C_{60} -Nickel-Bindung selbst bei sehr hohen Oberflächentemperaturen bestehen bleibt. Es ist insbesondere nicht möglich, C_{60} von Nickel thermisch zu desorbieren. Vielmehr wird das direkt an das Metall gebundene C_{60} thermisch (katalytisch) dissoziieren, bevor die Aktivierungsenergie für C_{60} Desorption erreicht wird. Auch bei gepulster Laseranregung gelingt die intakte Desorption nicht. Vielmehr findet man hier, daß extrem hohe transiente Oberflächentemperaturen erreicht werden können, ohne das adsorbierte C_{60} zu zersetzen. Aufgrund dieser erstaunlichen Stabilität von C_{60} auf Nickel, verursacht durch eine sehr starke Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat, liegt die Frage nahe, wie sich die damit einhergehende Änderung der Ladungsverteilung bzw. zunehmende Lokalisierung von Elektronen auf die Oszillationen relativ zur ungestörten, völlig sphärischen Ladungsverteilung im freien Molekül auswirkt.

Die Experimente sind mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen Apparatur am Undulatorstrahlrohr am TGM 6 Monochromator bei BESSY I (s. Kap. 5.1) im Multibunch Mode durchgeführt worden. Die Probenpräparation und Charakterisierung ist analog zu der ebenfalls in Kap. 6.2 beschriebenen Prozedur. Da bei der vorliegenden Fragestellung primär die relativen Intensitätsänderungen von HOMO und HOMO-1 interessiert, wurden die Messungen bei den verschiedenen Anregungsphotonen-Energien bei identischem Undulator-Gap (53 mm) durchgeführt. Das erklärt die stark unterschiedlichen absoluten Zählraten in den PE-Spektren für die hier gewählten Anregungsenergien $35 \text{ eV} < h\nu < 105 \text{ eV}$ (vgl. Kap. 5.1).

Abbildung 6.12 zeigt zunächst einige typische PE-Spektren für ein C_{60} -Multilagensystem für verschiedene Photonen-Anregungsenergien: 35, 45, 55, 65, 75, 85 eV. Wie später noch gezeigt wird, sind diese Spektren in völliger Übereinstimmung mit den Literaturdaten, so daß hiermit eine wohldefinierte Referenz für das im folgenden zu betrachtende Monolagensystem zur Verfügung steht. Die Schichtdicke des Multilagensystems von 15 ML ist so gewählt, daß diese Spektren keine Eigenschaften der C_{60} -Nickel-Grenzfläche reflektieren können (siehe Kapitel 6.2.3). Zu Referenzzwecken ist ganz unten in der Abbildung das PE Spektrum von einer sauberen Ni(110)-Oberfläche bei 55 eV Anregungsenergie gezeigt. Sämtliche Spektren sind auf Eins normiert und

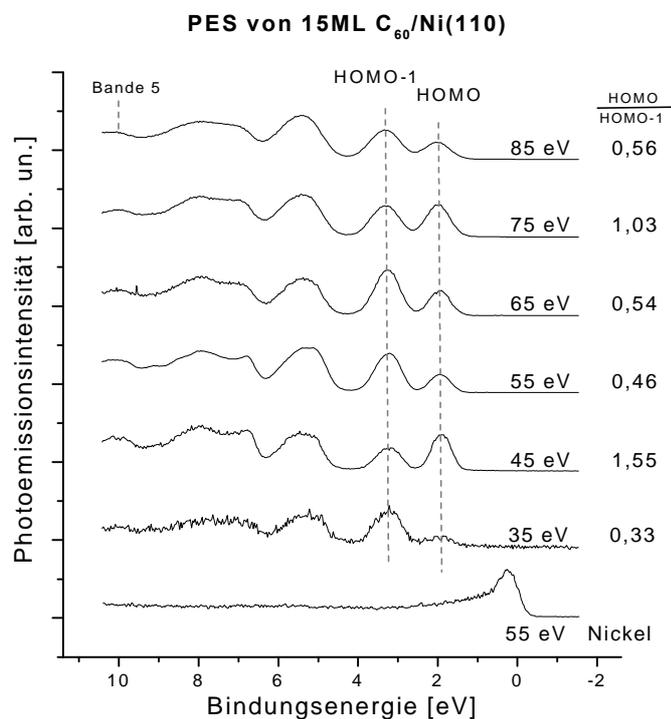


Abbildung 6.12: Photoemissionsspektrum von 15 ML C₆₀/Ni(110) für verschiedene Anregungsenergien. Die Oszillationen der HOMO und HOMO-1 Intensität sind gut zu erkennen. Zum Vergleich ist unten das PES des reinen Nickelsubstrats gezeigt.

zur übersichtlichen Darstellung geeignet vertikal zueinander versetzt. Die angegebenen Energiewerte sind Bindungsenergien mit Referenz zur Nickel-Fermi-Energie (= Null). Die Numerierung und Zuordnung der Banden entspricht derjenigen in Abb. 6.10 (Kapitel 6.2.3). Anhand der Abbildung 6.12 lassen sich sofort qualitativ deutliche Unterschiede für die relative Ionisationswahrscheinlichkeit von HOMO und HOMO-1 erkennen; der Effekt ist weit weniger ausgeprägt für die anderen Banden. So beträgt das Intensitätsverhältnis von HOMO/(HOMO-1) 0,3, 1,6, 0,5, 0,5, 1,0, 0,6 in der Reihenfolge der oben genannten Anregungsenergien.

In Abbildung 6.13 ist eine quantitative Darstellung der Oszillation des Ionisierungspotentials als Funktion der Anregungsenergie zu sehen. Das obere Bild zeigt die absoluten Intensitäten von HOMO und HOMO-1. Da der Photonenfluß nicht konstant ist für die verschiedenen Anregungsenergien, sind die Intensitäten (Integrale) relativ zu Bande 5 aufgetragen worden. Das ist insofern sinnvoll, als sich die Intensität dieser Ban-

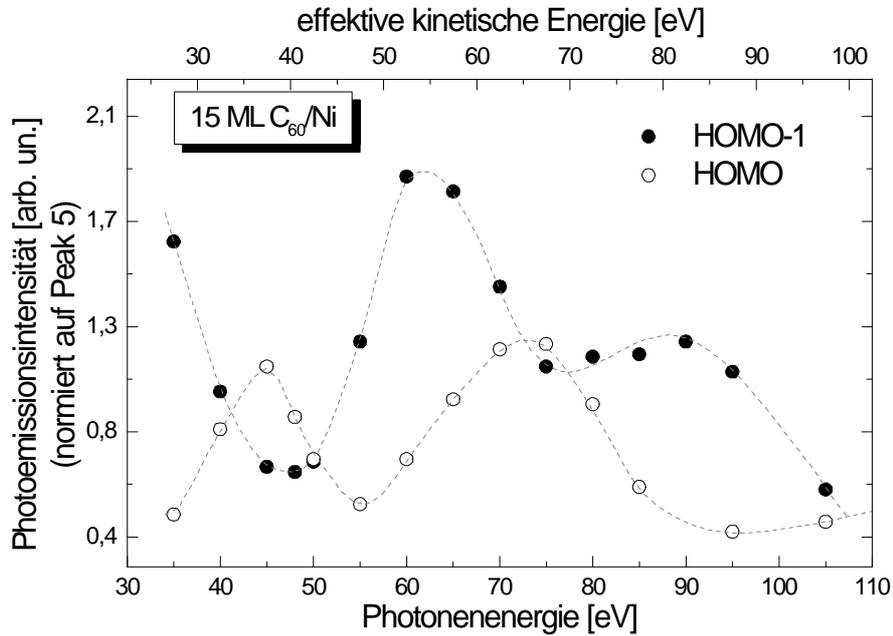


Abbildung 6.13: Variation der Photoemissionsintensität der HOMO und HOMO-1 Banden von 15 ML C_{60}/Ni als Funktion der Anregungsenergie. Die Intensitäten sind auf Bande 5 normiert (s. Abb. 6.12). Für die effektive kinetische Energie E_{eff} gilt: $E_{eff} = E + IP_{HOMO}$. Die beiden gestrichelten Linien dienen der besseren Wahrnehmung.

de nur unwesentlich als Funktion der Photonenenergie ändert, denn sie enthält Anteile von σ - und π -Zuständen mit gerader und ungerade Symmetrie [BPT91]. Die untere Achse in Abbildung 6.13 skaliert mit der tatsächlichen Photonen-Anregungsenergie, während die obere Achse die effektive kinetische Energie der Photoelektronen präsentiert. Das Resultat aus Abbildung 6.13 ist völlig konsistent mit Literaturdaten von Y. Xu et al. [XTB96], die zum Vergleich in Abbildung 6.14 gezeigt sind. Die Intensitäten von HOMO und HOMO-1 stimmen sowohl in der Periode als auch in ihren relativen Intensitäten zueinander erstaunlich gut überein.

Die im folgenden zu diskutierenden Monolagensysteme sind unter identischen Bedingungen präpariert und gemessen worden. In Abschnitt 6.2.1 ist besprochen worden, wie sich das Monolagensystem zuverlässig nach Desorption der oberen Van der Waals gebundenen C_{60} Lagen herstellen läßt. Abbildung 6.15 zeigt PE-Spektren von 1 ML

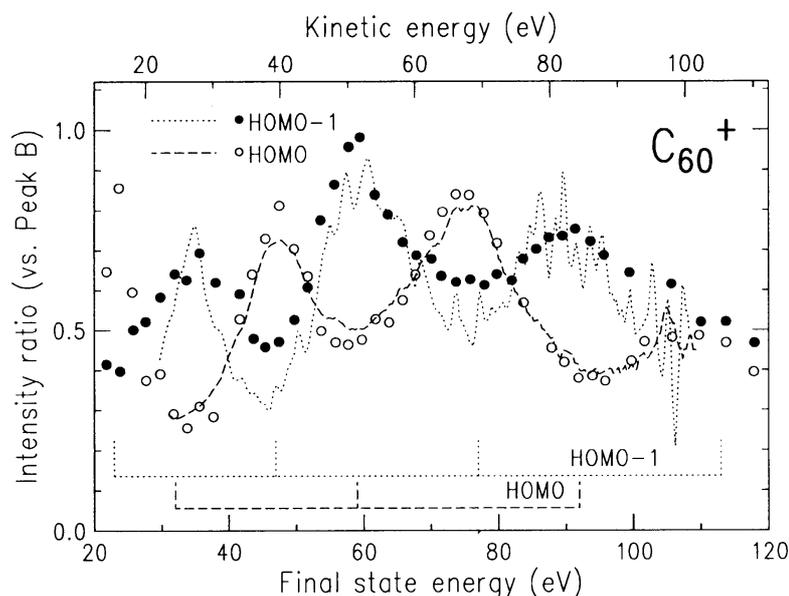


Abbildung 6.14: Literaturdaten zur Photoemissionsintensität von HOMO und HOMO-1. Die Abbildung wurde aus [XTB96] entnommen. Die Kreise sind Ergebnisse aus [BPT91], die gestrichelten Linien geben Ergebnisse aus [WSD92] wieder.

$C_{60}/Ni(110)$ für dieselben Photonenenergien wie in Abbildung 6.12; d.h. 35, 45, 55, 65, 75, 85 eV und für 60 eV. Wieder ist unten das Nickel-Referenzspektrum gezeigt. Auch die Zuordnung der Banden sowie die Energieskalen sind analog zu Abbildung 6.12. Es wird nur eine unwesentliche Energieverschiebung der Banden relativ zum Multilagensystem beobachtet. Das ist konsistent mit den in Abschnitt 6.2.3 präsentierten Ergebnissen. Auch die in Abbildung 6.15 zu beobachtende Peakverbreiterung - aufgrund starker chemischer Wechselwirkung mit dem Substrat - ist in Übereinstimmung mit Abbildung 6.10 (Kapitel 6.2.3).

