

Der Einfluss von Nanostrukturen auf die
Elektronendynamik in organischen und
anorganischen Halbleitern

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Kristof Zielke

Berlin 2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Weinelt (Betreuer)

Zweitgutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste

Tag der Disputation: 8. April 2020

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird der Einfluss von Nanostrukturen auf die Elektronendynamik in organischen und anorganischen Halbleitern mittels zeitauflösender Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) untersucht.

Im ersten Teil werden dünne Schichten des organischen Halbleiters α -Sexithiophen (α -6T) auf einem Au(111)-Substrat untersucht. Aufbauend auf vorangegangenen 2PPE-Untersuchungen an diesem Probensystem [1–3] stehen in dieser Arbeit die Bildungs- und Zerfallsdynamik von Exzitonen bei einer optischen Anregung 130 meV oberhalb des Exzitonenbandbodens im Zentrum der Betrachtungen. Dadurch soll geklärt werden, wie sich vibronische Anregungen auf die Exzitondynamik auswirken.

Dünne Schichten α -6T auf Au(111) wachsen bei Raumtemperatur in einem Stranski-Krastanov-Modus mit einer Benetzungsschicht von 2 ML und anschließender Kristallitbildung. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) ergibt, dass die in direktem Kontakt zum Metall stehende erste Lage eine Moleküldichte von $0,56 \text{ Moleküle/nm}^2$ aufweist und nicht molekular desorbiert.

Während α -6T auf einer Quarzoberfläche ein stark gekoppeltes H-Aggregat aus senkrecht stehenden Molekülen bildet, adsorbieren die Moleküle auf Au(111) mit der langen Achse überwiegend parallel zur Oberfläche. Differenzielle Reflexionsspektren im Energiebereich der S_1 -Bande von α -6T zeigen bei Multilagenbedeckungen charakteristische Merkmale eines HJ-Aggregates mit Kopplung an Vibrationsmoden.

In den 2PPE-Messungen werden Exzitonen nur bei Bedeckungen beobachtet, die die Benetzungsschicht übersteigen. Sie entstehen durch direkte Photonenanregung im α -6T-Film. Die Evolution der asymmetrischen Peakform im 2PPE-Spektrum erlaubt Rückschlüsse auf die dynamische Entwicklung der Exzitonen. Die optisch angeregte Exzitonenpopulation relaxiert mit einer Zeitkonstanten von 70 fs zum Exzitonenbandboden. Die Entwicklung auf einer längeren Zeitskala von 1 ps wird einer zunehmenden Lokalisierung der Exzitonen und damit einhergehender Änderung der Kopplung an ihre lokale Umgebung zugeschrieben.

Die Exzitonenpopulation zerfällt nach der optischen Anregung auf einer Zeitskala von über 100 ps und zeigt dabei ein nicht-exponentielles Verhalten. Die Rekombination an der Molekül/Substrat-Grenzschicht stellt den dominanten Zerfallskanal dar.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem Einfluss von Goldnanostrukturen auf die Elektronendynamik an der Ge(001)-Oberfläche. Selbst bei nominellen Goldbedeckungen von mehreren Monolagen bleiben die charakteristischen Germaniumoberflächenzustände erhalten. Die Populations- und Zerfallsraten der Germaniumzustände erhöhen sich jedoch deutlich. Dies wird dem großen Streuquerschnitt der Goldatome für angeregte Ladungsträger zugeschrieben.

Weiterhin induziert die Adsorption von Gold die Bildung von eindimensionalen Nanodrähten auf der Ge(001)-Oberfläche. In Photoemissionsmessungen zeigen die Nanodrähte parabelförmige Elektronenbänder symmetrisch zum Γ -Punkt bei $k_{\parallel} = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ [4]. Durch Messungen mit einer Photonenenergie von 6,23 eV können die Elektronenbänder in direkter Photoemission durch Differenzmessungen von Au/Ge(001)- und Ge(001)-Proben sichtbar gemacht werden. Die Elektronenbänder zeigen die aus der Literatur bekannten Eigenschaften [5]. Da n- und p-dotierte Proben ähnliche Signale aufweisen, müssen die durch das Gold induzierten Zustände die Fermi-Energie 130 meV über dem Valenzbandmaximum pinnen.

Die Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in diesen Elektronenbändern zeigt unterschiedliche Elektron- und Lochlebensdauern: Im Vergleich zu Messungen bei 300 K haben Löcher bei 160 K nahe der Fermi-Energie eine deutlich höhere Lebensdauer als Elektronen. Dies beweist den eindimensionalen Charakter des Elektronensystems auf dieser Oberfläche [6].

Abstract

In this thesis, the influence of nanostructures on electron dynamics in organic and inorganic semiconductors is investigated by means of time-resolved two-photon photoemission spectroscopy (2PPE).

In the first part, thin layers of the organic semiconductor α -sexithiophene (α -6T) on a Au(111) substrate are investigated. Following on from previous 2PPE investigations on this sample system [1–3], this thesis focuses on the formation and decay dynamics of excitons created by optical excitation 130 meV above the exciton band bottom. These results clarify how vibronic excitations affect the exciton dynamics.

At room temperature thin layers of α -6T grow on Au(111) in a Stranski-Krastanov mode with a wetting layer of 2 ML and crystallites on top. Thermal desorption spectroscopy (TDS) shows that the first layer in direct contact with the metal has a density of 0.56 molecules/nm² and does not desorb as molecules.

On a quartz surface α -6T forms a strongly coupled H-aggregate of perpendicular molecules. On Au(111) the molecules adsorb with the long axis predominantly parallel to the surface. Differential reflection spectra in the energy range of the S_1 -band of α -6T show characteristic features of an HJ-aggregate in multi-layer coverings with coupling to vibration modes.

In the 2PPE measurements excitons are only observed for coverages of more than the wetting layer. The excitons are created by direct photoexcitation in the α -6T film. The temporal evolution of the asymmetric peak shape in the 2PPE spectrum allows conclusions to be drawn about the dynamics of excitons. The excited exciton population relaxates with a time constant of 70 fs to the exciton band bottom. The development on a longer time scale of 1 ps is attributed to an increasing localization of the excitons and the associated change in the coupling to their local environment. The exciton population decays on a time scale of over 100 ps and shows a non-exponential behavior. Recombination at the molecule/substrate interface represents the dominant decay channel.

The second part of this thesis deals with the influence of gold nanostructures on the electron dynamics at the Ge(001) surface.

Even with nominal gold coverages of several monolayers the characteristic germanium surface states remain conserved. However, the population and decay rates of germanium states increase significantly. This is explained by the large scattering cross-section of excited charge carriers at the gold atoms.

Furthermore, the adsorption of gold induces the formation of one-dimensional nanowires on the Ge(001) surface. In photoemission measurements the nanowires show parabolic electron bands at $k_{||} = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ symmetric to the Γ -point [4]. The electron bands can be visualized by difference measurements on Au/Ge(001) and Ge(001) samples with direct photoemission of 6.23 eV, and show the properties known from the literature [5]. Since n- and p-doped samples show similar signals, the gold-induced states must pin the Fermi energy 130 meV above the valence band maximum. Investigation of the charge carrier dynamics in these electron bands reveals different electron and hole lifetimes: Compared to measurements at 300 K holes at 160 K close to Fermi energy have a significantly longer lifetime than electrons. This proves the one-dimensional character of the electron system at this surface [6].

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	IV
I Elektronendynamik in Grenzschichten von α-6T auf Au(111)	1
1 Einleitung	3
2 Grundlagen zu α-6T und den verwendeten Messmethoden	7
2.1 Die Molekülstruktur von α -6T	7
2.2 α -6T in der Kristallphase	8
2.3 α -6T auf Oberflächen	9
2.4 Exzitonische Zustände	11
2.5 Aggregatbildung	13
2.6 Exzitonbandstruktur von α -6T	15
2.7 Exzitonendynamik in α -6T	20
2.8 Theorie der thermischen Desorption	25
2.9 Photoelektronenspektroskopie	30
2.10 Schwingungsspektroskopie	33
3 Untersuchung von α-6T	35
3.1 Charakterisierung von α -6T	35
3.2 Probenpräparation	38
3.3 Thermische Desorptionsspektroskopie	38
3.4 UV/Vis-Spektroskopie	43
3.5 Photoelektronenspektroskopie	46
3.6 Datenaufnahme und Datenanalyse	53
4 α-6T auf Au(111)	65
4.1 Morphologie von α -6T-Filmen auf Au(111)	65
4.2 Optische Eigenschaften und molekulare Orientierung von α -6T	73
4.3 Elektronen- und Exzitonendynamik in α -6T-Filmen auf Au(111)	80
5 Zusammenfassung	103
6 Literaturverzeichnis zu α-6T	105
II Elektronendynamik in Goldnanostrukturen auf Ge(001)	113
7 Eigenschaften und Anwendungsbereiche von Ge(001) und Au/Ge(001)	115

8 Einführungen in die Eigenschaften der Ge(001)-Oberfläche und eindimensionaler goldinduzierter Nanodrähte	117
8.1 Die Oberflächenzustände der Ge(001)-Oberfläche	117
8.2 Dotierung mit Goldatomen	118
8.3 Elektronische Eigenschaften eindimensionaler Systeme	119
8.4 Der Einfluss von Gold auf die geometrische Struktur der Ge(001)-Oberfläche	125
8.5 Die elektronischen Eigenschaften der Au/Ge(001)-Nanodrähte	127
9 Experimenteller Aufbau und Probenpräparation	131
9.1 Konstruktion und Charakterisierung des Goldverdampfers	131
9.2 Präparation der Germaniumproben	133
10 Ge(001)-Halbleiterproben und Goldnanodrähte	137
10.1 Einfluss von Gold auf die Elektronenverteilungskurven von Ge(001)	137
10.2 Änderung der Dynamik der Ge-Oberflächenzustände durch Au-Adsorption . .	140
10.3 Elektronische Signatur der Goldnanodrähte	146
11 Zusammenfassung	167
12 Literaturverzeichnis zu Au/Ge(001)	169
III Anhang	173
A Ergänzende Informationen zur Untersuchung von α-6T	175
A.1 Ergänzende Massenspektroskopiemessungen	175
A.2 Ergänzung zu den TD-Spektren	175
A.3 Ergänzungen zu den UV/Vis-Messungen	178
A.4 Fits zur Populationsdynamik von α -6T auf Au(111)	178
B Ergänzende Informationen zur Untersuchung von Au/Ge(001)	181
B.1 Angaben zu den verwendeten Ge-Wafern	181
B.2 Daten und Berechnungen zu Germanium	181
B.3 Photoelektronenspektroskopie von Halbleitern und winkelauflösende 2PPE . .	184
B.4 Durch 2PPE-Messungen ermittelte Werte für die Bindungsenergien der Oberflächenzustände auf Ge(001)	186
B.5 Ergänzende Messungen zur Untersuchung mit direkter Photoemission	186
C Literaturverzeichnis des Anhangs	189
IV Nachspann	191
Publikationsliste	193
Danksagung	195
Selbstständigkeitserklärung	197
Abkürzungsverzeichnis	199

Teil I

**Elektronendynamik in Grenzschichten
von α -6T auf Au(1 1 1)**

Kapitel 1

Einleitung

Seit geraumer Zeit gewinnen elektronische Komponenten aus organischen Halbleitern immer größere Bedeutung in serienmäßig gefertigten Produkten wie z.B. bei Displays und Solarzellen. Hierbei führt die Verwendung von organischen Materialien bei der Produktion von Dünnschichtbauelementen nicht nur zu einer Reduzierung der Produktionskosten, sondern deren höhere mechanische Flexibilität eröffnet auch neue Anwendungsmöglichkeiten.

Ein Ziel der Forschung ist es die Effizienz von organischen Solarzellen zu steigern. Der Einfluss der Elektroden/Halbleiter-Grenzschicht und der Einfluss der Akzeptor/Donor-Grenzschicht spielen dabei eine wichtige Rolle. Um den Wirkungsgrad zu steigern, müssen die physikalischen Prozesse bezüglich der Exzitonenerzeugung und der Exzitonbewegung untersucht werden. Exzitonen sind Quasiteilchen, die aus einem Elektron-Lochpaar bestehen. Sie können intramolekular durch die Absorption von Licht erzeugt werden oder sich aus freien Ladungsträgern bilden. Anschließend können sie durch den Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) zwischen unterschiedlichen Kristallpositionen wandern. Erreichen Exzitonen die Grenzschicht zum Metall, rekombinieren sie, ohne zu einem elektrischen Strom beizutragen. An der Donor-Akzeptor-Grenzschicht jedoch kann ein Exziton aufgespalten werden und die freien Ladungsträger können zur entsprechenden Elektrode gelangen. Dadurch wird ein elektrischer Strom erzeugt. Ein Weg, die Effizienz von organischen Solarzellen zu steigern, ist es, den Einfluss der Grenzschicht zwischen Substrat und organischem Halbleiter zu verringern und die Grenzschicht zwischen Akzeptor- und Donor-Material zu vergrößern. Weiterhin sind hohe Exzitonendauern und eine hohe Mobilität der Exzitonen für höhere Wirkungsgrade wünschenswert.

Mit der zeitauflösenden Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) lassen sich viele dieser Grundaspekte von organischen Solarzellen untersuchen. So konnte in Pentacen-Filmen eine effiziente Aufspaltung von Singulett-Exzitonen in zwei Triplett-Exzitonen nachgewiesen werden [7–9]. Hierdurch kann überschüssige Energie, die sonst als Wärme verloren geht, zur Erzeugung weiterer Exzitonen genutzt werden, wodurch der Wirkungsgrad einer Solarzelle gesteigert wird [10]. Auch die Lebensdauer der Exzitonen an Grenzschichten wird mit 2PPE-Messungen untersucht. So sorgen Grenzschichtzustände zwischen der Elektrode ($\text{Ag}(111)$) und dem organischen Halbleitermaterial (PTCDA^1) für einen schnellen Elektronentransport vom Halbleitermaterial in die Elektrode. Dies zeigt sich besonders stark in den ersten Moleküllagen, die mit dem Substrat in Kontakt stehen [11]. Auch das Aufspalten von heißen Exzitonen in Elektronen und Löcher, das einen Einfluss auf die Exzitonendynamik hat, wurde mit 2PPE-Messungen untersucht [12]. Weiterhin wurde der Niveauabgleich an Metall/Isolator/organischer Halbleiter-Grenzflächen und an Donor/Akzeptor-Grenzflächen mit Elektronenspektroskopie untersucht [13].

Das organische halbleitende Molekül α -Sexithiophen (α -6T), das in dieser Arbeit untersucht wird, dient mit seinen funktionalisierten Derivaten als Grundbaustein für Machbarkeitsstudien zu organisch elektronischen Komponenten, wobei es meist die Rolle des Donors einnimmt [14–19]. Seine grundlegenden Eigenschaften sind Bestandteil mehrerer Veröffentlichungen. Die Kristalleigenschaften wurden mit Röntgenbeugung ermittelt [20].

¹ 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid

Zahlreiche weitere Veröffentlichungen (z.B. [21–26]) widmen sich der Bestimmung der Absorptionseigenschaften von gelöstem und kristallinem α -6T sowie von Filmen aus α -6T auf Quarzsubstraten. Weiterhin wurden auch die statischen und dynamischen Fluoreszenzspektren von α -6T untersucht. Diese Untersuchungen haben ergeben, dass α -6T-Moleküle, die in einer kalten Matrix eingelagert sind, in Absorptions- und Fluoreszenzmessungen eine starke Kopplung von vibronischen C-C-Streckschwingungen mit elektronischen Anregungen zeigen. Kristallines α -6T und α -6T in dünnen Filmen auf Quarz weisen hingegen ein stark gekoppeltes H-Aggregat ohne Schwingungsprogression auf.

Neuere Veröffentlichungen befassen sich mit α -6T auf metallischen Substraten. Durch STM-Messungen ist es möglich nachzuweisen, dass sich α -6T-Moleküle auf metallischen Oberflächen liegend anordnen [27]. Reflektions-Differenz-Spektroskopie zeigt, dass auf metallischen Oberflächen α -6T eine zwei Monolagen dicke Benetzungsschicht bildet, auf der bei weiterer Erhöhung der Bedeckung Kristallite wachsen. In den Kristalliten können elektronische Übergänge an vibronische Anregungen koppeln. Dadurch zeigt sich eine Progression der Vibrationsanregungen in den Spektren (α -6T auf Cu(1 1 0)-(2 \times 1)O) [28].

Untersuchungen zur Bestimmung der optischen Bandlücke, die für die Exzitonenerzeugung wichtig ist, wurden von *Hill et al.* mit UPS und IPES angefertigt [29]. Durch die vermehrte Anwendung von Lasern und der Nutzung der Ultrakurzzeit-Spektroskopie konnten die elektronischen Eigenschaften von α -6T-Molekülen auf metallischen Substraten mit 2PPE-Experimenten untersucht werden. Hierbei stellte *Yang* in seiner Doktorarbeit fest, dass α -6T-Filme auf Ag(1 1 1) unter UV-Laserbestrahlung polymerisieren und dies spektroskopische Messungen erschwert [30]. Dieses Phänomen wird auch in weiteren Arbeiten beobachtet und in [31] genauer untersucht. Andere Gruppen untersuchten den Ladungstransport in α -6T-Filmen. Hierzu vergleichen sie die Unterschiede in 2PPE-Messungen zwischen α -6T und seinem funktionalisierten Derivat DH6T bezüglich der Dispersionseigenschaften des Bildladungszustands (IPS) [32]. *Varene et al.* untersuchten die elektronischen Eigenschaften von α -6T in Abhängigkeit der α -6T-Schichtdicke auf Au(1 1 1) und konnten zeigen, dass auf 1 ML α -6T/Au(1 1 1) ein Bildladungszustand existiert, der parallel zur Oberfläche delokalisiert ist [1]. Eine anschließende Arbeit von *Varene et al.* [2] befasst sich mit der Exzitonendynamik von α -6T auf Au(1 1 1) bei Photonenenergien weit oberhalb des energetisch niedrigsten exzitonischen Übergangs. Die Autoren interpretieren ihre Ergebnisse so, dass durch die optische Anregung zunächst ein Elektron aus dem HOMO in sich vom LUMO ableitende Leitungsbandzustände angeregt wird. Die Bildung eines Exzitons erfolgt erst verzögert durch die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern, wodurch es zu einer energetischen Absenkung kommt. Ein weiterer Energiegewinn kann durch eine Polaronenbildung erreicht werden.

Die hier vorliegende Arbeit knüpft an die Untersuchungen von *Varene et al.* an. Hierbei wurde zunächst das Schichtwachstum von dünnen α -6T-Filmen auf einem Au(1 1 1)-Einkristall charakterisiert. Durch die Untersuchung der Metall/organischen Halbleiter-Grenzschicht konnten Informationen über die Morphologie der Molekülfilme und die Exzitoneneigenschaften im Bereich nahe der Metalloberfläche gewonnen werden. Hierfür wurden Messungen des thermischen Desorptionsverhaltens (TD, bzw. TDS), Differenzreflektionsmessungen (UV/Vis) und zeitauflösende 2PPE-Messungen herangezogen.

Die TD-Messungen stützen die Erkenntnis, dass für α -6T-Moleküle auch auf Au(1 1 1) ein Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus vorliegt. Die ersten zwei Lagen bilden eine Benetzungsschicht, danach setzt das Wachstum von kristallinen Inseln ein.

Differenzreflektionsmessungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich zeigen, dass die erste Monolage von α -6T-Molekülen auf Gold stark an das Substrat koppelt und dadurch die Molekülschwingungen der flach auf der Oberfläche liegenden Moleküle unterdrückt werden. Bei höheren Bedeckungen bildet sich eine Kopplung zwischen Exzitonen und vibronischen Anregungen aus.

Durch die UV/Vis-Messungen konnten die Absorptionsspektren bestimmt und die Photonenenergie für die 2PPE-Messungen zur Exzitonendynamik so gewählt werden, dass eine Anregung dicht über der optischen Bandlücke möglich ist. Hierdurch wird gezeigt, dass der Anregungsprozess von dem von *Varene et al.* vorgeschlagenen abweicht. Exzitonen können durch direkte Anregung gebildet werden. Eine vorherige Anregung in Leitungsbandzustände ist nicht nötig.

Regt man Exzitonen mit einer um 130 meV höheren Photonenenergie an als zum Erreichen des Exzitonenbandbodens benötigt wird, wird die Überschussenergie auf der Zeitskala von (70 ± 50) fs dissipiert. Der Populationszerfall des Frenkel-Exzitons zeigt über 100 ps nach Anregung ein multiexponentielles Verhalten. Als Ursache hierfür wird eine inhomogene Schichtdickenverteilung angenommen. Die Zeitskalen zeigen, dass das Metallsubstrat in alle relevanten Zerfallskanäle involviert ist. In der Benetzungsschicht kann sich keine messbare Exzitonpopulation aufbauen.

Diese Arbeit belegt, dass Exzitonen durch direkte Anregungen aus dem HOMO gebildet werden können. Weiterhin wird gezeigt, wie man durch die Kombination von TD-Messungen, UV/Vis-Spektroskopie und 2PPE das Schichtwachstum von α -6T-Filmen auflösen und so das multiexponentielle Zerfallsverhalten der Exzitonen interpretieren kann. Darüber hinaus wurde die Aggregatbildung der Moleküle untersucht und gezeigt, dass Schwingungen der Moleküle an der Substratgrenzschicht unterdrückt werden.

Die Kapitel zu α -6T auf Au(1 1 1) sind folgendermaßen aufgebaut: Im Kapitel 2 wird der bisherige Forschungsstand zu α -6T zusammengefasst. Weiterhin werden die theoretischen Grundlagen der Messungen und die zugrunde liegenden physikalischen Konzepte eingeführt. Die Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise und die Charakterisierung der α -6T-Moleküle erfolgt in Kapitel 3. Daran schließen sich die Untersuchungen zur Morphologie und den optischen Eigenschaften der α -6T-Filme sowie zur Exzitonendynamik an (Kapitel 4). Abschließend werden die Ergebnisse zur Untersuchung von α -6T zusammengefasst (Kapitel 5).

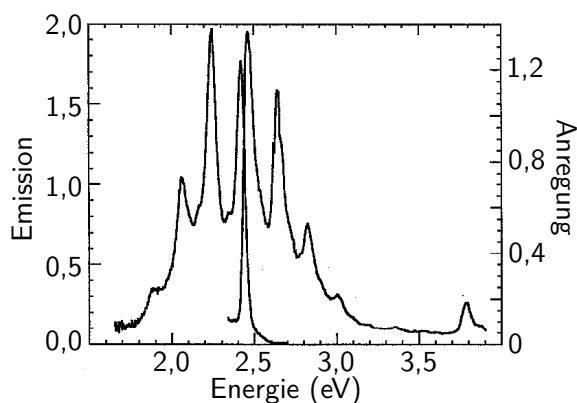


Abbildung 2.2: Photolumineszenz-Emissions- (Anregung: 450 nm) und -Anregungs-Spektren (Emission: 550 nm) von α -6T bei 10 K in einer Polyethylen-Matrix. Referenz [44] entnommen.

α -6T wird als oranges Pulver synthetisiert, das eine Schmelztemperatur von 302–304 °C hat [35]. Schon bei Temperaturen von 220 °C fängt α -6T an zu sublimieren.

Wie man in Abb. 2.1 erkennen kann, haben α -6T-Moleküle die Symmetrie der C_{2h} -Punktgruppe (monoklin-prismatisch) ($C_2 \hat{=}$ eine 2-zählige Drehachse; $h \hat{=}$ Spiegelebene senkrecht zu dieser Achse (h : horizontale Spiegelebene)). Nach der Gruppentheorie ergeben sich hieraus elektronische Zustände der Symmetrie A_g , B_g , A_u und B_u , wobei A und B symmetrische bzw. antisymmetrische Zustände bezüglich der C_2 -Transformation bezeichnen. g (gerade) und u (ungerade) kennzeichnen symmetrische und antisymmetrische Zustände bezüglich der h -Achse. Der elektronische Grundzustand ist der total symmetrische Zustand $1A_g$. Der erste angeregte Singulett-Zustand ist der $1B_u$ -Zustand, der entlang der L-Achse polarisiert ist [36] (Abb. 2.1). Ein Übergang vom $1A_g$ - in den $1B_u$ -Zustand kann bei freien Molekülen mit einer hohen Quantenausbeute $\Phi=0,34$ bis 0,44 angeregt werden [21, 37–39].

Um die optischen Eigenschaften einzelner α -6T-Moleküle zu untersuchen, können diese in geringen Konzentrationen in Lösungsmitteln gelöst und dann bei tiefen Temperaturen in eine Matrix integriert werden. So zeigen die Moleküle näherungsweise die Eigenschaften von freien, starren Molekülen. Photolumineszenz-Emissions- und Anregungsspektren von einzelnen α -6T-Molekülen in einer Matrix sind in Abb. 2.2 gezeigt. Emissions- und Anregungsspektren haben nahezu dieselbe Form (Spiegeleffekt) mit einer kleinen Stokes-Verschiebung (300 cm^{-1} ; 0,04 eV) (Abb. 2.2). Die äquidistante, kammartige Progressionsstruktur wird einer Kopplung der elektronischen Zustände mit Vibrationsmoden des Moleküls zugeschrieben. Die Abstände der Progression entsprechen der Energie von C-C-Streckschwingungen der Raman- oder Infrarot-Spektroskopie [40–42] (Abschnitt 3.1). Die Intensitätsverteilung folgt einer Poisson-Verteilung, wie es nach dem Franck-Condon-Prinzip erwartet wird [43].

Befindet sich α -6T in einer Lösung bei höheren Temperaturen, kann die Schwingungsprogression nicht aufgelöst werden. Das Molekül kann sich zwischen den Thiophenringen an den σ -Bindungen verdrehen, wodurch das π -Elektronensystem eingeschränkt wird [38, 45]. Dies führt zu einem einzigen verbreiterten und blauverschobenen Absorptionspeak, wie Abb. 4.9 zeigt.

2.2 α -6T in der Kristallphase

α -6T-Moleküle können Einkristalle bilden. Es kann eine Hochtemperaturphase aus der Schmelze bei 350 °C gewachsen werden [46]. Die Einheitszelle der Hochtemperaturphase beinhaltet 2 Moleküle und besitzt eine $P2_1/a$ Symmetrie. Diese Kristalle haben eine Dichte von $1,55 \text{ g/cm}^3$ [47].

Die häufiger untersuchte Kristallphase von α -6T ist die Tieftemperaturphase. Diese entsteht, wenn die Kristalle bei 220–240 °C aus der Gasphase gewachsen werden [20]. In der Tieftemperaturphase hat der Kristall eine 4-molekulare Einheitszelle (176 Atome) mit

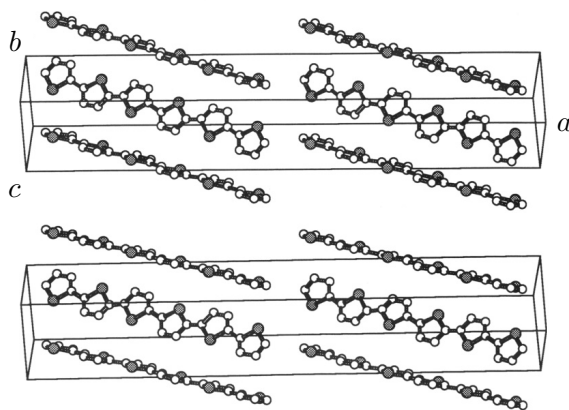


Abbildung 2.3: Einheitszelle eines α -6T-Einkristalls der Tieftemperaturphase. Die planaren *trans*-Moleküle sind in einer Fischgrätenstruktur angeordnet. Referenz [20] entnommen.

$P2_1/n$ -Symmetrie und einer Dichte¹ von $1,553 \text{ g/cm}^3$ [20, 49]. Die Längen der Kristallachsen werden mit $a = (44,708 \pm 0,006) \text{ \AA}$, $b = (7,851 \pm 0,003) \text{ \AA}$ und $c = (6,029 \pm 0,002) \text{ \AA}$ angegeben [20].

Im Rahmen dieser Arbeit werden α -6T-Filme untersucht, deren Struktur den Präparationsbedingungen nach der Tieftemperaturphase entspricht. Deshalb werden im Folgenden die Eigenschaften dieser Phase diskutiert. Im Kristall nehmen die α -6T-Moleküle eine planare *all-trans*-Konfiguration ein und richten sich mit ihren L-Achsen parallel zueinander aus. In einer Schicht bildet α -6T wegen abstoßender Kräfte zwischen den π -Orbitalen benachbarter Moleküle eine „Fischgrätenstruktur“ mit einem Winkel von 60° zwischen den M-Achsen der Moleküle [20]. Es bilden sich zwei Unterkristalle, die sich nicht durch einfache Translationen ineinander überführen lassen. Die Einheitszelle, bestehend aus vier Molekülen, ist in Abb. 2.3 dargestellt.

Die berechnete Dielektrizitätskonstante des Kristalls ist $\epsilon = 4,3$ [50], was in guter Übereinstimmung mit den Experimenten von [51–53] ist.

2.3 α -6T auf Oberflächen

Für viele Anwendungen in der organischen Optoelektronik (z.B. *Organic Light Emitting Diodes* (OLEDs), *Organic Photovoltaic Devices* (OPVDs), *organic field-effect transistors* (OFETs)) spielen die Grenzflächen zu anderen Materialien eine entscheidende Rolle. Deshalb sind dünne Schichten aus α -6T auf verschiedenen Substraten untersucht worden (siehe Tab. 2.1). In der Grundlagenforschung werden α -6T-Schichten meist durch Aufdampfen in Vakuum präpariert. Im Folgenden sollen die wichtigsten Aussagen der bisherigen Forschung zusammengefasst werden.

Auf vielen Substraten zeichnen sich α -6T-Filme durch eine hoch geordnete, kristalline Schichtstruktur aus. Die strukturelle Ordnung ist dabei im Allgemeinen besser, wenn die Filme mit Aufdampfzeiten von wenigen nm/min präpariert werden. Die Ordnung in α -6T-Schichten kann durch eine erhöhte Temperatur, das Tempern, gesteigert werden [22, 58]. Bei Raumtemperatur präparierte Multilagen α -6T zeigen ein Inselwachstum und bilden Kristallite.

Ob sich die Moleküle mit ihrer langen L-Achse parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche anordnen (Abb. 2.4), hängt vom Substrat, von der Schichtdicke und den Präparationsbedingungen ab.

Auf Isolatoroberflächen bilden sich meist Schichten aus stehenden α -6T-Molekülen. So wachsen bei Raumtemperatur und einer Aufdampftrate von $2,0\text{--}3,2 \text{ \AA}/\text{min}$ im Vakuum α -6T-Fil-

¹ In anderen Werken wird die Dichte von α -6T mit $(1,4 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$ [48] (Berechnet mit *ACD/Labs*) oder $1,5 \text{ g/cm}^3$ [33] angegeben.

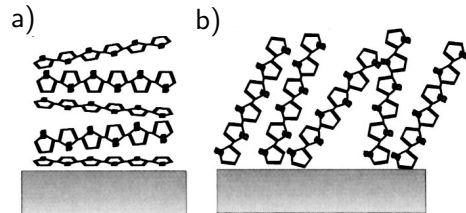
Tabelle 2.1: Zusammenfassung einiger Quellen, die α -6T auf unterschiedlichen Oberflächen untersucht haben.

Substrat	Quelle	Bemerkung
CaF ₂ (1 1 1)	[54]	$\Theta/2\Theta$ Röntgenbeugung
Quarz	[55]	UV/Vis, IR, Fluoreszenz
Quarz	[45]	Röntgenbeugung
Quarz/Sn ₂	[56]	EA
(1 \times 2)-Au(1 1 0)	[57]	He-Streuung
Glimmer	[22]	UV/Vis, Fluoreszenz, AFM
–	[58]	UV/Vis
Cu(1 1 1)	[59]	NEXAFS
SiO ₂	[60]	PL
Ag(1 1 1)/DH6T	[61]	PES
Au(0 0 1)	[62]	STM
Cu(1 1 0) – (2 \times 1)O	[28]	DRS, STM
nSiO	[63]	XRR, GIXD

Abbildung 2.4: Anordnung der α -6T-Moleküle auf Oberflächen.

a) Die Moleküle liegen flach auf der Oberfläche. Die langen Molekülachsen sind nahezu parallel zur Oberfläche.

b) Die Moleküle stehen auf der Oberfläche. Die langen Molekülachsen sind nahezu orthogonal zur Oberfläche ausgerichtet. Referenz [59] entnommen.



me auf Quarz z.B. in einer hoch kristallinen, stehenden Anordnung und formen H-Aggregate² [22].

Nach *Kiel et al.* [27] bildet α -6T auf hoch orientiertem Graphit (HOPG) und allgemeinen auf dicht gepackten Metalloberflächen Schichten aus flachliegenden Molekülen. Liegende Moleküle bilden schwache H- und J-Aggregate. Auf Grund der Wechselwirkung der liegenden Moleküle mit der Oberfläche werden C-C-Streckschwingungen unterdrückt und in den Spektren wird eine Progression von C-C-H-Biegeschwingungen mit einer Separation von 0,15 eV sichtbar [60]. Weitere Monolagen zeigen z. B. in UV/Vis-Differenzreflektionsmessungen (Kapitel 4.2) die Schwingungsprogression der C-C-Doppelbindungen mit einer Aufspaltung von 0,18 eV.

Duhm und Kollegen [61] zeigen in ihren Messungen, dass die Anordnung der Moleküle auch einen Einfluss auf die Position des HOMO hat. So befindet sich das *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) in der liegenden Anordnung 1,6 eV unter E_F und in der stehenden Anordnung 1,0 eV unter E_F .

α -6T auf der Gold(1 1 1)-Oberfläche Da sich diese Arbeit hauptsächlich mit α -6T auf der Gold-(1 1 1)-Oberfläche (Au(1 1 1)) beschäftigt, wird auf diese im Folgenden genauer eingegangen.

Auf einer Au(1 1 1)-Oberfläche adsorbiert die erste Monolage α -6T bei Raumtemperatur in großen, geordneten Domänen, die aus langen Reihen von flach liegenden Molekülen bestehen. Die lange Achse der α -6T-Moleküle ist dabei rechtwinklig zur Reihenrichtung [27]. Die Einheitszelle enthält ein α -6T-Molekül und hat die Abmessungen $a = (0,61 \pm 0,06)$ nm und $b = (2,5 \pm 0,2)$ nm, wobei die Achsen um $(\pm 7,0 \pm 0,5)^\circ$, bzw. um $(\pm 106,3 \pm 0,5)^\circ$ zur

² Aggregate werden in Abschnitt 2.5 eingeführt.

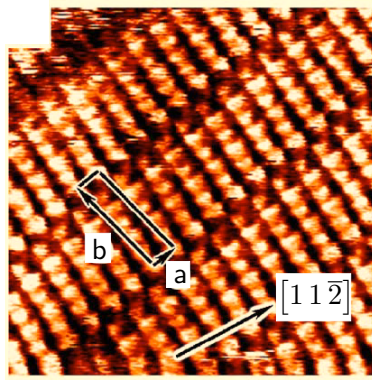


Abbildung 2.5: *Scanning Tunneling Microscopy* (STM)-Aufnahme eines Ein-Monolagenfilms α -6T auf einer Au(111)-Oberfläche. Erkennbar sind die α -6T-Moleküle, die Reihen bilden. Eingezeichnet sind die Einheitszelle und die $[11\bar{2}]$ Symmetrieebene des Substrats. Referenz [27] entnommen.

$[11\bar{2}]$ Substratrichtung, wie in Abb. 2.5 gezeigt, verkippt sind. Auf Grund von *van-der-Waals*-Wechselwirkung bildet die erste Monolage eine dichte, geordnete Struktur mit einem Reihenabstand von 2,6 nm und hat eine molekulare Packungsdichte von $0,67 \text{ Moleküle/nm}^2$. Unter den Molekülen bleibt die Au($22 \times \sqrt{3}$)-Oberflächenrekonstruktion erhalten, die Verspannung der obersten Schicht sinkt [27].

Die Transportlücke (engl.: *transport gap*) für Elektronen in α -6T auf Au(111) wurde mit inverser Photoemission auf $(3,4 \pm 0,4) \text{ eV}$ bestimmt [29]. Die Austrittsarbeit Φ von α -6T auf Au(111) zeigt eine Schichtdickenabhängigkeit. Bei Bedampfung des Au(111)-Kristalls fällt die Austrittsarbeit von 5,4 eV für sauberes Gold um 0,85 eV und erreicht bei einer Bedeckung von 1 ML α -6T ein Minimum mit $\Phi = 4,55 \text{ eV}$. Durch eine Erhöhung der Schichtdicke auf 4 ML steigt die Austrittsarbeit wieder um 0,05 eV und bleibt bei größeren Schichtdicken unverändert. Dieser Effekt wird darauf zurückgeführt, dass α -6T auf Au(111) eine Oberflächendipolschicht bildet [1].

Oberflächeninduzierte Polymerisation von α -6T Auf Oberflächen kann α -6T durch thermische Anregung oder durch Laserbestrahlung polymerisieren [31]. Der Grad der Polymerisation bei einer bestimmten Temperatur oder bestimmten Fluenz und Wellenlänge hängt hierbei entscheidend von der Reaktivität der Oberfläche ab.

In dieser Arbeit wird α -6T hauptsächlich auf der unreaktiven Au(111)-Oberfläche bei einer Temperatur unterhalb von 300 K untersucht. Daher tritt keine thermisch induzierte Polymerisation auf.

Laserinduzierte Polymerisation kann durch die Verwendung von geringen Fluenzen und einem unreaktiven Substrat reduziert werden. Tritt nur eine geringe Polymerisation durch Laserstrahlen auf, kann diese, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, berücksichtigt werden. Auf der Au(111)-Oberfläche spielt die laserinduzierte Polymerisation nur eine geringe Rolle.

2.4 Exzitonische Zustände

In diesem Kapitel werden anhand der Ausarbeitungen von *Muntwiler et al.* [64] die Eigenschaften von Exzitonen zusammengefasst.

Wird ein Elektron in einem Isolator oder Halbleiter aus dem Valenzband in das Leitungsband optisch angeregt, kann die Anziehungskraft zwischen dem Elektron im Leitungsband und dem entstandenen Loch im Valenzband auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung so groß sein, dass die Ladungsträger ein gebundenes Quasiteilchen bilden können, ein Exziton. Die Anregungsenergie des energetisch niedrigsten Exzitons ist um die Exzitononenbindungsenergie kleiner als der energetische Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband. Die Energie dieser niedrigsten optischen Anregung bezeichnet man auch als optische Bandlücke E_{Opt} (engl. *optical gap*). Im Gegensatz dazu bezeichnet man den Abstand zwischen Valenz-

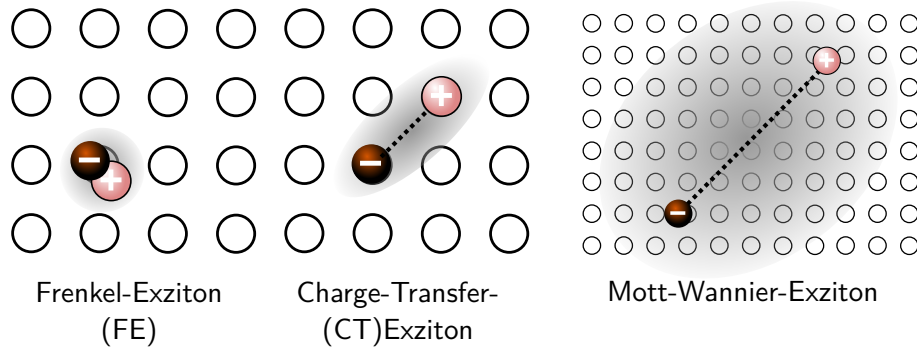


Abbildung 2.6: Darstellung der unterschiedlichen Exzitonentypen. Bei Frenkel-Exzitonen (FE) sind das Elektron und das Loch am selben Gitterpunkt bzw. am selben Molekül lokalisiert. Bei *Charge-Transfer*-Exzitonen befinden sich das Elektron und das Loch an benachbarten Gitterplätzen oder Molekülen. Mott-Wannier-Exzitonen erstrecken sich über mehrere Gitterplätze oder Moleküle. Referenz [64] entnommen.

Leitungsband, der für den Ladungstransport über Elektronen oder Löcher entscheidend ist, als Transportbandlücke E_{Trans} (engl. *transport gap*).

Je nachdem, wie groß der räumliche Abstand zwischen Elektron und Loch ist, unterscheidet man zwischen Mott-Wannier-Exziton (MW), *Charge-Transfer*-Exziton (CT-Exziton) und Frenkel-Exziton (FE). Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Exzitonen. Aber auch fließende Übergänge zwischen den Exzitonentypen sind möglich.

Bei Frenkel-Exzitonen (FE) ist das Exziton an einem Gitterplatz (Atom bzw. Molekül) lokalisiert. Dies ist typisch für durch van-der-Waals-Kräfte leicht gebundene Molekülkristalle, da hier der räumliche Überlapp der Wellenfunktion zwischen benachbarten Molekülen nur gering ist.

Exzitonen, bei denen sich Elektron und Loch an benachbarten Molekülen oder Gitterplätzen befinden, werden als *Charge-Transfer*-Exzitonen (CT-Exziton) bezeichnet. CT-Exziton können sich durch Ladungstrennung aus FE entwickeln.

Bei den Mott-Wannier-Exzitonen (MW) sind Loch und/oder Elektron so schwach lokalisiert, dass der Abstand zwischen beiden mehrere Gitterkonstanten betragen kann.

Ein einfaches Modell zur Beschreibung von Exzitonen ist das dielektrische Kontinuumsmodell. Bei diesem Modell wird die Annahme gemacht, dass das Elektron und das Loch als quasi freie Ladungen in einer homogenen dielektrischen Umgebung mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r beschrieben werden können. Das Elektron und das Loch sind nur durch die wechselseitige Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebunden. ϵ_r wird für das Material, in dem sich das Elektron-Loch-Paar befindet, als räumlich konstant angenommen.

Die theoretische Beschreibung von Exzitonen im dielektrischen Kontinuumsmodell erfolgt dementsprechend analog zum Wasserstoffatom. Die Bindungsenergie der Exzitonen E_{Exziton} , also die Energie, um die sich die Transportlücke verringert, ist in diesem Fall von der Dielektrizitätskonstanten abhängig gemäß:

$$E_{\text{Exziton}} \propto \frac{1}{\epsilon_r^2}. \quad (2.1)$$

Der Exzitonradius r_{Exziton} , der ein Maß für den Abstand vom Elektron zum Loch ist, skaliert gemäß:

$$r_{\text{Exziton}} \propto \epsilon_r. \quad (2.2)$$

Während die statische Dielektrizitätskonstante für Metalle sehr groß ist (ϵ_r ist für ein

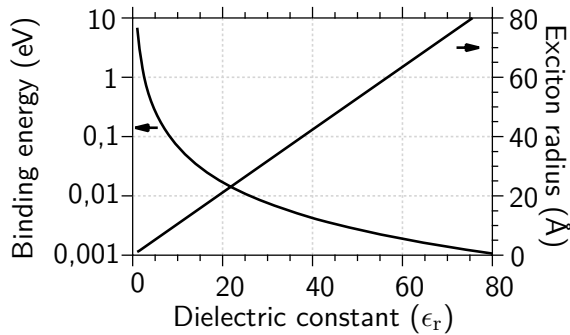


Abbildung 2.7: Exzitonenebindungsenergie und -radius im dielektrischen Kontinuumsmodell. Referenz [64] entnommen.

ideales Metall ∞), nimmt sie für anorganische Halbleiter typischerweise Werte zwischen 10 und 50 und für organische Halbleiter Werte zwischen 2 und 5 an. Für einen α -6T-Einkristall wird $\epsilon = 4,3$ angegeben [50].

Abbildung 2.7 veranschaulicht den Zusammenhang von Dielektrizitätskonstante, Exzitonenebindungsenergie und Exzitonradius. Bei anorganischen Halbleitern kann der Abstand der Ladungsträger um die 50 Å groß sein. Daraus folgt, dass in anorganischen Halbleitern vorwiegend Mott-Wannier-Exzitonen auftreten, während in organischen Halbleitern *Charge-Transfer-Exzitonen* (CT-Exzitonen) oder FE auftreten.

Obwohl die Annahme eines dielektrischen Kontinuums für kleine Exzitonradien nur noch bedingt erfüllt ist, zeigt sich, dass sich mit diesem Modell noch generelle Trends bei der Bindungsenergie und dem Exzitonradius von FE beschreiben lassen. Auch lassen sich hiermit Energiezustände und Wellenfunktionen von CT-Exzitonen an Oberflächen von organischen Halbleitern beschreiben [64].

2.5 Aggregatbildung

Schwach miteinander wechselwirkende Ensemble von Molekülen bezeichnet man auch als Molekülaggregate. Schon um die Mitte des letzten Jahrhunderts wurden deren optische Eigenschaften intensiv untersucht und eine grundlegende theoretische Beschreibung entwickelt [65–67].

Im Folgenden sollen die optischen Eigenschaften von Aggregaten im Rahmen eines quasi-klassischen Vektormodells beschrieben werden. Mit diesem Modell können die Grundzüge der optischen Eigenschaften von Molekülkristallen gut beschrieben werden, sofern ein Ladungstransfer zwischen benachbarten Molekülen vernachlässigbar ist [66]. Die Vektoren repräsentieren hierbei die Übergangsdipolmomente der einzelnen Moleküle.

In Abb. 2.8 sind mögliche Molekülanordnungen bei der Aggregatbildung dargestellt.

Aggregate von Molekülen, die eine Seite-zu-Seite-Geometrie einnehmen, werden als H-Aggregate³ bezeichnet. Die Übergangsdipolmomente der Moleküle sind parallel angeordnet. Durch Wechselwirkungen spaltet ein angeregter Zustand E in die beiden Zustände E' und E'' auf, wie in Abb. 2.8a gezeigt ist. Wenn die in der Abbildung durch die Pfeile angezeigten Dipolmomente in Phase angeordnet sind, führt dies zu einer Anhebung des energetischen Zustands E auf die Energie E'' . Bei einer gegenphasigen Anordnung wird die Bindungsenergie E auf E' abgesenkt. Die Vektorsumme der Übergangsdipolmomente, die in Abb. 2.8 neben dem Energiediagramm für ein Dimer dargestellt ist, ergibt nur für phasengleiche Anregung einen endlichen Wert, so dass nur dieser Zustand optisch angeregt werden kann. Für ein Aggregat aus vielen gleich orientierten Molekülen entspricht dieser Zustand einer Anregung mit $k = 0$, also am Γ -Punkt. Optische Dipolanregungen der Zustände des exzitonischen Bandes bei $k \neq 0$ (für ein Dimer gegenphasige Anregung

³ vom Englischen *hypsochromic shift*

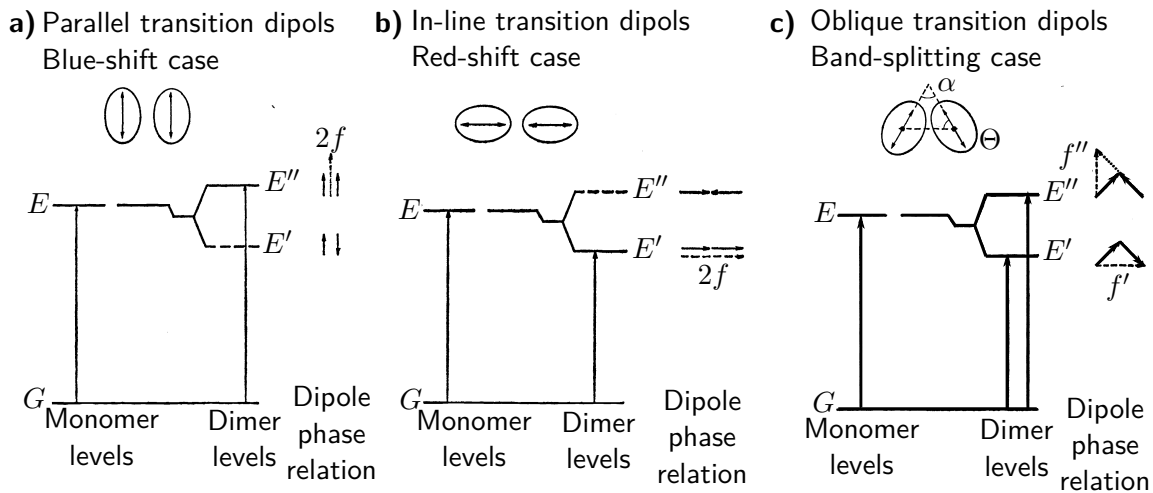


Abbildung 2.8: Veranschaulichung der Aufspaltung und energetischen Verschiebung von exzitonen Zuständen durch die Bildung von Aggregaten (Referenz [66] entnommen).

- a) H-Aggregat.
- b) J-Aggregat.
- c) Mischform von a) und b).

der Übergangsdipolmomente) und sind wegen des vernachlässigbar kleinen Impulses des Photons verboten.

Sind die Moleküle so angeordnet, dass die Polarisationsachsen in einer Reihe liegen, führt die phasengleiche Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zu einem energetischen Absenken des Energieniveaus E nach E' und zu einem nicht verschwindenden Übergangsdipolmoment (Abb. 2.8 b). Die gegenphasige Anordnung führt zu einer Energieerhöhung von E nach E'' und zu einem verschwindenden Übergangsdipolmoment. Ein optischer Übergang in den Zustand E'' ist verboten. Das Absorptionsspektrum wird bei dieser Anordnung im Vergleich zum freien Molekül rotverschoben. Man spricht von einem J-Aggregat⁴.

Sind die Polarisationsachsen der Moleküle verkippt zueinander angeordnet, führen die phasengleiche und gegenphasige Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zu nicht verschwindenden Übergangsdipolmomenten (Abb. 2.8 c). Das Energieniveau E spaltet in die beiden Niveaus E' und E'' auf und in beide Zustände ist ein optischer Übergang erlaubt. Dies stellt eine Mischform der Fälle aus Abb. 2.8 a und Abb. 2.8 b dar.

Die energetische Breite des Exzitonenbandes hängt wie bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung vom Quadrat der Übergangsmomente und deren Orientierung zueinander ab. Sie liegt bei Dimeren in der Größenordnung von 0,12 – 0,31 eV. Bei Polymeren kann die Aufspaltung 2,4 mal so groß werden [66].

Das Modell der Aggregate kann auf eine große Anzahl von Molekülen beziehungsweise auf Molekülkristalle übertragen werden. Umfasst die Einheitszelle mehrere Moleküle, treten entsprechend viele exzitonen Bänder auf (Abb. 2.8 c), die am Γ -Punkt bei $k = 0$ optisch anregbar sind. Die Aufspaltung zwischen ihnen wird als Davydov-Aufspaltung bezeichnet. Die Größe der Aufspaltung ist proportional zu $1/a^3$ [65], wobei a die Gitterkonstante des Kristalls ist.

Die reine Verschiebung der Absorptionsbande reicht aber nicht aus, um eindeutig zwischen H- und J-Aggregaten zu unterscheiden [43]. Beim Übergang vom freien Molekül zum Kristall kommt es meist zu einer Rotverschiebung auf Grund der Polarisierbarkeit der Moleküle. Diese ist in Abb. 2.8 als Niveauabsenkung zwischen Monomer und Dimer angedeutet. Diese Rotverschiebung kann die Blauverschiebung, die durch eine H-Aggregatbildung hervorgerufen wird, überdecken.

⁴ benannt nach E.E. Jelley [68, 69]; teilweise auch S-Aggregat nach G. Scheibe [70]

Kopplung zwischen exzitonischen und vibronischen Zuständen In der vorangehenden Beschreibung exzitonischer Zustände sind nur rein elektronische Anregungen berücksichtigt. In Molekülen koppeln elektronische Anregungen jedoch meist stark an Vibrationsmoden [71]. Solche vibronischen Anregungen können auch durch Vibrationsanregungen benachbarter Moleküle begleitet sein. Auch kann eine vibronische Anregung eines Moleküls durch Vibrationsanregungen benachbarter Moleküle begleitet werden. Die resultierenden Zustände werden als Polaronen bezeichnet.

Wie stark die optischen Eigenschaften durch exzitonische oder polaronische Effekte beeinflusst werden, hängt vom Verhältnis der exzitonischen und der polaronischen Kopplungsstärke ab. Dies zeigt Abb. 2.9 für von oben nach unten zunehmende exzitonische Kopplung (W) in eindimensionalen H- und J-Aggregaten. ω_0 bezeichnet hier die Frequenz der relevanten Molekülschwingung und λ^2 den Huang-Rhys-Faktor (HR), der ein Maß für die vibronische Kopplungsstärke ist.

Bei einer schwachen exzitonischen Kopplung $W < \lambda^2\omega_0$ entspricht das Absorptionsspektrum eines H-Aggregats dem eines freien Moleküls (oberste Reihe in Abb. 2.9). Mit steigender Kopplung ($W > \lambda^2\omega_0$) ändert sich das Höhenverhältnis der vibronischen Zustände in der Vibrationsprogression zu Gunsten der höheren Quantenzahlen im Vergleich zu dem der freien Moleküle (zweite Reihe in Abb. 2.9). Der Abstand zwischen den vibronischen Zuständen bei H-Aggregaten wird unregelmäßig, der Einfluss von (polaronischen) Zweiteilchenzuständen wird größer (dritte Reihe in Abb. 2.9). Die Zustände sind stärker delokalisiert. Das Absorptionsspektrum wird stark blauverschoben mit einer breiten Peakflanke zu niedrigen Energien und einem starken Abfall bei hohen Energien. In einem starken H-Aggregat ist die Blauverschiebung deutlich größer als die Vibrationsquanten. Es ergibt sich eine asymmetrische Peakform ohne vibronische Unterstruktur.

Bei J-Aggregaten wird der 0-0-Übergang mit zunehmender Kopplungsstärke intensiver im Vergleich zu Übergängen zu höheren Schwingungsquanten. Das Absorptionsspektrum verschiebt rot (zu niedrigeren Energien). Höhere Übergänge werden schwächer und können nicht mehr aufgelöst werden. Die vibronische Progression verschwindet.

Eine Unterscheidung zwischen H- und J-Aggregaten kann durch eine Betrachtung der vibronischen Eigenschaften erreicht werden. J-artige Kopplungen führen zu einer Erhöhung der Oszillatorstärke im 0-0-Übergang im Vergleich zu höheren vibronischen Seitenbändern. Bei H-artigen Kopplungen haben die Seitenbänder im Aggregat größere Oszillatorstärken als im Einzelmolekül. Eine starke Kopplung ist verbunden mit einem geringen molekularen Abstand. In diesem Fall werden auch Zwei-Partikelzustände, bei denen die elektronische und die vibronische Anregung nicht am selben Molekül lokalisiert sein müssen, wichtiger.

2.6 Exzitonenbandstruktur von α -6T

Die Exzitonenbandstruktur von α -6T in der Kristallphase und in dünnen Filmen auf unterschiedlichen Substraten wurde in den vergangenen Jahrzehnten in vielen Arbeiten untersucht. Hierzu wurde hauptsächlich optische Spektroskopie herangezogen. Die in den verschiedenen Arbeiten bestimmte energetische Lage der oberen und unteren Davydov-Komponente und dadurch auch die Größe der Davydov-Aufspaltung weichen jedoch zum Teil deutlich voneinander ab. Der folgende Abschnitt fasst den bisherigen Forschungsstand zusammen.

2.6.1 α -6T in der Kristallphase

In der Tieftemperaturphase von kristallinem α -6T mit 4 Molekülen in der Einheitszelle ergibt sich die in Abb. 2.10 skizzierte Davydov-Aufspaltung. Der höchste besetzte Zustand der Moleküle hat eine $1A_g$ -Symmetrie. Der niedrigste angeregte Singulett-Zustand der freien

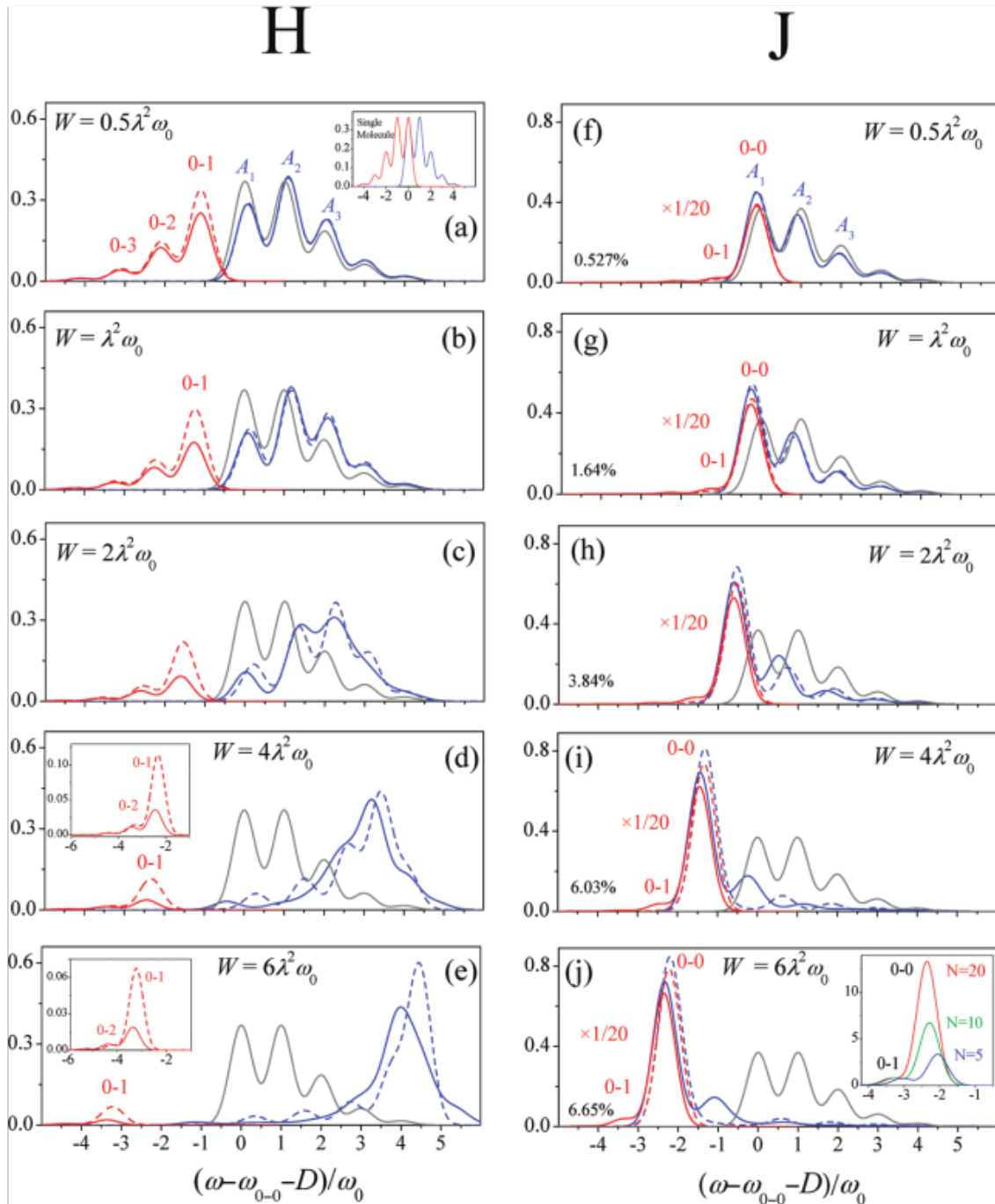


Abbildung 2.9: Einfluss der Kopplungsstärke W auf die Spektren von H- und J-Aggregaten. Durch eine Änderung der Oszillatorstärke ändert sich bei einem H-Aggregat das Intensitätsverhältnis zwischen dem 0-1- und dem 0-0-Übergang im Absorptionsspektrum. Der 0-0-Übergang verliert an Intensität (blaue Kurven) im Vergleich zum 0-0-Übergang von Molekülen in Lösung (graue Kurven) (linke Spalte). Mit steigender Kopplungsstärke wird dies ausgeprägter. Bei J-Aggregaten ist die Änderung entgegengesetzt (Referenz [71] entnommen). Die rot eingezeichneten Fluoreszenzspektren sind bei den in dieser Arbeit behandelten Messungen nicht zugänglich.

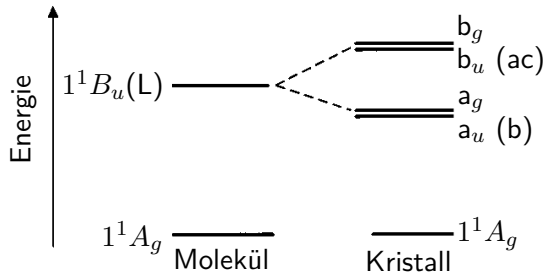


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Davydov-Aufspaltung in kristallinem α -6T. Wegen des Paritätswechsels bei Photonenabsorption sind aus dem 1^1A_g -Zustand nur Übergänge in die Zustände b_u und a_u erlaubt. Sie sind entlang der angegebenen Kristallachsen polarisiert. Referenz [49] entnommen.

Moleküle ist entlang der langen L-Molekül-Achse polarisiert und hat eine 1^1B_u Symmetrie. Der niedrigste angeregte Zustand spaltet bei der Bildung des Einkristalls in die 4 Zustände a_u , a_g , b_u und b_g auf. Die a - und die b -Zustände liegen jeweils dicht beieinander oder sind entartet [49], was auf einen 2D-Charakter des Kristalls zurückgeführt werden kann. Der 2D-Charakter ergibt sich, da die intermolekularen Wechselwirkungen in der bc -Ebene viel größer sind als die zwischen benachbarten Schichten. Die Polarisierungsebenen für Photonen, mit denen Übergänge im Kristall angeregt werden können, sind neben den Zuständen in Abb.2.10 angegeben.

Da die Moleküle im Kristall parallele L-Achsen haben, ist die gesamte Oszillatorstärke auf den energetisch höheren Zustand konzentriert [44]. Die Auswahlregeln für optische Dipolübergänge erlauben aus dem $1A_g$ -Zustand ($g \hat{=}$ gerade) nur Übergänge in Zustände mit ungerader Symmetrie ($u \hat{=}$ ungerade). Entsprechend besitzt der Übergang in den b_u -Zustand eine große Oszillatorstärke. Das Übergangsdipolmoment ist entlang der ac -Ebene orientiert und um 25° gegen die a -Achse verkippt. Die Oszillatorstärke von a_u ist 4 Größenordnungen kleiner als die von b_u und entlang der b -Achse polarisiert. Der Übergang ist nur schwach dipol-erlaubt, was sich in einer geringen Intensität äußert [37, 49].

Die Davydov-Aufspaltung in kristallinem α -6T ist in mehreren Arbeiten mittels Absorptionsspektroskopie untersucht worden [44, 72–74]. Exemplarische Darstellungen sind in Abb. 2.11 gegeben. Auf Grund unterschiedlich guter Auflösungen und Empfindlichkeiten weichen die Interpretationen der Messergebnisse der einzelnen Gruppen voneinander ab. Die Grundform der Spektren ist aber gleich. Um die Absorption in der ac -Ebene messen zu können, müssen sehr dünne Kristalle verwendet werden, da die Absorption bei Energien $> 2,5$ eV sehr groß ist [23, 74].

Der energetische Bereich, der von den unterschiedlichen Gruppen untersucht wird, hat einen Einfluss auf die Identifizierung der Davydov-Aufspaltung. So werden die Zustände bei 2,6 eV und höher der b_u Davydov-Komponente zugeschrieben ([72, 75]). Die nicht perfekte Polarisierung in der ac -Ebene wird auf Defekte im Kristall zurückgeführt. Bei Messungen mit hoher energetischer Auflösung zeigen diese Zustände eine Feinstruktur mit einer Vibrationsprogression von 0,15 eV [72].

Andere Gruppen, die einen größeren Energiebereich untersuchen, vermuten hinter diesen Signalen CT-Exzitonen [76]. Die obere Davydov-Komponente identifizieren sie bei einem noch intensiveren Signal bei 3,5 eV [74].

Die Position der unteren Davydov-Komponente a_u mit einer Schwingungsprogression wird weitestgehend einheitlich bei ca. 2,3 eV bestimmt [50, 72, 75].

2.6.2 Dünne α -6T-Filme

Auch dünne Filme von α -6T-Molekülen werden in der Literatur behandelt. Ein typisches Absorptionsspektrum von einem geordneten α -6T-Film auf Quarzglas ist in Abb. 2.12 dargestellt. Das Spektrum zeigt Peaks geringer Intensität bei 2,4–2,5 eV und einen intensiven Peak bei 3,5 eV, der jedoch nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet wird. Unter normalem Einfall und mit s-polarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von 45° tritt der Peak

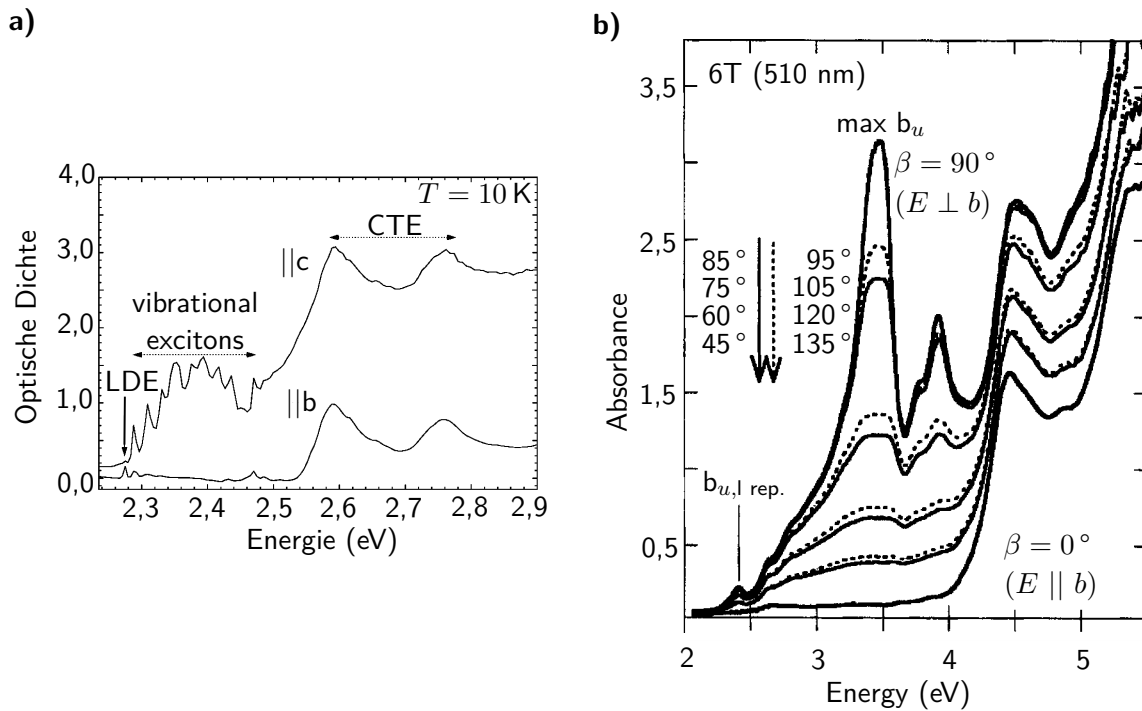


Abbildung 2.11: a) Absorptionsspektrum eines α -6T-Einkristalls bei 10 K entlang der angegebenen Kristall-Achsen aus [73].

b) Absorptionsspektrum eines α -6T-Einkristalls unter normalem Lichteinfall mit unterschiedlichen Polarisationswinkeln bezüglich der b-Achse. Referenz [74] entnommen.

nicht auf. Er zeigt keine Vibrationsprogression. Die Polarisationsabhängigkeit der Spektren aus Abb. 2.12 lassen darauf schließen, dass sich die Moleküle nahezu senkrecht auf der Oberfläche anordnen [35, 44]. Der Film ist für senkrechten Lichteinfall bei Photonenenergien bis $\sim 3,8$ eV nahezu transparent. Das Maximum der oberen Davydov-Komponente liegt (bei polykristallinen Filmen) bei 3,5 eV und ist damit um mehr als 1 eV zu höheren Energien verschoben im Vergleich zum Einzelmolekülspektrum [37, 44]. Die Kopplung von benachbarten Molekülen ist entsprechend stark, sodass die Verweildauer eines Exzitons an einem Gitterplatz kürzer als die Vibrationsperiode der Atomkerne ist. Die Vibrationsprogression verschwindet [44].

Die untere Davydov-Komponente liegt wie im Kristall bei ca. 2,3 eV. Für die bei höherer Energie folgenden schwachen Peaks zwischen 2,4 – 2,8 eV werden unterschiedliche Ursprünge diskutiert. So werden neben Kristalldefekten auch Molekülübergänge [77], vibronische

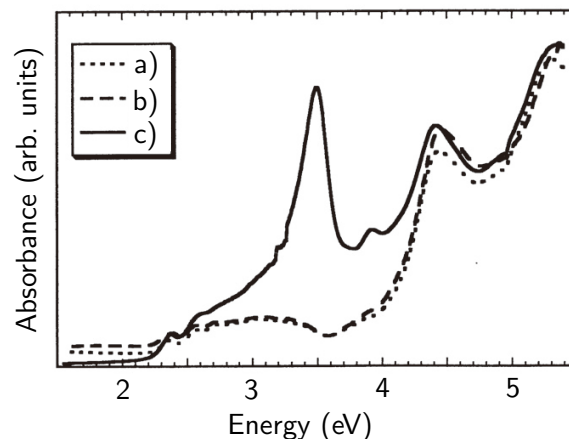


Abbildung 2.12: Absorptionsmessung von α -6T auf Quarzglas mit a) normalem Lichteinfall und b) Lichteinfall 45° mit s-polarisiertem Licht und c) Lichteinfall 45° mit p-polarisiertem Licht. Referenz [35] entnommen.

Tabelle 2.2: Literaturwerte der Davydov-Aufspaltung D und der Bindungsenergien von a_u und b_u von α -6T.

Quelle	a_u [eV]	b_u [eV]	D [eV]	Form
[44]	2,275	3,5	1,225	Film; Quarz
[72]	2,276	2,597	0,32	Kristall
[75]	2,275–2,6	2,6 & 2,8	—	Kristall
[74]	2,35	3,44	1,09	Kristall
[58]	2,27	3,59	1,32	Kristall & Film; Quarz
[73]	$2,276 \pm 0,001$	2,65	$0,38 \pm 0,004$	Kristall
[81]	2,26	3,45	1,19	Kristall Theo.
[28]	2,2	2,5	0,3	Cu(110)-(2×1)O

Kopplungen an die untere Davydov-Komponente [58] oder Herzberg-Teller-Kopplungen⁵ [23], Charge-Transfer-Übergänge [50] oder eine Kopplung von elektronischen Zuständen mit total symmetrischen Moden [72] verantwortlich gemacht.

Untersuchungen mit Reflektions-Differenz-Spektroskopie (RDS) von α -6T auf Cu(110)-(2×1)O zeigen ein deutlich anderes Verhalten [28]. Die Messungen zeigen für die erste Monolage keine Davydov-Aufspaltung, was darauf hindeutet, dass alle Moleküle dieselbe Orientierung haben. Die zweite Monolage (4–9 Å) zeigt eine Aufspaltung in zwei Peaks bei 2,2 und 2,5 eV mit Schultern in Abständen von 0,17 eV, die Vibrationen zugeordnet werden. Die Aufspaltung entsteht, da die Moleküle in der zweiten Monolage im Vergleich zu denen der ersten Monolage verkippen. Die Moleküle bilden eine Fischgrätenstruktur. Der 1^1B_u -Zustand der Moleküle spaltet durch die Davydov-Aufspaltung in zwei Zustände auf. Die Größe der Aufspaltung beträgt 0,3 eV und stimmt somit nicht mit der im Volumenkristall überein. Auch die Position der Zustände stimmt nicht mit der von kristallinem α -6T überein [72, 75, 80]. Dies wird auf die andere molekulare Anordnung und eine andere Gitterkonstante sowie auf Wechselwirkungen mit dem Substrat zurückgeführt.

Bei größeren Schichtdicken bildet α -6T Kristallite aus liegenden Molekülen. Kristallite sind dreidimensionale Inseln aus regelmäßig angeordneten Molekülen. Bei Kristalliten wird die Davydov-Aufspaltung reduziert (0,2 eV). Das Spektrum schiebt zu höheren Energien, die Form bleibt aber gleich. Die Kristallite zeigen ein Absorptionsspektrum wie kristallines α -6T mit einer vibronischen Struktur.

Auf Saphir sind die Spektren von 100–150 nm dicken α -6T-Filmen nicht nur energetisch verschoben im Vergleich zu Filmen auf Quarz, sondern zeigen auch eine andere spektrale Form mit einer Feinstruktur [54]. Die Aufspaltung der Feinstruktur beträgt 0,192 eV und ist somit größer als die der freien Moleküle. Bei 14 K bildet sich eine Superfeinstruktur aus.

Übersicht der Davydov-Zustände Tabelle 2.2 fasst die Anregungsenergien der Davydov-Komponenten a_u und b_u zusammen, wie sie in den Quellen angegeben werden. Auffällig ist, dass die bestimmten Energien für die untere Davydov-Komponente a_u bei einkristallinem α -6T und bei dünnen Filmen auf Quarz nahezu bei allen Gruppen mit einem Wert von ca. 2,27 eV bestimmt wird.

Die obere Davydov-Komponente b_u hingegen wird unterschiedlichen Bereichen im Absorp-

⁵ Beim Herzberg-Teller-Effekt handelt es sich um einen Prozess, der bei linearen Molekülen auftritt und der eine Kopplung von atomaren Schwingungen und Elektronen betrachtet [78, 79]. Die Born-Oppenheimer-Näherung, die Trennung von atomaren Schwingungen und Elektronenbewegungen, kann in diesem Fall nicht angewendet werden.

tionsspektrum zugeordnet. Manche Autoren bestimmen ihre Energie mit ca. 2,6 eV, andere mit ca. 3,5 eV, was zu unterschiedlichen Angaben für die Davydov-Aufspaltungen führt. Nach dem heutigen Kenntnisstand wird die obere Davydov-Komponente von kristallinem α -6T mit einer Anregungsenergie von 3,45 eV angegeben [81].

Ein Aspekt, der zu unterschiedlichen Angaben der Davydov-Aufspaltung führt, ist, dass es neben der exzitonischen Kopplung auch die Kopplung an Vibrationsmoden gibt. Diese spielen bei der spektralen Form der Davydov-Komponenten eine wichtige Rolle, da durch die Anregung von Schwingungen zusätzliche Zustände im exzitonischen Band optisch anregbar werden (Abb. 2.9). Manche Autoren geben als Wert für die Davydov-Aufspaltung den energetischen Abstand der a_u -Komponente zum energetisch niedrigsten schwingungsgekoppelten Zustand der b_u -Komponente an, andere beziehen sich auf den Abstand zum Maximum der b_u -Komponente. Letzterer beträgt über 1 eV (Tabelle 2.2) und deutet auf eine starke exzitonische Kopplung hin.

Das Absorptionsspektrum von dünnen α -6T-Filmen hängt stark davon ab, auf welche Oberfläche die Moleküle aufgedampft werden. Dies wird unterschiedlichen Filmstrukturen zugeschrieben. α -6T-Moleküle stehen auf Quarz und anderen Isolatoroberflächen meist aufrecht. Auf Edelmetalloberflächen hingegen liegen die Moleküle mit ihrer langen Achse parallel zur Oberfläche. Wie im vorherigen Abschnitt 2.5 dargelegt, ergeben sich für die verschiedenen Orientierungen große Unterschiede in der Aufspaltung der Davydov-Komponenten und deren Oszillatorstärken.

2.6.3 Exzitonenbindungsenergie in α -6T

Die Bindungsenergie von Exzitonen von α -6T wurde von verschiedenen Gruppen gemessen. Als Bindungsenergie eines Exzitons bezeichnet man die Energiedifferenz zwischen Transportlücke und optischer Bandlücke. Hill und Kollegen [29] messen mit UPS und Inverser-Photoelektronen-Spektroskopie (IPES) für einen 50 – 100 Å dicken α -6T-Film auf Gold eine Peak-zu-Peak Transportlücke von $E_{\text{Trans}} = (3,4 \pm 0,4)$ eV und eine optische Bandlücke von $E_{\text{Opt}} = 3,0$ eV. Daraus ergibt sich eine Bindungsenergie der Exzitonen von $E_{\text{Exziton}} = (0,4 \pm 0,4)$ eV. Die Bindungsenergie (Peak-zu-Peak), die E. Varene [1] für einen 1 ML dicken α -6T-Film auf Au(1 1 1) mit 2PPE bestimmt, hat einen Wert von 0,9 eV. Andere Arbeitsgruppen geben eine Bindungsenergie der Exzitonen in α -6T-Einkristallen von $(0,314 \pm 0,005)$ eV an [73] (Winkel auflösende Transmissions-Spektroskopie). Die Abweichungen könnten auf Unterschiede in der Schichtdicke und der Struktur der untersuchten Filme beruhen. Beide haben insbesondere starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften, wie weiter oben beschrieben.

2.7 Exzitonendynamik in α -6T

Die Elektronendynamik von α -6T ist in den vergangenen 30 Jahren Gegenstand zahlreicher Studien gewesen. So wurden mit zeitauflösenden Fluoreszenz-Messungen die Lebensdauern von angeregten Zuständen von α -6T in Lösung, von Einkristallen und von dünnen Molekülfilmen, meistens auf Quarzglas, untersucht. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit zeitauflösenden Photoemissionsexperimenten von α -6T-Filmen auf Metalloberflächen. Die Messungen zeigen, dass die Umgebung, in der sich die Moleküle befinden, stark die Dynamik beeinflusst.

2.7.1 Elektronendynamik in α -6T in Lösung

Das molekulare Analogon zu Exzitonen, die in Festkörpern auftreten, ist die Anregung von Elektronen aus dem *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) in das *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO). Da die intermolekularen Wechselwirkungen wegfallen, werden

Tabelle 2.3: Lebensdauern angeregter Elektronen von α -6T-Molekülen.

Quelle	τ [ns]	Lösungsmittel / Matrix
[21]	$1,04 \pm 0,10$	Dioxan
[39]	0,97	Benzen
[39]	1,0	Dioxan
[60]	0,8	Matrix PMMA

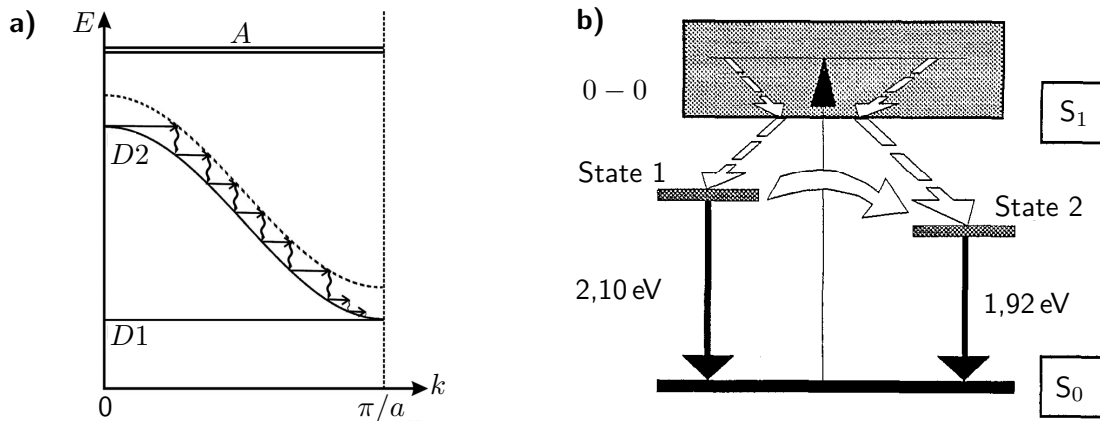


Abbildung 2.13: a) Exzitonensbandschema für einen α -6T-Einkristall. Das D2-Band entspricht der oberen Davydov-Komponente b_u , das mit D1 bezeichnete Band der unteren Davydov-Komponente a_u . Die gewellten Pfeile repräsentieren Phononen. Referenz [81] entnommen.

b) Mögliches Zerfallsschema von angeregten Elektronen im α -6T-Kristall. Angeregte Elektronen in α -6T relaxieren zum Exzitonensbandboden (S_1) und gehen von dort in Defektzustände (State 1 und State 2) über, aus denen sie relaxieren. Referenz [25] entnommen.

hohe Lebensdauern erwartet. In der Regel wird ein monoexponentieller Zerfall des angeregten Zustands beobachtet mit einer Zerfallskonstanten von ca. 1 ns [38]. Tabelle 2.3 fasst einige Ergebnisse der Lebensdauerbestimmung von α -6T in verschiedenen Lösungsmitteln und in einer *Polymethylmetacrylate* (PMMA)-Matrix zusammen.

2.7.2 Exzitonendynamik in α -6T-Einkristallen

Für α -6T-Einkristalle wird beobachtet, dass ein Großteil der Absorption an der oberen Davydov-Komponente konzentriert ist, wie Abb. 2.11 b auf Seite 18 zeigt. Dies lässt sich mit der Theorie der Aggregate aus Kapitel 2.5 begründen und spricht für ein stark gekoppeltes H-Aggregat im α -6T-Kristall (Kapitel 2.5).

Die obere Davydov-Komponente, die in Abb. 2.13 a mit D2 bezeichnet wird, hat eine negative Dispersion mit ihrem Maximum im Zentrum der Brillouin-Zone. Auf Grund des vernachlässigbaren Photonenimpulses wird erwartet, dass optische Anregungen nur im Zentrum der Brillouin-Zone bei $k = 0$ stattfinden können, was einer Anregung benachbarter Chromophore in Phase entspricht Übergangsdipolmomente entspricht (Abb. 2.8). Die untere Davydov-Komponente, die in Abb. 2.13 a als D1 bezeichnet wird, hat eine geringe Dispersion. Am Brillouin-Zonenrand entarten die beiden Davydov-Komponenten. Durch ein Intensitätsausstrahlen in ein Kontinuum aus phononengestützten exzitonischen Zuständen vom Zentrum der Brillouin-Zone ist das Absorptionsband sehr breit und diffus. Dadurch kann der Kristall mit jeder Energie zwischen den beiden Davydov-Komponenten angeregt werden [81].

Wird ein α -6T-Kristall mit UV-Licht bestrahlt, können Exzitonen im oberen Bereich der

oberen Davydov-Komponente erzeugt werden. Exzitonen, die sich am oberen Bandbereich bilden, relaxieren schnell zum Bandboden der oberen Davydov-Komponente. Dies ist durch die geraden horizontalen und die gewellten vertikalen Pfeile in Abb. 2.13 a dargestellt. Berechnungen zeigen, dass sich der Zerfall der Exzitonen durch Phononen mit einer Lebensdauer von 6 fs und einer Energie von 0,18 eV beschreiben lässt [81]. Diese Energie entspricht der der C-C-Streckschwingungen. Dies führt nach den Berechnungen von *Petelenz et al.* [81] zu einem „Flaschenhals“ 0,2 eV über dem Bandboden, der für eine deutliche Erhöhung der Lebensdauer sorgt (Picosekundenbereich). Vom Bandboden aus können die Elektronen in ihren Grundzustand übergehen.

Alternative Betrachtungen [25] gehen von einem defektdominierten Zerfallsprozess aus. Der Einfluss von Defekten wird mit zeitauflösenden *Photoluminescence Spectroscopy* (PL)-Messungen begründet, bei denen eine Verlängerung der Lebensdauer der Zustände mit fallender Detektionsenergie gemessen wird. Daraus wird gefolgert, dass die Strahlung nicht von einer Franck-Condon-Verteilung des 0-0-Übergangs kommt und somit nicht vom Bandboden der oberen Davydov-Komponente. Die höhere Lebensdauer kann dadurch erklärt werden, dass die niederenergetischen Zustände erst von höher gelegenen Zuständen befüllt werden müssen, wie in Abb. 2.13 b skizziert ist. Hieraus ergibt sich ein nichtexponentieller Kurvenverlauf. Dies ist in Übereinstimmung mit einem „*random walk*“ in einer Zufallsverteilung von lokalisierten elektronischen Zuständen. Aus diesen Messungen kann geschlussfolgert werden, dass Exzitonen strahlungslos in tiefer gelegene Defektzustände zerfallen, von denen sie unter Strahlung rekombinieren [25, 82]. Temperaturabhängige Messungen zeigen eine Verlängerung der Lebensdauer von 1,92 ns (300 K) auf 3,2 ns (10 K) mit sinkender Temperatur. Dies wird durch ein Ausfrieren von Phononen erklärt [44].

2.7.3 Exzitonendynamik in α -6T-Filmen

Anders als für α -6T in Lösung und bei niedrigen Fluenzen im Kristall zerfällt die Population des S_1 -Exzitons in dünnen Filmen nicht monoexponentiell [83]. Dies kann auf Inhomogenitäten in der Umgebung der Moleküle zurückgeführt werden. Eine Analyse des dynamischen Verhaltens mit einer mehrere Komponenten umfassenden Fitfunktion liefert eine angemessene Beschreibung dieser Systeme. *Watanabe et al.* interpretieren jede Komponente als eine eigene Art Zustand, die unabhängig von den anderen zerfällt [26]. Die Lebensdauer der angeregten Zustände in Filmen ist durch ein Quenching deutlich kürzer als in α -6T in Lösung oder im Einkristall [39].

Beim Vergleich von Filmen auf unterschiedlichen Substraten ist zu beachten, dass sich das dynamische Verhalten von H-Aggregaten stark von dem von J-Aggregaten unterscheidet [22]. Daher erwartet man ein unterschiedliches dynamisches Verhalten von Exzitonen in α -6T-Filmen auf Quarzglas, in denen die Moleküle Schichten aus stehenden Molekülen bilden und für α -6T-Filme auf Metalloberflächen, auf denen die Moleküle sich flach liegend anordnen, wie in Abschnitt 2.3 gezeigt wird.

Auf Quarz wird eine Veränderung der Exzitonen-Dynamik in Abhängigkeit der Schichtdicke beobachtet. Filme mit einer Dicke von über 50 nm zeigen ein monoexponentielles Zerfallsverhalten von Exzitonen, während das von einem 3,8 nm dicken Film komplizierter ist. Diese Schichtdickenabhängigkeit der Dynamik zeigt, dass die Korngröße sich maßgeblich auf die Zerfallsprozesse auswirkt, da die Lebensdauer durch die Delokalisierung der Anregung beeinflusst wird.

Energie- und zeitauflösende Untersuchungen des Fluoreszenzspektrums von α -6T-Filmen auf Quarz, das dem von gelösten Molekülen ähnelt (Abb. 2.14 a und Abb. 2.2), zeigt eine unterschiedliche Dynamik auf den Fluoreszenzspeaks und in den Energiebereichen dazwischen [23]. Bei 2,1 eV zwischen zwei Peaks wird ein schneller Intensitätsabfall mit einer Zeitkonstanten von 100 ps beobachtet (Abb. 2.14 b). Auf den Peaks wird ein verzögerter Intensitätsanstieg mit 100 ps gemessen, der mit einer Lebensdauer von 700 ps zerfällt. Die

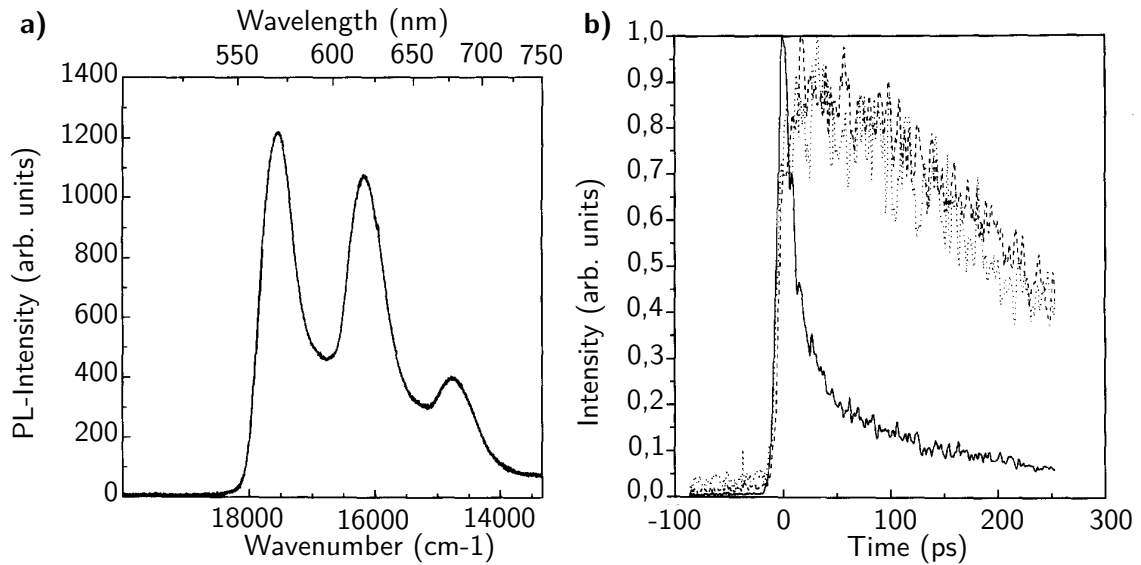


Abbildung 2.14: a) Photolumineszenzspektrum eines α -6T-Films auf Quarz nach einer Anregung mit 400 nm.

b) Photolumineszenzzerfallskurven eines α -6T-Films auf Quarz bei 10 K bei unterschiedlichen Wellenlängen (16920 cm^{-1} durchgezogene Linie, 17700 cm^{-1} gestrichelte Linie und 16260 cm^{-1} gepunktete Linie). Referenz [23] entnommen.

Energiebereiche mit hohen Lebensdauern werden Defekten zugeschrieben. Die Verzögerung beim Anstieg der Intensität wird darauf zurückgeführt, dass die Defektzustände, aus denen die Emission erfolgt, erst aus höher liegenden Zuständen befüllt werden müssen.

In anderen Quellen wird eine monotone Verlängerung der Lebensdauern mit sinkender Emissionsenergie der Photolumineszenz beobachtet [26]. Der Ursprung der Emissionen wird einer Überlagerung von vielen Zuständen zugeschrieben, an denen Frenkel-Exzitonen (FE), Triplett-Zustände und Defekte beteiligt sind.

Como et al. messen einen biexponentiellen Zerfall, der mit einer Aggregatbildung in Zusammenhang gebracht wird [60]. Herauszustellen ist, dass bei diesen Messungen keine Veränderung des Photolumineszenzspektrums mit dem Zeitversatz zwischen Anregung und Messung beobachtet wird. Es wird keine Energieabhängigkeit der Lebensdauer gemessen. Dieses Verhalten kann dahingehend interpretiert werden, dass Defekte oder andere Effekte wie Eximere als Ursache für die langlebige Komponente ausgeschlossen werden können.

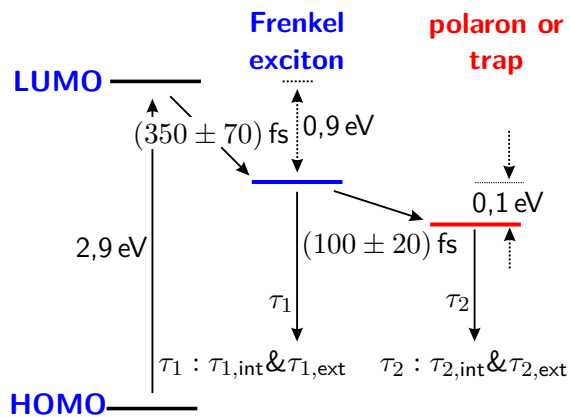
Tabelle 2.4 fasst einige mittels Photolumineszenz bestimmte Lebensdauern verschiedener Gruppen zusammen. Die angegebenen Zeitkonstanten streuen stark, was wahrscheinlich auf den Einfluss von Defekten zurückzuführen ist.

Elektronen- und Exzitonendynamik in α -6T-Filmen auf Gold Im Vergleich zu Isolatroberflächen stellen Metalloberflächen für Exzitonen zusätzliche Zerfallskanäle wie die Rekombination unter Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares im Substrat oder den Ladungstransfer von Elektron oder Loch bereit. Die Lebensdauern sind entsprechend deutlich kürzer. 2PPE-Messungen mit fs-Zeitauflösung von α -6T-Filmen auf Au(111) liefert die Arbeit von *E. Varene* [2]. In dieser Arbeit wird α -6T mit einem ähnlichen Aufbau untersucht, wie er auch in dieser Arbeit verwendet wird. *Varene et al.* diskutieren die Dynamik allerdings nur für einen Film, der mit 30 ML deutlich dicker ist als diejenigen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Messung zur Exzitonendynamik von *Varene et al.* ist in Abb. 4.30 auf S. 101 gezeigt.

Die Autoren interpretieren ihre Daten so, dass für die Exzitonbildung in α -6T-Filmen auf Au(111) die Anregung des HOMO-LUMO-Übergangs notwendig ist. Sie gehen dabei

Tabelle 2.4: Lebensdauern von Exzitonen in α -6T-Filmen auf Quarz.