Im folgenden wird diskutiert, wie sich die PE Spektren für das Monolagensystem zunächst qualitativ mit zunehmender Photonen-Anregungsenergie verändern. Bei 35 eV (Abb. 6.15) beobachtet man etwa identische Intensitäten für HOMO, HOMO-1 und Ni- d . Die Intensität der übrigen Banden (< 5 eV Bindungsenergie) erscheint etwa doppelt so groß. Dieses beginnt sich erst oberhalb 55 eV Photonenenergie zu ändern. Jedoch unabhängig von der Gesamtintensität lassen sich deutlich die charakteristischen Oszillationen der Ionisierungswahrscheinlichkeiten zwischen 35 eV und 55 eV erkennen. Zusätzlich wird bei 55 eV ein plötzlicher Anstieg der Ni d -Intensität beobachtet, wobei

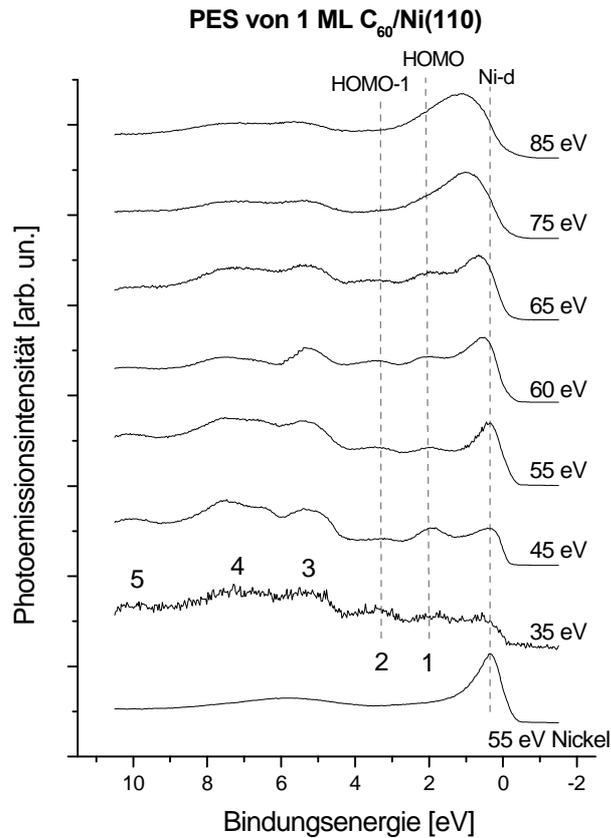


Abbildung 6.15: Photoemissionsspektrum von 1 ML $C_{60}/Ni(110)$ für verschiedene Anregungsenergien. Die Oszillationen von HOMO und HOMO-1 sind nur bis ca. 55 eV Anregungsenergie gut zu erkennen. Danach steigt die Ni d -Band-Emission stark an, die Spektren werden strukturloser und eine Extraktion der HOMO und HOMO-1 Intensitäten ist nicht mehr eindeutig möglich (s. Text).

sich das übrige Spektrum kaum verändert, verglichen mit denjenigen bei niedrigerer Anregungsenergie. Bei ca. 60 eV scheint die Intensität von HOMO, HOMO-1 und Ni d plötzlich auf die Intensität der Banden 3 und 4 angewachsen zu sein; es gibt gewissermaßen einen Sprung zwischen 55 eV und 60 eV derart, daß sich der rechte Teil des Spektrums im Falle der 60 eV Anregung anhebt. Diese Situation bleibt für weiter zunehmende Anregungsenergien bestehen. Allerdings lassen sich oberhalb 65 eV die HOMO, HOMO-1 und Ni d -Banden nicht mehr auflösen. Die Spektren werden insgesamt strukturloser bis hin zu ca. 100 eV Photonenenergie. Bei noch höheren Energien sind keine zusätzlichen Änderungen zu beobachten.

Diese Entwicklung der PE Spektren mit zunehmender Photonen-Anregungsenergie

verdeutlicht sofort, daß sich eine zu Abbildung 6.13 bzw. 6.14 äquivalente Darstellung für das Monolagensystem nicht auf einfache Weise konstruieren lassen wird. Die Schwierigkeit wird darin bestehen, den Untergrund (primär unterhalb von HOMO und HOMO-1) korrekt zu substrahieren. Dies liegt daran, daß man hier eine Reihe von Prozessen zu berücksichtigen hat, deren Effekt jedoch quantitativ nicht bekannt ist. So nimmt im Bereich ab 55 eV der Anteil des Ni-Substrats im PES stark zu. Hier gibt es offensichtlich eine starke Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Elektronen im C_{60} von ihrer kinetischen Energie. In der „universellen“ Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen (s. Abb. 2.5 in Kap. 2.1.4) liegt das Minimum bei einer kinetischen Energie von 50 eV. Diese Kurve gilt in ihrem universellen Verlauf zwar für alle Stoffe, für ein spezielles Material ist sie aber eher als „Faustformel“ zu sehen. Für C_{60} scheint das Minimum der mittleren freien Weglänge niedriger zu liegen ($\sim 35 - 40$ eV), so daß man nach einem flachen Minimum für kinetische Energien größer 50 eV sich schon auf dem ansteigenden Ast befindet und einen entsprechend stärkeren Beitrag des Nickelsubstrats erhält. Konsistent damit ist die Beobachtung, daß bereits für 61 eV-Augerelektronen die mittlere freie Weglänge ca. 2 - 3 Monolagen beträgt, wie in Abschnitt 6.2.1 diskutiert wurde. Vermutlich ist dies die Ursache für den Ni-*d*-Anstieg bei 55 eV Anregungsenergie sowie auch für den oberhalb von 55 eV einsetzenden Untergrund in der Nähe des HOMO und HOMO-1 Bandes. Wie anhand der Ni-Referenzspektren in Abb. 6.12 und 6.15 zu erkennen ist, tragen nicht nur Substratelektronen vom d-Band sondern auch solche von tieferliegenden Niveaus zum PE Spektrum bei; das Spektrum unterhalb des d-Bands ist relativ flach mit einer kleinen Bande bei 6 eV Bindungsenergie, die einen Satellitenpeak des Nickels darstellt (vgl. Fußnote Seite 112). Bei Anregungsenergien oberhalb 55 eV werden nun sukzessive auch Elektronen von tieferliegenden Niveaus eine solche kinetische Energie erhalten, daß sie ebenfalls eine erhöhte Transmissionswahrscheinlichkeit durch das Adsorbat besitzen und somit Beiträge im Bereich der HOMO und HOMO-1 Banden leisten. Also kann dem Nickel-Emissionsbeitrag nicht einfach dadurch Rechnung getragen werden, daß ein bei 55 eV (oder bei irgendeiner anderen Anregung) gemessenes Referenzspektrum substrahiert wird. Vielmehr ist der tatsächliche Beitrag ein Produkt aus Referenzspektrum und der energieabhängigen mittleren freien Weglänge der Elektronen. Aber selbst das scheint nicht ausreichend, die experimentellen Resultate in Abb. 6.15 zu erklären. Insbesondere bleibt zu klären, weshalb oberhalb ca. 70 eV die HOMO und HOMO-1 Banden verschwinden. Ein kontinuierlich zunehmender Untergrund sollte

dafür nicht ausreichend sein. Möglicherweise überlagern sich die Oszillation des Ionisierungsquerschnitts mit zusätzlichen Oszillationen. Ähnlich wie in Abschnitt 6.3 am Beispiel schwach miteinander wechselwirkender organischer Filme diskutiert, mag es auch im Falle des C_{60} zu Resonanzeffekten bei der Transmission von Metallelektronen durch das Adsorbat kommen und somit zu Änderungen der Elektronen-Transmission als Funktion der effektiven kinetischen Energie der Metallelektronen führen. Es ist offensichtlich, daß zur Erhärtung solch einer Hypothese ein größerer experimenteller Datensatz - insbesondere bei sehr viel kleineren Schrittweiten der Anregungsenergie - erforderlich wäre.

Ferner soll die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß auch zwischen Elektronen, die vom Nickelsubstrat bzw. vom Adsorbat emittiert werden, ebenfalls Interferenzeffekte auftreten können. Auch diese Aussage ist auf der Grundlage der hier präsentierten experimentellen Ergebnisse nicht zu verifizieren.

Abb. 6.16 ist eine zu Abb. 6.13 analoge quantitative Darstellung der Variation des C_{60} Ionisierungspotentials für das C_{60}/Ni Monolagensystem. Die entsprechenden Datenpunkte ergeben sich durch Integration von HOMO bzw. HOMO-1 der jeweiligen angepaßten PE-Spektren. Die Anpassung wurde folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurden aus einem repräsentativen 15 Monolagenspektrum mit den bekannten Banden (hier als Gaußpeaks angenommen) die relativen Peakpositionen und Halbwertsbreiten ermittelt. Im folgenden wurden Peakposition und Halbwertsbreite konstant gehalten. Anschließend wurde das Nickel-Referenzspektrum geeignet subtrahiert, was jedoch aus oben genannten Gründen nur für Anregungsenergien bis ~ 60 eV möglich war. Für höhere Anregungsenergien wurde ein zusätzlicher Peak „P“ mit Maximum zwischen HOMO und Ni d -Band und variabler FWHM eingeführt. Mit diesem Peak wird rein formal dem zunehmenden, energieabhängigen Beitrag der Nickelektronen entsprochen.

Man erkennt, daß das in Abb. 6.16 präsentierte Verhalten im Bereich unterhalb 55 eV in beinahe quantitativer Übereinstimmung mit Abb. 6.13 ist. Oberhalb von ca. 55 eV dagegen ist der Verlauf etwas willkürlich, da sich in diesem Bereich die PE Spektren mit verschiedenen „P-Parametern“ fitten lassen. Sinnvolle Rückschlüsse in diesem Energiebereich sind also nicht möglich. Zum Vergleich ist in Abb. 6.17 die Auftragung des Integralverhältnisses von HOMO/(HOMO-1) für das 1 ML C_{60}/Ni

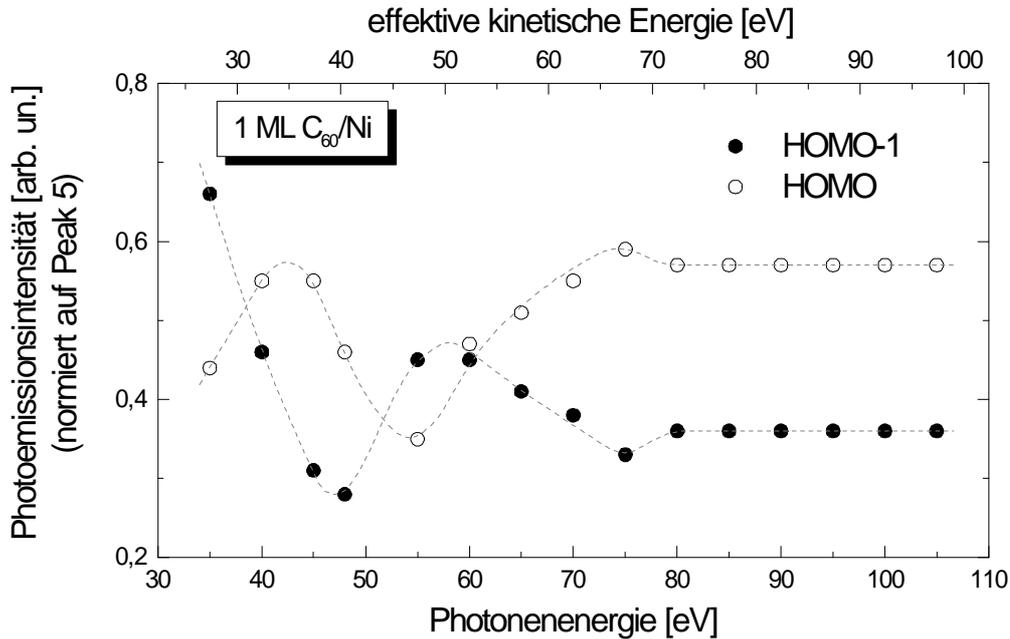


Abbildung 6.16: Variation der Photoemissionsintensität der HOMO und HOMO-1 Banden von 1 ML C_{60}/Ni als Funktion der Anregungsenergie. (Auftragung analog zu Abb. 6.13). Die Auftragung für Photonenenergien > 55 eV ist mit zunehmender Unsicherheit behaftet (s. Text).

Systems sowie für das 15-ML C_{60}/Ni -System gezeigt.

Welche Schlußfolgerungen lassen sich nun daraus bezüglich der Unterschiede zwischen freiem und chemisorbiertem C_{60} in Bezug auf das Oszillationsverhalten des C_{60} Ionisierungsquerschnitts ziehen? Zum einen ist deutlich geworden, daß die Existenz einer starken Emissionsbande des Metallsubstrats unmittelbar an der Fermikante eine eindeutige Antwort dieser Frage nicht zuläßt. Dies mag sich günstiger bei sp-Metallen verhalten; andererseits war ja gerade hier der Aspekt eines reaktiven d-Metalls von Interesse.

Trotz der genannten Komplikationen, verursacht durch ungewünschte Substrateffekte, ist es ein bemerkenswertes Resultat, daß sich zumindest die erste Oszillation völlig analog zum freien C_{60} beobachten läßt (s. Abb. 6.17). Im Grunde ist diese Beobachtung ausreichend für die Beantwortung der Frage, ob auch chemisorbiertes C_{60} diese Oszillationen zeigt. Es erscheint unwahrscheinlich, daß sich dieses Verhalten nicht fortsetzen sollte. Es bleibt nun zu klären, weshalb wenigstens im Bereich hinreichend

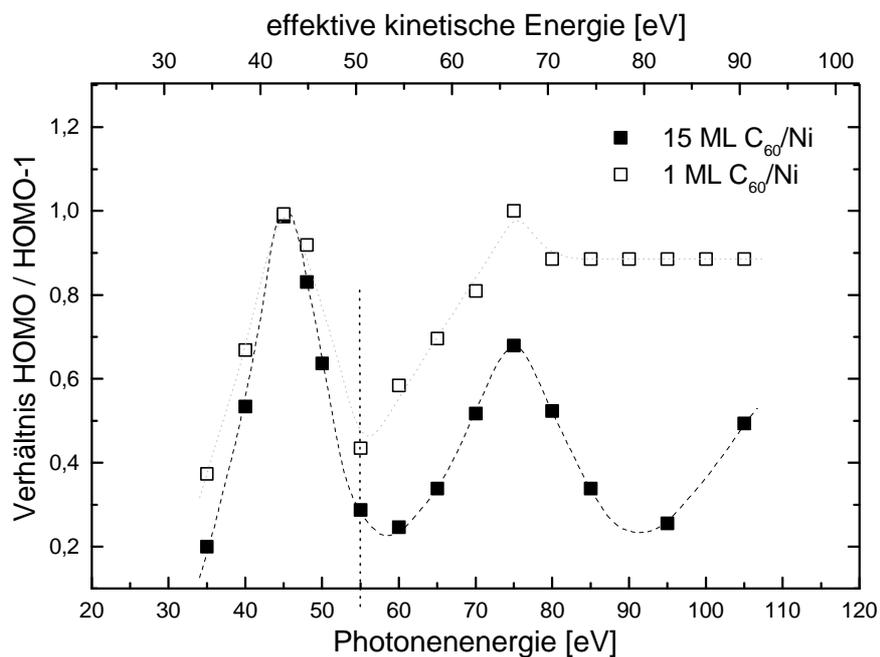


Abbildung 6.17: Vergleich des Intensitätsverhältnisses $HOMO/(HOMO-1)$ für das 1 ML C_{60}/Ni und für das 15 ML C_{60}/Ni System. Man erkennt eine gute Übereinstimmung für die niedrigen Anregungsenergien. Aus den genannten Gründen ist der Verlauf ab 55 eV Anregungsenergie (gestrichelte Linie) jedoch sehr willkürlich.

niedriger Anregungsenergien ein fast identisches Verhalten beobachtet wird. Die Ursache hierfür muß in der starken Lokalisierung der Bindung liegen. Offenbar sind die wenigen an der Bindung beteiligten C_{60} -Elektronen so stark lokalisiert und die übrigen Molekülelektronen weiterhin ähnlich delokalisiert wie im freien Molekül, so daß sich das C_{60} -Potential global nur sehr wenig ändert und somit nicht in einer Änderung der hier betrachteten Größe resultiert.

6.2.5 Laser/Synchrotron 2C-2PPE: 1 ML $C_{60}/Ni(110)$

In Kap. 6.2.3 wurde die Frage nach einem Ladungstransfer (CT) vom Metallsubstrat in das C_{60} LUMO gestellt. Dort verdeckt allerdings im PES des Monolagensystems die starke Nickel d -Bande jeglichen Peak, der bei vorhandenem CT in das LUMO des C_{60} in der Nähe von E_F zu beobachten wäre. Mit dem im folgenden vorgestellten kombinierten Laser-Synchrotron Pump-Probe Experiment wird auf einem anderen Weg

versucht, die Frage eines möglichen Ladungstransfers zu beantworten.

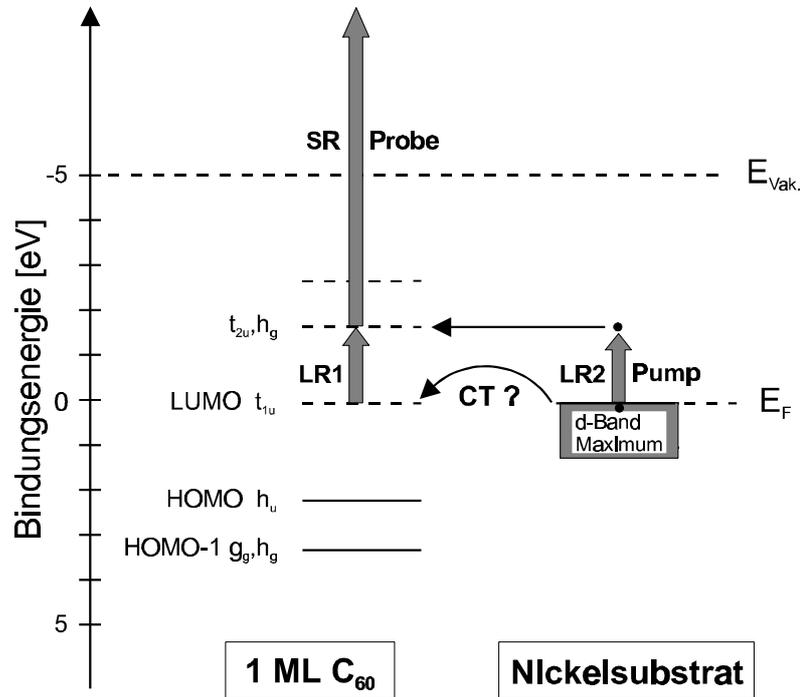


Abbildung 6.18: Energielevel-Schema für das 1 ML $C_{60}/Ni(110)$ System. Links: Durchgezogene Linien stehen für besetzte Zustände des C_{60} . Gestrichelte Linien repräsentieren unbesetzte C_{60} -Zustände. Die HOMO und HOMO-1 Bindungsenergien wurden aus Abb. 6.10 übernommen, die eine Angleichung des LUMO an das Metall E_F rechtfertigt. Rechts: E_F bezeichnet die Fermikante des Metalles; das ange deutete d-Band entspricht der maximalen Zustandsdichte. LR1 und LR2 stehen für die (laserinduzierten) Übergänge in das unbesetzte t_{2u}, h_g Band des C_{60} . Diese können zum einen aus dem teilweise (durch Ladungstransfer aus dem Substrat) besetzten LUMO t_{1u} oder aber von der Fermikante des Metalles aus erfolgen. SR bezeichnet die Emission eines Elektrons aus dem angeregten Zustand über das Vakuumniveau durch einen 55 eV Synchrotrimpuls. Die Austrittsarbeit von Ni(110) ist 5,05 eV.

Abb. 6.18 zeigt ein vereinfachtes Energieniveau-Schema für das System 1 ML $C_{60}/$ Nickel zusammen mit den relevanten Pump- und Probe-Übergängen. Die durchgezogenen Linien im linken Teil repräsentieren die besetzten Niveaus des C_{60} , wie sie aus den Photoelektronenspektren (Abb. 6.10) erhalten werden. Die Energieskala entspricht den gemessenen Bindungsenergien; das LUMO fällt mit der Fermi-Energie E_F des Nickels zusammen. Aufgrund der starken Kopplung der Monolage an das Nickelsubstrat können für das Monolagensystem die C_{60} Niveaus unmittelbar zur Fermi-Energie E_F als Referenz angegeben werden (siehe oben). Die gestrichelten Linien repräsen-

tieren die Energien der unbesetzten C_{60} Niveaus. Diese sind lediglich für dicke Filme bekannt, aber nicht für das hier untersuchte 1 ML System. Der Einfachheit halber sind in Abb. 6.18 die entsprechenden Peakpositionen des optischen Absorptionsspektrums des dicken C_{60} -Films eingetragen⁷. Die Bezeichnung der Niveaus erfolgt gemäß der in [BPT91] eingeführten Notation. Der rechte Teil zeigt das Energieniveauschema des Metalls. Die Oberkante des d -Bandes liegt bei E_F , der Fermi-Energie des Nickels. Das hier durchgeführte Pump-Probe-Experiment wird durch die vertikalen Pfeile dargestellt. Sie repräsentieren die Absorption eines Laser(pump)photons (LR), bzw. die Photoemission des transient angeregten Elektrons durch den Synchrotron(probe)puls (SR). Prinzipiell sind zwei unterschiedliche Kanäle für den Laserpumpprozess denkbar (LR1 bzw. LR2). LR1 entspricht der direkten Anregung aus dem partiell besetzten C_{60} -LUMO (t_{1u}) in ein höherliegendes, normalerweise unbesetztes Paar von Zuständen (t_{2u}, h_g). Dies ist ein optisch erlaubter Übergang. Mit dieser Pump-Probe-Anordnung gibt es also doch einen Weg, den unter der d -Emission verborgenen C_{60} LUMO Effekt (durch CT) indirekt zu ermitteln. LR2 in Abb. 6.18 beschreibt die Möglichkeit einer indirekten Population über resonante Streuung von an der Oberfläche vorhandenen Metall d -Band Elektronen in die unbesetzten Zustände des C_{60} [Gad91].

Entsprechend diesem vereinfachten Energieleveldiagramm erwartet man den niedrigsten optischen Übergang $t_{1u} \rightarrow t_{2u}, h_g$ in der Nähe von 1,6 eV. Dies entspricht einer Anregung in den Ausläufer des t_{2u}, h_g Bandes; die Bandmitte liegt ohne Peakverschiebung bei 1,8 eV. Man erwartet also im PES eine zusätzliche Struktur mit Schwerpunkt bei $E_F + 1,8$ eV, wenn mit einem entsprechend synchronisierten Laserpuls die Probe transient angeregt ist. Dieses ist in der Tat konsistent mit unseren in Abb. 6.19 dargestellten experimentellen Beobachtungen. Gezeigt ist ein vergrößerter Ausschnitt des Valenzband-PES (55 eV Anregungsenergie), wie es für 1 ML $C_{60}/Ni(110)$ erhalten wurde - ähnlich dem aus Abb. 6.10. Die drei Kurven rechts von E_F stellen einen vergrößerten Ausschnitt des entsprechenden Bereichs für verschiedene Laserbedingungen dar. Spektrum (a) ist die Referenz ohne Laser. Deutlich sichtbar, wenngleich verwechselt, entsteht um 1,8 eV oberhalb E_F ein neuer Peak im Falle synchronisierter Laserstrahlung. Das Experiment wurde mit zwei unterschiedlichen Laserwellenlängen

⁷Damit wurde in diesem Diagramm möglichen Polarisations-Abschirmungseffekten nicht Rechnung getragen. In C_{60} Multilagenfilmen sind keine freien Ladungsträger vorhanden. Deshalb wird ein (durch Photoelektronenemission) erzeugtes positives Loch durch Polarisation der Umgebung abgeschirmt. An C_{60} Multilagen wird daher in PE-Experimenten ein vergrößerter HOMO-LUMO Abstand gemessen.