Quelle	τ [ps]	Filmdicke [nm]	Bedampfungsrate [nm/s]
[45]	≈ 40	310	1–4
[45]	170 μ s		
[22]	600 @ ≥ 50 nm	4;50;205	0,001–0,8
[84]	≤ 600		
[26]		100-300	17
[24]		150	0,02–0,1
[23]		50	0,05–0,1
[60]	100 & 400	10	0,002
[60]	700 & 2000	0,3	0,002

**Abbildung 2.15:** Von *Varene et al.* vorgeschlagenes Zerfallsschema von angeregten Elektronen in α -6T-Filmen auf Au(111). Referenz [2] entnommen.

von einer minimalen Anregungsenergie von 2,9 eV aus. Aus dem LUMO soll sich nach der Anregung innerhalb von (100 ± 20) fs ein Frenkel-Exziton (FE) mit einer Bindungsenergie von 0,9 eV bilden, womit das Exziton eine Energie von 2,0 eV besitzt. Die Abgabe der Überschussenergie soll über Vibrationsquanten erfolgen.

Weiterhin schreiben *Varene et al.*, dass die erzeugten Exzitonen an die angeregten Schwingungen koppeln können, wodurch Polaronen entstehen. Dies soll zu einer weiteren Absenkung des Zustands um 0,1 eV mit einer Zeitkonstanten von (350 ± 70) fs führen. Abbildung 2.15 veranschaulicht den von *Varene et al.* angenommenen Bildungsprozess eines FE mit anschließender Polaronenbildung.

Statt Polaronen zu bilden, können die Elektronen auch in Defektzuständen gebunden werden, was auf einer ähnlichen Zeitskala zu einer Energiestabilisierung führt [85, 86]. Durch die ähnlichen Zeitskalen ist es schwer zu unterscheiden, ob für die zweite energetische Stabilisierung, die in [2] beschrieben wird, die Bildung von Polaronen oder die Bindung von Elektronen an Defekten verantwortlich ist. Aus den Polaronen- oder Defektzuständen gehen die Elektronen wieder in ihren Grundzustand über.

Über den beschränkten Delaybereich der gezeigten 2PPE-Messungen wird die zeitliche Abnahme des Exzitonenspeaks mit einem biexponentiellen Zerfall beschrieben, wobei beide Zeitkomponenten von der Schichtdicke abhängen, wie Abb. 2.16 zeigt. Die Schichtdickenabhängigkeit beider Zeitkomponenten wird von *Varene et al.* so interpretiert, dass jeder der beiden Zerfallskanäle aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist. Die langsamere Komponente schreiben die Autoren einer intrinsischen Komponente zu, die einem Zerfall im Volumen eines Molekülkristalls entspricht. Die andere Komponente wird einer externen Komponente zugeordnet, die von einem schichtdickenabhängigen Quenchen durch das Me-

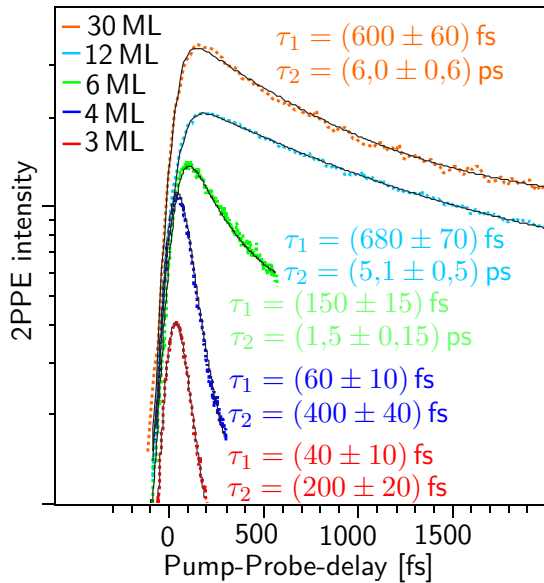


Abbildung 2.16: Schichtdickenabhängige Lebensdauern von Exzitonen in α -6T-Filmen auf Au(111). Referenz [2] entnommen.

tallsubstrat verursacht wird. Mit wachsender Schichtdicke vergrößern sich die Lebensdauern. Dies liegt daran, dass sich bei dicken Schichten die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Zustand in der Nähe der Metall- α -6T-Grenzschicht und damit der Überlapp der Wellenfunktion mit den Metallzuständen verringert. Für dicke Schichten werden die Grenzwerte der beiden Zerfallskanäle mit $\tau_1 = (650 \pm 50)$ fs und $\tau_2 = (6,0 \pm 0,6)$ ps angegeben. Die Autoren ordnen τ_1 dem Singulett-Frenkel-Exziton zu, während τ_2 Polaronen oder Defektzuständen zugeordnet wird.

2.8 Theorie der thermischen Desorption

Moleküle oder Atome, die in Kontakt mit einer Oberfläche kommen, können durch verschiedene Bindungsarten adsorbieren. Bei der Physisorption hat die Bindung van-der-Waals-Charakter. Kommt es zu einer kovalenten Bindung oder einem Ladungstransfer, spricht man von Chemisorption. Beim Erwärmen der Oberfläche können die Moleküle absorbieren, das heißt, in das Volumen wandern oder desorbieren, das heißt, sich von der Oberfläche lösen. Wenn die adsorbierten Atome oder Moleküle durch Zuführen von Energie von der Oberfläche desorbieren, können sie quantitativ mit einem Massenspektrometer nachgewiesen werden. Die zur Desorption von einem Mol Moleküle benötigte Energie ist die Desorptionsenergie $E_{\text{Des}}[\text{J/mol}]$ ⁶. Aus dem Desorptionsverhalten lassen sich Rückschlüsse auf die Anordnung der Moleküle im Adsorbat ziehen.

Eine Methode, um das Desorptionsverhalten zu untersuchen, ist die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)⁷. Bei dieser Methode wird die Probe mit einer konstanten Heizrate

$$\beta = \frac{dT(t)}{dt} \quad (2.3)$$

erwärmt und die Desorptionsrate r_{Des} mit einem Massenspektrometer gemessen. Zu diesem Zweck werden meist Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) eingesetzt. Das Integral der Desorptionsrate ist proportional zur Menge der von der Oberfläche desorbierten Moleküle oder Atome. Aus dem Desorptionsverhalten kann man auf die Morphologie von Adsorbatschichten schließen und Größen wie die Desorptionsenergie bestimmen. In der vorliegenden

⁶ Bei der Auswertung (4.1.2) werden die Desorptionsenergien auch in eV/Molekül angegeben.

⁷ Diese Methode wird auch alternativ als Temperatur-programmierte Desorption (TPD) bezeichnet.

Arbeit wird mit der TDS das System α -6T auf Au(111) untersucht. Eine Beschreibung des in dieser Arbeit hierfür verwendeten experimentellen Aufbaus ist in Abschnitt 3.3 gegeben.

Für die Auswertung von TD-Spektren und die Bestimmung der Desorptionsenergie gibt es mehrere Ansätze [87]. Der Ansatz, der im Folgenden dargestellt wird, orientiert sich an den Grundlagenwerken von *Christmann* [88] und *Henzler und Göpel* [89].

Die zeitabhängige Desorptionsrate $r_{\text{Des}}(t)$ ist durch

$$r_{\text{Des}}(t) = -\frac{d\Theta(t)}{dt} = k_n(t)\Theta(t)^n \quad (2.4)$$

gegeben. Dabei ist die Bedeckung Θ das Verhältnis der Zahl der adsorbierten Moleküle N_{ads} zur Zahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze N_{OF}

$$\Theta = \frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{OF}}}. \quad (2.5)$$

$k_n(t)$ ist die Ratenkonstante des Prozesses und n gibt die Ordnung des Desorptionsprozesses an⁸. Für die Ratenkonstante k_n wird eine Arrhenius-Gleichung angenommen

$$k_n(t) = \nu_n e^{-\frac{E_{\text{Des}}}{RT(t)}}. \quad (2.6)$$

E_{Des} ist die bedeckungsunabhängige Desorptionsenergie. R ist die universelle Gaskonstante. Der preexponentielle Faktor ν_n hat die Dimension einer Frequenz. Diese Frequenz kann als Anzahl der Stöße der Adsorbatmoleküle untereinander je Sekunde interpretiert werden. Für atomare Adsorbate liegt sie meist in der Größenordnung von 10^{12} bis 10^{14} Hz, was den Frequenzen der Gitterschwingungen des Substrat-Kristallgitters entspricht [89, 90].

Durch Einsetzen der Ratenkonstante (2.6) in den Ausdruck für die Desorptionsrate (2.4) erhält man die zeitabhängige Polanyi-Wigner-Gleichung

$$r_{\text{Des}}(t) = -\frac{d\Theta(t)}{dt} = \nu_n \Theta(t)^n e^{-\frac{E_{\text{Des}}}{RT(t)}}. \quad (2.7)$$

Für praktische Anwendungen ist es sinnvoll (2.7) in eine temperaturabhängige Form zu überführen. Im Experiment wird eine konstante Temperaturrampe mit

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (2.8)$$

gefahren, wobei T_0 die Starttemperatur ist und t die Zeit seit dem Starten des Heizvorgangs. Mit der Heizrate β (2.3) erhält man mit der Variablentransformation

$$\frac{d\Theta(t)}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{d\Theta(T)}{dT} = \beta \frac{d\Theta(T)}{dT} \quad (2.9)$$

die temperaturabhängige Polanyi-Wigner-Gleichung

$$r_{\text{Des}}(T) = -\frac{d\Theta(T)}{dT} = \frac{\nu_n}{\beta} \Theta(T)^n e^{-\frac{E_{\text{Des}}}{RT}}. \quad (2.10)$$

Anzumerken ist, dass die Polanyi-Wigner-Gleichung nicht den Übergang von einer Desorptionsordnung in eine andere beschreibt, wie er beim Erschöpfen von Adsorbaten durch Desorption auftritt. Auch ein Migrieren von Adsorbaten einer Spezies in eine andere wird durch die Polanyi-Wigner-Gleichung nicht beschrieben.

⁸ Diese Arbeit befasst sich mit $n = 0; 0,5; 1; 2$.

Simulation von TD-Spektren Ausgehend von (2.10) können durch numerische Integration TD-Spektren simuliert werden. Hierfür wird mit dem expliziten Euler-Verfahren⁹ eine Rekursionsformel für die temperaturabhängige Bedeckung $\Theta(T)$ berechnet:

$$\Theta(T_{i+1}) = \Theta(T_i) - \Delta T \frac{\nu_n}{\beta} \Theta(T_i)^n e^{-\frac{E_{\text{Des}}}{RT_i}}, \quad (2.11)$$

mit $T_i = T_0 + i \cdot \Delta T$, $i \in \mathbb{N}_0^+$ und dem Startwert der Anfangsbedeckung $\Theta_0(T_0)$ bei der Starttemperatur T_0 . Bildet man von diesen Kurven den negativen Differenzenquotienten, erhält man die Desorptionsrate $r_{\text{Des}}(T)$ bei der entsprechenden Temperatur

$$r_{\text{Des}}(T) = -\frac{\Theta_{i+1} - \Theta_i}{\Delta T}, \quad (2.12)$$

die den Kurven der Messsignale von TD-Messungen entsprechen.

Solche Simulationen sind in Abb. 2.17 dargestellt. Die Graphen der linken Spalte a)-d) zeigen die Gesamtbedeckung $\Theta(T)$ als Funktion der Temperatur T für verschiedene Desorptionsordnungen (Zeilen). Unterschiedliche Anfangsbedeckungen $\Theta_0(T_0)$ sind durch unterschiedliche Farben kodiert. Die rechte Spalte e)-h) von Abb. 2.17 zeigt die zugehörigen Desorptionsraten (2.12), also die eigentlichen TD-Spektren.

2.8.1 Charakteristika der Desorptionsordnungen

Der Kurvenverlauf der Desorptionsrate ist charakteristisch für die jeweilige Desorptionsordnung. Unterschiedlichen Desorptionsordnungen können unterschiedliche Desorptionsprozesse zugeordnet werden. Abbildung 2.18 stellt in schematischer Form mögliche Prozesse dar [91].

Desorptionsordnung $n = 0$ Spektren der Ordnung $n = 0$ (Abb. 2.17 e) haben eine gemeinsame von der Anfangsbedeckung unabhängige Anstiegsflanke. Die Desorptionsrate ist somit von der Anfangsbedeckung unabhängig. Lediglich die Temperatur, bei der die Adsorbatschicht komplett desorbiert ist und damit $r_{\text{Des}}(T)$ auf 0 springt, verschiebt sich mit steigender Anfangsbedeckung zu höheren Temperaturen.

Die Ordnung $n = 0$ tritt bei der Desorption von Multilagen auf, wenn zwischen allen Molekülen die gleichen interatomaren/intermolekularen Kräfte wirken. Das heißt, die Bindung an die unterliegenden Schichten ist zwischen den Adsorbatlagen m und $m + 1$ gleich. Weiterhin kann die Ordnung $n = 0$ auftreten, solange Adsorbatinseln auf der Oberfläche vorliegen und der Austausch mit einem zweidimensionalen Oberflächenadsorbatgas schnell ist im Vergleich zu der Zeit, den die Adsorbatbestandteile zum Desorbieren brauchen. Das bedeutet, dass sich die Adsorbatbestandteile schnell vom Rand der Inseln lösen, wie in Abb. 2.18 a) dargestellt ist.

Bei Messungen wird die abfallende Flanke verbreitert. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass einerseits die Theorie nicht von diskreten Molekülen ausgeht. Spätestens wenn Desorption aus der letzten kompletten Monolage einsetzt, geht die Desorption in eine höhere Desorptionsordnung über. Andererseits resultiert aus der endlichen Pumpgeschwindigkeit eine leichte Verzerrung der Desorptionspeaks, die jedoch für relativ große Moleküle wie α -6T bei moderaten Heizraten vernachlässigt werden kann. Beide Verbreiterungsprozesse werden von der dargestellten Form der Theorie nicht beschrieben.

Desorptionsordnung $n = 1/2$ Bei einer Desorptionsordnung von $n = 1/2$ (Abb. 2.17 f) verschiebt sich das Maximum der Desorptionsrate mit steigender Bedeckung leicht zu

⁹ Auch Euler-Cauchy-Verfahren, durchgeführt mit *Mathematica 10* der Firma *Wolfram*; <http://mathworld.wolfram.com/EulerForwardMethod.html>

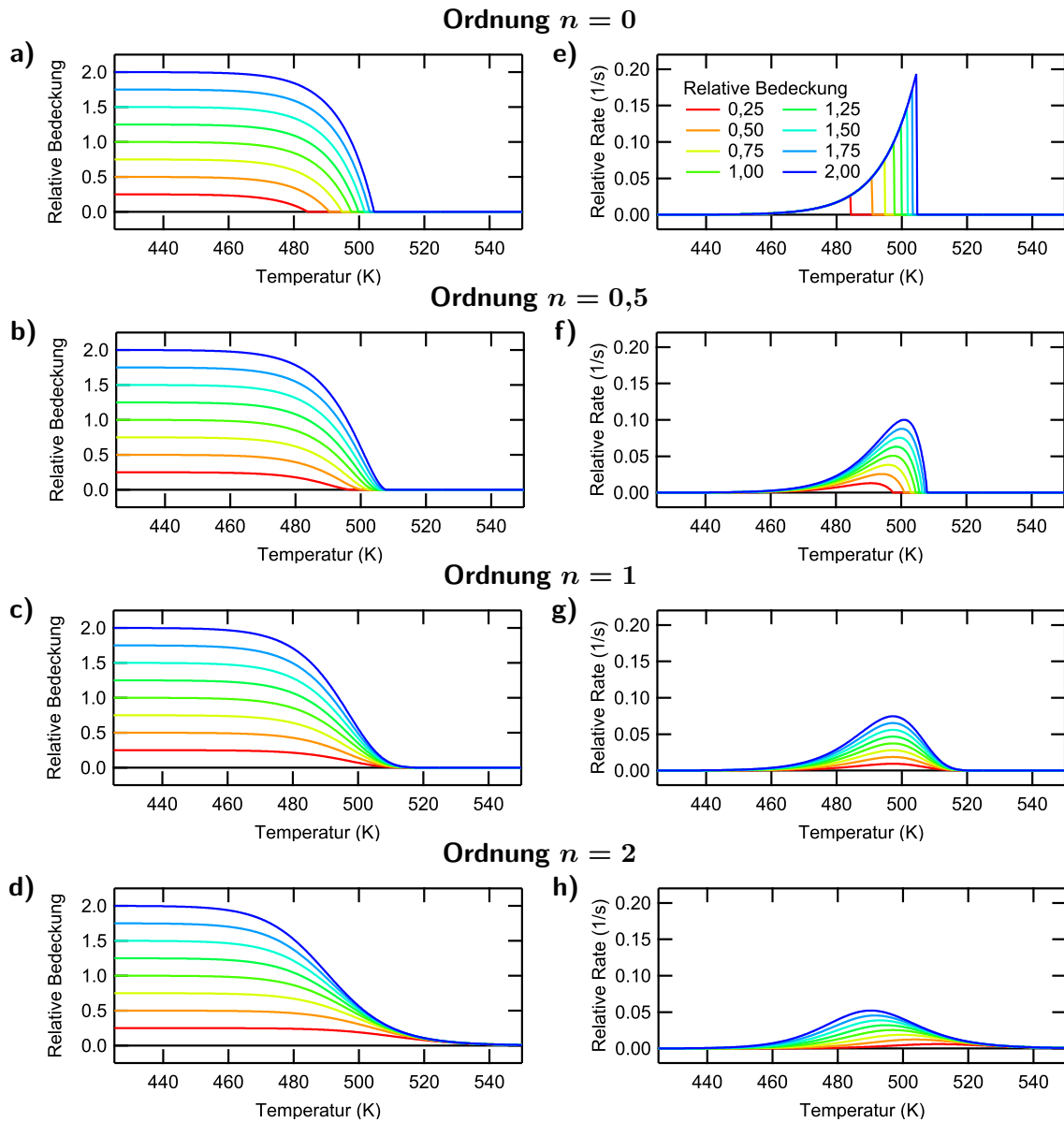


Abbildung 2.17: Simulierte TD-Spektren.

Die linke Spalte **a)-d)** zeigt die Bedeckung als Funktion der Temperatur für verschiedene Reaktionsordnungen, wie sie aus (2.11) erhalten wird. Die verschiedenen Farben entsprechen unterschiedlichen Anfangsbedeckungen.

Die rechte Spalte **e)-h)** zeigt die Desorptionsrate (2.12) als Funktion der Temperatur der Kurven der linken Spalte und entspricht den Messkurven, wie sie im Experiment gemessen werden. Die frei gewählten Parameter sind:

ν_n	β	E_{des}	T_{Start}	T_{Ende}	ΔT
$1,0 \cdot 10^{20} \text{ Hz}$	$1 \frac{\text{K}}{\text{s}}$	$2,00 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	300 K	800 K	0,1 K

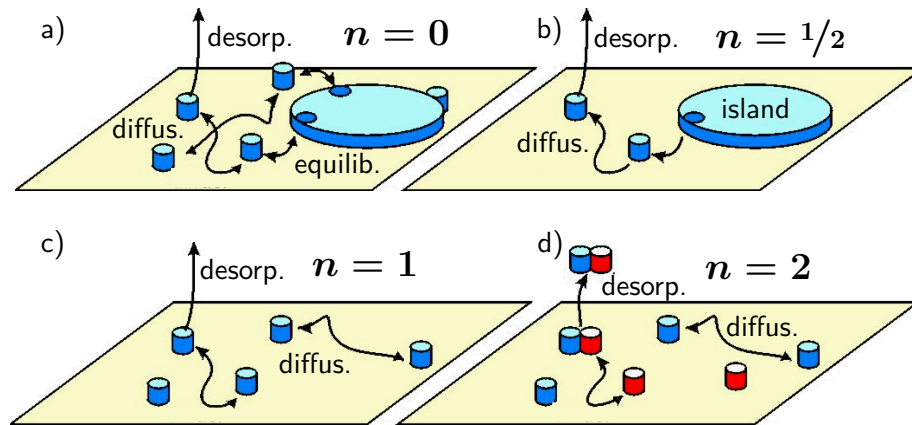


Abbildung 2.18: Desorptionsprozesse und mögliche Desorptionsordnungen n . **a)** Die Desorptionsordnung $n = 0$ tritt bei Multilagenschichten und bei Inseln auf. Die Desorptionsrate ist bedeckungsunabhängig. **b)** Die Desorptionsordnung $n = 1/2$ tritt bei Inseln auf, wenn die Desorptionsrate vom Umfang der Inseln abhängt. **c)** Die Desorptionsordnung $n = 1$ tritt bei Stoffen auf, die molekular einzeln auf der Oberfläche vorliegen. Die Desorptionsrate ist proportional zur Bedeckung. **d)** Assoziative Desorption ($n = 2$) tritt auf, wenn sich auf der Oberfläche größere Moleküle, z.B. Dimere, vor der Desorption bilden. Referenz [91] entnommen.

höheren Temperaturen. Die ansteigenden Flanken liegen nicht mehr aufeinander. Die Desorption bricht nicht mehr scharf bei einer Temperatur ab.

Desorption der Ordnung $n = 1/2$ liegt vor, wenn die Adsorbate zweidimensionale Inseln auf der Oberfläche bilden und die Desorption vom Rand der Inseln erfolgt. Dies bedeutet, dass die Zeit, die die Adsorbatbestandteile zum Desorbieren brauchen, klein ist gegen die Zeit, die die Adsorbatbestandteile brauchen, um sich vom Rand der Insel zu lösen, wie es in Abb. 2.18 b dargestellt ist.

Desorptionsordnung $n = 1$ Bei einer Desorptionsordnung $n = 1$ (Abb. 2.17 g) ist die Temperatur der maximalen Desorptionsrate bedeckungsunabhängig. Die Kurve der Desorptionsrate hat eine asymmetrische Form. Die Desorptionsrate ist proportional zur Bedeckung.

Sie tritt insbesondere bei der Desorption von unabhängig voneinander desorbierenden Adsorbaten aus der ersten Monolage in direktem Kontakt mit der Oberfläche auf. Die Desorptionsrate hängt nur von der Menge der Adsorbate ab. Dies ist in Abb. 2.18 c dargestellt.

Desorptionsordnung $n = 2$ Bei einer Desorptionsordnung $n = 2$ (Abb. 2.17 h) verschiebt sich das Desorptionsratenmaximum mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen. Die Kurve der Desorptionsrate ist symmetrisch.

Desorption der Ordnung $n = 2$ tritt auf, wenn sich vor der Desorption die Adsorbatbestandteile zu größeren Molekülen verbinden müssen und dann assoziativ desorbieren. Hierbei kann es sich um Adsorbatbestandteile der gleichen (Dimere) oder unterschiedlicher Spezies handeln, wie Abb. 2.18 d darstellt.

Auch wenn sich die Moleküle z.B. durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen abstoßen, erwartet man, dass sich das Maximum des Desorptionspeaks mit steigender Anfangsbedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt [92]. Das führt zu einem Desorptionsratenverlauf, wie er in Abb. 2.17 h gezeigt ist.

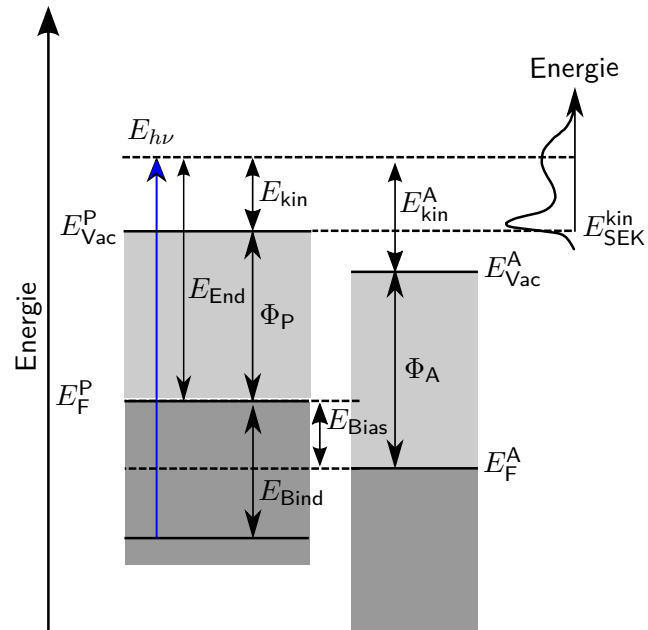


Abbildung 2.19: Das Messprinzip der Photoelektronenspektroskopie (PES). In der Grafik sind die Energien, die bei der PES betrachtet werden, eingezeichnet. Durch das Anlegen einer Bias-Spannung wird das gesamte gemessene Spektrum verschoben. Dies muss bei der Auswertung berücksichtigt werden.

2.9 Photoelektronenspektroskopie

In diesem Abschnitt werden die technischen Details der Photoelektronenspektroskopie (PES) an metallischen Proben bei der Verwendung eines Bias vorgestellt. Anschließend wird die Funktionsweise von zeitauflösender Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) beschrieben, bevor ein Einblick in die theoretische Beschreibung von 2PPE-Spektren gegeben wird.

Bestimmung der Bindungsenergie Durch den zuerst von Albert Einstein beschriebenen Photoeffekt [93] ist es möglich die Bindungsenergie E_{Bind} von Elektronen im Festkörper zu bestimmen. Die Bindungsenergie der Elektronen beschreibt den energetischen Abstand eines elektronischen Zustands zur Fermi-Energie, der Energie, bis zu der besetzte Zustände vorliegen, also $E - E_{\text{F}}$. In dieser Arbeit wird besetzten elektronischen Zuständen dementsprechend eine negative Bindungsenergie zugeordnet. Weiterhin ist die Austrittsarbeit Φ_{P} des Festkörpers eine entscheidende charakteristische Größe des Festkörpers, die über Photoemissionsmessungen bestimmt werden kann. Sie ist als die Energie definiert, die Elektronen am Fermi-Niveau aufnehmen müssen, damit sie den Festkörper gerade verlassen können.

Um die Bindungsenergie von Elektronen zu bestimmen, wird der Festkörper mit Licht einer bekannten Photonenenergie $h\nu$ bestrahlt, z.B. mit einer Laser- oder Synchrotronquelle. Überschreitet die Photonenenergie $h\nu$ bei passender Polarisierung die Summe aus der Bindungsenergie der Elektronen E_{Bind} und der Austrittsarbeit der Probe Φ_{P} , kann das Elektron vom Festkörper mit der kinetischen Energie E_{kin} emittiert werden (Abb. 2.19). Es gilt

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bind}} - \Phi_{\text{P}}.$$

Bei PES-Messungen wird allerdings die kinetische Energie der emittierten Elektronen beim Eintritt in den Elektronenanalysator gemessen. Dies ist die Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Endzustand und dem Vakuumniveau des Analysators. Ist die Austrittsarbeit des Analysators bekannt, kann die Endzustandsenergie relativ zum Fermi-Niveau berechnet werden. Analysator und Probe sind zueinander elektrisch kontaktiert, so dass zwischen

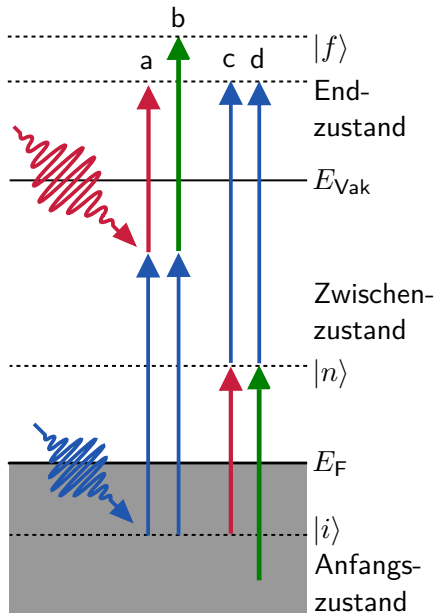


Abbildung 2.20: Das Messprinzip der 2PPE. Mit 2PPE-Messungen können besetzte Anfangszustände (a und b) oder Zwischenzustände (c und d) gemessen werden. Hierbei können zwischen einem Anfangszustand und einem Zwischenzustand offresonante (a und b) und resonante Übergänge (c) stattfinden. Anfangszustände und Zwischenzustände kann man anhand des Einflusses einer Wellenlängenänderung unterscheiden.

Fermi-Niveau von Probe und Analysator folgende Beziehung besteht:

$$E_F^A - E_{\text{Bias}} = E_F^P. \quad (2.13)$$

E_{Bias} bezeichnet hierbei eine Spannung, die zwischen Analysator und Probe angelegt werden kann. Durch Messen der Energie der Elektronen bezüglich des Fermi-Niveaus und die Kenntnis der Photonenenergien und der angelegten Biasspannung kann die Bindungsenergie des Anfangszustands für den Photoemissionsprozess berechnet werden. Auf Grund von inelastischen Streuprozessen im Endzustand zeigen Photoemissionsspektren ein zu kleineren Energien exponentiell ansteigendes Untergrundsignal, das durch die Vakuumenergie abgeschnitten wird. Das Photoemissionssignal knapp oberhalb der Vakuumenergie wird auch als Sekundärelektronenkante bezeichnet.

Zeitaufgelöste 2PPE Bei der in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendeten Messmethode handelt es sich um eine Abwandlung der Photoemission, nämlich um die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE). Bei ihr handelt es sich um ein Anrege-Abtast-Verfahren (eng.: *pump-probe*). Bei der in dieser Arbeit verwendeten Umsetzung dieser Messmethode werden Elektronen durch einen ersten Laserpuls in Zwischenzustände angeregt und durch Absorption eines Photons aus einem zweiten, zeitlich verzögerten Laserpuls, aus der Probe emittiert. Mit dieser Methode können entsprechend sowohl besetzte als auch im Grundzustand unbesetzte elektronische Zustände spektroskopiert werden. Durch Variation der Photonenenergien können Peaks in den Spektren Anfangs- oder Zwischenzuständen zugeordnet werden (Abb. 2.20).

Variiert man die Verzögerung zwischen Pump- und Probepulsen systematisch, kann man die Elektronendynamik angeregter Zustände mit einer Zeitauflösung von etwa einem Zehntel der verwendeten Pulsdauern untersuchen. In einer 2PPE-Messung ist nicht grundsätzlich festgelegt, welcher der Laserpulse als Pump und welcher als Probe dient. Abbildung 2.21 veranschaulicht, dass je nach zeitlicher Reihenfolge der Pulse angeregte Zustände in unterschiedlichen energetischen Bereichen spektroskopiert werden. Der zeitliche Nullpunkt der Messung wird in diesem Fall durch den Punkt bestimmt, an dem beide Pulse zur gleichen Zeit die Probe erreichen. Diesen Punkt kann man anhand des 2PPE-Signals eines besetzten Zustands bestimmen, aus dem Elektronen über einen virtuellen Zwischenzustand mit verschwindender Lebensdauer emittiert werden (Abb. 2.20 a und b). Der Intensitäts-

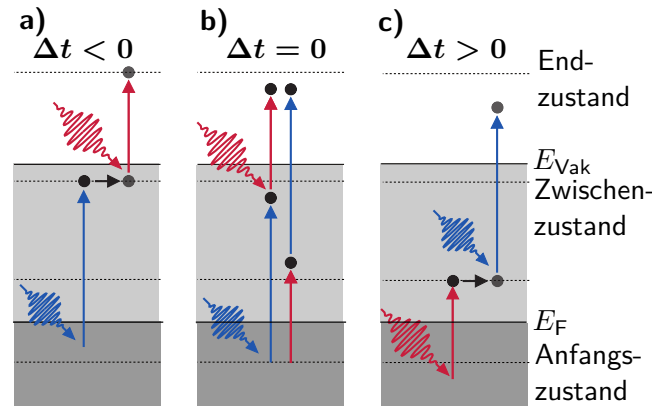


Abbildung 2.21: Das Prinzip der zeitauflösenden 2PPE.

a) $\Delta t < 0$ Bei negativen Zeitangaben werden die Elektronen durch den hochenergetischen Laserpuls in einen Zwischenzustand angeregt und nach dem Zeitversatz Δt durch den zweiten Laserpuls ionisiert.

b) $\Delta t = 0$ Der Zeitnullpunkt wird durch den zeitlichen und räumlichen Überlapp beider Laserpulse definiert.

c) $\Delta t > 0$ Bei positiven Zeiten regt der niederenergetische Puls Elektronen aus ihrem Grundzustand in einen Zwischenzustand an. Die Messung der angeregten Elektronen wird durch einen weiteren, höher energetischen Puls ermöglicht.

verlauf dieses Messprozesses entspricht dann der Kreuzkorrelierten der beiden Laserpulse, gefaltet mit der experimentellen Zeitauflösung (siehe weiter unten). Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurde hierfür das 2PPE-Signal aus dem Shockley-Oberflächenzustand (SSS englisch: *Shockley Surface State* [94]) der Cu(1 1 1) und Au(1 1 1)-Oberfläche verwendet. Mit den verwendeten Photonenenergien liegt der Zwischenzustand des 2PPE-Prozesses in der Bandlücke der projizierten Oberflächenbandstruktur, sodass dieser nicht für eine endliche Zeit populiert werden kann.

Beschreibung der 2PPE: Klassische Ratengleichungen Eine Simulation von zeitabhängigen 2PPE-Anregungen in der Dipolnäherung ist, wie in den Arbeiten [95, 96] oder [97] beschrieben, über die optischen Bloch-Gleichungen möglich. Hierbei beschreibt man den 2PPE-Prozess quantenmechanisch als ein 3-Niveau-System. Die Kopplung von Anfangszuständen i , Zwischenzuständen k und Endzuständen f innerhalb der einzelnen Niveaus muss dabei vernachlässigbar klein sein.

Sind die Dephasierungszeiten zwischen den Zuständen kurz gegen die verwendeten Laserpulsdauern, können Kohärenzeffekte vernachlässigt werden. Dadurch können die optischen Bloch-Gleichungen in Ratengleichungen überführt werden:

$$\dot{n}_i = - \left| \mu_{ik} \frac{\mathcal{E}_1}{\hbar} \right|^2 n_i + \Gamma_0 n_k \quad (2.14)$$

$$\dot{n}_k = \left| \mu_{ik} \frac{\mathcal{E}_1}{\hbar} \right|^2 n_i - \left| \mu_{kf} \frac{\mathcal{E}_1}{\hbar} \right|^2 n_k - \Gamma_0 n_k \quad (2.15)$$

$$\dot{n}_f = \left| \mu_{kf} \frac{\mathcal{E}_2}{\hbar} \right|^2 n_k, \quad (2.16)$$

mit den Übergangsdipolmomenten μ_{xy} , den elektrischen Feldern der Laserpulse \mathcal{E}_z und der Zerfallskonstanten Γ_0 . Bei diesen Gleichungen ist nur ein Zerfall des Zwischenzustands in den Anfangszustand möglich. Bei geringen Anregungsdichten ist n_i konstant und der zweite Term auf der rechten Seite von (2.15) kann vernachlässigt werden. Dadurch lassen sich die

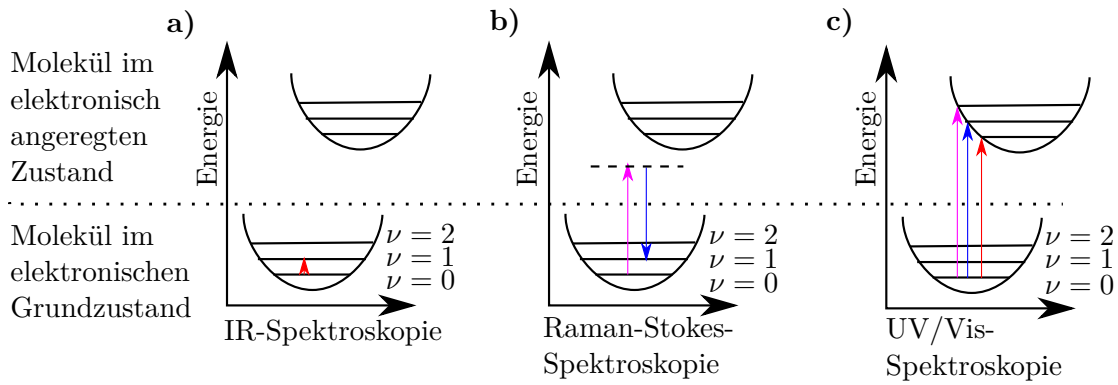


Abbildung 2.22: a) Bei der Infrarot-Spektroskopie werden Vibrationsquanten direkt durch niederenergetische Photonen angeregt.

b) Bei der Raman-Spektroskopie wird ein Photon am Molekül gestreut. Hierbei kann Energie in Form eines Schwingungsquants auf das Molekül übertragen werden.

c) Bei der UV/Vis-Spektroskopie werden Elektronen angeregt. Hierbei können die Elektronen nach dem Franck-Condon-Prinzip in schwingungsangeregte Zustände des Moleküls übergehen.

Gleichungen integrieren:

$$I_{2\text{PPE}}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{E}_1(t)|^2 |\mathcal{E}_2(t' - \tau)|^2 \Theta(t' - t) e^{-\Gamma_0(t' - t)} dt dt'. \quad (2.17)$$

Die Betragsquadrate der elektrischen Feldstärken beschreiben die Intensitätseinhüllende der Laserpulse, $\Theta(t' - t)$ ist die Heavyside-Stufenfunktion. Durch eine Variablentransformation kann die Gleichung in folgende Form gebracht werden:

$$I_{2\text{PPE}}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{XC}}(t - t') \Theta(t') e^{-\Gamma_0(t')} dt'. \quad (2.18)$$

Dabei ist I_{XC} die Intensitätskreuzkorrelation der beiden Laserpulse. Ein zeitaufgelöstes 2PPE-Spektrum lässt sich demnach als Faltung der Populationsdynamik mit der Kreuzkorrelation von Pump- und Probepuls beschreiben. Da die 2PPE-Intensität von der Polarisation der Laserpulse abhängt, können aus 2PPE-Messungen Rückschlüsse auf die Symmetrie der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände gezogen werden.

2.10 Schwingungsspektroskopie

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen Mechanismen in der Detektion von Schwingungen in Raman-, Infrarot- und UV/Vis-Spektroskopie schematisch gegenübergestellt. Bei der Infrarot-Spektroskopie wird eine Probe mit breitbandigem, infrarotem Licht (thermische Strahler) bestrahlt und die Absorption der Strahlung gemessen. Die Infrarot-Strahlung (IR-Strahlung) regt direkt Rotations- und Schwingungsquanten an. Dies ist in Abb. 2.22 a dargestellt. Damit eine Schwingung IR-aktiv ist, muss sie über ein permanentes oder periodisches Dipolmoment verfügen¹⁰.

Bei der Raman-Spektroskopie wird eine Probe mit intensivem monochromatischem sichtbarem Licht bestrahlt und die Wellenlängenverschiebung des inelastisch gestreuten Lichtes gemessen. Durch das sichtbare Licht werden die Moleküle in einen virtuellen Zwischenzustand angeregt. Die Relaxation erfolgt unter Erzeugung (Stokes) oder Vernichtung (Antistokes) von Vibrationsquanten. Bei der Detektion muss die elastisch gestreute Rayleigh-

¹⁰ Bei CO_2 sind die Biegeschwingung und die asymmetrische Streckschwingung IR-aktiv, während die symmetrische Streckschwingung IR-inaktiv ist. H_2 ist IR-inaktiv, wo hingegen CO IR-aktiv ist.

Streuung herausgefiltert werden. Die Energieverschiebung des gestreuten Lichtes entspricht der Energieänderung der beteiligten Rotations- und Schwingungsmoden. Dies wird in Abb. 2.22 b veranschaulicht. Ein Molekül ist Raman-aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit α des Moleküls mit dem Abstand r der Kerne bei der Schwingung ändert. Daraus folgt für Moleküle mit Inversionszentrum, dass IR-inaktive Schwingungen Raman-aktiv sind und umgekehrt.

Bei der UV/Vis-Spektroskopie zeigt die Messung bei Normalbedingungen Absorptionsbanden von optischen Übergängen aus dem Grundzustand (elektronisch und vibronisch) in elektronisch angeregte Zustände, in denen auch Schwingungsquanten angeregt sein können. Dies wird in Abb. 2.22 c dargestellt.

Kapitel 3

Untersuchung von α -6T

In diesem Kapitel werden die experimentellen Voraussetzungen für die Untersuchungen zur Elektronen- und Exzitonendynamik in α -6T-Filmen auf Au(111) dargestellt. Will man die Eigenschaften eines Stoffes untersuchen, muss man sicherstellen, dass die Ausgangsmaterialien in der gewünschten Qualität vorliegen. Hierzu wurde das verwendete α -6T, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, mit Standardverfahren wie Infrarot-, Raman- und Massenspektroskopie charakterisiert. Bei Untersuchungen von dünnen Schichten ist die Präparation von sauberen Substratoberflächen eine Voraussetzung. Das für diese Messungen verwendete Präparationsverfahren wird in Abschnitt 3.2 beschrieben. Die Molekülschichten wurden mit einem in der Arbeitsgruppe entwickelten Molekülverdampfer präpariert, der in Abschnitt 3.5.2.3 beschrieben wird. Zur Bestimmung der Schichtdicken wurde die Aufdampftrate mit Hilfe einer Quarzmikrowaage kalibriert und die Bedeckung im Anschluss an die Untersuchungen zur Elektronen- und Exzitonendynamik (Kap. 3.5) mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) ermittelt (Kap. 3.3). Weiterhin werden die experimentellen Voraussetzungen für die UV/Vis-Spektroskopie (Abschnitt 3.4) beschrieben, die zur Charakterisierung und Untersuchung der α -6T-Filme genutzt wurde. Der Messaufbau und das Vorgehen zur Auswertung der 2PPE-Messungen wird in Abschnitt 3.5 beschrieben.

3.1 Charakterisierung von α -6T

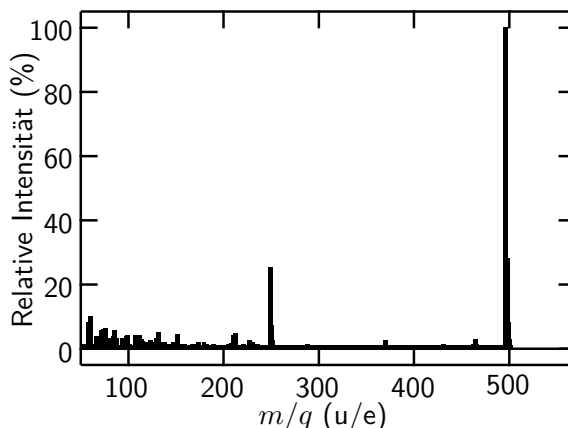
Da Stoffe, die in der Grundlagenforschung eingesetzt werden, teilweise nur in kleinen Mengen von Spezialanbietern hergestellt werden und organische Stoffe bei längerer Lagerung einem Alterungsprozess unterliegen können, ist eine Charakterisierung der verwendeten Stoffe vor den eigentlichen Experimenten wichtig. In dieser Arbeit werden zuerst Vormessungen gezeigt, die das verwendete α -6T charakterisieren. Hierzu werden Massenspektren und Schwingungsmessungen, die am Institut für Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt wurden, erläutert. Die Schwingungsspektren werden zur Identifizierung der einzelnen Moden mit einer DFT-Simulation von Daniel Przyrembel qualitativ verglichen.

Massenspektroskopie Abbildung 3.1 zeigt das Massenspektrum einer α -6T-Probe der Firma *SynCom*, das mit einem *MAT711* der Firma *Varian* bei 8 kV und 40 °C aufgenommen wurde. Die Ionisation erfolgt durch Elektronenbeschuss der Moleküle mit Elektronen mit 70 eV kinetischer Energie. Die Datenaufnahme erfolgt mit der Software *MASPEC msw/A303* von *Mass Spectrometry Services Ltd., Manchester, UK*. Durchgeführt wurden die Messungen von Thomas Kolrep von der *Core Facility BioSupraMol* der Freien Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie¹.

Die intensiven Signale bei 494 u/e gehören zu einfach ionisierten α -6T-Molekülen mit unterschiedlichen Isotopenzusammensetzungen. Auf Grund der hohen Intensität dieses Signals im Vergleich zu den restlichen Signalen von niedrigeren Verhältnissen von Masse zu Ladung (m/e) kann von einer hohen Probenreinheit ausgegangen werden. Die Signale bei kleineren m/e -Werten setzen sich aus Molekülfragmenten, mehrfach ionisierten Molekülonen

¹ Meinem Kollegen Daniel Przyrembel danke ich an dieser Stelle für die Herstellung des Kontaktes.

Abbildung 3.1: Massenspektrum von α -6T der Firma *SynCom*. Das intensivste Signal gehört zu einem kompletten, einfach ionisierten α -6T-Molekül. Verwendet wurde ein Varian MAT 711 MASPEC msw/A303 mit einer Elektronenstoßionisation von 40 eV, einer Festprobenheizung von 40 °C und einer kinetischen Energie der Ionen von 8 keV.



und Verunreinigungen zusammen. Die Bedeutung dieser Untersuchung zeigt sich darin, dass bei einer ersten Charge von α -6T des Herstellers *Sigma Aldrich* das Signal von einfach ionisierten α -6T-Molekülen unterhalb der Nachweisgrenze liegt (Anhang A.1, Abb. A.1 und A.2). Nach Beginn der Messungen stellte die Arbeitsgruppe *Koch* der Humboldt Universität Berlin noch weiteres α -6T zur Verfügung. Ein Massenspektrum dieser Probe ist in Abb. A.3 gezeigt. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden ausschließlich an α -6T der Firma *SynCom* durchgeführt.

Schwingungsspektroskopie von α -6T Da Absorptions- und Photolumineszenzspektren eine starke Kopplung elektronischer Anregungen an Vibrationsmoden zeigen, wurden als weitere Voruntersuchung zu den zeitauflösenden Photoemissionsexperimenten Infrarot-Spektren² und Raman-Spektren³ aufgenommen. Diese wurden mit Hilfe von Daniel Przyrembel unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Spandel und mit Hilfe der Arbeitsgruppe Hasenstab-Riedel von Herrn Dr. habil. Helmut Beckers durchgeführt und mit DFT-Rechnungen⁴ von Daniel Przyrembel verglichen.

Die theoretischen Grundlagen sind in der Lehrbuchliteratur [98] zu finden.

Die Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie sind in Abb. 3.2 dargestellt. Der für Kapitel 4 relevante Bereich ist vergrößert im unteren Teil der Abb. 3.2 zu sehen. Sowohl die Raman-Spektren als auch die IR-Spektren zeigen intensive Banden um 0,18 eV. Es fällt auf, dass die IR-aktiven Banden nicht Raman-aktiv sind und umgekehrt, wie es für ein symmetrisches Molekül zu erwarten ist. Alle Banden in diesem Bereich sind Schwingungen von C-C-Doppelbindungen zuzuordnen [42, 71, 99]. Der starke Untergrund der Spektren ist auf Fluoreszenz zurückzuführen.

In Abb. 3.3 werden die gemessenen IR- und Raman-Spektren mit simulierten Spektren verglichen. Obwohl die berechneten Spektren energetisch leicht von den Messungen abweichen, beschreiben sie die gemessenen Ergebnisse zufriedenstellend. Die Berechnungen bestätigen, dass die Signale zwischen 1000 bis 1600 cm^{-1} (0,12-0,20 eV) von Schwingungen im C-C-Doppelbindungsgerüst des Moleküls kommen, während der Zustand bei 3070 cm^{-1} (0,38 eV) von C-H-Schwingungen stammt.

Da die Absorptionsbanden von α -6T-Molekülen in einer Matrix und in dünnen Filmen eine Progressionsstruktur mit 0,18 eV zeigen (Abschnitt 2.1 und 2.6.2), bestätigen diese Messungen, dass als Ursache für die Progression C-C-Doppelbindungsschwingungen in Frage kommen. Ihr Einfluss auf UV/Vis-Messungen ist Bestandteil von Kapitel 4.2.

² Nicolet *iS10* von *Thermo Scientific*; 30 Wiederholungen mit einer Auflösung von 0,482 cm^{-1} und einer Messgeschwindigkeit von 44 s im Bereich von 4000 bis 525 cm^{-1}

³ *MultiRAM* der Firma *Bruker*; Auflösung bei den Messungen: 4 cm^{-1} bei einer Schrittweite von 1 cm^{-1} in einem Bereich von 4000 bis 43 cm^{-1}

⁴ Symmetriegruppe von α -6T C_{2h} (Abschnitt 2.1); Funktional *B3LYP* mit *G3MP2Large*

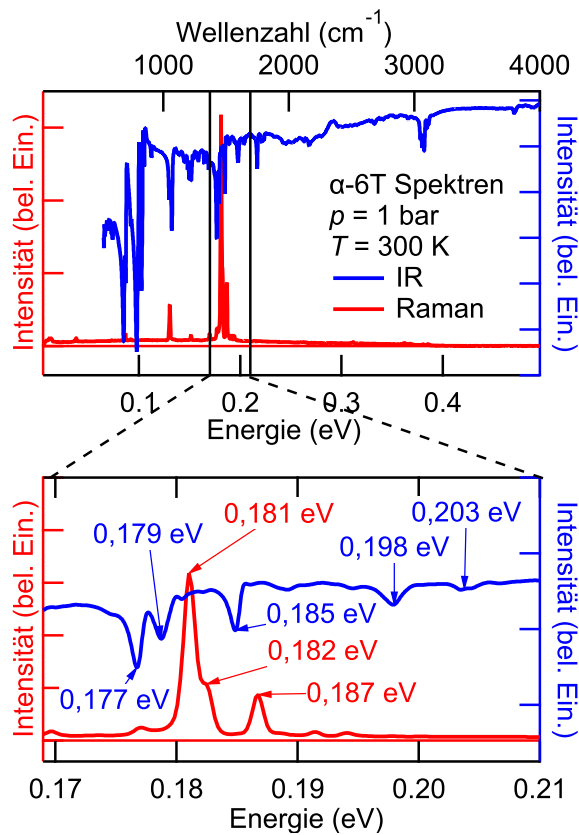


Abbildung 3.2: Raman- und IR-Spektrum von α -6T, aufgenommen im Institut für Chemie der Freien Universität Berlin. Die energetischen Positionen von Zuständen in einem für diese Arbeit relevanten Bereich sind im vergrößerten Bild angegeben.

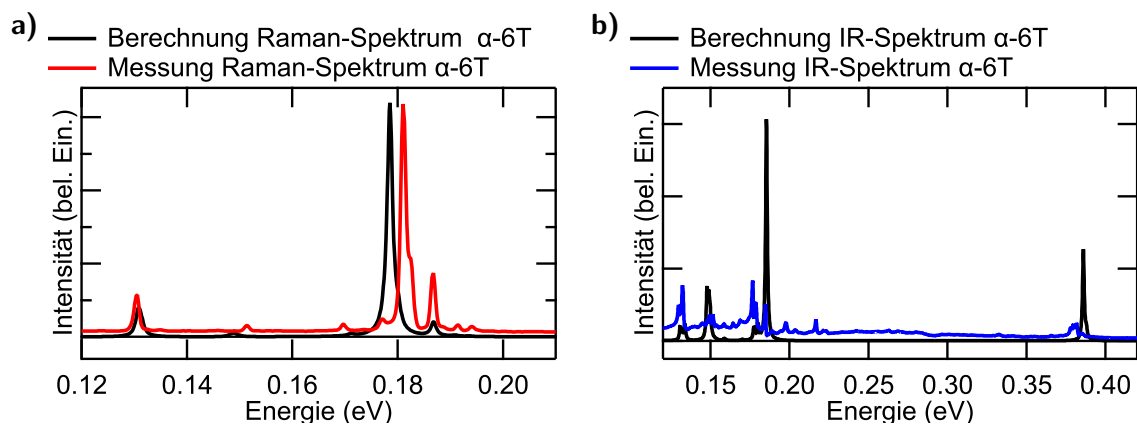


Abbildung 3.3: Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Raman- und DFT-IR-Berechnungen von α -6T im Vergleich mit gemessenen Spektren.

3.2 Probenpräparation

Präparation der Gold(1 1 1)-Oberfläche Für die Präparation von α -6T-Filmen auf Gold muss im ersten Schritt eine glatte Au(1 1 1)-Oberfläche erzeugt werden. Auch α -6T-Reste von vorherigen Messungen, insbesondere Schwefel, müssen vor der Präparation einer neuen Schicht entfernt werden. Hierzu wird ein Goldkristall in (1 1 1)-Orientierung (Firma *Mateck*) durch Zyklen aus Ionenbeschuss⁵ und anschließenden Ausheilvorgängen⁶ behandelt bis eine Untersuchung mit Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) das Muster der Fischgrätenüberstruktur (eng.: *herringbone reconstruction*) zeigt [100].

Präparation von α -6T-Schichten Nachdem eine saubere Oberfläche hergestellt worden ist, kann diese mit α -6T bedampft werden. Der hierzu verwendete Molekülverdampfer wurde von Dr. Daniel Brete im Rahmen seiner Doktorarbeit entworfen und charakterisiert und ist in dieser detailliert beschrieben [101]. Weiterführende relevante Angaben für diese Arbeit sind in Abschnitt 3.5.2.3 gegeben.

Der Verdampfer wird auf 260 °C vorgeheizt⁷. Bei dieser Temperatur sublimiert α -6T. Auf Grund der thermischen Stabilität von α -6T fragmentieren die Moleküle nicht [103]. Eine Quarzwaage wird vor den Verdampfer gebracht und es wird die Bedampfungsrate gemessen. Da der Verdampfer einen geringen Verteilungsquerschnitt hat, ist es nicht möglich während des Bedampfens der Probe die Rate zu messen. Daher wird, nachdem sich die Rate stabilisiert hat, die Quarzwaage zur Seite gebracht und die Probe vor dem Verdampfer positioniert. Nach der Bedampfungszeit wird noch einmal die Bedampfungsrate gemessen. Ein typischer Ratenverlauf, wie er mit der Quarzwaage detektiert wird, ist in Abb. 3.4 abgebildet. Die auftretenden Ausschläge beim Öffnen und Schließen der Verschlusskappe sind auf die Mittelungsprozedur und die Umrechnung der Frequenzänderung in die Aufdampftrate zurückzuführen. Zur Bestimmung der Bedeckung wurde der Mittelwert der Rate vor und nach der Probenbedampfung herangezogen. Beim Bedampfen werden üblicherweise Raten von 2,0 bis 3,2 Å/min erreicht. Der Au(1 1 1)-Kristall wurde beim Bedampfen auf Raumtemperatur (23 °C) gehalten.

3.3 Thermische Desorptionsspektroskopie

Dieses Kapitel widmet sich der Auswertung der TD-Spektren, den experimentellen Grundlagen, die für die Untersuchung von α -6T beachtet werden, sowie den Besonderheiten bei den verwendeten Messaufbauten.

⁵ *Ion Bombardment Gun* von *Eurovac*; Ar⁺-Ionen; $t = 10$ min @ 1000 V, Ionenstrom: 8 μ A @ ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mbar

⁶ Heizrate: 1 K/s; 10 min @ 600 °C; Abkühlrate: 1 K/s; Temperatursteuerung: Typ K-Thermoelement; Elektronenstoßheizung @ 1000 V; Regelung des Emissionsstroms mit einem *Eurotherm 3508* der Firma *Invensys*

⁷ Der Schmelzpunkt von α -6T liegt bei 300 °C [102].

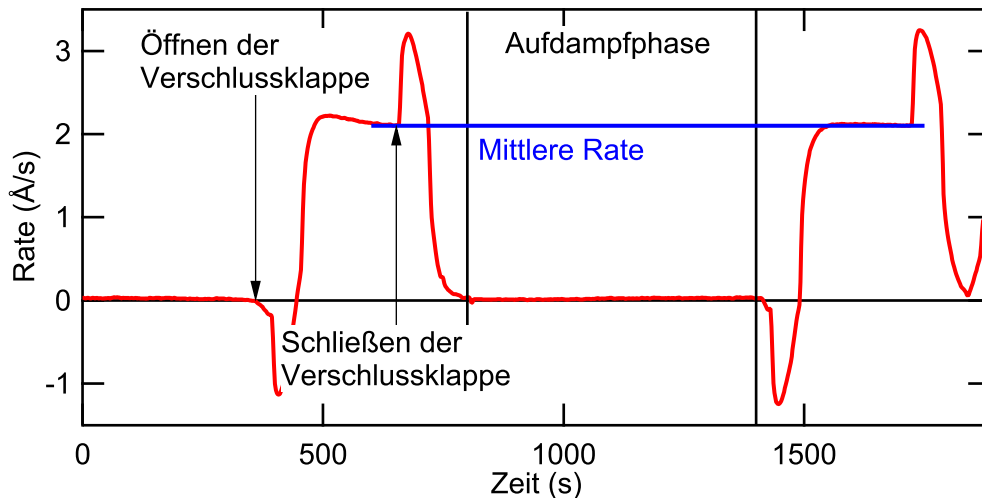


Abbildung 3.4: Quarzwaagensignal von α -6T. Die auftretenden Ausschläge sind auf das Öffnen und Schließen der Verschlussklappe des Verdampfers vor dem Schwingquarz zurückzuführen. Die blaue Linie gibt die mittlere Rate während des Bedampfungsvorgangs an.

3.3.1 Arrhenius-Auftragung

In dieser Arbeit werden die TD-Messkurven durch eine Arrhenius-Auftragung ausgewertet. Hierbei wird der natürliche Logarithmus der Polanyi-Wigner-Gleichung (2.10) gebildet:

$$\begin{aligned}
 \ln(r_{\text{Des}}(T)) &= \ln\left(-\frac{d\Theta(T)}{dT}\right) \\
 &= \ln\left(\frac{\nu_n}{\beta}\right) + n \cdot \ln(\Theta(T)) - \frac{E_{\text{Des}}}{RT} \\
 \underbrace{\ln\left(-\frac{d\Theta(T)}{dT}\right) - n \cdot \ln(\Theta(T))}_{y_n} &= \underbrace{\ln\left(\frac{\nu_n}{\beta}\right)}_a + \underbrace{\left(-\frac{E_{\text{Des}}}{R}\right)}_b \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x. \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

In einem Graphen wird dann y_n über $1/T$ aufgetragen. Bei der richtigen Reaktionsordnung n ergibt sich eine Gerade der Art $y_n = a + b \cdot x$, deren Steigung $b = -E_{\text{Des}}/R$ und deren y-Achsenabschnitt $a = \ln(\nu_n/\beta)$ ist. Daraus folgt die Desorptionsenergie

$$E_{\text{Des}} = -b \cdot R \quad (3.2)$$

und der Frequenzvorfaktor

$$\nu_n = \beta \cdot e^a. \quad (3.3)$$

Arrhenius-Darstellungen der simulierten Daten aus Abb. 2.17 sind in Abb. 3.5 mit Geradenanpassungen nach (3.1) dargestellt. Die Annahme einer falschen Reaktionsordnung führt zu abweichenden Ergebnissen beim Frequenzfaktor, während der Wert der Steigung $b = -E_{\text{Des}}/R$ nicht beeinflusst wird. Dies zeigt Abb. 3.6. Eine passende Reaktionsordnung erkennt man daran, dass der Kurvenverlauf in der Arrhenius-Darstellung im Bereich der maximalen Desorptionsrate (senkrechte schwarze Linie in Abb. 3.6) mit den Werten tieferer Temperaturen eine Gerade bildet (wie bei der rot dargestellten Kurve in Abb. 3.6). Bei einer zu klein angenommenen Desorptionsordnung liegen die Werte um den Punkt maximaler Desorptionsrate unter der Geraden (grüne Kurve), bei einer zu groß angenommenen Desorptionsordnung (blaue Kurve) darüber.

Für die Bestimmung des Frequenzfaktors ν muss die Polanyi-Wigner-Gleichung (2.10)

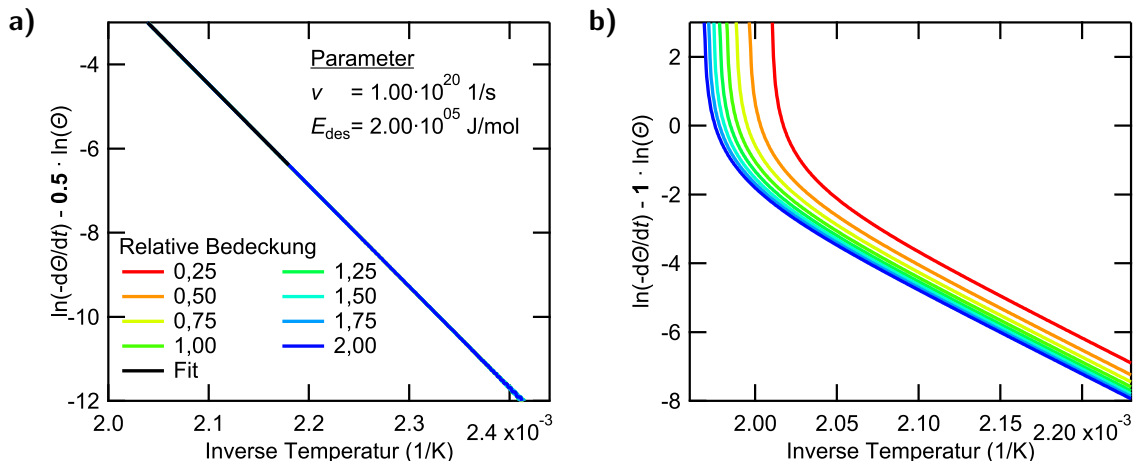
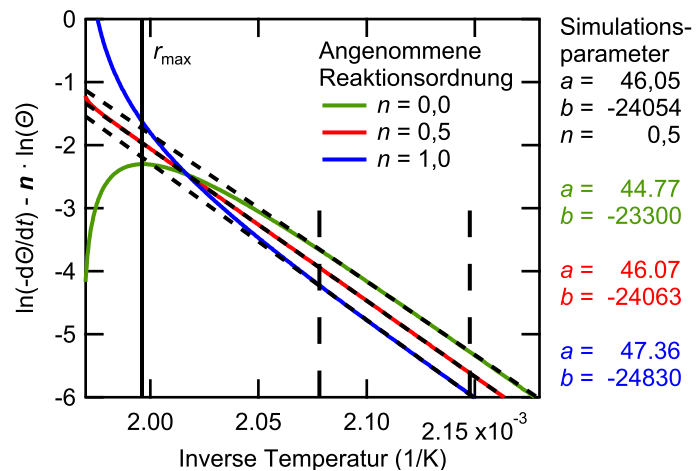


Abbildung 3.5: Arrhenius-Darstellungen der simulierten Daten aus Abb. 2.17 (für $n = 0,5$).

a) Die Arrhenius-Darstellung liefert mit der passenden Desorptionsordnung n für alle Bedeckungen Geraden, die aufeinander liegen. Aus dem y-Achsenabschnitt a erhält man den Frequenzfaktor $\nu = \beta \cdot e^a$. Aus der Steigung b lässt sich mit $E_{\text{Des}} = -b \cdot R$ die Desorptionsenergie berechnen.

b) Bei der Annahme einer falschen Desorptionsordnung (im Beispiel $n = 1$) liegen die Kurven unterschiedlicher Bedeckungen nicht aufeinander. Bei hohen Temperaturen weicht der Kurvenverlauf von einer Geraden ab (näheres in Abb. 3.6).

Abbildung 3.6: Einfluss der Reaktionsordnung auf die Arrhenius-Darstellung. Eine Skalierung der y-Achse entsprechend einer falschen Reaktionsordnung in der Arrhenius-Darstellung verfälscht den Frequenzfaktor $\nu = \beta \cdot e^a$ (y-Achsenabschnitt a) stark, während sich die Steigung $b = -E_{\text{Des}}/R$ nur gering ändert. Die bei der Simulation der Daten verwendete Desorptionsordnung erkennt man daran, dass die Auftragung im Bereich der maximalen TDS-Rate (schwarze vertikale Linie) mit den Werten bei niedrigeren Temperaturen eine Gerade bildet.



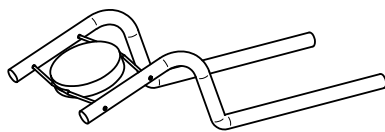


Abbildung 3.7: Für die TD-Messungen wurde eine Kristallaufhängung verwendet, bei der der Kristall an dünnen Tantaldrähten aufgehängt ist. Referenz [101] entnommen.

mit der relativen Bedeckung (2.5) verwendet werden. Wird hingegen mit einer dimensionsbehafteten Bedeckung die Auswertung durchgeführt, muss diese bei der Berechnung des Frequenzfaktors, wie im Anhang A.2 gezeigt, berücksichtigt werden. Die Überlagerung von thermischen Desorptionsspeaks kann die Auswertung erschweren.

3.3.2 Experimentelle Grundlagen der TDS

Für Messungen zur TDS, wie sie im Kapitel 2.8 beschrieben werden, ist es wichtig, dass der Substratkristall präzise geheizt werden kann ohne größere Flächen in der Probenumgebung zu erwärmen. Dadurch wird gewährleistet, dass im Wesentlichen nur Moleküle vom Kristall desorbieren und nicht von dessen Umgebung. In dem verwendeten Aufbau wird dies dadurch realisiert, dass der Kristall an dünnen Tantaldrähten aufgehängt ist. Dies ist in Abb. 3.7 dargestellt. Des Weiteren muss die Temperatur der Kristalloberfläche genau bestimmt werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Hierfür ist am Kristallrand eine Bohrung ausgeführt, in die das Thermoelement eingeführt wird und so Temperaturmessungen ermöglicht. Weiterhin sollte der Abstand zwischen dem Kristall und dem QMS im Bereich weniger Zentimeter liegen, damit möglichst viele der desorbierenden Moleküle in das Massenspektrometer gelangen.

Repräsentative Molekülfragmente Bevor mit den Untersuchungen der thermischen Desorptionsspektroskopie begonnen werden kann, muss eine repräsentative Masse bestimmt werden. Anhand des Massenspektrometersignals aus Abb. 3.19 kann man erkennen, bei welchen Verhältnissen von m/q Untersuchungen von α -6T erfolgversprechend sind.

Ein m/q , das für TD-Untersuchungen genutzt werden kann, soll ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis liefern und sollte einen m/q -Wert unter 200 u/e haben, damit es mit unterschiedlichen Massenspektrometern untersucht werden kann (S. 42).

Des Weiteren lässt sich auch durch die Untersuchung des Signals von unterschiedlichen Ionisationsfragmenten feststellen, ob die Fragmentierung der Moleküle auf der Probenoberfläche oder im Ionisator des Massenspektrometers erfolgt. Verhalten sich die Desorptionssignale von unterschiedlichen m/q -Werten proportional, ist dies ein Nachweis dafür, dass die Moleküle als Ganzes von der Oberfläche desorbieren. Liefern unterschiedlich schwere Molekülfragmente unterschiedliche Desorptionsratenkurven, so fragmentieren die Moleküle bereits an der Probenoberfläche. Die unterschiedlichen Ratenkurven würden dann durch die unterschiedlichen Desorptionsenergien und Frequenzfaktoren der Molekülfragmente verursacht werden.

Abbildung 3.8 zeigt normierte TD-Kurven verschiedener m/q -Werte, die von der gleichen Probe stammen. Die Messkurve vom einfach ionisierten Molekül bei 494 u/e, dem doppelt ionisierten Molekül oder dem mittig zerbrochenen Molekül bei 247 u/e und die der kleineren Molekülfragmente zeigen alle einen identischen Verlauf. Somit sind alle gezeigten m/q -Kurven repräsentativ für das vorgestellte System und eignen sich für die Auswertung. Weiterhin zeigt der identische Kurvenverlauf aller m/q -Werte, dass die Fragmentierung der Moleküle erst im Ionisator des Massenspektrometers erfolgt und nicht auf der Probenoberfläche.

In dieser Arbeit wird $m/q = 69$ u/e für TDS-Messungen festgelegt. Ein mögliches α -6T-Fragment mit einer Masse von 69 u ist als Inset in Abb. 3.10 abgebildet.

Abbildung 3.8: Normierte Darstellung des Signals von verschiedenen Werten u/e von TD-Messungen von α -6T auf Au(111). Die ausgewählten u/e -Werte zeigen das gleiche Verhalten in den TD-Messungen.

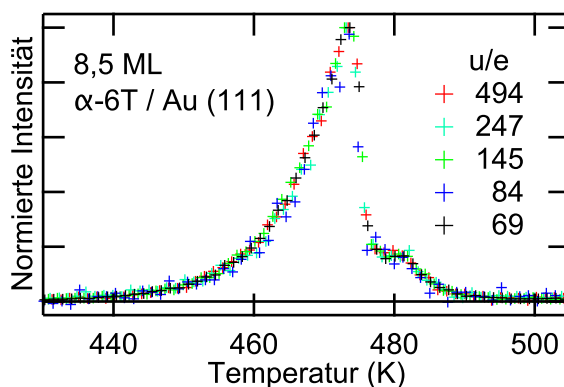
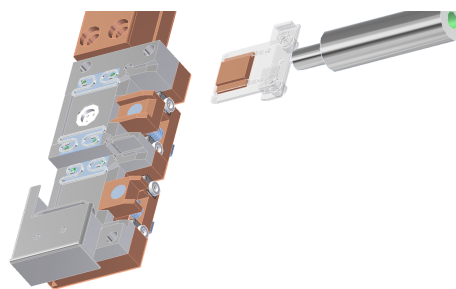


Abbildung 3.9: Für die Photoemissionsmessungen wurde ein Kristall verwendet, der auf einem austauschbaren Probenplättchen gehalten ist (Probenhalter und Kristall auf Probenplättchen mit Transferwerkzeug).



Vergleichbarkeit der TD-Messungen Aus versuchstechnischen Gründen wird die TDS für die Analyse der Desorptionseigenschaften und die PES in zwei unterschiedlichen Vakuumkammern durchgeführt. Dies ist notwendig, da der Substratkristall bei den Photoemissionsexperimenten austauschbar sein sollte. Die Kristallbefestigung für die PES ist in Abb. 3.9 dargestellt. Auch ist es nicht möglich das Massenspektrometer, das für die Analyse der Desorptionseigenschaften verwendet wird, in der Kammer für die PES zu installieren.

Nach den Photoemissionsexperimenten werden von den untersuchten Filmen TD-Messungen zur Kontrolle der aufgedampften Schichtdicken durchgeführt, die aber nicht zur Untersuchung der Desorptionseigenschaften herangezogen werden.

Um die Vergleichbarkeit der Messungen zwischen den beiden Kammern sicherzustellen, wurden gleiche Schichtdicken in beiden Kammern untersucht und verglichen. Die schwarze Kurve in Abb. 3.10 wurde mit einem *Pfeiffer QMG700*⁸ aufgenommen. Mit diesem Massenspektrometer wurden auch die Messungen aufgenommen, die zur Bestimmung der Desorptionseigenschaften benutzt wurden. Die rote Kurve wurde gleichzeitig von derselben Probe mit einem *Pfeiffer QMG220 M2* aufgenommen⁹. Die blaue Kurve wurde mit einem *Pfeiffer QMG220 M2* in der Kammer aufgenommen, in der die Photoemissionsexperimente durchgeführt werden. Die konstanten Heizrampen werden mit einem *Eurotherm 3508* der Firma *Invensys* gesteuert. Man sieht, dass der qualitative Verlauf der normierten Spektren in beiden Kammern und mit den unterschiedlichen Massenspektrometern vergleichbar ist.

Die blaue Kurve der Desorptionsrate weicht bei hohen Temperaturen leicht von den anderen beiden Kurven ab. Dies liegt daran, dass in der Kammer für die Photoelektronenspektroskopie der Kristall anders montiert ist. Bei den Messungen für die rote und die schwarze Kurve ist der Goldkristall an dünnen Tantaldrähten aufgehängt (Abb. 3.7). Bei der Messung für die Photoelektronenemissionsexperimente (blaue Kurve) ist der Kristall auf einem transferierbaren Molybdänplättchen befestigt (Abb. 3.9). Bei der Halterung auf dem Plättchen erwärmt sich beim Heizen die Umgebung des Kristalls stärker, so dass auch von dem Molybdänplättchen Moleküle desorbieren können, die bei höheren Temperaturen das Messergebnis leicht verfälschen.

⁸ Das *QMG700* kann Masse-Ladung-Verhältnisse bis zu 1200 u/e messen.

⁹ Das *QMG200 M2* kann bis zu einem Masse-Ladung-Verhältnis von 200 u/e messen.

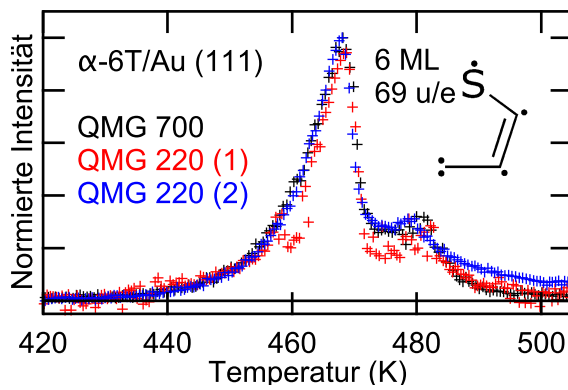


Abbildung 3.10: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der TDS. Die normierten Spektren wurden mit unterschiedlichen QMS und unterschiedlichen Kristallhaltungen in unterschiedlichen experimentellen Aufbauten aufgenommen. Das Inset zeigt ein mögliches α -6T-Fragment mit einer Masse von 69 u.

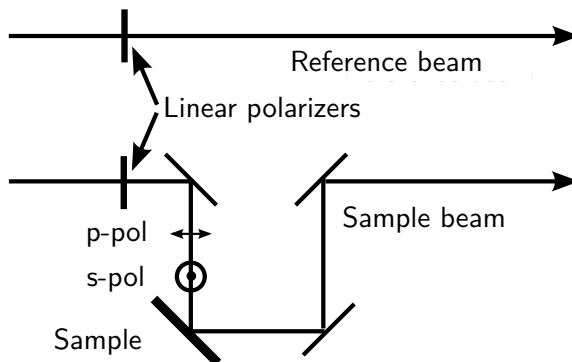


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau der verwendeten Reflektionseinheit des UV/Vis-Spektrometers. Referenz [104] entnommen.

3.4 UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionseigenschaften von Molekülen können stark von ihrer Umgebung abhängen. Für die optischen Eigenschaften von α -6T spielen die Aggregatbildung und die Ankopplung an die Grenzschicht zum Substrat eine wichtige Rolle. Daher ist es für die experimentelle Bestimmung der Exzitonendynamik, die in dieser Arbeit untersucht wird, wichtig, die optischen Eigenschaften dünner α -6T-Filme zu bestimmen.

In dieser Arbeit wird der Unterschied zwischen Reflektionsspektren von α -6T-Filmen auf Quarz und Gold für s- und p-Polarisationen untersucht. Für metallische Oberflächen und Isolatoroberflächen wurden unterschiedliche Molekülanordnungen beobachtet (Abschnitt 2.3). Durch die für diese Arbeit angefertigten Messungen können Erkenntnisse über die Grenzschicht zwischen den Molekülen und dem Substrat sowie über die räumliche Anordnung der Moleküle erlangt werden. Durch Absorptionsmessungen mit Energien, die sich im Bereich der Anregungsenergie des Exzitons bewegen, kann man weiterhin zuverlässig bestimmen, bei welchen Photonenenergien optische Übergänge resonant angeregt werden können.

3.4.1 Das UV/Vis-Spektrometer

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde ein kommerzielles Spektrometer¹⁰ verwendet, das Messungen mit ultraviolettem (UV) und sichtbarem (Vis) Licht ermöglicht (UV/Vis-Spektrometer). Das Spektrometer verfügt über einen Proben- und einen Referenzstrahlengang. Zusätzlich zu der serienmäßigen Transmissionseinheit, mit dem in Dioxan gelöstes α -6T untersucht wurde, wurde das Spektrometer um eine selbst entwickelte Einheit zur Messung von Reflektionsabsorptionsspektren erweitert [104]. Der schematische Aufbau dieser ist in Abb. 3.11 dargestellt.

¹⁰ *Lambda 850 High Performance Spectrophotometer, Perkin Elmer*

Der Messaufbau Zuerst wird im Spektrometer Weißlicht erzeugt. Über zwei Gitter wird das Weißlicht monochromatisiert. Der monochromatische Strahl wird mit einem Spiegel abwechselnd in einen Messstrahlengang und einen Referenzstrahlengang geleitet. In beiden Strahlengängen befindet sich ein Polarisator, um Messungen mit s- und p-Polarisation durchführen zu können. Nach der Messstrecke werden beide Strahlengänge im Wechsel mit demselben Photonenverstärker gemessen. Der Referenzstrahlengang dient der Berücksichtigung von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle.

Transmissionsmessungen Bei Transmissionsmessungen von α -6T in Dioxan wird im Messstrahlengang zuerst eine Untergrundmessung des verwendeten Lösemittels durchgeführt. Anschließend wird in der gleichen Küvette das Lösemittel mit der Probe gemessen. Aus dem Quotienten der Intensitäten der beiden Messungen wird das Absorptionsverhalten bestimmt. Dabei ist die Extinktion A einer Probe als der negative dekadische Logarithmus als das Verhältnis der Lichtintensität I nach der Wechselwirkung mit der Probe zur einfallenden Lichtintensität I_0 (Referenzmessung)

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.4)$$

definiert.

3.4.2 Differenz-Reflektions-Spektroskopie

Eine detaillierte Darstellung über die optische Differenz-Reflektions-Spektroskopie von dünnen molekularen Filmen ist in [105] gegeben. Im Nachfolgenden sollen lediglich die wichtigsten Aspekte am konkreten Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten Systems α -6T auf Au(111) zusammengefasst werden.

Wie Abb. 3.11 entnommen werden kann, wird der Messstrahl bei den Reflektionsmessungen in einem 45° Winkel zur Reflektionsebene über drei Aluminiumspiegel und die Probe gelenkt. Daher schreibt sich die Intensität nach der Reflektionseinheit wie folgt:

$$I = I_0 \cdot R_{\text{Spiegel}}^3 \cdot R_{\text{Probe}}, \quad (3.5)$$

wobei R_{Spiegel} die Reflektivität der Aluminiumspiegel ist. Die Reflektivität des Systems kann abgekürzt als $R_S(\text{Probe}) = R_{\text{Spiegel}}^3 \cdot R_{\text{Probe}}$ geschrieben werden. $R_{\text{Probe}} = R_{6T}$ ist die Reflektivität der α -6T-Schicht auf Au(111) auf Glimmer. Bei der Referenzmessung der Reflektivität ist $R_{\text{Probe}} = R_{\text{Au}}$ die Reflektivität des reinen Goldsubstrats. Stellt man das Messsignal, wie in der Absorptionsspektroskopie üblich, logarithmiert dar, ergibt sich:

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(R_{\text{Spiegel}}^3 \cdot R_{\text{Probe}}). \quad (3.6)$$

Beispiele für diese Reflektionsmessungen sind im oberen Bereich von Abbildung 3.12 dargestellt. Zum weiteren Auswerten wird die Differenz der Messsignale vom reinen Goldsubstrat und der Messung vom Substrat mit α -6T-Film $-\Delta \log(R)$ betrachtet:

$$-\Delta \log(R) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{Au}} + \log\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\alpha\text{-6T}}. \quad (3.7)$$

Für diese gilt:

$$-\Delta \log(R) = -(\log(R_{\text{Spiegel}}^3 \cdot R_{6T}) - \log(R_{\text{Spiegel}}^3 \cdot R_{\text{Au}})) \quad (3.8)$$

$$= -(\log(R_{6T}) - \log(R_{\text{Au}})). \quad (3.9)$$

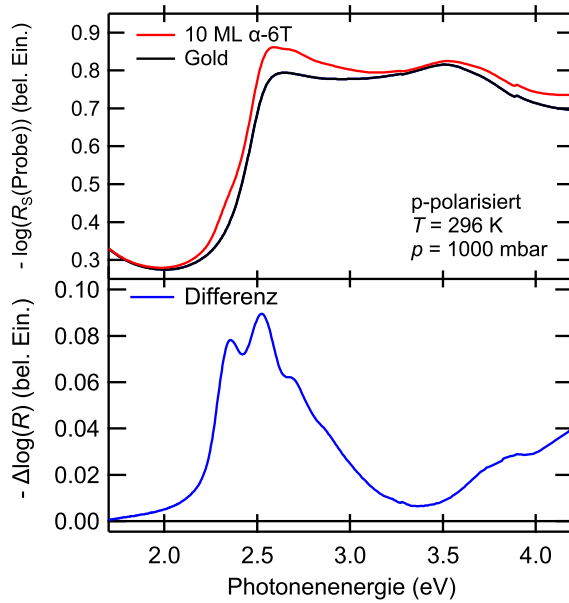


Abbildung 3.12: Aus der Differenz einer Messung der reinen Goldoberfläche und einer Messung der gleichen Goldprobe mit einer dünnen α -6T-Schicht wird das Differenz-Reflektions-Spektrum gebildet.

Der Ausdruck $-\log(R_{\text{Au}})$ entspricht dem Signal des reinen Goldsubstrats. In der Auswertung wird (3.9) in der Kurzschreibweise

$$-\Delta \log(R) = -\Delta \log(R_{6T}) \quad (3.10)$$

dargestellt, wie sie im unteren Teil von Abb. 3.12 gezeigt ist. Für weitere Details sei hier auf die Arbeiten [101] und [104] verwiesen.

Polarisationsabhängigkeit bei UV/Vis-Messungen Durch Messungen mit p- und s-polarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von 45° lassen sich Aussagen über die strukturelle Anordnung von Molekülen auf der Oberfläche treffen. Dies lässt sich am Beispiel eines länglichen Moleküls, dessen Übergangsdipolmoment entlang der langen Molekülachse ausgerichtet ist, wie es bei α -6T der Fall ist, gut erkennen. Abbildung 3.13 veranschaulicht die Wechselwirkung von polarisiertem Licht mit Molekülen auf unterschiedlichen Oberflächen in unterschiedlichen Anordnungen. Ist das Übergangsdipolmoment der Moleküle senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet, können die Moleküle nur mit p-polarisiertem Licht angeregt werden, da das elektrische Feld von s-polarisiertem Licht keine Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzt. Ist das Übergangsdipolmoment der Moleküle parallel zur Oberfläche orientiert, können Übergänge auf Grund unterschiedlicher Domänen mit s- und p-polarisiertem Licht angeregt werden.

Zeigen Differenz-Reflektionsmessungen ein Signal mit p-polarisiertem Licht jedoch kein Signal mit s-polarisiertem Licht, kann davon ausgegangen werden, dass das Dipolmoment der Moleküle senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet ist. Sind die Spektren von s- und p-polarisiertem Licht sehr ähnlich, ist das Übergangsdipolmoment der Moleküle parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet.

Experimentelle Vorgehensweise für UV/Vis-Messungen Bei dem hier verwendeten Aufbau werden die Messungen bei Raumtemperatur (ca. 23°C ; 296 K) und Umgebungsdruck (ca. 1000 mbar) durchgeführt. Die verwendeten Substrate¹¹ werden mit einer getemperten 300 nm dicken Goldschicht geliefert, die sich durch große Au(111)-Terrassen auszeichnet [101]. Zuerst wird vom verwendeten Substrat ein Referenzspektrum aufgenommen. Danach wird dieses Substrat in die Ultrahochvakuum-Kammer eingeschleust. Ohne das Substrat

¹¹ Georg Albert, PDV-Beschichtungen, Silz, Deutschland

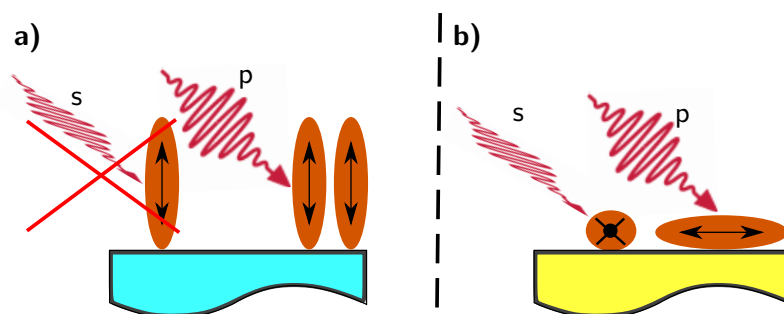


Abbildung 3.13: a) Stehen die Moleküle mit ihrem Übergangsdipolmoment senkrecht zur Oberfläche auf der Oberfläche, können elektrische Übergänge mit p-polarisiertem Licht angeregt werden, nicht aber mit s-polarisiertem Licht.

b) Liegen die Moleküle mit ihrem Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche, können auf Grund unterschiedlicher Domänen s- und p-polarisiertes Licht Übergänge anregen.

durch Ionenbeschuss oder andere Verfahren weiter zu behandeln, wird auf diesem Substrat ein α -6T-Film, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, präpariert. Diese Probe wird dann aus dem Vakuum ausgeschleust und bei Normalbedingungen im UV/Vis-Spektrometer gemessen. Durch Bildung der Differenz des Referenzspektrums des Substrats und des Substrats mit α -6T-Film werden die in Abschnitt 4.2 diskutierten Messkurven erhalten.

3.5 Photoelektronenspektroskopie

Der experimentelle Aufbau für zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie besteht aus einem Lasersystem zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse und einer Ultrahochvakuumapparatur. Das Lasersystem wird in Abschnitt 3.5.1 beschrieben. Die Ultrahochvakuumapparatur wird mit ihren Hauptmerkmalen in Abschnitt 3.5.2 charakterisiert.

3.5.1 Das Lasersystem

Das für die Elektronenspektroskopie verwendete Lasersystem wurde von mir zu Beginn der Arbeit am Max-Born-Institut Berlin abgebaut und an der Freien Universität Berlin wieder aufgebaut, erweitert und in Betrieb genommen. Eine Skizze des Laseraufbaus ist in Abb. 3.14 dargestellt. Das Lasersystem bestand aus einem Pumplaser der *Verdi*-Serie der Firma *Coherent*, der kontinuierliches Laserlicht (engl.: Continuous Wave) der Wellenlänge 532 nm lieferte¹². Der Pumplaser wurde mit einer optischen Leistung von 13,6 W betrieben. Ein Viertel dieser Leistung wurde zum Pumpen eines in der AG-Weinelt selbst gebauten Titansaphir-Oszillators (Ti:Sa) verwendet, der einen gepulsten Laserstrahl mit einer Zentralwellenlänge von 795 nm und einer Wiederholungsrate von 80 MHz erzeugt. Die anderen $\frac{3}{4}$ der Leistung wurden zum Pumpen eines regenerativen Verstärkers genutzt (siehe unten). Die Lichtpulse des Oszillators wurden im Kompressor eines *Legend Elite USP* der Firma *Coherent* über Gitter zeitlich aufgeweitet und dann in den regenerativen Verstärker *RegA 9050* (*Coherent*) eingekoppelt. In 28 Umläufen erfolgte eine Verstärkung auf ca. 6,5 μ J bei einer Repetitionsrate von 300 kHz. Die verstärkten Pulse wurden im zweiten Bereich des *Legend Elite USP* wieder komprimiert. Für die 2PPE-Messungen wurden die Pulse mit einem Strahlteiler auf zwei Strahlengänge aufgeteilt. Je nach Fragestellung der Messung konnten die Wellenlängen der Pulse konvertiert werden, sodass mit zwei unterschiedlichen Strahlengängen ein Spektralbereich von 199 bis 1550 nm fast komplett abgedeckt werden konnte. Hierfür stand ein Aufbau zur Erzeugung der vierten

¹² Auf Grund von Defekten musste der Pumplaser während dieser Arbeit dreimal ausgetauscht werden (die verwendeten Modelle waren: *Verdi V18*, *Verdi G18*, *Verdi G20*).

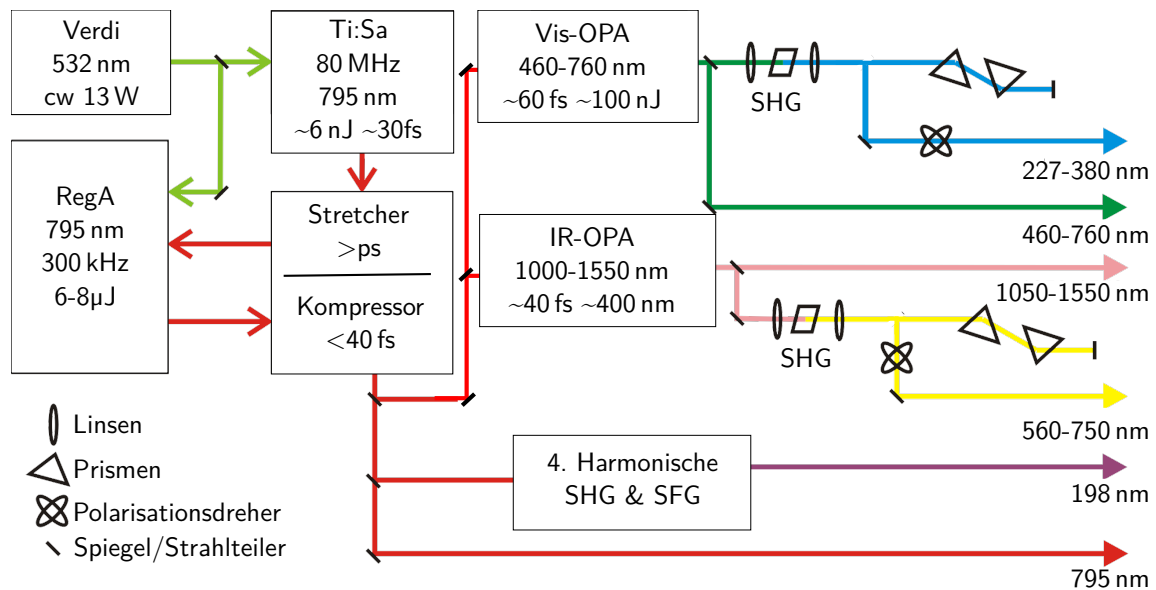


Abbildung 3.14: Skizze des verwendeten Lasersystems. In dem 480–780 nm Strahlengang ist ein zusätzlicher nicht eingezeichneter Prismenkompressor vor dem SHG-Kristall. Referenz [107] entnommen.

Harmonischen der Grundwellenlänge von 795 nm und zwei optisch parametrische Verstärker (OPA) (*Coherent; OPA 9450* und *OPA 9850*) mit Erzeugung der zweiten Harmonischen zur Verfügung. Bevor die Pulse zur Messung verwendet wurden, wurden sie kollimiert und durch Prismenkompressoren auf eine kurze Pulsdauer optimiert. Die Pulsdauern wurden in der UHV-Apparatur mittels 2PPE aus dem besetzten Oberflächenzustand einer Cu(1 1 1) oder Au(1 1 1)-Oberfläche bestimmt und lagen typischerweise bei 30 bis 60 fs. Hierzu wurden am Beginn jedes Messtages Referenzmessungen aufgenommen. Die Strahlform wurde mit einem CCD-Chip (*The Imaging Source, DMK 21AU04*) an einer zur Probenposition äquivalenten Position direkt vor der Kammer vermessen¹³ und so die ausgeleuchtete Fläche auf der Probe bestimmt. Um die notwendige Sensitivität bis zu Wellenlängen von 200 nm zu erreichen, wurde das Deckglas vom Sensorchip entfernt. Zur Bestimmung der Wellenlänge wurden verschiedene Spektrometer für die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche genutzt (*Avantes, AvaSpec-2048*, 200–1100 nm und *APE, WaveScan Laserspektrometer*, 800–1600 nm). Die Leistung wurde möglichst dicht vor der Probe mit einem Leistungsmessgerät (*Melles Griot, Broadband Power/Energy Meter 13PEM001*) bestimmt¹⁴. Die Einkopplung der Laserstrahlen in die Kammer erfolgte durch ein *Fused-Silica*-Fenster, das eine hohe Transmission für UV-Licht besitzt. Der Zeitversatz zwischen den beiden Laserpulsen wurde durch Variation der optischen Weglänge für einen der Strahlengänge mit einem Linearverschiebetisch (*Physik Instruments, M-405.DG*, Schrittweite 0,7 fs) erzeugt. Weitere Details sind meiner Diplomarbeit [106] oder weiteren Arbeiten der AG Weinelt zu entnehmen [96, 107, 108].

3.5.2 Das UHV-System

Die Photoemissionsexperimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt, um eine Verunreinigung der Oberfläche und eine energieverlustfreie Detektion der Elektronen (Energieverlust der Elektronen durch Stöße mit Restgasatomen) zu ermöglichen. Die Ultra-

¹³ Hierzu wird ein zusätzlicher Spiegel im Strahlengang benötigt. Das Einkoppelfenster in die Ultrahochvakuum (UHV)-Apparatur wird durch ein baugleiches Fenster berücksichtigt [96, Abb. 4.8].