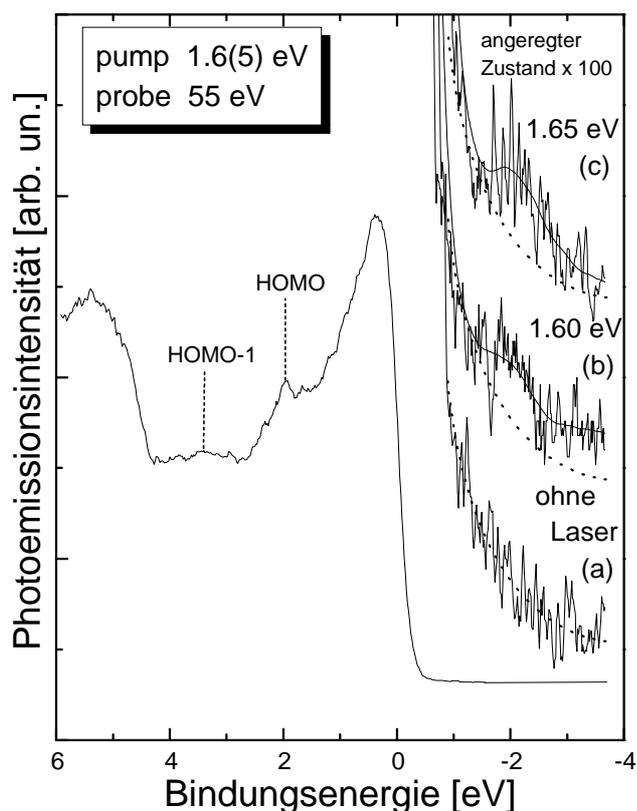


Abbildung 6.19: Valenzband PES des Systems 1 ML $C_{60}/Ni(110)$ bei synchronisierter Laseranregung mit (a) 761 nm und (b) 750 nm. (c) zeigt das Referenzspektrum ohne Laseranregung. (Die einzelnen Spektren sind der Übersichtlichkeit halber jeweils mit unterschiedlichem Offset aufgetragen.) Der angeregte Zustand wurde mit 55 eV Pulsen des Undulators bei einem Zeitdelay von nominell Null durchgeführt. Die Bindungsenergieskala ist relativ zu E_F aufgetragen. Der neue Peak entsteht bei $E_F + 1,8$ eV durch Emission aus dem transient angeregten t_{2u} , h_g Band, wie in Abb. 6.18 schematisch dargestellt.

761 nm (1,60 eV); (b) und 750 nm (1,65 eV); (c) durchgeführt. Als Führungslinie ist gestrichelt der Fit der Referenzkurve (a) sowie als durchgezogene Linie ein Fit der entsprechenden Spektren in (b) und (c) eingezeichnet.

Der Peak aus der transienten Besetzung des t_{2u} , h_g Zustands besitzt eine ähnliche Breite wie das HOMO und HOMO-1 in Abb. 6.11. Das unterstützt die Aussage, daß die beobachtete Struktur tatsächlich einer Emission aus dem LUMO+1(t_{2u} , h_g) entspricht. Die Tatsache, daß das Band bei 1,8 eV mit 1,6 eV Photonen besetzt werden kann, zeigt, daß sich das C_{60} -LUMO partiell bis oberhalb von E_F erstreckt oder daß heiße

Metallelektronen erzeugt werden, was ein Ausschmieren der Fermikante zur Folge hat.

Das Experiment wurde wiederholt mit einem zum Laser-Pumpimpuls um 1 ns zeitlich verzögerten Synchrotronpuls. In diesem Fall konnte keine zusätzliche Struktur beobachtet werden. Obgleich eine Relaxation (< 1 ns) aufgrund einer schnellen Kopplung an das Metallsubstrat plausibel erscheint, so sind doch weitere Messungen zur Bestimmung der Dynamik erforderlich, insbesondere eine Messung mit kleineren Delayschritten. Von daher soll hier eine Abschätzung zur Relaxationszeit nicht weiter quantifiziert werden. Auch die weiter oben gestellte Frage, ob die Besetzung des $C_{t_{2u}}$, h_g -Bandes über Ladungstransfer oder einen indirekten Prozess erfolgt, kann vorerst nicht beantwortet werden.

6.2.6 Zusammenfassung: 1PPE und 2PPE an $C_{60}/Ni(110)$

Gegenstand der Untersuchung war die Bindung von C_{60} auf Nickel (110). Dazu wurde das System $C_{60}/Ni(110)$ mit Ein- und Zweiphotonen-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Auswertung der Valenzbandspektren (1PPE) als Funktion der C_{60} Bedeckung zeigt eine erhebliche Verbreiterung der beiden höchsten Valenzbänder bei jedoch konstanter Bindungsenergie (verschoben um 0,6 eV im Vergleich zum freien Molekül). Diese Resultate sind konsistent mit einer starken chemischen Wechselwirkung zwischen der ersten C_{60} Monolage und der Nickeloberfläche. Die Wechselwirkung der C_{60} Multilagen mit dem Metallsubstrat ist schwieriger zu beurteilen. Aufgrund der geringen Wechselwirkung der Multilagen mit dem Substrat ist es nicht notwendigerweise korrekt, die Bindungsenergien bezüglich zu E_F zu messen, da eine Abschirmung aufgrund Polarisation innerhalb des Filmes denkbar ist. Sinnvoller wäre dann die Messung der Bindungsenergie bezüglich des Vakuumniveaus E_{Vak} . Es wurde zudem gezeigt, daß sich die 2PPE-Technik durch Kombination von zeitlich synchronisierter Laser- und Synchrotronstrahlung zur spektroskopischen Untersuchung von unbesetzten Zuständen an Adsorbat/Oberflächensystemen eignet und auch ggf. zur Identifikation eines Ladungstransferprozesses genutzt werden kann. Im vorliegenden Fall wurde ein Zustand des 1 ML $C_{60}/Ni(110)$ Systems nahe E_F mit einem 1,6 eV Pikosekunden-Laserpuls in das normalerweise unbesetzte C_{60} t_{2u} , h_g -Band angeregt. Die transiente Anregung wurde mit einem zeitlich synchronisierten 55 eV Synchrotronpuls nachgewiesen (t_{2u} , $h_g \rightarrow$ Vakuum), und in Form eines zusätzlichen Peaks im PES bei $E_F + 1,8$ eV beobachtet.

Selbstverständlich sind die hier vorgestellten Ergebnisse lediglich ein erster Schritt, die Synchronisation von Laser und Synchrotron zu testen. Dennoch verdeutlichen diese Ergebnisse, daß 2C-2PPE-Experimente mit Laser- und Synchrotronstrahlung sinnvoll durchführbar sind. Deutlich interessanter werden diese Experimente, sobald kürzere Pulse (bei BESSY II) verfügbar sind und auch Innerschalenanregungen direkt beteiligt sind.

6.3 Geordnete organische Filme

Wir untersuchen im folgenden die Elektronentransmission durch dünne, geordnete organische Filme (OOTF - Organized Organic Thin Films). Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Experimenten handelt es sich hierbei zunächst nicht um 2C-2PPE Experimente mit kombinierter Laser- und Synchrotronstrahlung. Vielmehr stellen diese Experimente eine Vorstufe für solche Experimente dar, die sich noch in der Planung befinden.

Wir beginnen mit einer kurzen Einführung zur Elektronentransmission in OOTF sowie einem Literaturüberblick. Es wird gezeigt, daß sich in Verbindung mit der Möglichkeit, diese OOTFs bezüglich Zusammensetzung und Länge der Ketten „maßzuschneidern“ interessante Möglichkeiten ergeben, die Elektronentransmission in einem kombinierten Laser/Synchrotron-Experiment zu messen. Dieses schließt sich als eine konsequente Erweiterung der hier quasi als Vorexperiment durchgeführten Einphotonen-Untersuchung an.

Die Experimente wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem Weizmann Institut⁸ durchgeführt, wo auch die organischen Filme präpariert wurden.

6.3.1 Einführung zur Elektronentransmission

Die Untersuchung der Transmission niederenergetischer Elektronen durch geordnete organische Filme ist eine elementare Voraussetzung für das Verständnis der Leitfä-

⁸Hier sei insbesondere Prof. R. Naaman und A. Haran für die sehr effektive und angenehme Zusammenarbeit gedankt.

higkeit aber auch der elektronischen Eigenschaften von organischen Molekülen. Diese Eigenschaften spielen eine wichtige Rolle bei biologischen Ladungstransferprozessen. Daneben ist das Verständnis der charakteristischen elektronischen Eigenschaften von organischen Verbindungen ein essentieller Schritt für die Entwicklung elektronischer Bauteile [Leh88, AR74, Bir94]. Die elektronischen Eigenschaften solcher Bauelemente können chemisch direkt verändert werden. Konkrete Anwendung könnten chemische Sensoren sein. Ferner geht es um grundlegende Fragen zum Mechanismus der Wechselwirkung von niederenergetischen Elektronen mit dielektrischer kondensierter Materie [FS86].

Eine typische Anordnung zur Untersuchung der Elektronentransmission (siehe z.B. [KN97, HKC97]) ist in Abbildung 6.20 links gezeigt. Mit entsprechenden Lichtquellen (z.B. höhere Harmonische von Lasern, He-Entladungslampen, etc.) werden Elektronen aus dem Substrat photoemittiert und durch den organischen Film transmittiert. Da für die Wechselwirkung der Elektronen mit dem organischen Film kinetische Elektronenenergien im Bereich weniger eV interessieren, werden hier die (durch Streuprozesse innerhalb des Substrats entstehenden) Sekundärelektronen betrachtet (vgl. Kap.2.1.1, Abb. 2.2). Durch Vergleich der durch den OOTF transmittierten Elektronenenergieverteilung mit der des reinen Substrats erhält man die Transmissionseigenschaften des organischen Films.

Die OOTFs sind ein hervorragendes Modellsystem, an dem die Elektronentransmission durch organische Filme untersucht werden kann. Sie bieten die Möglichkeit, Filme mit wohlgeordneter Orientierung und definierter Packungsdichte auf einer Oberfläche zu präparieren. Gemäß der Natur der Filme kann die Schichtdicke Lage für Lage präpariert werden. Zudem kann die Konformation oder die Länge der organischen Ketten, die den OOTF bilden, variiert werden. Es wurde in der Literatur gezeigt [HWN94], daß die Konformation in der Tat einen Einfluß auf die Elektronentransmissionseigenschaften hat. Somit ist eine systematische Untersuchung der unterschiedlichen Einflußfaktoren auf die Elektronentransmission möglich. Beispielsweise können Ketten mit unterschiedlich polaren Kopfgruppen für den OOTF verwendet werden, oder man verändert die Ordnung oder die Struktur des Filmes. Letzteres kann durch Abkühlen des Filmes geschehen, wodurch beispielsweise bestimmte Schwingungen der Ketten einfrieren oder eine Umordnung (wie z.B. die Zerstörung der kristallinen Struktur - s. unten) eintritt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektronentransmission durch eine Monolage eines OOTFs gemessen, der als wesentlichen Bestandteil einen Porphyrinring enthält (s. Abb. 6.25). Porphyrine sind aufgrund ihrer photo- und elektrophysikalischen Eigenschaften (siehe z.B. [UKZ97, SMB97]) interessante Kandidaten für Lichtsensoren in photoelektrischen Bauteilen oder als Antennenmoleküle in solarenergiewandelnden Systemen (siehe z.B. [HG95, SLS97]). Die Wechselwirkung von Elektronen mit solchen Molekülen im Hinblick auf die Nutzbarmachung photophysikalischer Prozesse ist daher von besonderer Bedeutung.

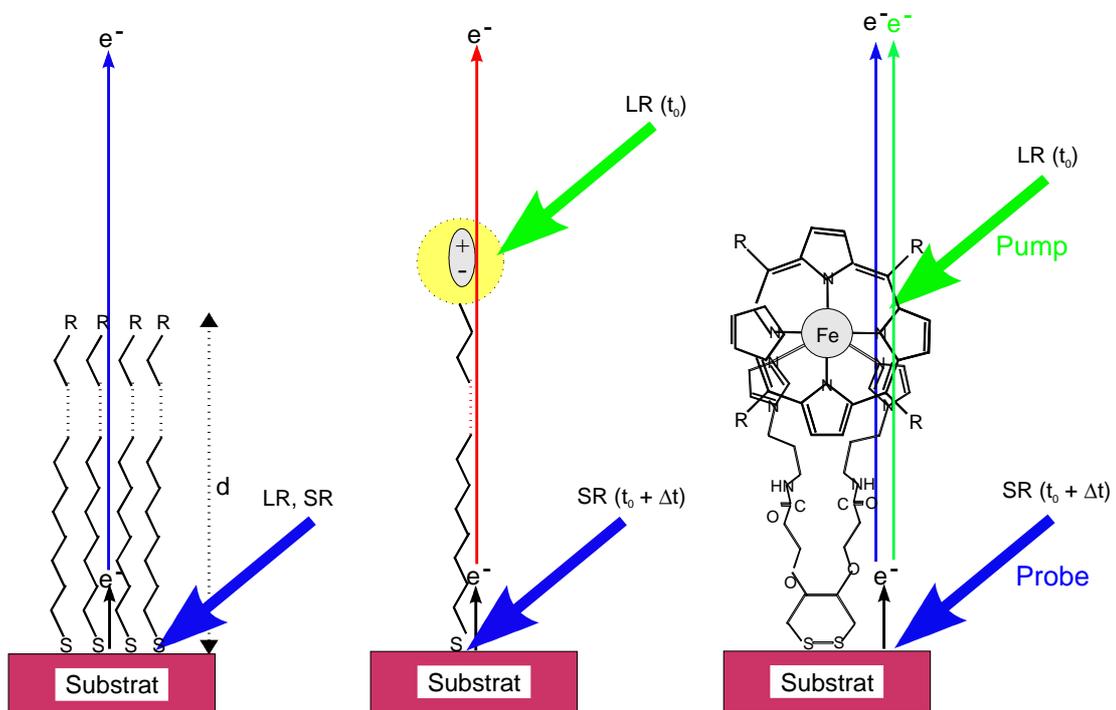


Abbildung 6.20: Schema eines kombinierten Laser-Synchrotron Pump-Probe- Experiments an OOTFs. Im Unterschied zu einem „standard“ Transmissionsexperiment (links), bei dem mit Laser- oder Synchrotronanregung Photoelektronen durch den Film transmittiert werden, findet hier zunächst eine transiente Anregung des chromophoren Kopfmoleküls statt (Mitte). Die Transmission der mit einem nachfolgenden Synchrotronpuls photoemittierten Elektronen erfolgt durch diese angeregte „Barriere“. Im rechten Bild ist dies für einen OOTF gezeigt, der als wesentlichen Teil einen chromophoren Porphyrinring enthält.

Man kann sich schließlich die Frage stellen, inwieweit die Elektronentransmission in Gegenwart einer transienten elektronischen Anregung des Chromophors beeinflusst

wird. So ist es denkbar, daß mit einem entsprechenden Anregungspuls die Elektronentransmission sich quasi „schalten“ läßt. Porphyrin besitzt (in Lösung) ein starkes Absorptionsmaximum bei 400 nm [WLR76]. Wurde oben davon gesprochen, eine systematische Untersuchung der Transmission durch OOTF z.B. auch durch die Wahl von Ketten mit mehr oder weniger polaren Kopfgruppen durchzuführen, so kann man sich nun vorstellen, den am Ende der Kette befindlichen Porphyrinring mit einem UV-Laserpuls bei 400 nm optisch anzuregen (zu polarisieren) und sich die Transmissionseigenschaften als Funktion des Delays zwischen einem Laser- und einem Synchrotronpuls anzusehen. Der Laserpuls erzeugt eine transiente Polarisation in der Kette, die die Transmission der durch einen begleitenden Synchrotronpuls photoemittierten Elektronen beeinflusst (siehe Abb. 6.20). Dies ist ein Aspekt eines der Experimente, die an der neuen Facility des MBI, die sich derzeit bei BESSY II im Aufbau befindet, durchgeführt werden sollen.

Anhand einiger Beispiele soll nun ein Literaturüberblick über die Arbeiten zur Elektronentransmission durch OOTF gegeben werden. Zunächst sei die Untersuchung der Elektronentransmission von Kadyshvitch et al. betrachtet [KN97]. In dieser Arbeit werden Elektronen mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser aus dem Silbersubstrat emittiert und durch den OOTF transmittiert. In Abb. 6.21 sind die Elektronenenergieverteilungen für unterschiedlich dicke Cadmiumstearat [$\text{CdSt: (CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-)_2\text{Cd}^{2+}$] Filme aus [KN97] gezeigt. Die durchgezogene dünne Linie zeigt die Elektronenenergieverteilung, wie sie für das reine Silbersubstrat gemessen wurde. Man sieht, daß die Verteilung der höherenergetischen Elektronen ($> 0,8$ eV) sich nicht ändert, während der Anteil der niederenergetischen Elektronen mit zunehmender Filmdicke geringer wird. Damit zeigt sich ein deutlicher Einfluß der kinetischen Energie der Elektronen auf ihre Transmissionswahrscheinlichkeit durch den OOTF. Die Autoren interpretieren das Ergebnis in der Art, daß beim Transmissionsprozess nicht nur inelastische Streuung vernachlässigbar scheint, sondern auch elastische Streuung nicht vorliegt. Da bei dieser Messung nur die Geschwindigkeitskomponente der Elektronen senkrecht zur Oberfläche gemessen wurde, hätte man bei Vorliegen von elastischer Streuung eine Zunahme des Anteils niederenergetischer Elektronen beobachten sollen.

Die Energieabhängigkeit der Elektronentransmissionswahrscheinlichkeit durch den OOTF kann allerdings verschiedene Ursachen haben [HKC97]. So können für eine genügend dünne Schicht Interferenzstrukturen in der Transmissionswahrscheinlichkeit

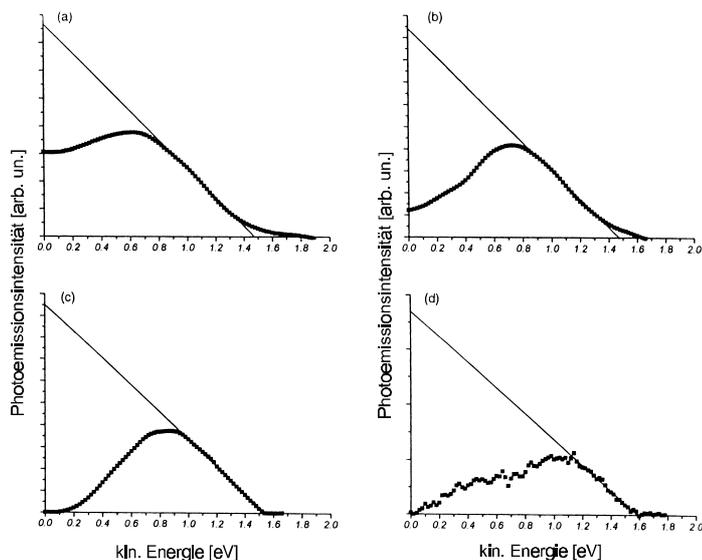


Abbildung 6.21: Photoelektronenspektren von Silbersubstrat, mit einer (a), drei (b), fünf (c) und dreizehn Monolagen Cadmiumstearat bedeckt. Die Gerade zeigt die Photoelektronenemission der reinen Silberoberfläche (aus [KN97]).

beobachtet werden, die mit der Dicke der Schicht korrelieren. Diese treten selbst in einer strukturlosen Barriere auf. Abb. 6.22-a zeigt die Transmissionswahrscheinlichkeit durch eine rechteckige Barriere von 3 eV Höhe und 12 Å Dicke. Die durchgezogene Linie in Abb. 6.22-b zeigt die gerechnete Transmissionswahrscheinlichkeit durch eine vier Atomlagen dicke Argonschicht (fcc-Gitter) in (110) Richtung bei 4 K. (Für Details siehe [HKC97].) Man erkennt, daß zusätzlich zu den Interferenzstrukturen ähnlich denen in Abb. 6.22-a ein deutliches Minimum der Transmissionswahrscheinlichkeit oberhalb von 4 eV auftritt, das als Bandlücke interpretiert und auch experimentell beobachtet wird.

Die Ergebnisse einer Rechnung der Transmissionswahrscheinlichkeit durch eine ungeordnete Argonschicht zeigt die gestrichelte Kurve in Abb. 6.22-b. Es ist deutlich zu sehen, daß die Energieabhängigkeit deutlich weniger strukturiert ist und insbesondere der Einbruch bei 4 eV (die Bandlücke) verschwunden ist. Es ist anzunehmen, daß die Struktur noch weniger ausgeprägt wäre, wenn in der Rechnung über eine größere Anzahl von Konfigurationen einer ungeordneten Schicht gemittelt worden wäre. Für die untersuchten Schichten von CdSt und CdAr ist jedoch bereits 1 ML deutlich dicker (~ 2 nm) als das simulierte System, so daß hier die Transmission durch die Ausprägung einer Bandstruktur im OOTF bestimmt wird.

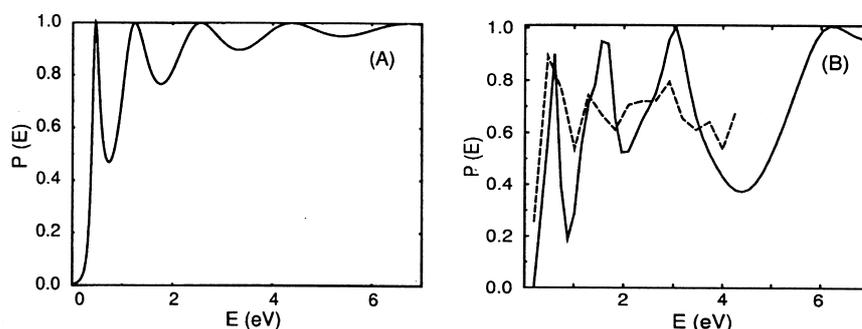


Abbildung 6.22: Transmissionswahrscheinlichkeit $P(E)$ als Funktion der kinetischen Elektronenenergie. Rechnung für einen aus 4 Lagern bestehenden Argon fcc-Kristall in (110)-Richtung (durchgezogene Linie) und für eine entsprechende, aber ungeordnete Argonschicht (gestrichelte Linie) (aus [HKC97]).

Einen weiteren Hinweis auf das Vorhandensein einer Bandstruktur findet sich bei Haran et al. [HKC97] durch Beobachtung einer unterschiedlichen Photoelektronenenergieverteilung (entsprechend einer energieabhängigen Transmissionswahrscheinlichkeit) durch einen kristallartigen Film im Vergleich zu einem ungeordneten Cadmiumarachidat-[CdAr: $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}^-)_2\text{Cd}^{2+}$] Film auf Silbersubstrat. Abb. 6.23 zeigt die Elektronenverteilung für einen 13 Monolagen dicken CdAr Film vor bzw. nachdem die kristalline Struktur durch Aufheizen zerstört wurde. Eine ungestörte Transmission für Elektronenenergien $> 0,8$ eV, wie sie auch in den CdSt-Filmen beobachtet wurde, ist nur im kristallartig geordneten Film vorhanden. Daß eine laterale Unordnung und somit das Fehlen einer lateral periodischen Struktur die Ausbildung einer Bandstruktur verhindert, fanden auch Kadyshevitch et al., indem sie die Elektronentransmission durch einen geordneten Film untersuchten, der aus einem 1:1 Gemisch aus CdAr und CdBr [CdBr; $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7(\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COO}^-)_2\text{Cd}^{2+}$] bestand [KAN97].

Eine typische Anordnung zur Untersuchung der Elektronentransmission (aus der Literatur) wurde weiter oben bereits beschrieben. Aus dem Substrat photoemittierte Elektronen werden durch den Film transmittiert und ihre Intensität als Funktion der kinetischen Energie gemessen. Bei einem sehr ähnlichen Verfahren läßt man monochromatische Elektronen auf einen adsorbierten organischen Film treffen und bestimmt die Transmission durch Messung des von der Probe abfließenden Elektronenstroms [LEET - Low Energy Electron Transmission] (siehe [San95]). Beide Methoden liefern jedoch keine vollständige Anfangs- und Endzustandsinformation. Normalerweise kennt man

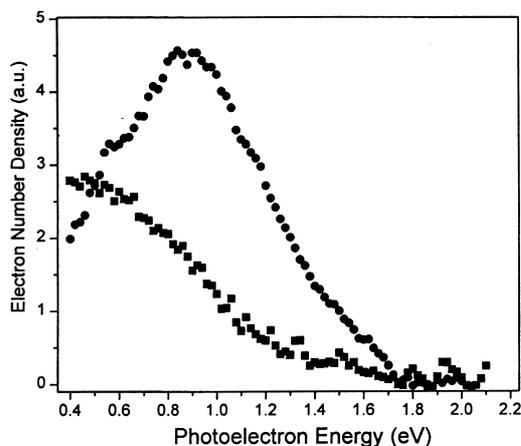


Abbildung 6.23: Elektronenenergieverteilung von Silber, bedeckt mit 13 Lagen Cadmiumarachidat, bevor (Kreise) und nachdem (Quadrate) er auf 375 K geheizt wurde (aus [HKC97]).

entweder Anfangsenergie und Impuls der Elektronen, bevor sie durch den OOTF transmittiert werden, oder man mißt Energie und Impuls der Elektronen, nachdem sie durch den OOTF transmittiert worden sind (Photoemissionsmessungen).