¹⁴ Die Laserpulse haben typischerweise einen Spottedurchmesser von $16000 \mu\text{m}^2$ (290 nm) bzw. $24000 \mu\text{m}^2$ (500 nm), eine typische spektrale Breite von 50 meV bei 290 und 500 nm und Fluenzen von bis zu $20 \mu\text{Jcm}^{-2}$ bzw. $250 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Die Kreuzkorrelierte der beiden Pulse liegt zwischen 60 bis 83 fs.

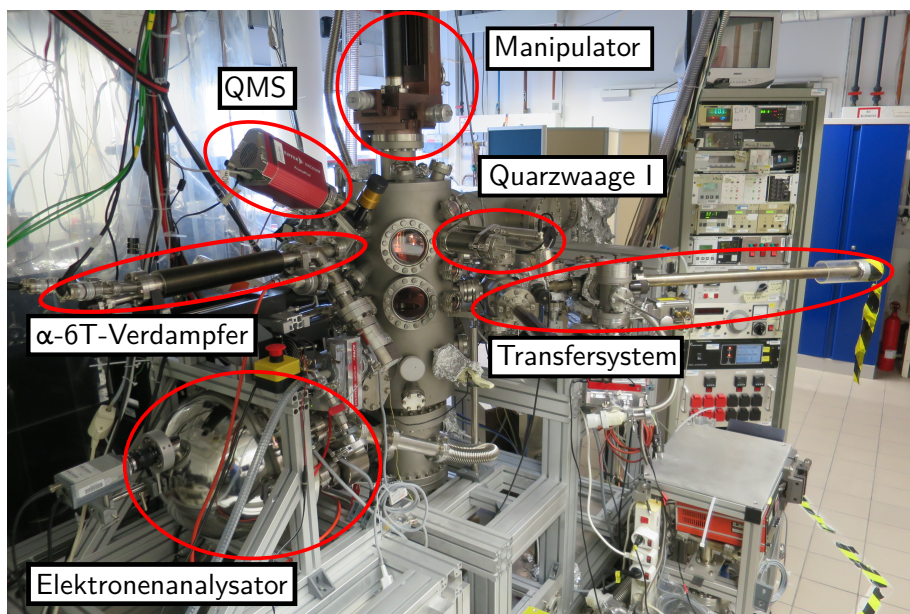


Abbildung 3.15: Foto des UHV-Systems. Die Präparationskammer (oben) mit Transfersystem und Probencharakterisierung ist durch ein Plattenventil von der Analysekammer (unten) mit dem Elektronenanalysator separierbar.

hochvakuumkammer für diese Experimente wurde von Dr. Christian Eickhoff im Rahmen seiner Doktorarbeit konstruiert und aufgebaut [96]. Am Anfang dieser Arbeit wurden die Konstruktionszeichnungen komplett überarbeitet und die Kammer vom Max-Born-Institut an die Freie Universität Berlin umgezogen und wieder in Betrieb genommen. Des Weiteren wurde ein neuer Manipulatorkopf speziell für Untersuchungen an Halbleiterproben konstruiert und charakterisiert. Dieser wird in Abschnitt 3.5.2.2 beschrieben. Ein Foto der Kammer ist in Abb. 3.15 zu finden. Die Kammer wurde mit einem dreistufigen Turbopumpensystem plus Sublimations- und Getterpumpen gepumpt, wodurch ein Basisdruck von weniger als $3 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht wurde. Die Kammer besteht aus zwei voneinander durch Plattenventile separierbaren Bereichen.

Im unteren Teil des Aufbaus befindet sich der Bereich, in dem die Photoemissionsexperimente durchgeführt wurden. Dieser ist zur Minimierung von Störfeldern mit einer μ -Metallabschirmung ausgestattet. Weiterhin befindet sich im unteren Abschnitt der Elektronendetektor *Phoibos 100* der Firma *Specs GmbH*, der genauer im Abschnitt 3.5.2.1 beschrieben wird. Zur Einkopplung der Laserstrahlen in die Kammer wurde ein *Fused-Silica*-Fenster verwendet, welches eine hohe Transparenz für UV-Strahlung hat.

Der obere Teil des Aufbaus diente der Probenpräparation und Analyse der Probenqualität. In diesem Bereich befinden sich auf zwei verschiedenen Ebenen die Verdampfer für Gold und α -6T und die beiden dazugehörigen Quarzwaagen. Auch eine Ionenkanone (*Eurovac, Varian 3keV Ion Gun*) zum Reinigen von Einkristallen, ein Quadrupol-Massenspektrometer (*QMG220 M2* der Firma *Pfeiffer*), eine Optik zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) (*Spectralead, Firma Omicron Vakuumphysik GmbH*) und ein Werkzeug zur Herstellung von Thermodrahtverbindungen sind in diesem Bereich untergebracht. Die Druckmessung im Analyse- und Präparationsbereich erfolgt über je ein Bayard-Alpert-Vakuummeter der Firma *Varian*.

Besonders wichtig für die Untersuchung von nur einmal verwendbaren Substraten ist ein Probentransfersystem. Es ermöglicht in kurzer Zeit Proben aus Umgebungsdruck in das Ultrahochvakuum zu bringen. Hierfür verfügt die Kammer über ein zweistufiges Schleusensystem und eine Probengarage für bis zu 9 Proben.

Um die Proben an die richtigen Positionen für die unterschiedlichen Untersuchungen zu

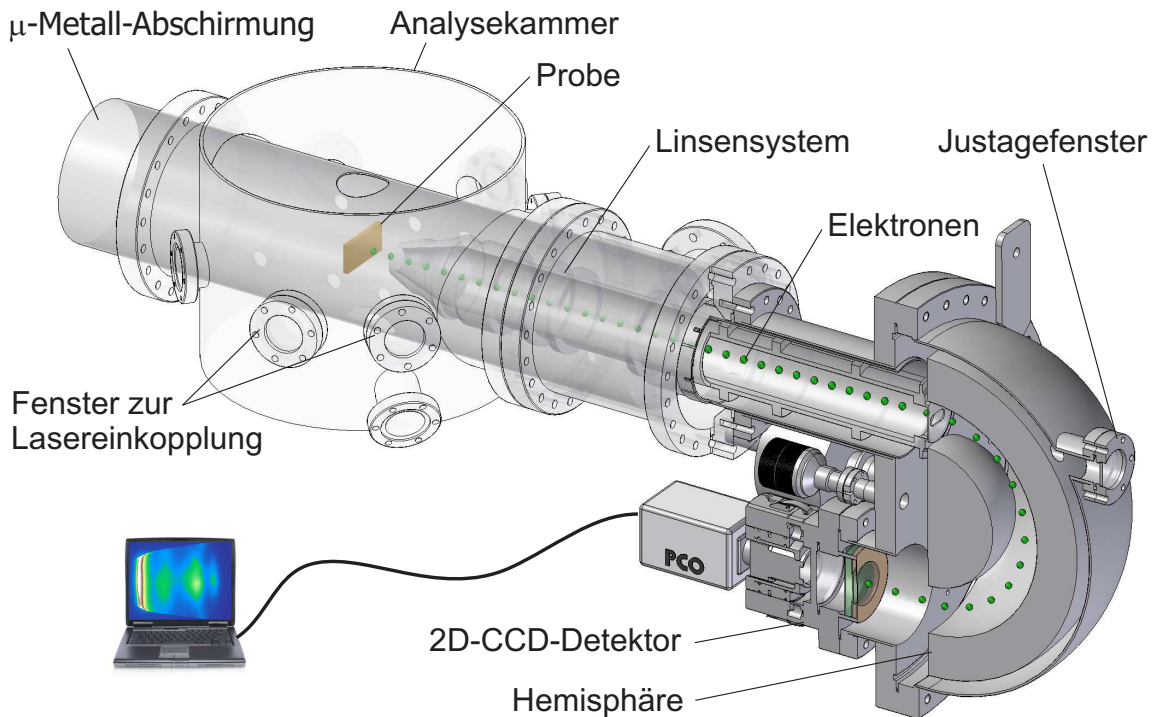


Abbildung 3.16: Darstellung des Elektronenanalysators *Phoibos 100* mit Analysekammer, μ -Metallabschirmung und Linsensystem. Die Mikrospitze ist nicht dargestellt. Referenz [96] entnommen.

bringen, verfügt die Kammer über einen Vierachsen-Manipulator mit zweifach differentiell gepumpter Drehdurchführung (*VAB, PM12-400 + HVK-St*). Er kann mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt werden. Weitere Beschreibungen sind in meiner Diplomarbeit [106] und weiteren Arbeiten zu finden [96, 107, 108].

3.5.2.1 Der Elektronenanalysator

Bei dem verwendeten Elektronenanalysator handelte es sich um einen *Phoibos 100* der Firma *SPECS GmbH*. Eine 3D-Zeichnung des Analysators mit Analysekammer und μ -Metallabschirmung ist in Abb. 3.16 abgebildet. Der Analysator besteht aus drei Hauptkomponenten:

1. Linsensystem mit Mikrospitze

Elektronen, die unter einem Winkel von bis zu $\pm 13^\circ$ emittiert werden, werden mit einer Winkelauflösung von $0,43^\circ$ auf den Detektor abgebildet. Sollen größere Emissionswinkel relativ zur Oberflächennormalen untersucht werden, muss die Probe relativ zur Spektrometerachse gedreht werden.

Die Mikrospitze dient dazu Inhomogenitäten der Austrittsarbeit zu unterdrücken¹⁵. Diese Inhomogenitäten entstehen dadurch, dass Elektronen, die von der Probe emittiert werden, analog zur Arbeit [109], im Fernfeld einer gemittelten Austrittsarbeit ausgesetzt sind. Der Bereich, über den die Mittlung erfolgt, entspricht dem Abstand des Linsensystems zur Probe und dessen Öffnungsdurchmesser. Durch die Mikrospitze ist es möglich diesen Abstand von 4 cm auf 4 mm zu reduzieren. Der Öffnungsdurchmesser des Linsensystems wird durch die Mikrospitze von 3 cm auf 2 mm reduziert. Hierdurch werden Einflüsse des Probenhalters auf die Messungen reduziert, jedoch werden die Messungen empfindlicher auf den Arbeitsabstand von der Probe zum Linsensystem.

¹⁵ Die Mikrospitze ist in Abb. 3.16 nicht dargestellt.

2. Halbkugelanalysator inklusive Eintrittsspalt

Bei dem vorliegenden Halbkugelanalysator kann eine kinetische Energie und eine Passenergie festgelegt werden. Die kinetische Energie bestimmt die zentrale Energie der Elektronen bezüglich der Fermi-Energie des Analysators, bei der die Elektronen gemessen werden sollen. Die Passenergie bestimmt die Breite des abgebildeten Energiefensters.

3. Elektronendetektor

Der Elektronendetektor (*Specs, Phoibos CCD Imaging Detector*) besteht aus einer Mikrokanalplatte (eng.: *Micro-Channel Plate (MCP)*), die die photoemittierten und energie- und eintrittswinkelselektierten Elektronen verstärkt. Die verstärkten Elektronen bilden Elektronenwolken, die einen Phosphorschirm zum Leuchten anregen. Hierbei ist die Intensität des Leuchtens in guter Näherung linear zur Zählrate der Elektronen. Der zum Leuchten angeregte Phosphorschirm wird mit einer 12 Bit CCD-Kamera (eng.: *Charge-coupled Device: ladungsgekoppeltes Bauelement*) (*PCO, Sensicam qe*) abgefilmt, deren $\frac{2}{3}$ Zoll großer Chip zur Rauschunterdrückung auf -12°C gekühlt wird. Die Bilder dieser Kamera stellen die Rohdaten dar.

Die Rohdaten werden anschließend mit einer von Dr. Martin Teichmann entwickelten Software bezüglich der Energie und dem Winkel kalibriert und gespeichert. Die Software ermöglicht auch die Steuerung der optischen Weglängen der zur Photoemission genutzten Laserpulse.

Die Datenanalyse erfolgte anschließend mit von mir entwickelten ProgrammROUTINEN mit der Software *IgorPro* von *WaveMetrics*.

Weitere Parameter zum Analysator und zum Detektor sind in den entsprechenden Anleitungen und in meiner Diplomarbeit [106] und in den Arbeiten [96, 107, 108] zu finden.

3.5.2.2 Konstruktion des Manipulatorkopfes

Am Anfang des Projekts wurde zunächst ein neuer Manipulatorkopf entworfen. Dieser wurde in der Abteilung für Feinwerkmechanik des Fachbereichs Physik der Freien Universität Berlin angefertigt. Die Neukonstruktion des Manipulatorkopfes war notwendig, da bei dem vorherigen Manipulator die Halbleiterproben durch eine Elektronenstoßheizung geheizt wurden. Bei einer Elektronenstoßheizung werden Elektronen aus einem Filament thermisch emittiert und durch eine Hochspannung auf das zu heizende Objekt beschleunigt. Durch den Aufschlag der Elektronen auf das Zielobjekt wird dies geheizt. Das führt auf Grund des punktförmigen Wärmeeintrags bei einem Halbleiterkristall zu einer makroskopischen Verspannung, die zu visuell sichtbaren Veränderungen der Halbleiteroberfläche führen kann, wie Abbildung 3.6 auf Seite 28 in [107] zeigt. Um Verspannungen im Kristall zu vermeiden, wurde bei dem neu konstruierten Manipulatorkopf die Probenbefestigung geändert. Weiterhin können auf dem neu konstruierten Manipulatorkopf Halbleiterproben über Direktstrom geheizt werden. Hierfür wird ein Halbleiterkristall an zwei gegenüberliegenden Seiten kontaktiert und ein elektrischer Strom durch ihn geleitet. Durch den Widerstand des Halbleiters wird dieser geheizt. Da der Widerstand eines Halbleiters nichtlinear von der Temperatur abhängt, ist beim Direktstromheizen von Halbleitern eine präzise Stromregelung wichtig, die auch die Durchbruchspannung mit berücksichtigt¹⁶. Eine 3D-Zeichnung des Manipulatorkopfes wird in Abb. 3.17 gezeigt.

Der neu entworfene Manipulatorkopf hat zwei Probenplätze. Der untere ermöglicht das Heizen von Halbleiterproben durch einen Direktstrom. Der obere verfügt über eine Elektronenstoßheizung. Bei beiden Probenplätzen besteht die Möglichkeit Proben schnell aus und in das Vakuum mit Hilfe einer Schleuse zu transferieren, ohne das Vakuum öffnen zu müssen, wie in meiner Diplomarbeit [106] und bei [96] beschrieben.

¹⁶ In dieser Arbeit wurde die Temperatursteuerung über einen *Eurotherm 3504* der Firma *Invensys* geregelt.

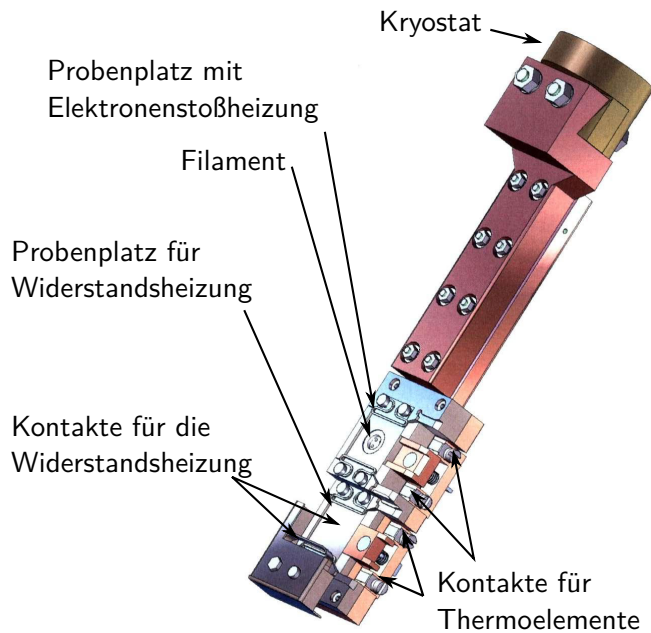


Abbildung 3.17: Aufbau des Manipulatorkopfes (ohne Leitungen). Der Manipulator verfügt über zwei Probenplätze (oben mit Elektronenstoßheizung, unten mit Direktstromheizung). Auf beiden Probenplätzen können austauschbare Probenplättchen gehalten werden. Beide Probenplätze verfügen über die Möglichkeit einer Temperaturmessung mit einem Typ K-Thermoelement.

Bei der Konstruktion des Manipulatorkopfes wurde darauf geachtet, dass alle elektrischen Kontakte abgeschirmt sind, sodass sie beim Bedampfen nicht kurzgeschlossen werden können. Für den Bau des Manipulators wurden nur Molybdän, Tantal, Titan und OFHC (eng.: *oxygen-free high thermal conductivity*)-Kupfer verwendet. Die elektrische Isolation der Bauteile wurde aus Saphirscheiben und Keramikunterlegscheiben ausgeführt.

Überwachung der Proben temperatur Bei dem verwendeten Aufbau kann die Proben temperatur sowohl mit Hilfe eines Pyrometers als auch mit einem Thermoelement (Typ K) bestimmt werden. Während Pyrometer auf Temperaturen >600 K beschränkt sind, liefern Typ K-Thermoelemente auch bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff noch verlässliche Werte.

Metallkristalle werden mit einer für die Installation von Thermoelementen vorgesehenen Bohrung bestellt. Durch die Installation des Thermoelements in der Bohrung ist eine gute Bestimmung der Proben temperatur möglich.

Bei Halbleiterproben wird das Thermoelement mit einem Tantalstreifen ummantelt und zwischen Probenhalterung und Probe geklemmt. Hierdurch wird eine Dotierung der Halbleiter mit Nickelatomen aus dem Thermodraht verhindert. Durch den Kontakt zur Halterung und durch die Befestigung am Rand der Probe, sowie durch die endliche Wärmeleitfähigkeit von Halbleiterproben ist die mit dem Thermoelement gemessene Temperatur geringer als die mit einem Pyrometer auf der Probenmitte bestimmte Temperatur. Diese Temperaturabweichung wurde für unterschiedlich breite Proben geeicht. Die Thermoelemente können mit Hilfe einer Schraubvorrichtung im Vakuum kontaktiert werden. Der Anpressdruck bei der Kontaktierung kann über den Widerstand des Thermodrahts genau eingestellt werden.

Probenplättchen Für die Direktstromheizung wurden neue Probenplättchen entwickelt, die in Abb. 3.18 gezeigt werden. Die Proben für diesen Halter können Halbleiterkristalle von ca. 10 mm Länge sein. Ihre Dicke kann bis zu 1 mm betragen bei einer Breite von bis zu ca. 10 mm. Die Proben werden von unten über dünne Tantalbleche zwischen zwei Molybdänblöcke geklemmt. Durch die nicht starre Halterung der Proben wird die Gefahr einer Verspannung der Proben minimiert. Der Stromkontakt für die Direktstromheizung wird über einen Schleifkontakt aus einem dünnen Tantalblech hergestellt, das am unteren der beiden Molybdänblöcke befestigt ist (nicht in der Abbildung dargestellt). Der untere

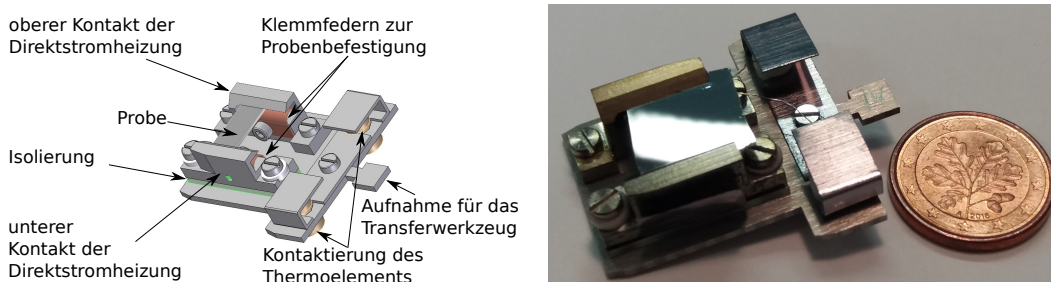


Abbildung 3.18: Aufbau von transferierbaren Probenplättchen für die Direktstromheizung. Die Probe wird von unten mit Federn gegen zwei Böcke geklemmt, die zur elektrischen Kontaktierung für die Direktstromheizung dienen. Am vorderen Ende befinden sich die Aufnahme für das Thermoelement und das Transferwerkzeug. Zum Größenvergleich dient eine 1 ct Münze.

Molybdänblock ist zum Probenplättchen isoliert. Der Stromkreis, der zum Direktstromheizen verwendet wird, wird über die Halbleiterprobe zwischen den beiden Molybdänblöcken geschlossen.

Das Heizverhalten der Probenplätze Um eine reproduzierbare Probenuntersuchung (Probenpräparation und TDS-Messungen) zu gewährleisten, wurde vor den ersten Messungen das Heizverhalten der beiden Probenplätze untersucht. Alle Heizvorgänge wurden, um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen, mit einem proportional-integral-differential (PID)-geregelten Programm gesteuert (*invensys*, *Eurotherm 3508* oder *Eurotherm 3504*).

3.5.2.3 Der Molekülverdampfer

Beim Verdampfen von Molekülen muss darauf geachtet werden, dass diese nicht beim Verdampfungsprozess zerstört werden. Die Zerstörung der Moleküle kann durch hohe Energien, Stöße mit anderen Teilchen oder Reaktionen geschehen. Aus diesem Grund muss die Verdampfung bei so niedrigen Temperaturen wie möglich erfolgen, die aber noch eine ausreichende Verdampfungsrate liefern. Es muss auch darauf geachtet werden, dass das Tiegelmateriale nicht mit den Molekülen reagiert. Dr. Daniel Brete hat in seiner Doktorarbeit einen entsprechenden Verdampfer entworfen, konstruiert und charakterisiert [101]. Dieser Verdampfer wurde auch für diese Arbeit verwendet. Da der Verdampfer in der Kammer, in der die Photoelektronenspektroskopie durchgeführt wurde, horizontal eingebaut war, wurde über das Probenmaterial im Tiegel Glaswolle gegeben, die ein Herausfallen des Probenmaterials verhindert. Um den thermischen Einfluss auf das Verdampfungsgut beim Ausheizen der Kammer gering zu halten, ist der Verdampfer so konstruiert, dass er erst nach dem Ausheizen der Kammer an diese angebracht wurde und dann separat ausgeheizt wurde. Um sicherzustellen, dass der Verdampfer ordnungsgemäß funktioniert, wurde zuerst α -6T direkt in das Massenspektrometer *QMG700* gedampft und so die auftretenden Massen bestimmt (Abb. 3.19). Die Abweichungen zu den Messungen in Abb. 3.1 lassen sich durch die unterschiedlichen Detektionsmethoden erklären. Die Messungen zeigen auch einfach ionisierte α -6T-Moleküle bei 494 u/e . Der Verdampfer eignet sich für das Verdampfen von α -6T.

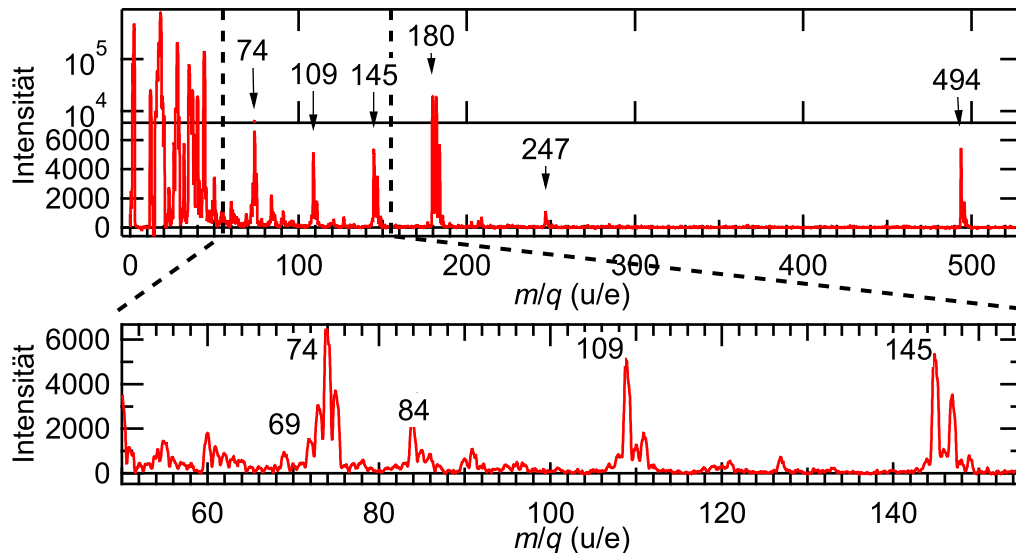


Abbildung 3.19: Massenspektrum von α -6T, das direkt aus dem Verdampfer in das Massenspektrometer QMG700 gedampft wird. Im unteren Teil der Abbildung ist eine Vergrößerung dargestellt.

3.6 Datenaufnahme und Datenanalyse

Die Datenaufnahme der 2PPE-Messungen erfolgt mit einem in der Arbeitsgruppe Weinelt geschriebenen Programm von Dr. Martin Teichmann. Dieses Programm wurde fortlaufend erweitert und an die aktuellen Messanforderungen angepasst. Wichtig für die Untersuchung von Elektronendynamiken im Femtosekundenbereich bis zu mehreren 100 Pikosekunden ist die Möglichkeit, dass die zeitauflösenden Messungen mit nicht äquidistanten Schritten vorgenommen werden können.

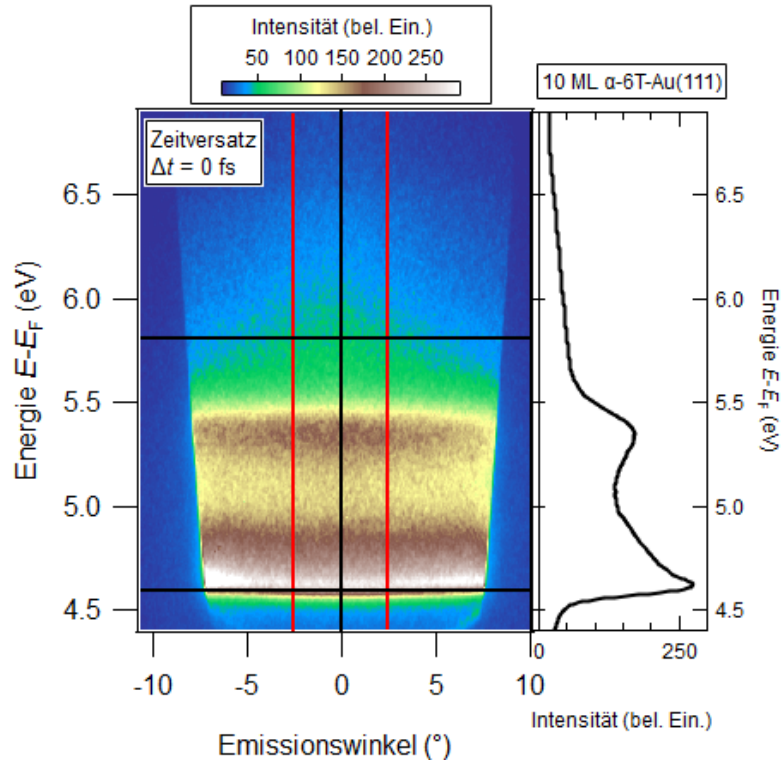
Die Auswertung der Daten erfolgt mit dem Programm *IgorPro* der Firma *WaveMetrics*. Die für das Einlesen der Daten und die Auswertung erforderlichen Routinen wurden im Rahmen dieser Arbeit geschrieben oder komplett umgeschrieben. Somit sind alle Auswertungsprozeduren auf die speziellen Anforderungen der untersuchten Proben angepasst.

Für die 2PPE-Messung ist das Messsignal eine Graustufen-Intensitätskarte einer zweidimensionalen Elektronenverteilung (S. 50). Für diese Intensitätskarte haben der anregende und der abfragende Laserpuls einen festen Zeitversatz (Delay). Auf der y-Achse stellt das Messprogramm die Endzustandsenergie $E - E_F$ der Elektronen dar. Auf der x-Achse wird der Eintrittswinkel der Elektronen in den Analysator abgebildet.

Beim Einlesen der Daten wird das Graustufenbild der Kamera mit der Aufnahmedauer normiert und ein eventuell angelegter Bias berücksichtigt. Die so erhaltenen Daten werden in einer Falschfarbendarstellung dargestellt. Eine solche Darstellung ist in Abb. 3.20 gezeigt.

Zur Untersuchung der Elektronendynamik muss eine zeitauflösende Messung durchgeführt werden. Eine zeitauflösende 2PPE-Messung besteht aus mehreren einzelnen Messungen, wie jene in Abb. 3.20, wobei die Delays zwischen dem anregenden und dem abfragenden Laserpuls unterschiedlich sind (unterschiedlich lange optische Pfade der beiden Laserpulse). Dies zeigt Abb. 3.21 für vier Zeitschritte. Zwischen den einzelnen Zeitschritten ändert sich die Intensitätsverteilung des Elektronensignals. Bei der vordersten Intensitätsverteilung in Abb. 3.21 sind oberhalb von 5,5 eV (grüne Fläche), bei ca. 5,4 eV (braunes horizontales Oval) und bei ca. 4,5 eV (weißer horizontaler Balken) Signale zu sehen. Bei steigendem Delay (Intensitätsverteilungen im Hintergrund von Abb. 3.21) nimmt die Intensität dieser Signale ab. In einer zeitauflösenden Messung werden bei bis zu 120 verschiedenen Delays (bzw. Pump-Probe-Verzögerungen) Einzelmessungen aufgenommen.

Abbildung 3.20: Der Detektor des Phoibos-Analysators liefert als Rohdaten Graustufenbilder zu einem festen Zeitversatz der anregenden und abfragenden 2PPE-Laserpulse. Die Endzustandsenergie $E - E_F$ der Elektronen wird über den Emissionswinkel gemessen. Bei der Auswertung werden die Bilder als Falschfarbenbilder dargestellt. Die horizontalen und vertikalen Linien begrenzen den Bereich, über den zur Weiterverarbeitung der Daten integriert wird (siehe Text). Die rechts dargestellte EDC erhält man durch Integration des Signals zwischen den roten Linien.



Da die meisten elektronischen Zustände der α -6T-Schichten keine signifikante Dispersion zeigen, beschränkt sich die Auswertung im Folgenden auf die Normalemission (integriert über einen Winkelbereich von $\pm 2,5^\circ$. Dieser befindet sich zwischen den roten vertikalen Linien in Abb. 3.20 und 3.21). Durch eine Überführung der einzelnen Intensitätskurven der Normalemission von unterschiedlichen Delays in eine Falschfarbendarstellung erhält man einen Graphen, der die farbkodierte Signalintensität in Normalemission als Funktion der Energie ($E - E_F$) und des Delays darstellt. Durch Berücksichtigung einer laserinduzierten Veränderung der Probe, die in Abschnitt 3.6 beschrieben wird, erhält man eine Darstellung der delayabhängigen Intensitätsdynamik (Abb. 3.32).

Aufbereitung der 2PPE-Spektren Um die Elektronendynamik auszuwerten, ist nur das korrelierte Signal der beiden Laserstrahlen von Bedeutung. Das heißt, der Signalbeitrag von monochromatischer Multi-Photonen-Photoemission soll nicht beachtet werden. Hierfür wird der verzögerungsunabhängige Untergrund von den Messungen abgezogen. Der verzögerungsunabhängige Untergrund wird in dieser Arbeit aus dem Mittelwert der ersten fünf Messpunkte¹⁷ bei einem Zeitversatz von -1 ps bis -10 ps, also weit vor dem zeitlichen Überlapp, bestimmt (wie auch bei [64]). Die Vorgehensweise zur Bestimmung des Untergrunds wird ab Seite 61 beschrieben. Das vom Untergrund bereinigte Spektrum wird in Abb. 3.22 gezeigt.

Abbildung 3.23 zeigt ein Untergrundspektrum, das aus der Mittlung über die ersten fünf Messpunkte entstanden ist (schwarze Kurve) im Vergleich zum 2PPE-Signal mit Untergrund (blaue Kurve) und dem korrelierten Signal im Zeitüberlapp (rote Kurve) als Elektronenverteilungskurven (EDCs). Im Folgenden ist von allen zeitaufgelösten 2PPE-Messungen das unkorrelierte Untergrundsignal bereits abgezogen. Für die Untersuchung der Dynamik von Zuständen mit Lebensdauern auf verschiedenen Zeitskalen wurden die

¹⁷ In dieser Arbeit erreicht bei negativen Zeitangaben der UV-Puls zuerst die Probenoberfläche (Anregung der Elektronen) und der niederenergetische Puls dient als Abfragepuls (Abb. 2.21 S. 32). Bei positiven Zeiten ist dies umgekehrt.

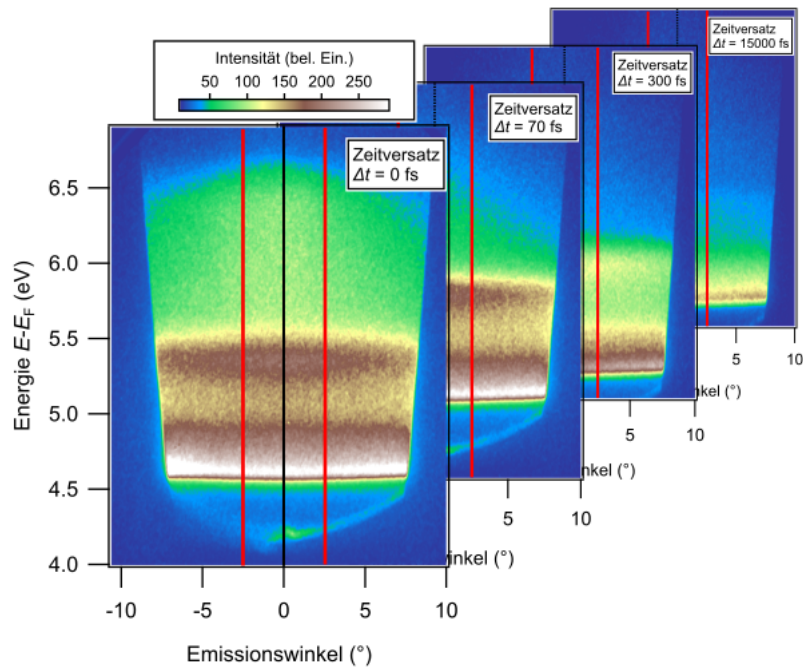


Abbildung 3.21: Zeitaufösende 2PPE-Messungen bestehen aus mehreren Einzelmessungen mit unterschiedlichen Zeitversätzen zwischen anregendem und abfragendem Laserpuls. Es zeigt sich deutlich der Unterschied im Elektronensignal im Bereich des Zeitnullpunkts („vorderste“ Intensitätskarte) mit kurzlebigen Signalen und einem hohen Delay zwischen den beiden Pulsen („hinterste“ Intensitätskarte), bei dem nur die langlebigen Signale gemessen werden können. Die einzelnen Intensitätskarten wurden mit 10×5 s Messzeit aufgenommen und nicht weiter bearbeitet.

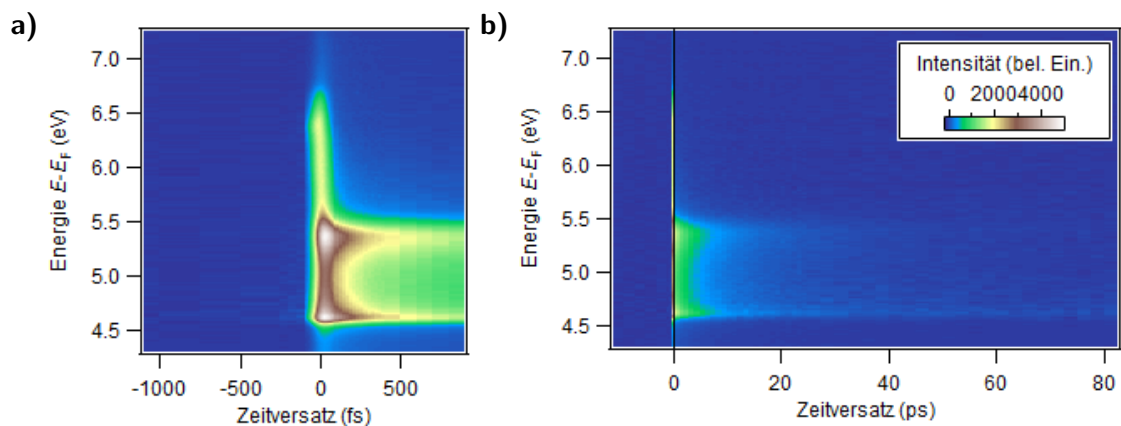


Abbildung 3.22: Das korrelierte 2PPE-Signal zeigt kurzlebige Signale im Zeitüberlapp oberhalb von 5,5 eV, ein langlebiges Signal bei ca. 5,4 eV und ein langlebiges Signal bei der niederenergetischen Kante. a) und b) zeigen dieselben Daten auf unterschiedlichen Zeitskalen.

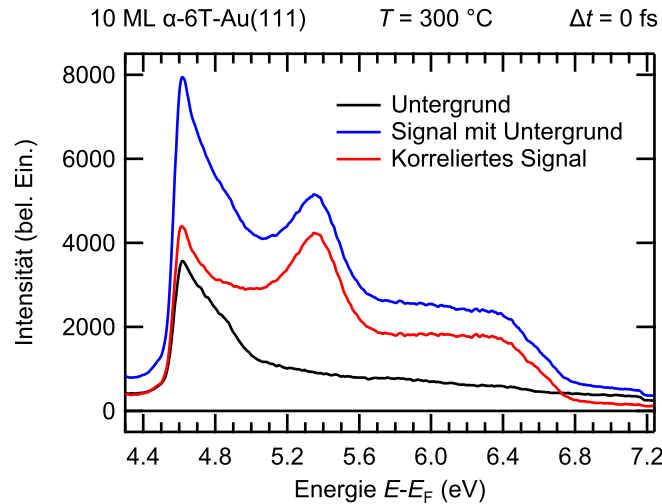


Abbildung 3.23: Einfluss des unkorrelierten Signals bei 2PPE-Messungen. Das nicht korrelierte Signal liefert einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag über den gesamten Energiebereich der 2PPE-Messung. Die Peaks von α -6T sind schwer zu separieren.

Messungen mit nicht-äquidistanten Zeitversatzschritten durchgeführt.

Bestimmung von Bindungsenergien Statt die EDCs der einzelnen Delay-Messungen in eine Falschfarbendarstellung zu überführen, können diese auch in einer *Wasserfall*-Darstellung, wie in Abb. 3.24, dargestellt werden. In beiden Darstellungen ist zu erkennen, dass mehrere Peaks energetisch dicht beieinander liegen und insbesondere in den EDCs um den zeitlichen Überlapp der Pulse schwer zu separieren sind.

Über das unterschiedliche Zeitverhalten der einzelnen Peaks ist eine Separation dennoch möglich, sofern die spektrale Form und die energetische Lage der Peaks als delayunabhängig angenommen werden können. Für Peaks, die einer energetischen Relaxation unterliegen, kann diese Annahme nicht gemacht werden.

Wie die *Wasserfall*-Darstellung in Abb. 3.24 am Beispiel von 10 ML α -6T auf Au(111) zeigt, ist eine delayunabhängige Lage der einzelnen Peaks oberhalb einer Energie von $E - E_F = 5,5$ eV im vorliegenden Fall in guter Näherung erfüllt.

Daher wird für die Auswertung der Spektren von einer Monolage α -6T auf Gold, die nur Peaks oberhalb von $E - E_F = 5,5$ eV haben, ein globaler Fit verwendet, der es ermöglicht, für eine Serie von EDCs gekoppelte Anpassungen durchzuführen.

Die Peaks in den EDCs oberhalb von $E - E_F = 5,5$ eV werden durch Voigt-Peaks $V_i(x_i, \sigma_{V_i})$ an den energetischen Positionen x_i mit der Breite σ_{V_i} beschrieben. Ein Voigt-Peak ist die Faltung eines Gauß-Peaks mit einem Lorentz-Peak. Bei den Fits dieser Arbeit wird die Annahme gemacht, dass die Gauß-Breite σ_G durch den Laser und den Analysator gegeben ist und somit für alle Peaks innerhalb einer Messung gleich ist. Die Lorentz-Breite σ_{L_i} wird für jeden Peak i ermittelt. Sie wird als zeitunveränderlich angenommen.

Des Weiteren wird der Sekundärelektronenuntergrund durch eine Exponentialfunktion (Amplitude A_j , Halbwertsbreite τ_j) an der Position x_0 beschrieben, die zu niedrigen Energien durch eine Stufenfunktion abgeschnitten wird. Die Breite der Stufenfunktion σ an der Stelle x_0 wird durch die experimentelle Auflösung bestimmt. Um den zeitlichen Überlapp der beiden Pulse wird noch ein energetisch konstanter Untergrund U in den Spektren berücksichtigt, der Defektzuständen zugeschrieben wird. Dieser wird bei hohen Energien, sowie auch die hochenergetischen Peaks, durch eine Fermi-Funktion an der Stelle μ mit der Elektronentemperatur T abgeschnitten.

Die Formel, die zur Anpassung der Peaks oberhalb von $E - E_F = 5,5$ eV bei geringen

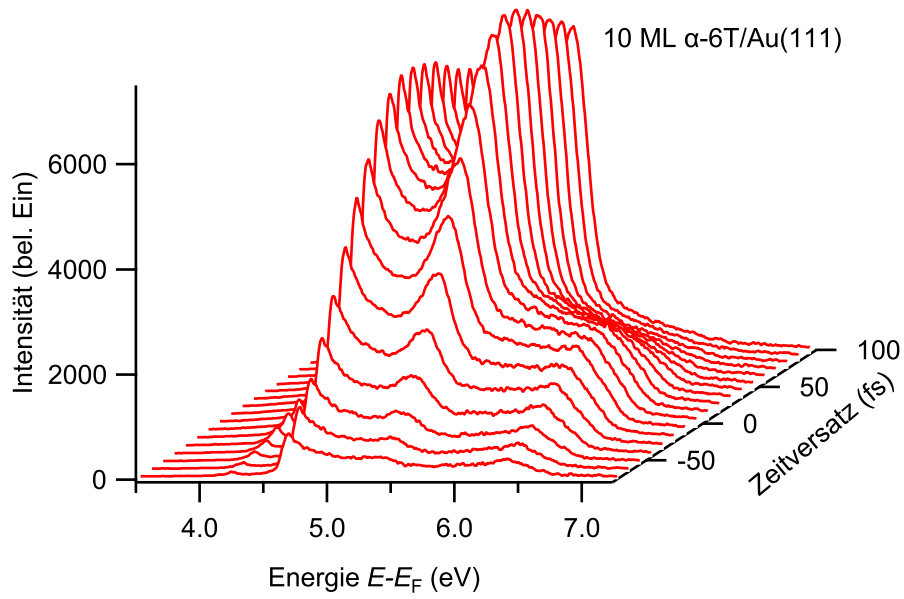


Abbildung 3.24: Wasserfall-Darstellung von EDCs zu verschiedenen Zeitversätzen der Messung aus 3.22 von 10 ML α -6T auf Au(111). Man erkennt, dass zu unterschiedlichen Zeitversätzen jeweils andere Peaks besser zu analysieren sind, sich die energetische Form der Peaks aber nicht ändert. Auch ihre Endzustandsenergie ist konstant über den Zeitversatz.

α -6T-Bedeckungen (1 ML) genutzt wird, lautet:

$$\begin{aligned}
 f(x) = & \left[\underbrace{|U|}_{\text{zeitab. Untergr.}} + \underbrace{\sum_j |A_j| \cdot \exp\left(-\frac{(x-x_0)}{|\tau_j|}\right)}_{\text{exponentieller Untergrund}} \right] \\
 & + \underbrace{\sum_i |A_i| \cdot V_i \left(\frac{2 \cdot \sqrt{\ln(2)}}{|\sigma_G| \cdot (x-x_i)}, \frac{|\sigma_{Li}| \cdot \sqrt{\ln(2)}}{|\sigma_G|} \right)}_{\text{Voigt-Peaks}} \\
 & \times \underbrace{\left(\exp\left(\frac{x-|\mu|}{k_B|T|}\right) + 1 \right)^{-1}}_{\text{Fermi-Funktion}} \cdot \underbrace{0,5 \left[1 + \text{Erf}\left(\frac{x-x_0}{|\sigma|}\right) \right]}_{\text{Stufenfunktion}}. \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

Vier Beispielkurven von einer α -6T-Bedeckung von 1 ML bei unterschiedlichem Delay der Laserstrahlen sind in Abb. 3.25 dargestellt. Das Signal bei 4,2 eV wird bei der Messung nicht berücksichtigt, da es sich hierbei um eine fehlerhafte Abbildung von Elektronen durch das Linsensystem handelt.

Die Positionen der Peaks, die über die Fits bestimmt wurden, sind in Abb. 3.26 in eine zeitaufgelöste 2PPE-Messung eines 1 ML Films eingezeichnet.

Bei Bedeckungen ab 3 ML tritt bei $E - E_F = 5,4$ eV ein weiterer Peak auf. Dieser Peak wird dem Frenkel-Exziton zugeordnet [1]. Auf dieses wird später genauer eingegangen (Kapitel 4.3). Die energetische Form des Exzitonpeaks wird in dieser Arbeit mit einem

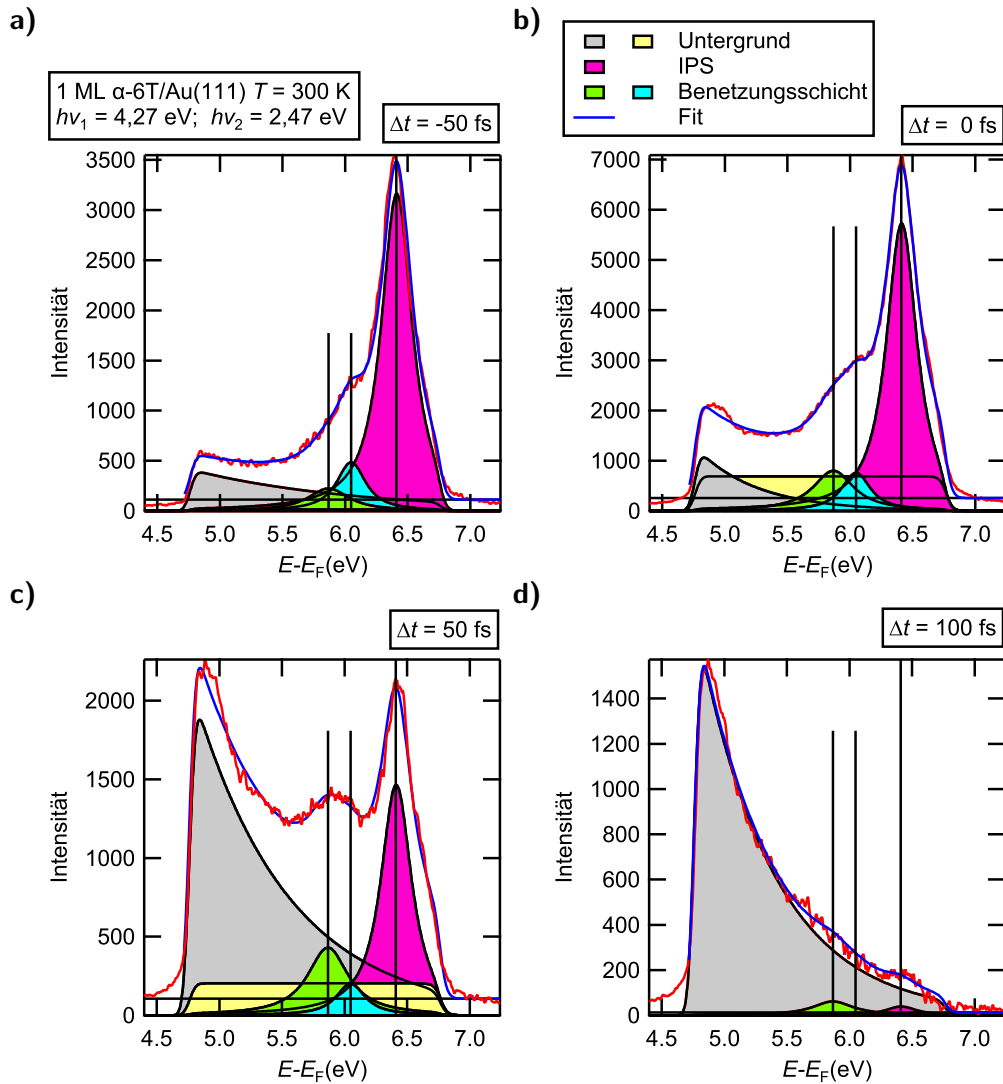
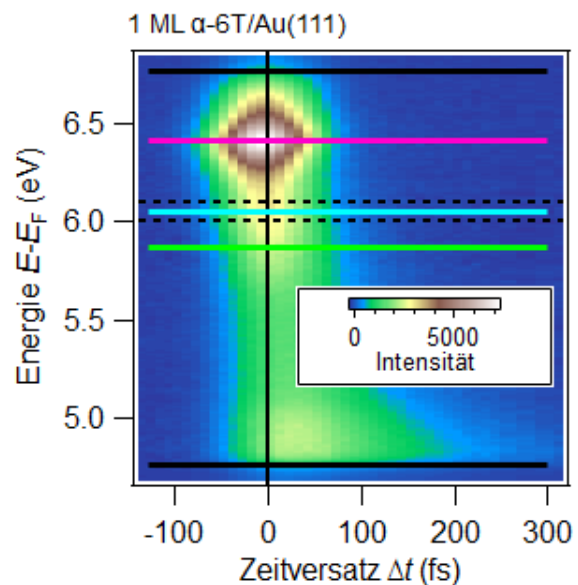


Abbildung 3.25: Beispiele der Anpassung von Elektronenverteilungskurven bei verschiedenen Zeitversätzen zwischen den Laserpulsen. Die Form und die Position der Peaks werden global bestimmt. Die Intensitäten unterscheiden sich zwischen den einzelnen Kurven.

Abbildung 3.26: Positionen der bestimmten Peaks der EDC-Auswertung. Die farbigen Linien geben die Positionen der bestimmten Peaks an. Das zeitliche Verhalten der aus den Fits bestimmten Peakflächen wird in Abb. 3.28 mit dem Integral über den Bereich zwischen den beiden schwarzen unterbrochenen parallelen Linien bei $(6,05 \pm 0,05)$ eV verglichen.



asymmetrischen Pseudo-Voigt-Peak, der sich auf einem exponentiellen Untergrund befindet, beschrieben. Diese Peakform wird von *Schmid et al.* [110] für die Auswertung von asymmetrisch verbreiterten Peaks in Photoemissionsmessungen vorgeschlagen. In dieser Arbeit wird das Signal des Exzitons durch den asymmetrischen Pseudo-Voigt-Peak beschrieben. Alle weiteren Signale von weiteren Peaks und gestreuten Elektronen werden in dem exponentiellen Untergrund zusammengefasst. Die Form des asymmetrischen Pseudo-Voigts hängt vom Verhältnis des Lorentz- und Gaußanteils des Peaks m , der vollen Breite bei halber Höhe ω_0 , der Asymmetrie a , der Verschiebung der Asymmetrie b und der Position E_{Exz} ab.

Die Formel zur Bestimmung der Exzitonpeakform lautet:

$$f(x) = \underbrace{\sum_j |A_j| \cdot \exp\left(-\frac{(x-x_0)}{|\tau_j|}\right)}_{\text{exponentieller Untergrund}} \quad (3.12)$$

$$+ \underbrace{(1-m) \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi \omega_{(x)}^2}} \exp\left[-\left(\frac{4 \ln(2)}{\omega_{(x)}^2}\right) (x - E_{\text{Exz}})^2\right] + \frac{m}{2\pi} \cdot \frac{\omega_{(x)}}{\left(\frac{\omega_{(x)}}{2}\right)^2 + (x - E_{\text{Exz}})^2}}_{\text{asymmetrischer Pseudo-Voigt}}$$

mit

$$\omega_{(x)} = \frac{\omega_0}{1 + \exp(-a(x - E_{\text{Exz}} - b))}$$

Aus dem Fit des Exzitons können die Position, die Fläche des Peaks und die hochenergetische und niederenergetische Halbwertsbreite bestimmt werden. Vier Beispielkurven für eine α -6T-Bedeckung von 10 ML bei unterschiedlichem Delay der Laserpulse und einer entsprechenden Auswertung sind in Abb. 3.27 dargestellt.

Auswertung der Dynamik Bei der weiteren Auswertung soll die Lebensdauer elektronischer Zustände bei Energien zwischen der Fermi- und der Vakuumenergie bestimmt werden. Hierzu wird nicht das Integral der 2PPE-Intensität in einem bestimmten Energieintervall verwendet, sondern die Peakfläche, die aus den Anpassungen der einzelnen EDCs als Funktion des Zeitversatzes erhalten wird, herangezogen. Auf diese Weise ermöglicht die Auswertung der EDC-Spektren zu bestimmten Delays einer zeitaufgelösten 2PPE-Messung nicht nur die Bestimmung der Bindungsenergie von energetisch überlappenden Peaks, sondern auch die Auswertung der Populationsdynamik. Hierdurch werden Effekte, die durch eine Überlagerung benachbarter Zustände und durch den sich zeitlich verändernden Untergrund verursacht werden, umgangen. Abbildung 3.28 zeigt den Unterschied beider Auswertungen. Durch die Zerlegung mittels eines globalen Fits ist es möglich, die Signale der Peaks gegeneinander und von Untergrundbeiträgen zu separieren. Anders wäre es z.B. nicht möglich die Lebensdauer des Peaks bei $(6,05 \pm 0,05)$ eV auszuwerten, da er von den Beiträgen der benachbarten Peaks überlagert wird (Vergleich der gestrichelten Linie, die das integrierte Signal zeigt, zu den durchgezogenen Linien, die die Intensitäten nach der Zerlegung der EDCs wiedergeben). Diese zeitabhängigen Intensitätsverteilungen werden wieder mit einem globalen Fit ausgewertet, der den Zeitnullpunkt t_0 , an dem beide Laserstrahlen gleichzeitig die Probe erreichen, und die Kreuzkorrelation der Laserpulse σ als globale Parameter verwendet.

Die weiteren Parameter werden für die einzelnen Peaks individuell bestimmt. Die Anpassung erfolgt durch die Überlagerung von mehreren exponentiellen Zerfällen, die durch Stufenfunktionen am Zeitnullpunkt abgeschnitten werden. Auch ein Gauß-Peak, der Komponenten mit Lebensdauern unter 5 fs simulieren soll, kann mit betrachtet werden. Die

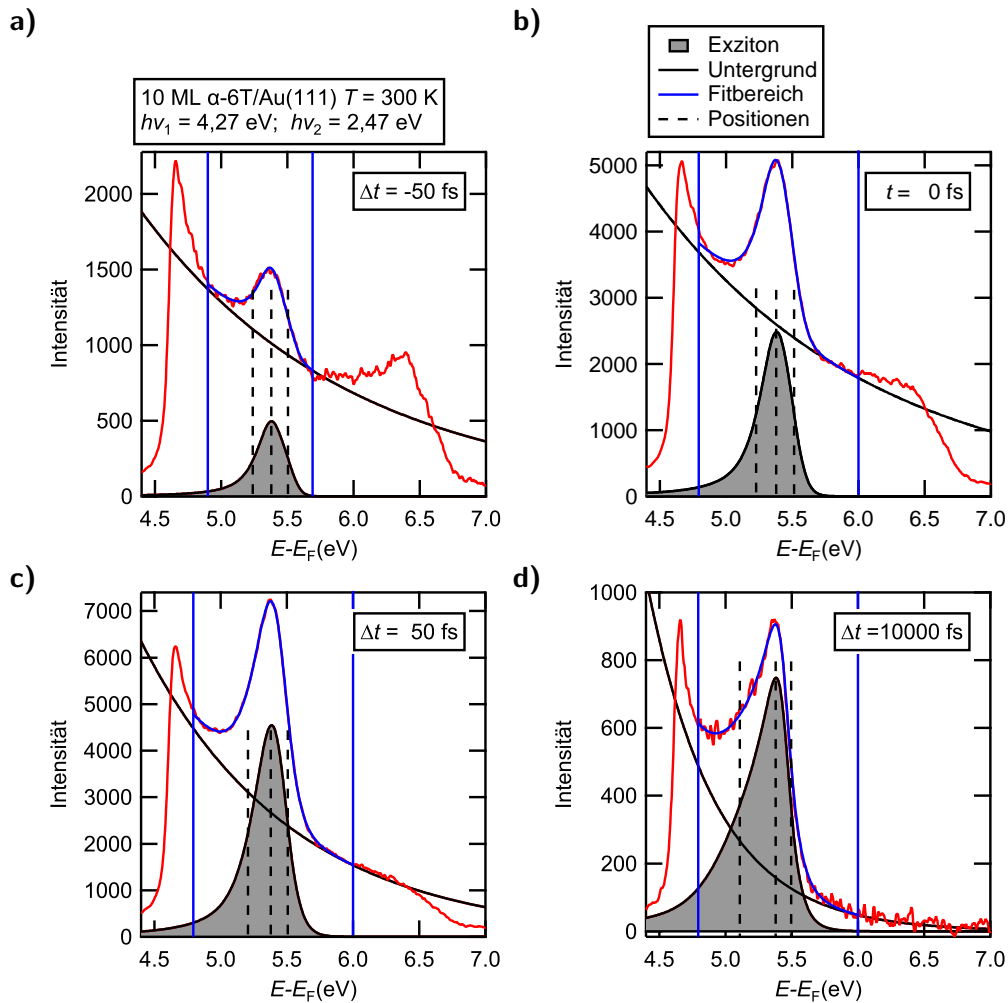
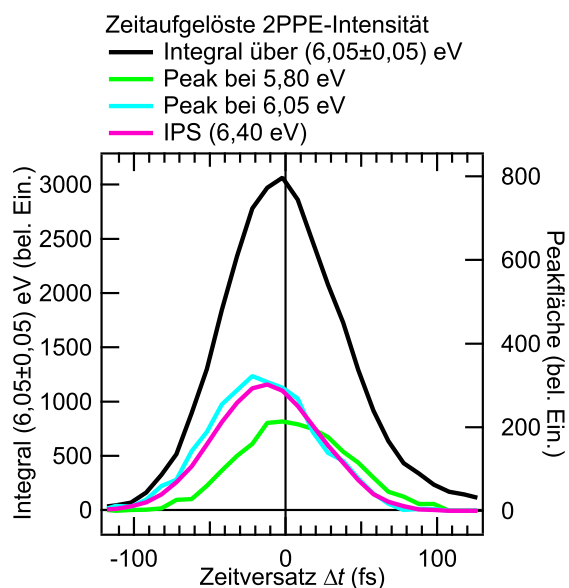


Abbildung 3.27: Beispiele der Anpassung von Elektronenverteilungskurven bei verschiedenen Zeitversätzen zwischen den Laser-Pulsen. Das Exziton wird durch einen asymmetrischen Pseudo-Voigt beschrieben, dessen Lage und Position variabel ist. Alle weiteren Signale werden auf dem betrachteten Fitbereich in einem exponentiellen Untergrund zusammengefasst. Die gestrichelten Linien geben die Positionen der hoch- und niederenergetischen halben Breite bei halber Höhe und die Position der maximalen Peakintensität an.

Abbildung 3.28: Untersuchung der zeitaufgelösten 2PPE-Messungen. Die Auswertung der Peakflächen der Anpassung der Elektronenverteilungskurven nach Abb. 3.25 mit einem globalen Fit und die Auswertung der Messung mit dem Integral von überlappenden Zuständen führen zu deutlich unterschiedlichen Kurvenverläufen. Durch die Zerlegung in einzelne Peaks kann das Zeitverhalten des Peaks bei 6,10 eV separiert werden.



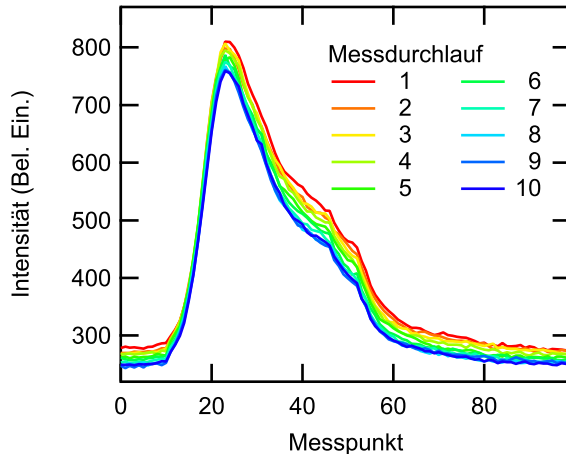


Abbildung 3.29: Vergleich von mehreren Messdurchläufen einer zeitauflösenden 2PPE-Messung. Die Intensität im Bereich um die niederenergetische Abrisskante wird über den Messpunkt aufgetragen. An jedem Messpunkt wurde gleich lang (5 s) gemessen, sodass ein nahezu linearer (bis auf die Anfahrzeiten der Messpunkte) Zusammenhang zwischen Messpunkt und Beleuchtungsdauer der Probe besteht.

Zustände mit deutlichen Lebensdauern werden mit einer Gauß-Funktion gefaltet. Die Funktion der Anpassung lautet insgesamt:

$$\begin{aligned}
 f(x) = & 0,5 \cdot \left[\underbrace{\sum_i A_i \cdot e^{\frac{\sigma^2 - 4x\tau_i + 4 \cdot t_0 \cdot \tau_i}{4\tau_i^2}} \cdot \left(1 + \operatorname{Erf}\left(\frac{-x + t_0}{|\sigma|} + \frac{|\sigma|}{2 \cdot \tau_i}\right)\right)}_{\text{Lebensdauer zu „negativem Delay“}} \right. \\
 & + \underbrace{\sum_j A_j \cdot e^{\frac{\sigma^2 - 4x\tau_j + 4 \cdot t_0 \cdot \tau_j}{4\tau_j^2}} \cdot \operatorname{Erf}\left(\frac{-x + t_0}{|\sigma|} + \frac{|\sigma|}{2 \cdot \tau_j}\right)}_{\text{Lebensdauer zu „positivem Delay“}} \left. \right] \\
 & + \underbrace{\frac{A_0}{\exp\left(\frac{(x-t_0)^2}{\sigma}\right)}}_{\text{Gauß-Peak}} \quad (3.13)
 \end{aligned}$$

Die über diese Methode bestimmte Breite der Kreuzkorrelierten σ und der Zeitnullpunkt t_0 stimmen innerhalb weniger fs mit den Ergebnissen der Referenzmessungen an der sauberen Au(111)-Oberfläche überein und geben damit eine solide Basis für die Auswertung der Elektronendynamik.

Auch für die Auswertung der Exzitonendynamik wird die Fläche des Exzitonenspeaks, wie sie in Abb. 3.27 bestimmt wird, herangezogen.

Korrektur der Veränderung der Proben durch die Laserbestrahlung Bei α -6T kann durch Laserbestrahlung eine Polymerisation von Molekülen in dünnen Filmen induziert werden [31]. Weiterhin können langsame Schwankungen in der Laserintensität das Messsignal beeinflussen. Um diese Einflüsse zu reduzieren, werden mit einer verhältnismäßig kurzen Integrationszeit je Zeitschritt (5 s) mehrere Messdurchläufe (normalerweise 10) über den zu untersuchenden Zeitversatz der Pulse aufgenommen. Um eine Veränderung des Systems festzustellen, wird ein Energiebereich von 4,2 eV bis 5,4 eV, also im Bereich um die niederenergetische Abrisskante (zwischen den schwarzen Linien in Abb. 3.20), über den gesamten Winkelbereich in jeder Messung integriert.

So entsteht für jeden Messdurchlauf eine Kurve, die die Intensitätsänderung in diesem Bereich über den Messpunkt wiedergibt. Die Kurven der einzelnen Messdurchläufe werden dann verglichen. Dies zeigt Abb. 3.29 für eine typische Messung.

Wird beim Vergleich der Intensitätskurven in guter Näherung nur eine kleine Veränderung

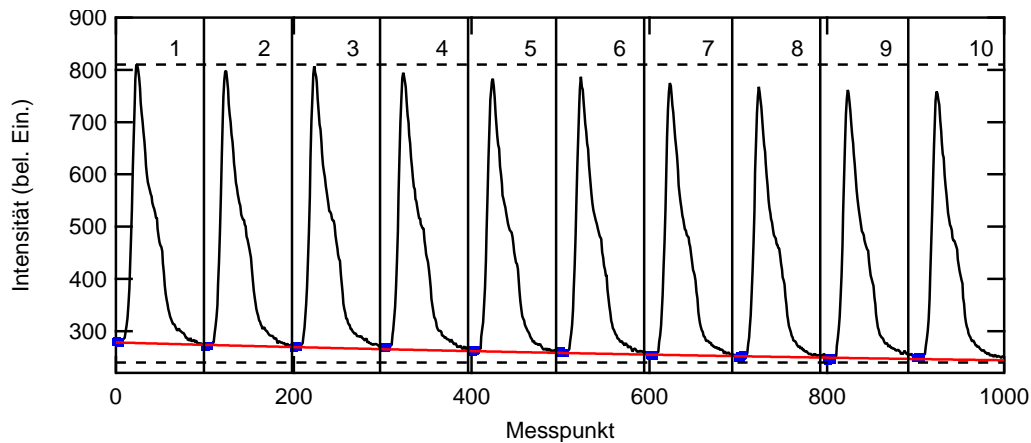
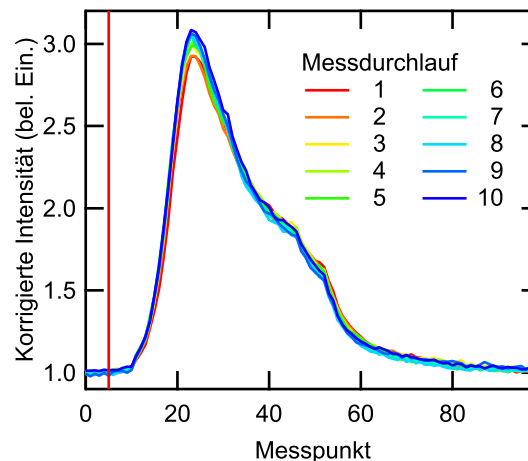


Abbildung 3.30: Ausgleich von Veränderungen der Probe und des Lasers. Bei Langzeitmessungen kann sich die Intensität der Spektren verändern. Man kann dies durch eine Anpassung der Änderung des Signals im nicht korrelierten Bereich der Messung herausrechnen. Da an jedem Messpunkt gleich lange (5 s) gemessen wurde, ist ein nahezu linearer (bis auf die Anfahrzeiten der Messpunkte) Zusammenhang zwischen Messpunkt und Beleuchtungsdauer der Probe gegeben.

Abbildung 3.31: Resultat der Berücksichtigung von Schwankungen im Versuchsaufbau und Veränderungen der Probe. Durch die Korrektur werden Schwankungen im Untergrund der Messung ausgeglichen und Unterschiede in der Signalintensität verkleinert. Die einzelnen Messdurchläufe können aufsummiert werden und anschließend gegen das Delay aufgetragen werden.



der Gesamtintensität des Elektronensignals festgestellt, während sich die spektrale Form der Intensitätskurven kaum ändert, kann diese messbedingte Änderung der Intensität durch eine Neunormierung der Spektren ausgeglichen werden. So wird durch die Neunormierung der Spektren ein Einfluss der Intensitätsabnahme auf die gemessene Dynamik der Elektronen verhindert. Bei der in der Abb. 3.29 gezeigten Messreihe ist eine leichte Abnahme der Intensität des Signals mit der Messzeit zu beobachten. Um diese Veränderung herauszurechnen, werden die einzelnen Messpunkte ihrer zeitlichen Aufnahmefolge nacheinander dargestellt. Anschließend wird die Änderung der Signalintensität als Funktion der Messdauer in dem Bereich angepasst, in dem noch kein korreliertes Signal der beiden Laserstrahlen vorliegt (blaue Messwerte in Abb. 3.30). Hierzu wird eine einfach exponentielle Funktion gewählt. Dies entspricht der beobachteten Intensitätsänderung des Elektronensignals von α -6T-Filmen auf Ag(001) durch laserinduzierte Polymerisation [31]. In Abb. 3.30 wird die Korrekturfunktion für die Messreihen aus Abb. 3.29 exemplarisch bestimmt.

Durch den über die Funktion erhaltenen Wert werden die zeitaufgelösten 2PPE-Messungen geteilt, um die Änderung der Probe und des Lasers auszugleichen. Abbildung 3.31 zeigt das Ergebnis der Korrektur der Einzelmessungen aus Abb. 3.29. Die Intensitäten bei betragsmäßig großen Zeitversätzen sind hier für alle Messdurchläufe gleich. Bei den maximalen Intensitäten kommt es zu leichten Abweichungen, die Form der Kurven ist aber unverändert.

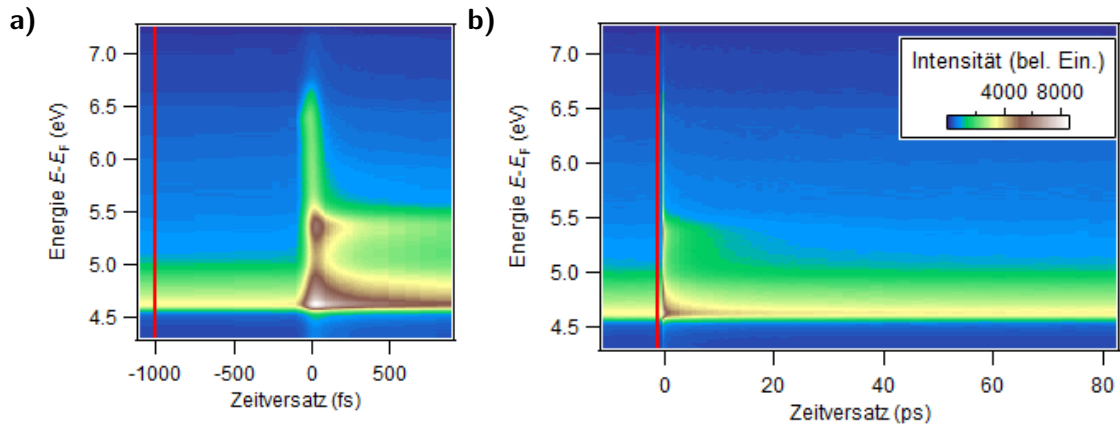


Abbildung 3.32: Zeitaufgelöste 2PPE-Messung. Für die Auswertung der Messungen wurden die Spektren, nach der Korrektur der Laserschwankungen und der laserinduzierten Polymerisation, über einen Winkelbereich von 5° integriert und mehrere Messdurchläufe aufsummiert. Das nicht korrelierte Signal der Messung wird aus dem Mittelwert der ersten fünf Messpunkte links der roten Linie gebildet und von allen weiteren Messpunkten abgezogen. **a)** und **b)** zeigen dieselben Daten auf unterschiedlichen Zeitskalen.

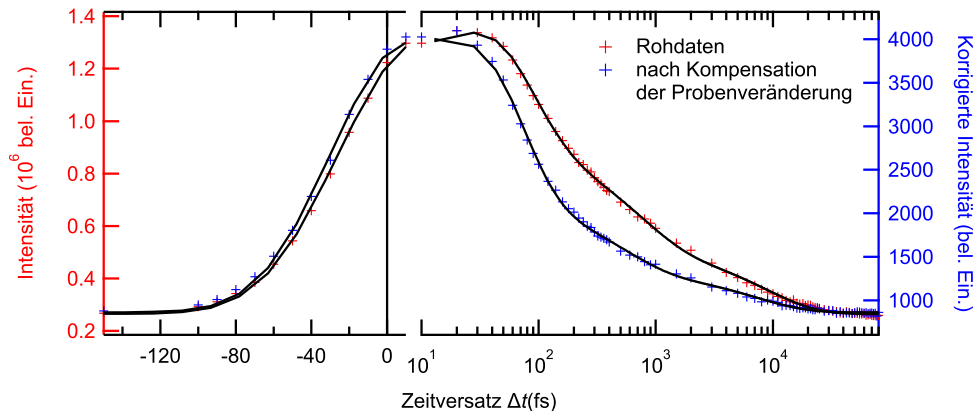


Abbildung 3.33: Zeitlicher Verlauf der 2PPE-Intensität im Energiebereich 5,00 bis 5,50 eV aus den Rohdaten (rot) und nach Korrektur der Probenveränderung (blau).

Anschließend werden die Messdurchläufe addiert und über einen Bereich von $\pm 2,5^\circ$ um die Normalemission integriert. Abbildung 3.32 zeigt exemplarisch eine Messung der EDCs als Funktion des Zeitversatzes als Falschfarbendarstellung.

Um den Einfluss der Intensitätsabnahme durch die Laserbestrahlung auf die gemessene Elektronendynamik zu verdeutlichen, die durch die oben beschriebene Korrektur ausgeglichen wird, ist in Abb. 3.33 ein Schnitt entlang der Zeitachse von Abb. 3.32 bei 5,25 eV mit einer Breite von 0,5 eV mit und ohne Berücksichtigung der Veränderung der Probe dargestellt. Hierbei verändern sich die Lage des aus der Messung bestimmten zeitlichen Überlapps der beiden Laserstrahlen und auch die Zerfallskonstanten der Elektronenbesetzung. Der Effekt betrifft alle aus der Messung bestimmten Lebensdauern. In der gezeigten Beispielmessung haben die Lebensdauern der nicht nachträglich korrigierten Daten durch die Veränderung der Probe einen Fehler von 20 bis 30 %. Daher wird bei allen α -6T-Messungen diese Korrektur auf die Rohdaten angewandt.

Kapitel 4

α -6T auf Au(1 1 1)

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung von α -6T-Schichten im Bedeckungsbereich von 1 bis 10 Monolagen¹. Der Abschnitt 4.1 widmet sich zunächst der Bestimmung der Schichtdicke von α -6T-Filmen auf Au(1 1 1). Anhand von thermischen Desorptionsspektren werden ferner Rückschlüsse über die Filmmorphologie in Abhängigkeit der Bedeckung gezogen.

Zur Analyse der Orientierung der Moleküle auf der Goldoberfläche werden Absorptionsmessungen mit ultraviolettem und sichtbarem Licht (UV/Vis) an α -6T-Schichten auf Gold und Quarzglas sowie an in Dioxan gelösten Molekülen verglichen. Die dazu in Kapitel 4.2 vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Adsorptionsgeometrie der α -6T-Moleküle stark von Substrat und Bedeckung abhängen.

Der abschließende Abschnitt 4.3 widmet sich der Untersuchung der Elektronen- und Exzitonendynamik in dünnen α -6T-Schichten auf Au(1 1 1) mit Hilfe der Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE). Die Messungen geben außerdem einen näheren Einblick in die elektronische Struktur als Funktion der Bedeckung, insbesondere in die Entwicklung besetzter und unbesetzter Adsorbat- und Oberflächenzustände.

4.1 Morphologie von α -6T-Filmen auf Au(1 1 1)

Wie in Kapitel 2.8 bereits beschrieben, bietet eine Untersuchung des thermischen Desorptionsverhaltens von Molekülen einen detaillierten Einblick in das Wachstum molekularer Schichten auf Oberflächen. In diesem Kapitel sollen die in den Abschnitten 2.8.1 und 3.3 eingeführten Grundlagen genutzt werden, um thermische Desorptionsspektren (TD-Spektren) von α -6T auf Au(1 1 1) auszuwerten und zu interpretieren.

Im Abschnitt 4.1.1 wird gezeigt, wie durch thermische Desorption (TD) und der Analyse der Frequenzänderung eines Schwingquarzes die aufgedampfte Schichtdicke von α -6T auf Au(1 1 1) bestimmt wird und daraus die Moleküldichte auf der Oberfläche berechnet wird.

α -6T auf Au(1 1 1) zeigt bei TD-Messungen drei Desorptionspeaks. Deren Desorptionsordnungen werden in Abschnitt 4.1.2 anhand der Peakformen und der Arrheniusauftragungen analysiert.

4.1.1 Moleküldichte in der Monolage α -6T/Au(1 1 1)

Bei der Präparation von α -6T-Filmen werden, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, die Schichtdicken über die Aufdampfrate und die Aufdampfzeit mit Hilfe einer Quarzwaage bestimmt. Diese Daten werden mit TD-Messungen geeicht. Abbildung 4.1 zeigt eine Serie von TD-Ratenkurven für Proben mit unterschiedlichen Bedeckungen.

Durch Integration der Desorptionsrate von hohen Temperaturen aus erhält man die Gesamtbedeckung Θ der Probe als Funktion der Temperatur (Abb. 4.2 a).

Trägt man die Gesamtbedeckungen Θ_0 der einzelnen Messungen als Funktion der Schichtdicken auf, die mit der Quarzwaage bestimmt wurden, ergibt sich ein linearer Zusammenhang

¹ Teile der Daten wurden auch in der Masterarbeit von *Malte Wansleben* [34] verwendet, die ich im Rahmen meiner Doktorarbeit mitbetreut habe.

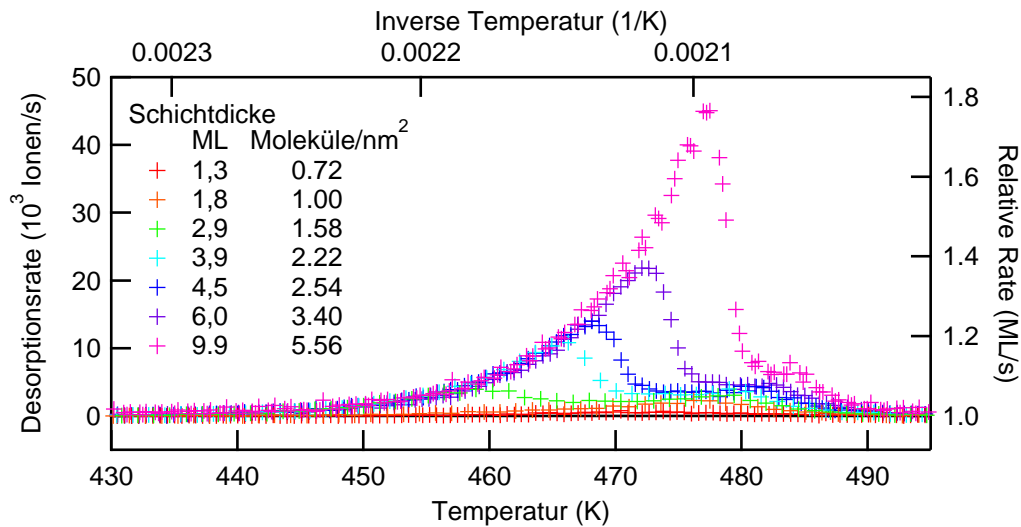


Abbildung 4.1: Desorptionsrate in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Anfangsbedeckungen (farbige Kurven). Es sind die ursprünglich aufgedampften Schichtdicken in $\text{Moleküle}/\text{nm}^2$ und die berechnete Bedeckung in Monolagen (siehe Text) angegeben.

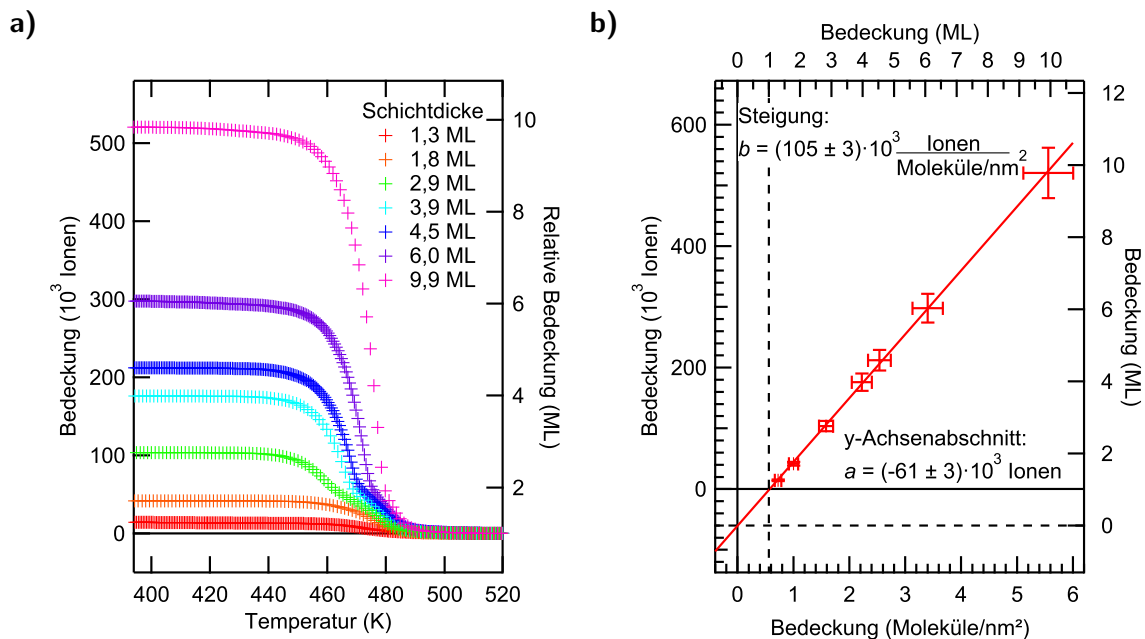


Abbildung 4.2: a) Bedeckung als Funktion der Temperatur zu TD-Messungen mit Anfangsbedeckungen zwischen 1,3 und 9,9 ML (aus Abb. 4.1). Der Wert des Integrals entspricht der verbleibenden Oberflächenbedeckung bei der entsprechenden Temperatur. Auf der rechten Achse ist die relative Bedeckung in ML angegeben.

b) Zusammenhang von TDS-Messsignal (y-Achse in Ionen), Quarzwaagensignal (x-Achse in $\text{Moleküle}/\text{nm}^2$) und nomineller Schichtdicke (obere und rechte Achse in Monolagen (ML)).

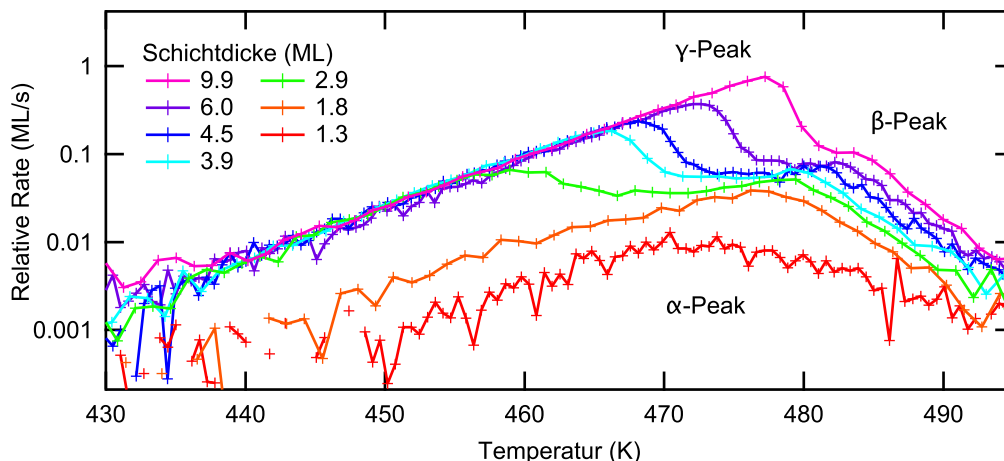


Abbildung 4.3: Logarithmische Darstellung der TD-Raten aus Abb. 4.1. Der Farbcode entspricht dem aus Abb. 4.1.

(Abb. 4.2b). Die Änderung des Quarzwaagensignals ist linear mit der Fläche unter der Desorptionsratenkurve verknüpft.

Auffällig ist, dass die Ausgleichsgerade nicht durch den Koordinatenursprung geht, sondern die x-Achse bei einer Bedeckung von $0,56 \text{ Moleküle/nm}^2$ schneidet. Dies bedeutet, dass nicht alle α -6T-Moleküle, die auf die Au(111)-Oberfläche aufgedampft werden, wieder intakt bei Temperaturen bis 750 K desorbieren können. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von *Varene et al.* überein, die ebenfalls α -6T auf Au(111)-Oberflächen untersucht haben [1]. Auf Grund der starken Schwefel-Gold-Bindungen, die die Moleküle der ersten Monolage α -6T ausbilden, können diese nicht molekular desorbieren. Somit hat die erste Monolage von α -6T auf Au(111) eine Moleküldichte von

$$\rho_{\alpha\text{-6T } 2\text{D}} = (0,56 \pm 0,01) \text{ nm}^{-2}. \quad (4.1)$$

Dies entspricht bei dem hier verwendeten TDS-Messaufbau einer detektierten Ionenmenge von $(61000 \pm 3000) \text{ Ion/ML}$.

Von der Bedeckung der Monolage (ML) ausgehend, kann eine nominelle Bedeckung in Vielfachen der Bedeckung der ersten Monolage für größere Bedeckungen berechnet werden. Die nominelle Bedeckung ist auf der oberen Achse von Abb. 4.2 b aufgetragen und wird in den folgenden Abbildungen zur Angabe der aufgedampften Molekülmenge verwendet.

Der Wert der Oberflächenmoleküldichte ist in derselben Größenordnung wie der von *Kiel et al.* [27] mit STM-Messungen bestimmte Wert von $0,67 \text{ nm}^{-2}$. Während bei der Bestimmung der Oberflächenmoleküldichte mit STM nur wohl definierte Bereiche untersucht werden und dieser Wert somit eine Obergrenze der Moleküldichte angibt, wird mit der TD-Spektroskopie ein Mittelwert der Moleküldichte für die ganze Probe bestimmt. Die Abweichung kann dadurch verursacht werden, dass auf der Oberfläche Bereiche unterschiedlicher Moleküldichten vorliegen. Hierbei kann es sich um Bereiche in der Nähe von Fehlstellen, Stufenkanten oder Domängengrenzen handeln.

4.1.2 Bedeckungsabhängigkeit der Filmmorphologie

Im Folgenden werden die oben gezeigten TD-Spektren mit der Arrhenius-Auftragung, die in Abschnitt 3.3 eingeführt wird, ausgewertet. Abbildung 4.3 zeigt dieselbe Serie von TD-Spektren wie Abb. 4.1 in logarithmischer Darstellung. Anhand der Änderung der Peakform in Abhängigkeit von der Ausgangsbedeckung, die in Abb. 4.4 a bis c vergrößert gezeigt ist, wird das TD-Signal in drei Peaks α -, β - und γ unterteilt. Bis zu der maximal

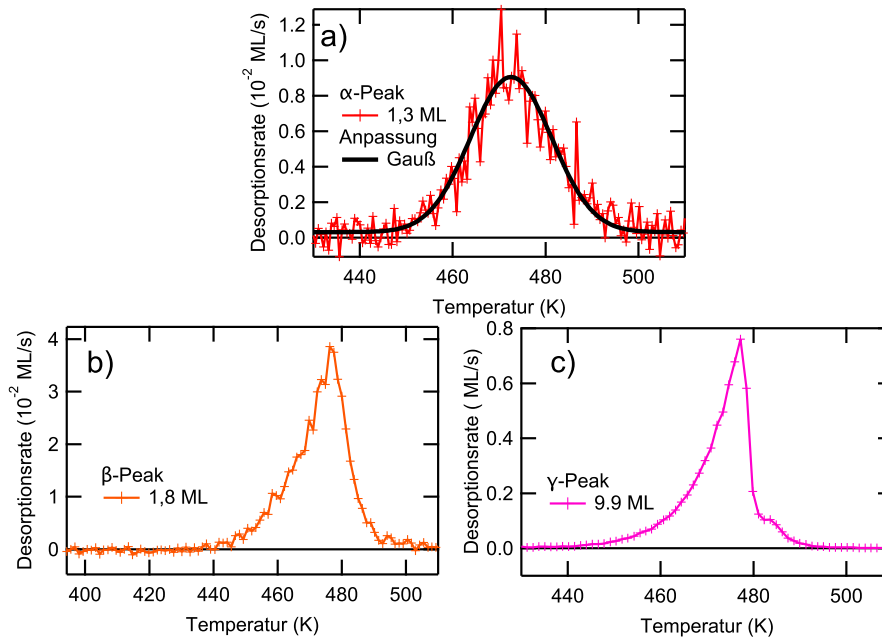


Abbildung 4.4: Dargestellt sind Desorptionsratenkurven von unterschiedlichen Anfangsbedeckungen, bei denen die drei identifizierten Peaks nahezu alleine vorliegen.

- a) der α -Peak mit Gauß-Kurve.
 b) der β -Peak der Desorptionsordnung $n = 0,5$.
 c) der γ -Peak der Desorptionsordnung $n = 0$.

gemessenen Temperatur von 750 K wurden keine weiteren Desorptionssignale gemessen. Die zweite Monolage ist die erste, die molekular desorbiert.

4.1.2.1 Die Benetzungsschicht (α -Peak und β -Peak)

Die TD-Messung für eine Anfangsbedeckung von 1,3 ML aus Abb. 4.3 (rote Kreuze) ist in Abb. 4.4 a noch einmal vergrößert dargestellt. Das Signal ist ein gaußförmiger, symmetrischer Peak mit einer maximalen Desorptionsrate bei (475 ± 8) K. Dieser Peak wird im Weiteren α -Peak genannt. Die Peakform spricht entweder für eine Desorptionsordnung von $n = 2$ (Kapitel 2.8.1) oder für eine inhomogene Verbreiterung des Desorptionspeaks.

Wird die Anfangsbedeckung an α -6T über 1,3 ML erhöht, verschiebt sich das Maximum der Desorptionsrate zu höheren Temperaturen, wie in Abb. 4.3 gezeigt. Da sich die Form des Desorptionspeaks deutlich verändert (Abb. 4.4 b), wird dieses Signal einem weiteren Peak zugeordnet, der im Folgenden als β -Peak bezeichnet wird. Seine Asymmetrie ist charakteristisch für Desorptionsprozesse einer Ordnung $n < 1$. α - und β -Peak sind bei einer Bedeckung von 1,8 ML nicht mehr separierbar. Bei allen weiteren untersuchten größeren Schichtdicken bleibt der β -Peak erkennbar (Abb. 4.3). Er wird aber vom γ -Peak der Multilagen bzw. Kristallite teilweise überdeckt (Kapitel 4.1.2.2).

Eine Bestimmung der Desorptionsordnung ist auch in einer Arrhenius-Darstellung möglich. Unter der Annahme der richtigen Desorptionsordnung liegen die Werte bei niedrigen und bei höheren Temperaturen auf einer Geraden (Vergleich Simulationen in Abb. 3.6). Eine Arrhenius-Darstellung ist auch für den β -Peak bei einer Bedeckung von 1,8 ML möglich, da bei dieser Bedeckung der β -Peak das Desorptionsratenspektrum dominiert. Eine Arrhenius-Darstellung mit unterschiedlichen Desorptionsordnungen ($n = 0; 0,5; 1; 2$) für eine Bedeckung von 1,8 ML α -6T auf Au(111) wird in Abb. 4.5 gezeigt. Zu erkennen ist, dass für eine angenommene Desorptionsordnung von $n = 0,5$ die Werte im Bereich zwischen den gestrichelten Linien und dem Bereich maximaler Desorptionsrate (durchgezogene Linie)

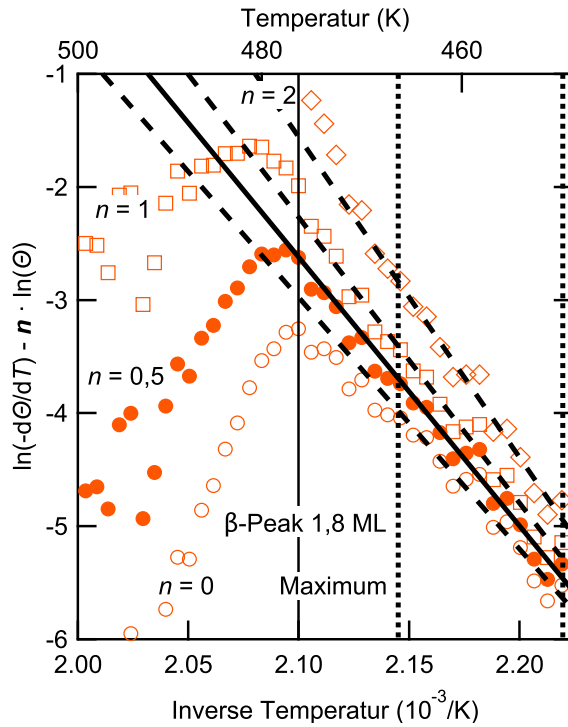


Abbildung 4.5: Arrhenius-Darstellung der Desorption von 1,8 ML. Die Werte liegen am besten für eine Desorptionsordnung von $n = 0,5$ auf einer Geraden. Die senkrechte, schwarze, durchgezogene Linie kennzeichnet die Temperatur maximaler Rate. Die Ausgleichsgeraden berücksichtigen die Werte in dem Bereich zwischen den gestrichelten Linien.

am besten auf einer Geraden liegen. Bei allen anderen angenommenen Desorptionsordnungen weichen die Daten in der Arrhenius-Darstellung stärker von einem linearen Verlauf ab. Somit bestätigt diese Darstellung die Desorptionsordnung von $n = 0,5$ für den β -Peak. Da die dargestellten Daten nach der Temperatur der maximalen Desorptionsrate von einem linearen Verlauf abweichen, ist davon auszugehen, dass während des Erschöpfens der Moleküle einer Desorptionsspezies ein Übergang in eine andere Desorptionsordnung stattfindet. Dieser Übergang wird durch die Polanyi-Wigner-Gleichung nicht beschrieben, wodurch es zu den beobachteten Abweichungen kommt.

Eine Arrhenius-Darstellung mit der Ordnung $n = 0,5$ für unterschiedliche Bedeckungen, die in Abb. 4.6 gegeben ist, zeigt, dass im Bereich zwischen 470 K und 485 K (bei Temperaturen, bei denen kein Signal des γ -Peaks mehr gemessen wird) die Messwerte des β -Peaks für unterschiedliche Anfangsbedeckungen auf einer Geraden liegen. Auf Grund der im Kapitel 3.3 besprochenen unterschiedlichen Einflüsse auf die Bestimmung des Frequenzfaktors ν wird für diesen nur der Wert angegeben, den die Auswertung liefert, dieser aber nicht weiter interpretiert. Die aus der Geraden bestimmten Werte liegen nach Abb. 4.6 bei

$$E_{\text{Des } \beta} = (200 \pm 20) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = (2,1 \pm 0,2) \frac{\text{eV}}{\text{Molekül}}; \quad \nu_{\beta} = 1,1 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{s}}. \quad (4.2)$$

Die Interpretation der Desorptionsenergie und der Desorptionsordnung anhand der in Kapitel 2.8.1 angeführten Grundlagen erfolgt in Kapitel 4.1.2.3.

Bei einer Arrhenius-Darstellung mit der Ordnung $n = 0$, wie sie in Abb. 4.7 gezeigt ist, liegen die Daten im Bereich zwischen 470 K und 485 K der verschiedenen Messungen nicht so gut auf einer Geraden wie bei einer Arrhenius-Darstellung mit $n = 0,5$.

Erhöht man die Startbedeckung über 3 ML, sodass β - und γ -Peak sich überlagern, kommt es scheinbar zu einer weiteren Intensitätszunahme des β -Peaks. Dieser Effekt wird allerdings darauf zurückgeführt, dass die Überlagerung der Desorption aus Kristalliten (siehe unten) und Benetzungsschicht dazu führt, dass Lücken in der Benetzungsschicht durch mobile α -6T-Moleküle von den Rändern der 3D-Kristallite aufgefüllt werden können. In Abb. 4.2a tritt ein Knick in den Kurven jeweils bei einer Bedeckung von ca. 2 ML auf, der genau auf die vollständige Desorption der Kristallite zurückgeführt werden kann. Die danach

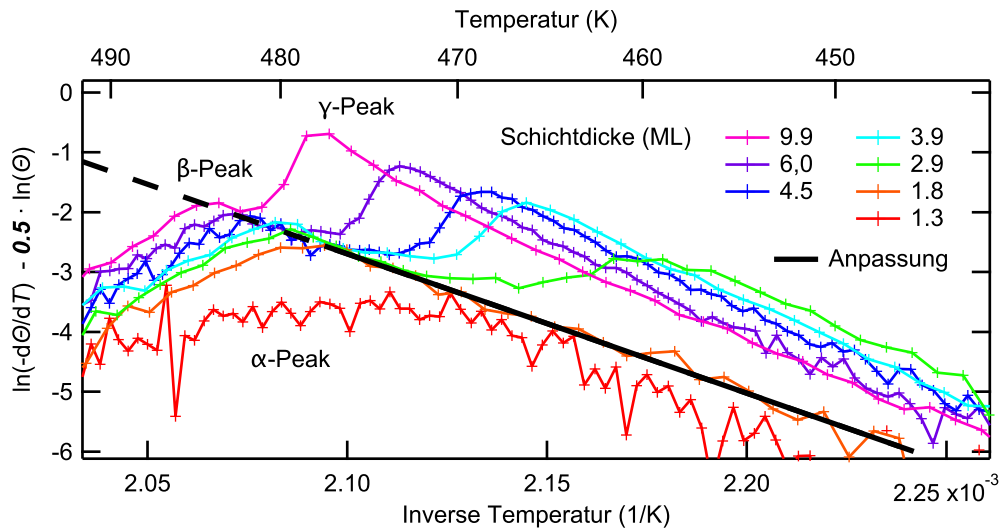


Abbildung 4.6: Desorptionsordnung des β -Peaks. Bei einer Desorptionsordnung von $n = 0,5$ liegen die Bereiche der Anstiegsflanken des β -Peaks, die nicht vom γ -Peak überlagert werden (bei Temperaturen, bei denen kein Signal des γ -Peaks mehr gemessen wird), auf einer Geraden.

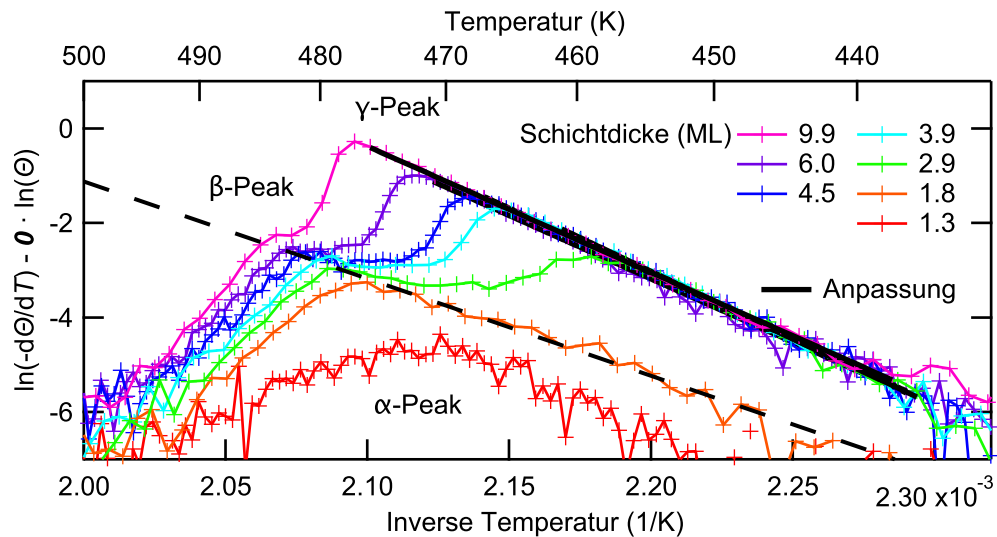


Abbildung 4.7: Desorptionsordnung für dicke Schichten. Bei mehr als 2,9 ML (γ -Peak) ergibt sich in einem Arrhenius-Graph der Ordnung $n = 0$ eine Gerade für die ansteigende Flanke. Die ansteigenden Flanken des β -Peaks liegen nicht so gut auf einer Geraden wie bei einer Arrhenius-Darstellung mit $n = 0,5$ (Abb. 4.6).

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der TDS-Ergebnisse.

Peak	n	E_{des} [kJ/mol]	ν [1/s]
α	1	–	–
β	0,5	200 ± 20	$1,1 \cdot 10^{20}$
γ	0	223 ± 5	$4,2 \cdot 10^{24}$

übrigbleibende Bedeckung der Benetzungsschicht liegt demzufolge bei 2 ML, weitgehend unabhängig von der Startbedeckung.

4.1.2.2 Multilagen/Kristallite (γ -Peak)

Ab 2,9 ML kann in den Messungen aus Abb. 4.3 ein weiterer Desorptionspeak ausgemacht werden. Für die Analyse der Peakform zeigt Abb. 4.4 c diesen Peak bei großen Bedeckungen. Der Peak besteht aus einer exponentiell ansteigenden Flanke bei Temperaturen unterhalb des Peakmaximums und einem steilen Abfall nach der maximalen Desorptionsrate. Er wird im Folgenden als γ -Peak bezeichnet. Die Peakform des γ -Peaks weist deutlich auf eine Desorption der Ordnung $n = 0$ hin. Dieser Befund wird auch durch die Arrhenius-Darstellung in Abb. 4.7 bestätigt, in der die Werte der ansteigenden Flanken des γ -Peaks bedeckungsunabhängig auf einer Geraden liegen. Lediglich die Werte der inversen Temperatur, bei der die Daten in der Arrhenius-Darstellung anfangen von einem linearen Verlauf abzuweichen, hängen, wie zu erwarten, von der Anfangsbedeckung ab. Moleküle, die zum γ -Peak einen Beitrag liefern, desorbieren schon bevor Moleküle von anderen Adsorptionsplätzen desorbieren.

Aus der Arrheniusauftragung ergibt sich eine Desorptionsenergie von

$$E_{\text{Des } \gamma} = (223 \pm 5) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = (2,31 \pm 0,05) \frac{\text{eV}}{\text{Molekül}}; \quad \nu_{\gamma} = 4,2 \cdot 10^{24} \frac{1}{\text{s}}. \quad (4.3)$$

4.1.2.3 Desorptionsverhalten von α -6T/Au(111)

In diesem Abschnitt sollen die aus den Arrhenius-Darstellungen und der Peakform der Desorptionsrate bestimmten Parameter eingeordnet werden, um Rückschlüsse auf Morphologie und Desorptionsverhalten von α -6T-Filmen auf Au(111) zu ziehen. Tabelle 4.1 fasst die Desorptionsordnungen und -energien zusammen.

Desorptionsordnungen Wie im Abschnitt 4.1.1 gezeigt, bildet α -6T auf Au(111) in der ersten Monolage eine Benetzungsschicht, die nicht molekular desorbiert. Erst Moleküle ab der zweiten Monolage können intakt desorbieren.

Da es für α -6T-Moleküle auf Grund der molekularen Masse und Struktur nahezu ausgeschlossen werden kann, dass sie aus der zweiten Monolage als Dimere desorbieren, kann man davon ausgehen, dass die Peakform des α -Peaks auf eine inhomogene Verteilung von Desorptionsenergien zurückzuführen ist. Diese kann durch Adsorption an Defekten oder durch eine Änderung der Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche entstehen. Hierbei ist zu beachten, dass der α -Peak von Molekülen kommt, die nicht mit dem Goldsubstrat in Kontakt stehen, sondern an die erste Monolage gebunden sind.

Ein vergleichbares Desorptionsverhalten, das der Ordnung $n = 2$ ähnelt, wird auch für viele andere aromatische Moleküle von Edelmetalloberflächen beobachtet [111–115]. In den genannten Arbeiten wird keine Analyse der Desorptionsordnung für das Desorptionsverhalten von Submonolagen durchgeführt. Eine Theorie [111], nach der hauptsächlich abstoßende

Kräfte für die Peakform verantwortlich sind, kann ausgeschlossen werden, da von einigen dieser Moleküle bekannt ist, dass sie auf der Oberfläche Inseln bilden.

Für den β -Peak hat die Auswertung eine Desorptionsordnung von $n = 0,5$ ergeben. Wie in Abschnitt 2.8.1 erläutert, zeigen Inseln, die nur vom Rand desorbieren, diese Ordnung. Die Desorptionsordnung $n = 0,5$ für den β -Peak legt nahe, dass die α -6T-Moleküle in der Benetzungsschicht Inseln bilden. Die Inseln entstehen, wenn die Moleküldichte des α -Peaks eine bestimmte Dichte überschreitet (ca. 1,3 ML). Allerdings erwartet man bei Inseln, dass der Peak bei einer Bedeckung von einer geschlossenen Schicht sättigt. Bei höheren Bedeckungen erwartet man das Auftreten eines Multilagenpeaks im TDS-Signal. Wie weiter unten gezeigt wird, wachsen bei α -6T auf Au(111) die Multilagen in Form von Kristalliten, die bei einer nominellen Bedeckung von 10 ML ca. 50 % der Oberfläche bedecken [3]. Sie zeigen ein Multilagensdesorptionsverhalten.

Eine Sättigung des β -Peaks, bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtdicken, ist nicht zu beobachten. Dies wird auf einen Molekülaustausch zwischen den Kristalliten und den Inseln zurückgeführt. Bei der Desorption aus der geschlossenen Schicht (2 ML), die zwischen den Kristalliten liegt, reißt die Schicht auf und es entstehen Löcher. Von den Rändern dieser Löcher erfolgt die Desorption mit der Ordnung $n = 0,5$. Solange noch Kristallite auf der Oberfläche vorhanden sind können thermisch angeregte Moleküle Löcher in der Benetzungsschicht auffüllen. Die Kristallite fungieren als Reservoir für den β -Peak. Liegen keine Inseln, sondern nur noch einzelne Moleküle auf der Oberfläche vor, ändert sich die Desorptionsordnung.

Die Desorptionsordnung $n = 0$ des γ -Peaks entspricht der für Multilagen. Wie in Kapitel 3.3 dargelegt wird, zeigen dicke Schichten und Adsorbatinseln, die in einem schnellen Austausch mit einem 2D-Molekülgas stehen, dieses Desorptionsverhalten.

Desorptionsenergien Die Desorptionsenergie für den α -Peak konnte, da er aus der Überlagerung mehrerer Peaks besteht, nicht bestimmt werden. Sie muss aber größer sein als die des γ -Peaks, die die Desorption von Molekülen aus Kristalliten beschreibt. Eine höhere Desorptionsenergie bedeutet, dass die Moleküle in dieser Schicht stärker an das Substrat gebunden sind als an gleichartige Nachbarn. Dies entspricht den Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM)-Beobachtungen, die in der Arbeit von Wibke Bronsch [3] gezeigt werden und den Beobachtungen von *Sun et al.* [28]. Sie zeigen, dass α -6T eine aus zwei Moleküllagen bestehende Benetzungsschicht bildet. Wäre die Desorptionsenergie des α -Peaks nicht größer als die des γ -Peaks, würde α -6T gleich zwei- bzw. dreidimensionale Inseln auf der Oberfläche bilden, um die Bindungsenergie der Moleküle zu minimieren. Erst wenn sich die zweimonolagen dicke Benetzungsschicht ausgebildet hat, können sich die schwächer intermolekular gebundenen Kristallite bilden. Die Werte der Desorptionsenergie der Inseln des β -Peaks ($E_{\text{des}} = (200 \pm 20) \text{ kJ/mol}$) und der Kristallite ($E_{\text{des}} = (223 \pm 5) \text{ kJ/mol}$) sind im Rahmen der Fehler sehr ähnlich. Da die Benetzungsschicht stärker gebunden sein muss, muss diese Abweichung auf das starke Überlappen der Peaks zurückgeführt werden.

4.1.3 Zusammenfassung der Untersuchung zur Filmmorphologie

Die Messungen zeigen, dass mit Hilfe eines Schwingquarzes und thermischer Desorption die aufgedampfte Schichtdicke von α -6T auf Gold in dem hier verwendeten Aufbau reproduzierbar bestimmt werden kann. Weiterhin zeigen die Messungen, dass die erste Monolage α -6T auf Au(111) so stark an die Goldoberfläche gebunden ist, dass sie durch Heizen nicht von dieser gelöst werden kann. Sie desorbiert nicht. Dies ist in Abb. 4.8 a dargestellt.

Werden auf die erste Monolage geringe Mengen weiterer Moleküle auf die Oberfläche gebracht, desorbieren diese Moleküle von unterschiedlichen Absorptionsplätzen. Dadurch ergibt sich ein breiter gaußförmiger Peak (α -Peak)(Abb. 4.8 b).

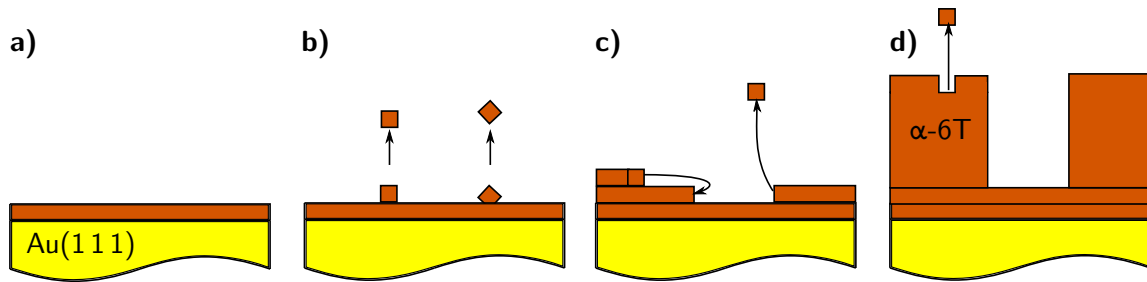


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Desorptionsverhaltens von α -6T von Au(111).

- a) Die erste Monolage α -6T bildet eine Benetzungsschicht, die nicht desorbiert.
- b) Geringe Mengen weiterer Moleküle desorbieren von unterschiedlichen Absorptionsplätzen. Dadurch entsteht ein breiter gaußförmiger Desorptionspeak.
- c) Sind genug Moleküle auf der Oberfläche vorhanden, sodass sich Inseln bilden, desorbieren die α -6T-Moleküle vom Rand der Inseln mit einer Desorptionsordnung $n = 0,5$. Ein Nachfüllen der Moleküle aus höheren Schichten ist möglich. Werden genug α -6T-Moleküle auf die Oberfläche gebracht, wachsen die Inseln zu einer zweiten Benetzungsschicht zusammen.
- d) Bei einer Oberflächenbedeckung über die zweite Benetzungsschicht hinaus bildet α -6T Kristallite, die ein Desorptionsverhalten der Ordnung $n = 0$ zeigen.

Werden so viele Moleküle auf die erste Monolage aufgebracht, dass sich Molekülinseln bilden, erfolgt die Desorption der Moleküle aus den Inseln mit der Ordnung $n = 0,5$ (β -Peak). Das bedeutet, dass die Desorptionsrate vom Umfang der Inseln bestimmt wird. Diese Desorptionsplätze können von Molekülen der darüberliegenden Lage nachgefüllt werden. Daher lässt sich die Moleküldichte der zweiten Lage nicht aus den Messungen bestimmen. Der Peak sättigt nicht (Abb. 4.8 c), doch die Bedeckung nach vollständiger Desorption der Kristallite ist immer ähnlich (Abb. 4.2 a).

Die Inseln wachsen bei ausreichender Menge von α -6T-Molekülen zu einer zweiten Benetzungsschicht zusammen, die eine sehr ähnliche Moleküldichte aufweist wie die stark gebundene Monolage. Bei einer Erhöhung der Bedeckung über die Benetzungsschicht hinaus bilden sich Kristallite entsprechend einem Stranski-Krastanow-Wachstum [3]. Da diese Moleküle nur gleichwertige Nachbarn haben, wird eine Desorption nullter Ordnung beobachtet (γ -Peak) (Abb. 4.8 d).

4.2 Optische Eigenschaften und molekulare Orientierung von α -6T

Einen weiteren Einblick in das Wachstumsverhalten von α -6T-Filmen geben optische Spektroskopiemethoden. Um Rückschlüsse auf das α -6T-Wachstum auf Goldeinkristallen zu erhalten, werden Differenz-Reflektionsspektren von α -6T-Filmen auf mit Gold beschichteten Glimmer-Substraten vorgestellt und mit Messungen von α -6T-Filmen auf Quarz und α -6T-Molekülen in Dioxanlösung verglichen. Auch schichtdickenabhängige Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.2.1 α -6T in Dioxan

Abbildung 4.9 zeigt als schwarze Kurve das Absorptionsspektrum von α -6T gelöst in Dioxan. Das Spektrum weist einen asymmetrischen Peak bei ca. 2,9 eV auf, der zu höheren Energien hin verbreitert ist. Das Spektrum entspricht dem Spektrum aus [55, Fig. 3.] und zeigt die gleiche spektrale Form wie Spektren von α -6T-Molekülen, die in Tetrahydrofuran (THF) [116] oder in N,N'-Dimethylformamid [35] gelöst sind.

Die breite, unstrukturierte Form und die Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Energien im Vergleich zum Spektrum von Einzelmolekülen (Abb. 2.2 [44]) können durch Verdrehung der α -6T-Moleküle an den σ -Bindungen zwischen den Thiophenringen erklärt werden. Durch die Verdrehungen wird das π -Elektronensystem der Moleküle räumlich eingeschränkt (Abschnitt 2.1).

Wichtig für weitere Überlegungen zur Aggregatbildung ist die Position des 0–0-Übergangs. Dieser kann aus Abb. 2.2 abgelesen werden und ist als vertikale, gestrichelte Linie in Abb. 4.9 bei 2,46 eV eingezeichnet. Er entspricht dem niederenergetischen Ansatz der Absorptionskurve gelöster Moleküle bei Raumtemperatur.

4.2.2 α -6T auf Quarz

Die DR-Spektren von α -6T auf Quarzglas (Abb. 4.9: grün und gelb) zeigen eine starke Polarisationsabhängigkeit. Während das mit s-polarisiertem Licht gemessene Spektrum im Bereich von 1,7 bis 4,2 eV fast keine Struktur aufweist, wird das DR-Spektrum für p-polarisiertes Licht von einem Peak hoher Intensität bei ca. 3,5 eV dominiert. Dieser Peak hat eine langsam ansteigende Flanke bei kleineren Energien und fällt bei ca. 3,7 eV steil ab. Er ist zum 0–0-Übergang von freien α -6T-Molekülen um ca. 1,05 eV zu höheren Energien verschoben.

Wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, lässt die Polarisationsabhängigkeit darauf schließen, dass die α -6T-Moleküle auf Quarz mit ihrer langen Molekülachse nahezu senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Wegen der parallelen Anordnung der Übergangsdipolmomente bilden die Moleküle ein H-Aggregat (vgl. Abschnitt 2.5). Auf Grund der Peakverschiebung kann geschlossen werden, dass die Kopplungsstärke der Moleküle sehr groß ist.

Bei stark gekoppelten H-Aggregaten ist ein schneller Transfer von Exzitonen zu benachbarten Molekülen möglich [71]. Dies erklärt die Unterdrückung der Vibrationsprogression (Abschnitt 2.5).

Somit zeigt das Spektrum von α -6T auf Quarz für p-polarisiertes Licht die obere Davydov-Komponente b_u als intensiven Peak bei 3,5 eV. Die untere Davydov-Komponente a_u , die im α -6T-Einkristall bei 2,3 eV liegt, hat eine geringe Oszillatorstärke und daher nur eine geringe Intensität, wodurch sie in den in Abb. 4.9 gezeigten Daten nicht aufgelöst werden kann.

Die schwachen Zustände bei 2,4–2,5 eV können entsprechend dem aktuellen Stand der Literatur unterschiedlichen Ursprung haben (Abschnitt 2.6.2). Am wahrscheinlichsten ist, dass die Signale von flach liegenden α -6T-Molekülen, das heißt Defekten in der ansonst senkrecht ausgerichteten Molekülschicht, stammen, wie im Folgenden erläutert wird.

Die in Abb. 4.9 angegebene Schichtdicke ergibt sich mit der in Abschnitt 4.1.1 ermittelten Oberflächendichte für liegende Moleküle. Da sich die α -6T-Moleküle auf Quarz mit der langen Molekülachse parallel zur Oberflächennormalen ausrichten, ergibt sich eine höhere Moleküldichte in der Monolage als auf Gold und somit bei gleicher Anzahl aufgedampfter Moleküle eine geringere Monolagenbedeckung. Diese kann mit den Angaben der Moleküllänge aus Abschnitt 2.1 und den bekannten Kristallachsen aus Abschnitt 2.2 mit $(1,3 \pm 0,3)$ ML abgeschätzt werden.

4.2.3 α -6T auf Au(111)

Abbildung 4.9 zeigt in rot und blau Differenzreflektionsmessungen mit s- und p-polarisiertem Licht an α -6T auf Gold auf Glimmer. Die Messungen von α -6T auf der Goldoberfläche sind zu denen einzelner Moleküle um ca. 0,15 eV rot verschoben (Abb. 2.2 [44]). Die Spektren zeigen eine Feinstruktur mit mehreren lokalen Maxima. Anders als auf Quarz zeigen die DR-Spektren von α -6T auf Au(111) nur eine geringe Polarisationsabhängigkeit. Dies deutet

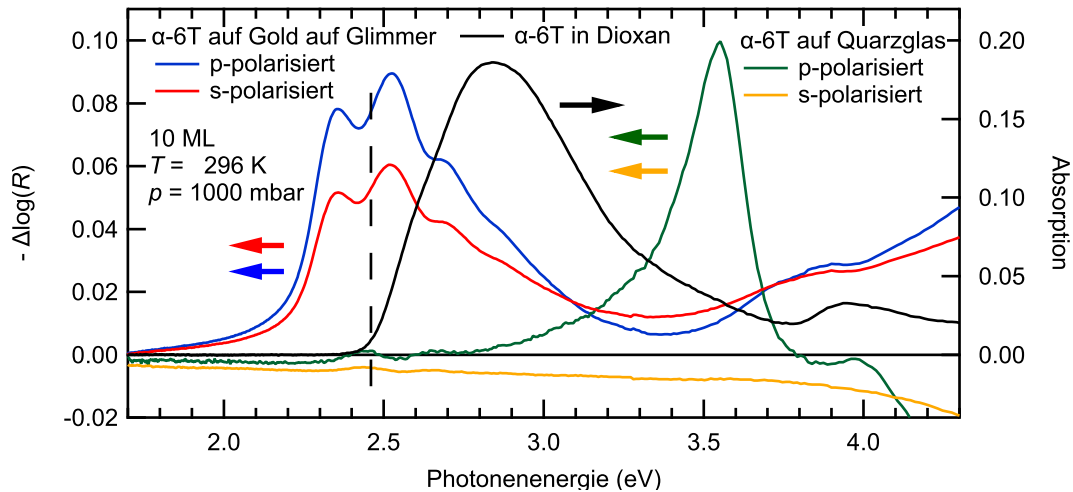


Abbildung 4.9: Polarisationsabhängige Differenz-Reflektions-Spektren von α -6T auf Quarz (grün und gelb) und auf Au(111)/Glimmer (blau und rot) im Vergleich zu einer Absorptionsmessung von α -6T gelöst in Dioxan (schwarz). Für die Differenz-Reflektions-Messungen wurde auf dem Gold- und auf dem Quarzsubstrat eine Schicht präpariert, die 10 ML entspricht. Die schwarze, vertikale, gestrichelte Linie bei 2,46 eV gibt die Position des 0-0-Übergangs von α -6T-Molekülen an (nach [44]). Eine Darstellung in Abhängigkeit der inversen Wellenzahl und der Wellenlänge wird in Abb. A.5 gegeben.

darauf hin, dass die Moleküle auch bei Bedeckungen von mehreren Monolagen mit ihren langen Molekülachsen vorwiegend parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind (Abschnitt 3.4.2).

Eine Ausrichtung der α -6T-Moleküle mit der langen Molekülachse parallel zur Ebene der Au(111)-Oberfläche wird auch durch Rasterelektronenmikroskopiemessungen (STM) belegt, wie Abb. 2.3 zeigt.

Das Übergangsdipolmoment, welches entlang der L-Achse orientiert ist, ist damit ebenfalls parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Die leichten Intensitätsunterschiede zwischen Messungen mit s- und p-polarisiertem Licht liegen an der Kopplung der Übergangsdipolmomente an die elektrischen Feldkomponenten der einfallenden Strahlung und der polarisationsabhängigen Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit dem Substrat.

Die Art des Aggregats kann nicht ausschließlich anhand der energetischen Verschiebung der Spektren bestimmt werden, denn auch die Bildung von Kristallen kann eine Rotverschiebung verursachen [43]. Weiterhin können Einheitszellen eines Gitters mit mehrmolekularer Basis zum Auftreten von H- und J-Aggregateigenschaften führen.

Da die Kristallstruktur von α -6T durch ein Gitter mit mehrmolekularer Basis beschrieben wird, werden nach Abb. 2.8 c die beiden Davydov-Komponenten a_u und b_u in den Spektren mit den dazugehörigen Vibrationsprogressionen erwartet. Die untere Davydov-Komponente a_u bei 2,3 eV hat J-Aggregat Charakter, während die obere Davydov-Komponente b_u bei 2,45 eV H-Aggregat Charakter hat. Bei schwach gekoppelten Aggregaten fallen die jeweiligen Übergänge beider Komponenten nahezu aufeinander². Dies führt zu einer Verbreiterung und erhöhten Asymmetrie der einzelnen Vibrationsübergänge. Das DR-Spektrum von 10 ML α -6T/Au(111) zeigt die Überlagerung leicht gedoppelter H- und J-Aggregate von liegenden Molekülen, wobei die obere Davydov-Komponente mit H-Aggregat Charakter intensiver ist.

4.2.3.1 Anpassung der Spektren

Um die Art der Aggregate genauer zu bestimmen, können die Spektren gefittet werden. Ferner kann man über die Bestimmung der Progressionsstruktur Informationen über die

² Die Davydov-Aufspaltung, die durch den Abstand des Schwerpunktes der beiden Komponenten gegeben ist, kann größer sein.

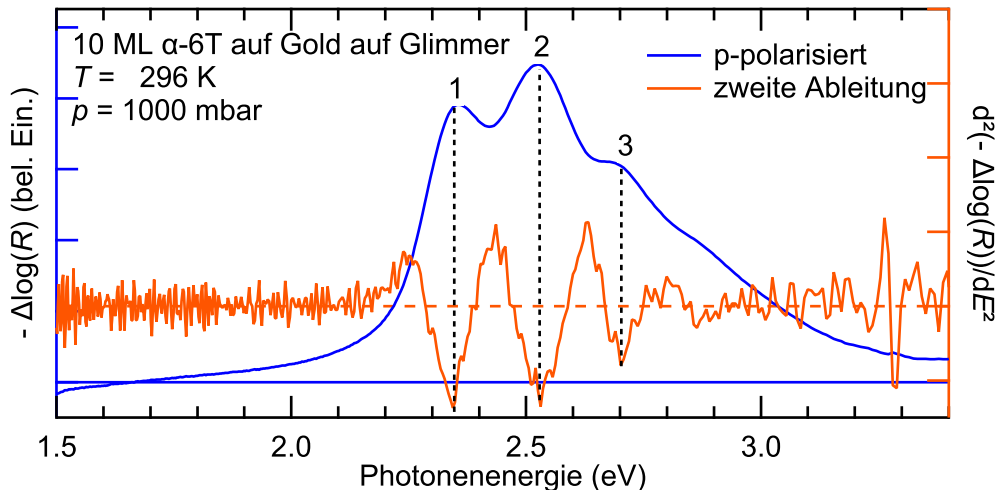


Abbildung 4.10: Die Position der Peaks wird, wie bei [40], über die zweite Ableitung bestimmt.

zugrundeliegende Schwingung erlangen. Eine Anpassung der gezeigten Spektren mit einer einfachen Kombination von mehreren Gauß- [43], Voigt- oder Lorentzpeaks [117], wie sie für Spektren von gelösten Molekülen in der Literatur zu finden sind, gestaltet sich schwierig. Dies liegt daran, dass die Abstände der vibronischen Übergänge in Aggregaten nicht mehr äquidistant sind und es in kristallinen Filmen auf Grund von Einheitszellen eines Gitters mit mehrmolekularer Basis zum Auftreten von mehreren Davydov-Komponenten kommen kann. Die Intensitätsverteilung der Progression folgt nicht mehr der Poisson-Franck-Condon-Verteilung und die Änderung der Abstände der Zustände ist auch nicht monoton und kann stark von den in Raman- und IR-Messungen bestimmten Werten abweichen [43, 118–124]³.

Auch für das Verhalten der Peakbreite σ_n des n -ten vibronischen Übergangs innerhalb der Progression von Aggregaten gibt es verschiedene Ansätze. *Yamagata et al.* machen den Ansatz, dass die Peaks mit steigender Schwingungsanregung nach der Formel

$$\sigma_n = \sigma + n \cdot \Delta\sigma \quad (4.4)$$

breiter werden, wobei σ die Breite des ersten Peaks des freien Moleküls ist, n der betrachtete Peak und $\Delta\sigma$ eine Verbreiterung zwischen dem ersten und zweiten Peak [117].

In anderen Arbeiten wird für alle Peaks innerhalb der Progression die gleiche Breite σ angenommen, die aus der Schwingungsprogression des freien Moleküls bestimmt wird [43].

Des Weiteren ist auch der Untergrund nicht eindeutig bestimmt. Auch das eventuelle Auftreten weiterer Peaks im Energiebereich der Progression, z.B. durch CT-Exzitonen, verhindert die Bestimmung eines einfachen Modells zur Anpassung der Kurven.

Statt die Spektren zu fiten wird die Position der Peaks über die Minima der zweiten Ableitung der Absorptionsspektren bestimmt [40]. Dies ist in Abb. 4.10 gezeigt. Nach dieser Methode lässt sich für eine α -6T-Bedeckung von 10 ML die Energie von vier Übergängen bestimmen, die in Abb. 4.12 b zusammengefasst sind. Der Abstand zwischen den Übergängen stimmt im Rahmen des Fehlers mit der Absorptionsbande der C-C-Streckschwingungen bei 0,18 eV aus Raman- und IR-Messungen überein (siehe Abb. 3.2).

4.2.3.2 Schichtdickenabhängige Absorptionseigenschaften

Von Wibke Bronsch [3] wurde mit PEEM und *in situ* Differenz-Reflektions-Spektroskopie (DRS) nachgewiesen, dass α -6T auf der Au(111)-Oberfläche ein Stranski-Krastanow-

³ Auch muss man beachten, dass die Bestimmung von Absorptionsbanden aus DR-Spektren von undurchsichtigen Substraten nicht eins-zu-eins möglich sein muss [105].

Wachstum zeigt. Die Benetzungsschicht (engl. *wetting layer*) besteht hierbei aus zwei Monolagen. Darauf bilden sich Kristallite. Dieses Wachstumsverhalten wird auch in dieser Arbeit in Abschnitt 4.1 anhand der TD-Messungen nachgewiesen.

Um weitere Einblicke in das Wachstumsverhalten von α -6T-Filmen auf der Au(111)-Oberfläche zu erhalten, wurde eine schichtdickenabhängige DRS-Serie aufgenommen. In Abb. 4.11 sind DRS von α -6T-Filmen nomineller Bedeckung von 1–65 ML jeweils für s- und p-polarisiertes Licht dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Spektren mit den an der linken Seite angegebenen Faktoren skaliert. Die Messung mit 10 ML wurde in diesem Kapitel schon weiter oben diskutiert.

Auffällig ist, dass die Extinktion teilweise negative Werte annimmt. Dies ist nicht verwunderlich, da die Reflektivität einer Oberfläche durch eine Beschichtung durchaus steigen kann. Weiterhin fällt auf, dass die Messungen mit p-polarisiertem Licht eine größere Extinktion aufweisen als die mit s-polarisiertem Licht. Die generelle Form der Spektren bleibt jedoch bei den Messungen zwischen 1–10 ML polarisationsunabhängig. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die α -6T-Moleküle bei diesen Bedeckungen auf der Au(111)-Oberfläche so orientiert sind, dass das S_1 -Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist.

Bei der Betrachtung der Messungen zwischen 1 ML und 10 ML fällt eine starke Änderung der spektralen Form mit der Schichtdicke auf. Der starke Unterschied des Spektrenpaars von 1 ML zu denen höherer Bedeckungen kann dadurch erklärt werden, dass α -6T-Moleküle, die flach auf der Au(111)-Oberfläche liegen, direkt mit dem Substrat wechselwirken. So wird in der Literatur berichtet, dass die C-C-Doppelbindungsstreckschwingungen der Moleküle beim direkten Kontakt der Moleküle zur Oberfläche unterdrückt werden und hierfür die C-H-Biegeschwingungen deutlicher werden [60].

Mit steigender Schichtdicke bildet sich bei ca. 2,3 eV ein niederenergetischer Peak aus, der mit steigender Bedeckung intensiver wird. Dieser kann auf die niederenergetische Davydov-Komponente a_u zurückgeführt werden [125], deren Intensität durch die Ausbildung der Fischgrätenstruktur und einer Einheitszelle des Gitters mit zweimolekularer Basis bei höheren Bedeckungen intensiver wird. Die obere Davydov-Komponente b_u befindet sich bei ca. 2,5 eV [125]. Zwischen 3 ML und 10 ML wird eine Vibrationsprogression in den Spektren sichtbar, welche auch mit steigender Schichtdicke deutlicher wird. Durch den Abstand der Moleküle zum Au(111)-Substrat können auch die C-C-Doppelbindungsstreckschwingungen stärker angeregt werden, die für die vibronische Struktur verantwortlich sind. Das Intensitätsverhältnis des ersten und zweiten Peaks zwischen Messungen mit 3 ML und 10 ML ändert sich. Eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses der ersten beiden Peaks zugunsten des ersten Peaks deutet auf eine größere Rolle von J-Aggregaten (untere Davydov-Komponente a_u) bei dickeren Schichten hin [71].

Die energetische Lage der vibronischen Übergänge kann aus den Minima der zweiten Ableitung der DR-Spektren bestimmt werden (Abb. 4.12 a und b).

Bei 65 ML α -6T auf Gold wird der erste Peak noch intensiver (Abb. 4.11). Im Vergleich zu den Bedeckungen bis zu 10 ML treten insbesondere im Energiebereich der ersten beiden Peaks deutliche Veränderungen auf. Die Änderungen sind für s- und p-polarisiertes Licht unterschiedlich stark. Die ersten beiden Peaks sind für p-polarisiertes Licht um

$$\Delta E_{1/2; p}^{10-65 \text{ ML}} = (0,07 \pm 0,03) \text{ eV} \text{ bzw. } \Delta E_{2/3; p}^{10-65 \text{ ML}} = (0,04 \pm 0,01) \text{ eV}$$

und für s-polarisiertes Licht um

$$\Delta E_{1/2; s}^{10-65 \text{ ML}} = (0,09 \pm 0,03) \text{ eV} \text{ bzw. } \Delta E_{2/3; s}^{10-65 \text{ ML}} = (0,05 \pm 0,01) \text{ eV}$$

zu niedrigeren Energien verschoben.

Die Verschiebung der beiden Spektren ist auch gut in der Darstellung der zweiten Ableitung der Spektren in Abb. 4.12 a, oberstes Spektrenpaar, sichtbar. Weiterhin zeigt

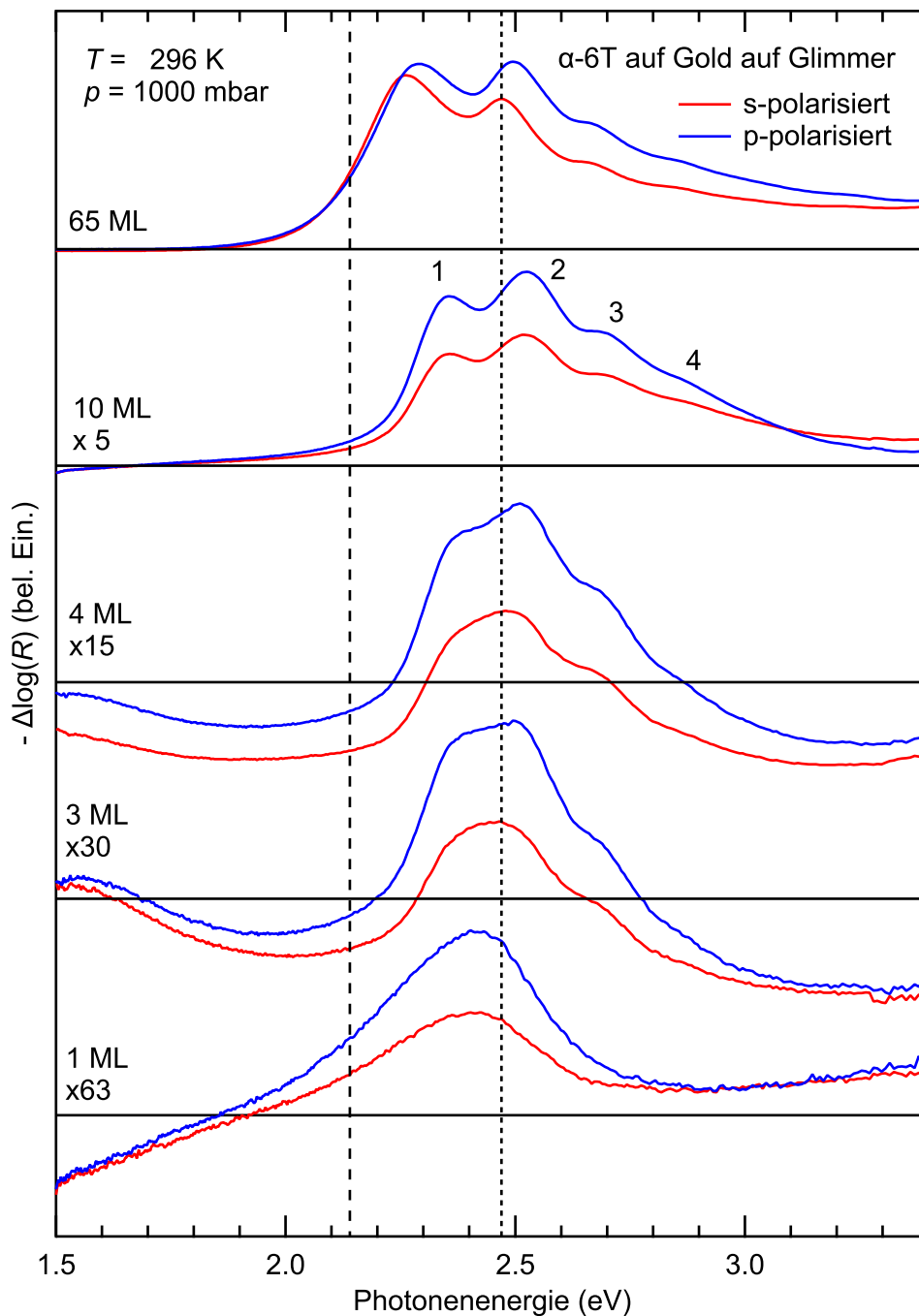


Abbildung 4.11: Eine schichtdickenabhängige Untersuchung von α -6T auf Gold auf Glimmer zeigt ein starkes Differenzreflektionsband oberhalb von 2 eV. Bei einer Erhöhung der Schichtdicke bildet sich eine Feinstruktur aus. Die vertikalen, gestrichelten Linien kennzeichnen die Energien, bei denen in dieser Arbeit 2PPE-Messungen durchgeführt wurden. Eine Darstellung über die inverse Wellenzahl und die Wellenlänge ist in Abb. A.4 gegeben.

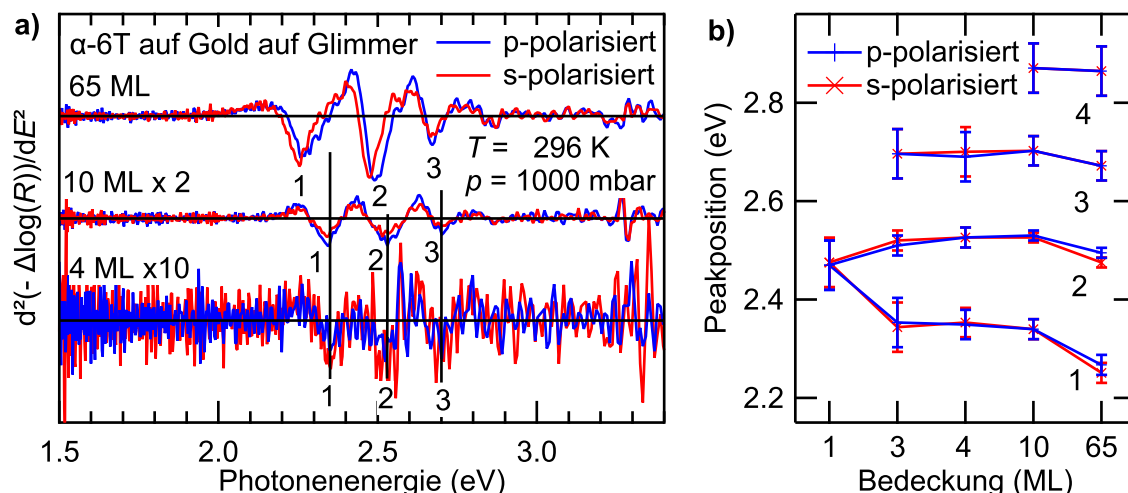


Abbildung 4.12: a) Darstellung der zweiten Ableitung der DR-Spektren aus Abb. 4.11. b) Energetische Position der Hauptminima der zweiten Ableitung. Die Peakposition ändert sich stark mit einer Erhöhung der Schichtdicke von 10 auf 65 ML. Die Peakposition ist für den ersten und zweiten Peak bei 65 ML polarisationsabhängig.

das oberste Spektrenpaar der Abb. 4.12 a und b, dass nur der erste Peak und der zweite Peak gegeneinander polarisationsabhängig verschoben sind. Die weiteren Peaks liegen polarisationsunabhängig an den gleichen energetischen Positionen. Dies kann auf eine stärkere Kopplung der J-aggregatähnlichen Komponente a_u zurückgeführt werden, was auf eine Strukturänderung bei höheren Bedeckungen hinweist. Die Verschiebung des ersten Peaks nicht aber der höheren unterstützt die Erkenntnis aus unserer Veröffentlichung [125], dass sich das DRS-Signal aus den beiden Davydov-Komponenten a_u und b_u zusammensetzt.

Da die Strukturänderung, die sich in der polarisationsabhängigen Verschiebung zeigt, erst bei Bedeckungen von mehr als 10 ML sichtbar wird, werden in dieser Arbeit nur α -6T-Bedeckungen bis 10 ML mit 2PPE untersucht.

4.2.4 Zusammenfassung der optischen Eigenschaften

In Lösung ist die S_1 -Bande von α -6T wegen Fluktuationen in der Konjugationslänge gegenüber dem Einzelmolekül um ca. 0,4 eV zu höheren Energien verschoben und die Schwingungsprogression ist nicht mehr auflösbar.

Auf Quarz bildet α -6T Lagen aus nahezu senkrecht auf der Oberfläche stehenden Molekülen, woraus sich ein stark gekoppeltes H-Aggregat ergibt mit einer Verschiebung der oberen Davydov-Komponente von 1 eV.

Auf der Au(111)-Oberfläche adsorbieren α -6T-Moleküle mit ihrer langen Achse parallel zur Oberfläche. Die erste Monolage wird stark von Wechselwirkungen der Moleküle mit dem Metallsubstrat geprägt. Die Spektren zeigen keine Schwingungsprogression. Multilagen nach der zweiten Monolage wachsen in Kristalliten. Die DR-Spektren zeigen eine Schwingungsprogression, deren einzelne Komponenten mit 0,18 eV aufgespalten sind. Die Aufspaltung entspricht der der C-C-Schwingungen. Auf Grund der Einheitszelle eines Gitters mit mehrmolekularer Basis sind die untere und obere Davydov-Komponente (a_u bei 2,3 eV und b_u bei 2,5 eV) optisch aktiv. Die untere Davydov-Komponente a_u verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Energien und zeigt eine andere Polarisationsabhängigkeit als die vibronischen Peaks der oberen Komponente b_u . Das kann auf die Bildung von HJ-Aggregaten mit mehreren Molekülen pro Einheitszelle zurückgeführt werden.

4.3 Elektronen- und Exzitonendynamik in α -6T-Filmen auf Au(111)

Dieses Kapitel befasst sich mit der elektronischen Struktur von α -6T-Filmen auf Au(111). Aufbauend auf den vorherigen Kapiteln, die die Morphologie und die optischen Eigenschaften dünner Schichten behandeln, wird in diesem Kapitel die Elektronen- und Exzitonendynamik in den benetzenden Lagen und den Kristalliten dargestellt. Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen ermöglichen die Untersuchung von ultraschnellen Prozessen, die auf die Absorption eines Photons folgen. Dies sind im Fall von α -6T/Au(111) insbesondere die Bildung und der Zerfall von Exzitonen.

Bisherige Arbeiten von *Varene et al.* [2] und Wibke Bronsch [3] befassen sich mit der Exzitonendynamik nach einer Anregung ca. 1 eV oberhalb des Exzitonbandbodens. Weiterhin untersucht Wibke Bronsch die Exzitonendynamik nach einer Anregung am Bandboden (a_u -Anregung ohne Vibrationen).

Aufbauend auf diesen Arbeiten wird hier die Exzitonendynamik nach einer Anregung nahe des Absorptionsmaximums der S_1 -Bande, 130 meV oberhalb des Exzitonbandbodens, untersucht. Dies entspricht einer vibronischen Anregung der a_u -Davydov-Komponente und einer Anregung der b_u -Davydov-Komponente. Zur Auswertung der Daten wird eine Analyse der Photoemissionspeakform des Exzitons durchgeführt, um dessen Bildungsprozess und die Populationsdynamik zu quantifizieren.

4.3.1 Schichtdickenabhängigkeit der elektronischen Zustände

Die TD-Messungen von α -6T auf Au(111) aus Kapitel 4.1 zeigen, dass die Moleküle bei Bedeckungen von mehr als 2 ML Kristallite auf einer Benetzungsschicht bilden.

Aus den Differenz-Reflektionsmessungen aus Kapitel 4.2 ist bekannt, dass eine Anregung der a_u -Bande von Exzitonen mit Photonenenergien mit mehr als $h\nu > 2,3$ eV möglich ist. Ab ca. $h\nu \approx 2,5$ eV ist auch eine Anregung der b_u -Komponente der Davydov-Aufspaltung möglich. Bei Messungen von mehr als 2 ML sorgt die Kopplung der Exzitonen an molekulare Schwingungsmoden für die Ausbildung einer Schwingungsprogression in den DR-Spektren, die mit steigender Bedeckung deutlicher wird.

Im Folgenden soll die Bedeckungsabhängigkeit der elektronischen Struktur von α -6T-Filmen auf Au(111) diskutiert werden. Hierbei zeigt sich auch der Einfluss des Metallsubstrats auf die Exzitonbildung und deren Lebensdauer.

Abbildung 4.13 zeigt eine Serie von 2PPE-Messungen für verschiedene α -6T-Bedeckungen bei einer Anregungsenergie von $h\nu_1 = (2,47 \pm 0,01)$ eV. In den Falschfarbendarstellungen wird die normierte Intensität I des korrelierten 2PPE-Signals in Abhängigkeit der Endzustandsenergie $E - E_F$ (eV) und des Zeitversatzes (Delay) Δt (fs) zwischen den beiden verwendeten Laserpulsen gezeigt. Bei einem „positiven“ Zeitversatz werden die Elektronen mit einem Laserpuls der Photonenenergie $E_{\text{vis}} = h\nu_1 = (2,47 \pm 0,01)$ eV angeregt und anschließend mit einem zweiten Laserpuls ($E_{\text{UV}} = h\nu_2 = (4,25 \pm 0,01)$ eV) in einen Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus überführt. Bei „negativem“ Zeitversatz ist die Pulsfolge umgekehrt.

Bei niedrigen Energien wird das Spektrum durch die Austrittsarbeit der Probe begrenzt (bedeckungsabhängig bei ca. $E - E_F \approx 4,6$ eV; Abb. 4.22). Am hochenergetischen Ende wird das Spektrum bei $E - E_F = (6,74 \pm 0,02)$ eV durch die Projektion der Fermi-Kante begrenzt.

Da die Benetzungsschicht von α -6T auf Au(111) 2 ML beträgt, liegen bei einer aufgedampften Schichtdicke von einer Monolage noch keine α -6T-Kristallite auf der Probenoberfläche vor. Daher eignet sich eine α -6T-Bedeckung von einer Monolage zur repräsentativen Untersuchung der Eigenschaften der Benetzungsschicht. Abbildung 4.13 a zeigt, dass bei einer

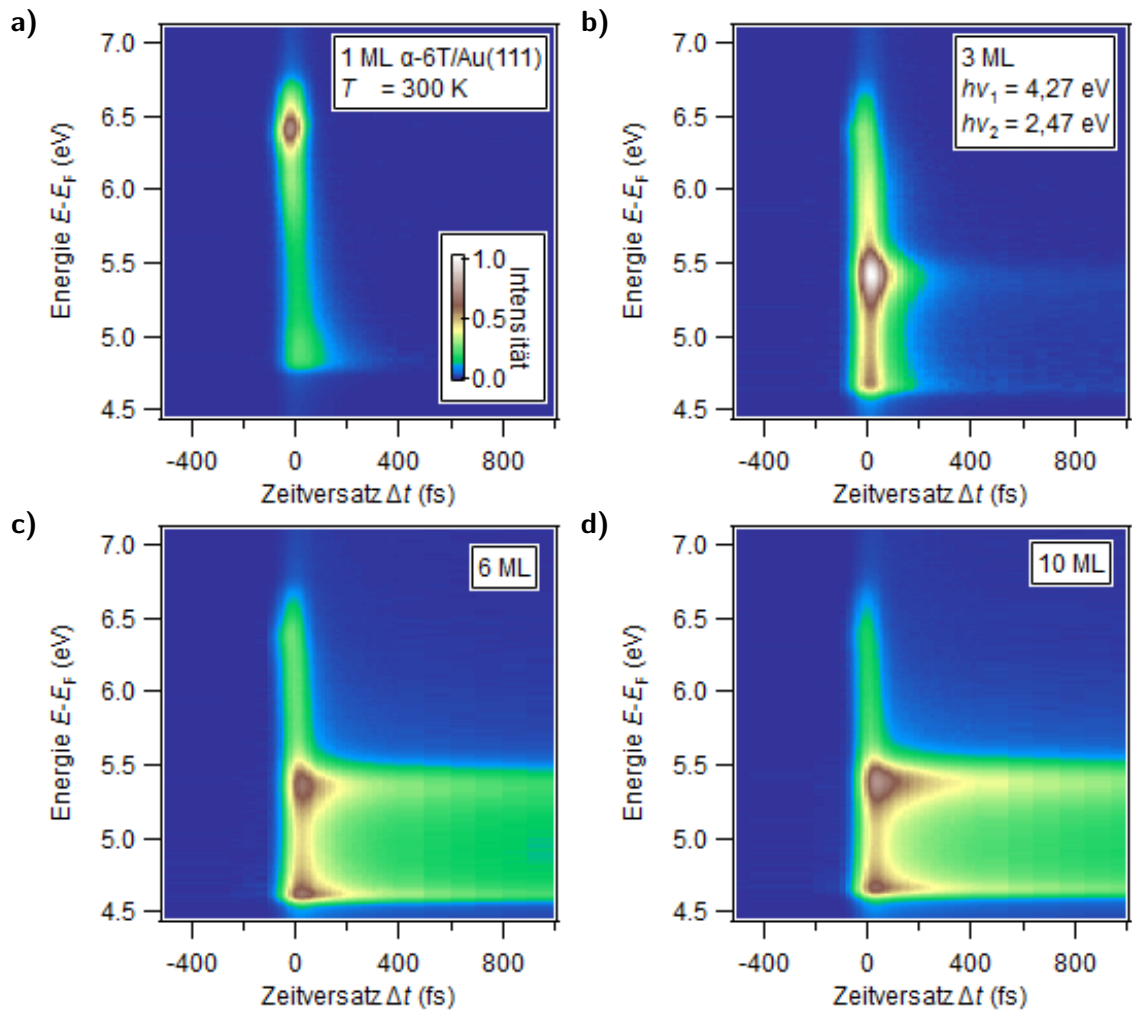


Abbildung 4.13: Schichtdickenabhängige 2PPE-Messungen von α -6T auf Au(111) bei Raumtemperatur. Die verwendete Photonenenergie reicht aus, um Elektronen in die b_u -Bande des Exzitons anzuregen.

a) Bei einer Bedeckung von 1 ML dominieren Zustände der Benetzungsschicht das 2PPE-Spektrum (z.B. der $n = 1$ -IPS bei $E_{n=1} = (6,41 \pm 0,05)$ eV).

b) Bei einer Bedeckung von 3 ML α -6T wird bei $E - E_F \approx 5,4$ eV das Signal des Exzitons sichtbar.

c) und d) Bei höheren Bedeckungen zeigt sich eine Erhöhung der Exzitonendauer.

Bedeckung von 1 ML α -6T das Spektrum von Peaks bei einer Endzustandsenergie von ca. $E - E_F \approx 6,4$ eV dominiert wird. Diese Peaks werden in Kapitel 4.3.1.1 diskutiert.

Bei Bedeckungen ab drei Monolagen bilden sich α -6T-Kristallite auf der Probenoberfläche. In den Spektren in Abb. 4.13 b–d tritt zusätzlich zu den Peaks der Benetzungsschicht ein weiterer Peak bei einer Endzustandsenergie von ca. $E - E_F \approx 5,4$ eV auf. Die Lebensdauer dieses Signals steigt mit der Bedeckung. Dieser Peak kann dem Exziton zugeordnet werden und wird in Kapitel 4.3.1.2 beschrieben.

4.3.1.1 Elektronische Zustände der Benetzungsschicht

Die 2PPE-Daten für 1 ML α -6T auf Au(111) in Abb. 4.13 a werden von einem kurzlebigen Signal bei $E - E_F \approx 6,4$ eV dominiert. Eine genauere Betrachtung (Abb. 4.14) zeigt, dass dieses Signal aus mehreren Einzelpeaks besteht. Bei steigender Bedeckung (Abb. 4.13 b–d) verlieren die Peaks bei $E - E_F \approx 6,4$ eV an Intensität, ihre Bindungsenergien und ihre Lebensdauern ändern sich jedoch nicht.

Da bei einer Bedeckung von 1 ML α -6T auf Au(111) noch keine Kristallite vorliegen, können diese Peaks Zuständen der Benetzungsschicht zugeordnet werden. Durch das Stranski-Krastanow-Wachstum von α -6T auf Au(111) bleiben diese Zustände auch bei höheren Bedeckungen weiter sichtbar, denn auch bei hohen Bedeckungen ist die Benetzungsschicht nicht komplett von Kristalliten bedeckt.

Zu den Zuständen, die mit der Benetzungsschicht assoziiert werden können, gehören z.B. die Bildladungszustände, die in Kapitel B.2 beschrieben werden. Bildladungszustände können vor metallischen und halbleitenden Oberflächen auftreten. Ihre Bindungsenergien bezüglich der Vakuumenergie werden durch die Dielektrizitätskonstante des Kristalls und durch die Lage der Zustände innerhalb der Bandstruktur definiert. Ein α -6T-Einkristall hat eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 4,3$ [50], was nach Gl. (B.9) (mit $a = 0$) zu einer Bindungsenergie des $n = 1$ -IPS von $E_{n=1} = -0,146$ eV bezüglich der Vakuumenergie führen würde. Auf Grund der geringen Dicke der Molekülschicht erwartet man jedoch nur eine geringe Verschiebung gegenüber dem IPS des Metallsubstrats [126, 127]. Dies liegt daran, dass angeregte Elektronen vor einer dünnen dielektrischen Molekülschicht sowohl durch die Potentialänderung an der Substrat-Molekül-Grenzfläche als auch durch die des Molekül-Vakuum-Übergangs beeinflusst werden.

Weiterhin können Peaks von besetzten molekularen Orbitalen (HOMO– n) auftreten und Peaks von unbesetzten Orbitalen, die durch Ladungstransfer optisch angeregter Elektronen des Substrats besetzt werden (LUMO+ n). Diese Zustände lassen sich anhand ihrer Populationsdynamik unterscheiden.

Abbildung 4.14 zeigt exemplarisch zwei Elektronenverteilungskurven (EDCs) der Falschfarbendarstellung aus Abb. 4.13 a bei einem Zeitversatz von -50 fs und $+50$ fs. Alle Spektren dieser Falschfarbendarstellung wurden durch Voigt-Profile bei vom Zeitversatz unabhängigen energetischen Peakpositionen und durch verschiedene Untergrundbeiträge mit einem globalen Fit modelliert. Das zugrundeliegende Modell wurde in Kapitel 3.6 eingeführt.

In den EDCs ist ein Peak bei $E_{n=1} = (6,41 \pm 0,05)$ eV klar zu erkennen. Weiterhin liegt zwischen $5,5$ eV und $6,3$ eV ein Bereich, in dem sich mit dem Zeitversatz die Position maximaler Intensität verlagert. In diesem Bereich lassen sich keine klaren Strukturen auflösen.

Unter der Annahme, dass sich die Intensitätsverteilung aus diskreten Übergängen zusammensetzt, die ihre energetische Position nicht mit dem Zeitversatz ändern, kann dieser Bereich mit zwei Peaks unterschiedlicher Populationsdynamik beschrieben werden.

Unterhalb von $5,5$ eV ist das 2PPE-Signal ausschließlich durch den Sekundärelektronenuntergrund bestimmt. Weiterhin erstreckt sich über das ganze Spektrum ein konstanter Untergrund, der direkten Anregungen aus dem Goldsubstrat und gestreuten Elektronen aus kurzlebigen Zuständen zugeschrieben wird.

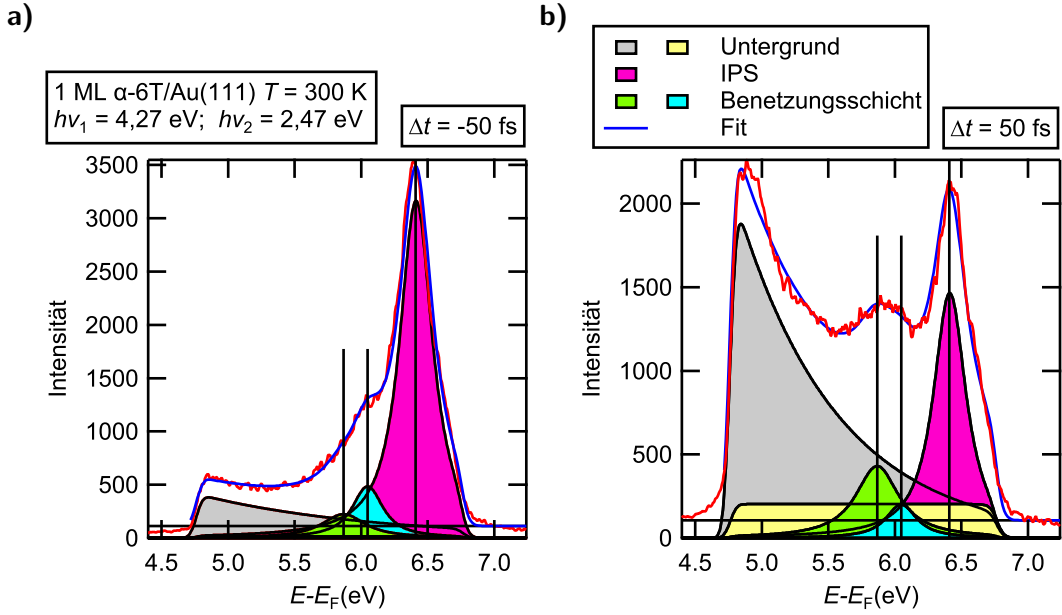


Abbildung 4.14: Auswertung des energetischen Bereichs oberhalb des Exzitons anhand einer α -6T-Bedeckung von 1 ML.

a) und b) Bei beiden Teilabbildungen ist der $n = 1$ -IPS bei $E_{n=1} = (6,41 \pm 0,05)$ eV zu erkennen (pinker Peak). Der Bereich zwischen der niederenergetischen Kante und dem $n = 1$ -IPS muss mindestens durch zwei Peaks (hellgrün und hellblau) mit unterschiedlichem Zeitverhalten beschrieben werden.

Dem Peak bei $E_{n=1}^{\text{Fermi}} = (6,41 \pm 0,05)$ eV kann auf Grund seines zeitversatzabhängigen Verhaltens eine Bindungsenergie bezüglich der Vakuumenergie von

$$E_{n=1}^{\text{Vac}} = (0,69 \pm 0,05) \text{ eV}$$

zugeordnet werden. Dieser Wert stimmt mit dem von [1] ermittelten Wert der Bindungsenergie des $n = 1$ -IPS von $E_{n=1}^{\text{Vac}} \approx 0,7$ eV überein. In [1] wird der $n = 1$ -IPS anhand der Dispersion identifiziert. Somit handelt es sich bei diesem Peak um den $n = 1$ -IPS von Gold mit einer Benetzungsschicht von α -6T.

Die Auswertung der Peakamplituden als Funktion des Zeitversatzes (Abb. 4.15) ergibt eine Lebensdauer des $n = 1$ -IPS von (20 ± 10) fs. Dieser Wert entspricht den Lebensdauern des $n = 1$ -IPS auf anorganischen Halbleiteroberflächen [96, 107].

Das schwache Signal im Energiebereich unterhalb des IPS in den 2PPE-Spektren wird in [128] anhand seiner Dynamik in zwei Zustände unterteilt. Ein Zustand liegt bei

$$E - E_F = 3,6 \text{ eV}.$$

Er wird einem energetisch höheren unbesetzten Zustand (LUMO+ n) zugeordnet. Das LUMO+ n soll durch einen Ladungstransfer von heißen Elektronen des Goldsubstrats populiert werden. Der zweite Zustand hat eine Bindungsenergie in Bezug zum Fermi-Niveau von $(-0,75 \pm 0,05)$ eV. Somit handelt es sich um einen besetzten Anfangszustand. Der Peak wird dem HOMO zugeordnet. *Varene et al.* [2] ordnen dem HOMO eine Bindungsenergie von $E - E_F = -0,8$ eV zu.

Wie oben schon angegeben, wird auch in dieser Arbeit der Energiebereich zwischen $E - E_F = 5,5$ eV und $6,3$ eV durch zwei Peaks beschrieben. Der in Abb. 4.14 hellblau eingezeichnete Peak hat eine Endzustandsenergie von $E - E_F = (6,05 \pm 0,05)$ eV. Sein delayabhängiges Verhalten, das anhand der Peakamplituden als Funktion des Zeitversatzes mit einem globalen Fit bestimmt wird, ist in Abb. 4.16 a dargestellt. Der Zustand hat eine

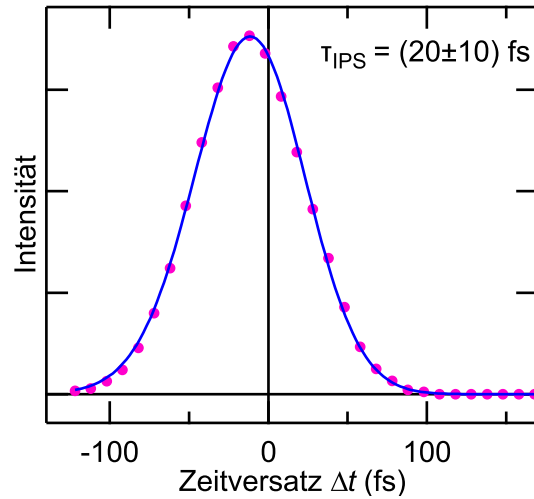


Abbildung 4.15: Die Auswertung der Peakamplituden des $n = 1$ -IPS ergibt eine Lebensdauer von $\tau_{\text{IPS}} = (20 \pm 10)$ fs.

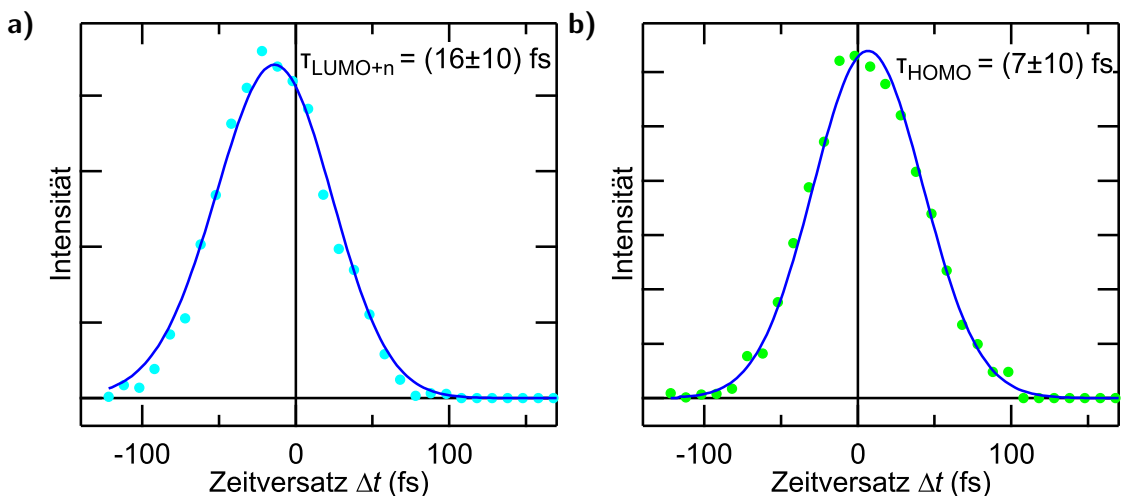


Abbildung 4.16: Auswertung der Peakamplituden des Bereichs oberhalb des Exzitons anhand einer α -6T-Bedeckung von 1 ML.

- a) Delay abhängiger Verlauf der Amplitude des Peaks, der dem $\text{LUMO}+n$ zugeordnet wird.
b) Delay abhängiger Verlauf der Amplitude des Peaks, der dem HOMO zugeordnet wird.

Lebensdauer von

$$\tau_{\text{LUMO}+n} = (16 \pm 10) \text{ fs.}$$

Dies zeigt, dass es sich um einen Zwischenzustand bei einer Energie von

$$E_{\text{LUMO}+n} = (3,58 \pm 0,05) \text{ eV}$$

oberhalb des Fermi-Niveaus handelt. Dieser Zustand wird einem $\text{LUMO}+n$ zugeordnet, das durch heiße Elektronen des Goldsubstrats bevölkert wird, wie auch in [128] festgestellt wird.

Der in Abb. 4.14 hellgrün eingezeichnete Peak hat eine Endzustandsenergie von $(5,87 \pm 0,05)$ eV. Sein Delay abhängiges Verhalten, das anhand der Peakamplituden als Funktion des Zeitversatzes mit einem globalen Fit bestimmt wird, ist in Abb. 4.16 b dargestellt. Der Zustand hat eine Lebensdauer von

$$\tau_{\text{HOMO}} = (7 \pm 10) \text{ fs.}$$

Da eine nicht resonante Anregung über den $n = 1$ -IPS zu einer vermeintlichen Lebensdauer

führen kann [129], kann es sich um einen Anfangszustand bei

$$E_{\text{HOMO}} = (-0,87 \pm 0,05) \text{ eV}$$

handeln. Der Wert der Bindungsenergie passt gut zu der von *Varene et al.* bestimmten Bindungsenergie des HOMO bei einer Bedeckung von 1 ML α -6T auf Au(111). Er ist auch verträglich mit der von [128] bestimmten Bindungsenergie des HOMO der Benetzungsschicht. Daher kann dieser Zustand als HOMO der Benetzungsschicht von α -6T auf Au(111) identifiziert werden.

4.3.1.2 Exzitonbildung in Multilagen

Erhöht man die α -6T-Bedeckung auf mehr als 2 ML, bleiben die Zustände der Benetzungsschicht sichtbar, jedoch tritt bei $E - E_F \approx (5,40 \pm 0,05) \text{ eV}$ ein weiteres Signal mit einer Lebensdauer von mehreren 100 fs auf (Abb. 4.13 b).

Bei einer weiteren Erhöhung der Bedeckung auf 6 und 10 ML (Abb. 4.13 c und d) treten keine zusätzlichen Peaks auf. Die Lebensdauer des abgebildeten Zustands bei einer Endzustandsenergie von $E - E_F \approx (5,40 \pm 0,05) \text{ eV}$ erhöht sich jedoch auf mehrere 10 ps.

Der Peak wird einem Zwischenzustand bei

$$E_{\text{Exziton}} = E - E_F - E_{\text{UV}} = (1,13 \pm 0,05) \text{ eV}$$

über E_F zugeordnet. In den Veröffentlichungen von *Varene et al.* [1, 2] wird ein Zwischenzustand bei $E_{\text{Exziton}} = 1,2 \text{ eV}$ und ähnlicher Lebensdauer als Exziton von α -6T auf Au(111) interpretiert.

Um die Zuordnung des Zwischenzustands bei $E_{\text{Exziton}} = (1,13 \pm 0,05) \text{ eV}$ als Exziton zu bestätigen, wird in einer weiteren Messreihe die Photonenenergie des Anregungspulses auf $h\nu' = (2,13 \pm 0,01) \text{ eV}$ gesenkt⁴. Diese Photonenenergie ist nach den DR-Messungen nicht ausreichend, um S_1 -Exzitonen direkt anzuregen. Die Falschfarbendarstellung 4.17 a zeigt die entsprechende Messung bei einer nominellen Bedeckung von 10 ML.

Wie bei höheren Photonenenergien wird der Peak des IPS ($E - E_F = (6,07 \pm 0,05) \text{ eV}$) beobachtet, sowie zwei weitere Peaks an dessen niederenergetischer Seite. Der Peak des langlebigen Zustands fehlt jedoch in den Spektren.

Abbildung 4.17 b zeigt eine EDC aus der in Abb. 4.17 a gezeigten Messung zusammen mit der durch einen globalen Fit erhaltenen (Kapitel 3.6) Zerlegung. Hier wird deutlich, dass bei $E - E_F \approx (5,40 \pm 0,05) \text{ eV}$ kein Peak auftritt. Es tritt lediglich eine leichte Intensitätserhöhung zwischen $E - E_F \approx 5,0$ bis $5,3 \text{ eV}$ auf. Diese wird bei dem Fit durch den roten Peak mit großer Halbwertsbreite und geringer Intensität beschrieben.

Die hier gezeigten Daten bestätigen, dass es sich bei dem langlebigen Zustand bei $E_{\text{Exziton}} = (1,13 \pm 0,05) \text{ eV}$ über der Fermi-Energie um eine intramolekulare Anregung in Multilagen aus α -6T handelt.

Dass der Ursprung des Signals in Multilagen lokalisiert ist, kann gefolgert werden, weil es erst ab Bedeckungen von mehr als 2 ML auftritt. Denn die TD-Messungen aus Kapitel 4.1 haben gezeigt, dass ab einer Bedeckung von mehr 2 ML α -6T auf Au(111) das Wachstum von Kristalliten beginnt. In der Benetzungsschicht treten keine Exzitonen auf. Dies wird auch in anderen Systemen von halbleitenden Molekülen auf Metalloberflächen beobachtet [130, 131]. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Exzitonen durch das Substrat gequenchet werden. Dies ist z.B. durch einen ultraschnellen Elektronentransfer vom Molekül zum Metall möglich [132].

Der intramolekulare Charakter der Anregung folgt aus der Messung bei reduzierter

⁴ Die verwendeten Anregungsenergien für die Messungen aus Abb. 4.13 und Abb. 4.17 sind auch in Abb. 4.11 zu den Differenz-Reflektionsmessungen als vertikale gestrichelte Linien eingezeichnet.

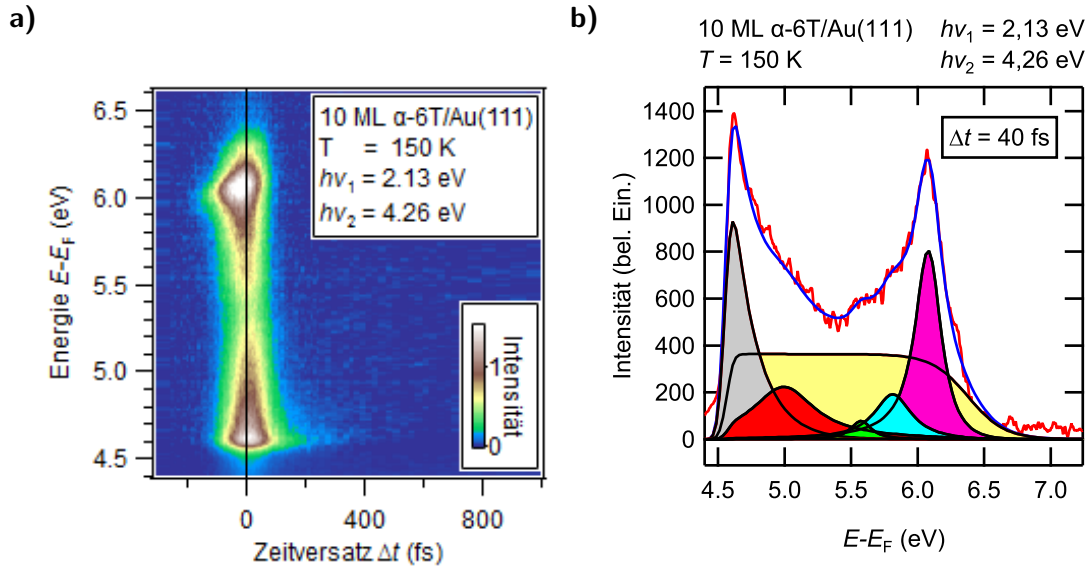


Abbildung 4.17: Zeitaufgelöste 2PPE-Daten, aufgenommen mit einer Anregungsphotonenenergie unterhalb der S_1 -Bande.

a) Falschfarbendarstellung einer Messung von 10 ML α -6T auf Au(111) mit einer Anregungsenergie von $h\nu_1 = (2,13 \pm 0,01)$ eV.

b) EDC aus der Messung in a) bei einem Zeitversatz von 40 fs zusammen mit der Zerlegung in $n = 1$ -Bildladungszustand (rosa), HOMO (grün) und LUMO+ n (hellblau). An der Position des Exzitons ist nur ein geringes Signal durch offresonante Anregung zu erkennen (roter Peak).

Anregungsphotonenenergie, denn der Zwischenzustand bei $E_{\text{Exziton}} = (1,13 \pm 0,05)$ eV kann nicht mit einer Wellenlänge von $h\nu_1 = (2,13 \pm 0,01)$ eV angeregt werden. Bei einer Energie von $(2,13 \pm 0,01)$ eV wäre jedoch eine Ladungstransferanregung von Elektronen aus dem Goldsubstrat möglich und der Peak dürfte erst vollständig verschwinden, wenn die Photonenenergie kleiner wird als der energetische Abstand des Zustands zum Fermi-Niveau. Da der Peak aber schon bei der Absenkung der Pumpphotonenenergie unter 2,2 eV nicht mehr beobachtet wird, wird er durch eine intramolekulare Anregung bevölkert, die mit der S_1 -Bande des α -6T zusammenhängt, wie auch die UV/Vis-Messungen nahe legen.

Insgesamt ist also gesichert, dass es sich bei dem Zwischenzustand bei

$$E_{\text{Exziton}} = (1,13 \pm 0,05) \text{ eV}$$

um ein Exziton handelt.

Der rot dargestellte Peak aus Abb. 4.17b wird von der niederenergetischen Kante überlagert und hat eine große Breite. Daher kann seine Bindungsenergie nicht genau bestimmt werden. Seine Endzustandsenergie wird mit $E - E_F \approx 5,0$ bis $5,3$ eV abgeschätzt. Wie auch das Exziton kann dieser Peak den Multilagen zugeordnet werden, da er bei Bedeckungen, bei denen lediglich die Benetzungsschicht vorliegt, nicht nachgewiesen werden kann. Die zeitaufgelösten Daten zeigen, dass dieses Signal einem Anfangszustand mit einer Bindungsenergie von

$$E_{3\text{D-HOMO}} = -1,4 \text{ bis } -1,1 \text{ eV}$$

entspringt. Daher könnte der Peak zum HOMO der Multilagen gehören (3D-HOMO)⁵. Der hier ermittelte Wert liegt energetisch in dem Bereich zwischen $-1,0$ und $-1,8$ eV, bei dem auch Wibke Bronsch das 3D-HOMO erwartet. Auch andere Gruppen zeigen, dass das HOMO je nach Kristallstruktur zwischen $-1,6$ bis $-1,0$ eV unter der Fermi-Energie liegt [61].

⁵ Dieser Peak kann nicht auf die Gold-d-Bänder zurückgeführt werden, da diese eine Bindungsenergie von mindestens 2 eV haben [3].

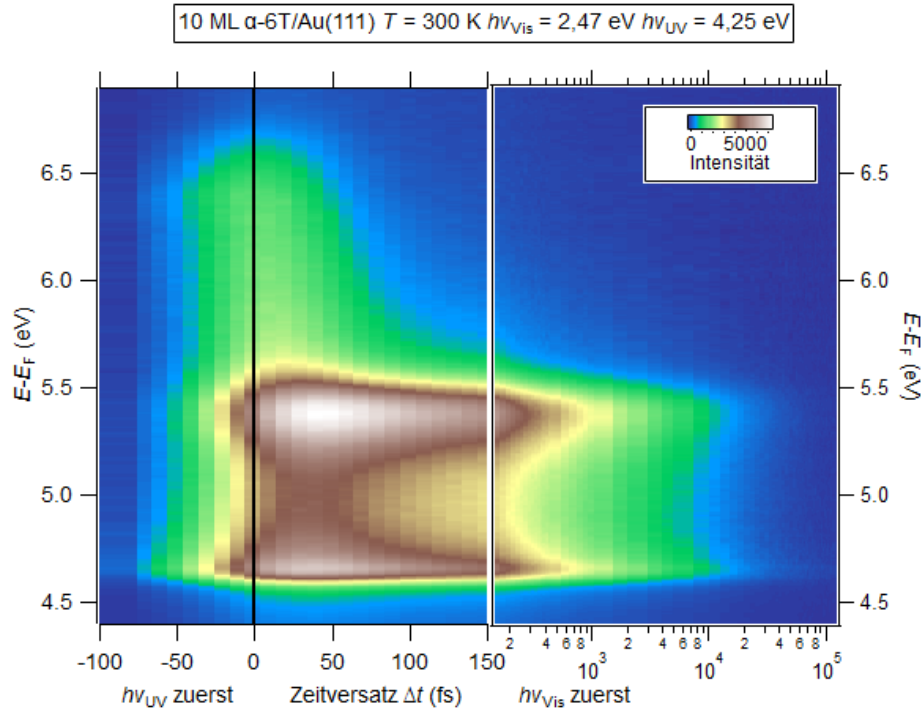


Abbildung 4.18: Beispiel eines 2PPE-Spektrums anhand von 10 ML α -6T auf Au(111) bei Raumtemperatur. Ab 150 fs ist die Zeitachse logarithmisch dargestellt. Das Signal setzt sich aus einem Exzitonpeak bei ca. 5,4 eV mit einer langen Lebensdauer und dem darüberliegenden Bereich mit kurzlebigen Zuständen zusammen. Die kurzlebigen Zustände ergeben sich aus Signalen der Benetzungsschicht (Abschnitt 4.3.1.1).

4.3.1.3 Exzitonrelaxation

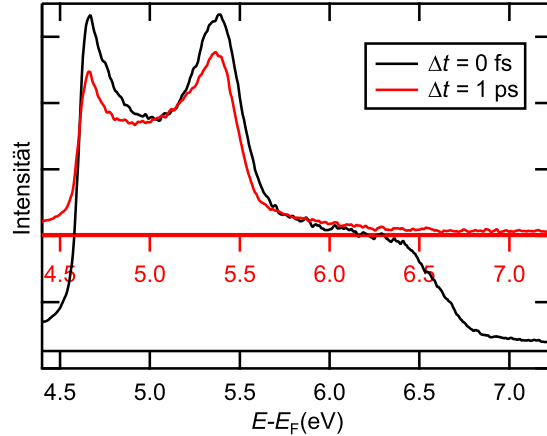
In der Literatur werden verschiedene Mechanismen diskutiert, wie Exzitonen gebildet werden, relaxieren und zerfallen.

Varene et al. [1, 2] untersuchen α -6T-Filme einer nominellen Bedeckung von 30 ML. Sie führen hierzu 2PPE-Experimente durch, in denen sie eine Anregungsenergie wählen, die eine Überschussenergie von ca. 1 eV zum Exzitonbandboden hat. Das erhaltene 2PPE-Spektrum zeigt eine breite Intensitätsverteilung, welche mit wachsendem Zeitversatz schmaler wird (Abb. 4.30). Diese wird dahingehend interpretiert, dass zunächst eine Interbandanregung stattfindet, an die sich die Exzitonbildung anschließt. Nachdem sich die Exzitonen gebildet haben, sollen sie sich durch die Bildung von Polaronen stabilisieren.

In der Arbeit von Wibke Bronsch werden α -6T-Filme auf Au(111) am Exzitonbandboden mit $(2,32 \pm 0,01)$ eV angeregt. Diese Messungen zeigen, dass Exzitonen auch durch eine direkte Intra-Bandenanregung erzeugt werden können.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich eine Anregung dicht über dem Exzitonbandboden auf das 2PPE-Signal auswirkt. Hierfür werden Elektronen aus dem HOMO mit einer Überschussenergie von 130 meV zum Exzitonbandboden in die b_u -Davydov-Komponente und in die erste vibronisch angeregte C-C-Streckschwingung der a_u -Davydov-Komponente mit einer Photonenenergie von $(2,47 \pm 0,01)$ eV angeregt. Auf Grund der Davydov-Aufspaltung überlagern sich beide Absorptionslinien energetisch und werden so gleichzeitig angeregt. Durch eine Auswertung des Photoemissionspeaks des Exzitons hinsichtlich der Änderung der Exzitonbindungsenergie und der spektralen Form werden Rückschlüsse auf die Bildungs- und Relaxationsprozesse der Exzitonen nach dieser Anregung gezogen und deren Zeitskalen ermittelt. Zum Vergleich werden die Daten, die mit einer Überschussenergie aufgenommen wurden, mit Daten verglichen, die eine Anregung des Exzitonbandbodens zeigen. Bei einer Anregung am Exzitonbandboden wird die a_u -Da-

Abbildung 4.19: Vergleich der Exzitonpeakform im Zeitüberlapp ($\Delta t = 0$ fs) und bei einem hohen Zeitversatz ($\Delta t = 1$ ps). Zum Zeitnullpunkt treten im Spektrum Signale auf, die nicht dem Exziton zugeschrieben werden. Um den Beitrag der Signale, die nicht dem Exziton zugeschrieben werden, ist das Spektrum bei hohem Delay (rot) bezüglich der y-Achse verschoben. Durch die Verschiebung können die Exzitonpeakformen zu beiden Delays besser verglichen werden. Im Zeitüberlapp ist die Exzitonpeakform symmetrisch. Bei einem hohen Zeitversatz wird der Exzitonpeak asymmetrisch.



vydov-Komponente ohne C-C-Streckschwingungen angeregt, die b_u -Davydov-Komponente wird nicht angeregt. Die Daten zur Anregung am Bandboden sind aus [3] und werden mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden erstmals hinsichtlich ihrer Peakform mit einem Fitmodell ausgewertet.

Für die Untersuchungen mit einer Überschussenergie zum Exzitonbandboden erfolgt die Anregung der α -6T-Filme mit einer Photonenenergie von $h\nu_1 = (2,47 \pm 0,01)$ eV. Die schon gezeigten Daten eines 10 ML Films α -6T auf Au(111) ($T = 300$ K) aus Abb. 4.13 d sind in Abb. 4.18 noch einmal über einen größeren Zeitbereich dargestellt. Ab einem Zeitversatz zwischen dem Anregungs- und dem Abfragepuls von 150 fs sind die Daten logarithmisch aufgetragen. Das Exzitonensignal ist über mehrere 10 ps nachweisbar. Auch nach 50 ps sind noch $(2,5 \pm 0,5)$ % der anfänglichen Exzitonpopulation vorhanden. Die Endzustandsenergie des Exzitons ist annähernd zeitunabhängig.

Der direkte Vergleich der EDCs im zeitlichen Überlapp der Pulse und 1 ps nach der Anregung in Abb. 4.19 zeigt jedoch, dass sich die Peakform ändert. Um dies besser zu illustrieren, wurden die beiden EDCs so gegeneinander verschoben, dass das Signal, das im Zeitüberlapp durch weitere Peaks verursacht wird (Kapitel 4.3.1.1), als Offset für die Messung mit 1 ps Zeitversatz dient (rote x-Achse). Während der Peak bei $\Delta t = 0$ fs annähernd symmetrisch ist, erscheint nach 1 ps die niederenergetische Flanke des Peaks verbreitert. Der Peak wird asymmetrisch.

Wie in der Arbeit [110] gezeigt wird, können derartige asymmetrische Photoemissionspeaks durch einen asymmetrischen Pseudo-Voigt-Peak beschrieben werden. Das Vorgehen hierzu wird in Kapitel 3.6 eingeführt.

In dieser Arbeit sollen Anpassungen mit asymmetrischen Pseudo-Voigt-Peaks benutzt werden, um Änderungen der Peakform des Exzitons zu quantifizieren und hierüber Einblick in Relaxationsprozesse zu gewinnen. Hierzu wird zu jedem Delay die Exzitonpeakform bestimmt. Alle weiteren Beiträge zum 2PPE-Signal werden in einem exponentiellen Untergrund zusammengefasst. Außerdem wird der Fitbereich auf den energetischen Bereich um den Exzitonpeak beschränkt. Beispiele zu dieser Vorgehensweise sind auf S. 60 in Abb. 3.27 dargestellt.

Als charakteristische Größen zur Beschreibung der Peakform werden das Peakmaximum, sowie die hoch- und die niederenergetische Halbwertsbreite (h-HWHM; n-HWHM) herangezogen. Außerdem lässt sich aus der Gesamtpeakintensität die Populationsdynamik extrahieren. Die drei charakteristischen Größen sind in Abb. 4.20 an zwei Beispielspektren eines 10 ML Films α -6T auf Au(111) bei $\Delta t = 0$ fs und $\Delta t = 10$ ps dargestellt. Dieses Vorgehen wird für α -6T-Bedeckungen von 3, 6 und 10 ML und Temperaturen von 300 K und 150 K durchgeführt.

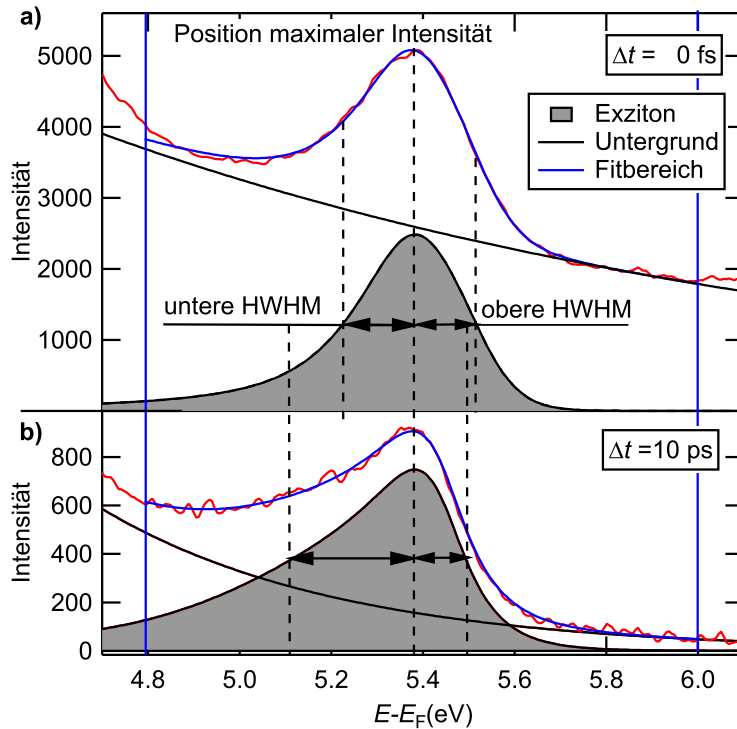


Abbildung 4.20: Vergleich der Exzitonpeakform in Abhängigkeit des Delays.

a) Im Zeitüberlapp der beiden Laserpulse sind die hochenergetische und die niederenergetische halbe Breite bei halber Höhe des Exzitonpeaks nahezu gleich.

b) Bei einem hohen Zeitversatz zeigt der Exzitonpeak eine deutliche Asymmetrie. Die niederenergetische halbe Breite bei halber Höhe (n-HWHM) erhöht sich deutlich im Vergleich zum Zeitnullpunkt, während die hochenergetische halbe Breite bei halber Höhe (h-HWHM) nur eine kleine Änderung mit dem Delay zeigt.

Die Endzustandsenergie der maximalen Exzitonpeakintensität relativ zum Fermi-Niveau zum Zeitnullpunkt variiert mit der Bedeckung, wie die Auswertung aus Abb. 4.21 a zeigt.

Auch die Austrittsarbeit ändert sich als Funktion der Bedeckung, wie in Abb. 4.22 gezeigt wird. Da die energetische Position eines elektronischen Zustands innerhalb der Adsorbatschicht vom lokalen Potential abhängt, dieses aber nicht fest mit dem Fermi-Niveau verknüpft ist, sondern mit der lokalen Austrittsarbeit variiert, liegt es nahe die Bindungsenergie des Exzitons bezüglich der Vakuumenergie auszuwerten. Dies zeigt Abb. 4.21 b.

Weiterhin werden in Abb. 4.21 die Positionen maximaler Exzitonpeakintensität von Messungen bei 300 K und 150 K dargestellt. Abbildung 4.21 b zeigt, dass die Bindungsenergie der Exzitonen bei Bedeckungen von 6 und 10 ML im Rahmen der Messgenauigkeit bedeckungsunabhängig ist. Es tritt aber eine geringfügige Temperaturabhängigkeit von (20 ± 10) meV auf. Weiterhin erhöht sich bei 150 K und einer Bedeckung von 6 ML innerhalb der ersten 100 fs die Bindungsenergie des Exzitons um (20 ± 10) meV.