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuer experimenteller Ansatz verfolgt, um den Elektronentransfer durch dünne, auf Porphyrinen basierende Filme zu untersuchen. Durch geeignete Wahl der Synchrotronanregungsenergie werden Substratelektronen von einem Innerschalenniveau emittiert, so daß sie eine entsprechend niedrige kinetische Energie beim Durchtritt durch den Film besitzen. Durch Auswahl eines Substratniveaus mit schmaler Linienbreite können so Elektronen mit einer definierten kinetischen Anfangsenergie selektiert werden. Die Elektronen-Energieverteilung wird dann nach dem Durchtritt gemessen. Somit lassen sich Anfangs- und Endenergie der transmittierten Elektronen bestimmen. Durch Einstellen unterschiedlicher Anregungsenergien kann so die Transmission für jeweils eine diskrete kinetische Elektronenenergie gemessen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst vorbereitende Experimente mit Einphotonenanregung durchgeführt. Dazu sind zwei unterschiedliche Porphyrinfilme auf Gold mittel PES untersucht worden. Dies sind Dimethylesterprotoporphyrin-IX-eisenchlorid (DMPPFeCl) und Tetraphenylporphyrineisenchlorid (TPPFeCl). Um den Beitrag des Substrats zum Spektrum zu bestimmen, wurden zudem PE-Spektren als Re-

ferenz von Alkylthiolmonolagen auf Gold gemessen. Dabei handelte es sich um Octadecylmercaptan (OM) und Hexylmercaptan (HM) auf Gold. Schließlich wurde die Elektronentransmission durch eine Monolage eines Porphyrinfilms auf Gold untersucht.

6.3.2 Experimentelles

6.3.2.1 Präparation der organischen Filme

Die OOTFs haben die Eigenschaft, sich bei geeigneter Präparation in hochgeordneten Filmen anzuordnen. Sie bilden sog. SAMs (Self Assembled Monolayers). Zur Filmpräparation wurden Stücke eines Siliziumwafers ($12 \times 13 \text{ mm}^2$) mit einem 100 nm dicken Goldfilm im Vakuum bedampft. Die Goldfilme wurden für 10 Minuten mit einem UV Ozonreiniger behandelt, um organische Verunreinigungen zu beseitigen und nachfolgend für 20 Minuten in Ethanol gespült, um Goldoxid von der Oberfläche zu entfernen. Sofort danach wurden sie in die Adsorbatlösung gebracht.

Präparation der Alkylthiolmonolagen:

Die so vorbereiteten goldbedampften Siliziumwafer wurden über Nacht in 1 mM Octadecylmercaptan [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$;OM] - (Merck, rekristallisiert) in Ethanol bzw. in 20 mM Hexylmercaptan (HM) - (Fluka) in Ethanol-Lösung eingetaucht. Im Anschluß wurden sie mit Ethanol und Chloroform gewaschen.

Präparation der Eisenporphyrinmonolagen:

Die Synthese des bifunktionalen Disulfid-Dimidazoliganden erfolgte, wie von Ashkenasy et al. in [AKL] beschrieben. Es ist bekannt, daß die Eisenporphyrinmoleküle einen Komplex mit dem bifunktionalen Liganden bilden [WLR76]. Aufgrund von ^1H NMR Daten wurde gefolgert, daß die zwei Imidazolylreste axial am Eisenporphyrin koordiniert sind und in senkrechter Orientierung zueinander stehen. Geordnete Monolagen des Eisenporphyrinligandenkomplexes wurden, wie nachfolgend beschrieben, präpariert [AKL], sie wurden mit Ellipsometrie, XPS (X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy) und zyklischer Voltammetrie charakterisiert.

Im Anschluß an die oben beschriebene Reinigungsprozedur wurden die goldbedampften Siliziumwafer für zwei bis drei Stunden in eine 2 mM Lösung des Liganden

Filmtyp	durchschnittliche Dicke
Octadecylmercaptan	$17,1 \pm 0,8 \text{ \AA}$
DMPPFeCl	$22,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$
TPPFeCl	$14 \pm 3 \text{ \AA}$

Tabelle 6.1: Durchschnittliche, aus Ellipsometriedaten berechnete Filmdicke

in Chloroform gelegt. Dann wurden sie in Chloroform gewaschen und für 15 Minuten in Ethanol gespült. Zur Komplexierung wurden die Wafer acht Minuten lang in 5 mM TPPFeCl (Aldrich) in Chloroform bzw. DMPPFeCl⁹ in Chloroform-Lösung gelegt, und für weitere fünf Minuten in Chloroform gespült. Die Dicke der Alkylthiol- und Eisenporphyrinfilme wurde mit einem Ellipsometer (Rudolph Research Auto-EL4) gemessen, um die Qualität der Monolagen zu kontrollieren (siehe Tabelle 6.1). Die beiden Typen des Eisenporphyrins sind in Abb. 6.24 gezeigt. Abb. 6.25 zeigt die postulierte Struktur und die Orientierung des TPPFe-bifunktionalen Ligandenkomplexes bei Bindung an eine Goldoberfläche.

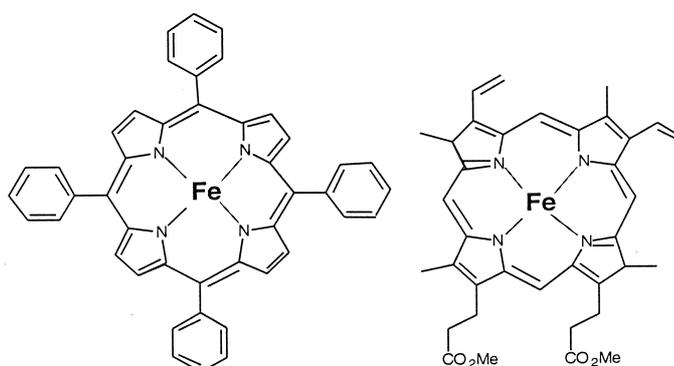


Abbildung 6.24: Struktur der beiden untersuchten Eisenporphyrintypen: Tetraphenylporphyrineisen (links) und Dimethylesterprotoporphyrin-IX-eisen (rechts).

6.3.2.2 Aufnahme der Photoelektronenspektren

Die Photoelektronenspektren wurden in der MBI-Apparatur (siehe Kapitel 3.1) am Monochromator TGM 6 (siehe Kap. 5.1) bei BESSY I im Multibunchmodus durchge-

⁹Synthese des DMPPFeCl ist in [GMR96] beschrieben.

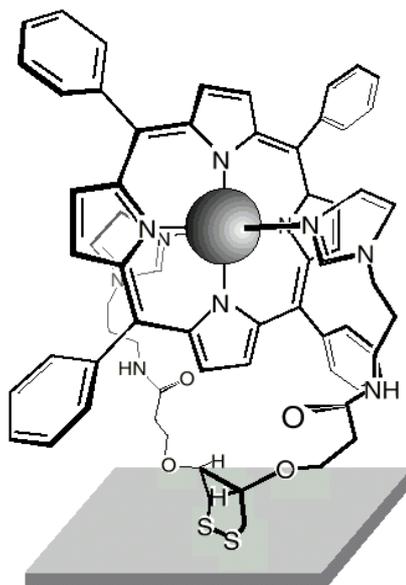


Abbildung 6.25: Struktur und Orientierung des TPPFe-Ligandenkomplex, gebunden an einer Goldoberfläche.

führt. Das Synchrotronlicht trifft die Probenoberfläche unter einem Winkel von 13° ; die Fokusgröße auf der Oberfläche ist ca. $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$. Photoelektronen werden mit einem Akzeptanzwinkel von $\pm 8^\circ$ normal zur Probenoberfläche detektiert. Das Elektronenspektrometer wird im FAT-Modus bei einer Passenergie von 6 eV betrieben, was einer Auflösung von 150 meV entspricht.

Zur Überprüfung der Qualität und der Stabilität der Monolagen wurde ein UPS Spektrum des Filmes jeweils vor Beginn und nach Abschluß einer Serie von Messungen aufgenommen. Die charakteristischen Strukturen im Spektrum der OM- und HM-Filme sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten aus der Literatur für dieses System [DRG95, DRH96, DPG97].

In dieser Arbeit wird ein neuer Ansatz zur Untersuchung der Elektronentransmission gewählt. Anstelle von Elektronen des energetisch breiten Sekundärelektronenpeaks, wie bei vorangegangenen Untersuchungen mit Laseranregung, werden hier Photoelektronen durch den Film transmittiert, die aus dem schmalen, intensiven Au 4f-Innerschalenniveau stammen. Mit der Synchrotronstrahlung kann die Anregungsenergie wenige eV oberhalb der 4f-Bindungsenergie (zuzüglich Austrittsarbeit) eingestellt

werden, so daß Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich weniger eV durch den Film transmittiert werden. Zudem liegen die beiden Au $4f$ -Linien in einem Abstand von 3,7 eV, einem Intervall, in dem Transmissionsänderungen durch OOTF bereits erwartet werden können. Dadurch wird es sogar möglich, Bandstruktureffekte in einem einzigen Photoelektronenspektrum, bei einer einzigen Anregungsenergie zu beobachten.

Die Synchrotronanregungsenergie wurde zwischen 95 und 105 eV variiert, um Elektronen in dem interessierenden Bereich mit kinetischen Energien < 20 eV zu generieren. Die Bindungsenergie der Au $4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$ -Niveaus beträgt 84,0 eV bzw. 87,7 eV. Die Proben wurden bezüglich des Spektrometers auf eine Biasspannung von -10 V gelegt, um die Sekundärkanten von Probe und Spektrometer zu trennen. Die Spektren wurden normiert, um Intensitätsvariationen aufgrund unterschiedlichen Ringstromes sowie unterschiedlicher Transmission der Beamline bei den verschiedenen Anregungsenergien auszugleichen.

6.3.3 Valenzspektren von Alkylthiol- und Porphyrinmonolagen

Zunächst wurden die Valenzspektren von Alkylthiol- und Porphyrinmonolagen gemessen. Dies diente zur Beurteilung der Qualität der Filme und stellte sicher, daß keine Schäden durch die Synchrotronstrahlung entstanden sind. Abb. 6.26 zeigt das Valenz-Photoelektronenspektrum für eine Monolage OM auf Gold für verschiedene Anregungsenergien. Die Kalibrierung der Energieskala wurde anhand der Fermikante des Goldsubstrates vorgenommen. Zum Vergleich ist oben in Abb. 6.26-a das Photoelektronenspektrum der kurzen Kette HM gezeigt, um den Beitrag des Substrates zum Spektrum zu verdeutlichen. Die Spektren sind normiert; das unterschiedliche Signal-Rausch-Verhältnis spiegelt die unterschiedlichen Anregungsenergien wider, die ohne Veränderung des Undulatorgaps eingestellt wurden (vgl. Kap. 5.1).