Mit der gleichen Rate von $\frac{(20 \pm 10) \text{ meV}}{100 \text{ fs}}$ ändert sich auch die Exzitonpeakposition bei einer Bedeckung von 3 ML bei 150 K und 300 K über den gesamten Messbereich (400–500 fs), bei dem die Peaks mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

Weiterhin liefert die Auswertung Informationen über die Änderung der spektralen Form des Peaks. Um die Änderung der spektralen Form des Exzitonpeaks zu untersuchen, wird ausgehend von der Position der maximalen Peakintensität die obere (hochenergetische h) und die untere (niederenergetische n) halbe Breite bei halber Höhe (HWHM) des Exzitonpeaks ermittelt.

Die Halbwertsbreiten der nieder- und hochenergetischen Peakflanken sind in Abhängigkeit des Pump-Probe-Delays in Abb. 4.23 für 300 K (a) und für 150 K (b) dargestellt. Bei allen Messungen ergibt sich nach einer Anregung mit $(2,47 \pm 0,01)$ eV im zeitlichen Überlapp ein nahezu symmetrischer Peak mit oberer und unterer HWHM von (130 ± 40) meV. In Abhängigkeit der Temperatur ergibt sich für 6 und 10 ML die gleiche Dynamik, während die Dynamik bei niedrigerer Bedeckung (3 ML) abweicht.

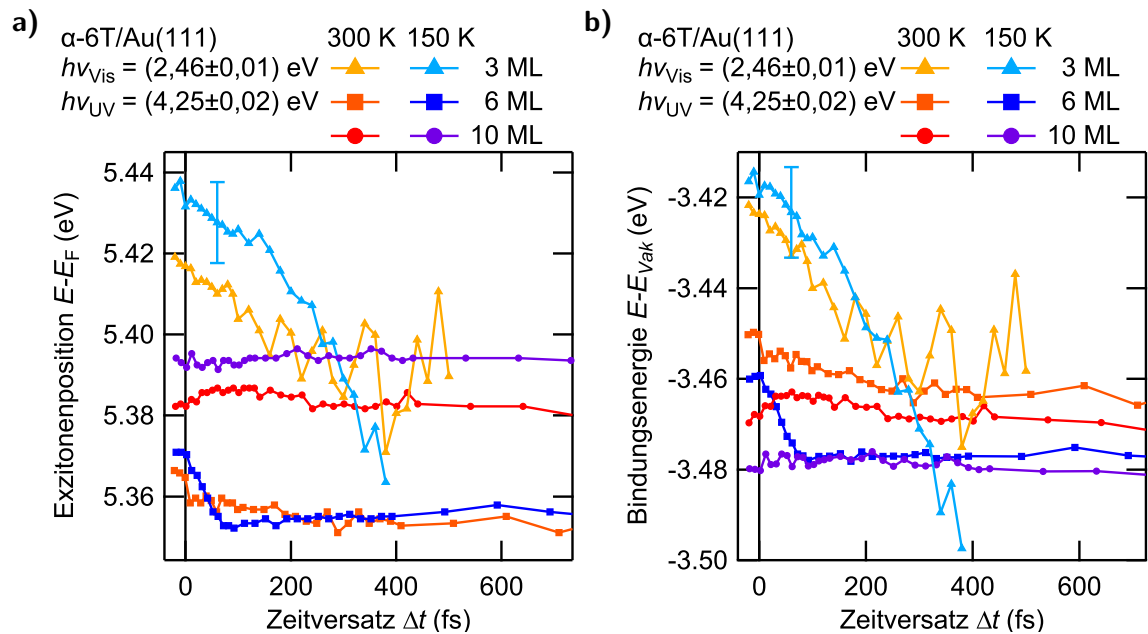
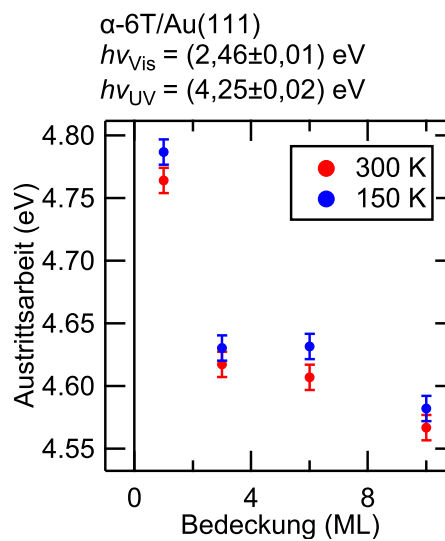


Abbildung 4.21: Position maximaler Peakintensität des Exzitons in Abhängigkeit des Zeitversatzes, bei verschiedenen Bedeckungen und Temperaturen.

a) Angegeben als Endzustandsenergie bezüglich der Fermi-Energie.

b) Angegeben als Bindungsenergie bezüglich der Vakuumenergie.

Abbildung 4.22: Schichtdickenabhängige Austrittsarbeit von α -6T auf Au(111) bei 300 K und 150 K. Die Austrittsarbeit der reinen Au(111)-Oberfläche beträgt bei 300 K ($5,46 \pm 0,01$) eV und bei 150 K ($5,50 \pm 0,01$) eV.



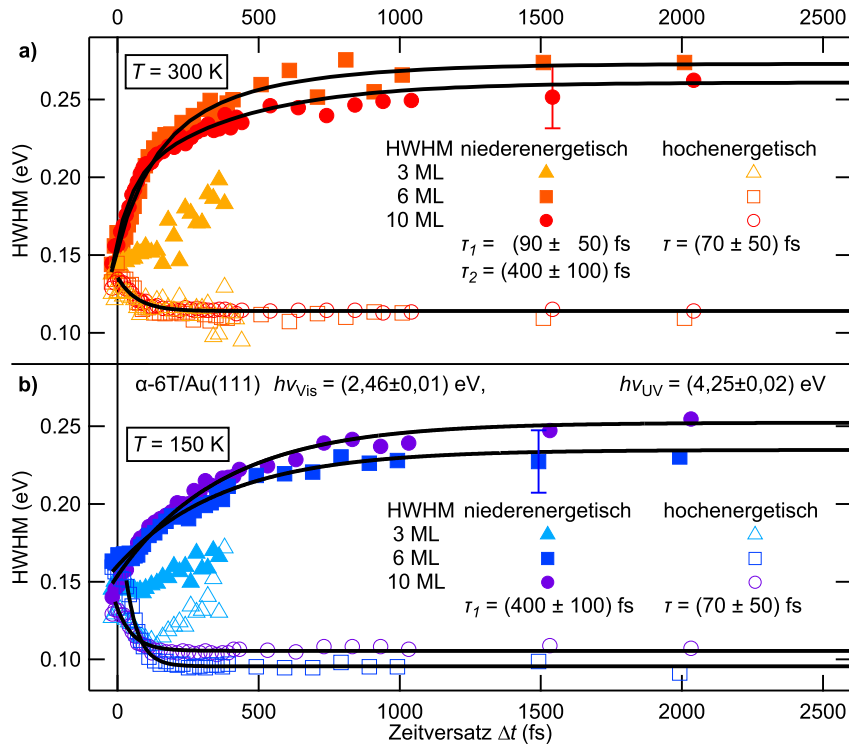


Abbildung 4.23: Darstellung der hochenergetischen (leere Symbole) und niederenergetischen (gefüllte Symbole) Halbwertsbreite des Exzitonenspeaks in Abhängigkeit des Pump-Probe-Delays.

a) Ergebnisse bei Raumtemperatur.

b) Ergebnisse bei Stickstoffkühlung.

Die h-HWHM des Exzitonenspeaks (Abb. 4.23; leere Symbole) verringert sich bei 6 und 10 ML α -6T auf Gold geringfügig von (130 ± 40) meV auf (110 ± 20) meV. Die Änderung lässt sich mit einem exponentiellen Kurvenverlauf beschreiben, der bedeckungs- und temperaturunabhängig eine Zeitkonstante von (70 ± 50) fs hat⁶.

Die n-HWHM des Exzitonenspeaks (Abb. 4.23; gefüllte Symbole) nimmt hingegen mit der Verzögerung signifikant von (130 ± 40) meV auf (260 ± 40) meV zu. Die Zunahme lässt sich bei Raumtemperatur durch einen doppelt-exponentiellen Kurvenverlauf mit einheitlichen Zeitkonstanten für 6 und 10 ML beschreiben (Abb. 4.23 a). Die Zeitkonstanten betragen $\tau_1 = (90 \pm 50)$ fs und $\tau_2 = (400 \pm 100)$ fs.

Werden die Proben mit flüssigem Stickstoff gekühlt, kann die Zunahme der n-HWHM mit einem mono-exponentiellen Verlauf beschrieben werden (Abb. 4.23 b). Die Zeitkonstante für die Breitenänderung bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff stimmt mit der längeren Zeitkomponente der Proben bei Raumtemperatur mit $\tau = (400 \pm 100)$ fs überein.

Bei 3 ML α -6T/Au(111) kann für beide Temperaturen auf Grund des schnellen Populationszerfalls nur eine Auswertung auf den ersten 400 fs erfolgen. Die h-HWHM nimmt bei beiden Temperaturen anfänglich ab. Bei tiefen Temperaturen geht die Änderung der Peakbreite jedoch in eine lineare Zunahme über. Die n-HWHM nimmt bei einer Bedeckung von 3 ML bei beiden Temperaturen zu. Die Rate ist jedoch kleiner als bei höheren Bedeckungen. Es kommt aber auf der untersuchten Zeitspanne zu keiner Annäherung an einen konstanten Endwert, wie es bei höheren Bedeckungen der Fall ist.

⁶ Die Fits dieser Abbildung berücksichtigen keine Faltung mit dem anregenden Laserpuls.

Interpretation der Daten In [31, 133] und [1] wurde gezeigt, dass die Austrittsarbeit von α -6T/Au(111) mit der Bedeckung variiert. Diese Verschiebung wird der Bildung einer Dipolschicht beim Molekül-Kristallübergang zugeschrieben. Sie führt, auf Grund der Lokalisation der Exzitonen in den Multilagenn der Kristallite, zu einer energetischen Verschiebung der Exzitonen in der α -6T-Schicht (Abb. 4.21 a), sowie des Vakuumniveaus (Abb. 4.22). Im Folgenden wird deshalb die Bindungsenergie der Exzitonen relativ zum Vakuumniveau diskutiert (Abb. 4.21 b).

Bei der Betrachtung der Bindungsenergie des Exzitons bezüglich der Schichtdicke und dem Delay der verwendeten Laserpulse (Abb. 4.21 b) fällt am deutlichsten auf, dass die Bindungsenergie der Exzitonen bei einer Bedeckung von 10 ML konstant ist. Daraus kann geschlossen werden, dass die Exzitonenanregung direkt aus dem HOMO erfolgt. Eine vorherige Interbandanregung ist nicht nötig. Hingegen wird bei einer Bedeckung von 3 ML eine Änderung der Peakposition um (50 ± 20) meV innerhalb der ersten 300 fs gemessen (Rate: (20 ± 10) meV/100 fs). Bei höheren Bedeckungen ist eine Änderung der Peakposition lediglich bei der 6 ML-Messung bei 150 K im Bereich unterhalb von $\Delta t = 100$ fs mit der gleichen Rate wie bei 3 ML messbar. Mit steigendem Delay nähern sich die Bindungsenergie und die spektrale Form des Exzitonenspeaks von 3 ML α -6T dem von höheren Bedeckungen und großem Delay an. Dieser bedeckungsabhängige Unterschied kann mit der Bildung der Kristallite erklärt werden, denn aus den Arbeiten [130, 131] ist bekannt, dass Exzitonen nahe dem Metallsubstrat gequenchet werden. Daher gibt es keine Exzitonen bei Bedeckungen von ≤ 2 ML α -6T auf Au(111). Erst mit dem Auftreten von Kristalliten werden Exzitonen in α -6T-Filmen auf Au(111) nachgewiesen.

Für die Peakverschiebung bei einem 3 ML-Film werden in der Literatur bei ähnlichen Systemen zwei unterschiedliche Effekte verantwortlich gemacht. Einerseits ordnen *Banerji et al.* [134] Relaxationsprozesse in Polythiophenen einer Planarisierung des Molekülgerüsts zu. Durch die Verdrehung der Moleküle wird das π -Elektronensystem der Moleküle eingeschränkt, wodurch die Bindungsenergie der Exzitonen verringert wird. Nach der Exzitonenanregung planarisieren die Moleküle durch die Selbstlokalisierung der Exzitonen, wodurch die Exzitonensbindungsenergie erhöht wird [134]. Die Zeitskalen, auf denen Moleküle strukturellen Änderungen unterliegen, können sich von unter 200 fs bis auf mehrere 10 ps erstrecken [135].

Andererseits können an der Grenzfläche zwischen Benetzungsschicht und den Kristalliten starke Strukturinhomogenitäten auftreten. Diese können beim Übergang von den flach auf der Oberfläche liegenden Molekülen der Benetzungsschicht zur verkippten Molekülanordnung der Fischgrätenstruktur der Kristallite entstehen. Durch die sich unterscheidenden Absorptionsplätze der Moleküle kann die Exzitonensbindungsenergie beeinflusst werden. Da Exzitonen, die an energetisch ungünstigeren Positionen lokalisiert sind, schneller zerfallen als Exzitonen, die an energetisch günstigeren Positionen lokalisiert sind [136], ändert sich das Signal bezüglich der Bindungsenergie und der spektralen Form mit dem Delay. Sind alle Exzitonen an energetisch ungünstigen Positionen zerfallen, bleiben nur noch Exzitonen übrig, deren Peakeigenschaften (energetische Position, spektrale Form, Lebensdauer) denen höherer Bedeckungen gleichen. Diese Exzitonen könnten dann an Positionen in der α -6T-Schicht lokalisiert sein, die denen der Kristallite höherer Bedeckungen ähneln. Die Verschiebung der Peakposition und die Änderung der spektralen Form mit dem Delay könnte damit auch auf eine inhomogene Verteilung von Exzitonen mit unterschiedlichen Lebensdauern zurückgeführt werden.

Weiterhin können Exzitonen durch einen Förster-Resonanzenergietransfer (FRET bzw. Exzitonens-Hopping) ihre räumliche Position ändern und so zu energetisch günstigeren Positionen im Festkörper gelangen [134]. Da der Prozess des Exzitonens-Hoppings stark von der Entfernung zwischen den beteiligten Molekülen abhängt, die die Exzitonen beim Energietransfer überwinden müssen (Transferrate $k \approx 1/r^6$), sind die zu erwartenden

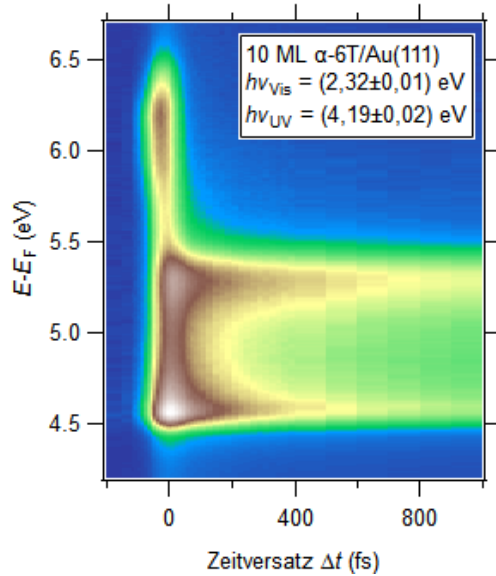


Abbildung 4.24: Beispiel eines 2PPE-Spektrums anhand von 10 ML α -6T auf Au(111) bei Raumtemperatur und einer Anregung am Exzitonbandboden mit $h\nu = (2,32 \pm 0,01)$ eV. Das Signal setzt sich aus einem Exzitonpeak bei $(5,30 \pm 0,05)$ eV mit einer langen Lebensdauer und einem darüberliegenden Bereich mit kurzlebigen Zuständen zusammen. Der Exzitonpeak ändert seine Endzustandsenergie nicht mit dem Delay. Die kurzlebigen Zustände ergeben sich aus Signalen der Benetzungsschicht (Abschnitt 4.3.1.1). Die Daten werden auch in [3] gezeigt.

Zeitkonstanten von der Struktur der Filme abhängig. Übliche Zeitkonstanten für den Hoppingprozess werden für Polythiophene im Bereich von 0,5 – 1,0 ps angegeben [134].

Da es sich bei α -6T im Vergleich zu Polymeren um kurze Moleküle handelt, kann vermutet werden, dass unterschiedliche Adsorptionsplätze beim Übergang von der Benetzungsschicht zur Kristallstruktur einen größeren Einfluss auf die Bindungsenergie der Exzitonen haben als Verdrehungen der Moleküle.

Bei höheren Bedeckungen zeigt sich lediglich bei einer Bedeckung von 6 ML und 150 K innerhalb der ersten (100 ± 50) fs eine geringfügige Änderung der Exzitonbindungsenergie mit dem Delay. Da α -6T/Au(111) in einem Stranski-Krastanov-Modus wächst, kann dies auch, wie bei einer Bedeckung von 3 ML, auf ausgezeichnete räumliche Exzitonpositionen nahe der Benetzungsschicht zurückgeführt werden. Das Fehlen der Verschiebung der Bindungsenergie bei Bedeckungen von 6 und 10 ML α -6T und einem Delay von mehr als 100 fs kann somit auf die gleichmäßige Anordnung von α -6T-Molekülen innerhalb der Kristallstruktur zurückgeführt werden. Daher kann geschlussfolgert werden, dass Exzitonen mit höherer Bindungsenergie und großen Lebensdauern in Bereichen hoher Kristallinität lokalisiert sind.

Weiterhin haben nach Abb. 4.21 b Exzitonen bei 150 K eine um (20 ± 10) meV höhere Bindungsenergie als bei 300 K. Diese temperaturbedingte Verschiebung kann dadurch verursacht werden, dass bei tieferen Temperaturen Schwingungen unterdrückt werden, die bei Raumtemperatur noch angeregt sind.

Eine weitere entscheidende Beobachtung ist, dass der Exzitonpeak unmittelbar nach einer Anregung mit $(2,46 \pm 0,01)$ eV bei einer Zwischenzustandsenergie von $(1,13 \pm 0,05)$ eV bezüglich der Fermi-Energie bzw. $(-3,47 \pm 0,05)$ eV unterhalb der Vakuumenergie gemessen wird. Experimente mit einer Anregungspulsenergie ohne Überschussenergie zum Exzitonbandboden (der durch UV/Vis-Messungen ermittelt wurde) (Abb. 4.24), ergeben die gleiche Zwischenzustandsenergie [3]. Auch Anregungen mit $(3,1 \pm 0,01)$ eV zeigen bei hohem Delay ein Signal bei dieser Zwischenzustandsenergie [3, Fig. 4.15 a]. Daher kann geschlussfolgert werden, dass dieses Signal relaxierten Exzitonen am Exzitonbandboden zuzuordnen ist.

Der Exzitonpeak zeigt aber bei keiner Messung mit einer Anregungsenergie von $(2,46 \pm 0,01)$ eV ein Signal, das 130 meV oberhalb des Exzitonbandbodens gemessen wird und so der Überschussanregung zum Bandboden zugeordnet werden kann (Abb. 4.13). Die Spektren, die mit einer Überschussenergie zum Bandboden aufgenommen wurden, zeigen jedoch eine Änderung der h-HWHM um (20 ± 10) meV mit einer Zeitkonstanten von (70 ± 50) fs (Abb. 4.23). Die Änderung der h-HWHM ist bei einer Anregungsenergie von $(2,46 \pm 0,01)$ eV

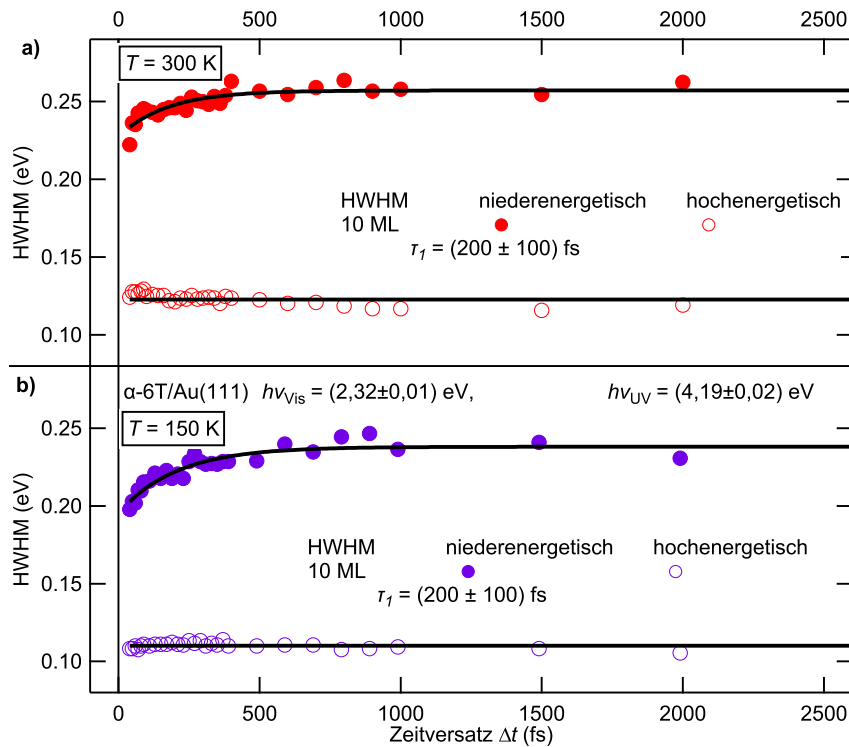


Abbildung 4.25: Darstellung der hochenergetischen (leere Symbole) und niederenergetischen (gefüllte Symbole) Halbwertsbreite des Exzitonenspeaks in Abhängigkeit des Pump-Probe-Delays. Die Anregung des Exzitons erfolgte am Exzitonensbandboden.

- a) Ergebnisse bei Raumtemperatur.
b) Ergebnisse bei Stickstoffkühlung.

und Bedeckungen von 6 und 10 ML α -6T bedeckungs- und temperaturunabhängig. Da bei Bedeckungen von mindestens 6 ML keine Überlagerung der Peakbreitenänderung mit einer Peakverschiebung vorliegt, wie es bei geringeren Bedeckungen der Fall ist, wird sich die Interpretation im Folgenden auf diese Bedeckungen konzentrieren.

Die Breitenänderung des Peaks kann im einfachsten Fall durch eine Überlagerung mit weiteren Peaks mit unterschiedlichem Zeitverhalten erklärt werden. So kann es z.B. im Bereich des zeitlichen Überlapps bei den in dieser Arbeit verwendeten Photonenergien durch Überlagerung der Endzustandsenergien des HOMOs und des exzitonischen Zustands zu einer Peakverbreiterung kommen. Auch eine inhomogene Peakverbreiterung auf Grund unterschiedlicher Absorptionsplätze, bei denen die Exzitonen unterschiedliche Lebensdauern haben, kommt als Ursache für die Breitenänderung in Frage. Im Folgenden soll zur Identifikation der auftretenden Prozesse ein detaillierteres Modell vorgestellt werden.

Um zu untersuchen, inwieweit diese Peakbreitenänderung auf die verwendete Überschussenergie zurückzuführen ist, wurden Messungen aus der Arbeit von Wibke Bronsch [3], die nach einer Anregung am Bandboden aufgenommen wurden, mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden ausgewertet.

Wie man anhand von Abb. 4.24 sieht, ist die Peakposition auch nach einer Anregung am Exzitonensbandboden (Anregungsenergie $(2,32 \pm 0,01)$ eV) für eine Bedeckung von 10 ML α -6T/Au(111) unabhängig vom Delay. Die Entwicklung der Halbwertsbreiten nach einer Anregung am Exzitonensbandboden sind in Abb. 4.25 gezeigt.

Abbildung 4.25 zeigt, dass bei einer Anregung mit $(2,32 \pm 0,01)$ eV am Exzitonensbandboden die h-HWHM im Rahmen der Messgenauigkeit delayunabhängig ist (leere Symbole). Eine Anregung mit einer Überschussenergie von 130 meV zum Exzitonensbandboden führt

zwar nicht zu einem separat auflösbaren Peak, aber zu einer Breitenänderung der h-HWHM (Abb. 4.23; leere Symbole). Diese Breitenänderung wird auf die erste vibronisch angeregte C-C-Streckschwingung der a_u -Davydov-Komponente und die Exzitonenanregung am Bandboden der b_u -Davydov-Komponente zurückgeführt, die eine kurze Lebensdauer haben. Daher zeigen sie nur eine geringe Signatur in 2PPE-Spektren.

Auch bei Messungen mit höheren Anregungsenergien von $(3,1 \pm 0,01)$ eV [3] erfolgt bei α -6T der Intensitätsanstieg am Exzitonbandboden unmittelbar mit der Anregung. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Übergang zum Bandboden sehr effektiv ist. Ein Modell, das zur Betrachtung der Übergänge von den Franck-Condon-Faktoren freier Moleküle ausgeht, kann dieses Verhalten nicht reproduzieren [3].

Die Änderung der n-HWHM fällt mit (130 ± 30) meV deutlich größer aus als die der h-HWHM. Zudem treten längere Zeitkomponenten auf, die teilweise temperaturabhängig sind.

Obwohl keine Änderung der Peakposition gemessen wird, wird jedoch eine Verbreiterung der n-HWHM mit steigendem Delay gemessen. Wegen der fehlenden Peakverschiebung kann keine Relaxation der Exzitonen zu energetisch deutlich stärker gebundenen Zuständen erfolgen, da diese sich in der gemessenen Bindungsenergie zeigen würde. Auch eine strukturelle Relaxation (Planarisierung von Verdrehungen) der Moleküle ist auf Grund der Anordnung der Moleküle in geordneten Kristalliten wahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung. Weiterhin würde auch diese zu einer Änderung der Bindungsenergie führen.

Die Änderung der n-HWHM kann bei 300 K mit einem doppeltexponentiellen Verlauf beschrieben werden. Bei 150 K reicht eine monoexponentielle Funktion, deren Längeren bei 300 K entspricht. Daher müssen die zwei Zeitskalen in der Änderung der Peakformen über zwei separate Prozesse erklärt werden. Hierbei muss beachtet werden, dass eine stärkere Kopplung der Exzitonen an die Vibrationsmoden des Moleküls beim Emissionsschritt eine höhere niederenergetische Breite des Photoemissionspeaks verursacht.

Der schnelle Prozess mit (90 ± 50) fs bei 300 K hängt mit der Abgabe der Überschussenergie der angeregten Exzitonen zusammen. Wie Abb. 4.23 zeigt, gehen Exzitonen, die mit einer Überschussenergie von 130 meV angeregt werden, mit einer Zerfallskonstante von (70 ± 50) fs zum Bandboden über. Dadurch verbreitert sich die niederenergetische Peakflanke.

Der langsamere Prozess mit (400 ± 100) fs könnte auf die Lokalisation der Exzitonen zurückgeführt werden. Ist ein Exziton stärker an einer C-C-Bindung lokalisiert, führt die Photoemission des Elektrons eher zu einer C-C-Schwingungsanregung als wenn das Exziton über das gesamte Molekül delokalisiert ist. Dieser Vorgang ist temperaturunabhängig.

Werden die Exzitonen direkt am Bandboden angeregt, können keine Schwingungsmoden der Moleküle angeregt werden. Daher zeigen Messungen, bei denen die Anregung am Bandboden erfolgt, auch keine Änderung der h-HWHM (Abb. 4.25). Die Breitenänderung der n-HWHM kann mit einer monoexponentiellen Funktion mit einer Zeitkonstanten von (200 ± 100) fs beschrieben werden. Daher kann sie der Lokalisierung der Exzitonen zugeschrieben werden. Denn Exzitonen können auch mit geringer Überschussenergie delokalisiert sein. Auch hier würde eine steigende Lokalisation der Exzitonen zu einer stärkeren Kopplung an molekulare Schwingungen führen und somit zu einer Verbreiterung der n-HWHM.

Zusammenfassung der Peakauswertung des Exzitons Für die in diesem Kapitel gezeigten Messungen wurden α -6T-Filme mit Photonen der Energie $h\nu_1 = (2,47 \pm 0,01)$ eV angeregt. Diese Energie entspricht einer Anregung nahe dem Absorptionsmaximum der S_1 -Bande. Entsprechend den in Kapitel 4.2 vorgestellten DRS-Daten können mit 2,47 eV vibronische Anregungen der a_u -Davydov-Komponente und Anregungen der b_u -Davydov-Komponente erfolgen.

Bei Bedeckungen von bis zu 2 ML treten keine Exzitonen auf, da diese durch effiziente Ankopplung an das Substrat gequencht werden. Bei Bedeckungen von 3 ML sorgen

unterschiedliche Adsorptionsplätze der Moleküle für eine breite energetische Verteilung von Exzitonen. Da Exzitonen an energetisch ungünstigeren Positionen eine kürzere Lebensdauer haben, verschiebt sich der Exzitonensignalpeak mit steigendem Delay zu größeren Bindungsenergien. Es bleiben nur Exzitonen erhalten, die denen der kristallinen Schicht ähneln.

Bei hohen Bedeckungen unterscheiden sich die Adsorptionsplätze der α -6T-Moleküle nur gering. Daher wird keine Verschiebung des Exzitonensignals beobachtet. Trotz Überschussenergie werden vornehmlich Exzitonen erzeugt, die sich an Molekülen im vibronischen Grundzustand befinden oder die Exzitonen wandern innerhalb der experimentellen Auflösung (≈ 10 fs) zum Bandboden. Die Überschussenergie sorgt für eine Verbreiterung der h-HWHM, die mit einer Zeitkonstanten von (70 ± 50) fs zerfällt. Durch den Zerfall von molekularen Schwingungen und eine steigende Lokalisierung der Exzitonen können diese stärker an C-C-Streckschwingungen koppeln. Es erfolgt eine Verbreiterung der n-HWHM mit einem doppeltexponentiellen Verlauf mit den Zeitkonstanten (90 ± 50) fs und (400 ± 100) fs.

Diese Interpretationen werden durch den Vergleich mit 2PPE-Daten nach Anregung am exzitonischen Bandboden gestützt, die auf Grund der fehlenden Überschussenergie keine Änderung der h-HWHM und nur eine geringere Änderung der n-HWHM mit dem Delay zeigen.

4.3.1.4 Populationsdynamik des Exzitons

Im vorausgegangenen Kapitel wurde der Bildungsprozess von Exzitonen anhand der zeitlichen Entwicklung der Bindungsenergie und der spektralen Form des Exzitonensignals unter Berücksichtigung der Bedeckung und der Proben temperatur diskutiert. Im Folgenden stehen die Population und der Zerfall der Exzitonen im Mittelpunkt. Die Dynamik wird anhand der Peakflächen des Exzitonensignals als Funktion des Zeitversatzes zwischen Anrege- und Abfragepuls ausgewertet. Die Bestimmung der Peakflächen aus den zeitaufgelösten 2PPE-Messungen wurde, wie in Kapitel 3.6 ab Seite 59 beschrieben, bei 150 K und 300 K jeweils bei Bedeckungen von 3, 6 und 10 ML durchgeführt.

Abbildung 4.26 a zeigt exemplarisch die Fläche des Exzitonensignals in Abhängigkeit der Pump-Probe-Verzögerung für 10 ML α -6T/Au(111). Die in Abb. 4.26 a blau dargestellten Datenpunkte geben das Verhalten innerhalb der ersten Pikosekunde wieder (obere Zeitachse). Der Aufbau der Population erfolgt innerhalb der Pulsbreite. Der darauf folgende Zerfall weicht im Bereich bis 20 ps deutlich von einem monoexponentiellen Verhalten ab, wie die halblogarithmische Darstellung in Abb. 4.26 a mit den rot dargestellten Daten zeigt, welche den Verlauf bis zu einem Zeitversatz von 70 ps abbildet (untere Zeitachse). Die untere Achse stellt die Dynamik von -7 bis 70 ps dar.

Soll das Signal als eine Überlagerung von mehreren Exponentialfunktionen beschrieben werden, benötigt man mindestens 4 Exponentialfunktionen, deren Zeitkonstanten sich jeweils um etwa eine Größenordnung unterscheiden. Die Zerlegung der Populationsdynamik mit 4 Exponentialfunktionen wird in Abb. 4.26 b gezeigt.

Für die darüber hinaus untersuchten Bedeckungen und Temperaturen wird die Analyse der Populationsdynamik aus der Exzitonensignalfäche im Anhang A.4 gezeigt. Die Populationsdynamik zeigt bei 10 und 6 ML ein sehr ähnliches Verhalten. Bei 3 ML hingegen fällt die Intensität des Exzitonensignals deutlich schneller ab.

Um die Populationsdynamiken verschiedener Messungen miteinander vergleichen zu können, werden die 3 kürzesten Zerfallskonstanten τ_n ($n = 1-3$) des multiexponentiellen Abfalls in einem globalen Fit für alle Bedeckungen und Temperaturen bestimmt. Auf diese Weise können die Amplituden der Komponenten zur Charakterisierung der Dynamik herangezogen werden. Um die Zerfallsdauer des Exzitonensignals bei einem Delay > 10 ps jeweils korrekt beschreiben zu können, muss τ_4 für 150 K und 300 K temperaturabhängig bestimmt werden. Bei den gekühlten Proben erfolgt eine Erhöhung der Zerfallskonstanten

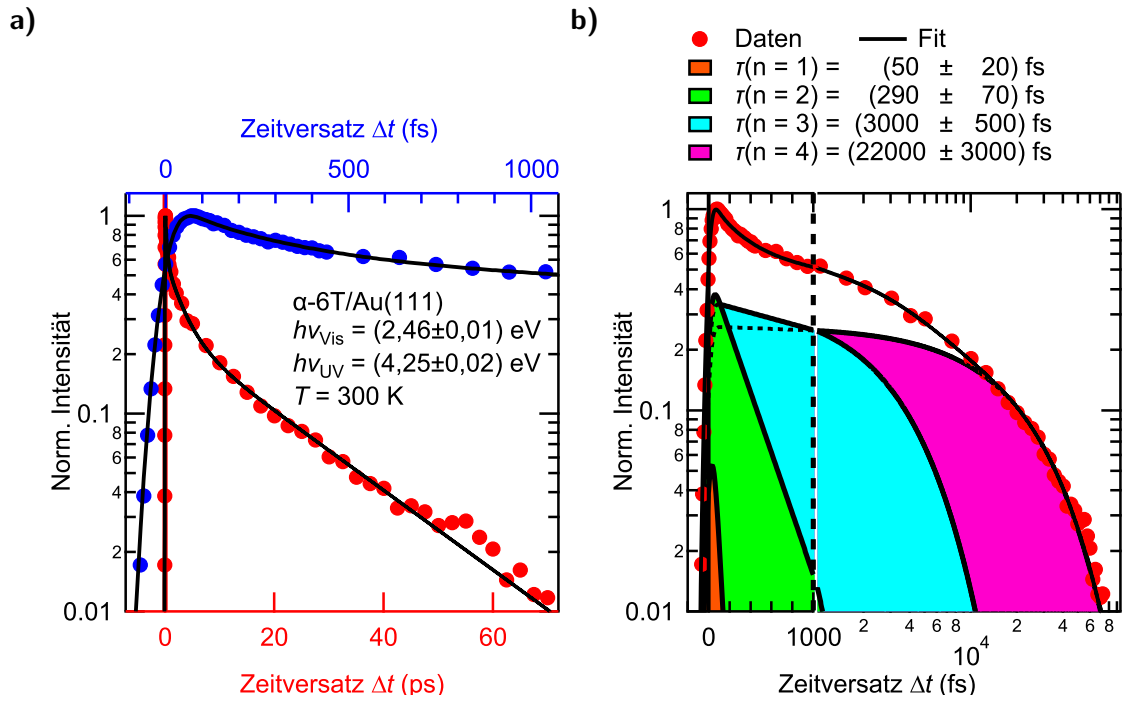


Abbildung 4.26: Populationsdynamik von Exzitonen in 10 ML α -6T auf Au(111).

a) Intensität des Exzitonenspeaks, dargestellt auf der Zeitskala bis zu $\Delta t = 1$ ps (blau, obere Achse) und $\Delta t = 70$ ps (rot, untere Achse). Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen einen Fit mit 4 Exponentialfunktionen, gefaltet mit der Kreuzkorrelation der Laserpulse.

b) Zerlegung der Fitkurve aus a) in die 4 Exponentialanteile. Die Skalierung der Zeitachse wechselt bei der gestrichelten Linie bei $\Delta t = 1$ ps von linear auf logarithmisch.

von $\tau_4^{300\text{K}} = (22 \pm 8)$ ps auf $\tau_4^{150\text{K}} = (29 \pm 8)$ ps. Die Fitkurven sind mit den entsprechenden Daten zusammen im Anhang A.4 dargestellt. Die Ergebnisse der Fits sind in Abb. 4.27 zusammengefasst. Abbildung 4.27 a zeigt die global bestimmten Zerfallskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur und Abbildung 4.27 b die Amplituden. Bei 3 ML α -6T liefert die kürzeste Zerfallskomponente τ_1 den größten Beitrag. Mit steigender Bedeckung nimmt der Beitrag von τ_1 deutlich ab, während der Beitrag der größeren Zerfallskonstanten steigt. Für 6 und 10 ML sind die Intensitätsverhältnisse der längeren Zeitkomponenten nahezu gleich. Eine Temperaturabhängigkeit der Amplituden der Zerfallskomponenten kann nicht festgestellt werden. Bei 3 ML α -6T auf Au(111) treten die längsten Zeitkomponenten nicht auf.

Bildungsprozess von Exzitonen in α -6T Bei einer Anregung der Exzitonen mit $(2,46 \pm 0,01)$ eV ist innerhalb der experimentellen Zeitaufösung kein eindeutiges Anzeichen für eine verzögerte Exzitonbildung zu erkennen. Der Signalanstieg bei $E - E_F = (5,40 \pm 0,05)$ eV erfolgt innerhalb der Pulsbreiten. Auch ist die Überschussenergie zur a_u -Davydov-Komponente mit 130 meV bzw. zur unteren Exzitonbandkante mit (220 ± 5) meV geringer als die Exzitonbindungsenergie von 900 meV [2]. Daher ist eine Interbandanregung, bei der zuerst unabhängige Elektronen- und Lochzustände erzeugt werden, die dann in gebundene Exzitonenzustände übergehen, energetisch nicht möglich. So kann davon ausgegangen werden, dass bei α -6T und den verwendeten Wellenlängen Exzitonen direkt angeregt werden können. Da die Überschussenergie keinen weiteren klar separierbaren Peak oberhalb des Exzitons erzeugt, muss die Überschussenergie für die Anregung von Vibrationen oder für eine Delokalisation der Exzitonen sorgen.

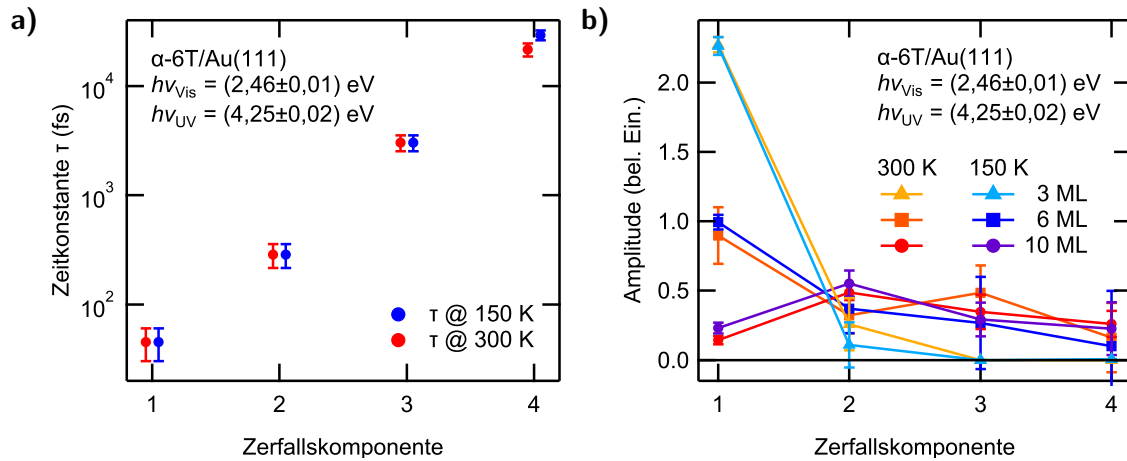


Abbildung 4.27: Schichtdicken und temperaturabhängige Populationsdynamik der Exzitonen in α -6T-Filmen auf Au(111).

a) Zusammenfassung der Zerfallskonstanten aus Anhang A.4. Die Ergebnisse für 150 K und 300 K sind auf der x-Achse versetzt dargestellt.

b) Verteilung der Amplitudenverhältnisse der auf maximale Intensität normierten Daten aus Anhang A.4.

Populationszerfall von Exzitonen in α -6T Bei α -6T-Molekülen in Lösung stellt die Photolumineszenz den Hauptzerfallskanal dar. Für α -6T in Lösung werden Zeitkonstanten für die Photolumineszenz von $\Delta t = 1 \text{ ns}$ ermittelt (Tabelle 2.3). Die beobachtete Zerfallsdauer der Exzitonen in α -6T-Filmen auf Au(111) ist selbst in ihrer längsten Komponente wesentlich kürzer ($\Delta t = (22 \pm 8) \text{ ps}$ bei 300 K und $\Delta t = (29 \pm 8) \text{ ps}$ bei 150 K, Abb. 4.27 a). Auch die Exzitonenlebensdauer in α -6T-Einkristallen und in α -6T-Filmen auf verschiedenen Isolatorsubstraten (Tabelle 2.4) ist wesentlich größer als die Lebensdauer der längsten Komponente der Messungen von α -6T auf Au(111).

Die längeren Zerfallszeiten der Exzitonen von Molekülen in Lösung oder von Exzitonen in Einkristallen und in organischen Filmen auf Halbleitern im Vergleich zu Molekülfilmen auf Metallen sind auch von anderen organischen Molekülen bekannt und liegen im Substrat begründet [12]. Bei Molekülen in Lösung oder in kristalliner Form gibt es keine Exzitonenzerfälle, die durch eine Grenzschicht begünstigt werden könnten. Bei Halbleitersubstraten können die Exzitonen auf Grund der Bandlücke des Halbleiters schlecht an das Substrat koppeln. Auf Metallsubstraten hingegen können die Exzitonen auf Grund der hohen elektronischen Zustandsdichte im Metall sehr gut an das Substrat koppeln. Dadurch wird ein schneller Exzitonenzerfall möglich. Somit leistet Photolumineszenz lediglich bei großen Verzögerungszeiten ($\Delta t = 40 \text{ ps}$, Kapitel 2.7.3) einen signifikanten Beitrag zum Signalabfall.

Da bei den hier gezeigten Messungen keine Zerfallskonstanten $\Delta t > 30 \text{ ps}$ auftreten, bestätigt dies den enormen Einfluss des Substrats auf die Lebensdauer des Exzitons und die untergeordnete Bedeutung der Photolumineszenz als Zerfallskanal für angeregte Elektronen in α -6T-Filmen auf Au(111).

Da das Metallsubstrat einen entscheidenden Beitrag auf die Zerfallszeiten hat, liegt es nahe den Abstand der erzeugten Exzitonen zum Substrat gesondert zu betrachten.

Als wichtige Zerfallskanäle mit einer Abstandsabhängigkeit zum Substrat von Exzitonen kommen ein strahlungsloser Energietransfer der Exzitonen zum Substrat und das Wandern der Exzitonen zum Substrat in Betracht.

Beim Energietransfer wird Energie durch strahlungslose Rekombination von Exzitonen im α -6T zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares im Metall verwendet [132]. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozess fällt mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche schnell mit $1/r^3$ bis $1/r^4$ ab.

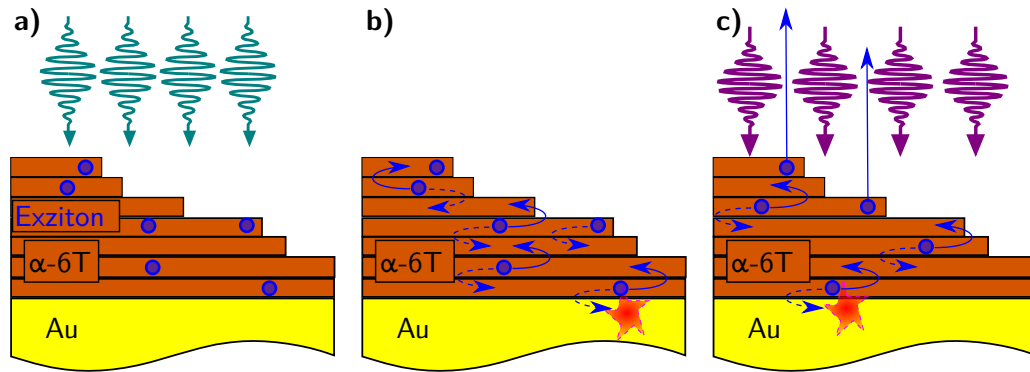


Abbildung 4.28: Schematische Darstellung zur Lebensdauer von Exzitonen in Kristalliten von α -6T auf Au(111).

- a) Der anregende Laserpuls (türkis) erzeugt Exzitonen in allen Schichten der Kristallite.
 b) Exzitonen in den Kristalliten können durch Exzitonenhopping zwischen den Lagen wandern. An der Grenzschicht zwischen Molekül-Film und Gold-Substrat können die Exzitonen zerfallen.
 c) Durch den messenden Laserpuls (lila) können nur Elektronen der obersten Moleküllagen emittiert werden.

Das Wandern der Exzitonen wird als Exzitonenhopping bezeichnet. Es kann mit FRET erklärt werden [134, 137]. Von *Shibuta et al.* [12] wurde für C_{60} auf Graphit gezeigt, dass der Exzitonenzерfall hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen dem organischen Film und dem metallischen Substrat stattfindet. Beim Exzitonenhopping kann ein Exziton durch Diffusion zur Film-Substrat-Grenzfläche wandern. Die Zeit, die das Exziton hierfür braucht, hängt davon ab, in welcher Entfernung zum Substrat es erzeugt wird. Trifft ein Exziton auf die Grenzfläche, kann einer der Ladungsträger ins Metall abwandern, wodurch das Exziton zerfällt.

Diese beiden Zerfallskanäle zeigen, dass der Exzitonenzерfall auf Metalloberflächen nicht monoexponentiell beschrieben werden kann.

Weiterhin erfolgt auf Grund der hohen Eindringtiefe der Photonen die Anregung der Exzitonen durch den Pumpstrahl gleichmäßig in allen Lagen der Filme. Auch muss bei der Interpretation der Daten beachtet werden, dass bei 2PPE-Messungen wegen der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Endzustand nur Elektronen aus den obersten Molekülschichten ungestreut emittiert werden können. Auf Grund des Stranski-Krastanov-Wachstums gibt es bei α -6T auf Au(111) jedoch keine einheitliche Multilagenbedeckung, sondern Bereiche mit unterschiedlichen Bedeckungen. Dies ist in Abb. 4.28 schematisch dargestellt.

Daher können bei der Photoemission Elektronen aus Exzitonen mit unterschiedlichem Abstand zum Metallsubstrat emittiert werden, wodurch sich für die Populationsdynamik eine Überlagerung aus unterschiedlichen Zerfallskomponenten ergibt. Die Amplituden, mit denen die Komponenten in den Spektren auftreten, richten sich nach den Flächen mit einer entsprechenden Bedeckung.

Wie oben beschrieben, benötigt man zum Fitten der Lebensdauer des Exzitonenspeaks mindestens eine Überlagerung von 4 Exponentialfunktionen. Die gleichmäßige Verteilung der Zeitkonstanten über mehrere Größenordnungen (Abb. 4.27 a) ist ein starkes Indiz dafür, dass es sich eigentlich um einen nichtexponentiellen Prozess oder um eine Überlagerung einer breiten Verteilung von Zerfallszeiten aus unterschiedlichen lokalen Umgebungen handelt. Daher entspricht diese Zerlegung wahrscheinlich nicht 4 definierten einzelnen Zerfällen, sondern der einfachsten Darstellung einer inhomogenen Verteilung von einer großen Anzahl von Zerfallsprozessen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Werten, bei denen die Anpassungen mit 4 Exponentialfunktionen nicht mehr die Daten beschreiben und sind gerade bei den mittleren Komponenten mit fast einem Drittel des Wertes groß. Somit

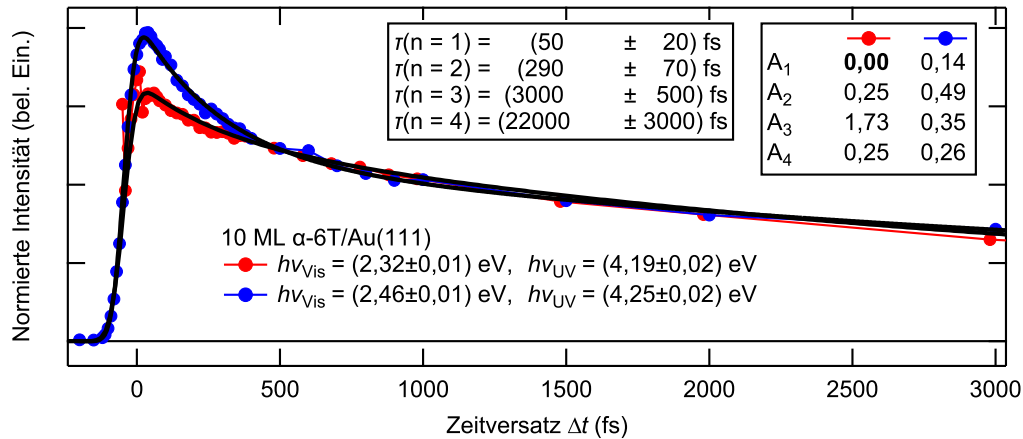


Abbildung 4.29: Vergleich der Entwicklung der Gesamtpeakintensität als Funktion des Delays und der verwendeten Anregungsenergie. Die Verwendung einer Überschussenergie bezüglich des Exzitonenbandbodens sorgt für eine zusätzliche schnelle Zeitkomponente der Gesamtpeakintensität mit (50 ± 20) fs.

kann die Verteilung der Amplituden der Zerfallskonstanten in Abb. 4.27 b so interpretiert werden, dass mit steigender Bedeckung insgesamt mehr längerlebige Exzitonen vorliegen. Dies stimmt damit überein, dass Exzitonen in dicken Schichten auf Grund des diffusen Transports beim FRET länger leben.

Wendet man das gleiche Auswerteverfahren für die Dynamik anhand der Peakflächen auf Messungen an, bei denen die Anregung mit $(2,32 \pm 0,01)$ eV am Exzitonenbandboden erfolgte, können die Messkurven einer 10 ML-Bedeckung mit den gleichen Zeitkomponenten wie bei der Verwendung einer Überschussenergie gefittet werden, wie Abb.4.29 zeigt. Auffällig ist hierbei, dass die kürzeste Zeitkomponente mit $\tau_1 = (50 \pm 20)$ fs nicht auftritt.

Daher existiert bei der Verwendung einer Überschussenergie ein zusätzlicher Zerfallskanal. Dieser Zerfallskanal kann somit der Anregung oberhalb des Bandbodens und damit der Anregung von Molekülschwingungen oder der Delokalisation der Exzitonen zugeordnet werden (Kapitel 4.3.1.3). Auch im Rahmen der Fehler sind die bestimmten Zeitkomponenten der Breitenänderung der h-HWHM (Abb. 4.23) mit der der kürzesten Zerfallskomponente der Peakflächen verträglich.

Die weiteren Zerfallskomponenten τ_2 – τ_4 beschreiben demnach ein Kontinuum aus Zerfällen der Exzitonen, das sich aus den unterschiedlich hohen Kristalliten ergibt und unabhängig von der Temperatur und der anregenden Energie ist. Die kürzeste Zeitkomponente, die dem Exzitonenhopping zugeordnet werden kann, beträgt (290 ± 70) fs. Sie ist somit deutlich geringer als die Zeitkonstanten für den Hoppingprozess in Polythiophene, die im Bereich von 0,5–1,0 ps liegen [134]. Dies kann an der wesentlich höheren Zeitauflösung in dem hier verwendeten Experiment liegen, während die ermittelten Zeitkomponenten von [134] einer oberen Grenze entsprechen.

Im Folgenden werden die Befunde dieser Arbeit mit denen aus den Arbeiten [1] und [2] verglichen. Die Arbeiten von *Varene et al.* bieten sich zum Vergleich an, da die in den zitierten Arbeiten diskutierten Messungen von α -6T auf Au(111) mit einem ähnlichen Messaufbau aufgenommen wurden. Allerdings wurden durch *Varene et al.* wesentlich dickere Filme mit 30 ML untersucht. Auch die anregende Photonenenergie lag mit 3,0 eV deutlich höher als bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen. Durch die höhere Anregungsenergie ist eine Anregung weit über dem Exzitonenbandboden möglich, wodurch Vibrationen der C-C-Streckschwingungen der a_u - und b_u -Davydov-Komponente angeregt werden können. Weiterhin wird von *Varene et al.* nur ein Zeitintervall von 4 ps untersucht.

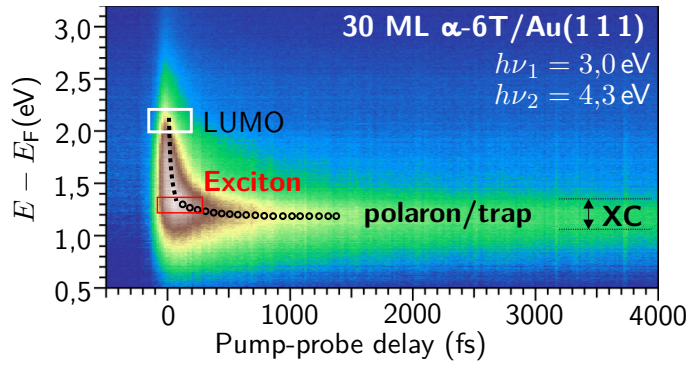


Abbildung 4.30: 2PPE-Spektrum von 30 ML α -6T/Au(111). Referenz [2] entnommen.

Vergleicht man die Falschfarbendarstellung aus [2, FIG. 2], die auch in Abb. 4.30 gegeben ist, mit Abb. 4.18 auf Seite 87, fällt auf, dass sich die Strukturen der Spektren um den Zeitnullpunkt oberhalb des Exzitons voneinander unterscheiden. Die in Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten, die in Abb. 4.18 dargestellt sind, zeigen eine feinere Struktur, bei der mehrere Peaks erkennbar sind, während die Abb. 4.30 von *Varene et al.* einen breiten unstrukturierten Peak zeigt. Dies kann auf die höhere Bedeckung zurückgeführt werden. Durch die höhere Bedeckung werden Zustände der Benetzungsschicht unterdrückt, da womöglich die komplette Benetzungsschicht mit α -6T-Molekülen bedeckt ist.

Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen (z.B. Abb. 4.18) zeigen im Gegensatz zu den Vermutungen von *Varene et al.*, dass bei 10 ML α -6T auf Au(111) direkt Exzitonen mit einer Photonenenergie von $(2,47 \pm 0,01)$ eV erzeugt werden können. Es muss nicht zuerst der HOMO-LUMO-Übergang mit Photonen mit $h\nu = 2,9$ eV angeregt werden, damit sich aus dem LUMO Exzitonen bilden können. Die Bildungsdauer des Exzitons ist geringer als die experimentelle Auflösung des in dieser Arbeit verwendeten Messaufbaus (< 10 fs) und somit wesentlich kürzer als die von *Varene et al.* angegebenen (100 ± 20) fs.

Die Messungen von [2] an α -6T-Filmen auf Au(111) zeigen eine Populationsdynamik, die auch mehrere Zerfallskomponenten hat. Durch Untersuchung eines größeren Zeitbereichs als in [2] kann man feststellen, dass sich der Zerfall von Exzitonen eines 10 ML α -6T-Films auf Au(111) nicht durch einen biexponentiellen Zerfall beschreiben lässt. In den in dieser Arbeit gezeigten Daten werden für eine angemessene Beschreibung der Populationsdynamik 4 Exponentialfunktionen benötigt. Die in [2] diskutierte Zunahme der Exzitonenlebensdauer für höhere Bedeckungen zeigt sich auch in den in dieser Arbeit diskutierten Messungen. Sie lässt sich allerdings nicht in einer Änderung der Zeitkonstanten festmachen, sondern äußert sich in der Verschiebung der Amplitudenverteilung hin zu längerlebigen Komponenten. Die kurzen Lebensdauern, die von *Varene et al.* ermittelt werden, sind in der gleichen Größenordnung wie die in dieser Arbeit bestimmten Lebensdauern und können anhand eines Vergleichs der Anregungen mit $(2,32 \pm 0,01)$ eV und $(2,47 \pm 0,01)$ eV, der Anregung von molekularen Schwingungen oder der Delokalisation der Exzitonen zugeordnet werden.

4.3.2 Zusammenfassung der Elektronen- und Exzitonendynamik

In α -6T-Filmen auf Au(111) bilden sich ab einer Bedeckung von 3 ML Exzitonen nach optischer Anregung aus. Sie führen zu einem langlebigen Zustand, der in der 2PPE bei $(1,13 \pm 0,05)$ eV oberhalb der Fermi-Energie, bzw. $(-3,47 \pm 0,05)$ eV unterhalb der Vakuumenergie auftritt. Die Bindungsenergie des Exzitons beträgt 0,9 eV gegenüber dem HOMO-LUMO-Übergang [1].

Da α -6T-Filme auf Au(111) ein Stranski-Krastanov-Wachstum zeigen, können auch bei Bedeckungen von 10 ML noch Zustände der 2 ML dicken Benetzungsschicht (IPS, HOMO, LUMO+n) nachgewiesen werden.

Bei einer Bedeckung von 3 ML haben nicht alle Moleküle auf der Benetzungsschicht identische Absorptionsplätze. Dies führt zu einer Mischung aus verschiedenen Bindungsenergien

und Exzitonlebensdauern. Bei Bedeckungen von 6 und 10 ML bilden sich wohlgeordnete Kristallite aus. Das Exziton besitzt eine definierte Bindungsenergie.

Wird die optische Anregungsenergie so gewählt, dass sie in der ersten Schwingungsbande der exzitonischen Anregung liegt, so kann in 2PPE eine Änderung der Halbwertsbreite des Exzitonenspeaks beobachtet werden. Diese wird der Anregung von molekularen Schwingungen zugeschrieben. Auf Grund der hohen Signalintensität des exzitonischen Bandbodens kann kein separater Peak bei der Überschussenergie aufgelöst werden.

Die dynamische Verbreiterung der niederenergetischen Flanke des Exzitonenspeaks kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Kopplung der Exziton an die C-C-Streckschwingungen durch fortschreitende Lokalisation ändert. Durch die stärkere Kopplung an diese Schwingungen wird der Exzitonenspeak mit zunehmendem Zeitversatz zu Anregungspuls breiter.

Weiterhin zeigen die Messungen, dass Exziton in α -6T auf Au(111) durch direkte Anregungen gebildet werden können. Das LUMO im Sinne eines vom Loch unabhängigen Transportniveaus muss nicht angeregt werden. Bei der verwendeten anregenden Photonenenergie von $(2,47 \pm 0,01)$ eV wird ein Signalanstieg des Exzitonenspeaks innerhalb der Pulsdauer der verwendeten Laserpulse beobachtet. Daher muss die Zeitskala, auf der sich Exziton bei den verwendeten Photonenenergien bilden, unter der Zeitauflösung des Experiments liegen (< 10 fs).

Der Zerfall der Exzitonpopulation setzt sich aus einem Kontinuum an Zerfallskanälen zusammen. Dies belegen die bedeckungsabhängigen Untersuchungen der Exzitonendynamik.

Effizienter Zerfall findet an der Grenzfläche der Benetzungsschicht durch Kopplung an das Goldsubstrat statt. Exziton in α -6T-Kristalliten müssen zunächst an die Grenzfläche diffundieren. Bei Bedeckungen von 6 und 10 Monolagen wächst daher die Lebensdauer der Exziton auf über 20 ps an. Dabei erfolgt der Zerfall über Hopping der Exziton an die Metall-Molekül-Grenzfläche. Kurze Zerfallskomponenten werden einer Hoppingzeit von etwa 270 fs zugeordnet.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bildungs- und Relaxationsdynamik von Exzitonen in dünnen Schichten des organischen Halbleiters α -Sexithiophen (α -6T) auf der Au(111)-Oberfläche. Bei α -6T handelt es sich um ein Modellmolekül für organische Halbleiter.

In dieser Arbeit wurde die Morphologie von α -6T-Schichten auf Au(111) zunächst mittels TDS untersucht. Bei Raumtemperatur aufgedampfte Schichten wachsen auf Au(111) in einem Stranski-Krastanov-Modus. Während die ersten beiden Lagen die Oberfläche benetzen, bilden sich bei höheren Bedeckungen Kristallite. Die Oberflächendichte der Monolage hat eine Moleküldichte von $\rho_{\alpha\text{-6T}}^{2\text{D}} = (0,56 \pm 0,01) \frac{\text{Moleküle}}{\text{nm}^2}$. Die erste Monolage ist stark an das Substrat gekoppelt und kann nicht durch TD-Messungen von der Probe gelöst werden. Bei Multilagen ist das integrierte Signal der TDS-Kurven proportional zur Menge der aufgedampften Moleküle. Im TDS-Signal von Multilagenfilmen lassen sich 3 Spezies erkennen. Die erste stammt von einzelnen Molekülen, die auf der ersten Monolage an unterschiedlichen Absorptionsplätzen lokalisiert sind. Die zweite stammt von Molekülen, die in der zweiten Monolage in 2D-Inseln vorliegen, bei denen die Desorptionsgeschwindigkeit vom Umfang der Inseln bestimmt wird. Die dritte Spezies kann Molekülen zugeordnet werden, die aus 3D-Kristalliten desorbieren.

Durch UV/VIS Differenz-Reflektions-Spektroskopie wurde bestätigt, dass α -6T auf einem Quarzsubstrat stark gekoppelte H-Aggregate aus senkrecht auf der Oberfläche stehenden Molekülen bildet. Auf einem Goldsubstrat hingegen ordnen sich α -6T-Moleküle mit ihrer langen Molekülachse parallel zur Substratoberfläche an. In der ersten Monolage werden vibronische Anregungen in der S_1 -Bande durch den Kontakt zum Substrat unterdrückt. Für Multilagen zeigen die Spektren eine Schwingungsprogression von C-C-Streckschwingungen mit einer energetischen Aufspaltung von $\Delta E = (0,18 \pm 0,02) \text{ eV}$. Wie im α -6T-Einkristall überlagern sich in α -6T-Multilagen auf Au(111) die optisch aktiven Schwingungsprogressionen der a_u - und b_u -Davydov-Komponenten, die bei 2,3 bzw. 2,5 eV beginnen. Auf dieser Grundlage wurden die Photonenenergien für die zeitaufgelösten 2PPE-Messungen so gewählt, dass die S_1 -Bande 130 meV über ihrem Bandboden angeregt werden konnte.

Die Elektronen- und Exzitonendynamik in α -6T-Filmen auf Au(111) wurde in Abhängigkeit der Schichtdicke und der Proben temperatur mit 2PPE-Messungen untersucht. Auf Grund des Stranski-Krastanov-Wachstums der α -6T-Filme sind bei allen in dieser Arbeit untersuchten Bedeckungen ($n = 1, 3, 6, 10 \text{ ML}$) Zustände der Benetzungsschicht (IPS, HOMO, LUMO+ n) zu erkennen. Ihre Bindungsenergien und Lebensdauern bleiben vom Kristallitwachstum unbeeinflusst.

Exzitonische Zustände werden in den 2PPE-Messungen erst bei Bedeckungen $> 2 \text{ ML}$ beobachtet, bei denen sich α -6T-Kristallite auf der Oberfläche bilden. Die Exzitonen haben eine energetische Position von $(1,13 \pm 0,05) \text{ eV}$ oberhalb der Fermi-Energie und besitzen damit eine Bindungsenergie von $(-3,47 \pm 0,05) \text{ eV}$ relativ zum Vakuumniveau. Bei einer Verringerung der optischen Anregungsenergie auf $(2,13 \pm 0,01) \text{ eV}$ können sich keine Exzitonen mehr bilden. Dies bestätigt, dass die Exzitonen im vorliegenden Fall direkt durch intramolekulare Anregung erzeugt werden.

Um die dynamische Entwicklung der Exzitonpopulation zu extrahieren, wurde die

Form des Photoemissionspeaks als asymmetrischer Pseudo-Voigt-Peak ausgewertet.

Regt man Exzitonen 130 meV über dem Exzitonenbandboden an, tritt eine Verbreiterung der hochenergetischen Flanke des Photoemissionspeaks um 20–50 meV auf. Diese Verbreiterung relaxiert mit einer Zeitkonstanten von (70 ± 50) fs. Im Gegensatz dazu nimmt die Breite der niederenergetischen Peakflanke auf einer langsameren Zeitskala zu. Es wurden Zeitkonstanten von $\tau_1 = (90 \pm 50)$ fs und $\tau_2 = (400 \pm 100)$ fs bei einer Breitenänderung von 130 meV gefunden. Diese Beobachtungen werden interpretiert als eine schnelle Relaxation von vibronischen Anregungen im Zwischenzustand und eine stärkere Lokalisation der Exzitonen mit steigendem Delay, die zu einer stärkeren Kopplung an Vibrationsmoden bei der Photoemission führt. Diese Interpretationen werden durch die Auswertung von Spektren gestützt, die nach einer Anregung am Exzitonenbandboden aufgenommen wurden.

Die Auswertung der Exzitonendynamik anhand der Peakflächen des Exzitons zeigen, dass sich der Exzitonenpeak unmittelbar nach der Anregung der Elektronen innerhalb der Pulsbreiten ausbildet. Daher kann geschlossen werden, dass Exzitonen in α -6T auf Au(111) durch eine direkte optische Anregung erzeugt werden können und kein Interbandübergang erforderlich ist.

Die Zerfalldynamik der Exzitonen zeigt über die ersten 100 ps nach der Anregung ein multiexponentielles Verhalten. Dies kann auf das Stranski-Krastanov-Wachstum der Filme zurückgeführt werden, das für eine inhomogene Schichtdickenverteilung sorgt. Das Schichtwachstum hat einen enormen Einfluss auf die Exzitonendynamik, da bei Bedeckungen bis mindestens 30 ML die Wechselwirkung mit dem Metallsubstrat die Lebensdauer der Exzitonen bestimmt. Als dominante Zerfallskanäle der Exzitonenpopulation werden der FRET und die strahlungslose Rekombination an der Molekül/Metall-Grenzschicht angenommen. Die kürzeste Zeitkomponente, die dem Exzitonenhopping zugeschrieben werden kann, beträgt (290 ± 70) fs.

Somit konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass der Populationszerfall von Exzitonen in α -6T-Filmen auf Au(111) bis zu einer nominellen Bedeckung von 10 ML maßgeblich durch das Substrat bestimmt wird. Weiterhin werden Exzitonen direkt durch eine intramolekulare Anregung gebildet. Werden die Exzitonen 130 meV oberhalb des Exzitonenbandbodens angeregt, wird die Überschussenergie mit einer Zeitkonstanten von (70 ± 50) fs dissipiert. Anschließend erfolgt eine zunehmende Lokalisierung der Exzitonen mit einer Zeitkonstanten von (400 ± 100) fs, die zu einer stärkeren Anregung von Vibrationsmoden des Moleküls bei der Photoemission führt. Somit liefert diese Arbeit einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis von Grenzschichten zwischen Metallen und organischen Halbleitern. Hierbei wird ein Einblick in die fundamentalen Bildungs- und Relaxationsprozesse von Exzitonen und deren Kopplung an molekulare Schwingungen erlangt.

Kapitel 6

Literaturverzeichnis zu α -6T

- [1] E. Varene, I. Martin und P. Tegeder. „Optically Induced Inter- and Intrafacial Electron Transfer Probed by Two-Photon Photoemission: Electronic States of Sexithiophene on Au(111)“. In: *Journal of Chemical Physics Letters* **2** (2011), 252–256. DOI: 10.1021/jz1016203 (siehe S. III–IV, 4, 11, 20, 57, 67, 83, 85, 87, 92, 100–101)
- [2] E. Varene, L. Bogner, C. Bronner und P. Tegeder. „Ultrafast Exciton Population, Relaxation, and Decay Dynamics in Thin Oligothiophene Films“. In: *Physical Review Letters* **109** (2012), 207601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.207601 (siehe S. III–IV, 4, 23–25, 80, 83, 85, 87, 97, 100–101)
- [3] W. Bronsch. „Molecular excitation related phenomena studied by two-photon photoemission“. Diss. Freie Universität Berlin, 2018 (siehe S. III–IV, 72–73, 76, 80, 86, 88, 93–95)
- [7] W.-L. Chan, M. Ligges, A. Jailaubekov, L. Kaake, L. Miaja-Avila und X.-Y. Zhu. „Observing the Multiexciton State in Singlet Fission and Ensuing Ultrafast Multielectron Transfer“. In: *Science* **334** (2011), 1541–1545. DOI: 10.1126/science.1213986 (siehe S. 3)
- [8] K. Kolata, T. Breuer, G. Witte und S. Chatterjee. „Molecular Packing Determines Singlet Exciton Fission in Organic Semiconductors“. In: *ACS Nano* **8** (2014), 7377–7383. DOI: 10.1021/nn502544d (siehe S. 3)
- [9] A. Rao, M. W. B. Wilson, J. M. Hodgkiss, S. Albert-Seifried, H. Bässler und R. H. Friend. „Exciton Fission and Charge Generation via Triplet Excitons in Pentacene/C60 Bilayers“. In: *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010), 12698–12703. DOI: 10.1021/ja1042462 (siehe S. 3)
- [10] O. Varnavski, N. Abeyasinghe, J. Aragón, J. J. Serrano-Pérez, E. Ortí, J. T. López Navarrete, K. Takimiya, D. Casanova, J. Casado und T. Goodson. „High Yield Ultrafast Intramolecular Singlet Exciton Fission in a Quinoidal Bithiophene“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6** (2015), 1375–1384. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b00198 (siehe S. 3)
- [11] C. H. Schwalb, M. Marks, S. Sachs, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach und U. Höfer. „Time-resolved measurements of electron transfer processes at the PTCDA/Ag(111) interface“. In: *The European Physical Journal B* **75** (2010), 23–30. DOI: 10.1140/epjb/e2010-00106-6 (siehe S. 3)
- [12] M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, M. Nakaya, T. Eguchi und A. Nakajima. „Direct observation of photocarrier electron dynamics in C60 films on graphite by time-resolved two-photon photoemission“. In: *Scientific Reports* **6** (2016). DOI: 10.1038/srep35853 (siehe S. 3, 98–99)
- [13] P. Amsalem, G. Heimel, M. Oehzelt und N. Koch. „The interface electronic properties of organic photovoltaic cells“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **204** (2015), 177–185. DOI: 10.1016/j.elspec.2015.02.012 (siehe S. 3)
- [14] G. Horowitz, D. Fichou und F. Granier. „Alpha-Sexithienyl: A p- and n-Type Dopable Molecular Semiconductor“. In: *Solid State Communications* **Vol. 70** (1989), 385–388 (siehe S. 3)
- [15] F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng und D. Fichou. „An all-organic soft"thin film transistor with very high carrier mobility“. In: *Advanced Materials* **2** (1990), 592–594. DOI: 10.1002/adma.19900021207 (siehe S. 3)
- [16] G. Horowitz, P. Delannoy, H. Bouchriha, F. Deloffre, J.-L. Fave, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Heyman, F. Kouki, P. Valat, V. Wintgens und A. Yassar. „Two-layer light-emitting diodes based on sexithiophene and derivatives“. In: *Advanced Materials* **6** (1994), 752–755. DOI: 10.1002/adma.19940061007 (siehe S. 3)
- [17] F. Charra, M.-P. Lavie, A. Lorin und D. Fichou. „Electromodulated absorption spectroscopy of charge carriers in α -sexithiophene thin films“. In: *Synthetic Metals* **65** (1994), 13–17 (siehe S. 3)
- [18] D. Fichou, J.-M. Nunzi, F. Charra und N. Pfeffer. „ α -Sexithiophene; A new photochromic material for a prototype ultrafast incoherent-to-coherent optical converter“. In: *Advanced Materials* **6** (1994), 64–67. DOI: 10.1002/adma.19940060114 (siehe S. 3)

- [19] R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Urich, M. Pfeiffer und P. Bäuerle. „Dicyanovinyl-Substituted Oligothiophenes: Structure-Property Relationships and Application in Vacuum-Processed Small Molecule Organic Solar Cells“. In: *Advanced Functional Materials* **21** (2011), 897–910. DOI: 10.1002/adfm.201001639 (siehe S. 3)
- [20] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, J.-L. Demanze F. and Fave und F. Garnier. „Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals“. In: *Chemistry of Materials* **7** (1995), 1337–1341 (siehe S. 3, 7–9, 175)
- [21] R. Colditz, D. Grebner, M. Helbig und S. Rentsch. „Theoretical studies and spectroscopic investigations of ground and excited electronic states of thiophene oligomers“. In: *Chemical Physics* **201** (1995), 309–320 (siehe S. 4, 8, 21)
- [22] Y. Kanemitsu, N. Shimizu, K. Suzuki, Y. Shiraishi und M. Kuroda. „Optical and structural properties of oligothiophene crystalline films“. In: *Physical Review B* **54** (1996), 2198–2204. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.2198 (siehe S. 4, 9–10, 22, 24)
- [23] R. N. Marks, M. Muccini, E. Lunedi, R. H. Michel, M. Murgia, R. Zamboni, C. Taliani, G. Horowitz, F. Garnier, M. Hopmeier, M. Oestreich und R. F. Mahrt. „Disorder influenced optical properties of α -sexithiophene single crystals and thin evaporated films“. In: *Chemical Physics* **227** (1998), 49–56. DOI: 10.1016/S0301-0104(97)00274-7 (siehe S. 4, 17, 19, 22–24)
- [24] G. Lanzani, S. V. Frolov, P. A. Lane, Z. V. Vardeny, M. Nisoli und S. De Silvestri. „Transient Spectroscopy of Frenkel and Charge Transfer Excitons in α -Sexithienyl Films“. In: *Physical Review Letters* **79** (1997), 3066–3069. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.3066 (siehe S. 4, 24)
- [25] M. Muccini, E. Lunedei, C. Taliani, F. Gamier und H. Baessler. „Defect state emission in α -sexithiophene single crystal“. In: *Synthetic Metals* **84** (1997), 599–600. DOI: 10.1016/S0379-6779(96)04069-6 (siehe S. 4, 21–22)
- [26] K. Watanabe, T. Asahi, H. Fukumura, H. Masuhara, K. Hamano und T. Kurata. „Ultrafast Decay Dynamics of Excited and Charged States in α -Sexithienyl Film As Revealed by Femtosecond Transient Absorption and Picosecond Fluorescence Spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997), 1510–1519. DOI: 10.1021/jp9609287 (siehe S. 4, 22–24)
- [27] M. Kiel, K. Duncker, C. Hagendorf und W. Widdra. „Molecular structure and chiral separation in α -sexithiophene ultrathin films on Au(111): Low-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy“. In: *Physical Review B* **75** (2007), 195439. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.195439 (siehe S. 4, 10–11, 67)
- [28] L. Sun, S. Berkebile, G. Weidlinger, M. Denk, R. Denk, M. Hohage, G. Koller, F. P. Netzer, M. G. Ramsey und P. Zeppenfeld. „Layer resolved evolution of the optical properties of α -sexithiophene thin films“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* **14** (2012), 13651–13655. DOI: 10.1039/C2CP42270K (siehe S. 4, 10, 19, 72)
- [29] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, R. A. Pascal und Jr. „Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules“. In: *Chemical Physics Letters* **327** (2000), 181–188. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00882-4 (siehe S. 4, 11, 20)
- [30] A. Yang. „Two-photon Photoemission of Organic Semiconductor Molecules on Ag(111)“. Diss. Department of Chemistry, University of California, Berkeley, 2008 (siehe S. 4)
- [31] A. Sander, R. Hammer, K. Duncker, S. Förster und W. Widdra. „Thermally and photoinduced polymerization of ultrathin sexithiophene films“. In: *The Journal of Chemical Physics* **141**, 104704 (2014), 104704-1–104704-8. DOI: 10.1063/1.4894437 (siehe S. 4, 11, 61–62, 92)
- [32] J. E. Johns, E. A. Muller, J. M. J. Frechet und C. B. Harris. „The Origin of Charge Localization Observed in Organic Photovoltaic Materials“. In: *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010), 15720–15725. DOI: 10.1021/ja1066866 (siehe S. 4)
- [33] S. Berkebile, G. Koller, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer und M. G. Ramsey. „Angle-resolved photoemission of chain-like molecules: the \tilde{A} electronic band structure of sexithiophene and sexiphenyl“. English. In: *Applied Physics A* **95** (2009), 101–105. DOI: 10.1007/s00339-008-5034-9 (siehe S. 7, 9)
- [34] M. L. Wansleben. „Electron and Exciton Dynamics in α -Sexithiophene on Au(111)“. Magisterarb. Freie Universität Berlin, 2015 (siehe S. 7, 65)
- [35] K. Hamano, T. Kurata, S. Kubota und H. Koezuka. „Organic Molecular Beam Deposition of α -Sexithienyl“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **33** (1994), L1031 (siehe S. 8, 18, 73)
- [36] J.-L. Bredas. *Conjugated Oligomers, Polymers, and Dendrimers: From Polyacetylen to DNA*. DeBoeck, 1998 (siehe S. 8)

- [37] F. Garnier, G. Horowitz, P. Valat, F. Kouki und V. Wintgens. „The four-level stimulated emission in sexithiophene single crystals“. In: *Applied Physics Letters* **72** (1998), 2087–2089. DOI: 10.1063/1.121284 (siehe S. 8, 17–18)
- [38] H. Chosrovian, S. Rentsch, D. Grebner, D. U. Dahm, E. Birckner und H. Naarmann. „Time-resolved fluorescence studies on thiophene oligomers in solution“. In: *Synthetic Metals* **60** (1993), 23–26. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91178-5 (siehe S. 8, 21)
- [39] R. S. Becker, J. S. de Melo, A. L. Maçanita und F. Elisei. „Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of α -Oligothiophenes with One to Seven Rings“. In: *Journal of Chemical Physics* **100** (1996), 18683–18695. DOI: 10.1021/jp960852e (siehe S. 8, 21–22)
- [40] F. Zsila, Z. Bikádi, Z. Keresztes, J. Deli und M. Simonyi. „Investigation of the Self-Organization of Lutein and Lutein Diacetate by Electronic Absorption, Circular Dichroism Spectroscopy, and Atomic Force Microscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001), 9413–9421. DOI: 10.1021/jp011626u (siehe S. 8, 76)
- [41] J. Jehlička, K. Osterrothová, A. Oren und H. G. M. Edwards. „Raman spectrometric discrimination of flexirubin pigments from two genera of Bacteroidetes“. In: *Microbiology Letters* **348** (2013), 97–102. DOI: 10.1111/1574-6968.12243 (siehe S. 8)
- [42] V. R. Salares, N. M. Young, P. R. Carey und H. J. Bernstein. „Excited state (excitation) interactions in polyene aggregates. Resonance Raman and absorption spectroscopic evidence“. In: *Journal of Raman Spectroscopy* **6** (1977), 282–288. DOI: 10.1002/jrs.1250060605 (siehe S. 8, 36)
- [43] F. C. Spano. „Analysis of the UV/Vis and CD spectral line shapes of carotenoid assemblies: Spectral signatures of chiral H-aggregates“. In: *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009), 4267–4278. DOI: 10.1021/ja806853v (siehe S. 8, 14, 75–76)
- [44] G. Horowitz, P. Valat, F. Garnier, F. Kouki und V. Wintgens. „Photoinduced spontaneous and stimulated emission in sexithiophene single crystals“. In: *Optical Materials* **9** (1998), 46–52. DOI: 10.1016/S0925-3467(97)00068-2 (siehe S. 8, 17–19, 22, 74–75)
- [45] J.-M. Nunzi, N. Pfeffer, F. Charra und D. Fichou. „Picosecond photoinduced dichroism in sexithiophene thin films“. In: *Chemical Physics Letters* **215** (1993), 114–119. DOI: 10.1016/0009-2614(93)89272-J (siehe S. 8, 10, 24)
- [46] D. Oelkrag, H.-J. Egelhaaf, J. Gierschner und A. Tompert. „Electronic deactivation in single chains, nano-aggregates and ultrathin films of conjugated oligomers“. In: *Synthetic Metals* **76** (1996), 249–253. DOI: 10.1016/0379-6779(95)03464-1 (siehe S. 8)
- [47] T. Siegrist, R. M. Fleming, R. C. Haddon, R. A. Laudise, A. J. Lovinger, H. E. Katz, P. Bridenbaugh und D. D. Davis. „The crystal structure of the high-temperature polymorph of α -hexathiophenyl (α -6T/HT)“. In: *Journal of Materials Research* **10** (1995), 2170–2173. DOI: 10.1557/JMR.1995.2170 (siehe S. 8)
- [48] *Sexithiophene*. englisch. Royal Society of Chemistry. Feb. 2018. URL: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.24769624.html> (siehe S. 9)
- [49] M. Muccini, E. Lunedei, A. Bree, G. Horowitz, F. Garnier und C. Taliani. „Polarized fluorescence in α -sexithiophenyl single crystal at 4.2 K“. In: *The Journal of Chemical Physics* **108** (1998), 7327–7333. DOI: 10.1063/1.476151 (siehe S. 9, 17)
- [50] X. Leng, H. Yin, D. Liang und Y. Ma. „Excitons and Davydov splitting in sexithiophene from first-principles many-body Green’s function theory“. In: *The Journal of Chemical Physics* **143** (2015), 114501. DOI: 10.1063/1.4930975 (siehe S. 9, 13, 17, 19, 82)
- [51] M. Knupfer, T. Pichler, M. S. Golden, J. Fink, M. Murgia, R. H. Michel, R. Zamboni und C. Taliani. „Size of Electron-Hole Pairs in π -Conjugated Systems“. In: *Physical Review Letters* **83** (1999), 1443–1446. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.1443 (siehe S. 9)
- [52] D. Oelkrug, H.-J. Egelhaaf und J. Haiber. „Electronic spectra of self-organized oligothiophene films with “standing” and “lying” molecular units“. In: *Thin Solid Films* **284** (1996), 267–270. DOI: 10.1016/S0040-6090(95)08320-0 (siehe S. 9)
- [53] G. Weiser und S. Müller. „Influence of molecular anisotropy on the optical properties of nanocrystalline films of π -conjugated systems“. In: *Organic Electronics* **5** (2004), 91–97. DOI: 10.1016/j.orgel.2004.01.001 (siehe S. 9)
- [54] D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu und F. Garnier. „Low temperature optical absorption of polycrystalline thin films of α -quaterthiophene, α -sexithiophene and α -octithiophene, three model oligomers of polythiophene“. In: *Synthetic Metals* **48** (1992), 167–179. DOI: 10.1016/0379-6779(92)90059-R (siehe S. 10, 19)

- [55] H.-J. Egelhaaf, P. Bäuerle, K. Rauer, V. Hoffmann und D. Oelkrug. „Orientation and mobility in ultrathin oligothiophene films: UV-Vis, IR and fluorescence studies“. In: *Synthetic Metals* **61** (1993), 143–146. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91212-K (siehe S. 10, 73)
- [56] L. M. Blinov, S. P. Palto, G. Ruani, C. Taliani, A. A. Tevosov, S. G. Yudin und R. Zamboni. „Location of charge transfer states in α -sexithienyl determined by the electroabsorption technique“. In: *Chemical Physics Letters* **232** (1995), 401–406. DOI: 10.1016/0009-2614(94)01368-6 (siehe S. 10)
- [57] M. B. Nardelli, D. Cvetko, V. De Renzi, L. Floreano, R. Gotter, A. Morgante, M. Peloi, F. Tommasini, R. Danieli, S. Rossini, C. Taliani und R. Zamboni. „Ordering of a prototypical conjugated molecular system during monolayer growth on the (1×2) -Au(110) surface“. In: *Physical Review B* **53** (1996), 1095–1098. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.1095 (siehe S. 10)
- [58] F. Kouki, P. Spearman, P. Valat, G. Horowitz und F. Garnier. „Experimental determination of excitonic levels in α -oligothiophenes“. In: *The Journal of Chemical Physics* **113** (2000), 385–391. DOI: 10.1063/1.481804 (siehe S. 9–10, 19)
- [59] M. Kiguchi, G. Yoshikawa und K. Saiki. „Temperature and thickness dependence of molecular orientation of alpha-sexithienyl on Cu(111)“. In: *Journal of Applied Physics* **94** (2003), 4866. DOI: 10.1063/1.1609637 (siehe S. 10)
- [60] E. D. Como, M. A. Loi, M. Murgia, R. Zamboni und M. Muccini. „J-Aggregation in α -Sexithiophene Submonolayer Films on Silicon Dioxide“. In: *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006), 4277–4281. DOI: 10.1021/ja056060s (siehe S. 10, 21, 23–24, 77)
- [61] S. Duhm, G. Heimel, I. Salzmann, H. Glowatzki, R. L. Johnson, A. Vollmer, J. P. Rabe und N. Koch. „Orientation-dependent ionization energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies“. In: *Nature Materials* **7** (2008), 326–332. DOI: 10.1038/nmat2119 (siehe S. 10, 86)
- [62] A. Höfer, K. Duncker, M. Kiel, S. Wedekind und W. Widdra. „Adsorption of α -sexithiophene on Au(001): Molecule-induced partial lifting of the substrate reconstruction“. In: *Physical Review B* **83** (2011), 075414. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.075414 (siehe S. 10)
- [63] C. Lorch, R. Banerjee, J. Dieterle, A. Hinderhofer, A. Gerlach, J. Drnec und F. Schreiber. „Templating Effects of alpha-Sexithiophene in Donor-Acceptor OrganicThin Films“. In: *Journal of Chemical Physics* **119** (2015), 23211–23220 (siehe S. 10)
- [64] M. Muntwiler und X. Zhu. „Exciton Formation and Decay at Surfaces and Interfaces“. In: *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, 325–358. ISBN: 9783527633418. DOI: 10.1002/9783527633418.ch15 (siehe S. 11–13, 54)
- [65] A. S. Davydov. „The theory of molecular excitons“. In: *Soviet Physics Uspekhi* **7** (1964), 145. DOI: 10.1070/PU1964v007n02ABEH003659 (siehe S. 13–14)
- [66] M. Kasha, H. R. Rawls und M. A. el-Bayoumi. „The exciton model in molecular spectroscopy“. In: *Pure and Applied Chemistry* **11** (1965), 371–392. DOI: 10.1351/pac196511030371 (siehe S. 13–14)
- [67] R. E. Merrifield. „Ionized States in a One-Dimensional Molecular Crystal“. In: *The Journal of Chemical Physics* **34** (1961), 1835–1839. DOI: 10.1063/1.1701086 (siehe S. 13)
- [68] E. E. Jelley. „Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State“. In: *Nature* (1936), 1009–1010. DOI: 10.1038/1381009a0 (siehe S. 14)
- [69] E. E. Jelley. „Molecular, Nematic and Crystal States of I: I-Diethyl-Cyanine Chloride“. In: *Nature* (1937), 631. DOI: 10.1038/2F139631b0 (siehe S. 14)
- [70] G. Scheibe, L. Kandler und H. Ecker. „Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von organischen Farbstoffen“. In: *Naturwissenschaften* **25** (1937), 75–75. DOI: 10.1007/BF01493278 (siehe S. 14)
- [71] F. C. Spano. „The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates“. In: *Accounts of Chemical Research* **43** (2010), 429–439. DOI: 10.1021/ar900233v (siehe S. 15–16, 36, 74, 77)
- [72] M. Muccini, E. Lunedei, C. Taliani, D. Beljonne, J. Cornil und J. L. Brédas. „Interchain interaction in a prototypical conjugated oligomer from polarized absorption at 4.2 K: α -sexithienyl single crystal“. In: *The Journal of Chemical Physics* **109** (1998), 10513–10520. DOI: 10.1063/1.477733 (siehe S. 17, 19)
- [73] M. A. Loi, C. Martin, H. R. Chandrasekhar, M. Chandrasekhar, W. Graupner, F. Garnier, A. Mura und G. Bongiovanni. „Primary optical excitations and excited-state interaction energies in sexithiophene“. In: *Physical Review B* **66** (2002), 113102. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.113102 (siehe S. 17–20)

- [74] S. Tavazzi, M. Campione, M. Laicini, L. Raimondo, A. Borghesi und P. Spearman. „Measured Davydov splitting in oligothiophene crystals“. In: *The Journal of Chemical Physics* **124** (2006), 194710. DOI: 10.1063/1.2196037 (siehe S. 17–19)
- [75] S. Möller, G. Weiser und F. Garnier. „Electric field effects on the Davydov components of a strong intramolecular transition: α -sexithiophene single crystals“. In: *Physical Review B* **61** (2000), 15749–15755. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15749 (siehe S. 17, 19)
- [76] P. Petelenz und M. Andrzejak. „Davydov splitting in the sexithiophene crystal“. In: *Chemical Physics Letters* **343** (2001), 139–142. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00679-0 (siehe S. 17)
- [77] N. Periasamy, R. Danieli, G. Ruani, R. Zamboni und C. Taliani. „Location of the low-energy 1A_g state in a polythiophene oligomer by two-photon absorption spectroscopy: α -sexithienyl“. In: *Physical Review Letters* **68** (1992), 919–922. DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.919 (siehe S. 18)
- [78] R. Renner. „Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen“. In: *Zeitschrift für Physik* **92** (1934), 172–193. DOI: 10.1007/BF01350054 (siehe S. 19)
- [79] G. Herzberg und E. Teller. „Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie B* (1933), 410 (siehe S. 19)
- [80] M. Muccini, M. Schneider, C. Taliani, M. Sokolowski, E. Umbach, D. Beljonne, J. Cornil und J. L. Brédas. „Effect of wave-function delocalization on the exciton splitting in organic conjugated materials“. In: *Physical Review B* **62** (2000), 6296–6300. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.6296 (siehe S. 19)
- [81] P. Petelenz und W. Kulig. „Intraband relaxation of Frenkel excitons in sexithiophene crystals“. In: *Physical Review B* **80** (2009), 115127. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.115127 (siehe S. 19–22)
- [82] S. V. Frolov, C. Kloc, B. Batlogg, M. Wohlgenannt, X. Jiang und Z. V. Vardeny. „Excitation dynamics in single molecular crystals of α -hexathiophene from femtoseconds to milliseconds“. In: *Physical Review B* **63** (2001), 205203. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.205203 (siehe S. 22)
- [83] H.-J. E. D. Oelkrug. „Electronic absorption and fluorescence of vapor-deposited oligothiophenes: exciton splitting in self-organized molecular films“. In: *SPIE 2362, International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter* (1995), 10. DOI: 10.1117/12.200971 (siehe S. 22)
- [84] C. Taliani, R. Danieli, R. Lazzaroni, N. Periasamy, G. Ruani und R. Zamboni. „Linear and nonlinear spectroscopy of highly oriented thin films of α -sexithienyl: a model for polythiophene“. In: *Synthetic Metals* **57** (1993), 4714–4721. DOI: 10.1016/0379-6779(93)90807-9 (siehe S. 24)
- [85] L. G. Kaake, P. F. Barbara und X.-Y. Zhu. „Intrinsic Charge Trapping in Organic and Polymeric Semiconductors: A Physical Chemistry Perspective“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (2010), 628–635. DOI: 10.1021/jz9002857 (siehe S. 24)
- [86] U. Bovensiepen, C. Gahl, J. Stähler, M. Bockstedte, M. Meyer, F. Baletto, S. Scandolo, X.-Y. Zhu, A. Rubio und M. Wolf. „A Dynamic Landscape from Femtoseconds to Minutes for Excess Electrons at Ice-Metal Interfaces“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* **113** (2008), 979–988. DOI: 10.1021/jp806997d (siehe S. 24)
- [87] A. M. de Jong und J. W. Niemantsverdriet. „Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures“. In: *Surface Science* **233** (1990), 355–365. DOI: 10.1016/0039-6028(90)90649-S (siehe S. 26)
- [88] Christmann. „Introduction to Surface Physical Chemistry“. In: Hrsg. von G. Baumgärtel Franck. Springer, 1991. Kap. 4.4.1 Thermal-Desorption Spectroscopy (TDS), 152–167 (siehe S. 26)
- [89] M. Henzler und W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Taschenbücher, 1991 (siehe S. 26)
- [90] T. Zambelli, J. Trost, J. Wintterlin und G. Ertl. „Diffusion and Atomic Hopping of N Atoms on Ru(0001) Studied by Scanning Tunneling Microscopy“. In: *Physical Review Letters* **76** (1996), 795–798. DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.795 (siehe S. 26)
- [91] W. Ranke. *Lecture: Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research: Theory and Experiment*. Fritz-Haber-Institut der MPG, 2003 (siehe S. 27, 29)
- [92] E. R. McNellis, C. Bronner, J. Meyer, M. Weinelt, P. Tegeder und K. Reuter. „Azobenzene versus 3,3[prime or minute],5,5[prime or minute]-tetra-tert-butyl-azobenzene (TBA) at Au(111): characterizing the role of spacer groups“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010), 6404–6412. DOI: 10.1039/C001978J (siehe S. 29)
- [93] A. Einstein. „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. In: *Annalen der Physik* **322** (1905), 132–148 (siehe S. 30, 184)

- [94] W. Shockley. „On the Surface States Associated with a Periodic Potential“. In: *Physical Review* **56** (1939), 317–323 (siehe S. 32)
- [95] C. Gahl. „Elektronentransfer- und Solvatisierungsdynamik in Eis adsorbiert auf Metalloberflächen“. Diss. Freie Universität Berlin, 2004 (siehe S. 32)
- [96] C. Eickhoff. „Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an der Si(001)-Oberfläche. Dynamik heißer Elektronen und zweidimensionaler Fano-Effekt“. Doktorarbeit. Freie Universität Berlin, 2010 (siehe S. 32, 47–50, 83, 150, 187)
- [97] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel und D. Velic. „Direct and indirect excitation mechanisms in two-photon photoemission spectroscopy of Cu(111) and CO/Cu(111)“. In: *Physical Review B* **59** (1999), 5926–5935. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.5926 (siehe S. 32)
- [98] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Hrsg. von S.-V. B. Heidelberg. 4. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. DOI: 10.1007/978-3-662-08826-5 (siehe S. 36)
- [99] G. Orlandi, F. Zerbetto und M. Z. Zgierski. „Theoretical analysis of spectra of short polyenes“. In: *Chemical Reviews* **91** (1991), 867–891. DOI: 10.1021/cr00005a012 (siehe S. 36)
- [100] M. A. V. Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Bibérian, L. L. Kesmodel, I. Bartoš und G. A. Somorjai. „The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold“. In: *Surface Science* **103** (1981), 189–217. DOI: 10.1016/0039-6028(81)90107-2 (siehe S. 38)
- [101] D. Brete. „Azobenzene and Imines as Molecular Switches on Gold(111). Structure, Excitonic Coupling, and Photoisomerization“. Diss. Freie Universität Berlin, 2016 (siehe S. 38, 41, 45, 52)
- [102] H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshino und K. Fukuda. „Langmuir-Blodgett films of oligo- and polythiophenes with well-defined structure“. In: *Thin Solid Films* **160** (1988), 87–97. DOI: 10.1016/0040-6090(88)90050-8 (siehe S. 38)
- [103] D. Fichou. *Handbook of oligo- and polythiophenes*. Hrsg. von Weinheim. New York : Wiley-VCH, 1999 (siehe S. 38, 175)
- [104] T. Moldt, D. Brete, D. Przyrembel, S. Das, J. R. Goldman, P. K. Kundu, C. Gahl, R. Klajn und M. Weinelt. „Tailoring the properties of surface-immobilized azobenzenes by monolayer dilution and surface curvature“. In: *Langmuir* **31** (2015), 1048–1057. DOI: 10.1021/la504291n (siehe S. 43, 45)
- [105] R. Forker, M. Gruenewald und T. Fritz. „Optical differential reflectance spectroscopy on thin molecular films“. In: *Annual Reports in Chemistry, Section C: Physical Chemistry* **108** (2012), 34–68. DOI: 10.1039/C2PC90002E (siehe S. 44, 76)
- [106] K. Zielke. „Untersuchung der Germanium(001)-Oberfläche mittels Zweiphotonen Photoemission“. Diplomarbeit. Freie Universität Berlin, 2010 (siehe S. 47, 49–50, 117, 133, 137, 147, 184, 186)
- [107] J. Kopprasch. „Untersuchung der ultraschnellen Elektronendynamik an Germanium- und Kupferoberflächen mittels Photoelektronenspektroskopie“. Diss. Freie Universität Berlin, 2013 (siehe S. 47, 49–50, 83, 118, 137, 140–142, 144–145, 147, 150, 157, 163, 187)
- [108] K. Bobowski. „Elektron Dynamics of Gold Nanowires on the Germanium(001) Surface“. Masterarbeit. Freie Universität, 2014 (siehe S. 47, 49–50, 137, 162)
- [109] T. Schultz, T. Lenz, N. Kotadiya, G. Heimel, G. Glasser, R. Berger, P. W. M. Blom, P. Amsalem, D. M. de Leeuw und N. Koch. „Reliable Work Function Determination of Multicomponent Surfaces and Interfaces: The Role of Electrostatic Potentials in Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy“. In: *Advanced Materials Interfaces* **4** (2017), 1700324. DOI: 10.1002/admi.201700324 (siehe S. 49, 138–139)
- [110] M. Schmid, H.-P. Steinrück und J. M. Gottfried. „A new asymmetric Pseudo-Voigt function for more efficient fitting of XPS lines“. In: *Surface and Interface Analysis* **46** (2014), 505–511. DOI: 10.1002/sia.5521 (siehe S. 59, 88)
- [111] P. Tegeder, S. Hagen, F. Leyssner, M. V. Peters, S. Hecht, T. Klamroth, P. Saalfrank und M. Wolf. „Electronic structure of the molecular switch tetra-tert-butyl-azobenzene adsorbed on Ag(111)“. In: *Applied Physics A* **88** (2007), 465–472. DOI: 10.1007/s00339-007-4047-0 (siehe S. 71)
- [112] L. Óvári, J. Schwarz, M. V. Peters, S. Hecht, M. Wolf und P. Tegeder. „Reversible isomerization of an azobenzene derivative adsorbed on Au(111): Analysis using vibrational spectroscopy“. In: *International Journal of Mass Spectrometry* **277** (2008), 223–228. DOI: 10.1016/j.ijms.2008.04.024 (siehe S. 71)
- [113] G. Mercurio, E. R. McNellis, I. Martin, S. Hagen, F. Leyssner, S. Soubatch, J. Meyer, M. Wolf, P. Tegeder, F. S. Tautz und K. Reuter. „Structure and Energetics of Azobenzene on Ag(111): Benchmarking Semiempirical Dispersion Correction Approaches“. In: *Physical Review Letters* **104** (2010), 036102. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.036102 (siehe S. 71)

- [114] S. Hagen, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf und P. Tegeder. „Reversible switching of tetra-tert-butylazobenzene on a Au (111) surface induced by light and thermal activation“. In: *Chemical Physics Letters* **444** (2007), 85–90. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.07.005 (siehe S. 71)
- [115] T. J. Rockey, M. Yang und H.-L. Dai. „Adsorption Energies, Inter-adsorbate Interactions, and the Two Binding Sites within Monolayer Benzene on Ag(111)“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006), 19973–19978. DOI: 10.1021/jp062225n (siehe S. 71)
- [116] G. Sotgiu, M. Zambianchi, G. Barbarella und C. Botta. „Synthesis and optical properties of soluble sexithiophenes with one central head-to-head junction“. In: *Tetrahedron* **58** (2002), 2245–2251. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00098-4 (siehe S. 73)
- [117] H. Yamagata, D. S. Maxwell, J. Fan, K. R. Kittilstved, A. L. Briseno, M. D. Barnes und F. C. Spano. „H₂J-Aggregate Behavior of Crystalline 7,8,15,16-Tetraazaterrylene: Introducing a New Design Paradigm for Organic Materials (Supplemental Information)“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014), 1–17. DOI: 10.1021/jp509011u (siehe S. 76)
- [118] M. Simonyi, Z. Bikadi, F. Zsila und J. Deli. „Supramolecular Exciton Chirality of Carotenoid Aggregates“. In: *Chirality* **15** (2003), 680–698. DOI: 10.1002/chir.10282 (siehe S. 76)
- [119] H. H. Billsten, J. Pan, S. Sinha, T. Pascher, V. Sundström und T. Polívka. „Excited-State Processes in the Carotenoid Zeaxanthin after Excess Energy Excitation“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **109** (2005), 6852–6859. DOI: 10.1021/jp052227s (siehe S. 76)
- [120] P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Köhler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus und R. H. Friend. „Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene)“. In: *Physical Review B* **67** (2003), 064203. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.064203 (siehe S. 76)
- [121] F. C. Spano. „Absorption in regio-regular poly(3-hexyl)thiophene thin films: Fermi resonances, interband coupling and disorder“. In: *Chemical Physics* **325** (2006), 22–35. DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.08.019 (siehe S. 76)
- [122] J. Clark, C. Silva, R. H. Friend und F. C. Spano. „Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene“. In: *Physical Review Letters* **98** (2007), 206406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.206406 (siehe S. 76)
- [123] U. Heinemeyer, R. Scholz, L. Gisslén, M. I. Alonso, J. O. Ossó, M. Garriga, A. Hinderhofer, M. Kytka, S. Kowarik, A. Gerlach und F. Schreiber. „Exciton-phonon coupling in diindenoperylene thin films“. In: *Physical Review B* **78** (2008), 085210. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.085210 (siehe S. 76)
- [124] A. D. Shaller, W. Wang, H. Gan und A. D. Q. Li. „Tunable Molecular Assembly Codes Direct Reaction Pathways“. In: *Angewandte Chemie International Edition* **47** (2008), 7705–7709. DOI: 10.1002/anie.200802606 (siehe S. 76)
- [125] W. Bronsch, K. Zielke, M. Wansleben, S. Baum, M. Weinelt, C. Gahl, E. Ghanbari und T. Wagner. „Ultrafast Population of Frenkel Exciton States Through Direct Excitation“. In: (2019) (siehe S. 77, 79)
- [126] D. Velic, E. Knoesel und M. Wolf. „Observation of a direct transition in the sp-band of Cu(111) and (3×3)R30°-CO/Cu(111) in one- and two-photon photoemission“. In: *Surface Science* **424** (1999), 1–6. DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00932-7 (siehe S. 82)
- [127] S. Hagen, Y. Luo, R. Haag, M. Wolf und P. Tegeder. „Electronic structure and electron dynamics at an organic molecule/metal interface: interface states of tetra- tert -butyl-imine/Au(111)“. In: *New Journal of Physics* **12** (2010), 125022 (siehe S. 82)
- [128] W. Bronsch, T. Wagner, S. Baum, M. Wansleben, K. Zielke, E. Ghanbari, M. Györök, A. Navarro-Quezada, P. Zeppenfeld, M. Weinelt und C. Gahl. „Interplay between Morphology and Electronic Structure in α -Sexithiophene Films on Au(111)“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* **0** (2018), null. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07280 (siehe S. 83–85)
- [129] M. Weinelt. „Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002), R1099–R1141. DOI: 10.1088/0953-8984/14/43/202 (siehe S. 85)
- [130] G. Dutton und X.-Y. Zhu. „Unoccupied States in C60 Thin Films Probed by Two-Photon Photoemission“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002), 5975–5981. DOI: 10.1021/jp0256589 (siehe S. 85, 92)
- [131] G. Dutton, D. P. Quinn, C. D. Lindstrom und X.-Y. Zhu. „Exciton dynamics at molecule-metal interfaces: C₆₀/Au(111)“. In: *Physical Review B* **72** (2005), 045441. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.045441 (siehe S. 85, 92)
- [132] B. N. J. Persson und N. D. Lang. „Electron-hole-pair quenching of excited states near a metal“. In: *Physical Review B* **26** (1982), 5409–5415. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.5409 (siehe S. 85, 98)

- [133] T. Schwieger, X. Liu, H. Peisert, B. Adolphi, N. Kiriy und M. Knupfer. „Electronic properties of interfaces between different sexithiophenes and gold“. In: *Journal of Applied Physics* **97** (2005), 123712-1–123712-5. DOI: 10.1063/1.1929860 (siehe S. 92)
- [134] N. Banerji, S. Cowan, E. Vauthey und A. J. Heeger. „Ultrafast Relaxation of the Poly(3-hexylthiophene) Emission Spectrum“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011), 9726–9739. DOI: 10.1021/jp1119348 (siehe S. 92–93, 99–100)
- [135] N. Banerji, S. Cowan, M. Leclerc, E. Vauthey und A. J. Heeger. „Exciton Formation, Relaxation, and Decay in PCDTBT“. In: *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010). DOI: 10.1021/ja105290e (siehe S. 92)
- [136] M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl und M. Wolf. „Ultra-fast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)“. In: *Applied Physics A* **78** (2004), 165–176. DOI: 10.1007/s00339-003-2301-7 (siehe S. 92, 116)
- [137] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom und T.-Q. Nguyen. „Exciton diffusion in organic semiconductors“. In: *Energy & Environmental Science* **8** (2015), 1867–1888. DOI: 10.1039/C5EE00925A (siehe S. 99)

Teil II

**Elektronendynamik in
Goldnanostrukturen auf Ge(0 0 1)**

Kapitel 7

Eigenschaften und Anwendungsbereiche von Ge(001) und Au/Ge(001)

Obwohl klassische anorganische Halbleiterbauelemente in einigen alltäglichen Anwendungen (z.B. Displays) zunehmend durch ihre organischen Pendanten ersetzt werden (Kapitel 1, S. 3), werden anorganische Halbleiter auch weiterhin in Bereichen Anwendung finden, in denen schnelle Alterungsprozesse und damit eine zeitlich eingeschränkte Einsatzbereitschaft unerwünscht sind.