Die aufgenommenen Spektren stimmen exzellent mit den Literaturdaten für dieses System überein [DRG95, DRH96, DPG97]. Daher wurde für die nachfolgende Diskussion die Zuordnung der Peaks von diesen Autoren übernommen. Demnach reflektieren Peak 1 und 2 in Abb. 6.26 die C $2p$ -Valenzbandemission und Peak 3 und 4 zum C $2s$ -Valenzband. Es gibt einen Beitrag der Au $5d$ -Niveaus bei 3,5 und 6 eV (Peaks a,

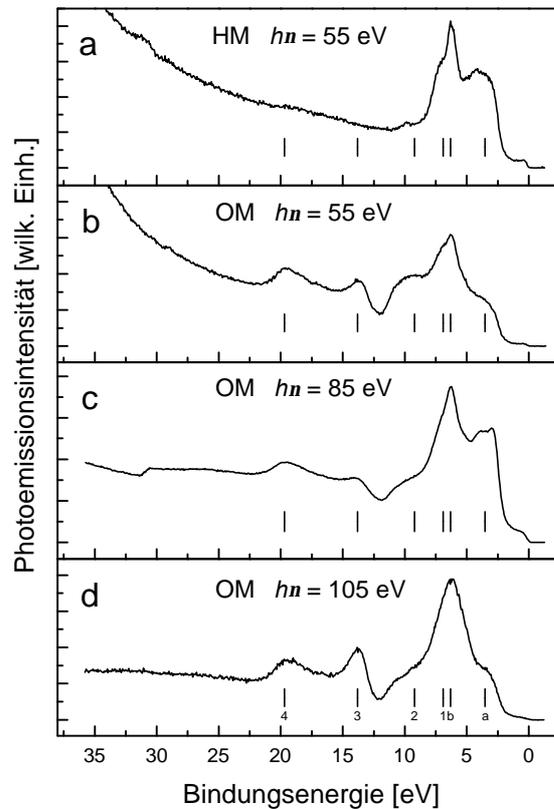


Abbildung 6.26: Valenzbandspektren von Alkylthiolmonolagen auf Gold, aufgenommen für verschiedene Anregungsenergien. (a) 1ML Hm/Au (Alkylkette aus 6 C-Atomen) bei 55 eV, (b) 1 ML/Au (Alkylkette aus 18 C-Atomen) bei 55 eV, (c) 1 ML OM/Au bei 85 eV und (d) 1 ML OM/Au bei 105 eV. Die Strukturen 1 und 2 entsprechen den C2p Niveaus, 3 und 4 den C2s Niveaus. Mit a und b sind die Au-5d Anteile bezeichnet. Die kleine Schulter bei Null Bindungsenergie ist die Fermi-Kante des Goldsubstrates.

b), die sich stark mit der Photonenenergie verändern. Die schmale Schulter in der Nähe von E_F repräsentiert die Au s - und p -Zustände. Abb. 6.26 a, b zeigt das Photoelektronenspektrum bei 55 eV für das aus 6 bzw. 18 Kohlenstoffatomen bestehende Molekül. Für den kurz-kettigen Film zeigt das Spektrum nur sehr geringe C 2s- und C 2p-Intensitäten, während der langkettige Film einen signifikanten Kohlenstoffbeitrag aufweist (Abb. 6.26-b bis 6.26-d). Folglich ist Abb. 6.26 a im wesentlichen durch das PES des Goldsubstrates dominiert [DRG95].

Das OM Spektrum bei 85 eV zeichnet sich durch einen stärkeren Au 5d-Beitrag aus aufgrund der bei 80 eV kinetischer Energie größeren Austrittstiefe der Elektronen

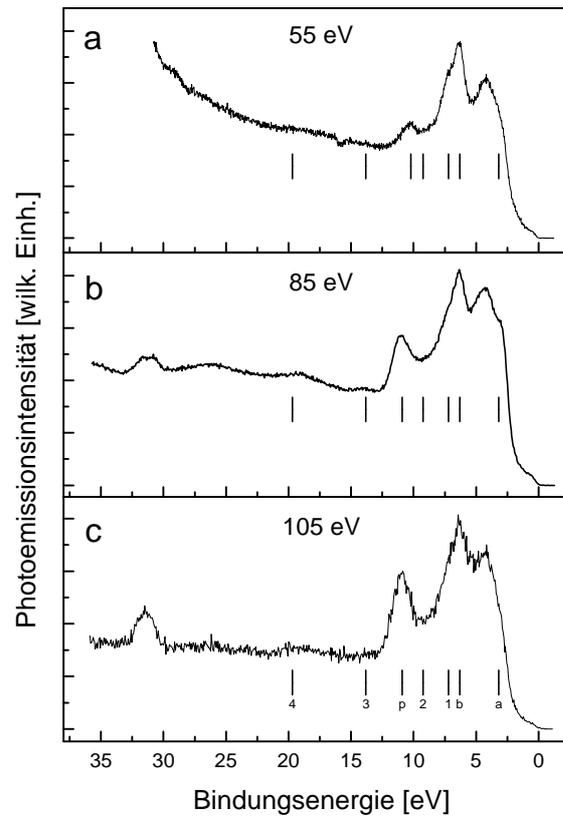


Abbildung 6.27: Valenzbandspektrum einer Eisenporphyrinmonolage (DMPPFeCl) auf Gold für eine Anregungsenergie von 55 eV (a), 85 eV (b) und 105 eV (c). Die Bezeichnung der Peaks ist identisch mit der in Abb. 6.26. Der der Porphyrinringstruktur zugeordnete Peak ist mit (p) markiert.

[Hüf95]. Darüber hinaus sind keine nennenswerten Änderungen in Abb. 6.26 zu beobachten. Bei 105 eV Anregungsenergie ist der Au-Beitrag sogar noch geringer als bei 55 eV. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur [DRG95], [DPG97] und spiegelt den deutlich größeren Ionisationsquerschnitt für die C 2s- und C 2p-Niveaus wider im Vergleich zu dem der Au 5d-Niveaus für Anregungsenergien in der Nähe des Au Cooper-Minimums.

Damit stellt Abb. 6.26 eine nützliche Referenz zur Peak-Identifizierung dar; sie ist zudem eine schnelle Möglichkeit, um die Bedeckung des untersuchten Filmes zu überprüfen. Der Zusammenhang zwischen den charakteristischen Strukturen des Spektrums und der expliziten geometrischen Struktur der Alkanthiole ist im Detail in Referenz [DPG97] ausgeführt. Völlig analog zu den obigen Ausführungen ist die Zuordnung der

Strukturen in den Spektren der beiden untersuchten Porphyrinfilme ebenfalls leicht zu treffen.

Ähnlich wie für den Alkylthiofilm, zeigen Abb. 6.27 und 6.28 die entsprechenden PES-Daten für eine Monolage DMPPFeCl/Au und TPPFeCl/Au wiederum für 55, 85 und 105 eV Anregungsenergie. Wie zu erwarten war, zeigen die Spektren der beiden Porphyrinsysteme keine besonders ausgeprägte Photonenenergieabhängigkeit, ähnlich wie die Daten der kurzen Thiolkette (Abb. 6.26-a). Die Tatsache, daß Kohlenstoffstrukturen des DMPPFeCl-Films etwas intensiver zu beobachten sind als die des TPPFeCl-Films, liegt möglicherweise an einem Beitrag von eingeschlossenem oder angelagertem Lösungsmittel. Dies wäre auch konsistent mit einer geringfügig größeren Dicke des DMPPFeCl-Filmes, wie sie durch Ellipsometrie gemessen wurde (siehe Tab. 6.1).

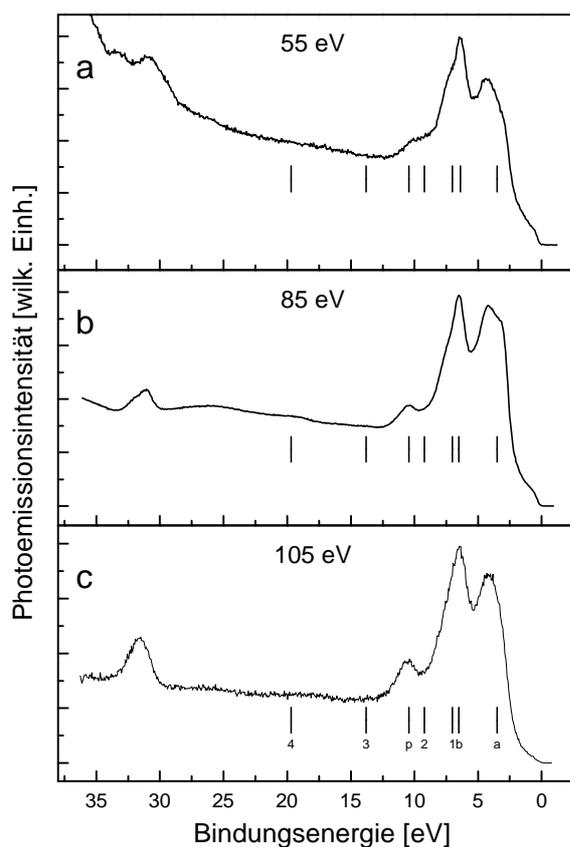


Abbildung 6.28: Valenzbandspektrum einer Eisenporphyrinmonolage (TPPFeCl) auf Gold für eine Anregungsenergie von 55 eV (a), 85 eV (b) und 105 eV (c). Die Bezeichnung der Peaks ist identisch der in Abb. 6.27.

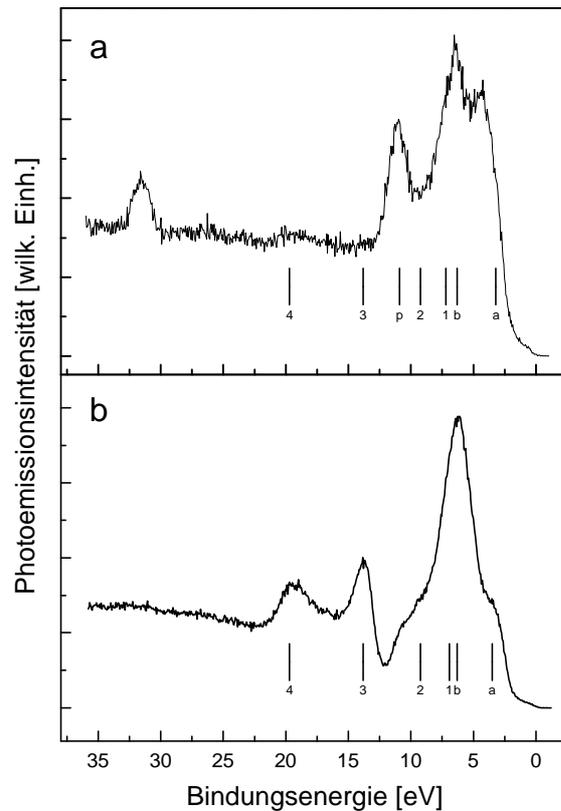


Abbildung 6.29: Vergleich der Spektren für 1 ML DMPPFeCl/Au (a) und 1 ML Alkylthiol (OM)/Au (b) bei einer Anregungsenergie von 105 eV.

Der Trend eines verstärkten Au-Beitrags bei 85 eV und einem geringen Au-Beitrag bei 105 eV ist auch hier zu beobachten. Die Peakpositionen sind dieselben wie im Fall des Thiols, jedoch mit einer signifikanten Ausnahme bei ca. 11 eV. Dies sieht man am besten im Vergleich der DMPPFeCl- und Alkylthiol Spektren bei 105 eV (Abb. 6.27-c und Abb. 6.26-d), wie sie in Abb. 6.29 gezeigt sind.

Während man eine nahezu monotone Abnahme der Intensität zwischen 7 eV und 12 eV erkennt (Abb. 6.29-b), die offenbar ein „Fingerprint“ der C 2p-Region bei Alkylthiolen ist, tritt ein zusätzlicher intensiver Peak bei 11 eV Bindungsenergie im Fall des Porphyrin-Ringsystems auf (Peak p in Abb. 6.27 - Abb. 6.29). Wir interpretieren den neuen Peak als ein Charakteristikum des Porphyrin-Ringsystems. Diese Zuordnung wird ferner durch einen Vergleich mit UPS Literaturdaten für einen 5 nm dicken ZnTPP/Au Film (Zinktetraphenylporphyrin) unterstützt [INY95]. Auch wenn es hinsichtlich der relativen Intensitäten keine perfekte Übereinstimmung mit unseren Daten

gibt (Abb. 6.27, Abb. 6.28), so spricht das Auftreten von einigen stärkeren Strukturen im Bereich 7 bis 12 eV dennoch für diese Interpretation. Die Unterschiede im Spektrum entstehen möglicherweise durch die Orientierung des Porphyrinrings relativ zur Metalloberfläche, die bei den verschiedenen Porphyrin-Adsorbat-Systemen unterschiedlich sein kann. Während in dem hier vorliegenden Fall der Porphyrinring senkrecht zur Oberfläche steht und über zwei schwache Stickstoffbindungen, die Teil der "unterstützenden" Kohlenstoffketten sind, gehalten wird (siehe Kapitel 6.3.2.1, Abb. 6.25), würde eine *direkte* Adsorption der Porphyrine sehr wahrscheinlich zu einer möglichst oberflächennahen und fast parallelen Konfiguration führen. Auch zeigen die PES des dicken ZnTPP-Films eine ausgeprägte Struktur im Bereich der Au $5d$ -Peaks, die den p -Orbitalen zugeordnet werden, die innerhalb des Zentralmoleküls delokalisiert sind.

6.3.4 Bandstruktur in Porphyrinmonolagen

Der Einfluß der Bandstruktur auf die Elektronentransmission in Porphyrinmonolagen wurde untersucht, indem die Transmissionswahrscheinlichkeit für Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie gemessen wurde. In Abb. 6.30 sind für die Monolage TPPFeCl·BDDL/Au die Transmissionsintensitäten der aus den Au $4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$ -Niveaus (87,7 bzw. 84,0 eV Bindungsenergie) emittierten Elektronen für drei verschiedene Anregungsenergien, 95, 103 und 105 eV gezeigt. Der Untergrund der Sekundärelektronenemission wurde subtrahiert; es ist jeweils der Ausschnitt gewählt, der die beiden $4f$ -Peaks zeigt. Die auf der x-Achse angegebenen Werte für den jeweiligen Plot geben die mit dem Spektrometer gemessenen kinetische Elektronenenergie an¹⁰. Man beobachtet eine ausgeprägte Änderung der relativen Verhältnisse der Intensitäten der Au $4f$ -Peaks. Das Verhältnis $\frac{Au-4f_{5/2}}{Au-4f_{7/2}}$ beträgt ca. 1,5 für 95 eV; 1,0 für 103 eV und 0,5 für 105 eV Anregungsenergie. Diese Variation der relativen Peakintensitäten spiegelt die wechselnden Transmissionswahrscheinlichkeiten durch den Porphyrinfilm für verschiedene kinetische Elektronenenergien wider.

¹⁰Damit geht in die kinetische Energie nach Gleichung 2.8 noch die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Spek} mit ein, die sich hier mit den bekannten Werten für Anregungsenergie $h\nu$ und E_{bind}^F , sowie mit der gemessenen Energie E_{kin} zu ca. 4,5 eV bestimmt. $E_{kin} = h\nu - E_{bind}^F - \Phi_{Spek}$.

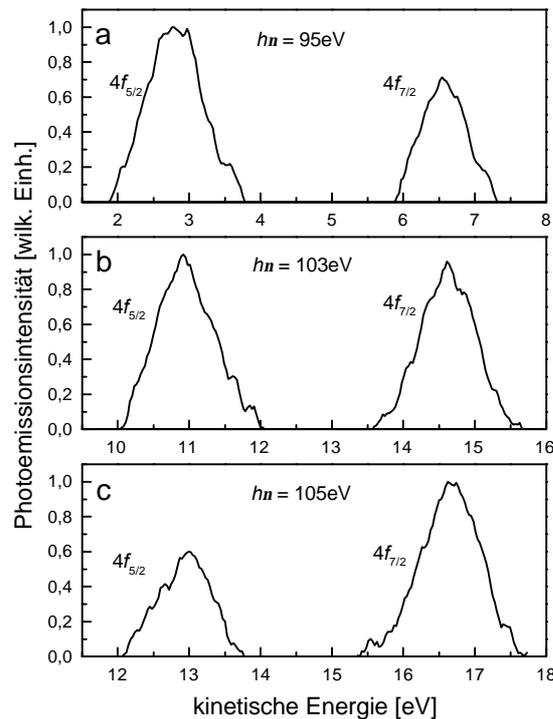


Abbildung 6.30: Intensitäten der Au $4f_{5/2}$ und Au $4f_{7/2}$ -Photoemission von 1 ML TPPFeCl/Au für Anregungsenergien von 95 eV (a), 103 (b) und 105 eV (c). Der Hintergrund der Sekundärelektronenemission wurde zuvor abgezogen. Auf der x-Achse sind die vom Spektrometer gemessenen kinetischen Energien aufgetragen. Das unterschiedliche Intensitätsverhältnis der $4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$ -Peaks spiegelt die mit der kinetischen Energie variierende Transmissionswahrscheinlichkeit durch den OOTF wider.

Eine quantitativere Analyse der Daten ist in Abb. 6.31 gezeigt, in der alle gemessenen Au $4f$ -Peakverhältnisse gemeinsam aufgetragen sind. Die Intensitäten der $4f_{5/2}$ und $4f_{7/2}$ -Peaks wurden entsprechend ihres 7:5 Verhältnisses korrigiert. Die Intensitätsskalierung von Spektren mit unterschiedlicher Anregungsenergie wurde so gewählt, daß Transmissionspeaks bei gleicher kinetischer Energie gleiche Intensität besitzen. Jedoch wurde die Anregungsenergie nicht immer in genügend kleinen Schritten erhöht. Damit liegt nicht an allen Stellen ein vollständiger Überlapp von jeweils einem Au $4f_{7/2}$ -Peak mit einem Au $4f_{5/2}$ -Peak der jeweils nächsthöheren Anregungsenergie vor. Hier wurde angenommen, daß sich die Transmissionswahrscheinlichkeiten nicht abrupt ändern. Die gestrichelte Kurve dient demnach lediglich der Verdeutlichung der Oszillation in der Transmissionswahrscheinlichkeit und ist nicht als theoretische Anpassung zu verstehen.

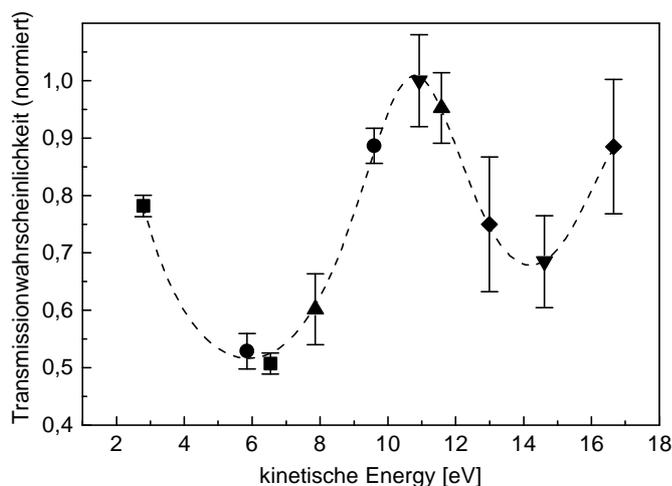


Abbildung 6.31: Auftragung der gemessenen Au $4f_{5/2,7/2}$ - (relativen) Intensitäten als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen für 1 ML TPPFeCl/Au. Die kinetischen Energien wurden durch Anregung mit Photonenenergien von 95 eV (■), 98 eV (●), 100 eV (▲), 103 eV (▼) und 105 eV (◆) generiert. Das Verhältnis der Intensitäten $f_{5/2}$ zu $f_{7/2}$ wurde um das Verhältnis der statistischen Gewichte von 7/5 (für jeweils eine Anregungsenergie) korrigiert. Die beobachteten Oszillationen zeigen die variierende Wahrscheinlichkeit der Elektronentransmission durch den Film als Funktion der Elektronenenergie. Die gestrichelte Linie soll dies verdeutlichen.

6.3.5 Diskussion

Existierten keine Bandstruktureffekte, würde man ein konstantes Intensitätsverhältnis der $4f_{5/2,7/2}$ -Peaks von $\sim 0,7$ erwarten. Allerdings wird eine monotone Veränderung des Intensitätsverhältnisses der Peaks als Funktion der Anregungsenergie in der Literatur beschrieben [GTB87, VKL90]. Dennoch, das Auftreten der Intensitätsvariationen über einen so kleinen Energiebereich spricht dafür, daß der beobachtete Effekt von dem adsorbierten organischen Film herrührt.

Die geringere Transmissionswahrscheinlichkeit, die bei kleinen Energien (< 6 eV) beobachtet wird, ist konsistent mit den oben zitierten Ergebnissen von Haran et al. [HKC97]. Dort wird eine Abnahme der Transmission für Elektronenenergien oberhalb von ca. 1 eV beobachtet. Zur Zeit gibt es jedoch keine theoretischen Berechnungen der Bandstruktur in OOTF, so daß eine quantitative Diskussion der experimentellen Daten nicht möglich ist. Wir wollen aber im folgenden die Ausbildung einer Bandstruktur in OOTFs qualitativ erläutern.

Im Festkörper kommt es zur Ausbildung leitender Bänder. Die Wechselwirkung einer großen Anzahl von Atomen in der periodischen Anordnung im Festkörper führt zu einer Aufspaltung der diskreten atomaren Niveaus, und es kommt zur Ausbildung von erlaubten Energiebändern, die durch verbotene Bänder (Bandlücke) getrennt sind. Eine derartige Bandstruktur kann nicht für OOTFs konstruiert werden, da im Film die Moleküle zu weit voneinander entfernt und ihre elektronischen Wechselwirkungen zu klein sind.

Die aus dem (unterliegenden) Substrat photoemittierten Elektronen besitzen eine kinetische Energie (oberhalb des lokalen Vakuumniveaus des Substrats) und eine kontinuierliche Energieverteilung (Sekundärelektronen). Von diesen „nicht-gebundenen“ Elektronen werden gewisse diskrete Energien effizienter durch den Film transmittiert als andere. Erklären kann man diesen Effekt durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Molekülen des Filmes. Das durch den Film hindurchtretende Elektron polarisiert das Molekül, und zwischen beiden kommt es zu einer Coulomb-Anziehung. Das Molekül-Elektron-System kann als ein metastabiles negatives Ion betrachtet werden, dessen Elektron sehr schwach gebunden ist und dessen Orbital daher einen großen Abstand zum „Kern“ hat. Mit anderen Worten, das Elektron bildet einen rydbergartigen Zustand um ein System abgeschlossener Schalen, dem Molekül. Dies ist die Ursache für die beobachteten Resonanzen oberhalb des Vakuumniveaus. Diese Resonanzen sind energetisch breit, denn der rydbergartige Zustand besitzt eine kurze Lebensdauer.

Die Periodizität des Potentials und der partielle Überlapp des großen Molekülorbitals des metastabilen negativen Ions erzeugen eine bandartige Struktur oberhalb des Vakuumniveaus. So wird bei bestimmten Energien die Transmission unterstützt, während bei anderen Energien Streuprozesse überwiegen und die Transmission gestört wird.

Die Ursache der Bandstruktur kann demnach als Quanteninterferenz beschrieben werden, hervorgerufen durch kohärente Vielfachstöße innerhalb des Filmes oder als Wechselwirkung der ausgedehnten, langlebigen metastabilen Anionenzustände (Molekül-Elektron System siehe oben). Beide Beschreibungen sind prinzipiell äquivalent.

Ohne Zweifel sind weitere Experimente aber auch eine theoretische Beschreibung nötig, um die obigen Resultate zu erklären. Insbesondere ist eine besser aufgelöste Messung erforderlich, bei der die kinetische Energie der aus den Au 4f-Niveaus emit-

tierten Elektronen in kleineren Schritten variiert wird und die ballistische Transmissionswahrscheinlichkeit genauer gemessen wird. Trotzdem wird hier bereits deutlich, daß die Möglichkeit, Elektronen einer wohldefinierten Anfangsenergie zur Transmissionsmessung zu nutzen, ein vielversprechender Ansatz ist für die Untersuchung der Elektronentransmission durch OOTF und damit zur Aufklärung ihrer elektronischen Struktur.

Durch Kombination mit Laseranregung ließen sich bei transienter elektronischer Anregung der Kopfgruppe der organischen Ketten (Chromophor) mit dieser Technik sogar dynamische Messungen der Transmissionseigenschaften der OOTF durchführen. Die Kombination von Laser- und Synchrotronstrahlung in einem Pump-Probe-Aufbau bietet dabei einmalige Möglichkeiten der Transmissionsmessung. So kann unabhängig von der Laserwellenlänge die Synchrotronanregungsenergie variiert werden und so, wie oben beschrieben, können monoenergetische Elektronen durch den organischen Film transmittiert werden. Durch Variation des Zeitdelays erhält man zusätzlich Informationen zur Dynamik der elektronisch angeregten Barriere. Die „MBI-Facility“ für kombinierte Laser- und Synchrotronexperimente bietet dafür die nötigen Voraussetzungen.