Zu den klassischen anorganischen Halbleitern gehören Germanium und Silizium, die eine breite Anwendung in der Chipherstellung haben. Besonders Germanium zeigt bei der Miniaturisierung von Schaltkreisen bemerkenswertes Potential. Die Miniaturisierung von Schaltkreisen ist seit der Entwicklung von Computern Ziel vieler Innovationen, da durch sie die Leistungsfähigkeit von Computern gesteigert werden kann. Auch lassen sich der Material- und Energieverbrauch durch die Miniaturisierung reduzieren [138, 139]. Die Miniaturisierung könnte in der Verwendung von eindimensionalen (1D) elektronischen Leiterbahnen (Nanodrähten) mit molekularen Schaltern gipfeln. So ist seit der Jahrtausendwende das Interesse an elektronischen-1D-Systemen gestiegen. Denn durch 1D-Systeme könnten Schaltkreise im Nanometerbereich realisiert werden¹.

Hierbei muss beachtet werden, dass sich Ladungsträger in 1D-Systemen anders als in höherdimensionalen Systemen verhalten. Die Theorie zur Ladungsträgerdynamik in 1D-Systemen geht auf *Tomonaga* [140] und *Luttinger* [141] zurück, die sich unabhängig voneinander dem Problem der nicht vernachlässigbaren Wechselwirkungen von geladenen Teilchen in 1D-Systemen widmeten. Ihre Ausarbeitungen wurden von *Haldane* in der Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeits-Theorie vereinigt [142]. Weiterhin treten in eindimensionalen Leiterbahnen mit gekrümmter Dispersion unterschiedliche Lebensdauern von Elektronen und Löchern auf [6].

Vielversprechende Systeme, in denen 1D-Elektroneneigenschaften auftreten können, sind Halbleiteroberflächen, die mit geringen Mengen von Metallen bedeckt werden. An diesen Oberflächen können grundlegende theoretische Fragen zum Ladungstransport in 1D- und 2D-Systemen untersucht werden.

Ge(001), das mit geringen Mengen an Gold bedampft wird (Au/Ge(001)), ist ein vielversprechendes Modellsystem im Bereich der 1D-Elektronensysteme [143]. Durch die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), oberflächensensitive Röntgenbeugung (SXRD) und Rastertunnelmikroskopie-(STM)-Messungen wurde die Oberflächenanordnung von Goldatomen auf Germanium untersucht [144–147]. Es zeigt sich, dass Gold auf der Ge(001)-Oberfläche terrassenbedeckende dünne, gerade, parallele Strukturen bildet (Nanodrähte), die einen deutlichen lateralen Abstand zueinander haben.

Mit Rastertunnelspektroskopie (STS) und Photoelektronenspektroskopie (PES) wurden die statischen elektronischen Eigenschaften von Au/Ge(001) untersucht [148, 149]. STS-Messungen der Au/Ge(001)-Oberfläche zeigen, dass die Drähte entlang der Drahtrichtung leitend sind, nicht aber senkrecht zu dieser. Selbst bei 4,7 K tritt in diesem System keine Peierls-Instabilität (PI) auf und die elektronische Zustandsdichte der Drähte folgt

¹ Heutige Schaltkreise sind auf einer μm Skala.

am Fermi-Niveau einem Potenzgesetz, das charakteristisch für 1D-Elektronensysteme ist. Photoemissionsmessungen mit XUV-Photonenenergien von der Gruppe um *Jörg Schäfer* [5] zeigen, dass das Gold auf der Germaniumoberfläche parabelförmige, metallische Bänder erzeugt, deren Energieminima symmetrisch zum Γ -Punkt bei $\pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ liegen. Diese Zustände zeigen senkrecht zu ihrem Verlauf eine flache Dispersion, was für elektronische Zustände zu erwarten ist, die sich nur in einer Dimension ausbreiten. Diese Zustände werden daher den Nanodrähten zugeordnet.

Obwohl die geometrische Struktur und auch die statischen elektronischen Eigenschaften der Nanodrähte untersucht wurden und diese einen klaren 1D-Charakter haben, wurde die Ladungsträgerdynamik in diesen goldinduzierten Nanodrähten auf Germanium noch nicht untersucht. Diese soll in dieser Arbeit mit Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) untersucht werden. Die 2PPE ist hierfür eine vielversprechende Messmethode, da sie es ermöglicht, die Elektronendynamik und Lochdynamik auf der fs-Zeitskala zu bestimmen. Hierbei regt ein niederenergetischer Laserpuls das Elektronensystem an und ein zweiter Laserpuls sorgt für die direkte Photoemission der angeregten Ladungsträger [136, 150]. In einem 1D-Elektronensystem mit parabelförmiger Dispersion wird auf Grund von Energie und Impulserhaltung der beteiligten Ladungsträger nahe der Fermi-Energie bei tiefen Temperaturen und kleinen Anregungen eine deutlich höhere Lochlebensdauer im Vergleich zur Elektronenlebensdauer vorhergesagt [6]. Diese Vorhersage wird anhand der gemessenen Elektron- und Lochdynamik in dieser Arbeit bestätigt. Dadurch wird ein weiterer Beweis für die Realisation eines 1D-Elektronensystems in goldinduzierten Nanodrähten auf Germanium gegeben.

Da die Signale, die den goldinduzierten Nanodrähten zugeordnet werden, bisher mit Synchrotronstrahlung untersucht wurden, wird in dieser Arbeit überprüft, ob die Signale der Nanodrähte auch mit geringeren Photonenenergien nachgewiesen werden können. Hierbei wird auch der Einfluss dünner Goldschichten auf das Germanium-Substrat untersucht, da diese die Oberflächendotierung ändern und die Goldatome in das Kristallvolumen diffundieren können.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 8 wird zuerst eine Einführung in die Oberflächeneigenschaften von Ge(001) und die Golddotierung von Germanium gegeben.

Anschließend widmet sich das Kapitel den Grundlagen der elektronischen Eigenschaften eindimensionaler Systeme und beschreibt Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeiten und quasi 1D-Systeme. Daraufhin werden 1D-Systeme vorgestellt, wie sie auf Germanium(001)-Oberflächen, die mit geringen Goldmengen bedampft werden (Au/Ge(001)), auftreten können.

Im anschließenden Kapitel 9 werden der Goldverdampfer, der für die Präparation der Au/Ge(001)-Proben aufgebaut wurde, und die Probenpräparation beschrieben.

In Kapitel 10 wendet sich diese Arbeit der Untersuchung von goldbedeckten Ge(001)-Proben zu. Es wird gezeigt, dass die Goldatome einen metallischen Zustand erzeugen, der das Fermi-Niveau der Ge(001)-Oberfläche 130 meV über dem Valenzbandmaximum (VBM) pinnt. Auch zusätzliche Zerfallskanäle für angeregte Elektronen werden durch die Goldatome bereitgestellt, wodurch sich die Lebensdauern optisch angeregter Elektronen drastisch im Vergleich zum reinen Germanium verkürzen. Weiterhin wird gezeigt, dass sich die Ergebnisse der Gruppe um *Jörg Schäfer* zu 1D-Nanodrähten, die mit Synchrotron-Messungen gewonnen wurden, auch durch direkte Laserphotoemission mit UV-Pulsen reproduzieren lassen. In den auftretenden parabolischen Ladungsträgertaschen wird die Elektronen- und Lochdynamik untersucht und gezeigt, dass angeregte Löcher bei tiefen Temperaturen eine deutlich höhere Lebensdauer als angeregte Elektronen haben. Dies belegt den eindimensionalen Charakter der Au/Ge(001)-Nanodrähte. Abschließend werden die gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst und in Kapitel 11 wird ein Ausblick gegeben.

Kapitel 8

Einführungen in die Eigenschaften der Ge(001)-Oberfläche und eindimensionaler goldinduzierter Nanodrähte

Dieses Kapitel gibt eine Einführung in die Grundlagen, die benötigt werden, um den Einfluss der Adsorption von Gold auf die elektronische Struktur der Germaniumoberfläche zu verstehen.

Zu diesem Zweck werden zuerst die Eigenschaften der sauberen Ge(001)-Oberfläche betrachtet.

Die anschließenden Kapitel befassen sich mit der Gold-Dotierung von Germanium (Abschnitt 8.2), der Physik von eindimensionalen Systemen (Abschnitt 8.3) und den bisherigen Erkenntnissen zu Gold-Nanostrukturen auf Germanium (Abschnitte 8.4 und 8.5).

Weitere Daten und Berechnungen befinden sich im Anhang B dieser Arbeit.

8.1 Die Oberflächenzustände der Ge(001)-Oberfläche

Germanium (Ge) bildet als Element der vierten Hauptgruppe einen Kristall in Diamantstruktur. An der (001)-Oberfläche weist jedes 4-wertige Atom zwei Nachbaratome in Kristallrichtung und zwei ungesättigte Bindungen auf, die von der Oberfläche weg gerichtet sind. Je zwei Oberflächenatome bilden einen Dimer, sodass die Zahl der freien Bindungen (*dangling bonds*) herabgesetzt wird. Der Energiegewinn durch die Oberflächenrekonstruktion beträgt 1,96 eV [151]. Die Dimere ordnen sich in Reihen entlang der $\overline{\Gamma J}$ -Richtung an (Abb. 8.1). Benachbarte Dimere verkippen bei tiefen Temperaturen (Kühlung durch flüssigen Stickstoff) in entgegengesetzte Richtungen.

Mit flüssigem Stickstoff gekühlte Proben zeigen eine $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion. Auf benachbarten Domänen verlaufen die Dimerreihen im rechten Winkel zueinander und haben einen Höhenunterschied von einer Atomlage ($1,4 \text{ \AA}$) [147].

Bei Raumtemperatur wippen die Dimere zwischen den zwei Verkipfungsmöglichkeiten hin und her, wodurch sich in Beugungsbildern niederenergetischer Elektronen (LEED) eine (2×1) -Oberflächenrekonstruktion ergibt. Die geometrische Anordnung der Atome auf der Ge(001)-Oberfläche bei 300 K ist in Abb. 8.1 dargestellt. Die verbleibenden zwei freien Bindungen der Dimere bilden den besetzten D_{up} -Oberflächenzustand und den unbesetzten D_{down} -Oberflächenzustand.

Die oberflächenprojizierte Bandstruktur mit den dispergierenden Oberflächenzuständen D_{up} und D_{down} ist in Abb. 8.2 gezeigt.

Neben dem D_{up} - und dem D_{down} -Oberflächenzustand der freien Bindungen weist die Ge(001)-Oberfläche noch den $n = 1$ -Bildladungszustand auf.

Die in meiner Diplomarbeit [106] durch 2PPE-Messungen bestimmten Bindungsenergien der Oberflächenzustände von Ge(001) sind im Anhang B.2 in Tab. B.4 zusammengestellt.

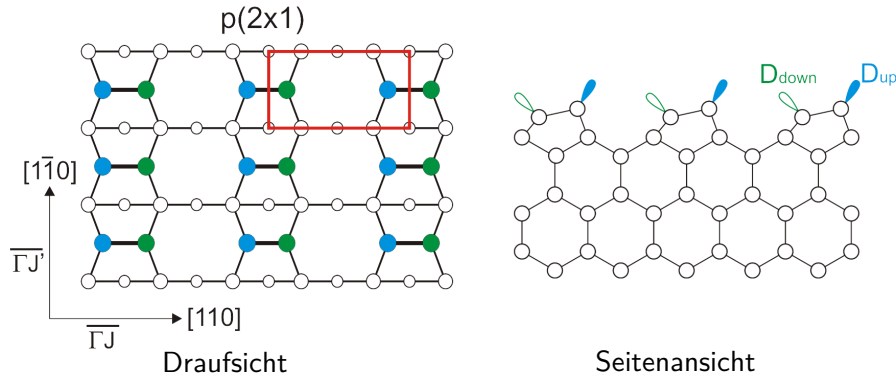
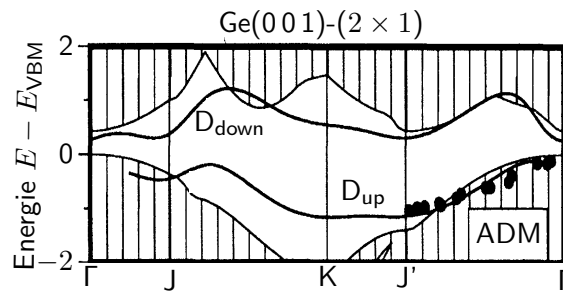


Abbildung 8.1: Darstellung der Oberflächenrekonstruktion von Ge(001) bei 300 K aus [107].

Abbildung 8.2: Berechnete oberflächenprojizierte Bandstruktur von Ge(001) aus [151]. Die Bänder der Oberflächenzustände sind eingezeichnet. ADM bezeichnet das asymmetrische Dimermodell, das die Verkippung der Dimere bei einer (2×1)-Oberflächenrekonstruktion berücksichtigt. Die eingezeichneten Datenpunkte sind aus [152].



8.2 Dotierung mit Goldatomen

Halbleiter können mit Metallatomen dotiert werden, um ihre elektrischen Eigenschaften einzustellen. Ein für technische Anwendungen von Germanium interessantes Dotierelement ist Gold (Au). Gold (Au)-dotierte Germanium (Ge)-Kristalle werden z.B. in Infrarotdetektoren verwendet [153]. Gold ist für Germanium ein amphotes Dotierelement, das als Akzeptor und Donator wirken kann. Die Angabe der energetischen Positionen der durch Gold erzeugten Niveaus weichen zwischen den unterschiedlichen Quellen leicht voneinander ab [154–159]¹. Daher werden hier Energiebereiche angegeben, in denen sich die Niveaus befinden. Durch Gold entstehen im Germanium drei Akzeptorniveaus bei

$$\begin{aligned}
 E_{\text{VBM}} + (0,135 \text{ bis } 0,16) \text{ eV} & \quad (\text{Au}^{0/-}) \\
 E_{\text{CBM}} - (0,04 \text{ bis } 0,056) \text{ eV} & \quad (\text{Au}^{2-/3-}) \\
 E_{\text{CBM}} - (0,20 \text{ bis } 0,215) \text{ eV} & \quad (\text{Au}^{-/2-})
 \end{aligned}$$

und ein Donatorniveau bei

$$E_{\text{VBM}} + (0,043 \text{ bis } 0,05) \text{ eV} \quad (\text{Au}^{+/0}).$$

Den Dotierniveaus können unterschiedliche Ionisationsstufen des Golds (Au^+ bis Au^{3-}) zugeordnet werden. Die Löslichkeit von Gold in Germanium beträgt $10^{15} \text{ Atome/cm}^3$ [160].

Die Dotierung von Germanium mit Gold kann direkt in der Schmelze oder durch nachträgliche Diffusion von Gold in den Ge-Kristall erfolgen. Bei dem Diffusionsverfahren wird Gold auf die Ge-Oberfläche aufgedampft. Dieses Gold diffundiert dann beim Heizen der Probe in den Ge-Kristall. Die Dotierung durch Au-Diffusion erfolgt bei 500–700 °C [161],

¹ Die Bestimmung der Dotierniveaus erfolgt mit Hall-Messungen oder *Deep-Level Transient Spectroscopy* (DLTS).

wobei Gold vergleichsweise langsam in Germanium diffundiert [162]². Daher wird Gold auch als Diffusionsbarriere für schnell diffundierende Metalle wie Cu und Ni eingesetzt. Wird Germanium mit Gold dotiert, so ändert sich auch der Abstand zwischen der Fermi-Energie und dem Valenzbandmaximum (VBM), was zu einer Verschiebung der Germaniumzustände in 2PPE-Messungen führt. Weiterhin wird bei ausreichender Au-Atomkonzentration das Fermi-Niveau durch den Au-Donorzustand $\text{Au}^{(+/0)}$ gepinnt [161]. Die Leitfähigkeit von p-dotierten Ge-Proben wird durch Gold gesenkt, die von n-dotierten Proben erhöht [160].

Die Dotierung eines Halbleiters kann einen Einfluss auf die Lebensdauer von angeregten Ladungsträgern haben, denn sie hängt von den Einfangquerschnitten der Dotieratome ab [163]. Au-Atome in Germanium fungieren als tief liegende Fallen (*deep-level traps*), die einen großen Einfangquerschnitt haben. Tief liegende Fallen sind durch Fremdatome verursachte lokalisierte Defekte in der Bandlücke, die zu einer Verkürzung der nichtstrahlenden Lebensdauer angeregter Elektronen in indirekten Halbleitern führen. Die Verkürzung der Lebensdauer ergibt sich dadurch, dass die tief liegenden Fallen in der Bandlücke den Elektronenimpuls aufnehmen können und es so zu einem *Shockley-Read-Hall* (SRH)-Übergang (auch *trap-assisted recombination* genannt) kommt. Der Impuls der Elektronen wird in Phononen umgewandelt. Atome, die dafür bekannt sind, dass sie tief liegende Fallen in Halbleitern erzeugen, sind die schweren Übergangsmetalle mit der Elektronenkonfiguration $d^{10}s^1$ (Cu, Ag, Au) [161], aber auch Fe und Ni. Bei Germanium wird beobachtet, dass besonders der Zustand $\text{Au}^{(-/2-)}$ als tief liegende Falle fungiert [160].

8.3 Elektronische Eigenschaften eindimensionaler Systeme

Der Einfluss der Dimensionalität auf elektronische Eigenschaften von Festkörpern kann am Modellsystem von Nanodrähten bzw. Ketten aus Metallatomen auf Halbleiteroberflächen untersucht werden. Diese Systeme zeichnen sich nicht nur durch eine strukturelle Reduzierung der Dimension aus, sondern können auch elektronischen 1D-Charakter aufweisen.

Hierbei kann die Bandlücke des Halbleiters für eine elektronische Entkopplung des Drahtes vom Substrat sorgen, während die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Ketten über ihren Abstand eingestellt werden können [143].

Die verringerte Dimensionalität in Nanodrähten führt zu einer Abnahme der elektronischen Abschirmung auf Grund geringerer Elektronendichten. Je nachdem wie stark die Einschränkung des Elektronensystems auf eine Dimension ist, können *echte* oder *quasi* 1D-Systeme auftreten.

Abschnitt 8.3.1 beschreibt die Eigenschaften von echten 1D-Systemen, Abschnitt 8.3.2 anschließend Merkmale von quasi 1D-Systemen jeweils mit einigen Beispielen.

Eine eingehendere Beschreibung der Physik in 1D-Systemen wird in dem Buch [164] von *Giamarchi* und den Artikel [165] von *Schönhammer* und [166] von *Rossmagel* gegeben.

8.3.1 Echte eindimensionale Systeme

In einem metallischen dreidimensionalen System können elektronische Anregungen im Rahmen der Landau-Fermi-Flüssigkeits-Theorie als schwach wechselwirkende freie Quasiteilchen mit einer effektiven Masse m^* beschrieben werden (Abb. 8.3 a).

Geht man jedoch zu einem eindimensionalen System über, das aus einer einatomaren Kette mit äquidistanten Abständen zwischen den einzelnen Gliedern und einem halb gefüllten Band besteht, und können Wechselwirkungen mit der Umgebung vernachlässigt werden, kann die Landau-Fermi-Flüssigkeits-Theorie nicht mehr angewendet werden. Denn in diesem 1D-System können Wechselwirkungen der Teilchen untereinander nicht mehr als schwach angesehen werden. Auf Grund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann sich ein Elektron

² Der Diffusionskoeffizient $D_{700^\circ\text{C}}$ von Gold in Germanium beträgt ca. $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

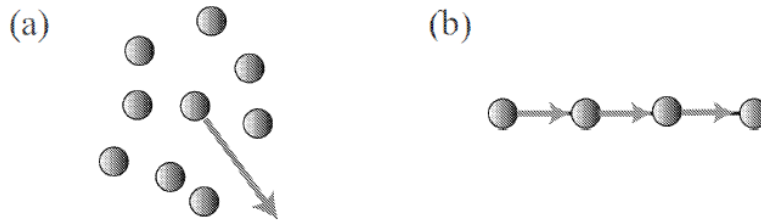


Abbildung 8.3: a) In einem mehrdimensionalen System können sich schwach wechselwirkende Quasiteilchen nahezu frei bewegen.

b) In einem 1D-System sorgen Wechselwirkungen dafür, dass sich Elektronen stark korreliert bewegen. Daher sind Anregungen in 1D-Systemen in der Regel kollektiv.

Referenz [164] entnommen.

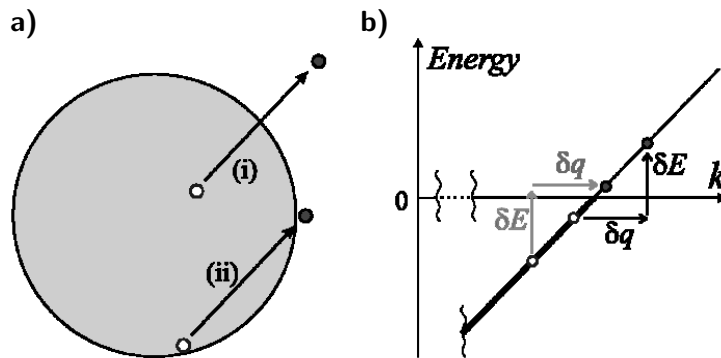


Abbildung 8.4: Veranschaulichung des Zusammenhangs von Impulsänderung $\delta \vec{q}$ und Energieänderung δE in Systemen unterschiedlicher Dimension.

a) In zwei- und dreidimensionalen Systemen hängt die Größe der Energieanregung δE vom Impuls $\delta \vec{q}$ der Teilchen ab. Ist der Impuls orthogonal zur lokalen Fermi-Fläche, erfolgt eine Anregung mit hoher Energie (i). Ist der Impuls parallel zur lokalen Fermi-Fläche, erfolgt eine niederenergetische Anregung (ii).

b) In einem 1D-System gibt es nur eine Richtung für den Impuls der Teilchen. Somit ist ein festes δq mit einer festen Änderung der Energie δE verbunden. Daraus folgt, dass in 1D-Systemen Dichtewellen auftreten.

Referenz [167] entnommen.

nicht bewegen, ohne die benachbarten Elektronen zu beeinflussen (Abb. 8.3 b). Individuelle Elektronenbewegungen sind nicht möglich, sondern nur kollektive Anregungen. Somit kann in diesen Systemen keine Fermi-Flüssigkeit vorliegen und das 1D-Elektronengas unterscheidet sich vom freien Elektronengas der Fermi-Flüssigkeit. Entsprechende 1D-Systeme können als Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit (TLL) beschrieben werden, wenn die Dispersion der Bänder nahe der Fermi-Energie als linear genähert werden kann. Einige Eigenschaften dieser Systeme werden in diesem Kapitel veranschaulicht.

Dichtewellen und Bosonisation Zuerst wird der Einfluss der Dimension bei einer Anregung des Elektronensystems mit festem Impuls auf die damit einhergehende Änderung der Energie betrachtet. In einem höherdimensionalen System hängt die Änderung der kinetischen Energie eines angeregten Teilchens vom Impulsbetrag und dessen Richtung in Bezug zur Fermi-Fläche ab, wie in Abb. 8.4 a illustriert ist. In einem 1D-System bei kleinen Anregungen nahe der Fermi-Fläche, für die die Dispersion des Bandes als linear betrachtet werden kann, zeigen hingegen alle Elektron-Lochanregungen mit einem festen Impulsübertrag δq dieselbe Änderung der kinetischen Energie δE (Abb. 8.4 b). Daher

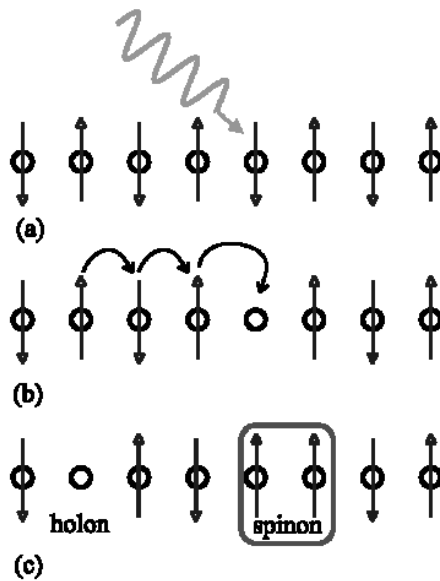


Abbildung 8.5: Einfache Darstellung der Spin-Ladungstrennung in 1D-Metallen.

a) Aus einer atomaren Kette mit einem halb gefüllten Elektronensystem und antiferromagnetischer Spinanordnung wird durch Photoemission ein Elektron entfernt.

b) Das entstandene Loch kann entlang der Kette wandern, wodurch eine Störung des Spin-Systems entsteht.

c) Die Spin- und Ladungsanomalie werden getrennt und es bilden sich unabhängige Quasiteilchen (Spinonen und Holonen).

Referenz [167] entnommen.

führt die Gesamtheit aller Anregungen mit einer festen Energie in einem 1D-System zu einer Elektronendichtewelle mit einer Wellenlänge von $2\pi/|\delta q|$. Die Dichtewelle bildet neue Eigenzustände eines 1D-Metalls. Die neuen Eigenzustände haben bosonische Eigenschaften.

Spin-Ladungstrennung Weitere Charakteristika eindimensionaler Systeme treten in Erscheinung, wenn man den Spin der Elektronen berücksichtigt. Hierzu wird eine einatomare Kette mit einem halb gefüllten Band und antiferromagnetischer Spinanordnung betrachtet. Aus diesem System wird durch Photoemission ein Elektron mit einer Ladung und einem Spin entfernt (Abb. 8.5 a). Daraufhin kann sich das zurückbleibende Loch entlang der Kette bewegen (Abb. 8.5 b). Dies führt zu einer Störung der antiferromagnetischen Spinanordnung (Abb. 8.5 c). Die Störung in dem Spinsystem und das Loch haben sich getrennt und unabhängige Einheiten gebildet. Dies bedeutet, dass die Anregung in eine kollektive Ladungsanregung und eine kollektive Spinanregung aufspaltet. Man spricht von einer Spin-Ladungstrennung (*spin-charge separation*). Es bilden sich zwei Sorten von Quasiteilchen, die als Spinonen und Holonen bezeichnet werden. Sie haben im Allgemeinen unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten.

Power-Law-Verhalten Weiterhin führen kollektive niederenergetische Anregungen zu einer Änderung der Zustandsdichte (DOS) an der Fermi-Energie (E_F). Die spektrale Breite folgt für tiefe Temperaturen einem Potenzgesetz (*Power-Law*) $\sim (E - E_F)^{(2\gamma-1)}$ [148]. Eine eindimensionale Kette zeigt bei allen Temperaturen ein metallisches Verhalten. Ein Metall-Isolatorübergang bei endlichen Temperaturen durch die Ausbildung einer Peierls-Verzerrung findet in echten 1D-Systemen nicht statt, da *Charge-Density-Waves* (CDWs) und Gitterverzerrungen, wie sie in quasi 1D-Systemen auftreten (Kapitel 8.3.2), in echten 1D-Systemen durch Fluktuationen oder virtuelle Anregungen unterdrückt werden.

Elektronen- und Lochdynamik Das klassische Modell der Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit (TLL) geht von einer linearen Dispersion der Elektronenbänder aus. Betrachtet man hingegen Photoanregungen und deren Zerfall, so muss in einer eindimensionalen Kette von einer parabelförmigen Dispersion der elektronischen Zustände ausgegangen werden. Hier treten inelastische Streuprozesse zwischen Elektronen und Löchern auf, bei denen Energie und Impuls auf ein drittes Teilchen übertragen werden. Dies führt dazu, dass heiße Elektronen schneller relaxieren können als heiße Löcher wie *Karzig et al.* zeigen [6]. Diese unterschied-

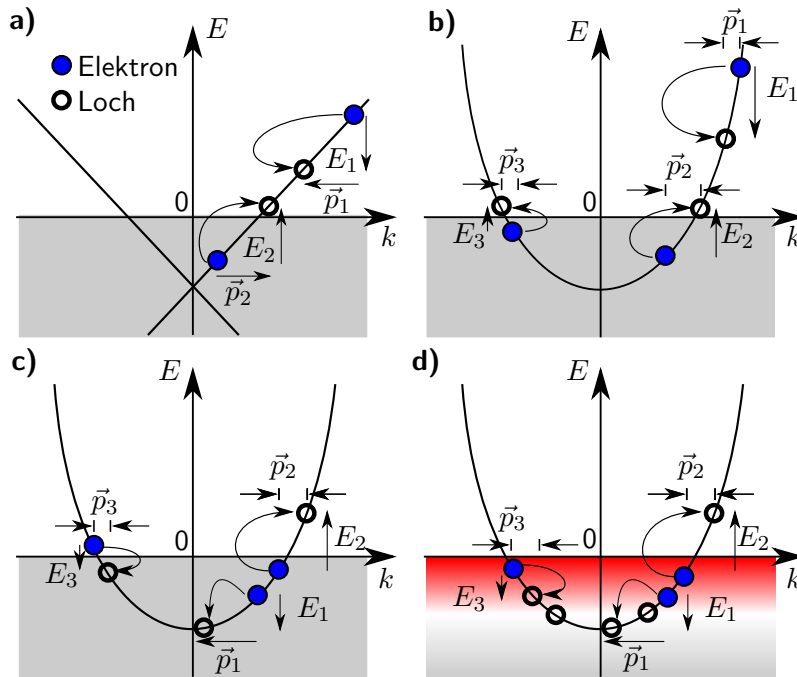


Abbildung 8.6: Schematische Darstellung des Relaxationsprozesses bei linearen und parabelförmigen Bändern. Elektronen sind als blaue Kreise dargestellt, Löcher als leere Kreise. Bei der Relaxation können die Elektronen einen rechts (positiv) oder links (negativ) gerichteten Impuls erhalten.

a) Relaxationsprozess von Elektronen bei einer linearen Dispersion, wie sie im TLL-Modell angenommen wird.

b) Relaxationsprozess von Elektronen bei einer parabelförmigen Dispersion.

c) Relaxationsprozess von Löchern bei einer parabelförmigen Dispersion.

d) Relaxationsprozess von Löchern bei einer parabelförmigen Dispersion und hohen Anregungsdichten (rot unterlegt dargestellt).

Bei einer parabelförmigen Dispersion sind Dreiteilchenprozesse für den Energie- und Impulserhalt nötig. Durch hohe Anregungsdichten stehen deutlich mehr angeregte Löcher für Relaxationsprozesse zur Verfügung, sodass kürzere Zerfallskonstanten erwartet werden. Die Abbildung ist an [6] angelehnt.

lichen Lebensdauern von Elektronen und Löchern in 1D-Systemen sollten sich in 2PPE-Untersuchungen bestimmen lassen.

Unterschiedliche Elektron- und Lochlebensdauern wurden in Referenz [6] theoretisch vorhergesagt. In dieser Arbeit wird der phänomenologischen Beschreibung gefolgt. In einem System mit linearer Dispersion sind der Energie- und Impulsübertrag von streuenden Teilchen (Elektronen oder Löchern) immer gleich ($E_1 = -E_2$ und $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$) (inelastischer Stoß von zwei harten Kugeln) (Abb. 8.6 a).

Geht man jedoch zu einer parabolischen Dispersion über, ist dies nicht der Fall. Bei einer Streuung von zwei Teilchen kann bei einem gekrümmten Band in der Regel nur Energie- oder Impulserhaltung gewährleistet werden. Daher müssen bei nicht linear dispergierenden Bändern in 1D-Systemen mindestens drei Teilchen am Streuprozess beteiligt sein, wie Abb. 8.6 b zeigt. Streut ein angeregtes Teilchen auf dem rechten Ast, kann es seine Energie E_1 und seinen Impuls \vec{p}_1 auf ein weiteres Teilchen auf dem rechten Ast übertragen, das unterhalb der Fermi-Energie ist. Jedoch ist der Impuls \vec{p}_2 , den das zweite Teilchen bei der gegebenen Energie E_2 aufnehmen muss, auf Grund der Bandbiegung zu groß und überkompensiert den abgegebenen Impuls um \vec{p}_3 . Daher muss dieser Impuls \vec{p}_3 auf ein drittes Teilchen des gegenüberliegenden Astes mit einer entsprechenden Energie E_3 übertragen

werden. Es gilt also:

$$E_1 = E_2 + E_3$$

und

$$\vec{p}_1 = \vec{p}_2 - \vec{p}_3.$$

Dieser Prozess ist möglich, da nahe der Fermi-Energie besetzte elektronische Zustände liegen.

Geht man jedoch von einem heißen Loch aus, ist der Energiegewinn E_1 , der beim Füllen des Lochs entsteht, zu gering, um ein Elektron-Lochpaar mit passendem Impuls \vec{p}_1 nahe der Fermi-Energie zu erzeugen. Daher muss auch ein Elektron-Lochpaar auf dem benachbarten Ast der Parabel rekombinieren, um den Energie- und Impulserhalt zu gewährleisten. Es muss gelten:

$$E_1 = E_2 - E_3$$

und

$$\vec{p}_1 = \vec{p}_2 + \vec{p}_3.$$

Diese Art der Relaxation benötigt zwei Photolöcher mit geeigneter Energie und ist daher unwahrscheinlicher als die Relaxation angeregter Elektronen.

Bei endlichen Temperaturen sorgt zusätzlich das Ausschmieren der Fermi-Kante dafür, dass Dreiteilchen-Relaxationsprozesse von heißen Löchern möglich werden. Hierbei wird die Energie, die ein Loch in einem einzelnen Schritt abgeben kann, durch die Temperatur des Systems begrenzt. Die Breite der Fermi-Kante beträgt etwa $4k_B T$. Daher relaxieren heiße Löcher in vielen kleinen Schritten und somit langsamer als heiße Elektronen zum Fermi-Niveau. Diese Einschränkung tritt in höherdimensionalen Systemen nicht auf.

Karzig et al. [6] berücksichtigen nur thermisch angeregte Elektron-Lochpaare und berechnen für ein parabolisches Band bei einer Temperatur von $T = 0,25$ K und Anregungen im meV-Bereich die Lebensdauer von heißen Elektronen zu 10 ps und die von Löchern zu 5 ns.

Es ist aber klar, dass dieses Modell modifiziert werden muss, wenn man zu großen Anregungsdichten übergeht, wie sie durch optische Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen erzeugt werden können. Existiert unterhalb der Fermi-Energie ein breiter Bereich mit hohen Lochdichten, stehen für den Impuls- und Energieerhalt auf dem gegenüberliegenden Parabelast auch Elektron-Lochpaare unterhalb der Fermi-Energie zur Verfügung. Die geringe Anzahl an thermisch erzeugten Löchern nahe der Fermi-Energie wird um eine große Anzahl an optisch erzeugten Löchern in einem größeren Energiebereich unterhalb der Fermi-Energie erweitert (Abb. 8.6 d). Deshalb ist zu erwarten, dass sich die Lochlebensdauern im Fall großer optischer Anregungsdichten deutlich gegenüber dem von *Karzig et al.* betrachteten Beispiel der thermischen Anregung verkürzen.

Beispiele für echte 1D-Systeme Anzeichen für das Vorliegen einer Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit wurden in 1D-Kristallen [168], Kohlenstoff-Nanoröhren [169] und GaAs-Kanälen [170] beobachtet. Die Zustandsdichte der Kohlenstoffnanoröhren folgt nahe der Fermi-Energie einem Potenzgesetz, dessen Temperaturabhängigkeit der einer Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit entspricht [169]. Auch für Au/Ge(001) (0,75 ML Au auf Ge(001)) wurde dieses für eine Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit charakteristische Verhalten beobachtet [148].

Zusammenfassung Eindimensionale Elektronensysteme können anhand eines TLL-Verhaltens nachgewiesen werden. Zu den Eigenschaften einer TLL gehören das Auftreten von Ladungsdichtewellen, eine Spin-Ladungstrennung sowie ein Power-Law-Verhalten um die Fermi-Energie. Darüber hinaus wurden für gekrümmte eindimensionale Bänder unterschiedliche Dynamiken von Elektronen und Löchern vorhergesagt. Um diese theoretischen Vorhersagen zu bestätigen, werden in dieser Arbeit die Loch- und Elektronlebensdauern in

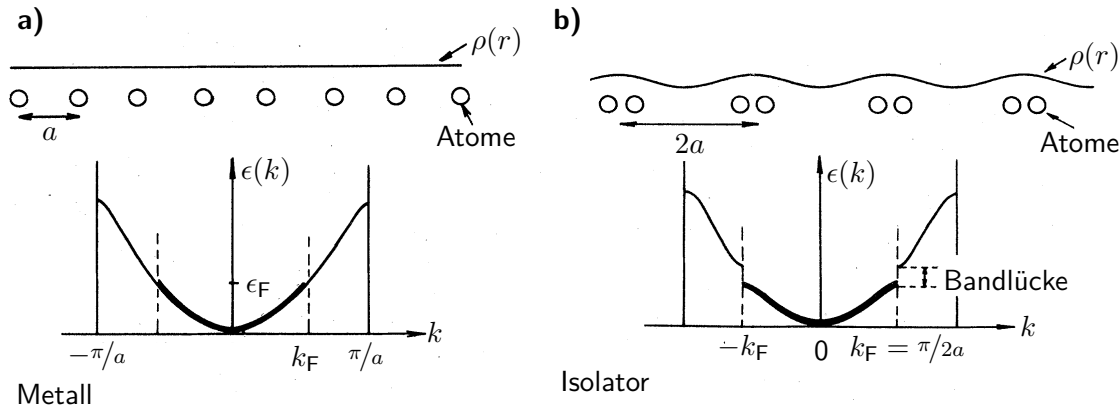


Abbildung 8.7: Schematische Darstellung der Peierls-Instabilität (PI)

a) Eine ungestörte einatomige Kette von äquidistant positionierten Atomen, die jeweils ein Valenzelektron haben, hat ein parabelförmiges Elektronenband.

b) Können die Atome mit der Umgebung wechselwirken, so kann eine Peierls-Instabilität auftreten. Die Atome bilden Dimere und die Anordnung wird durch die Entstehung einer Bandlücke bei der Fermi-Energie stabilisiert. Es findet ein Metall-Isolatorübergang statt.

Referenz [171] entnommen.

Submonolagen Gold auf Germanium untersucht. Nach *Schäfer et al.* bildet Au/Ge(001) eindimensionale Drähte mit einer parabelförmigen Dispersion aus. Können unterschiedliche Lebensdauern für Elektronen und Löcher nachgewiesen werden, wäre dies ein Hinweis auf das Vorliegen eines 1D-Systems mit nichtlinearer Dispersion auf der Au/Ge(001)-Oberfläche.

8.3.2 Quasi 1D-Systeme

Zusätzlich zu den echten 1D-Systemen können auch quasi-1D-Systeme auftreten. Quasi 1D-Systeme sind z. B. einatomare Ketten, die durch Wechselwirkung mit dem Substrat oder mit benachbarten Ketten eine leichte Kopplung in höherer Dimension aufweisen. Eine mathematische Beschreibung, die zu quasi 1D-Systemen führt, kann den Ausarbeitungen von *Rosnagel* entnommen werden [166]. Dieses Kapitel beschränkt sich wiederum auf eine anschauliche phänomenologische Betrachtung.

Für das Vorliegen eines quasi 1D-Systems eines eindimensionalen Metalls wird der einfachste Fall einer Atomkette mit einem halb gefüllten Band betrachtet. Haben alle Atome den gleichen Abstand a , ist die Ladungsdichte $\rho_0(\vec{r})$ entlang der Kette konstant. Bestehen Kopplungen des 1D-Systems zum Substrat oder zu benachbarten Ketten durch Elektron-Phonon-Kopplungen und werden Elektron-Elektron-Kopplungen vernachlässigt, können die Atome der Kette Dimere bilden. Dies führt zu einer periodischen Verformung des 1D-Kristalls. Man bezeichnet dies als periodische Kristall-Verzerrung (PID) (engl.: *periodic lattice distortion*). Die Ladungsdichte wird mit einer Kosinusfunktion moduliert:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})[1 + \rho_1 \cos(\vec{q}_0 \vec{r} + \Phi)]. \quad (8.1)$$

Hierbei ist ρ_1 die Amplitude, \vec{q}_0 der Wellenvektor und Φ die Phase der modulierten Ladungsdichte. Die Modulation wird als Ladungsdichtewelle (CDW) bezeichnet [172]. Sie hat eine Wellenlänge von $\lambda_0 = 2\pi/|\vec{q}_0|$.

Würde man zuerst von einer Veränderung der Ladungsdichte ausgehen anstatt von einer Veränderung der Atompositionen, würde man das gleiche Ergebnis erhalten.

Die Coulomb-Energie und die Energie der Gitterverspannung, die für die neue Anordnung

aufgebracht werden müssen, werden durch das Absenken der besetzten elektronischen Zustände und das Anheben der unbesetzten Zustände nahe der Fermi-Energie gewonnen. Es bildet sich eine symmetrische Bandlücke. Dieses Phänomen wird als Peierls-Instabilität (PI) bezeichnet. Der Grundzustand des Systems wird isolierend, wie in Abb. 8.7 skizziert ist [173].

Ohne Kopplungen in höhere Dimensionen unterdrücken Fluktuationen die Bildung von Dimeren entlang der Kette. Daraus folgt, dass Systeme, die eine PI zeigen, nur quasi 1D-Systeme sind.

Beispiele für Systeme mit einer PI sind Au/Si(5 5 3), In/Si(1 1 1) [174, 175], Au/Si(5 5 7) [176] und Platin (Pt) auf Ge(001) [177].

Die Kopplung an das Substrat oder benachbarte Ketten beinhaltet zwangsläufig einen Überlapp der Wellenfunktionen der beteiligten Systeme. Daher ist zu erwarten, dass die Relaxation angeregter Ladungsträger schneller wird und sich durch höherdimensionale Streukanäle die Unterschiede zwischen Elektron- und Lochlebensdauern ausgleichen.

8.4 Der Einfluss von Gold auf die geometrische Struktur der Ge(001)-Oberfläche

Dieses Kapitel widmet sich dem Einfluss von Gold auf die Ge(001)-Oberfläche und den resultierenden geometrischen Eigenschaften, insbesondere der Bildung von eindimensionalen Ketten bzw. Drähten.

Untersuchungen einer Ge(001)-Oberfläche, die mit 0,03 ML Gold bedampft wurde, zeigen eine erhöhte Fehlstellen- bzw. Defektdichte [144]. Die Defekte werden durch eine Migration von Goldatomen ins Kristallvolumen des Germaniums verursacht [143] (Abschnitt 8.2). Dieses Diffundieren von Metallatomen in Halbleitersubstrate ist auch für Ni und Ag auf Si(001) [178–181] und für Pt und Pd auf Ge(001) bekannt [182–184].

Bei 475–800 K und einer Goldbedeckung von 0,25 bis 1,2 ML wachsen 2D-Goldinseln aus Ketten bzw. Nanodrähten auf Ge(001). Die Goldinseln können mehrere Germaniumterrassen überspannen (Abb. 8.9). Dabei beinhaltet die Kettenbildung einen Massentransport von Germanium- und Goldatomen [143, 144, 146]. Der Abstand zwischen zwei parallel verlaufenden Ketten beträgt 16 Å.

Eine mit Au-Ketten bedeckte Ge(001)-Oberfläche zeigt ein $c(8 \times 2)$ -LEED-Bild. Die höchste Qualität der $c(8 \times 2)$ -Überstruktur wird für Au-Bedeckungen von $(0,75 \pm 0,05)$ ML erreicht, da bei dieser Bedeckung die gesamte Oberfläche von Nanodrähten bedeckt ist.

Durch erhöhte Temperaturen wird die Mobilität von Gold- und Germaniumatomen erhöht und somit die Kettenbildung begünstigt. Wird jedoch die Substrattemperatur höher als 850 K gewählt, diffundiert das Gold in das Germaniumsubstrat.

Für Bedeckung oberhalb 0,75 ML Gold wird weiterhin eine $c(8 \times 2)$ -Struktur beobachtet, aber STM-Messungen belegen, dass sich Goldkristallite auf den Ketten bilden [146].

Au-Kettenbildung auf Ge(001) Das Bedampfen einer 650 K heißen Ge(001)-Oberfläche mit 0,75 ML Gold führt zu einer gleichmäßigen großflächigen Bedeckung der Germaniumoberfläche mit Goldatomen. Hierbei bilden sich auf der Oberfläche abwechselnd Reihen aus Gold-Homodimeren und aus Gold-Germanium-Heterodimeren, wie STM-Messungen zeigen [143]. So entstehen Ketten bzw. Nanodrähte auf der Oberfläche. Laut Berechnungen führt diese Oberflächenrekonstruktion zu einem Energiegewinn von 0,7 eV je Einheitszelle im Vergleich zur reinen Ge(001)-Oberfläche [147]. Die Anordnung der Goldatome auf der Ge(001)-Oberfläche ist mit ihrer berechneten Ladungsdichte in Abb. 8.8 dargestellt. Bei dieser Bedeckung und Oberflächenrekonstruktion bilden sich leitende Drähte auf der Oberfläche aus. Weiterhin zeigen die DFT-Berechnungen, dass die besetzte Zustandsdichte

Abbildung 8.8: DFT-Berechnungen von Au/Ge(001) (0,75 ML Au auf Ge(001)).

a) Querschnitt und Aufsicht eines DFT-Modells zur Oberflächenrekonstruktion von Au/Ge(001) (Au-Atome = gelb, Ge-Atome = blau). Die Aufsicht ist zusammen mit einem berechneten STM-Bild der besetzten Zustände bei $U = -1$ V dargestellt.

b) Seitenansicht zu a). Die erhöhte Zustandsdichte entlang der Drähte kommt von Germaniumatomen, während die Gold-Homodimere einen unstrukturierten Bereich bilden.

Die Abbildung ist Teil von [147, Figure 3].

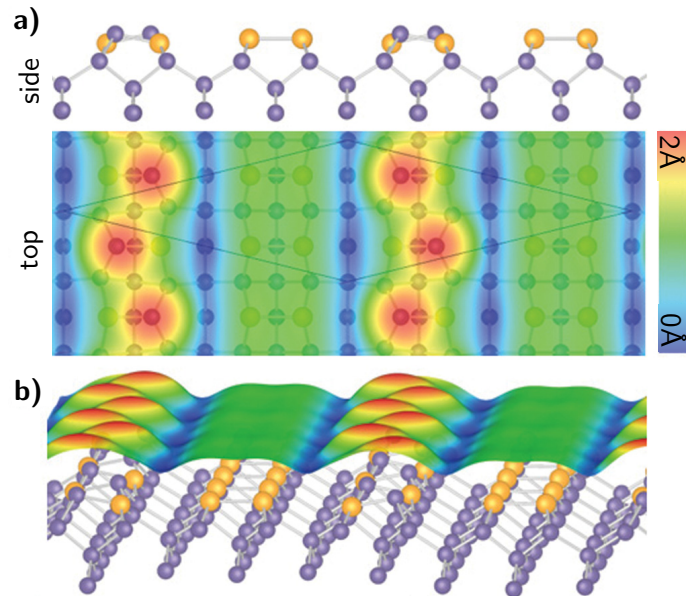


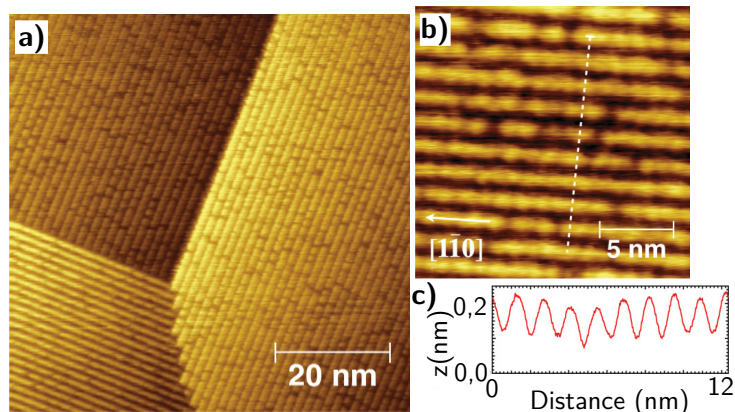
Abbildung 8.9: STM-Messungen von $(0,75 \pm 0,05)$ ML Gold auf Ge(001) präpariert bei 800 K.

a) Die Oberfläche ist komplett von $c(8 \times 2)$ -Domänen bedeckt.

b) Die Rekonstruktion wird von parallelen Ketten dominiert. Sie haben einen Abstand von 1,6 nm.

c) Ein Schnitt rechtwinklig zur Kettenrichtung zeigt eine Höhe der Ketten von 0,09 nm.

Referenz [146] entnommen.



auf den Drähten von Germaniumatomen und nicht von Goldatomen herrührt. Daher bilden die Gold-Germanium-Heterodimere die leitenden Eigenschaften der Nanodrähte.

Die Ketten bedecken komplette Germaniumdomänen und sind entlang der Dimerreihen (in $\langle 110 \rangle$ -Richtung [184]) ausgerichtet, wie Abb. 8.9 zeigt. Bei einatomigen Stufen zwischen zwei Terrassen rotiert die Kettenrichtung um 90° . Der Abstand zwischen zwei Ketten beträgt 16 \AA . Dies entspricht dem vierfachen Germaniumgitterabstand. Die Höhe einer Kette beträgt $0,09 \text{ nm}$ [146]. Die Kettenlänge wird nur durch die Terrassengröße beschränkt und erstreckt sich über mehrere Mikrometer [5].

Genauere Untersuchungen zeigen jedoch eine Feinstruktur in den Ketten, die in Abb. 8.10 gezeigt ist. Es bilden sich entlang der Drahttrichtung Triplets von Atomen aus. Dies deutet auf eine schwache Wechselwirkung zwischen den Drähten über das Substrat hin. Diese Struktur wurde bei DFT-Berechnungen vorhergesagt und auch mit Röntgenbeugung bestätigt [147]. Eine durch Wechselwirkungen verursachte Verzerrung des Kristallgitters der Ketten könnte auf eine Peierls-Verzerrung hinweisen, die eine CDW beinhaltet. Das Auftreten einer CDW würde bedeuten, dass sich am Fermi-Niveau eine Bandlücke öffnet, wodurch das System nur ein quasi 1D-System wäre.

Das LEED-Bild dieser Oberfläche zeigt eine $c(8 \times 2)$ -Struktur, die von den Ketten herrührt mit einer $p(4 \times 1)$ -Überstruktur, die durch die Triplets entsteht. Da bei einer LEED-Messung (Abb. 8.11) über einen ca. 1 mm^2 großen Probenbereich gemittelt wird, zeigt das LEED-

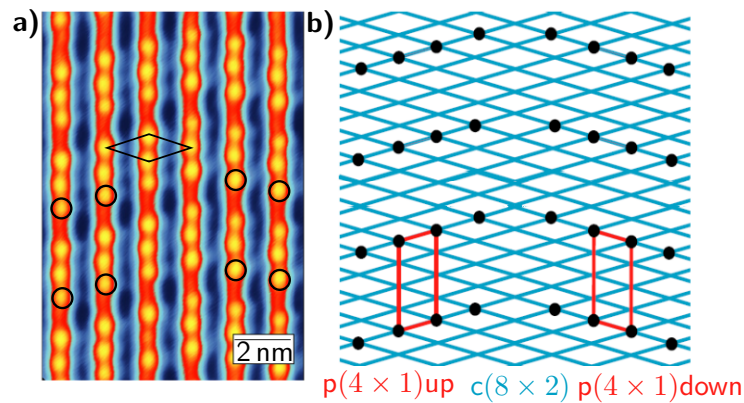


Abbildung 8.10: Detail STM-Messungen von Au/Ge(001) (0,75 ML Au auf Ge(001)).

a) Entlang der Ketten zeigen sich Triplets. Triplets benachbarter Goldketten sind gegeneinander verschoben.

b) Schematische Darstellung der $c(8 \times 2)$ -Einheitszelle (blau) und der $p(4 \times 1)$ -Überstruktur, die durch die Triplets entsteht (rot). Die Überstruktur kann in zwei Ausrichtungen vorliegen (*up* und *down*).

Die Abb. entspricht [149, Figure 3.].

Bild beide Domänen der $p(4 \times 1)$ -Überstruktur und beide Kettenrichtungen. Die Reflexe der Überstruktur sind so dicht, dass sie zu einzelnen Punkten verschmelzen.

Weitere Goldatome bilden auf der rekonstruierten Oberfläche Kristallite. Die Nanodrähte zwischen den Kristalliten bleiben jedoch erhalten.

8.5 Die elektronischen Eigenschaften der Au/Ge(001)-Nanodrähte

Zum Abschluss dieser Einführung werden die bereits bekannten elektronischen Eigenschaften der goldbedeckten Ge(001)-Oberfläche beschrieben.

Die elektronischen Eigenschaften von Au/Ge(001)³ wurden unter anderem von der Gruppe um *J. Schäfer* mit Rastertunnelspektroskopie (engl. *Scanning Tunneling Spectroscopy* (STS)), LEED und winkelaufgelöster Photoemission (engl. *Angle-resolved Photoemission Spectroscopy* (ARPES)) gründlich untersucht [4, 5, 147–149, 177, 185]. Das System Au/Ge(001) zeigt das Verhalten einer TLL [5]. Das bedeutet, dass es zwischen den Drähten sowie zwischen den Drähten und dem Substrat keine oder nur sehr geringe Wechselwirkungen gibt.

Im Folgenden werden Aspekte diskutiert, die zeigen, dass es sich bei Au/Ge(001) um ein eindimensionales System handelt, das ein TLL-Verhalten zeigt.

Power-Law-Verhalten Mit STS-Messungen kann überprüft werden, ob die DOS nahe dem Fermi-Niveau einem Potenzgesetz folgt, das unabhängig von der Temperatur den metallischen Charakter der Ketten demonstriert. STS-Messungen bei 4,7 K in einem Bereich von 50 meV um das chemische Potential μ zeigen, dass die DOS ein Minimum beim chemischen Potential besitzt (Abb. 8.12). Ober- und unterhalb von μ zeigt die DOS eine $|E - \mu|^\alpha$ Abhängigkeit, wobei $\alpha = (0,53 \pm 0,05)$ ist. Ein Metall-Isolator-Übergang kann nicht nachgewiesen werden. Das *Power-Law*-Verhalten ist ein Schlüsselmerkmal für eine Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit [148].

³ In der weiteren Arbeit werden 0,75 ML Gold auf Ge(001) mit Au/Ge(001) bezeichnet.

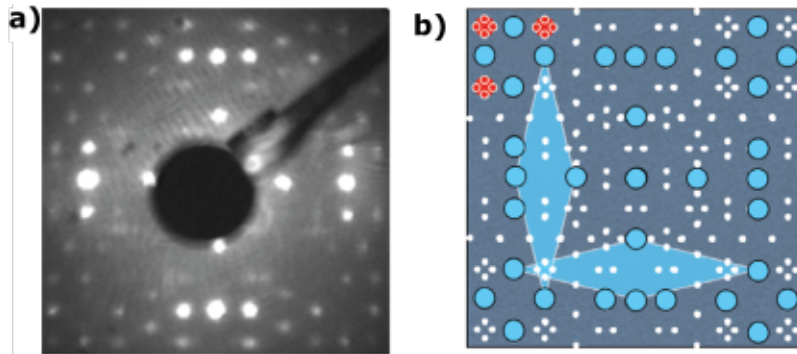


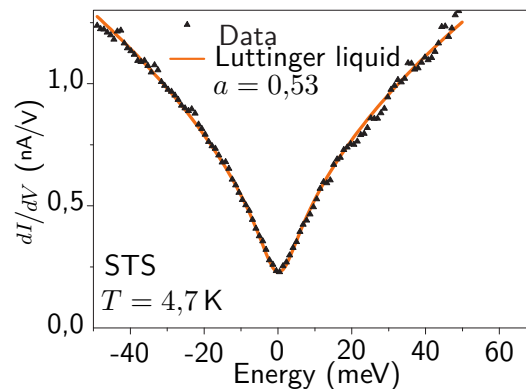
Abbildung 8.11: LEED-Messungen von Au/Ge(001) (0,75 ML Au auf Ge(001)).

a) LEED-Messung mit beiden Domänen der Au-Ketten und deren Überstruktur.

b) Rekonstruktion des LEED-Bildes. Die blauen Punkte kommen von der $c(8 \times 2)$ -Einheitszelle, die weißen Punkte kommen von der $p(4 \times 1)$ -Überstruktur. Die roten Punkte veranschaulichen, dass dicht nebeneinander liegende Signale in LEED-Messungen wie ein Reflex wirken.

Die Abbildung ist Teil von [149, Figure 4].

Abbildung 8.12: STS der differentiellen Leitfähigkeit bei 4,7 K. Die orange Kurve zeigt den erwarteten Kurvenverlauf für ein TLL für ein *Power-Law* mit einem Exponenten von $\alpha = 0,53$. Die Abbildung ist Teil von [148, Figure 2].



Dispersion der Bänder nahe der Fermi-Energie Weiterhin kann man mit ARPES-Messungen die Dispersion von besetzten elektronischen Bändern untersuchen. Anhand der Dispersion kann man erkennen, ob sich die Bänder in der Nähe der Fermi-Energie durch die Näherungen der TLL-Theorie beschreiben lassen (Linearisierung) oder ob es zu CDWs kommt. CDWs, die bei einer PI auftreten, würden sich in ARPES-Messungen durch ein Zurückfallen der Bänder an der Fermi-Energie zeigen. Es würde sich eine Bandlücke öffnen. Durch ARPES-Messungen kann also das metallische Verhalten der Bänder, das durch die STS-Messungen nachgewiesen wurde, bestätigt werden.

In ARPES-Messungen sind symmetrisch zum Γ -Punkt in k_x -Richtung bei $k_x \pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ Elektronentaschen sichtbar, wie Abb. 8.13 a zeigt. Sie haben ihr Minimum 130 meV unter Fermi-Energie (E_F) und zeigen nach oben geöffnete Parabeln, die die Fermi-Energie kreuzen und somit metallischen Bändern zugeordnet werden können. Die Bänder haben eine energetische Breite von 100 meV. Die Abstände zwischen den beiden Armen der Parabeln an der Fermi-Energie beträgt $0,12 \text{ \AA}^{-1}$ [4]. Diese Elektronentaschen sind nicht von reinem Germanium oder der sauberen Ge(001)-Oberfläche bekannt⁴ [186]. Daher müssen sie von der vom Gold verursachten Oberflächenrekonstruktion stammen [4, 5]. Weiterhin zeigen temperaturabhängige Messungen kein Rückfallen der Bänder. Da der metallische Charakter der Bänder bei 15 K erhalten bleibt, spricht dies für das Vorliegen eines 1D-Systems.

Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen eines 1D-Elektronensystems ist, dass die Elek-

⁴ In Abhängigkeit der verwendeten Wellenlänge können noch Signale der Taschen aus höheren Brillouin-Zonen und auf Grund anderer Matrixübergangselemente Parabeln von nach unten geöffneten Volumenbändern von Germanium am Γ -Punkt detektiert werden [5].

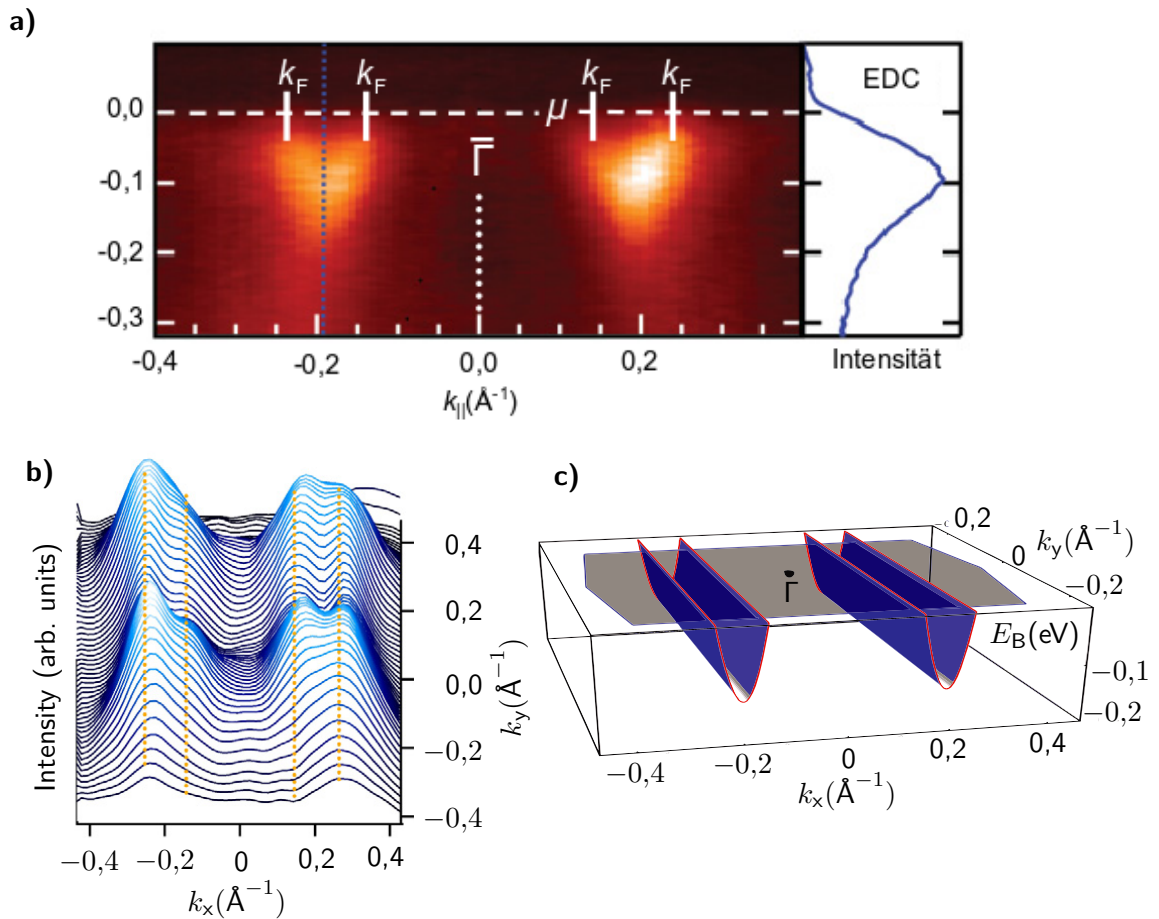


Abbildung 8.13: ARPES-Messung von Au/Ge(001) mit 100 eV bei 15 K Probertemperatur an einer Probe mit einer Vorzugsdomäne.

a) Zwei Elektronentaschen sind sichtbar. Die EDC ist entlang der blauen gepunkteten Linie genommen.

b) *Momentum Distribution Curve* (MDC) an der Fermi-Fläche. Die Peaks rechts und links vom Γ -Punkt haben nur eine geringe Modulation der Intensität bezüglich der k_y -Richtung. Dies zeigt, dass die Elektronen in dieser Richtung stark lokalisiert sind und es sich wegen der parabelförmigen Dispersion in k_x -Richtung um einen 1D-Zustand handelt.

c) Schematische Darstellung der Elektronenbänder in einer Domäne der $c(8 \times 2)$ -*Surface-Brillouin-Zone* (SBZ).

Den Referenzen [4] und [149, Figure 5.] entnommen.

tronenbänder entlang der Richtung der Ketten die Dispersion von freien Teilchen haben (eine quadratische Dispersion), jedoch senkrecht zu den Ketten auf Grund der fehlenden Wechselwirkungen zu höheren Dimensionen stark lokalisiert sind. Die starke Lokalisation orthogonal zu der Kettenrichtung sorgt entlang dieser Richtung für ein Verschwinden der Dispersion. Dies kann durch winkelauflösende Messungen in k_x - und k_y -Richtung überprüft werden.

Bei ARPES-Messungen wird immer ein relativ großer Bereich der Probe untersucht, der sich in der Regel über mehrere Domänen erstrecken kann. Daher werden normalerweise Signale beider um 90° gegeneinander verdrehter Domänen gemessen. Es entstehen Überlagerungen der Signale beider Domänen. Dies erschwert die Untersuchung des Dispersionsverhaltens entlang der k_x - und k_y -Richtung. Bei Au/Ge(001) können die Domänen aber so groß werden, dass es möglich ist domänenreine Spektren zu messen, wie Abb. 8.13 b zeigt. Die MDCs zeigen rechts und links in k_x -Richtung vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine zwei-Peak-Struktur. Die beiden Peaks sind deutlich voneinander getrennt und haben eine vernachlässigbare Modulation entlang der k_y -Richtung. Ein Schema der Brillouin-Zone ist in Abb. 8.13 c dargestellt. Die fehlende Dispersion in k_y -Richtung spricht für einen hohen 1D-Charakter der Ketten, die in k_x -Richtung verlaufen [149].

Zusammenfassung Auf Grund des 16 \AA großen Abstands der Ketten in k_y -Richtung, den metallischen Eigenschaften der Elektronentaschen in STS und ARPES-Messungen, dem Fehlen zurückgefalteter Bänder, dem *Power-Law*-Verhalten der DOS bei der Fermi-Energie und der parabelförmigen Dispersion in k_x -Richtung mit der fehlenden Dispersion in k_y -Richtung kann darauf geschlossen werden, dass Au/Ge(001) ein nahezu eindimensionales System bildet, in dem sich die Elektronen wie eine TLL verhalten.

Es wurden jedoch noch keine Messungen zur Elektron- und Lochdynamik dieser Oberfläche durchgeführt. Dies soll in dieser Arbeit nachgeholt werden. Denn unterschiedliche Loch- und Elektronlebensdauern sind ein weiteres Indiz dafür, dass die Nanodrähte dieser Oberfläche ein 1D-System bilden (Abschnitt 8.3.1).

Kapitel 9

Experimenteller Aufbau und Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die experimentellen Voraussetzungen beschrieben, die für die Untersuchung der Au/Ge(001)-Proben nötig sind und über die der α -6T-Filme hinausgehen. Der experimentelle Aufbau für die Untersuchungen der Au/Ge(001)-Proben weicht von dem der α -6T-Filme leicht ab, sodass die verwendete Ultrahochvakuumapparatur (UHV-Apparatur) entsprechend angepasst werden musste. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem ein neuer Goldverdampfer konstruiert und charakterisiert (Abschnitt 9.1).

Des Weiteren wurde für das Heizen der Halbleiterkristalle ein neuer Manipulatorkopf mit einer Direktstromheizung konstruiert. Eine genaue Anleitung zur Präparation der Germaniumproben ist in Abschnitt 9.2 gegeben.

9.1 Konstruktion und Charakterisierung des Goldverdampfers

Um Submonolagen Gold auf eine reine Ge(001)-Oberfläche aufzudampfen, wird ein Verdampfer benötigt, der kleine Mengen Gold mit einer ausreichend stabilen Rate aufdampfen kann und eine hohe Reproduzierbarkeit besitzt. Weiterhin muss der Verdampfer auf Grund der vorhandenen Flansche an der Ultrahochvakuumkammer in waagerechter Einbaulage funktionieren. Dies erlaubt nur einen sehr eingeschränkten Einsatz von Verdampfern mit Graphittiegeln, da Gold Graphit nicht benetzt und das Gold aus dem Tiegel fließen würde. Tantal kann nicht verwendet werden, da dieses mit Gold eine Legierung mit geringem Schmelzpunkt bildet. Außerdem soll der Verdampfer eine Probe, die sich in der Kammermitte befindet, möglichst homogen bedampfen und den parallelen Einsatz einer Quarzwaage zum Überwachen der Verdampfungsrate und der absoluten Schichtdicke ermöglichen.

Der Goldverdampfer für die Präparation der Au/Ge(001)-Proben wurde zu Beginn der Arbeit selbst entwickelt, in Auftrag gegeben und charakterisiert. Eine Zeichnung des Verdampfers ist in Abb. 9.1 a zu sehen. Die Basis des Verdampfers bildet ein CF40-Flansch mit vier jeweils 6 mm dicken Kupferdurchführungen.

Prinzipiell besteht der Verdampfer aus einem Wolfram-Filament, an dem durch die Oberflächenspannung gehalten ein Goldtropfen hängt¹. Zum Verdampfen wird der Goldtropfen erhitzt, indem durch das Wolfram-Filament ein Strom fließt. Der Goldtropfen kann als punktförmige Verdampfungsquelle angesehen werden. Um eine höhere Beständigkeit des Verdampfers und eine bessere Reproduzierbarkeit nach einer Neubefüllung zu gewährleisten, wird ein Wolfram-Filament mit einer Stärke von 0,762 mm verwendet. An dem Wolfram-Filament bleibt auf Grund der Oberflächenspannung nur eine geringe Menge an Gold haften. Aus diesem Grund wurde der Verdampfer mit zwei Filamenten versehen, wodurch die Anzahl der präparierbaren Schichten verdoppelt wird. Um die Erhöhung des Hintergrunddrucks durch eine Erwärmung der Kammerwände beim Verdampfen zu reduzieren, sind die Filamente von einem Schild aus Edelstahl umgeben². Zusätzlich wird der Flansch

¹ Gold benetzt Wolfram.

² Der Schild kann mit einer Schildheizung ausgegast werden.

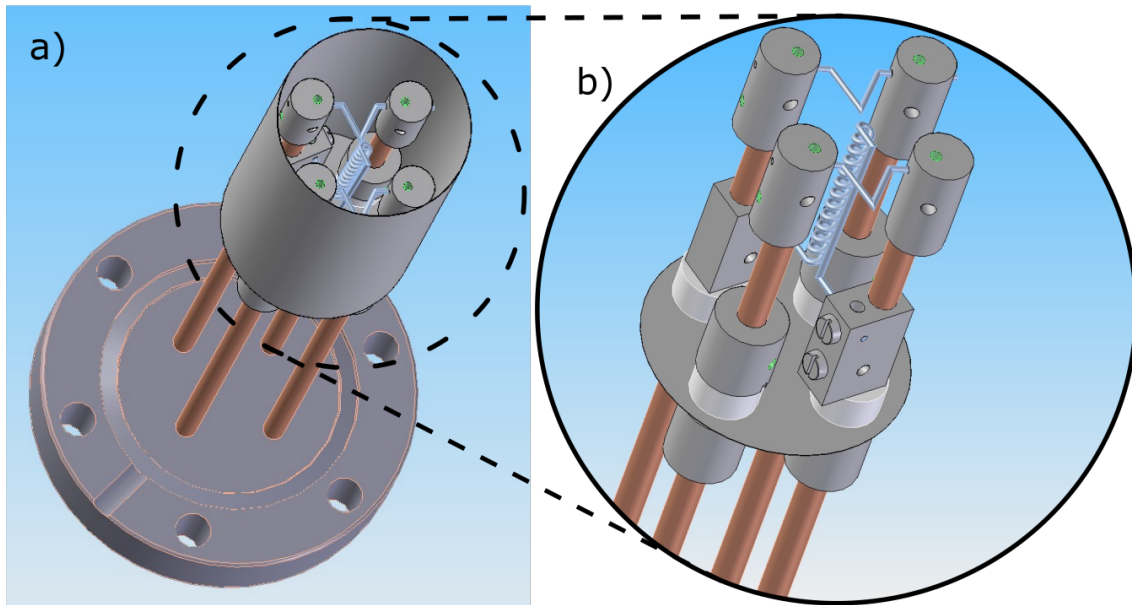


Abbildung 9.1: Aufbau des Goldverdampfers.

a) Dieser ist auf eine CF40-Durchführung gebaut. Ein Schild schützt die Kammerwände vor Bedampfung und Erwärmung.

b) Der Schild ist in dieser Darstellung nicht abgebildet. Zwischen den Kupferstäben befindet sich ein spiralförmiges Filament zum Ausgasen des Verdampfers. Der Verdampfer verfügt über zwei punktförmige Goldquellen, die sich an den Spitzen der v-förmigen Filamente befinden (nicht dargestellt).

von außen durch Ventilatoren gekühlt. Weiterhin begrenzt der Schild das Bedampfen der Kammerwände. Abbildung 9.1 b zeigt eine Vergrößerung des Verdampferkopfes ohne den Hitzeschild. Zwischen den Kupferstäben, die der Stromleitung und der Befestigung der Verdampferkomponenten dienen, ist das spiralförmige Filament zum Ausgasen des Verdampfers zu erkennen. Am oberen Ende der Kupferstäbe sind Klemmen befestigt, zwischen denen v-förmige Wolfram-Filamente gehalten sind. In den Spitzen der v-förmigen Wolfram-Filamente bilden sich beim Verdampfen aus dem um die Filamente gewickelten Golddraht Goldperlen. Die Stromdurchführung, die Filamente und die Isolierungen sind kommerzielle Bauteile. Die Halterungen der Filamente sind aus Edelstahl und wurden in der Feinwerktechnik des Fachbereichs Physik angefertigt. Der Verdampfer ist günstig in der Herstellung und leicht zu warten.

Auf Grund der Stärke der Filamente wird zum Betreiben des Verdampfers ein hoher Strom von 32 A benötigt. Beim Ausschalten des Verdampfers wird das Wolfram-Filament mit einer dünnen Goldschicht überzogen, die für eine höhere Leitfähigkeit sorgt und damit für einen höheren Einschaltstrom von ca. 45 A verantwortlich ist. Die Regelung der Heizleistung erfolgt dadurch, dass der Verdampfer mit einer konstanten Spannung von 4,9 V betrieben wird.

Bei dem verwendeten Gold (Reinheitsgrad: 99,999 %) handelt es sich um einen 0,5 mm dicken Draht³. Ein stärkerer Golddraht würde sich nicht mehr gut an den Wolfram-Filamenten befestigen lassen.

Mit diesem Aufbau können Raten von etwa $0,6 \text{ \AA}/\text{min}$ erreicht werden, wobei der Hintergrunddruck der Kammer nicht über $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ steigt.

Die Verdampfungscharakteristik wurde mit Hilfe einer Quarzwaage⁴ bestimmt. Abbil-

³ Goldfolie soll sich hierfür auch gut eignen.

⁴ Sycon, STM-100/MF

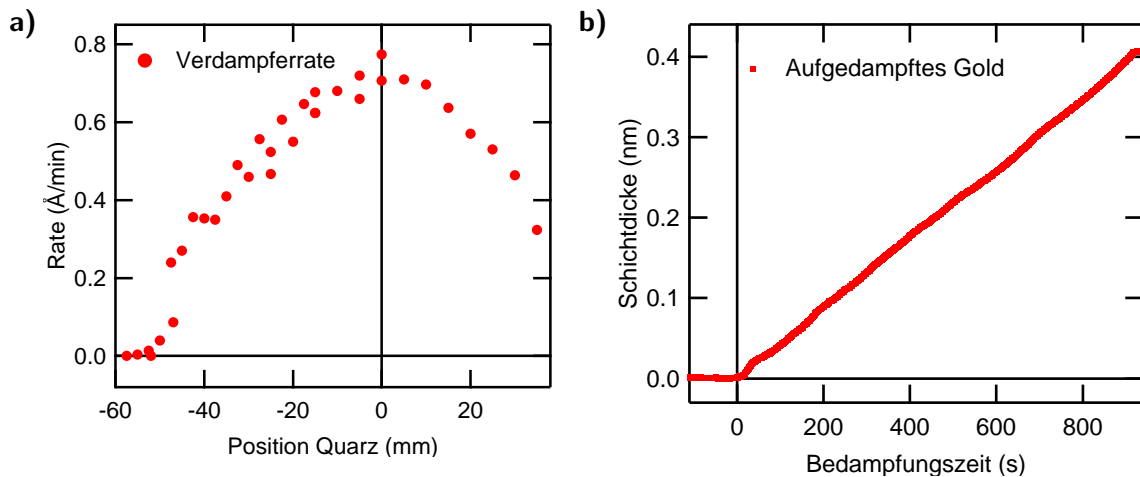


Abbildung 9.2: Charakterisierung des Goldverdampfers

- a) Goldrate in Abhängigkeit zur Position vor dem Verdampfer.
 b) Aufgedampfte Goldschichtdicke in Abhängigkeit der Zeit.

Abbildung 9.2a zeigt die Änderung der Rate in Bezug zur Position des Verdampfers. Die Kammermitte, an der sich der Manipulator beim Bedampfen befindet, ist bei Position 0 mm. Beim Bedampfen einer Probe kann die Quarzwaage bei der Position -40 mm die Rate waagrecht neben der Probe mitmessen, was zu einem Verhältnis von 1:2 zwischen gemessener und tatsächlicher Verdampfungsrate führt. Abbildung 9.2 b zeigt eine typische Quarzwaagenmessung bei einem über 900 s dauernden Aufdampfprozess, bei dem sich die Quarzwaage bei der Position -40 mm befindet. Man kann beobachten, dass der Verdampfer über einen großen Zeitraum stabil arbeitet. Um eine definierte Aufdampfzeit zu erreichen, kann die Probe mit einer Verschlussklappe abgedeckt werden.

9.2 Präparation der Germaniumproben

In diesem Abschnitt wird die Herstellung von reinen Germaniumoberflächen beschrieben, die mit geringen Mengen von Gold bedampft werden. Im Folgenden wird das Präparationsverfahren der Germaniumkristalle beschrieben, wie es auch in meiner Diplomarbeit [106] zu finden ist. Genauere Angaben zu den Wafern befinden sich in Kapitel B.1.

Die verwendeten Proben müssen für die Montage auf den Probenhaltern eine Größe von ca. 1 cm^2 haben. Um Proben dieser Größe aus den Wafern zu schneiden, werden die Wafer zwischen zwei mit Linsen-Reinigungspapier⁵ bedeckten Ceranplatten geklemmt und auf ihrer Rückseite mit einem Diamantschneider angeritzt. Anschließend können die Wafer über eine Kante gebrochen werden. Die erhaltenen Proben werden mit einem Nassreinigungsverfahren chemisch gereinigt. Das angewendete Verfahren wurde von der Gruppe *Schäfer* übernommen und ist in seinen Grundzügen in [177] beschrieben. Auch andere Quellen berichten von ähnlichen chemischen Reinigungsverfahren von Germanium, wie z.B. in den Referenzen [187] und [188].

Eine Reinigung durch Sputtern und anschließendes Ausheilen der Proben wird in einigen Veröffentlichungen auch vorgestellt, wie z.B. [146, 177, 183, 186, 189, 190]. Ein Sputtervorgang erzeugt jedoch auf Silizium (Si) eine hohe Defektdichte [187, 191, 192]. Da Si und Ge in ihren physikalischen Eigenschaften große Ähnlichkeiten haben, wurde in dieser Arbeit auf das Sputtern der Proben verzichtet.

⁵ Tiffen, Lens Cleaning Paper

Chemische Reinigung von Ge-Kristallen Die durchgeführte chemische Reinigung besteht aus folgenden Schritten:

- Zuerst werden die Proben jeweils zweimal 2 Minuten in Aceton und dann 2 Minuten in Isopropanol geschwenkt.
- Anschließend wird das Germanium in einem Argonstrahl getrocknet, bevor es 2 Minuten in Methanol geschwenkt wird. Diese Schritte dienen der Entfernung von organischen Oberflächenverunreinigungen [187].
- Nach erneutem Trocknen der Probe mit einem Argonstrahl wird sie für 5 Sekunden in Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_5) getaucht. Die Säure wird unmittelbar vor der Verwendung aus einem Anteil destilliertem Wasser, zwei Anteilen 30-prozentigem Wasserstoffperoxid und sieben Anteilen 95-prozentiger Schwefelsäure gemischt. Durch eine Säurebehandlung können insbesondere grobe Verunreinigungen durch Kohlenstoff oder Metall sowie bestehende Oxidschichten auf Halbleiteroberflächen entfernt werden [187]. Mit Hilfe des Wasserstoffperoxids wird eine neue Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet. Weiterhin bildet sich eine Schwefelpassivierung durch Schwefel-Brückenbindungen zwischen den Oberflächendimeren [193].
- Nach dem Säurebad werden die Proben dreimal in destilliertem Wasser gespült⁶: Zuerst 10 Sekunden, dann zweimal 1 Minute. Dies löst die GeO_2 -Schicht von der Probe und somit noch weitere Verunreinigungen, die in dieser Schicht eingebettet sind [187].
- Zum Abschluss der chemischen Reinigung wird die Probe 5 Minuten auf einem Ceranfeld bei 680 K zur Ausbildung einer neuen gleichmäßigen Oxidschicht getempert. Bei dieser trockenen Oxidation löst sich auch die Schwefelschicht wieder [193]. Die Oxidschicht schützt die Ge-Oberfläche vor Verunreinigungen durch Fremdatome aus der Atmosphäre, bevor die Probenplättchen in die Ultrahochvakuumkammer eingeschleust werden.

Die nach diesem Verfahren gereinigten Proben werden mit Tantalbügeln auf einem austauschbaren Molybdän-Probenplättchen befestigt.

Um die Oxidschicht zu entfernen und eine reine Germaniumoberfläche zu erhalten, werden die Proben nach dem Einschleusen in die Vakuumkammer bei einem Druck $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar bei 870 K ausgegast. Für das Heizen der Probe wurde ein neuer Manipulatorkopf konstruiert (Abb. 3.17), der es ermöglicht die Proben durch Direktstromheizung oder Elektronenstoßheizung zu heizen. Zum Direktstromheizen wird ein Strom von $I = 8,5$ A bei einer Spannung von $U \approx 3$ V benötigt⁷. Die Probe erwärmt sich durch ihren elektrischen Widerstand. Das Elektronenstoßheizen erfolgt über ein Filament auf der Rückseite der Probe, aus dem durch Glühemission Elektronen emittiert werden. Mit einem Emissionsstrom von ca. 6 mA werden die Elektronen durch eine Spannung von ca. 500 V auf die Probenrückseite beschleunigt, wodurch die Probe erwärmt wird. Nachdem sich der Basisdruck von $< 5 \cdot 10^{-11}$ mbar eingestellt hat, wird die Temperatur über mindestens 3 Stunden gehalten. Ein anschließendes Schockheizen der Probe auf 1000–1230 K für 3 Sekunden löst die restlichen Oxide sowie weitere Verunreinigungen. Nach dieser Reinigung sind auch die Kohlenstoff-Verunreinigungen am Detektionsminimum der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [194]. Beim Schockheizen muss darauf geachtet werden, dass der Druck unter $2 \cdot 10^{-10}$ mbar bleibt, da bei einem höheren Druck die Oberfläche zu stark verunreinigt werden würde [193]. Das Abkühlen der Probe erfolgt mit ca. 2 K/s, wodurch der Entstehung von Spannungen im Kristall vorgebeugt wird.

⁶ Alle verwendeten Chemikalien sind von der Firma *Fluka*.

⁷ Die Durchbruchspannung beträgt ca. 5 V.

Die Temperatur wird mit einem Pyrometer⁸ gemessen, dessen Messbereich bei Wellenlängen zwischen 1,58 μm und 1,80 μm liegt. Es kann die Temperatur in einem Bereich von 600 K bis 1700 K bei frei wählbarer Emissivität ermitteln. Für Germanium wird eine Emissivität von $\epsilon = 0,53$ gewählt, die für eine Wellenlänge von 0,8 μm am Schmelzpunkt angegeben ist [195]. Um die Verwendbarkeit dieses Wertes trotz der großen Abweichung für das verwendete Pyrometer zu überprüfen, wurde die Proben­temperatur bei einer Testmessung bis zum Schmelzpunkt erhöht. Dieser liegt für Germanium bei 1230 K bis 1250 K [196] und erlaubt somit die Temperaturbestimmung der Probe bei der gewählten Emissivität in befriedigender Genauigkeit durchzuführen. Gegen Ende dieser Arbeit wurden die Heizprozesse automatisiert, wodurch eine höhere Genauigkeit und eine bessere Reproduzierbarkeit bei einer gleichzeitigen Zeitersparnis erzielt werden konnten.

Weiterhin wurde die Proben­temperatur mit einem Typ K Thermoelement gemessen. Um eine Verunreinigung des Germaniums durch Nickel zu vermeiden, wurde das Thermoelement in eine dünne Tantalfolie eingeschlagen, bevor es am Rand der Probe befestigt wurde [144]. Da das Thermoelement die Temperatur am Rand der Probe misst, wurde die Abweichung zum Pyrometer geeicht.

Präparation der Au/Ge(001)-Proben Das Germanium wird im Vakuum ausgegast und schockgeheizt, bevor es mit Gold bedampft wird. Hierfür wird der in Kapitel 9.1 beschriebene Goldverdampfer verwendet. Bei dem Bedampfungsvorgang wird der Germaniumkristall auf 580 K bis 650 K geheizt [197]. Durch die erhöhte Substrattemperatur wird die Beweglichkeit der Goldatome auf der Oberfläche erhöht und so die Bildung von atomaren Ketten begünstigt. Daher fällt die Wahl einiger Forschungsgruppen auf Temperaturen bis zu 773 K [5, 149]. In der Regel werden in dieser Arbeit Bedeckungen von 0,7 ML verwendet. Die aufgedampfte Menge Gold wird mit einer kalibrierten Quarzwaage gemessen, die bei dem Aufdampfvorgang unmittelbar neben die Probe gebracht wird. Anschließend wird der Kristall auf 890 K für eine Sekunde geheizt, ähnlich wie bei [146]. Nach diesem abschließenden Heizen zeigen LEED-Messungen am deutlichsten die gewünschte $c(8 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion (Abschnitt 8.4). Während des gesamten Präparationsvorgangs wird darauf geachtet, dass der Kammerdruck nicht über $3 \cdot 10^{-10}$ mbar steigt.

⁸ Kleiber Pyroskope, Type 280, Bereich 300–1400 °C

Kapitel 10

Ge(0 0 1)-Halbleiterproben und Goldnanodrähte

Dieses Kapitel widmet sich der Untersuchung der mit Gold bedampften Germaniumkristalle¹. Zunächst wird der Einfluss von Goldatomen auf die elektronischen Zustände der Ge(001)-Oberfläche und deren Dynamik untersucht.

Danach wird gezeigt, wie mit einem Lasersystem im Labormaßstab vergleichbare Ergebnisse wie mit Synchrotronmessungen erzielt werden können [5]. Insbesondere kann gezeigt werden, dass es sich bei den erzeugten Gold-Germaniumstrukturen um Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche handelt. Zum Abschluss werden optisch angeregte Au/Ge(001)-Proben mit direkter Photoemission untersucht. Diese Messungen dienen der Bestimmung der Elektronen- und Lochlebensdauern in Abhängigkeit des Abstands zur Fermi-Energie, da diese einen Hinweis auf die Eindimensionalität der Oberflächenrekonstruktion geben können.

10.1 Einfluss von Gold auf die Elektronenverteilungskurven von Ge(0 0 1)

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Einfluss von Goldatomen auf die Oberflächenzustände von Ge(001). Hierbei wird der Effekt des Goldes auf die Germaniumoberflächenzustände in der 2PPE in Normalemission mit Photonenenergien von 2,0 eV und 4,6–4,8 eV betrachtet. Dabei wird eine Germaniumprobe vor (Abb. 10.1 a) und nach dem Aufbringen von 0,7 ML Gold (Abb. 10.1 b) mit 2PPE bei gleichen experimentellen Bedingungen gemessen.

Die Zustände der reinen Ge(001)-Oberfläche wurden bereits in meiner Diplomarbeit [106] und in der Doktorarbeit von *Jens Kopprasch* [107] untersucht. Die Zuordnung der Zustände folgt diesen Arbeiten. Die Ge(001)-Oberfläche zeigt in 2PPE-Messungen in Abhängigkeit der verwendeten Photonenenergie Signale der beiden *Dangling Bond* Oberflächenzustände D_{up} und D_{down} (Abb. 8.1), sowie des $n = 1$ -IPS (Kapitel B.2) und zweier Volumenzustände.

Erwarteter Einfluss von Gold auf Ge(001) Wird die Ge(001)-Oberfläche mit Gold bedampft und geht man davon aus, dass sich eine Oberflächenrekonstruktion wie in Abb. 8.8 ausbildet, erwartet man, dass die *Dangling Bonds* der Ge(001)-Dimere abgesättigt werden. Daher sollten sowohl der D_{up} - als auch der D_{down} -Oberflächenzustand unterdrückt werden.

Darüber hinaus ist eine Änderung der Austrittsarbeit durch die zusätzlichen Goldatome zu erwarten, da Goldoberflächen eine größere Ionisationsenergie als die Ge(001)-Oberfläche haben. Zudem ändert sich durch die Präsenz der Goldatome die Dotierung der Oberfläche und es kommt zu einer veränderten Oberflächenrekonstruktion (Kapitel 8.4). Bereits geringe Goldbedeckungen, bei denen nur Inseln auf der Oberfläche vorliegen, können zu einer Änderung der gemessenen Austrittsarbeit führen, selbst wenn nur ein homogener Germaniumbereich gemessen wird. Dies liegt daran, dass die benachbarten Bereiche als

¹ Teile der Daten wurden auch in der Masterarbeit von *Kamil Bobowski* [108] verwendet, die ich im Rahmen meiner Doktorarbeit betreut habe.

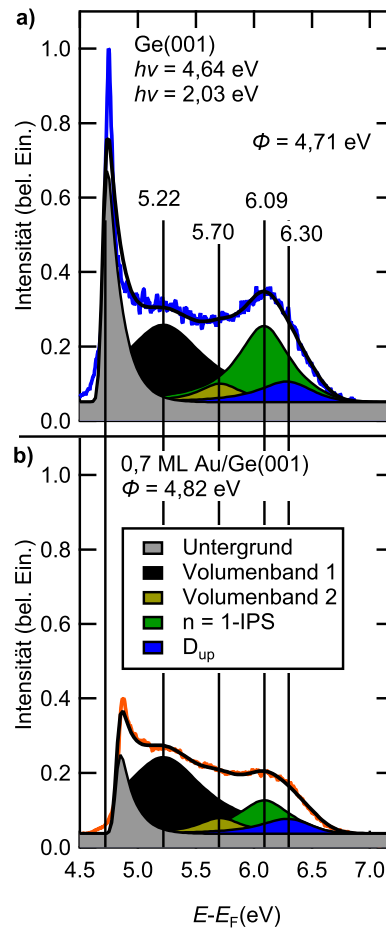


Abbildung 10.1: Einfluss der Adsorption von 0,7 ML Gold auf 2PPE-Messungen der Ge(001)-Oberfläche. Die aus 2PPE-Messungen bekannten Zustände einer Ge(001)-Probe werden auch für die Au/Ge(001)-Oberfläche beobachtet. Der Abstand der Sekundärelektronen-Kante (SEK) zum Fermi-Niveau vergrößert sich. Bildladungszustand (IPS) und Volumenbeiträge (5,22 eV und 5,70 eV) werden in ihrer Endzustandsenergie nicht beeinflusst.

Elektronenlinsen wirken können. Im Fernfeld der Probe, an der ersten Linse des Analysators, wird eine gemittelte Austrittsarbeit beider Komponenten beobachtet, obwohl im Nahfeld der Probenoberfläche weiterhin Bereiche mit der Austrittsarbeit der reinen Probenoberfläche vorliegen [109].

Der Einfluss der Goldadsorption auf den Bildladungszustand (IPS) ist im Voraus schwerer abzuschätzen, da der IPS an die lokale Vakuumenergie gekoppelt ist. Ist die gesamte Oberfläche der Probe mit Goldatomen bedeckt, ändern sich die Vakuumenergie und die Dielektrizitätskonstante der Probe. Dadurch würden sich auch die Endzustandsenergie und die Bindungsenergie des $n = 1$ -IPS ändern.

Entsteht hingegen beim Bedampfen eine heterogene Oberfläche, können auf der Oberfläche Bereiche vorliegen, die im Nahfeld unterschiedliche Austrittsarbeiten haben. Im Fernfeld zeigen PES-Messungen jedoch eine gemischte Austrittsarbeit beider Bereiche [109]. In diesem Fall würde ein IPS, der auf einem Bereich niedriger Austrittsarbeit lokalisiert ist, nicht seine Endzustandsenergie ändern, obwohl die gemessene (gemittelte) Austrittsarbeit steigt.

Signale, die Volumeneigenschaften von Germanium repräsentieren, sollten in ihrer Intensität durch eine Submonolage Gold in 2PPE-Messungen nur wenig beeinflusst werden, sofern das Gold nicht in den Kristall diffundiert. Daher sind die Spektren in Abb. 10.1 auf die Intensität des schwarz dargestellten Volumenzustands normiert. Eine Änderung der Endzustandsenergie der Peaks mit Volumeneigenschaften ist jedoch auf Grund der veränderten Dotierung der Oberfläche zu erwarten.

Beobachteter Einfluss der Goldadsorption auf Ge(001) und dessen Interpretation Bei dem Vergleich der bichromatischen 2PPE-Spektren der Ge(001)- und Au/Ge(001)-Oberflä-

chen in Abb. 10.1 fällt auf, dass alle Germaniumzustände trotz der 0,7 ML Goldbedeckung nachweisbar bleiben. Auch die Energie der Zustände bezüglich der Fermi-Energie ändert sich nicht durch den Einbau von Goldatomen. Weiterhin fällt auf, dass der grün dargestellte $n = 1$ -IPS bei der mit Gold bedampften Oberfläche nur noch halb so intensiv ist, während der D_{up} annähernd seine Intensität behält. Die Austrittsarbeit der Probe steigt wie erwartet und die Intensität der Sekundärelektronenkante (SEK) nimmt ab.

Die Abnahme der Intensität der SEK kann auf die erhöhte Austrittsarbeit bzw. auf die durch das Gold bedingte Oberflächenrekonstruktion zurückgeführt werden. Insbesondere sorgt der Massentransport von Gold- und Germaniumatomen beim Bilden der Oberflächenrekonstruktion für größere flachere Terrassen [143, 144, 146].

Die Volumenzustände (schwarz und olivgrün dargestellt in Abb. 10.1) ändern durch die Goldatome weder ihre Intensität noch ihre energetische Position. Eine Änderung der energetischen Position der Zustände wäre aber zu erwarten, da das Gold die Dotierung der Probe ändert. Das Ausbleiben einer energetischen Änderung kann darauf zurückgeführt werden, dass auf der Au/Ge(001)-Probe goldinduzierte metallische Oberflächenzustände entstehen [4] und auch neue Dotieratomniveaus (Kapitel 8.2). Sie können das Fermi-Niveau ca. 130 meV oberhalb des VBMs pinnen. Da auch der errechnete Wert für den Abstand $E_{\text{F}} - \text{VBM}$ der reinen Ge(001)-Probe 137 meV beträgt (Tabelle B.3), entsteht im Fall des Pinnens durch diese Oberflächenzustände keine Verschiebung des Spektrums.

Der Peak des D_{up} -Oberflächenzustands kann bei einer Photonenenergie von 6,30 eV auf der Germaniumoberfläche nachgewiesen werden, wobei weder die Energie noch die Intensität durch die Goldatome auf der Oberfläche beeinflusst werden (vgl. mit Volumenbändern). Da dieser Zustand nicht unterdrückt wird, können nicht alle *Dangling Bonds* durch Goldatome gesättigt sein. Daher müssen auf der Probe Bereiche vorliegen, auf denen die typische Oberflächenrekonstruktion von Ge(001) erhalten ist. Dies lässt zwei Schlussfolgerungen zu: Die Menge an aufgedampftem Gold könnte nicht ausreichen, um die gesamte Oberfläche zu bedecken oder die Kristallitbildung der Goldatome (Kapitel 8.4) setzt schon ein, bevor die gesamte Germaniumoberfläche durch Nanodrähte bedeckt ist.

Auch eine Bedeckung mit 4,7 ML Gold führt nicht zu einer vollständigen Unterdrückung der Zustände der *Dangling Bonds* (Abb. 10.3). Deshalb wird davon ausgegangen, dass bei den gewählten Präparationsbedingungen die reine Germaniumoberfläche, Terrassen mit Nanodrähten und Goldkristallite gemeinsam auf der Oberfläche vorliegen können.

Der $n = 1$ -Bildpotentialzustand (Abb. 10.1, grün dargestellt) wird nicht durch Goldatome auf der Ge(001)-Oberfläche unterdrückt. Dies spricht für das Vorliegen einer reinen Germaniumoberfläche neben der durch die Goldatome rekonstruierten Oberfläche. Weiterhin ändert sich die Endzustandsenergie des IPS-Peaks nicht bei Erhöhung der Austrittsarbeit. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche der Au/Ge(001)-Probe Bereiche unterschiedlicher Austrittsarbeiten hat. Während einige Bereiche die Austrittsarbeit der Germaniumoberfläche zeigen, gibt es andererseits auch Bereiche die der Austrittsarbeit der goldbedeckten Ge(001)-Oberfläche zugeordnet werden können. Der IPS ist auf den Bereichen der reinen Ge(001)-Oberfläche lokalisiert, wobei sich durch das Gold die lokale Austrittsarbeit dieser Bereiche nicht ändert. Daher variiert auch nicht die Bindungsenergie des IPS. Elektronen, die emittiert werden, müssen eine globale flächengemittelte Austrittsarbeit der Probe überwinden [109]. Aus diesem Grund ist die gemessene Austrittsarbeit größer als die Austrittsarbeit, an die der IPS koppelt. Jedoch verliert der $n = 1$ -IPS an Intensität im Vergleich zum Volumenübergang (schwarz). Offensichtlich werden die Bereiche, auf denen sich der IPS ausbilden kann, durch die mit Gold bedeckten Flächen eingeschränkt. Damit bestätigt das Verhalten des IPS auf der Au/Ge(001)-Probe, dass die Ge(001)-Oberfläche bei den Präparationsbedingungen dieser Arbeit nicht komplett mit Nanodrähten bedeckt ist, sondern noch Bereiche der Ge(001)-Oberfläche aufweist. Es sei darauf hingewiesen, dass die Präparationsbedingungen identisch zu denen von Schäfer *et al.* sind.

Zusammenfassung Die konstante Endzustandsenergie der 2PPE-Peaks nach Bedeckung der Ge(001)-Oberfläche mit Gold deutet auf ein Pinnen der Fermi-Energie durch einen metallischen Zustand hin. Seine maximale Bindungsenergie entspricht dem berechneten Abstand der Fermi-Energie zum VBM der Germaniumproben.

Da die Endzustandsenergien des D_{up} -Oberflächenzustands und des $n = 1$ -IPs nicht durch das Gold beeinflusst werden, kann darauf geschlossen werden, dass auf der Au/Ge(001)-Oberfläche Bereiche vorliegen, die nicht mit Nanoketten bedeckt sind. Auf diesen Bereichen liegt noch die gleiche Oberflächenrekonstruktion wie auf reinem Germanium vor.

Weiterhin zeigen die Messungen, dass keine zusätzlichen durch das Gold induzierten Zustände auf der Au/Ge(001)-Oberfläche im Vergleich zur Ge(001)-Oberfläche am Γ -Punkt auftreten. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der Gruppe um *J. Schäfer* (Abb. 8.13 a und [4, 5, 149]).

10.2 Änderung der Dynamik der Ge(001)-Oberflächenzustände durch die Adsorption von Gold

Um den Einfluss der adsorbierten Goldatome auf die Relaxationsprozesse von angeregten Elektronen auf der Ge(001)-Oberfläche zu erklären, wird zunächst die Ladungsträgerdynamik für die reine Ge(001)-Oberfläche betrachtet. Dies geschieht den Ausarbeitungen von *Jens Koppasch* folgend, der in seiner Doktorarbeit [107] das Anregungs- und Relaxationsverhalten von Elektronen an der Ge(001)-Oberfläche untersucht hat. Eine schematische Darstellung der Elektronendynamik ist in Abb. 10.2 gezeigt.

Elektronendynamik von Ge(001) Für eine Photonenenergie des Anregungspulses von 2,06 eV erfolgen optische Übergänge hauptsächlich aus dem D_{up} -Oberflächenzustand in das Δ_2' -Volumenband ([198, Abb. 1],[199]) (Abb. 10.2 a). Aus diesem Zwischenzustand können die Elektronen durch inelastische Elektron-Elektron-Streuung in die Leitungsbänder entlang der $\bar{\Gamma}\text{L}$ -Richtung sowie in das Δ_1 -Band und den D_{down} -Oberflächenzustand streuen (Abb. 10.2 b). Entlang dieser Bänder relaxieren die Elektronen zu den entsprechenden Bandböden (Abb. 10.2 c) über Elektron-Phonon-Streuung.

Neben der Intrabandstreuung entlang der Leitungsbänder und des D_{down} -Oberflächenbandes können die Elektronen durch Interbandstreuung in das LBM streuen (Abb. 10.2 d). Da sich sowohl Intra- als auch Interbandstreuung auf die Relaxationsgeschwindigkeit der Elektronen auswirken, hängt diese vom energetischen Abstand der Elektronen zum jeweiligen Bandboden ab. Die Lebensdauer der Elektronen am Minimum des Leitungsbandes bei Γ beträgt $(1,2 \pm 0,1)$ ps [200] bzw. $(1,1 \pm 0,1)$ ps [107].

Die Relaxation der angeregten Elektronen entlang des D_{down} -Oberflächenzustands kann mit einem doppelt exponentiellen Zerfall beschrieben werden², wobei die kürzere Zerfallskomponente der Elektronen-Phononen-Streuung zugeschrieben wird. Oberhalb von 250 meV über dem D_{down} -Bandboden sind die Zerfallszeiten entlang des D_{down} -Zustands unabhängig von der Energie und betragen $\tau_{D_{\text{down}}}^{\text{Interband}} = (750 \pm 80)$ fs. Ab 250 meV über dem D_{down} -Bandboden steigt die Zerfallszeit an. Durch die Befüllung des D_{down} -Oberflächenzustands über Interbandstreuung aus dem Leitungsband und Intrabandstreuung entlang des D_{down} -Oberflächenzustands entsteht eine zeitliche Verzögerung beim Erreichen der maximalen Intensität des D_{down} -Peaks. Der D_{down} -Peak erreicht seine maximale Intensität am Γ -Punkt ($k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$) 3 ps nach der optischen Anregung. Die abschließende Relaxation von Elektronen am D_{down} -Bandboden in das Valenzband erfolgt hauptsächlich über Defektzustände. Die Lebensdauer von Elektronen im D_{down} -Oberflächenzustand am Γ -Punkt beträgt (68 ± 13) ps [107]. Die Dynamik entlang des D_{down} -Oberflächenzustands wird weiter in Kapitel 10.3.2 beschrieben.

² In der Arbeit [107] konnte anhand der aufgenommenen Daten jedoch nur die kürzere Zerfallskonstante bestimmt werden.

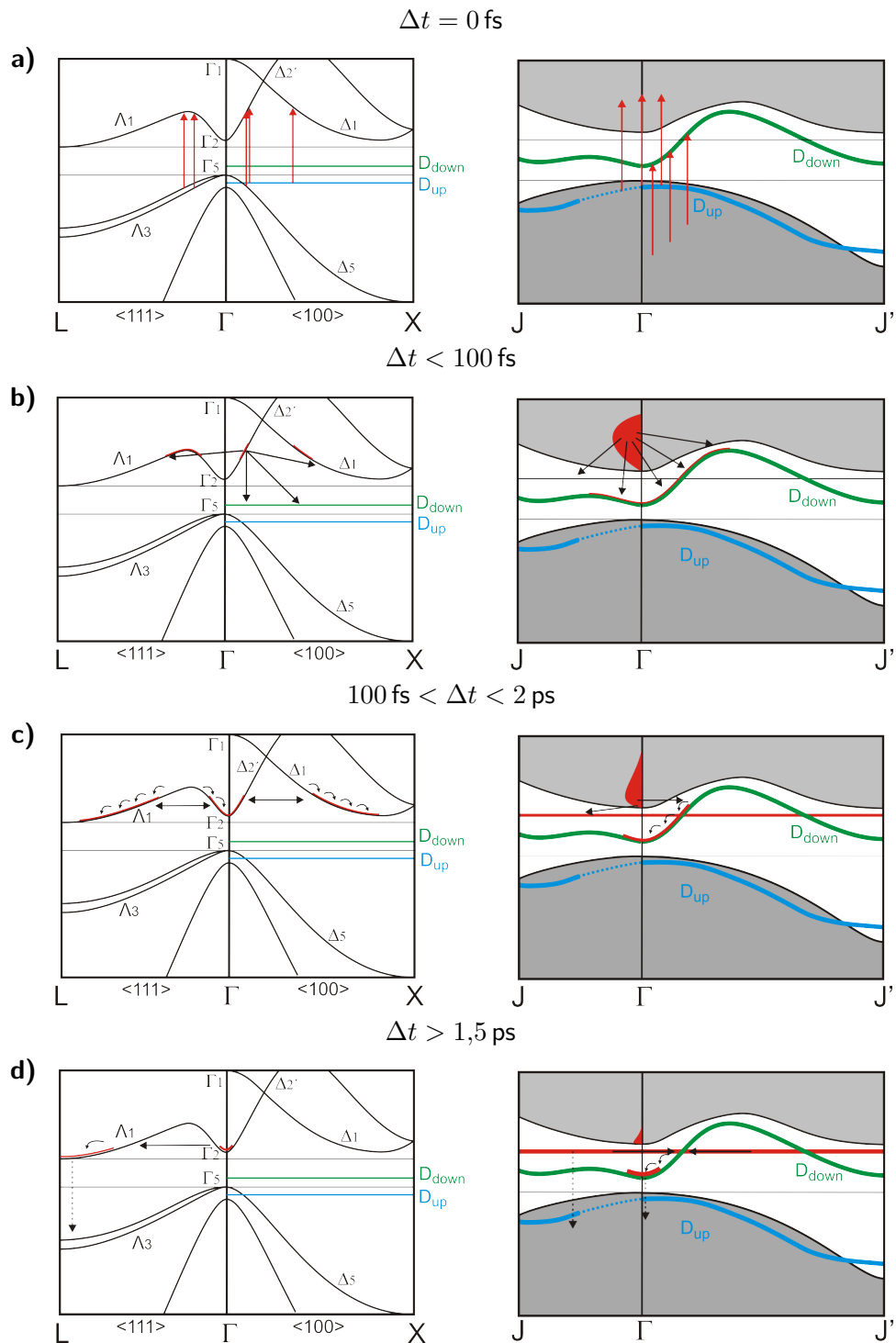


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung der Dynamik im D_{down} -Oberflächenzustand und im Leitungsband. Die roten Pfeile in a) stellen Photonanregungen dar, während die schwarzen Pfeile in b), c) und d) die Streuung der Elektronen widerspiegeln. In der Volumenbandstruktur sind die Oberflächenzustände nur als Linien eingezeichnet, da sie in der gezeigten Richtung keine Dispersion aufweisen. Die Position des Leitungsbandminimums, welche am L-Punkt liegt, wurde in der oberflächenprojizierten Bandstruktur mittels einer orangen Linie markiert. Referenz [107] entnommen.

Einfluss von Gold auf die Elektronendynamik von Ge(001) Im Weiteren wird der Einfluss von Goldatomen auf die Relaxation von angeregten Ladungsträgern beschrieben. Wie in Abschnitt 8.2 erläutert, diffundieren Goldatome in den Germaniumkristall. Durch die Dotierung mit Goldatomen entstehen tiefliegende Elektronenfallen in der Bandlücke, die einen großen Einfangquerschnitt für Elektronen aufweisen. Dies führt in der Folge zu einem *Shockley-Read-Hall*-Übergang von Elektronen aus dem Leitungsband in das Valenzband. Die Lebensdauer angeregter Elektronen verkürzt sich durch tiefliegende Elektronenfallen. Aber auch metallische Oberflächenzustände, wie sie von *Schäfer et al.* auf der Au/Ge(001)-Oberfläche beobachtet werden, können zusätzliche Zerfallskanäle für angeregte Elektronen darstellen, die zu einer Verkürzung der Lebensdauer angeregter Elektronen führen.

Abbildung 10.3 zeigt Falschfarbendarstellungen zeitaufgelöster Messungen an einer reinen Ge(001)-Probe (10.3 a) und an derselben Probe, nachdem sie mit 0,5 ML (10.3 b) bzw. 4,7 ML (10.3 c) Gold bedampft wurde. Anhand von Abb. 10.3 erkennt man, dass mit zunehmender Goldbedeckung die Peaks bei konstanter Endzustandsenergie breiter und undefinierter werden. Auch bei hohen Bedeckungen werden die Peaks der *Dangling Bonds* nicht komplett unterdrückt, wie auch in Abschnitt 10.1 gezeigt wird. Der D_{up} - und der D_{down} -Oberflächenzustand sind noch in 2PPE-Messungen nachweisbar.

Um die Elektronendynamik zu untersuchen, wurden die Messungen aus Abb. 10.3 an der Position des D_{down} -Peaks ($E = 5,08 \text{ eV}$; zwischen den blauen Linien, Abb. 10.4), des D_{up} -Peaks ($E = 6,60 \text{ eV}$; zwischen den roten Linien, 10.5 a und b) und des $n = 1$ -Peaks ($E = 6,05 \text{ eV}$; zwischen den schwarzen Linien, 10.5 c) über einen Energiebereich von 100 meV integriert und ausgewertet. Um die schnellen und langsamen Zerfallsprozesse gut auswerten zu können, wurden auf jeder Probe mehrere Messungen mit unterschiedlichen Schrittweiten durchgeführt³.

Der D_{down} -Oberflächenzustand Aus den Falschfarbendarstellungen aus Abb. 10.3 erkennt man, dass der D_{down} -Peak schon bei kleinen Delays von weniger als 50 fs die 2PPE-Spektren dominiert. Das Signal des D_{down} -Peaks ($E = (5,08 \pm 0,05) \text{ eV}$) erreicht sein Maximum auf der Au/Ge(001)-Probe bereits nach 0,5 ps, auf der reinen Ge(001)-Oberfläche hingegen erst nach 3 ps.

Transiente, aufgenommen an der energetischen Position des D_{down} -Peaks, werden für alle drei Bedeckungen aus Abb. 10.3 in Abb. 10.4 gezeigt.

Der Intensitätsverlauf des D_{down} -Peaks auf der Ge(001)-Oberfläche wird mit einem Modell gefittet, das einen befüllenden Kanal und zwei Zerfallskanäle berücksichtigt (S. 61). Der Populationsanstieg setzt sich aus einer Überlagerung der Interbandstreuung aus dem Leitungsbandboden bei Γ und der Intrabandstreuung entlang des D_{down} -Bandes zusammen. Der befüllende Kanal hat eine Zeitkonstante von $\tau_{\text{Fill}} = (1,4 \pm 0,5) \text{ ps}$.

Die Zerfallskomponenten haben Zeitkonstanten von $\tau_1 = (9 \pm 2) \text{ ps}$ und $\tau_2 = (60 \pm 5) \text{ ps}$. Die längere Komponente stimmt mit der in [107] bestimmten Zerfallskonstante überein. Da in Referenz [107] nicht das Anstiegsverhalten der D_{down} -Peakintensität untersucht wurde, können die beiden anderen Komponenten nicht verglichen werden. Die zeitliche Zunahme der Intensität zeigt aber ein ähnliches Verhalten.

Die Ladungsträgerdynamik im D_{down} -Band ändert sich, wenn Goldatome auf die Ge(001)-Oberfläche aufgebracht werden. So beschleunigt sich nicht nur die Population des D_{down} -Oberflächenzustands, sondern es verkürzt sich auch drastisch seine Lebensdauer. Dabei ist die beobachtete Dynamik unabhängig von der Goldbedeckung.

Die beschleunigte Dynamik bestätigt, dass die Goldatome mit ihrem großen Einfangquerschnitt als tiefliegende Elektronenfallen wirken und so für eine Verkürzung der Lebensdauer

³ Eine dynamische Schrittweitensteuerung ist erst zu einem späteren Zeitpunkt dieser Arbeit durch eine neue Messsoftware von Dr. Martin Teichmann möglich geworden.

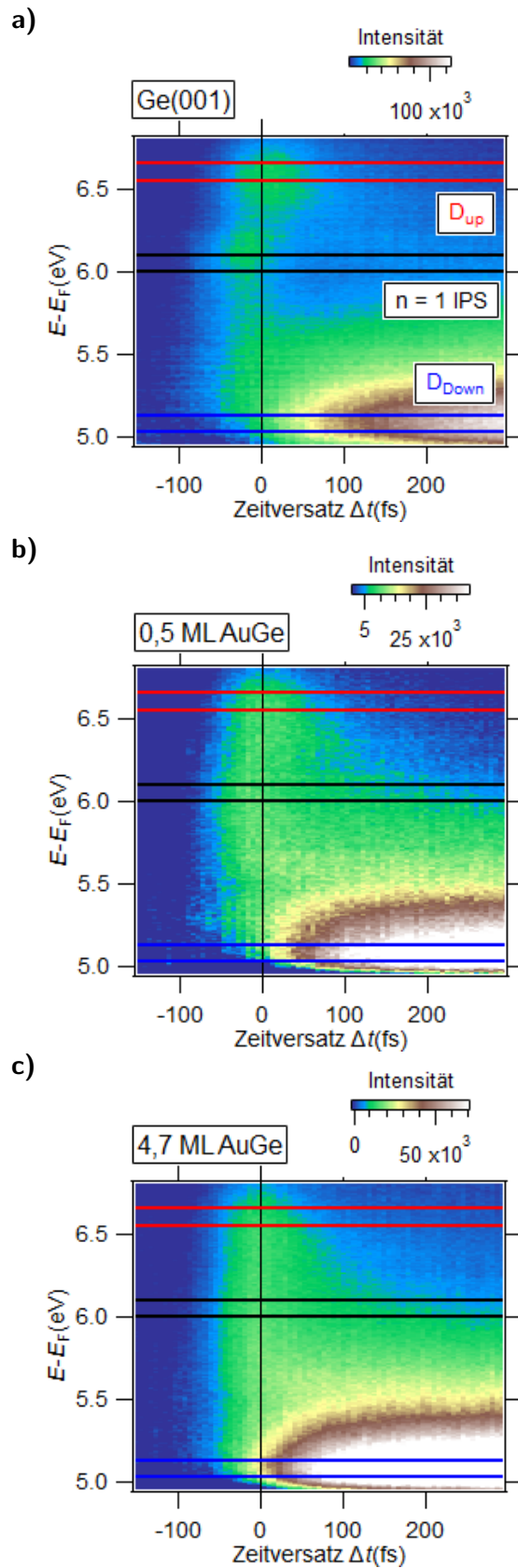


Abbildung 10.3: Einfluss von 0,5 und 4,7 ML Gold auf die Lebensdauern der Ge(001)-Oberflächenzustände. Die Lebensdauern wurden im Energiefenster zwischen den horizontalen Linien ausgewertet. Die verwendeten Photonenenergien betragen $h\nu_1 = 4,82$ eV und $h\nu_2 = 2,06$ eV.

a) Reines Ge(001). b) 0,5 ML Gold auf Ge(001). c) 4,7 ML Gold auf Ge(001).

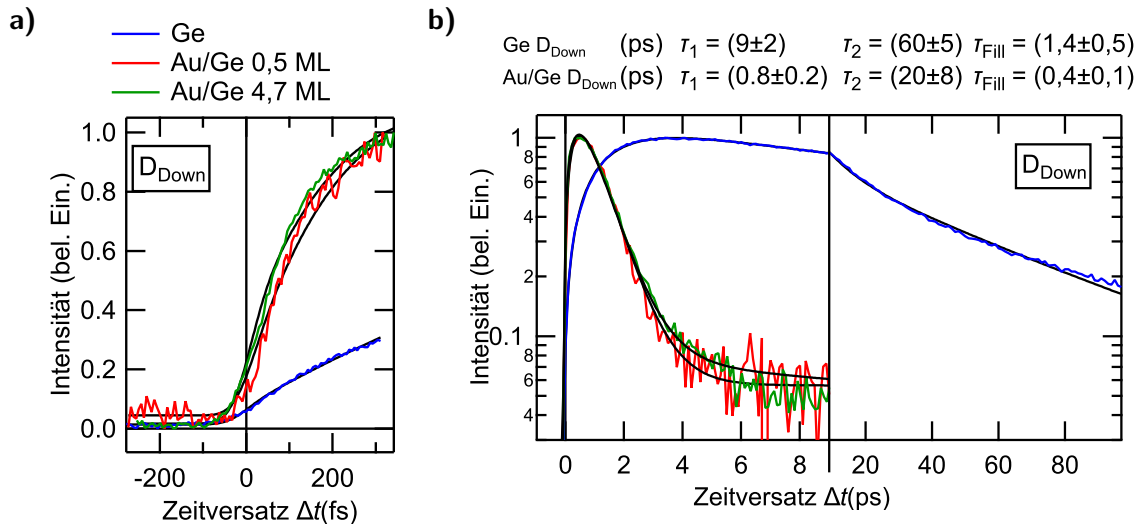


Abbildung 10.4: Einfluss von Goldatomen auf die Lebensdauer des D_{down} -Oberflächenzustands. Die Teilabbildungen zeigen unterschiedliche Bereiche der Dynamik.

a) Das Anstiegsverhalten der Intensität an der energetischen Position des D_{down} -Oberflächenzustands ($E = (5.08 \pm 0.05)$ eV) wird durch Goldatome stark beschleunigt.

b) Goldatome reduzieren die Lebensdauer des D_{down} -Oberflächenzustands. Die verwendete Goldmenge hat keinen Einfluss auf die Populationsdynamik.

angeregter Elektronen sorgen. Auch erzeugt Gold auf der Ge(001)-Oberfläche metallische Zustände an der Fermi-Energie [4], die die Zerfallszeiten verkürzen.

Auf der Ge(001)-Oberfläche bilden sich bei hohen Goldbedeckungen Kristallite. Zwischen den Kristalliten bleiben Bereiche mit Nanodrähten erhalten [146]. Dieses Schichtwachstum liefert eine Erklärung dafür, dass zwar die Intensität der Zustände, nicht aber die Lebensdauer von der Goldbedeckung der Ge(001)-Oberfläche abhängt.

Der D_{up} -Oberflächenzustand Bei einer Endzustandsenergie von ca. 6,6 eV ist im Ge(001)-Spektrum aus Abb. 10.3 a der Peak des D_{up} -Oberflächenzustands zu sehen. Die zeitabhängige 2PPE-Intensität im Energiebereich von $E = (6.05 \pm 0.05)$ eV innerhalb der ersten 10 ps nach der Anregung wird in den Teilabbildungen Abb. 10.5 a und b gezeigt. Auf einer langen Zeitskala zeigt sich ein scharfer, fast symmetrischer Peak zum Zeitnullpunkt und ein Peak mit langer Lebensdauer, dessen Intensität bei positivem Delay zunächst zunimmt. Letzterer erreicht seine maximale Intensität erst nach ca. 3 ps. Dieser Signalverlauf ist auch aus der Dissertation von *Jens Koppasch* bekannt [107], wurde aber dort nicht weiter analysiert.

Der zeitliche Verlauf des spät ansteigenden Signals ähnelt stark dem des D_{down} -Oberflächenzustands. Weiterhin ist dieser Signalverlauf auch in dem Energiebereich des weiter unten besprochenen $n = 1$ -IPS-Peaks messbar. Auf Grund der hohen Ähnlichkeit wird das Signal in allen drei Energiebereichen aus Abb. 10.3 a mit einem globalen Fit beschrieben. Der globale Fit zeigt, dass dieses Signal in den betrachteten Energiebereichen dasselbe zeitliche Verhalten hat. Daher kann das langlebige Signal dem D_{down} -Oberflächenzustand zugeordnet werden. Das Ausschmieren des Signals des intensiven D_{down} -Peaks auf benachbarte Bereiche könnte durch Elektronen verursacht werden, die in der Hemisphäre des Analysators oder an der Oberfläche der Elektronenverstärkerplatten gestreut werden und so für einen Intensitätsanstieg in benachbarten Bereichen zum D_{down} -Peak sorgen.

Der symmetrische kurzlebige Peak entsteht durch den D_{up} -Oberflächenzustand. Der Punkt maximaler Intensität des D_{up} -Oberflächenzustands ist leicht zu positiven Delays verschoben. Da es sich bei dem D_{up} -Oberflächenzustand um einen besetzten Zustand handelt, dürfte dieser keine Verschiebung aufweisen. In [107] wird die Verschiebung des D_{up} -Oberflächenzu-

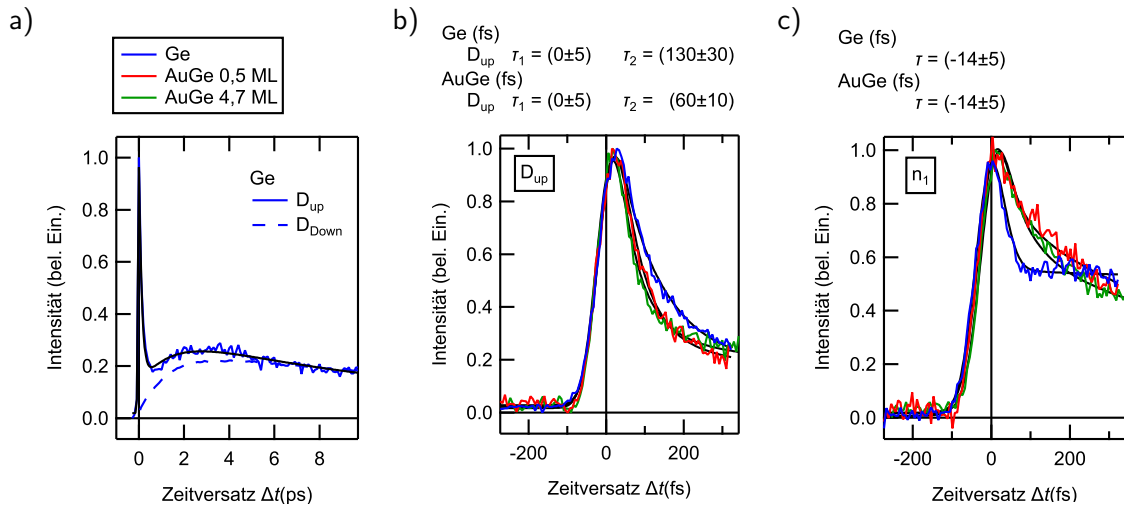


Abbildung 10.5: Einfluss von Gold auf die Lebensdauern von Germaniumoberflächenzuständen. Es wird kein Einfluss durch unterschiedliche Goldmengen (0,5 oder 4,7 ML) festgestellt.

a) Das Signal des D_{up} -Oberflächenzustands wird von einem langlebigen Signal überlagert dessen Dynamik dem des D_{down} -Oberflächenzustands gleicht.

b) Gold verringert die Lebensdauer des Zwischenzustands, der an der Photoemission des D_{up} -Oberflächenzustands beteiligt ist von 130 fs auf 60 fs.

c) Das Signal des $n = 1$ -IPS wird von mehreren Signalen überlagert deren dynamisches Verhalten denen des D_{down} - und D_{up} -Oberflächenzustands gleichen. Berücksichtigt man diese Signale, lässt sich keine Lebensdaueränderung des $n = 1$ -IPSs durch das Gold feststellen.

stands durch das Streuen von angeregten Elektronen im Leitungsband erklärt. Elektronen, die energetisch höher angeregt sind als der Zwischenzustand des D_{up} -Oberflächenzustands, geben ihre Energie schrittweise ab und streuen mit einer Zeitkonstanten von einigen 100 fs zum Leitungsbandboden. Kreuzen diese Elektronen den Zwischenzustand des D_{up} -Oberflächenzustands, kommt es zu einer Verschiebung des Peak-Maximums.

Die in dieser Arbeit bestimmte Dynamik bei der Energie des D_{up} -Peaks zeigt, dass sich das Signal aus einem Peak ohne Lebensdauer ((0 ± 5) fs) und einem Signal mit einer Lebensdauer von (130 ± 30) fs zusammensetzt⁴. Hierbei wurde der Delaynullpunkt und die Pulsbreite, die für den globalen Fit der drei Energiebereiche dieser Messung verwendet wurden, über eine Referenzmessung auf einer Cu(111)-Probe bestimmt. Während das Signal ohne Lebensdauer dem besetzten D_{up} -Oberflächenzustand entspricht (vgl. [107]), kann das Signal mit einer Lebensdauer von (130 ± 30) fs der Relaxation von angeregten Elektronen im Energiebereich, in dem auch der 2PPE-Zwischenzustand vom D_{up} -Oberflächenzustand liegt, zugeordnet werden.

In den zeitaufgelösten 2PPE-Messungen an den Au/Ge(001)-Proben zeigt sich wiederum die Überlagerung mit dem Signal des D_{down} -Oberflächenzustands wie an Ge(001)-Proben. Daher wird der D_{down} -Oberflächenzustand bei Au/Ge(001)-Proben auch in einem globalen Fit einbezogen. Das Signal in Höhe des D_{up} -Oberflächenzustands setzt sich auch auf Au/Ge(001)-Proben aus zwei Komponenten zusammen. Eine Komponente zeigt keine Lebensdauer, die andere hat eine Lebensdauer von (60 ± 10) fs. Diese zwei Komponenten werden für den globalen Fit benötigt, wenn für alle Energiebereiche der Messung die aus der Referenzmessung bestimmten Werte für den Delaynullpunkt und die Pulsbreite verwendbar sein sollen.

Wie zu erwarten ist, ändert das Gold nicht das Zeitverhalten des besetzten D_{up} -Oberflächenzustands. Jedoch erhöht sich die Zerfallsrate der Elektronen im Energiebereich des

⁴ Die Überlagerung mit dem Signal des D_{down} -Oberflächenzustands wurde weiter oben besprochen.

Zwischenzustands, wodurch sich diese Zerfallskomponente auf (60 ± 10) fs verkürzt. Dies kann wiederum auf den hohen Streuquerschnitt der Goldatome zurückgeführt werden.

Der $n = 1$ -Bildladungszustand Das Signal des $n = 1$ -IPS wird von den Signalen des D_{up} - und des D_{down} -Oberflächenzustands überlagert. Daher müssen bei der Auswertung der Dynamik des IPS von Ge(001)- und Au/Ge(001)-Proben die beiden weiteren Oberflächenzustände in einem *globalen Fit* mit berücksichtigt werden. Der Fit aus Abb. 10.5 c zeigt, dass der $n = 1$ -IPS auf beiden Probenarten eine Lebensdauer von (14 ± 5) fs hat. Das absorbierte Gold beeinflusst demnach nicht die Lebensdauer des $n = 1$ -IPS.

10.3 Elektronische Signatur der Goldnanodrähte

Die Auswertungen der vorherigen Kapitel geben klare Anzeichen für das Vorliegen von D_{up} - und D_{down} -Oberflächenzuständen nach dem Bedampfen der Germaniumoberfläche mit Gold. Es bleibt die Frage zu klären, ob sich auch eindimensionale Ketten auf der Oberfläche gebildet haben. Das Vorliegen von Nanodrähten kann durch die Reproduktion der Messung aus Abb. 8.13 a bestätigt werden. Hierzu müssen Messungen in direkter Photoemission über einen großen Winkelbereich durchgeführt werden. Die Photonenenergie des für diese Arbeit verwendeten Laseraufbaus ist auf 6,23 eV beschränkt. Im Gegensatz dazu wurden die Daten aus Abb. 8.13 mit Synchrotronstrahlung mit einer Photonenenergie von 100 eV aufgenommen. Daher ist zu erwarten, dass auf Grund unterschiedlicher Matrixübergangselemente ein Vergleich nicht ohne Weiteres möglich ist. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass es durch Au/Ge(001)-Ge(001)-Differenzmessungen trotzdem möglich ist das Signal der metallischen Bänder (Elektronentaschen) bei $k_{\parallel} \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ zu reproduzieren, das von *Schäfer et al.* (z.B. [5, 149]) beobachtet wird.

Weiterhin wird die Dynamik von angeregten (heißen) Elektronen und Löchern der Au/Ge(001)-Oberfläche untersucht und mit denen der Ge(001)-Oberfläche verglichen. Es zeigt sich, dass Gold die Elektronendynamik in der Nähe des Fermi-Niveaus stark beeinflusst. Weiterhin gibt es Anzeichen für eine Asymmetrie in der Lebensdauer von Elektronen und Löchern. Die Lebensdauer angeregter Löcher wird im Gegensatz zu der angeregter Elektronen mit sinkendem Abstand zum Fermi-Niveau größer. Dieser Effekt wird bei einer Probe, die durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird, noch deutlich stärker und wird als Anzeichen für ein 1D-System mit nichtlinearer Dispersion gewertet.

10.3.1 Untersuchungen mit direkter Photoemission

Photoemissionsmessungen der Gruppe um *Jörg Schäfer* zeigen, dass sich auf goldbedampften Ge(001)-Proben besetzte Elektronentaschen an der Fermi-Energie bilden [4, 5, 149]. Die Elektronentaschen wurden auf n-dotierten Proben nachgewiesen. Wie in Abb. 8.13 a dargestellt, weisen die Elektronentaschen eine parabolische Dispersion auf. Sie befinden sich symmetrisch um den Γ -Punkt bei ca. $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ und schneiden die Fermi-Energie symmetrisch zu ihrer maximalen Bindungsenergie von (100 ± 50) meV in einem Abstand von $0,06 \text{ \AA}^{-1}$. Die Breite der Bänder der Elektronentaschen beträgt 100 meV bei 15 K. Sie können mit Nanodrähten der Au/Ge(001)-Oberfläche in Verbindung gebracht werden. In den Elektronentaschen soll sich ein Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeits-Verhalten der Elektronen und Löcher zeigen [149]. Des Weiteren können in Abhängigkeit der Photonenenergie noch Signale von Germaniumvolumenbändern ausgemacht werden [5].

Um die Elektronentaschen zu untersuchen, werden in dieser Arbeit Experimente in direkter Photoemission bei Anregungsenergien von $h\nu = 6,23$ eV (vierte Harmonische des Ti:Saphir-Lasers) durchgeführt.

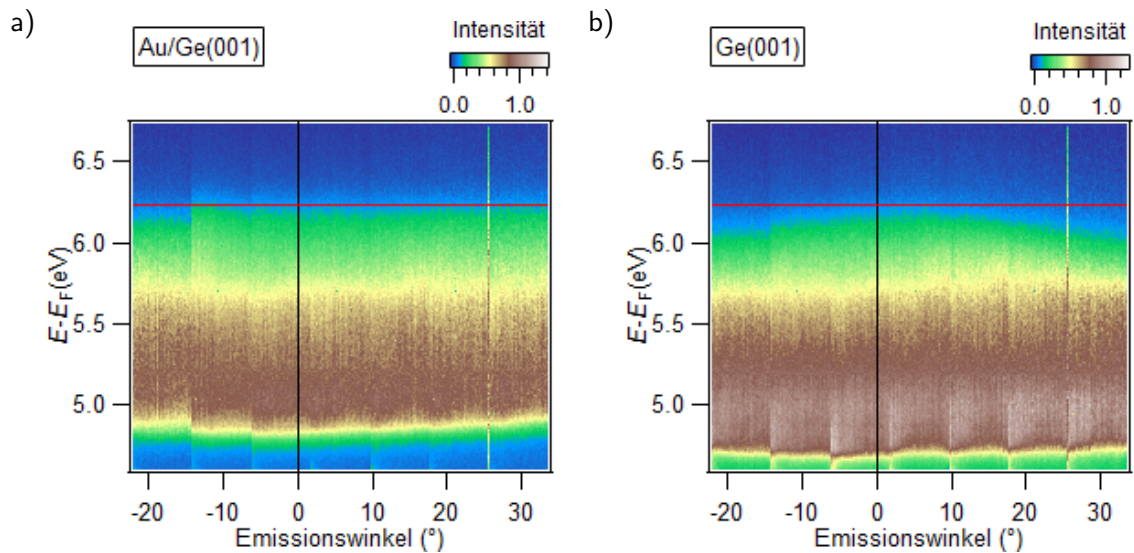


Abbildung 10.6: Direkte Photoemissionen von Au/Ge(001) und Ge(001) mit $h\nu = 6,23$ eV Photonenenergie. Die abgebildeten Falschfarbendarstellungen entstehen durch das Zusammenfügen von acht Einzelmessungen, bei denen die Probenoberfläche in Bezug zum Analysator gedreht wird.

a) Messungen einer Au/Ge(001)-Probe.

b) Messungen der Ge(001)-Probe aus a), bevor sie mit Gold bedampft wurde.

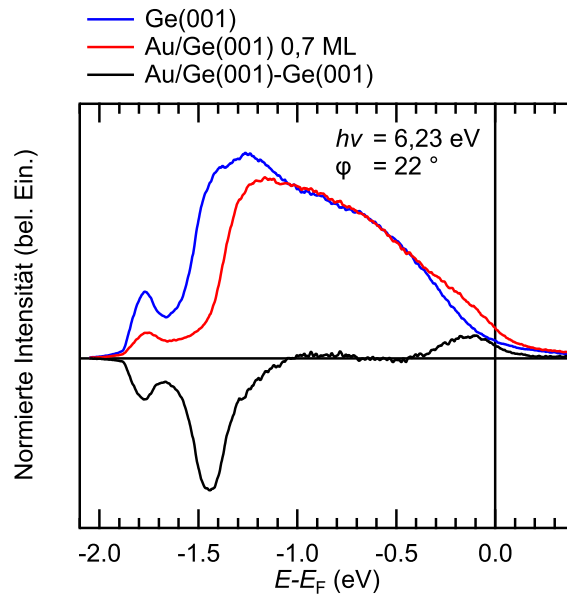
Nachweis von goldinduzierten Nanodrähten auf Ge(001) Abbildung 10.6 a zeigt eine winkelaufgelöste Messung einer Au/Ge(001)-Probe, die durch das Zusammenfügen von sieben Einzelmessungen für verschiedene Orientierungen der Probenoberfläche relativ zur Analysatorachse entsteht. Die Fermi-Energie liegt bei $E_F = 6,23$ eV und wird durch eine rote horizontale Linie in Abb. 10.6 a dargestellt. Unterhalb von 4,8 eV zeigen die Messungen ein Signal von im Analysator gestreuten Elektronen. Um Schwankungen in der Laserintensität und die Winkelabhängigkeit der Analysatorempfindlichkeit auszugleichen, wurden die Daten 1 eV unterhalb der Fermi-Energie normiert. Hierdurch kristallisiert sich die winkelabhängige Struktur der Messungen deutlicher heraus. Dabei werden die Ergebnisse nicht beeinflusst, wie die Darstellung der nicht normierten Spektren im Anhang B.5.2 zeigt. Oberhalb von 4,8 eV zeigt die Messserie über den ganzen Winkelbereich ein breites, zum größten Teil unstrukturiertes Signal (Abb. 10.6 a). Bei Energien von ca. 5,6 eV ist eine leicht erhöhte Intensität bei betragsmäßig größeren Winkeln im Vergleich zur Normalemission zu erkennen.

Die Messserie aus Abb. 10.6 a weicht stark von der Messung aus Abb. 8.13 a von Schäfer *et al.* ab. In dieser Darstellung ist kein Signal zu erkennen, das den Elektronentaschen zugeordnet werden kann. Das Signal wird von einer breiten, unstrukturierten Elektronenverteilung dominiert.

Um die winkelabhängigen Änderungen in direkter Photoemission, die durch die Adsorption von Gold verursacht werden, hervorzuheben, zeigt Abb. 10.6 b eine Falschfarbendarstellung einer Messung derselben Ge(001)-Probe, bevor sie mit Gold bedampft wurde (1 eV unterhalb der Fermi-Energie normiert). Die Messungen der Ge(001)-Oberfläche aus Abb. 10.6 b haben große Ähnlichkeiten mit den Au/Ge(001)-Messungen aus Abb. 10.6 a.

Auffällig ist die schon vorher besprochene Erhöhung der Austrittsarbeit, nachdem die Probe mit Gold bedampft wurde. Im Gegensatz zur Au/Ge(001)-Oberfläche ist für die Ge(001)-Oberfläche die Photoemissionsintensität bei einer Energie von 5,6 eV in Normalrichtung maximal und fällt zu größeren Winkeln ab. Wie schon in meiner Diplomarbeit [106] und in [107] dargelegt, zeigen Photoemissionsmessungen von Ge(001) mit einer Anregungsenergie von 6,23 eV kein klar erkennbares Signal des D_{up} -Oberflächenzustands oder Δ_5 -Volumenbands. Offensichtlich gibt es keine geeigneten Endzustände in der direkten

Abbildung 10.7: Elektronenverteilungskurven (EDCs) direkter Photoemission von Ge(001) und Au/Ge(001) bei einem Emissionswinkel von 22° und einer Normierung 1 eV unterhalb der Fermi-Energie und die Differenz beider Messungen. Die EDCs wurden um die Photonenenergie von 6,23 eV verschoben. Das schwarze Differenzsignal hat bis ca. 300 meV unterhalb der Fermi-Energie einen Bereich positiver Signalintensität.



Photoemission.

Um den Einfluss des Goldes auf Ge(001)-Proben zu untersuchen, sind in Abb. 10.7 EDCs von beiden Teilabbildungen aus Abb. 10.6 bei einem Emissionswinkel von 22° gezeigt, die 1 eV unterhalb der Fermi-Energie normiert wurden. Diese Darstellung zeigt, dass die unstrukturierten breiten Signale der Au/Ge(001)-Oberfläche und der Ge(001)-Oberfläche bei höheren Emissionswinkeln dicht unterhalb der Fermi-Energie leicht voneinander abweichen. Bei höheren Bindungsenergien sind die Abweichungen geringer und die EDCs der beiden Messungen verlaufen nahezu parallel zueinander.

Die winkelabhängigen Abweichungen zwischen Au/Ge(001)- und Ge(001)-Messungen können durch Differenzbildung beider Datensätze aus Abb. 10.6 untersucht werden. Bei dieser Vorgehensweise wird das Signal der Nanodrähte von dem der Ge(001)-Oberfläche separiert. Hierbei wird angenommen, dass die Absorption von Gold das Signal der Ge(001)-Oberfläche nicht beeinflusst. Weiterhin setzt diese Methode voraus, dass der Abstand zwischen der Fermi-Energie und dem Valenzbandmaximum ($E_F - \text{VBM}$) sich durch die Absorption von Gold nicht ändert. Da das Gold für eine zusätzliche Dotierung der Oberfläche sorgt, darf diese Annahme im Normalfall nicht gemacht werden. Die Germaniumproben in dieser Arbeit haben nach den Berechnungen in Abschnitt B.2 einen Abstand der Fermi-Energie zum Valenzbandmaximum von $E_F - \text{VBM} = 137 \text{ meV}$. Das aufgedampfte Gold sorgt dafür, dass die Fermi-Energie durch die metallischen Zustände 135 meV oberhalb des Valenzbandmaximums gepinnt wird (Kapitel 10.1). Daher weisen die Ge(001)- und die Au/Ge(001)-Oberflächen den gleichen Abstand von der Fermi-Energie zum Valenzbandmaximum auf, sodass es möglich ist die Differenz der Spektren zu bilden.

Die Differenz der Au/Ge(001)-Messungen und der Ge(001)-Messungen wird in Abb. 10.8 gezeigt. Man erkennt, dass dieses Verfahren über einen großen Winkelbereich stetige Ergebnisse liefert.

Vergleich mit Literaturwerten Um diese Daten mit den Literaturwerten von Schäfer *et al.* vergleichen zu können, wurden die winkelabhängigen Daten mit Formel (B.16) in k_{\parallel} -Werte umgerechnet. Das Ergebnis der Umrechnung ist in Abb. 10.9 dargestellt.

Die Berechnung zeigt zwei Bereiche erhöhter Elektronendichten rechts und links des Γ -Punkts. Diese werden im Weiteren als *Elektronentaschen* bezeichnet. Die Bereiche sind nicht symmetrisch um den Γ -Punkt verteilt (Verschiebung des Mittelpunkts zwischen den Taschen: $k_{\parallel}^{\text{Mitte}} \approx 0,06 \text{ \AA}^{-1}$; $\varphi \approx 5,6^\circ$). Weiterhin erkennt man in dem Differenzspektrum

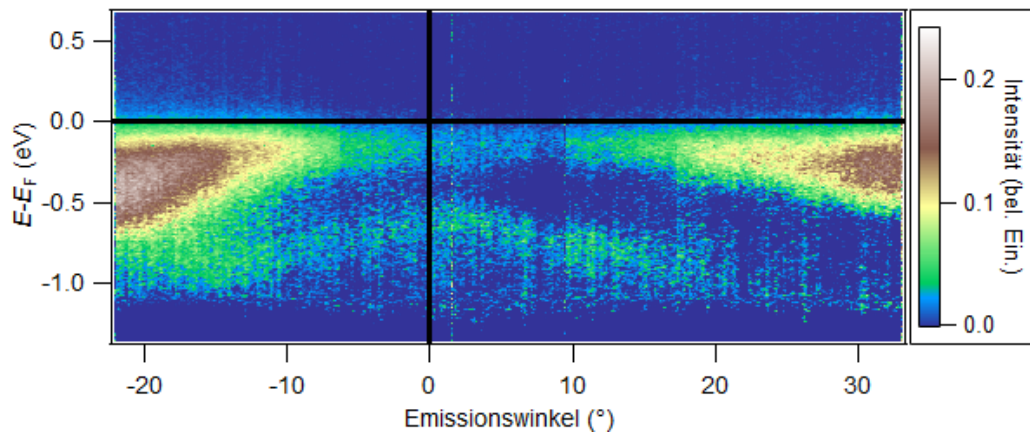


Abbildung 10.8: Differenz der Photoemissionsspektren von Au/Ge(001) und Ge(001) nach Normierung der Einzelspektren bei $E - E_F = -1$ eV. Photonenenergie $h\nu = 6,23$ eV.

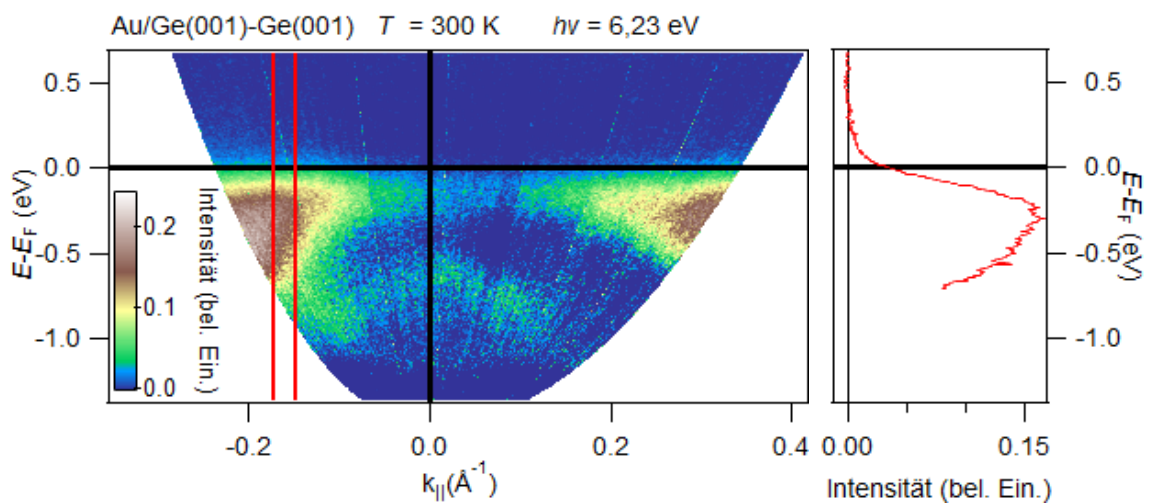


Abbildung 10.9: $k_{||}$ -abhängiges monochromatisches Differenzspektrum der Au/Ge(001)-Messungen und der Ge(001)-Messungen aus Abb. 10.6. Im Differenzspektrum zeigen sich Signale, die den charakteristischen Elektronentaschen-Signalen von mit Gold bedampften Ge(001)-Proben aus [5] ähneln. Weiterhin ist ein Signal mit negativer Dispersion unterhalb der Elektronentaschen erkennbar. Die EDC wurde aus den Daten neben dem Bandminimum der Elektronentasche zwischen den beiden roten Linien gebildet. Die weißen Bereiche sind in der Messung nicht zugänglich.

einen Bereich geringerer Intensität und negativer Dispersion leicht unterhalb der Elektronentaschen bei einer minimalen Bindungsenergie von ca. -500 meV. Auch bei diesem *Band* ist der Punkt minimaler Bindungsenergie leicht zum Γ -Punkt verschoben ($k_{\parallel}^{\text{Mitte}} \approx 0,02 \text{ \AA}^{-1}$; $\varphi \approx 1,5^\circ$). Eine Abweichung von $\varphi \approx 1,5^\circ$ kann über eine verkippte Ausrichtung der Probe entstehen. Zudem könnte eine messaufbaubedingte Intensitätsasymmetrie im Elektronensignal eine weitere Abweichung von der Symmetrie bewirken. Für den verwendeten Aufbau wurde eine solche Asymmetrie bereits in den Arbeiten [107, Abb. 5.18] und [96, Abb. 5.30] festgestellt. Die Spiegelsymmetrie wird durch den festen Einfallswinkel des Lichts von 45° bezogen auf die Analysatorachse gebrochen.

Trotz dieser Asymmetrie ähnelt das Differenzspektrum den Messungen mit direkter Photoemission von *Schäfer et al.* aus [5, 149] und [4], wie Abb. 8.13 a zeigt. Das Signal zwischen den beiden Elektronentaschen um $k_{\parallel} = 0$ in Abb. 10.9 kann wahrscheinlich auf eine leichte Änderung des Abstands der Fermi-Energie zum Valenzbandmaximum zwischen Ge(001) und Au/Ge(001) zurückgeführt werden. Durch eine leichte Abweichung dieses Abstands könnten Germaniumvolumenbänder im Differenzspektrum sichtbar werden. Ein reines Au-induziertes Band wurde in diesem $E(k_{\parallel})$ -Bereich nicht beobachtet.

Neben diesem Band und der geringen Asymmetrie der Position der beiden Elektronentaschen weisen die Spektren von *Schäfer et al.* und die Messungen dieser Arbeit bei genauerer Betrachtung noch weitere Unterschiede auf. So können z.B. die Taschen nicht als Bänder erkannt werden. Vielmehr bilden die Elektronentaschen breite Bereiche, die erhöhte Intensitäten aufweisen. Die Bereiche haben eine Breite von $\Delta E \approx 250$ meV, wohingegen die Breite der Bänder der Elektronentaschen in der Literatur mit 100 meV angegeben wird. Diese Verbreiterung kann auf die spektrale Breite der fs-Laserpulse und eine Verbreiterung der Bänder auf Grund stärkerer Streuung bei der Photoemission mit $6,23$ eV im Vergleich zur Photoemission mit 100 eV zurückgeführt werden. Eine überwiegend elastische Streuung führt zu einer Umverteilung der Momente und sollte bei niedrigen kinetischen Energien stärker ausfallen.

So kann für die Elektronentaschen auch die Lage der Bandböden im k -Raum mit dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau nur ungenau bestimmt werden. Aus den aufgenommenen Daten lässt sich aber erkennen, dass der Abstand der Bandböden der beiden Elektronentaschen zueinander größer sein muss als $\Delta k_{\parallel} > 0,49 \text{ \AA}^{-1}$. In den Messungen von *Schäfer et al.* beträgt der Abstand der Bandböden der Elektronentaschen $\Delta k_{\parallel}^{E_F} \approx 0,4 \text{ \AA}^{-1}$.

Auch wenn die Dispersion der goldinduzierten Bänder nicht aufgelöst werden kann, lässt sich aus dem Verlauf der Elektronentaschen aus Abb. 10.9 doch erkennen, dass die Bandminima mindestens einen Abstand von (300 ± 100) meV zur Fermi-Energie haben. Bei den Vergleichsmessungen von *Schäfer et al.* beträgt dieser Abstand (100 ± 50) meV [4]. Daher haben die Elektronentaschen in den hier gezeigten Messungen eine höhere Bindungsenergie. Da *Schäfer et al.* n-dotierte Proben verwenden, ist dies unter der Annahme, dass die Elektronentaschen an das VBM koppeln, überraschend. Der Abstand E_F -VBM ist für n-dotierte Proben größer als bei p-dotierten Proben. Ein Pinnen der Fermi-Energie an die metallischen Zustände liefert eine Erklärung für dieses Verhalten. Demnach sorgt das Gold dafür, dass es auf n-dotierten Proben zu einer starken Bandverbiegung an der Oberfläche kommt. Durch das Pinnen zeigen n- und p-dotierte Proben, nachdem sie mit Gold bedampft wurden, dieselbe Oberflächenbandstruktur (den gleichen Abstand E_F -VBM).

Werden n-dotierte Ge(001)-Proben verwendet, die einen deutlich anderen Abstand von der Fermi-Energie zum Valenzbandmaximum haben, können die Elektronentaschen nicht durch Bildung der Differenz von Au/Ge(001)- und Ge(001)-Messungen sichtbar gemacht werden. Dies wird an einem Beispiel in Abschnitt B.5.1 gezeigt. Dieser Umstand bestärkt die Vermutung, dass das Gold eine starke Bandverbiegung und ein Pinnen der Fermi-Energie verursacht.

Zusammenfassung In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die am Synchrotron aufgenommenen Daten mittels Laserphotoemission im Labor reproduziert werden können. Die allgemeinen Eigenschaften der Elektronentaschen, die von *Schäfer et al.* bestimmt wurden, konnten bestätigt werden.

Im folgenden Kapitel wird die Dynamik von Elektronen und Löchern in diesen goldinduzierten Elektronentaschen vorgestellt.

10.3.2 Elektron- und Lochdynamik in den Nanodrähten des Au/Ge(001)-Systems

Nachdem im vorherigen Kapitel der spektroskopische Nachweis geführt werden konnte, dass sich auch auf den im Rahmen dieser Doktorarbeit präparierten Au/Ge(001)-Proben Nanodrähte bilden, werden im Folgenden die Ergebnisse zur Elektron- und Lochdynamik in diesen Drähten vorgestellt und analysiert. Hierfür werden Ge(001)- und Au/Ge(001)-Proben mit winkel- und zeitauflösenden 2PPE-Messungen untersucht. Der Fokus dieser Arbeit liegt hierbei auf dem Bereich der Elektronentaschen, da diese den goldinduzierten Nanodrähten der Au/Ge(001)-Proben zugeordnet werden. Es wird gezeigt, dass die Elektron- und Lochdynamik im Bereich der Elektronentaschen stark von der der reinen Ge(001)-Oberfläche abweicht und im Prinzip den Vorhersagen von *Karzig et al.* [6] (Kapitel 8.3.1) folgt. Gemäß dieser theoretischen Beschreibung sollten die Lebensdauern angeregter Photolöcher nahe unterhalb der Fermi-Energie bei tiefen Temperaturen deutlich größer sein als die angeregter Elektronen nahe oberhalb des Fermi-Niveaus.

Um die Dynamik zu bestimmen, wird das System mit einem Laserpuls mit einer Photonenenergie von $h\nu_2 = 1,55 \text{ eV}$ angeregt⁵, wodurch Elektronen aus besetzten Zuständen nahe der Fermi-Energie in unbesetzte Zustände oberhalb der Germaniumbandlücke angeregt werden. Die Pulsdauer wurde mittels eines Autokorrelators auf ca. 60 fs bestimmt. Ein zweiter Laserpuls mit einer Photonenenergie⁶ von $h\nu_1 = 6,23 \text{ eV}$ sorgt, wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, für die direkte Photoemission angeregter und nicht angeregter Elektronen. Die durch die Auswertung bestimmte Kreuzkorrelierte betrug ca. 120 fs, woraus sich eine Pulsdauer für $h\nu_1$ von ca. 100 fs ergibt.

Abbildung 10.10 zeigt exemplarische Einzelspektren bei vier verschiedenen Verzögerungen. Da die pump-induzierte, relative Signaländerung klein ist, wird ein quasistatisches Signal, das sich durch Mittelung von fünf Messpunkten bei hohem Zeitversatz ergibt, als Untergrund von allen Einzelmessungen abgezogen. Bei diesen untergrundbereinigten Spektren zeigt sich die Elektronendynamik als eine Intensitätszunahme oberhalb der Fermi-Energie, während sich die Dynamik der Löcher (ein Fehlen von Elektronen) in einer negativen Intensität unterhalb der Fermi-Energie äußert. Mit anderen Worten, im Folgenden wird die zeitliche Änderung der Elektronenverteilung durch den anregenden Laserpuls analysiert.

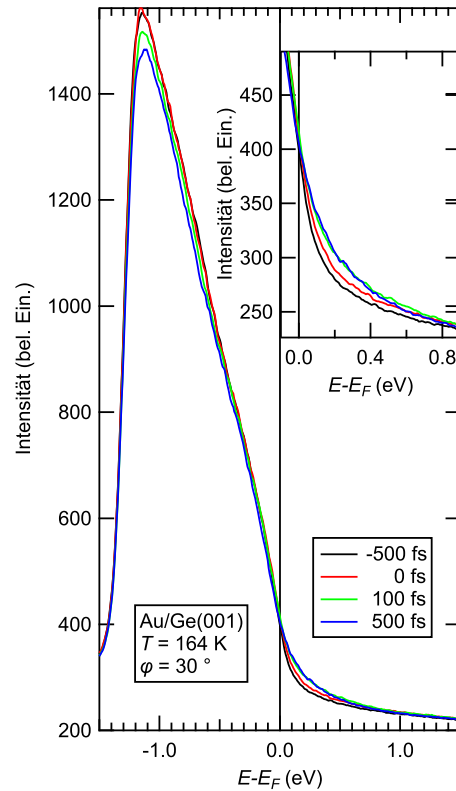
Um Aussagen über die Lebensdauern der angeregten Ladungsträger treffen zu können, werden die zeit- und winkelaufgelösten Spektren über einen Winkelbereich von $\pm 4^\circ$ um den nominellen Winkel integriert. Beispiele der so entstandenen Intensitätskarten bezüglich des Zeitversatzes zwischen Anrege- und Abfragepuls und der Energie $E - E_F$ sind für einen nominellen Winkel von $\varphi = 30^\circ$ und eine Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ in Abb. 10.11 a für Ge(001) und Abb. 10.11 b für Au/Ge(001) dargestellt. Abbildung 10.11 c zeigt solch eine Darstellung für eine Au/Ge(001)-Probe bei $\varphi = 30^\circ$ und einer Proben temperatur von ca. 160 K⁷.

⁵ Fluenz ca. $1500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

⁶ Die Intensität lag unterhalb der Messgenauigkeit des Leistungsmessgeräts.

⁷ Auf Grund der Tatsache, dass die Probe auf einem transferierbaren Probenplättchen zur Direktstromheizung (Abb. 3.18) nur eine geringe thermische Ankopplung an den Manipulator hat, wird die Probe trotz ständiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff durch die intensiven 1,55 eV-Laserpulse deutlich erwärmt.

Abbildung 10.10: Darstellung des nicht normierten Signals der 2PPE-Messung. Die schwarze Kurve bei $\Delta t = -500$ fs entspricht dem Untergrund. Der Einfluss des Pumpasers ist im Vergleich zur Gesamtintensität gering. In dem Inset ist der Bereich um die Fermi-Energie vergrößert dargestellt.



Zur Bestimmung der Elektron- und Lochdynamik werden aus den Intensitätskarten Energieschnitte mit einer Breite von $\Delta E = 100$ meV extrahiert. Die erhaltenen zeitaufgelösten Kurven werden anschließend mit einem Modell gefittet, das aus einer Faltung von zwei einfachen Exponentialfunktionen mit einer Gauß-Kurve besteht (Formel (3.13)). Der Gauß-Peak berücksichtigt hierbei die Pulsdauer beider Laserpulse. Die Gauß-Breite beträgt 120 fs. Die Amplituden der Exponentialfunktionen können positive und negative Werte annehmen. Positive Werte im Energiebereich oberhalb der Fermi-Energie entsprechen dem Zerfall der angeregten Elektronenpopulation, während negative Amplituden in diesem Bereich das Befüllen des Zustands durch Elektronen aus höher angeregten Zuständen beschreiben. Unterhalb der Fermi-Energie hingegen entsprechen negative Amplituden dem Zerfall der angeregten Lochpopulation, während positive Amplituden der Exponentialfunktionen auf das Füllen der Lochzustände aus tieferliegenden Zuständen hinweisen.

Abbildung 10.12 zeigt die Dynamik angeregter Ladungsträger bei ausgewählten Energieschnitten der Ge(001)-Messung aus Abb. 10.11 a ober- und unterhalb der Fermi-Energie. Der ausgewählte Winkelbereich beträgt $\varphi = (30 \pm 4)^\circ$. Das 2PPE-Signal wurde dafür jeweils über 100 meV breite Energiebereiche um die gestrichelten Linien in Abb. 10.11 a integriert. Somit zeigen sie beispielhaft das Verhalten von angeregten Ladungsträgern in dem Bereich $E(k)$ ober- und unterhalb der Fermi-Energie, in dem für Au/Ge(001)-Proben die Elektronentaschen auftreten. Die Änderung der EDCs mit dem Zeitversatz sind im oberen Feld der Abb. 10.15 a dargestellt. Dabei entspricht die Farbkodierung der vertikalen Linien aus Abb. 10.11.

Analoge Darstellungen für Au/Ge(001)-Proben bei $T = 300$ K und $T = 164$ K sind in den Abbildungen 10.13 und 10.14 gezeigt. Die Schnitte wurden aus den Daten von Abb. 10.11 b und Abb. 10.11 c extrahiert. Auch zu diesen Kurven sind die EDCs in den oberen Feldern der Abb. 10.15 b und c dargestellt.

Die sich aus den Fits ergebenden Zeitkonstanten in Abhängigkeit vom Energieabstand zur Fermi-Energie sind in den unteren Feldern der Abb. 10.15 a bis c zusammengefasst. Hierbei kennzeichnen gefüllte Kreise Zerfallsprozesse, leere Dreiecke Füllprozesse. Die mittleren und

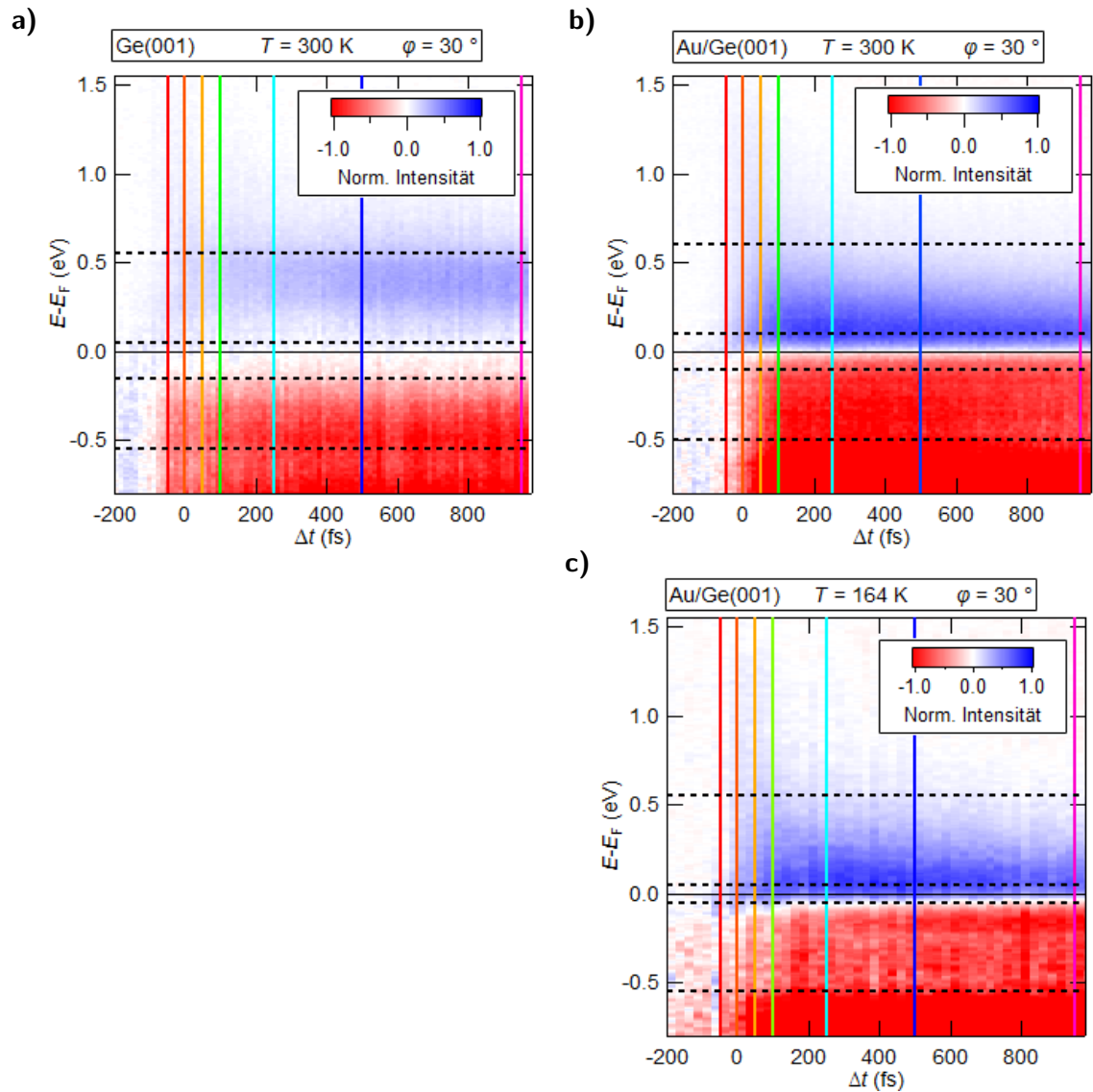


Abbildung 10.11: Darstellungen von winkelintegrierten ($\pm 4^\circ$) 2PPE-Messungen bei einem mittleren Emissionswinkel von $\varphi = 30^\circ$, aufgetragen gegen den Zeitversatz Δt der verwendeten Laserpulse. Die horizontalen, gestrichelten Linien bzw. die farbigen, vertikalen Linien kennzeichnen Energien bzw. Zeiten, für die Schnitte in dieser Arbeit in Abb. 10.12–10.14 bzw. 10.15 im oberen Feld gezeigt werden.

- a) Reines Ge(001) bei $T = 300$ K.
- b) Au/Ge(001) bei $T = 300$ K.
- c) Au/Ge(001) bei $T = 164$ K.

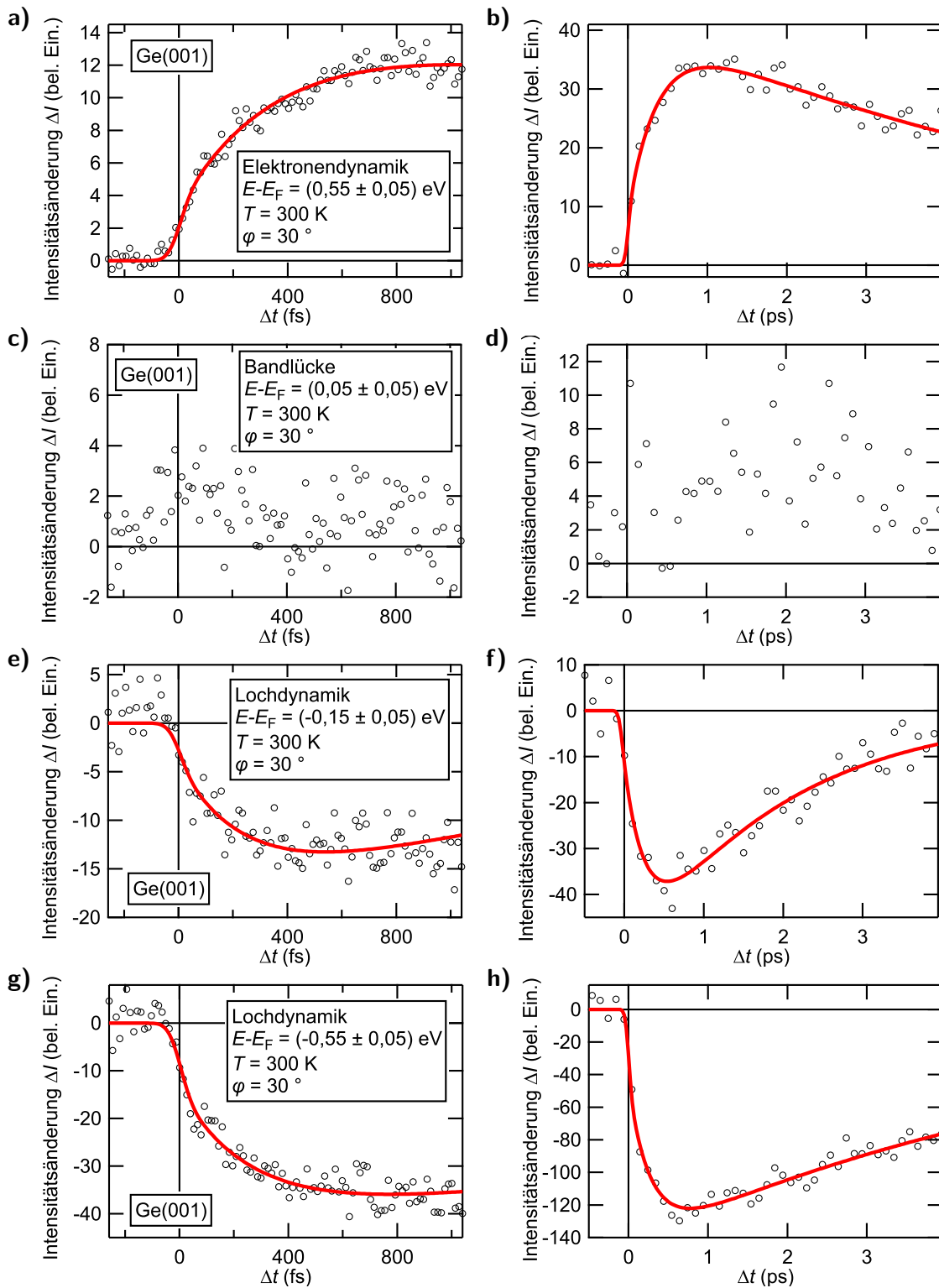


Abbildung 10.12: Delayabhängige Intensitätskurven einer Ge(001)-Probe bei $\varphi = 30^\circ$, $T = 300 \text{ K}$ und verschiedenen Energien auf unterschiedlichen Zeitskalen (a, c, e und g -250–1000 fs $\Delta t = 13$ fs und b, d, f, und h -0,5–4 ps $\Delta t = 100$ fs) mit entsprechenden Fits.

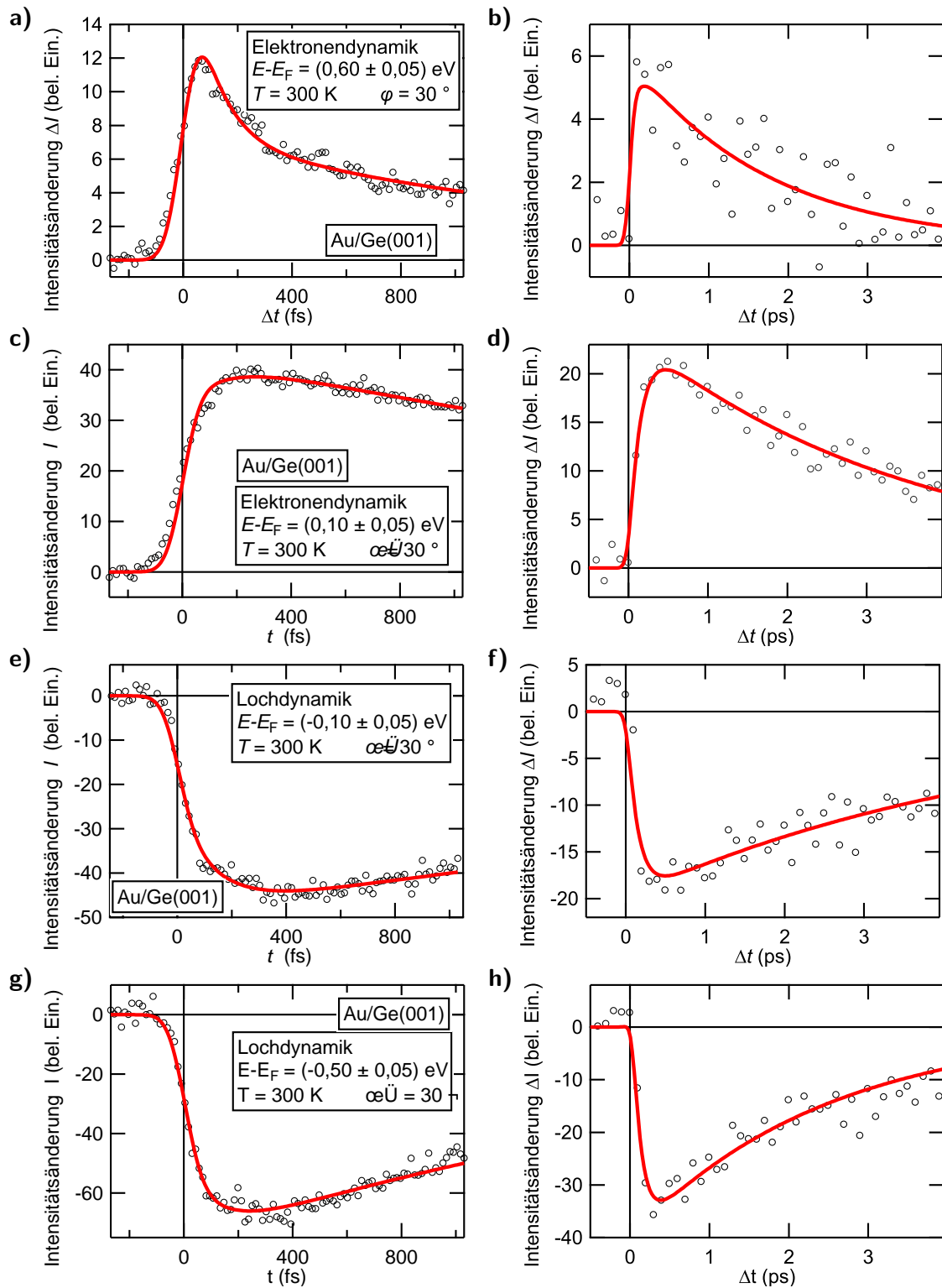


Abbildung 10.13: Delayabhängige Intensitätskurven einer Au/Ge(001)-Probe bei $\varphi = 30^\circ$, $T = 300 \text{ K}$ und verschiedenen Energien auf unterschiedlichen Zeitskalen (a, c, e und g -250–1000 fs $\Delta t = 13 \text{ fs}$ und b, d, f, und h -0,5–4 ps $\Delta t = 100 \text{ fs}$) mit entsprechenden Fits.

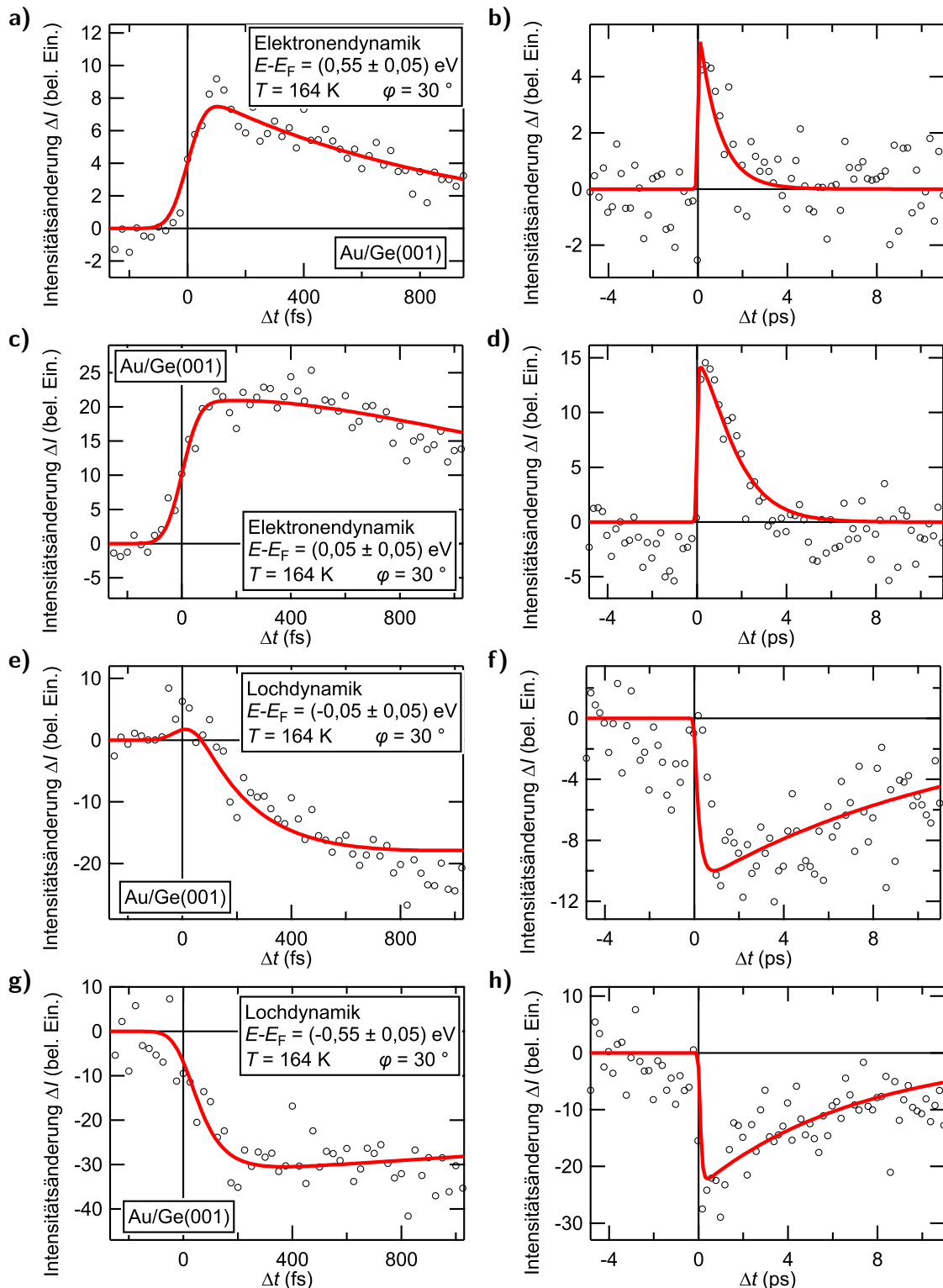


Abbildung 10.14: Delayabhängige Intensitätskurven einer Au/Ge(001)-Probe bei $\varphi = 30^\circ$, $T = 164$ K und verschiedenen Energien auf unterschiedlichen Zeitskalen (a, c, e und g -250–1000 fs $\Delta t = 25$ fs und b, d, f, und h -5–11 ps $\Delta t = 200$ fs) mit entsprechenden Fits.

unteren Teilabbildungen zeigen unterschiedliche Zeitintervalle von $\Delta t = 0 - 18$ ps und von $\Delta t = 0 - 1,5$ ps.

10.3.2.1 Relaxationsdynamik der reinen Ge(001)-Oberfläche

Für die Interpretation der Relaxationsprozesse angeregter Ladungsträger auf Ge(001) ist die Kenntnis der elektronischen Struktur dieser Oberfläche wichtig. Die oberflächenprojizierte Bandstruktur von Ge(001) ist in Abb. 10.16 mit dem Valenzband, dem Leitungsband und den Oberflächenzuständen D_{up} und D_{down} gezeigt. Weiterhin sei noch einmal auf die Arbeit von *Jens Koppasch* verwiesen [107], in der die Elektronendynamik an der Ge(001)-Oberfläche, insbesondere im unbesetzten *Dangling Bond* D_{down} mittels 2PPE-Spektroskopie untersucht wurde.

Elektronendynamik Bei der Anregung der Ge(001)-Oberfläche durch einen Laserpuls mit einer Energie von 1,55 eV werden Elektronen aus dem Valenzband über die Germaniumbandlücke in das Leitungsband angeregt (Abb. 10.16 a). Nach dieser Anregung relaxieren die Elektronen in etwa 100 fs durch Elektron-Elektron-Streuung im Leitungsband zu dessen niederenergetischer Kante und in das Band des D_{down} -Oberflächenzustands in Richtung dessen Minimums (Abb. 10.16 b). Bei $k_{\parallel} = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ hat die Leitungsbandkante einen größeren energetischen Abstand zum VBM als das Leitungsbandminimum (LBM) am Γ -Punkt⁸. Der D_{down} -Oberflächenzustand liegt bei $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ knapp unterhalb der Leitungsbandkante bei $E - E_F \approx 0,5 \text{ eV}$. Daher können Elektronen aus dem Leitungsband in den D_{down} -Oberflächenzustand streuen (Abb. 10.16 c) und entlang des D_{down} -Bands durch Elektron-Phonon-Streuung relaxieren. Nach Erreichen des D_{down} -Bandbodens in etwa 1 ps relaxieren die Elektronen durch Streuung an Defekten innerhalb von 9 ps in das Valenzband oder den D_{up} -Oberflächenzustand.

Betrachtet man die EDCs im oberen Teil von Abb. 10.15 a, so kann man diese Bandstruktur erahnen. Im Bereich des Leitungsbands zeigen die EDCs nur eine geringe Intensität mit Lebensdauern von $\tau_{\text{LB}} \approx (100_{-50}^{+100})$ fs. Im darunterliegenden Bereich steigt die Intensität in den EDCs mit sinkendem energetischem Abstand zur Fermi-Energie und steigendem Delay. Sie zeigen bei $E - E_F \approx 0,4 \text{ eV}$ ein Maximum. In diesem Bereich verläuft der D_{down} -Oberflächenzustand. Im Bereich zwischen der Fermi-Energie und $E_F + 200 \text{ meV}$ fällt die Intensität in den EDCs unabhängig vom Zeitversatz beider Laserpulse auf null. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten innerhalb der Bandlücke, wenn keine Oberflächenzustände vorliegen.

Nach *Jens Koppasch* haben angeregte Elektronen oberhalb des LBMs eine kurze Lebensdauer von $\tau_{\text{LB}} = 200 - 500$ fs [107]. Dieses Verhalten spiegeln die beobachteten Zeitkonstanten τ_1 für Energien oberhalb eines Elektronvolts wieder (Abb. 10.15 a, mittleres Feld). In diesem Energiebereich relaxieren die angeregten Elektronen innerhalb des Leitungsbandes durch Elektron-Elektron-Streuung (skizziert in Abb. 10.16 b). Unterhalb der Leitungsbandkante steigt die Lebensdauer τ_1 der angeregten Elektronen an und die Spektren zeigen einen befüllenden Prozess (τ_2), der bei ca. 0,8 eV oberhalb der Fermi-Energie beginnt (Abb. 10.15 a, unteres Feld). Die Lebensdauern τ_1 der angeregten Elektronen steigen mit sinkender Energie und erreichen ein Maximum 0,5 eV oberhalb der Fermi-Energie. Dies entspricht der Bindungsenergie des D_{down} -Oberflächenzustands bei $k_{\parallel} \sim 0,3 \text{ \AA}^{-1}$. Unterhalb von $E - E_F = 0,5 \text{ eV}$ nehmen die Lebensdauern wieder ab. Auch die Zeitkonstante des befüllenden Prozesses τ_2 steigt mit geringerem Abstand zur Fermi-Energie, was darauf hindeutet, dass angeregte Elektronen aus dem Leitungsband in den D_{down} -Oberflächenzustand streuen und anschließend entlang des D_{down} -Oberflächenzustands zu dessen Minimum am Γ -Punkt relaxieren (skizziert in Abb. 10.16 c). Das D_{down} -Bandminimum, aus dem die Elektronen in das Valenzband und den D_{up} -Oberflächenzustand relaxieren, ist bei einem Winkel von

⁸ Dies entspricht bei den verwendeten Photonenenergien einem Winkel von $\varphi \approx 30^\circ$ an der Fermi-Energie

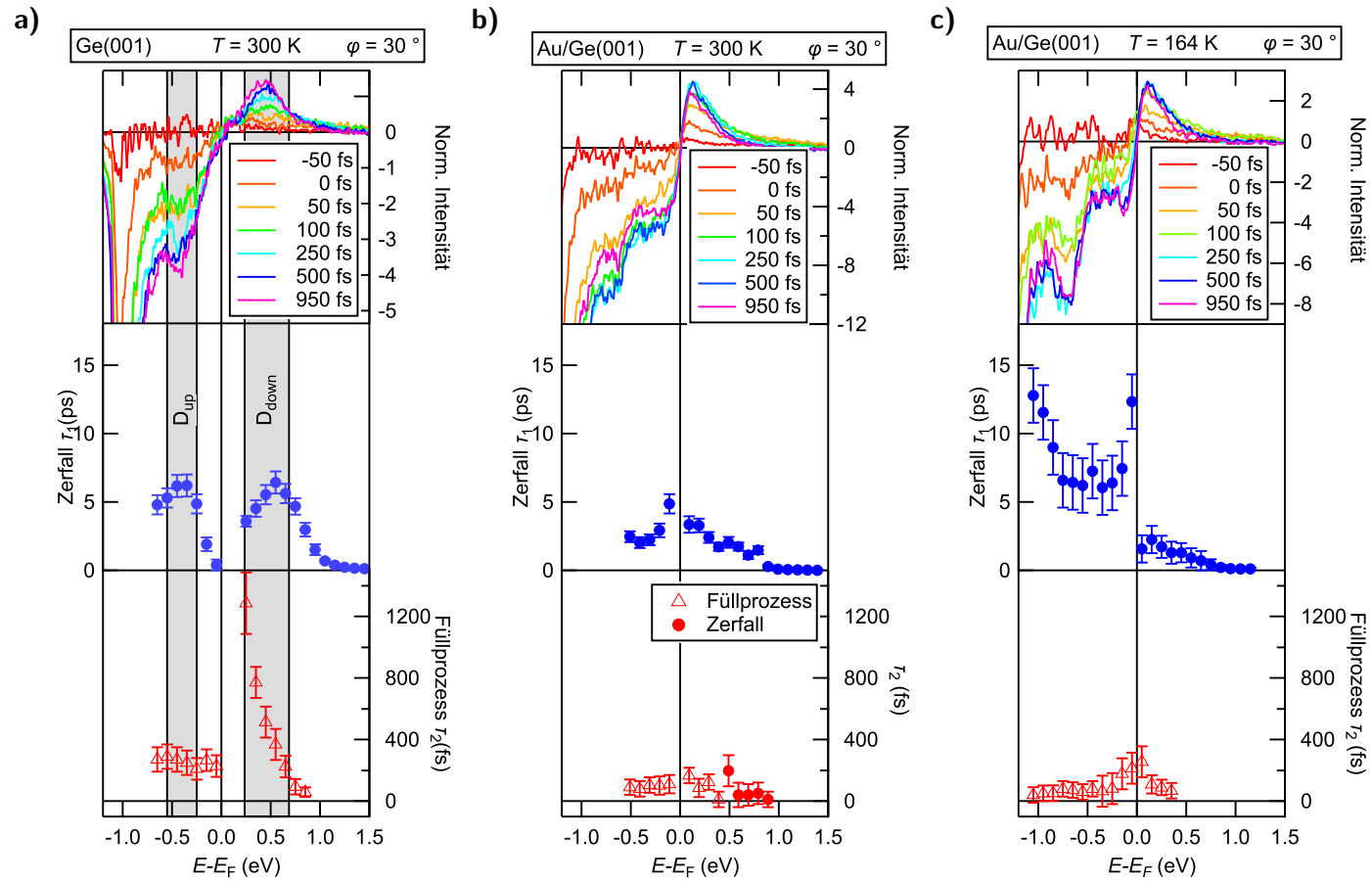


Abbildung 10.15: Zusammenfassung der Lebensdauern von angeregten Ladungsträgern auf Ge(001) und Au/Ge(001) bei unterschiedlichen Temperaturen in Bezug zur Fermi-Energie. Im oberen Drittel der Abbildungen sind EDCs der Elektronenverteilungen aus Abb. 10.11 zu unterschiedlichen Zeiten gezeigt. Die Werte für τ_1 und τ_2 wurden aus Fits der Daten aus Abb. 10.11 und weiteren Messungen über einen größeren Delaybereich ermittelt, wie sie in den Abb. 10.12 bis 10.14 dargestellt sind. Hierbei wurden beide Delaybereiche bei gleichen Energien hinsichtlich der Zeitkonstanten global behandelt. Im mittleren Drittel sind lange Lebensdauern (0–18 ps) dargestellt. Im unteren Drittel sind kurze Lebensdauern (0–1500 fs) und Füllprozesse zu sehen.

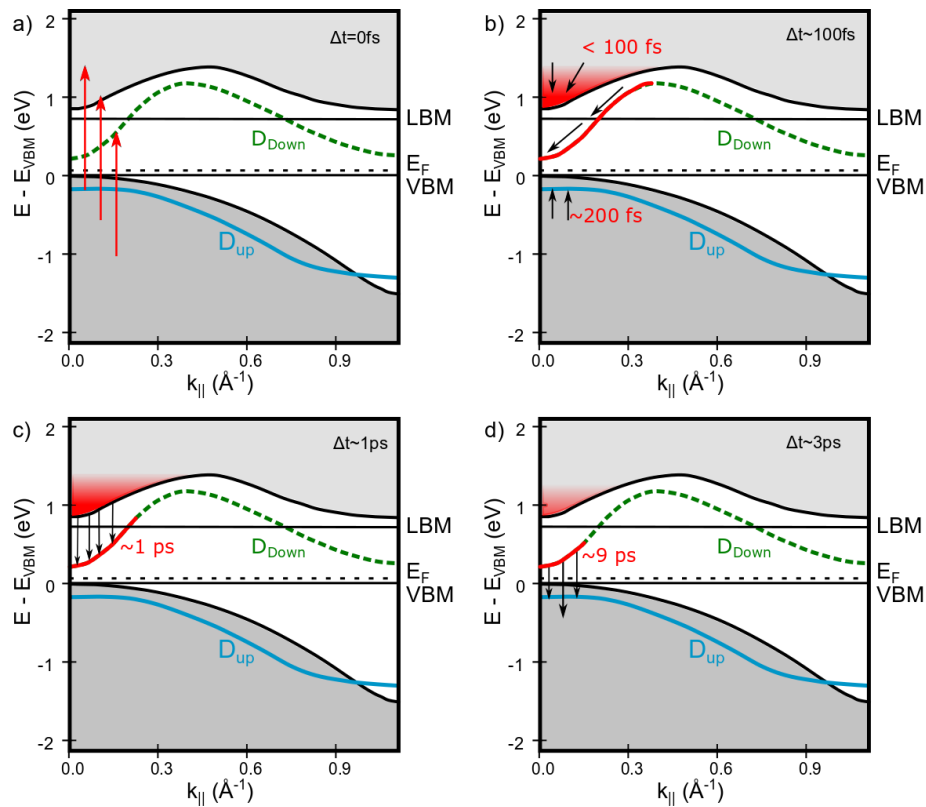


Abbildung 10.16: Darstellung von Anregungs- und Relaxationsprozessen auf der Ge(001)-Oberfläche zu Zeitversätzen $\Delta t = 0$ fs, 100 fs, 1 ps und 3 ps.

a) Durch einen anregenden Puls mit $h\nu = 1,55$ eV werden Elektronen aus dem D_{up} -Oberflächenzustand und dem Valenzband in das Leitungsband und den D_{down} -Oberflächenzustand angeregt.

b) Innerhalb der ersten 100 fs relaxieren die heißen Elektronen und Löcher durch Elektron-Elektron-Streuung in ihren Bändern (Intrabandrelaxation).

c) Die Elektronen streuen durch Interbandstreuung aus dem Valenzband in den D_{down} -Oberflächenzustand und relaxieren durch Elektron-Phonon-Streuung im D_{down} -Ast.

d) Vom D_{down} -Bandboden aus relaxieren die Elektronen und befüllen das Valenzband und den D_{up} -Oberflächenzustand.

$\varphi = 30^\circ$ nicht nachweisbar. Zwischen der Fermi-Energie und $E_F + 200$ meV zeigen die Spektren keine klar erkennbare Signatur einer Ladungsträgerdynamik, wie Abb. 10.12 in den Teilabbildungen c und d zu entnehmen ist. Auch die EDCs im oberen Drittel von Abb. 10.15 a weisen bei dieser Energie kein Signal oberhalb des Rauschlevels auf, da in diesem Bereich der Ge(001)-Bandlücke keine Oberflächenzustände verlaufen.

Lochdynamik Unterhalb der Fermi-Energie befinden sich der D_{up} -Oberflächenzustand und ein Kontinuum an Volumenbändern. Dies zeigt sich dadurch, dass in diesem Bereich viele Löcher durch den anregenden Puls erzeugt werden. Löcher sind in Abb.10.15 a durch eine negative Intensität in den EDCs zu erkennen. Die Anzahl der Löcher nimmt über den gesamten betrachteten Energiebereich mit einer Zeitkonstanten τ_2 von ca. 200 fs zu (Abb. 10.15 a, unteres Feld). Diese kann der Befüllung von tieferliegenden Photolöchern im Germaniumvolumen durch Elektronen nahe der Fermi-Energie zugeordnet werden. Die Lebensdauern τ_1 der Löcher sind dicht unterhalb der Fermi-Energie gering und nehmen mit steigendem Abstand zur Fermi-Energie zu. Der besetzte *Dangling Bond* Oberflächenzustand verläuft knapp unterhalb der oberflächenprojizierten Valenzbandkante. Bei $k_{\parallel} = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ hat er eine Bindungsenergie von $E_F - E = 0,35$ eV. Das beobachtete Maximum von τ_1 in Abb. 10.15 a (mittleres Feld) wird einer Erhöhung der Lochlebensdauer im besetzten *Dangling Bond* Oberflächenband zugeschrieben.

Die Elektron- und Lochdynamik, die sich aus den EDCs und Zerfallskonstanten ergeben, zeigen die Kopplung zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen. Das Auffüllen der Lochpopulation im Valenzband spiegelt den Zerfall der Elektronenpopulation im Leitungsband wider und man findet einen vergleichbaren Verlauf der Lebensdauern τ_1 knapp unter- und oberhalb des Fermi-Niveaus.

Winkelabhängigkeit der Relaxationsdynamik von Ge(001) Eine winkelabhängige Auswertung zeigt (Abb. 10.17), dass das Maximum der Elektronenlebensdauer, das dem D_{down} -Oberflächenzustand zugeordnet wird, bei kleinerem Emissionswinkel näher an die Fermi-Energie heranwandert, was auch dem Verlauf des D_{down} -Oberflächenzustands entspricht (skizziert in Abb. 10.16 d). Auch das Einsetzen des Füllprozesses, das nach dem Unterschreiten der Leitungsbandkante beobachtet wurde, verschiebt zu niedrigeren Energien, wie es die Bandstruktur von Germanium erwarten lässt. Die Erhöhung der Lochlebensdauer nahe der Fermi-Energie belegt nochmals die höhere Lebensdauer der Löcher in dem nach oben dispergierenden *Dangling Bond* Band D_{up} .

10.3.2.2 Relaxationsdynamik auf Au/Ge(001) bei $T = 300$ K

Die Ergebnisse der Auswertung von Au/Ge(001)-Messungen bei einem Winkel von $\varphi = 30^\circ$ und $T = 300$ K sind in Abb. 10.15 b dargestellt. Es ist ein deutlich anderer Verlauf der gemessenen EDCs und der Lebensdauern mit Abstand zur Fermi-Energie im Vergleich zu den Messungen auf Ge(001) zu erkennen.

Die Intensität der EDCs (Abb. 10.15 b, oberes Drittel) steigt bis zur Fermi-Energie stark an. Beim Erreichen der Fermi-Energie ändert die Intensität sprunghaft ihr Vorzeichen, wie es für einen metallischen Zustand an der Fermi-Energie erwartet wird. Unterhalb der Fermi-Energie befindet sich ein Plateau in der Intensität der EDCs, das bis $E - E_F \approx -0,5$ eV reicht. Dies ist die tiefste Energie, bei der ein Signal der Elektronentaschen in der Differenzdarstellung aus Abb. 10.8 gemessen wird. Daher kann dieses Plateau dem besetzten Bereich der goldinduzierten Elektronentaschen zugeordnet werden. Bei größeren Bindungsenergien könnten Signale der Germaniumvolumenbänder sichtbar sein.

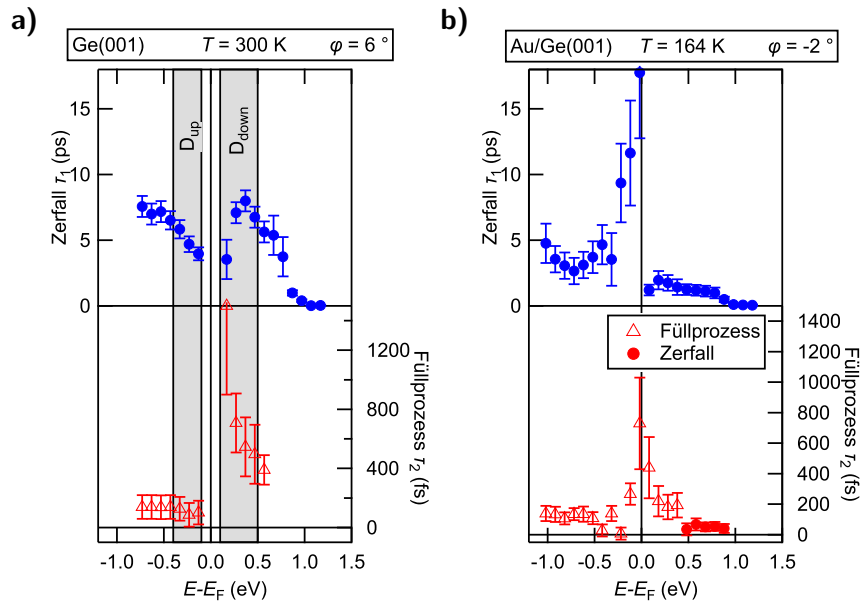


Abbildung 10.17: Relaxationsdynamik von angeregten Ladungsträgern auf Ge(001)- und Au/Ge(001)-Proben nahe der Normalemission.

a) Ge(001) zeigt im Vergleich zu Abb. 10.15 a die Winkelabhängigkeit, die die Bandstruktur erwarten lässt.

b) Au/Ge(001) zeigt im Vergleich zu Abb. 10.15 c nur eine geringe Winkelabhängigkeit.

Elektronendynamik Die Elektronendynamik zeigt bei Energien von $E - E_F \geq 1$ eV nur eine geringe Intensität in den EDCs mit einer Zeitkonstanten τ_1 von unter 300 fs. Mit abnehmendem Abstand zur Fermi-Energie steigt die Lebensdauer der Elektronen bis zum Fermi-Niveau auf 3 ps an. Im Bereich von $0,5 \text{ eV} \leq E - E_F \leq 1$ eV (Abb. 10.13 a) tritt eine zweite Zerfallskomponente (τ_2) auf. Die Daten müssen mit einem doppelt exponentiellen Zerfall gefittet werden. Für den Energiebereich $0 \text{ eV} \leq E - E_F \leq 0,5$ eV ändert sich das Vorzeichen der schnellen Komponente τ_2 , sodass bei diesen Energien die Zustände befüllt werden. Die Zeitkonstante τ_2 der Population steigt zu kleineren Energien auf etwa 200 fs an.

Die beobachtete Elektronendynamik kann anhand der Oberflächenbandstruktur von Au/Ge(001) erklärt werden (Abb. 10.18). Im ersten Schritt werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband und in die unbesetzten Zustände der parabelförmigen Bänder der Nanodrähte angeregt (Abb. 10.18 a). Die stetig wachsende Zeitkomponente τ_1 des ersten Zerfalls wird der Relaxation der Elektronen entlang der Parabeläste der Elektronentaschen zugeordnet (Abb. 10.18 b). Dies erfolgt analog zum Zerfall der Elektronenpopulation entlang des D_{down} -Oberflächenzustands der reinen Ge(001)-Oberfläche. Die kurze Zerfallskomponente, die für Energien von $E - E_F \geq 0,5$ eV auftritt, wird auf Elektronen aus dem Leitungsband des Germaniums zurückgeführt. Elektronen aus dem LBM können wegen des großen Streuquerschnitts der Goldatome auch in diesen Winkelbereich streuen und zum gemessenen Signal beitragen. Dies ist möglich, da die Goldatome als tief liegende Fallen wirken und so für einen großen Impulsübertrag sorgen. Die Relaxation der Leitungsbandelektronen würde so zu einem zusätzlichen Signal mit einer schnellen Zeitkonstanten bei $E \geq E_{\text{LBM}}$ führen. Der große Einfluss von Goldatomen auf die Elektronendynamik wurde auch in den 2PPE-Messungen in Abschnitt 10.2 nachgewiesen. Weiterhin fällt auf, dass die Komponente mit der kurzen Lebensdauer τ_2 das Vorzeichen bei Energien unterhalb des LBMs ändert.

Bei Energien $E \leq E_{\text{LBM}}$ relaxieren Elektronen aus energetisch höher gelegenen Zuständen in die Bänder der Elektronentaschen, sodass auf der schnellen Zeitskala ein Befüllen stattfindet (leere Dreiecke in Abb. 10.15 b). In den Bändern der Elektronentaschen können die Elektronen durch Elektron-Phononstreuung und Elektron-Elektron-Intrabandstreuungsprozesse

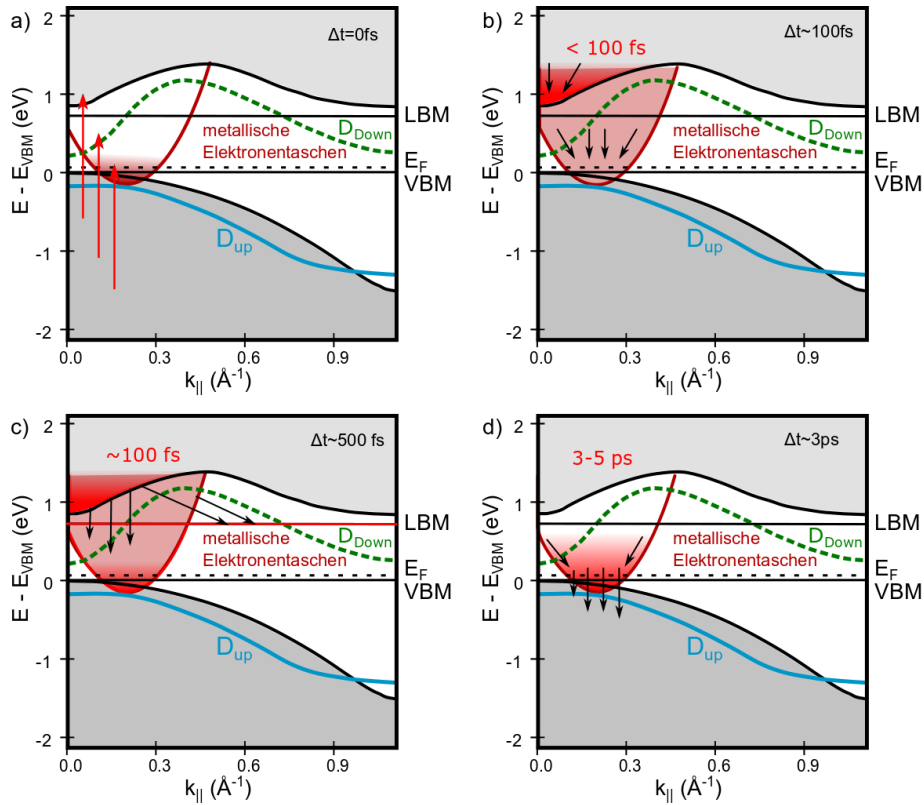


Abbildung 10.18: Darstellung von Anregungs- und Relaxationsprozessen auf der Au/Ge(001)-Oberfläche.

a) Durch einen anregenden Puls mit $h\nu = 1,55$ eV werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband und die unbesetzten Bereiche der parabelförmigen Bänder der Nanodrähte angeregt.

b) Innerhalb der ersten 100 fs relaxieren die heißen Elektronen durch Elektron-Elektron-Streuung in ihren Bändern.

c) Die Elektronen streuen durch Interbandstreuung aus dem Valenzband in die Parabeln der Nanodrähte und relaxieren durch Elektron-Phonon-Streuung entlang dieser. Weiterhin wird auf Grund der hohen Streuquerschnitte der Goldatome auch ein Streukanal in das LBM gemessen, der beim Unterschreiten von dessen Bindungsenergie wegfällt.

d) Bei großem Delay zerfallen die angeregten Elektronen aus den Elektronentaschen in Ge(001)-Volumenzustände oder rekombinieren über Drei-Teilchen-Prozesse innerhalb des Parabelastes der Nanodrähte.

Modifiziert nach [108].

relaxieren (Abb. 10.18 c). Ein vergleichbares Verhalten wird auch beim D_{down} -Oberflächenzustand in Abb. 10.15 a und in [107] beobachtet.

Bei Energien nahe der Fermi-Energie zerfallen die angeregten Elektronen auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden aus den Elektronentaschen in das Ge(001)-Volumen oder rekombinieren über Drei-Teilchen-Prozesse innerhalb des Parabelastes der Nanodrähte nach dem von *Karzig et al.* [6] vorgeschlagenem Schema (Kapitel 8.3.1).

Lochdynamik Unterhalb der Fermi-Energie werden Lochzustände im betrachteten Energiebereich von $E - E_F = 0$ bis $-0,5$ eV unabhängig von der Bindungsenergie mit einer Zeitkonstanten von ca. 100 fs erzeugt. Dieser Prozess kann der Befüllung von tieferliegenden Lochzuständen zugeschrieben werden, die durch die direkte Photoanregung erzeugt wurden und durch Elektronen nahe der Fermi-Energie befüllt werden. Die kürzere Zeitkonstante im Vergleich zur reinen Germaniumprobe wird auf die zusätzlichen Streuzentren zurückgeführt, die durch die Dotierung mit Goldatomen entstehen.

Die Lebensdauer der angeregten Löcher nahe der Fermi-Energie weicht jedoch stark von der Lebensdauer angeregter Löcher der Ge(001)-Oberfläche ab, wie ein Vergleich von Abb. 10.15 a und b zeigt. Während bei der Ge(001)-Probe die Lebensdauer mit geringerem Abstand zur Fermi-Energie abfällt und gegen null strebt, steigt bei der Au/Ge(001)-Probe die Lebensdauer der Löcher nahe der Fermi-Energie deutlich an. 100 meV unter der Fermi-Energie beträgt die Lebensdauer angeregter Löcher auf Au/Ge(001)-Proben 5 ps. Die Lebensdauer angeregter Elektronen liegt mit 4 ps statistisch signifikant darunter.

Dieses Ergebnis ist im Einklang mit Rechnungen von *Karzig et al.* die für eindimensionale Elektronensysteme einen Anstieg der Lochlebensdauer nahe der Fermi-Energie im Vergleich zur Lebensdauer angeregter Elektronen vorhergesagt haben. Der Dreiteilchen Streueffekt, der die unterschiedlichen Lebensdauern von Elektronen und Löchern verursacht, hängt von der Breite der Fermi-Verteilung ab und ist somit stark temperaturabhängig. Daher sollte sich die Lebensdauer angeregter Löcher bei tiefen Temperaturen stark erhöhen, die angeregter Elektronen hingegen konstant bleiben. Um dies zu belegen, werden im nächsten Schritt Messungen an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Au/Ge(001)-Probe analysiert. Die Probertemperatur wurde mittels eines Thermoelements zu 164 K bestimmt.

10.3.2.3 Temperaturabhängigkeit der Relaxationsdynamik auf Au/Ge(001)

In diesem Abschnitt wird die Elektron- und Lochdynamik einer auf $T = 164$ K gekühlten Au/Ge(001)-Probe bei einem Emissionswinkel von $\varphi = 30^\circ$ vorgestellt. Abbildung 10.15 c zeigt die Ergebnisse der Messung aus Abb. 10.11 c. Im Folgenden sollen diese mit den Ergebnissen bei Raumtemperatur (Abb. 10.15 b) verglichen werden.

Der energetische Verlauf der EDCs im oberen Drittel in Abb. 10.15 b und c weist große Ähnlichkeiten bei beiden Temperaturen auf. Oberhalb der Fermi-Energie ändert sich der Verlauf der Kurven nicht. Auch der sprunghafte Wechsel des Vorzeichens der dargestellten Intensität an der Fermi-Energie ist bei beiden Temperaturen gleich. Es gibt keine Anzeichen für das Öffnen einer Bandlücke. Eine Bandlücke würde bei einer Peierls-Instabilität entstehen und auf ein quasi-1D-System hindeuten⁹. Der Intensitätsverlauf der EDCs unterhalb der Fermi-Energie bei $T = 164$ K zeigt die gleichen Plateaus wie bei $T = 300$ K. Lediglich das Signal bei $E - E_F \approx -0,7$ eV ist bei 164 K stärker ausgeprägt.

Elektronendynamik Die Zerfallsprozesse angeregter Elektronen bei tiefen Temperaturen entlang der Parabeläste im mittleren Teil von Abb. 10.15 c ändern sich wenig im Vergleich zur Au/Ge(001)-Probe bei Raumtemperatur (Abb. 10.15 b). Sie zeigen eine leichte Erhöhung

⁹ Ein Auftreten einer Bandlücke ist auch nicht zu erwarten, da *Schäfer et al.* nachweisen konnten, dass Au/Ge(001)-Proben bei 4,7 K noch ein metallisches Verhalten zeigen [148].

der Zerfallskonstanten τ_1 zur Fermi-Energie hin. Diese Erhöhung der Zerfallskonstanten τ_1 fällt bei tiefen Temperaturen deutlich 2 ps geringer aus als bei höheren Temperaturen ($\tau_1^{164\text{K}} = 2 \text{ ps}$ vs. $\tau_2^{300\text{K}} = 4 \text{ ps}$ bei $E - E_F = 0,1 \text{ eV}$). Dies ist auf das Einfrieren von Phononstreuungsprozessen zurückzuführen.

Zerfallsprozesse mit kurzer Zerfallskomponente τ_2 , die bei Raumtemperatur Streuungen aus dem LBM zugeordnet werden, können bei 164 K nicht beobachtet werden. Dies kann wiederum daran liegen, dass nach dem Einkühlen der Probe weniger Phononen für Streuprozesse verfügbar sind und so die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen herabgesetzt wird. Die Zeitkomponente des Füllprozesses (Abb. 10.15 c unten), die der Relaxation von angeregten Elektronen entlang der Parabeläste und der Interbandstreuung aus dem Leitungsband zugeordnet wurde, ändert sich *nicht* im Vergleich zu Abb. 10.15 b.

Lochdynamik Die Lochanregung zeigt bei gekühlten Proben eine Änderung im Vergleich zu Messungen bei Raumtemperatur, denn die Zeitkonstante für die Population der Löcher steigt mit abnehmendem Abstand zur Fermi-Energie von 100 auf 300 fs an. Dies spricht dafür, dass Löcher bei tiefen Temperaturen länger brauchen, um entlang des Parabelastes zum Fermi-Niveau hin zu relaxieren.

Noch deutlicher wird dieser Effekt für die Lebensdauer angeregter Löcher. Ihre Lebensdauer steigt mit kleiner werdendem Abstand zur Fermi-Energie deutlich an, wobei dieser Effekt bei $T = 164 \text{ K}$ etwa dreimal so stark ausfällt wie bei $T = 300 \text{ K}$. Auch ist bei der gekühlten Probe der Unterschied in der Lebensdauer angeregter Elektronen und Löcher nahe der Fermi-Energie sehr viel deutlicher als bei Raumtemperatur.

Durch diese Photoemissionsexperimente werden die Vorhersagen von *Karzig et al.* [6] für 1D-Systeme mit nichtlinearer Dispersion bestätigt und untermauern den eindimensionalen Charakter der Au/Ge(001)-Oberflächenrekonstruktion, der von *Schäfer et al.* [148, 149] gezeigt wurde.

Die Lebensdauern angeregter Elektronen nahe der Fermi-Energie sind in derselben Größenordnung wie die Berechnungen von *Karzig et al.* vorhersagen (Kapitel 8.3.1). Die Lochlebensdauern sind jedoch um zwei Größenordnungen geringer als die Berechnungen erwarten lassen. Dies kann zum Teil auf die deutlich höhere Temperatur im Experiment ($T = 164 \text{ K}$) im Vergleich zu den Berechnungen ($T = 0,25 \text{ K}$) zurückgeführt werden. Die Temperatur wirkt sich auf die Breite der Fermi-Kante aus und beeinflusst somit die Verteilung von thermisch angeregten Elektronen und Löchern. Auch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist bei tiefen Temperaturen geringer, was zu einer höheren Lebensdauer der Löcher führt. Die Elektron-Elektron-Streuung bleibt von der Temperatur unbeeinflusst und gewinnt so an Bedeutung. Ein weiterer Unterschied zwischen dem Experiment und den Berechnungen liegt in der hohen Anregungsdichte von Ladungsträgern, die im Experiment durch den intensiven ultrakurzen 1,55 eV-Laserpuls erzeugt werden. Da für die Relaxation entlang der Parabel der Elektronentaschen zwei Lochprozesse verantwortlich sind, wirkt sich die Anregungsdichte direkt auf die Lebensdauer der Ladungsträger aus. Durch die große Konzentration angeregter Löcher in einem breiten Bereich unterhalb der Fermi-Energie stehen deutlich mehr Elektron-Lochpaare zur Verfügung, die den Energie- und Impulserhalt gewährleisten können als es allein durch thermisch angeregte Ladungsträger der Fall wäre (Abb. 8.6 d). Daher sind auch die signifikant kürzeren Lochlebensdauern im Experiment im Vergleich zu den Berechnungen von *Karzig et al.* erklärbar und zeigen den Einfluss von großen Anregungsdichten auf die Ladungsträgerdynamik.

Winkelabhängigkeit der Relaxationsdynamik von Au/Ge(001) Eine winkelabhängige Auswertung der Ladungsträgerdynamik von Au/Ge(001)-Proben zeigt keine deutlichen Unterschiede in der Dynamik mit dem Emissionswinkel. Die Elektronendynamik verhält sich ähnlich (Abb. 10.15 c und Abb. 10.17 b) und auch die Erhöhung der Lochlebensdauern

mit kleiner werdendem Abstand zur Fermi-Energie kann außerhalb der Elektronentaschen aus Abb. 10.9 beobachtet werden.

Um dieses auf den ersten Blick vielleicht unerwartete Verhalten zu verstehen, sei zuerst daran erinnert, dass es sich bei Abb. 10.9 um eine Differenzdarstellung von Au/Ge(001)- und Ge(001)-Messungen handelt. Die eigentliche Signalintensität der Elektronentaschen fällt jedoch deutlich geringer im Vergleich zum Untergrundsignal aus. Daher kann der verschwindende Unterschied zwischen Messungen in Normalemission und unter einem Winkel von $\varphi = 30^\circ$ bei Au/Ge(001)-Proben auf die hohen Streueigenschaften der Goldatome zurückgeführt werden, die das Signal angeregter Ladungsträger über den gesamten Winkelbereich verschmieren.

Zusammenfassung Die Relaxationsdynamik von angeregten Elektronen und Löchern nahe der Fermi-Energie auf Ge(001) kann mit der Oberflächenbandstruktur (Leitungsbandkante, Oberflächenzustände und Bandlücke) der Probe erklärt werden. Die deutlichen Änderungen in der Ladungsträgerdynamik zwischen der reinen Ge(001)- und der Au/Ge(001)-Oberfläche zeigen den starken Einfluss der Dotierung mit Goldatomen und der Ausbildung von Nanodrähten auf die Relaxationsprozesse angeregter Ladungsträger auf der Ge(001)-Oberfläche. Die EDCs belegen, dass die Goldatome einen metallischen Oberflächenzustand induzieren.

Die unterschiedliche Lebensdauer von angeregten Löchern und Elektronen und die deutliche Temperaturabhängigkeit sind ein weiteres Anzeichen für das Vorliegen eines eindimensionalen Oberflächensystems auf Au/Ge(001)-Proben [6] (Kapitel 8.3.1). Der Anstieg der Lochlebensdauern und der deutlich schwächer ausfallende Anstieg der Elektronenlebensdauern mit abnehmendem Abstand zur Fermi-Energie können als weitere Beweise für das Vorliegen von 1D-Nanodrähten auf Au/Ge(001)-Oberflächen gewertet werden. In diesen 1D-Nanodrähten zeichnen sich angeregte Ladungsträger bei tiefen Temperaturen durch ein der Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit ähnelndes Verhalten aus. Die Abweichungen in der Lochlebensdauer zwischen den hier gezeigten Experimenten und den Berechnungen von *Karzig et al.* können auf unterschiedliche Probertemperaturen und die großen optisch erzeugten Ladungsträgerdichten im Experiment zurückgeführt werden. Weiter beachtlich ist, dass der eindimensionale Charakter der Bänder in der Elektronendynamik schon bei vergleichsweise hohen Temperaturen von $T = 164\text{ K}$ gezeigt werden konnte, was für eine starke Entkopplung der Drähte von der Oberfläche spricht.

Kapitel 11

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ladungsträgerdynamik in Au/Ge(001)-Nanodrähten mittels zeitaufgelöster Laserphotoemission untersucht. Frühere Arbeiten von *Schäfer et al.* zeigen, dass das Elektronengas in diesen Nanodrähten Signaturen einer Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit zeigt. Nach *Karzig et al.* sollte sich der eindimensionale Charakter des Elektronengases auch in der Ladungsträgerdynamik zeigen. Photoangeregte Löcher können in einem parabolischen, eindimensionalen Band auf Grund der Energie und Impulserhaltung in der inelastischen Elektron-Elektronstreuung nur über die Erzeugung zweier sekundärer Elektron-Lochpaare zerfallen. Für angeregte Elektronen genügt hingegen die Erzeugung nur eines sekundären Elektron-Lochpaares.

Daher ist zu erwarten, dass bei nicht zu hohen Anregungsdichten und hinreichend tiefen Temperaturen die Population der Löcher langsamer zerfällt als die der Elektronen.

Die Drähte wurden durch Aufdampfen von 0,7 ML Gold auf die Ge(001)-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 580 K bis 650 K und anschließendem Tempern auf 890 K hergestellt. Die Probenpräparation folgt der in Ref. [5].

Der p-dotierte Germanium Halbleiter dient der Entkopplung der metallischen Drähte vom Substrat.

So können auch mit 6,23 eV Laserpulsen besetzte Elektronentaschen am Fermi-Niveau nachgewiesen werden, deren Verteilung und Dispersion vergleichbar zu den VUV-Photoemissionsmessungen von *Schäfer et al.* sind.

Allerdings liegen auch für nominelle Bedeckungen von mehreren Monolagen Gold auf der Ge(001)-Oberfläche Bereiche mit einer goldinduzierten Oberflächenrekonstruktion und Bereiche der Ge(001)-Oberfläche parallel vor. So zeigen auch Proben mit Bedeckungen von 4,7 ML Gold noch die für Ge(001) typischen Oberflächenzustände D_{up} und D_{down} , ohne dass diese ihre Bindungsenergie ändern. Dies widerspricht den Beobachtungen früherer Arbeiten, die berichten, dass bei dieser Bedeckung die gesamte Oberfläche eine goldinduzierte Oberflächenrekonstruktion zeigt [146].

In zeitauflösenden Experimenten zeigt sich eine drastische Verkürzung der Lebensdauer angeregter Elektronen im D_{down} -Zustand, nachdem die Probe mit Gold bedampft wurde. Die Lebensdauern der Elektronenpopulation im D_{down} -Zustand, die sich durch einen doppelt exponentiellen Zerfall beschreiben lassen, verkürzen sich deutlich von $\tau_1^{\text{Ge}} = (9 \pm 2)$ ps und $\tau_2^{\text{Ge}} = (60 \pm 5)$ ps für Ge(001) auf $\tau_1^{\text{AuGe}} = (0,8 \pm 0,2)$ ps und $\tau_2^{\text{AuGe}} = (20 \pm 8)$ ps für Au/Ge(001). Auch die Population des D_{down} -Zustands beschleunigt sich stark von $\tau_{\text{Fill}}^{\text{Ge}} = (1,4 \pm 0,5)$ ps auf $\tau_{\text{Fill}}^{\text{AuGe}} = (0,4 \pm 0,1)$ ps. Diese Beschleunigung der Elektronendynamik entspricht den Erwartungen, da Goldatome als tiefliegende Elektronenfallen wirken und einen großen Streuquerschnitt haben. Die verkürzten Relaxationsprozesse zeigen sich auch in Volumenbändern der Germaniumproben.

Der Nachweis der Elektronentaschen, die den Nanodrähten zugeordnet werden, gelingt durch winkelauflösende Messungen in direkter Photoemission. Die verwendeten Photonen (6,23 eV) hatten nur geringfügig mehr Energie als die Austrittsarbeit der Proben (ca. 4,8 eV). Durch Bilden der Differenz von Au/Ge(001)- und Ge(001)-Messungen ist es möglich das aus der Literatur ([4, 5, 149]) bekannte Bild der Elektronenverteilung zu reproduzieren. In der Literatur werden n-dotierte Proben verwendet. In dieser Arbeit werden p-dotierte

Proben untersucht. Daher lässt sich das vergleichbare Signal nur dadurch erklären, dass ein goldinduzierter Zustand das Fermi-Niveau 130 meV über dem Valenzbandmaximum pinnt.

Die Untersuchung der Elektronen- und Lochdynamik im Bereich der Elektronentaschen der Au/Ge(001)-Proben und der Vergleich mit der Ge(001)-Oberfläche zeigen, dass der Verlauf der oberflächenprojizierten Bandstruktur die Dynamik an beiden Oberflächen erklären kann. Auf der Au/Ge(001)-Probe bilden sich metallische Zustände, die eine geringe Winkelabhängigkeit zeigen. Diese geringe Winkelabhängigkeit der Dynamik der Ladungsträger der Au/Ge(001)-Proben deutet auf starke Defektstreuung hin, die das Elektronensignal im Impulsraum verschmiert. Zeitaufgelöste Messungen zeigen, dass die Lebensdauer angeregter Löcher (5 ps) nahe der Fermi-Energie beim Einkühlen der Probe von 300 K auf 160 K auf 12 ps ansteigt, während sich die Lebensdauer angeregter Elektronen von 4 ps bei 300 K auf 3 ps bei 160 K verkürzt. Dieses Verhalten entspricht den theoretischen Vorhersagen von *Karzig et al.* [6] für 1D-Systeme. Jedoch werden durch den Anregungspuls eine Vielzahl von Elektronen und Löchern erzeugt, sodass die gleichzeitige Population zweier Löcher wahrscheinlicher wird. Daher fällt der Unterschied zwischen Elektronen und Lochlebensdauer geringer aus als bei der hypothetischen Anregung eines einzelnen Lochs, dessen Zerfall nur über thermisch angeregte Löcher erfolgen kann. Elektron-Phonon-Streuung führt zum Abkühlen des Elektronengases, sollte aber die Population von Elektronen und Löchern gleichermaßen beeinflussen. Die unterschiedliche Ladungsträgerdynamik steht im Einklang mit der Beobachtung, dass Goldatome auf der Ge(001)-Oberfläche die Bildung von eindimensionalen Nanodrähten induzieren. Beachtlich ist, dass dieses Verhalten schon bei vergleichsweise hohen Temperaturen von $T = 160$ K nachgewiesen werden konnte, was für eine starke Entkopplung der Drähte von der Oberfläche spricht.

In weiterführenden Messungen könnten die Dispersion und die Dynamik mit einer HHG-Quelle und einem Flugzeitspektrometer untersucht werden. Eine HHG-Quelle bietet den Vorteil, dass durch die höheren Photonenenergien es nicht weiter nötig ist Differenzmessungen durchzuführen, um die Signale der Nanodrähte zu messen. Moderne Flugzeitspektrometer ermöglichen hingegen die gleichzeitige Messung von beiden k -Richtungen. Auch eine niedrigere Pumpenergie, die kleiner als die Germaniumbandlücke (660 meV) ist, könnte helfen noch weitere Einblicke in die Relaxationsdynamik in den Elektronentaschen zu erreichen, ohne dass diese von Volumenbeiträgen überlagert werden.

Kapitel 12

Literaturverzeichnis zu Au/Ge(001)

- [4] S. Meyer, J. Schäfer, C. Blumenstein, P. Höpfner, A. Bostwick, J. L. McChesney, E. Rotenberg und R. Claessen. „Strictly one-dimensional electron system in Au chains on Ge(001) revealed by photoelectron k -space mapping“. In: *Physical Review B* **83** (2011), 121411. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.121411 (siehe S. III–IV, 127–129, 139–140, 144, 146, 150, 167)
- [5] J. Schäfer, C. Blumenstein, S. Meyer, M. Wisniewski und R. Claessen. „New Model System for a One-Dimensional Electron Liquid: Self-Organized Atomic Gold Chains on Ge(001)“. In: *Physical Review Letters* **101** (2008), 236802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.236802 (siehe S. III–IV, 116, 126–128, 135, 137, 140, 146, 149–150, 167, 187)
- [6] T. Karzig, L. I. Glazman und F. von Oppen. „Energy Relaxation and Thermalization of Hot Electrons in Quantum Wires“. In: *Physical Review Letters* **105** (2010), 226407. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.226407 (siehe S. III–IV, 115–116, 121–123, 151, 163–165, 168)
- [96] C. Eickhoff. „Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an der Si(001)-Oberfläche. Dynamik heißer Elektronen und zweidimensionaler Fano-Effekt“. Doktorarbeit. Freie Universität Berlin, 2010 (siehe S. 32, 47–50, 83, 150, 187)
- [106] K. Zielke. „Untersuchung der Germanium(001)-Oberfläche mittels Zweiphotonen Photoemission“. Diplomarbeit. Freie Universität Berlin, 2010 (siehe S. 47, 49–50, 117, 133, 137, 147, 184, 186)
- [107] J. Kopprasch. „Untersuchung der ultraschnellen Elektronendynamik an Germanium- und Kupferoberflächen mittels Photoelektronenspektroskopie“. Diss. Freie Universität Berlin, 2013 (siehe S. 47, 49–50, 83, 118, 137, 140–142, 144–145, 147, 150, 157, 163, 187)
- [108] K. Bobowski. „Elektron Dynamics of Gold Nanowires on the Germanium(001) Surface“. Masterarbeit. Freie Universität, 2014 (siehe S. 47, 49–50, 137, 162)
- [109] T. Schultz, T. Lenz, N. Kotadiya, G. Heimel, G. Glasser, R. Berger, P. W. M. Blom, P. Amsalem, D. M. de Leeuw und N. Koch. „Reliable Work Function Determination of Multicomponent Surfaces and Interfaces: The Role of Electrostatic Potentials in Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy“. In: *Advanced Materials Interfaces* **4** (2017), 1700324. DOI: 10.1002/admi.201700324 (siehe S. 49, 138–139)
- [136] M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl und M. Wolf. „Ultra-fast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)“. In: *Applied Physics A* **78** (2004), 165–176. DOI: 10.1007/s00339-003-2301-7 (siehe S. 92, 116)
- [138] M. Kageshima, Y. Torii, Y. Tano, O. Takeuchi und A. Kawazu. „Study of Au-induced reconstruction on Si(001) surface by scanning tunneling microscopy and low energy electron diffraction“. In: *Surface Science* **472** (2001), 51–58. DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00921-3 (siehe S. 115)
- [139] K. Seino und A. Ishii. „Theoretical study on the nucleation of Ag on Ge(001) surface“. In: *Surface Science* **493** (2001), 420–425. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01248-1 (siehe S. 115)
- [140] S.-I. Tomonaga. „Remarks on Bloch’s Method of Sound Waves applied to Many-Fermion Problems“. In: *Progress of Theoretical Physics* **5** (1950), 544–569. DOI: 10.1143/ptp/5.4.544 (siehe S. 115)
- [141] J. M. Luttinger. „An Exactly Soluble Model of a Many-Fermion System“. In: *Journal of Mathematical Physics* **4** (1963), 1154–1162. DOI: 10.1063/1.1704046 (siehe S. 115)
- [142] F. D. M. Haldane. „‘Luttinger liquid theory’ of one-dimensional quantum fluids: I. Properties of the Luttinger model and their extension to the general 1D interacting spinless Fermi gas“. In: *Journal of Physical Chemistry: Solid State Physics* **14** (1981), 2585–2609. (Siehe S. 115)
- [143] J. Wang, M. Li und E. I. Altman. „Scanning tunneling microscopy study of self-organized Au atomic chain growth on Ge(001)“. In: *Physical Review B* **70** (2004), 233312. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.233312 (siehe S. 115, 119, 125, 139)
- [144] J. Wang, M. Li und E. I. Altman. „Scanning tunneling microscopy study of Au growth on Ge(001): Bulk migration, self-organization, and clustering“. In: *Surface Science* **596** (2005), 126–143. DOI: 10.1016/j.susc.2005.09.009 (siehe S. 115, 125, 135, 139)

- [145] A. van Houselt, M. Fischer, B. Poelsema und H. J. W. Zandvliet. „Giant missing row reconstruction of Au on Ge(001)“. In: *Physical Review B* **78** (2008), 233410. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.233410 (siehe S. 115)
- [146] M. C. Gallagher, S. Melnik und D. Mahler. „Temperature- and exposure-dependent study of the Ge(001) $c(8 \times 2)$ -Au surface“. In: *Physical Review B* **83** (2011), 033302. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.033302 (siehe S. 115, 125–126, 133, 135, 139, 144, 167)
- [147] S. Meyer, T. E. Umbach, C. Blumenstein, J. Schäfer, R. Claessen, S. Sauer, S. J. Leake, P. R. Willmott, M. Fiedler und F. Bechstedt. „Structural examination of Au/Ge(001) by surface x-ray diffraction and scanning tunneling microscopy“. In: *Physical Review B* **85** (2012), 235439. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.235439 (siehe S. 115, 117, 125–127)
- [148] C. Blumenstein, J. Schäfer, S. Mietke, S. Meyer, A. Dollinger, M. Lochner, X. Y. Cui, L. Patthey, R. Matzdorf und R. Claessen. „Atomically controlled quantum chains hosting a Tomonaga-Luttinger liquid“. In: *Nature Physics* **7** (2011), 776–780. DOI: 10.1038/nphys2051 (siehe S. 115, 121, 123, 127–128, 163–164)
- [149] C. Blumenstein, S. Meyer, S. Mietke, J. Schäfer, A. Bostwick, E. Rotenberg, R. Matzdorf und R. Claessen. „Au-induced quantum chains on Ge(001) - symmetries, long-range order and the conduction path“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **25** (2013), 014015 (siehe S. 115, 127–130, 135, 140, 146, 150, 164, 167)
- [150] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom und J. Bokor. „Electron thermalization in gold“. In: *Physical Review B* **46** (1992), 13592–13595. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.13592 (siehe S. 116)
- [151] P. Krüger und J. Pollmann. „Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces“. In: *Physical Review Letters* **74** (1995), 1155–1158. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.1155 (siehe S. 117–118)
- [152] E. Landemark, R. I. G. Uhrberg, P. Krüger und J. Pollmann. „Surface electronic structure of Ge(001)(2 x 1): experiment and theory“. In: *Surface Science Letter* **236** (1990), L359–L364. DOI: 10.1016/0039-6028(90)90464-J (siehe S. 118)
- [153] M. E. Lasser, P. Cholet und E. C. Wurst. „High-Sensitivity Crystal Infrared Detectors*“. In: *Journal of the Optical Society of America* **48** (1958), 468–473. DOI: 10.1364/JOSA.48.000468 (siehe S. 118)
- [154] W. C. Dunlap. „Gold as an Acceptor in Germanium“. In: *Physical Review* **97** (1955), 614–629. DOI: 10.1103/PhysRev.97.614 (siehe S. 118)
- [155] W. C. Dunlap. „Amphoteric Impurity Action in Germanium“. In: *Physical Review* **100** (1955), 1629–1633. DOI: 10.1103/PhysRev.100.1629 (siehe S. 118)
- [156] W. W. Tyler. „Deep level impurities in germanium“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **8** (1959), 59–65. DOI: 10.1016/0022-3697(59)90274-4 (siehe S. 118)
- [157] K. L. Ashley, W. E. Ham und R. T. Brown. „Investigation of the Electron Statistics of the Neutral Acceptor Level of Gold in Germanium“. In: *Journal of Applied Physics* **41** (1970), 3840–3843. DOI: 10.1063/1.1659515 (siehe S. 118)
- [158] K. L. Ashley, V. Jayakumar und R. T. Brown. „Degeneracy Ratio of Positive to Neutral States of Gold in Germanium“. In: *Journal of Applied Physics* **42** (1971), 1240–1241. DOI: 10.1063/1.1660180 (siehe S. 118)
- [159] S. J. Pearton. „Deep metal-related centres in germanium“. In: *Solid-State Electronics* **25** (1982), 305–311. DOI: 10.1016/0038-1101(82)90139-3 (siehe S. 118)
- [160] W. C. Dunlap. „Electrical Properties of Gold-Germanium Alloys“. In: *Physical Review* **91** (1953), 1282–1282. DOI: 10.1103/PhysRev.91.1282 (siehe S. 118–119)
- [161] E. Simoen, P. Clauws, G. Huylebroeck und J. Vennik. „DLTS of gold impurities in germanium“. In: *Semiconductor Science and Technology* **2** (1987), 507 (siehe S. 118–119)
- [162] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 1981 (siehe S. 119, 182–183, 185)
- [163] R. L. Williams. „Carrier lifetimes in n-type gold-doped germanium“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **22** (1961), 261–267. DOI: 10.1016/0022-3697(61)90271-2 (siehe S. 119)
- [164] T. Giamarchi. *Quantum Physics in One Dimension*. eng. Oxford University Press, 2003. ISBN: 9780198525004. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198525004.001.0001 (siehe S. 119–120)
- [165] K. Schönhammer. „Luttinger liquids: the basic concepts“. In: *Strong interactions in low dimensions*. Hrsg. von D. Baeriswyl und L. Degiorgi. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004, 93–136. ISBN: 978-1-4020-3463-3. DOI: 10.1007/978-1-4020-3463-3_4 (siehe S. 119)

- [166] K. Rossnagel. „On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** (2011), 213001. DOI: 10.1088/0953-8984/23/21/213001 (siehe S. 119, 124)
- [167] A. J. Schofield. „Non-Fermi liquids“. In: *Contemporary Physics* **40** (1999), 95–115. DOI: 10.1080/001075199181602 (siehe S. 120–121)
- [168] R. Claessen, M. Sing, U. Schwingenschlögl, P. Blaha, M. Dressel und C. S. Jacobsen. „Spectroscopic Signatures of Spin-Charge Separation in the Quasi-One-Dimensional Organic Conductor TTF-TCNQ“. In: *Physical Review Letters* **88** (2002), 096402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.096402 (siehe S. 123)
- [169] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents und P. L. McEuen. „Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes“. In: *Nature* **397** (1999), 598. DOI: 10.1038/17569 (siehe S. 123)
- [170] O. M. Auslaender, H. Steinberg, A. Yacoby, Y. Tserkovnyak, B. I. Halperin, K. W. Baldwin, L. N. Pfeiffer und K. W. West. „Spin-Charge Separation and Localization in One Dimension“. In: *Science* **308** (2005), 88–92. DOI: 10.1126/science.1107821 (siehe S. 123)
- [171] G. Grüner. „The dynamics of charge-density waves“. In: *Review of Modern Physics* **60** (1988), 1129–1181. DOI: 10.1103/RevModPhys.60.1129 (siehe S. 124)
- [172] G. Grüner. *Density waves in solids*. eng. 1th print. Reading, Mass. [u.a.]: Addison-Wesley, 1994. ISBN: 0-201-62654-3 (siehe S. 124)
- [173] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. eng. Oxford: Oxford Univ. Press, 2001. ISBN: 9780198507819. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198507819.001.0001 (siehe S. 125)
- [174] H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao und S. Hasegawa. „Instability and Charge Density Wave of Metallic Quantum Chains on a Silicon Surface“. In: *Physical Review Letters* **82** (1999), 4898–4901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.4898 (siehe S. 125)
- [175] J. R. Ahn, J. H. Byun, H. Koh, E. Rotenberg, S. D. Kevan und H. W. Yeom. „Mechanism of Gap Opening in a Triple-Band Peierls System: In Atomic Wires on Si“. In: *Physical Review Letters* **93** (2004), 106401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.106401 (siehe S. 125)
- [176] P. Segovia, D. Purdie, M. Hengsberger und Y. Baer. „Observation of spin and charge collective modes in one-dimensional metallic chains“. In: *Nature* **402** (1999), 504. DOI: 10.1038/990052 (siehe S. 125)
- [177] J. Schäfer, S. Meyer, C. Blumenstein, K. Roensch, R. Claessen, S. Mietke, M. Klinke, T. Podlich, R. Matzdorf, A. A. Stekolnikov, S. Sauer und F. Bechstedt. „Self-organized atomic nanowires of noble metals on Ge(001): atomic structure and electronic properties“. In: *New Journal of Physics* **11** (2009), 125011 (siehe S. 125, 127, 133)
- [178] H. J. W. Zandvliet. „Ordering of vacancies on Si(001)“. In: *Surface Science* **377–379** (1997), 1–6. DOI: 10.1016/S0039-6028(96)01316-7 (siehe S. 125)
- [179] C. S. Chang, Y. M. Huang, C. C. Chen und T. T. Tsong. „Anisotropic interaction of Ag-induced missing dimer vacancies on Si(001) surfaces“. In: *Surface Science* **367** (1996), L8–L12. DOI: 10.1016/S0039-6028(96)00996-X (siehe S. 125)
- [180] V. A. Ukraintsev und J. T. Yate. „The role of nickel in Si(001) roughening“. In: *Surface Science* **346** (1996), 31–39. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00779-2 (siehe S. 125)
- [181] H. J. W. Zandvliet, H. K. Louwsma, P. E. Hegeman und B. Poelsema. „Energetics of Ni-Induced Vacancy Line Defects on Si(001)“. In: *Physical Review Letters* **75** (1995), 3890 (siehe S. 125)
- [182] O. Gurlu, O. A. O. Adam, H. J. W. Zandvliet und B. Poelsema. „Self-organized, one-dimensional Pt nanowires on Ge(001)“. In: *Applied Physics Letters* **83** (2003), 4610–4612. DOI: 10.1063/1.1630383 (siehe S. 125)
- [183] O. Gurlu, H. J. W. Zandvliet und B. Poelsema. „Electronic Properties of (2x1) and c(4x2) Domains on Ge(001) Studied by Scanning Tunneling Spectroscopy“. In: *Physical Review Letters* **93** (2004), 066101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.066101 (siehe S. 125, 133)
- [184] J. Wang, M. Li und E. I. Altman. „Scanning tunneling microscopy study of Pd growth on Ge(001)“. In: *Journal of Applied Physics* **100** (2006), 113501. DOI: 10.1063/1.2369639 (siehe S. 125–126)
- [185] C. Blumenstein, J. Schäfer, M. Morresi, S. Mietke, R. Matzdorf und R. Claessen. „Symmetry-Breaking Phase Transition without a Peierls Instability in Conducting Monoatomic Chains“. In: *Physical Review Letters* **107** (2011), 165702–. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.165702 (siehe S. 127)

- [186] K. Nakatsuji, Y. Takagi, F. Komori, H. Kusunohara und A. Ishii. „Electronic states of clean Ge(001) surface near Fermi energy“. In: *Physical Review B* **72** (2005), 241308ff. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.241308 (siehe S. 128, 133)
- [187] H. Okumura, T. Akane und S. Matsumoto. „Carbon contamination free Ge(100) surface cleaning for MBE“. In: *Applied Surface Science* **125** (1998), 125–128 (siehe S. 133–134)
- [188] S. Rivillon, Y. J. Chabal, F. Amy und A. Kahn. „Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation“. In: *Applied Physics Letters* **87**, 253101 (2005), 253101. DOI: 10.1063/1.2142084 (siehe S. 133)
- [189] E. Landemark, L. S. O. Johansson, C. J. Karlsson und R. I. G. Uhrberg. „Surface electronic structure of clean and hydrogen chemisorbed Ge(100) 2×1 studied by angle-resolved photoemission“. In: *Vacuum* **41** (1990), 635–637 (siehe S. 133)
- [190] S. D. Kevan. „Surface states and reconstruction on Ge(001)“. In: *Physical Review B* **32** (1985), 2344–2350. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.2344 (siehe S. 133)
- [191] M. Kutschera. „Elektronendynamik auf Halbleitoberflächen und in dünnen Metallfilmen. Eine Untersuchung mit zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission-Spektroskopie“. Diplomarbeit. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2001 (siehe S. 133)
- [192] M. Weinelt, M. Kutschera, R. Schmidt, C. Orth, T. Fauster und M. Rohlfing. „Electronic structure and dynamics at Si(001)“. In: *Applied Physics A* **80** (2005), 995–1003. DOI: 10.1007/s00339-004-3127-7 (siehe S. 133)
- [193] G. W. Anderson, M. C. Hanf, P. R. Norton, Z. H. Lu und M. J. Graham. „The S-passivation of Ge(100)-(1 \times 1)“. In: *Applied Physics Letters* **66** (1995), 1123–1125. DOI: 10.1063/1.113833 (siehe S. 134)
- [194] C. Blumenstein, S. Meyer, A. Ruff, B. Schmid, J. Schäfer und R. Claessen. „High purity chemical etching and thermal passivation process for Ge(001) as nanostructure template“. In: *The Journal of Chemical Physics* **135**, 064201 (2011), 064201. DOI: 10.1063/1.3624902 (siehe S. 134)
- [195] E. Takasuka, E. Tokizaki, K. Terashima und S. Kimura. „Emissivity of liquid germanium in visible and near infrared region“. In: *Journal of Applied Physics* **82** (1997), 2590 (siehe S. 135)
- [196] Ioffe. *Ge - Germanium, Band structure and carrier concentration*. Ioffe Physico- Technical Institute. Jan. 2018. URL: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/bandstr.html> (siehe S. 135, 181–182)
- [197] A. Safaei, A. van Houselt, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet und R. van Gastel. „Dynamics of the wetting-induced nanowire reconstruction of Au/Ge(001)“. In: *Physical Review B* **88** (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.085415 (siehe S. 135)
- [198] J. R. Chelikowsky und M. L. Cohen. „Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors“. In: *Physical Review B* **14** (1976), 556ff (siehe S. 140)
- [199] M. Cardona und F. H. Pollak. „Energy-Band Structure of Germanium and Silicon: The $k \cdot p$ Method“. In: *Physical Review* **142** (1966), 530–543. DOI: 10.1103/PhysRev.142.530 (siehe S. 140)
- [200] K. Tanaka, H. Ohtake und T. Suemoto. „Determination of intervalley scattering time in germanium by subpicosecond time-resolved Raman spectroscopy“. In: *Physical Review Letters* **71** (1993), 1935–1938. DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.1935 (siehe S. 140)

Teil III

Anhang

Anhang A

Ergänzende Informationen zur Untersuchung von α -6T

In diesem Kapitel werden ergänzende Informationen zur Untersuchung von α -6T zusammengefasst. Hierbei handelt es sich um weitere Massenspektroskopie-Messungen, die im Institut für Chemie der Freien Universität Berlin aufgenommen wurden (Abschnitt A.1), TDS-Messungen (Abschnitt A.1) und Darstellungen der UV/Vis-Messungen bezüglich der Wellenlängen (Abschnitt A.3).

A.1 Ergänzende Massenspektroskopiemessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden α -6T Proben mehrerer Hersteller hinsichtlich ihres Massenspektrums untersucht. Abbildung A.1 zeigt ein Massenspektrum einer α -6T-Probe der Firma *Sigma Aldrich*, das am Institut für Chemie der Freien Universität Berlin aufgenommen wurde. Nähere Details hierzu sind im Text gegeben (Abschnitt 3.1). Auffällig ist, dass das Spektrum sein höchstes Signal bei 339 u/e hat, während bei 494 u/e, was der Masse eines einfach ionisierten α -6T-Moleküls entspricht, kein Signal erkennbar ist. Auch eine Vergrößerung des Bereichs von ca. 330 – 540 u/e zeigt kein Signal des Masse-Ladungsverhältnisses von 494 u/e (Abbildung A.2). Des Weiteren ist diese Probe braun. Nach Angaben in der Literatur ist α -6T aber orange [20, 103]. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Probe von *Sigma Aldrich* zumindest stark verunreinigt ist. Aus diesem Grund wurde dieses α -6T nicht für weitere Messungen verwendet.

Des Weiteren wurden auch Massenspektren einer α -6T-Probe erstellt, die von der Arbeitsgruppe Koch der Humboldt Universität Berlin synthetisiert wurde (Abb. A.3). Dieses Spektrum hat ein sehr hohes Signal bei einem Masse-Ladungsverhältnis von 494 u/e. Da dieses Probenmaterial zu Beginn der Messungen noch nicht zur Verfügung stand, wurden alle Messungen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, an α -6T-Molekülen der Firma *SynCom* durchgeführt (siehe Text 3.1).

A.2 Ergänzung zu den TD-Spektren

In diesem Abschnitt werden weitere Angaben zur Interpretation und Auswertung der TD-Spektren gegeben.

Nach Gleichung (2.5) muss die Auswertung der TD-Messungen in relativen Bedeckungen erfolgen. Wird eine dimensionsbehaftete Auswertung durchgeführt, wie z.B. über die Zählrate des Massenspektrometers, muss der Frequenzfaktor nachträglich korrigiert werden. Die Desorptionsenergie wird hiervon, wie (2.10) zeigt, nicht beeinflusst. Die Umrechnung von einer Zählrate zu einer relativen Bedeckung wird im Folgenden dargestellt. Eine mit einem Massenspektrometer gemessene Desorptionsrate \tilde{r}_{Des} kann mit der Beziehung

$$\tilde{r}_{\text{Des}} \left[\frac{\text{Ion}}{\text{s}} \right] \cdot \tilde{C} \left[\frac{1}{\text{Ion}} \right] = r_{\text{Des}} \left[\frac{1}{\text{s}} \right] \quad (\text{A.1})$$

in eine relative Desorptionsrate umgerechnet werden. \tilde{C} ist der Umrechnungsfaktor zwischen absoluten und relativen Einheiten und r_{Des} ist die relative Desorptionsrate. Demnach ist die relative Bedeckung

$$\Theta = \tilde{\Theta} [\text{Ion}] \cdot \tilde{C} \left[\frac{1}{\text{Ion}} \right]. \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist $\tilde{\Theta}$ die absolute Bedeckung der Probe. Dies kann in die Polanyi-Wigner-Gleichung (2.10)

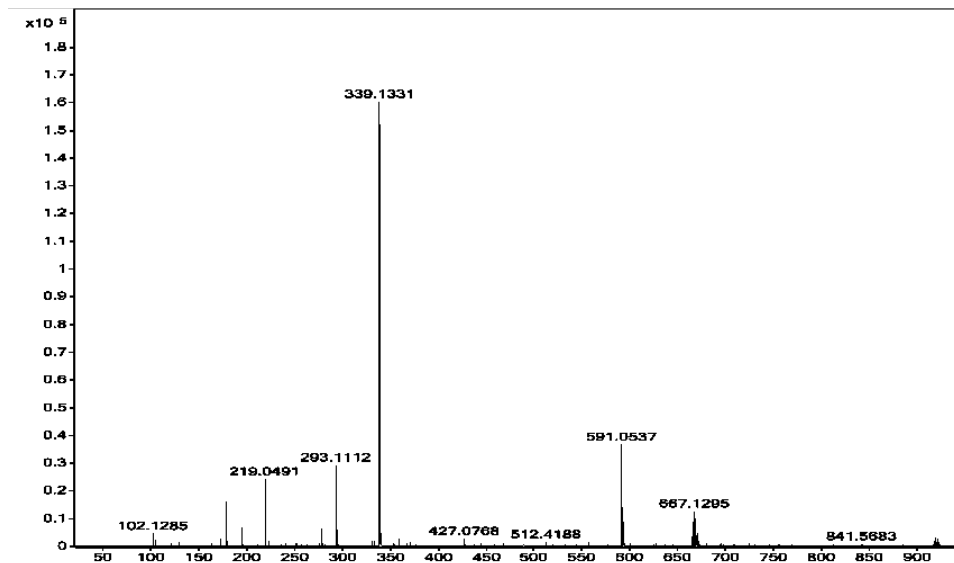


Abbildung A.1: Massenspektrum von α -6T der Firma *Sigma Aldrich*. Es ist kein Signal bei 494 u/e zu erkennen.

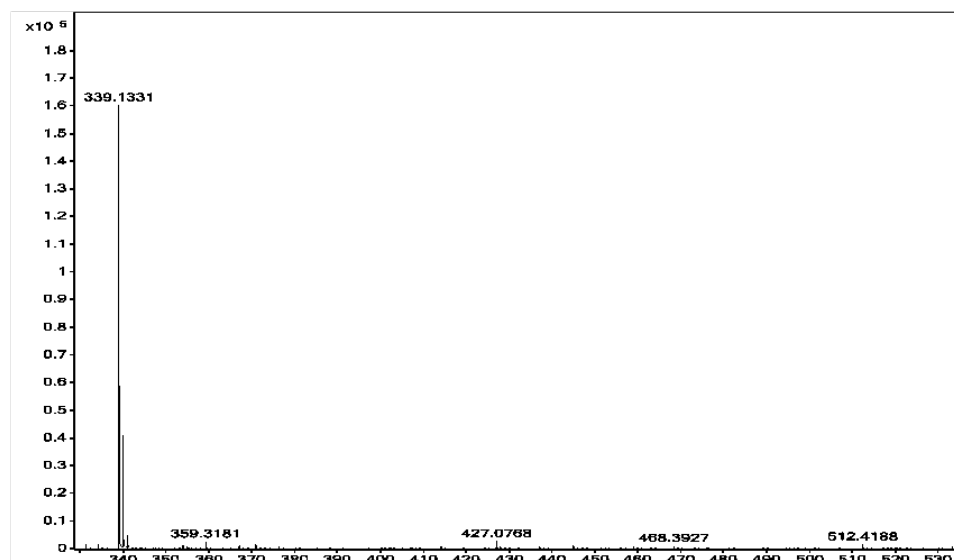


Abbildung A.2: Vergrößerung der Messung aus Abbildung A.1. Auch in dieser Abbildung ist kein Signal des einfach ionisierten α -6T-Moleküls bei 494 u/e zu erkennen.

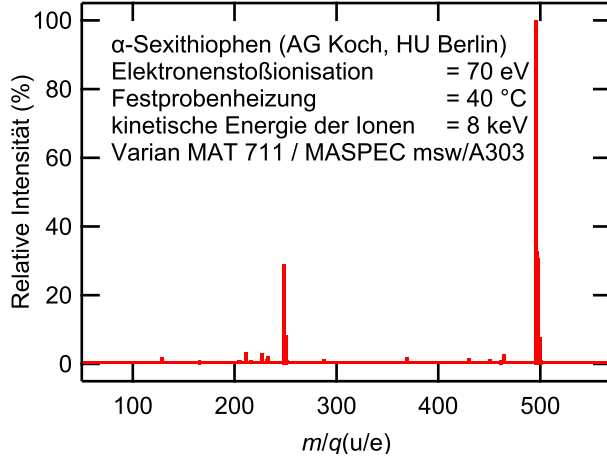


Abbildung A.3: Massenspektrum von α -6T der Firma *SynCom*. Das intensivste Signal gehört zu einem kompletten α -6T-Molekül. Es kann von einer hohen Reinheit der Probe ausgegangen werden.

eingesetzt und umgeformt werden:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{Des}}(T) &= \frac{\nu_n}{\beta} \cdot \Theta(T)^n e^{-\frac{E_{\text{Des}}}{RT}} \\
 \tilde{r}_{\text{Des}}(T) \cdot \tilde{C} &= \frac{\nu_n}{\beta} \cdot (\tilde{\Theta}(T) \cdot \tilde{C})^n e^{-\frac{E_{\text{Des}}}{RT}} \\
 \ln(\tilde{r}_{\text{Des}}(T)) + \ln(\tilde{C}) - n \ln(\tilde{\Theta}(T) \cdot \tilde{C}) &= \ln\left(\frac{\nu_n}{\beta}\right) - \frac{E_{\text{Des}}}{R} \cdot \frac{1}{T} \\
 \ln(\tilde{r}_{\text{Des}}(T)) - n \cdot \ln(\tilde{\Theta}(T)) + \ln(\tilde{C})(1-n) &= \ln\left(\frac{\nu_n}{\beta}\right) + \left(-\frac{E_{\text{Des}}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \\
 \underbrace{\ln(\tilde{r}_{\text{Des}}(T)) - n \cdot \ln(\tilde{\Theta}(T))}_{y_n} &= \underbrace{\ln\left(\frac{\nu_n}{\beta}\right) - \ln(\tilde{C})(1-n)}_{\tilde{a}} + \underbrace{\left(-\frac{E_{\text{Des}}}{R}\right)}_b \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x.
 \end{aligned}$$

Der y-Achsenabschnitt ist

$$\tilde{a} = \ln\left(\frac{\nu_n}{\beta}\right) - \ln(\tilde{C})(1-n),$$

woraus sich der Frequenzfaktor als

$$\nu_n = \beta \cdot \tilde{C}^{1-n} \cdot e^{\tilde{a}}$$

ergibt.

Die Steigung der Geraden b und somit die Desorptionsenergie E_{Des} ist hiervon nicht betroffen. Hieraus wird ersichtlich, dass ein Fehler im Umrechnungsfaktor \tilde{C} oder in der Bedeckung Θ eine Bestimmung des Frequenzfaktors stark beeinflusst.

A.3 Ergänzungen zu den UV/Vis-Messungen

Da es oft üblich ist Absorptionmessungen bezüglich der Wellenzahl oder der Wellenlänge darzustellen, werden in diesem Abschnitt die Abb. 4.9 und 4.11 in den Abb. A.4 und A.5 bezüglich dieser Einheiten dargestellt. Die Diskussion der Abbildungen wird in Abschnitt 4.2 durchgeführt.

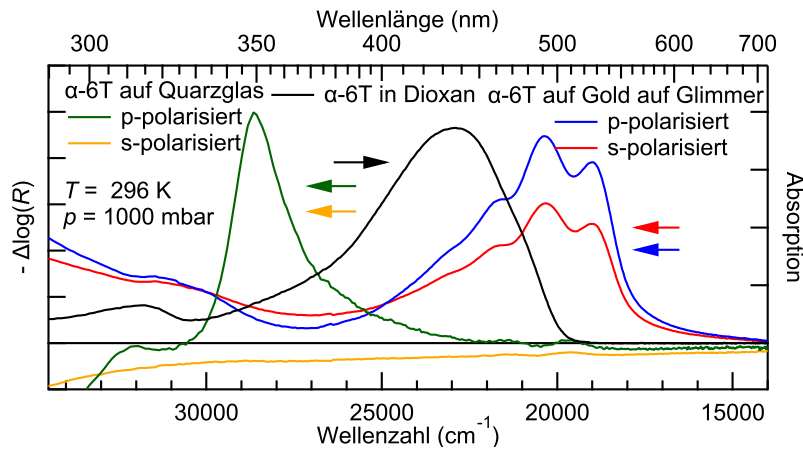


Abbildung A.4: Vergleich von α -6T Absorptionsspektren in Lösung, auf Quarz und auf Au(111) auf Quarzglas. Zu erkennen ist, dass das Absorptionsband auf Quarz blau verschoben ist, während das α -6T-Band auf Goldsubstrat eine Rotverschiebung zeigt im Vergleich zur Messung in Lösung.

A.4 Fits zur Populationsdynamik von α -6T auf Au(111)

Aus diesen Fits wurde die Populationsdynamik von α -6T bei unterschiedlichen Temperaturen und Bedeckungen bestimmt.

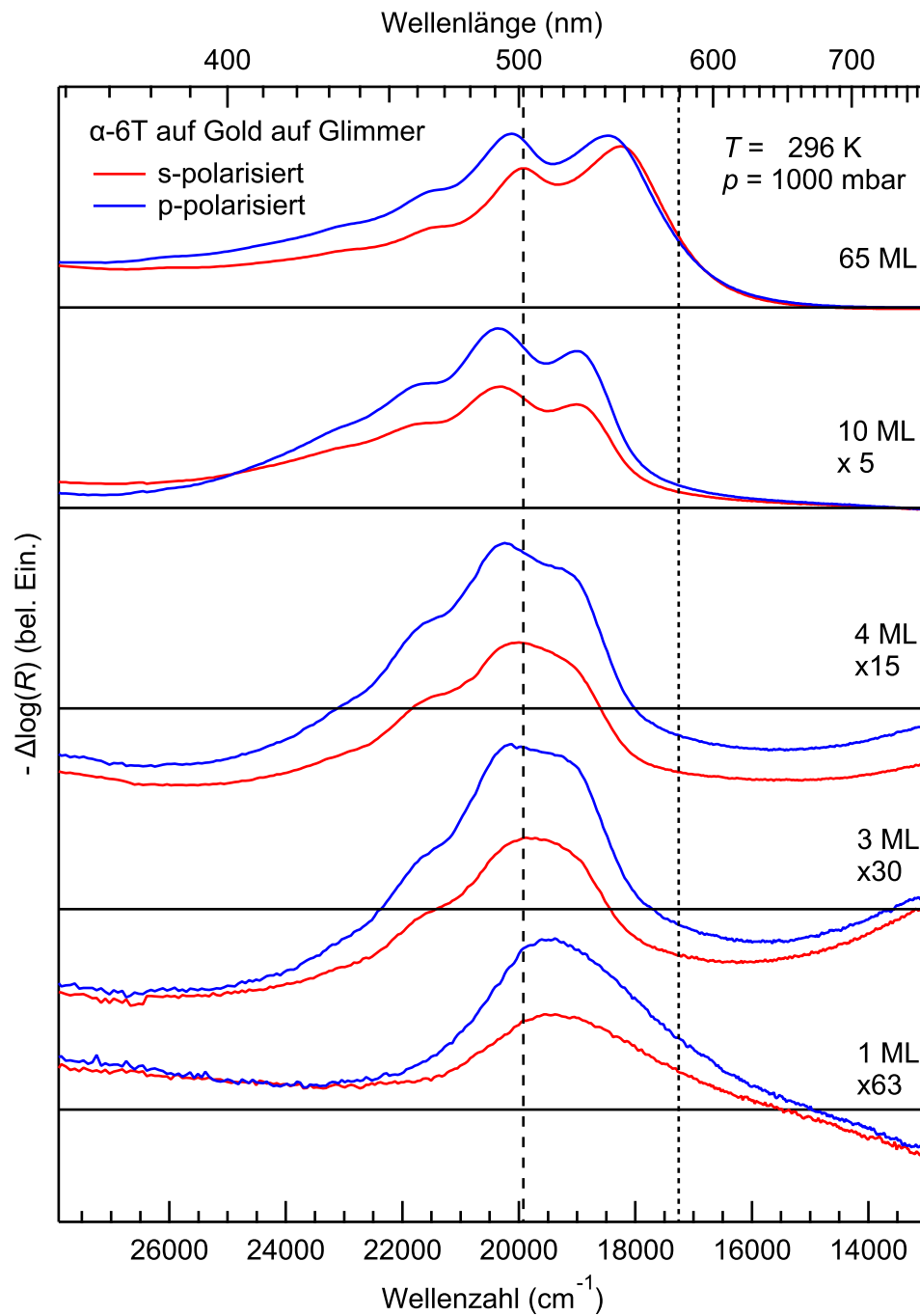


Abbildung A.5: Eine schichtdickenabhängige Untersuchung von α -6T auf Gold auf Glimmer zeigt ein starkes Absorptionsband oberhalb von 2 eV. Bei einer Erhöhung der Schichtdicke bildet sich eine Feinstruktur aus.

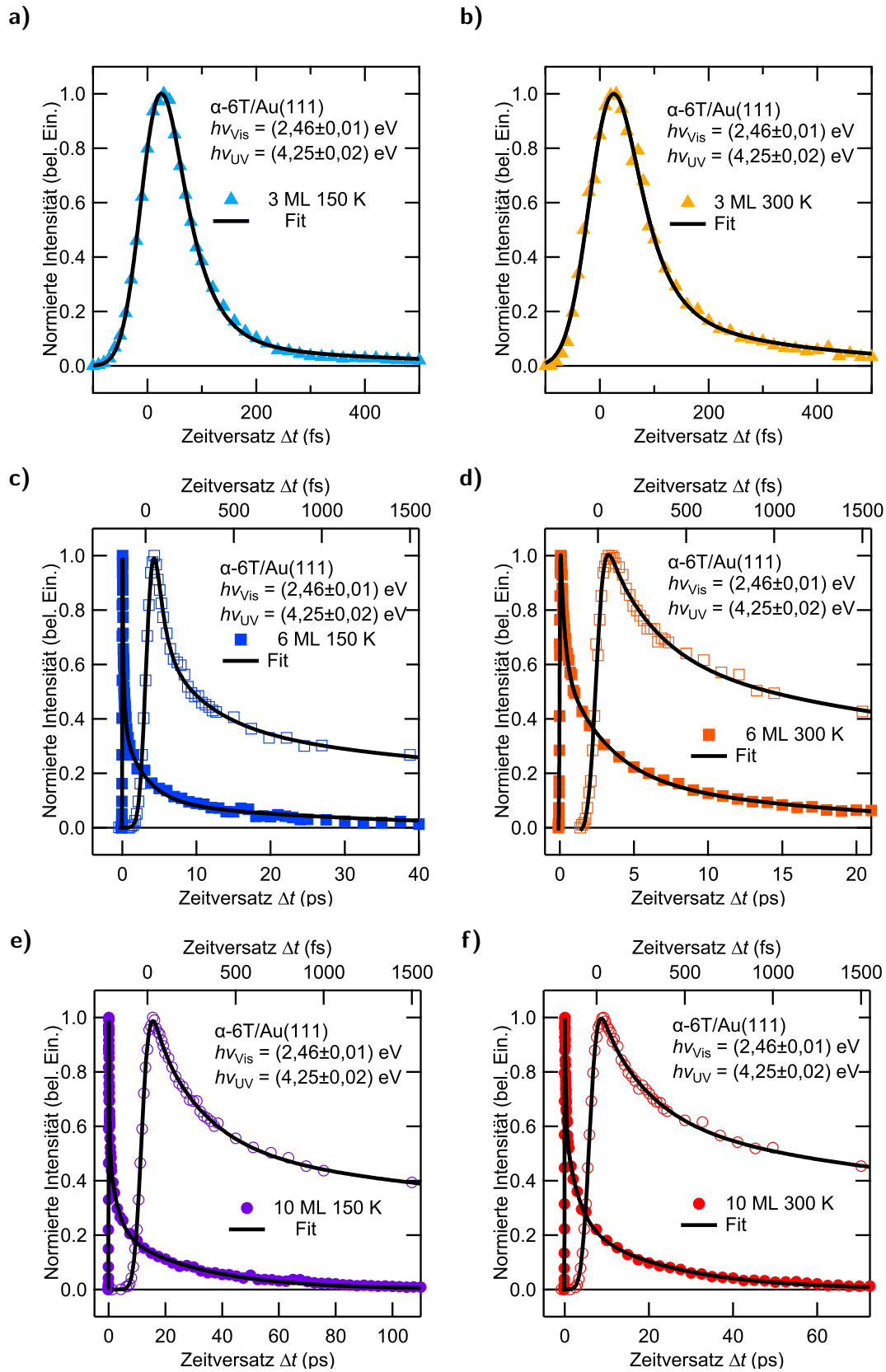


Abbildung A.6: Schichtdicken- und temperaturabhängige Populationsdynamik von Exzitonen in α -6T-Filmen auf Au(111). **a-f)** Änderung der Exzitonenpeakfläche mit dem Zeitversatz bei unterschiedlichen Temperaturen und Bedeckungen. Die Kurven wurden auf den Maximalwert normiert.

Anhang B

Ergänzende Informationen zur Untersuchung von Au/Ge(001)

In diesem Kapitel werden ergänzende Informationen zur Untersuchung von Germanium-Halbleiterproben und Au/Ge(001)-Proben gegeben. Auch werden theoretische Grundlagen, die für den Hauptteil der Arbeit weiterführend sind, an dieser Stelle behandelt.

B.1 Angaben zu den verwendeten Ge-Wafern

Zur Herstellung der Ge(001)-Proben wurden Wafer der Firma *Umicore* genutzt. Die Herstellerangaben zur Charakterisierung der Wafer sind in Tabelle B.1 zusammengefasst.

B.2 Daten und Berechnungen zu Germanium

Wichtig für die Eigenschaften von Halbleitern ist die Größe der Bandlücke E_g und die Position der Fermi-Energie (E_F). Weiterhin treten bei 2PPE-Untersuchungen der Ge(001)-Oberfläche Bildpotentialzustände auf. Berechnungen, mit denen man diese Werte bestimmen kann, werden in diesem Kapitel zusammengefasst.

Die für die Berechnung der Materialeigenschaften des Germaniums benötigten Werte sind in Tabelle B.2 angegeben. Ergebnisse für die in dieser Arbeit verwendeten Wafer sind mit Angabe der Gleichung, die für ihre Berechnung verwendet wurde, in Tabelle B.3 zusammengefasst.

Die Breite der Bandlücke Die Breite der Bandlücke $E_g(T)$ eines Halbleiters hängt vom Material und der Temperatur T ab. Die Formel zur Berechnung der Bandlücke für Germanium gibt die Literatur mit

$$E_g(T) = 0,742 - \frac{4,8 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{(T + 235)} [\text{eV}] \quad (\text{B.1})$$

an [196]. Weiterhin hängt E_g noch von der Konzentration und der Art der Dotierung (n oder p) ab. Durch das Einbringen von 3-wertigen Fremdatomen in den Germanium-Kristall wird dieser p-dotiert. Die Leitfähigkeit erhöht sich mit steigender Fremdatomkonzentration N_A , wobei E_g kleiner wird (Bandlückenverengung).

Tabelle B.1: Herstellerangaben für die eingesetzten Ge-Wafer der Firma *Umicore*.

Materialeigenschaften	
Oberfläche	(001)
Dotierung	p(Ga)
Oberflächenbeschaffenheit	beidseitig poliert
Dicke [μm]	336–350
Durchmesser ["] (cm)	3 (7,62)
Widerstand [Ω cm]	(0,12–0,18)

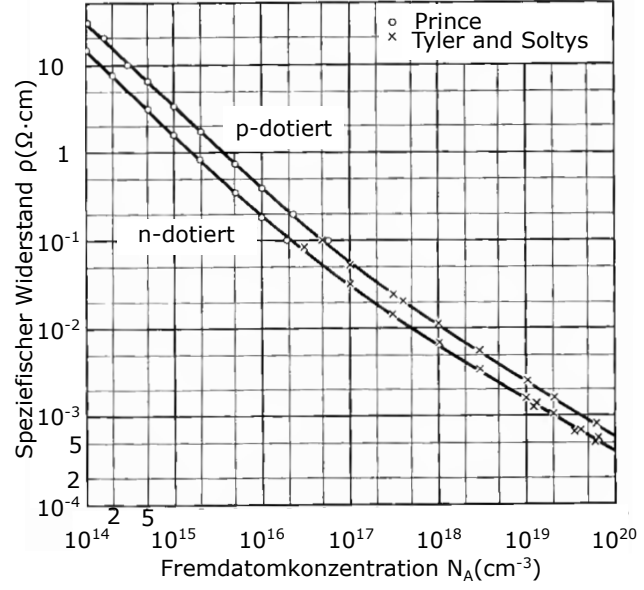


Abbildung B.1: Der Widerstand ρ , aufgetragen gegen die Fremdatomkonzentration N_A in Germanium bei 300 K für n- und p-dotierte Kristalle. Die Abbildung ist Referenz [201] entnommen. Die in der Abbildung angegebenen Quellen für die Daten sind: Prince [202] und Tyler und Soltys [203] (kein Zugang).

Tabelle B.2: Werte zur Berechnung der Fermi-Energie des Germaniums. Die Symbole werden im Text eingeführt.

T	M	m_l	m_t	$E_A(\text{Ga})$	E_{VBM}
300 K	4	$1,59 \cdot m_0$	$0,0815 \cdot m_0$	0,011 eV	0 eV

Da die Hersteller in der Regel den Widerstand ρ der Wafer angeben, muss aus diesem N_A ermittelt werden. Abbildung B.1 zeigt den Zusammenhang zwischen ρ und N_A . Bei einer Fremdatomkonzentration von 1 ppb bilden sich im Kristall neue Zustände, sogenannte Akzeptor- oder Donatorniveaus. Für die Proben von *Umicore* kann $N_A = 1,17 \cdot 10^{18}$ anhand von ρ aus Tabelle B.1 und Abb. B.1 oder aus [162, Fig. 22] bestimmt werden.

Die Änderung von E_g ist für p-dotiertes Germanium gegeben durch [204]:

$$\Delta E_g = \left(8,21 \cdot (N_A \cdot 10^{-18})^{\frac{1}{3}} + 9,18 \cdot (N_A \cdot 10^{-18})^{\frac{1}{4}} + 5,77 \cdot (N_A \cdot 10^{-18})^{\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{1}{1000} [\text{eV}]. \quad (\text{B.2})$$

Bestimmung von E_F Für die Berechnung des Abstands von E_F zum VBM muss zuerst die temperaturabhängige Zustandsdichte im Leitungsband N_C mit

$$N_C(T) = 4,82 \cdot 10^{15} \cdot M \cdot \left(\frac{m_c}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{3}{2}} [\text{cm}^{-3}] \quad (\text{B.3})$$

berechnet werden [196]. Der Wert für die Anzahl der gleichwertigen Täler im Leitungsband M ist in Tabelle B.2 gegeben. Die effektive Masse der Zustandsdichte in einem der Leitungsbandtäler m_c kann mit den Angaben zu den effektiven Massen der Elektronenbänder m_l und m_t aus Tabelle B.2 mit folgender Formel berechnet werden [196]:

$$m_c = (9 \cdot m_l \cdot m_t^2)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{B.4})$$

Die Formel für die Zustandsdichte im Valenzband N_V lautet:

$$N_V(T) = 9,6 \cdot 10^{14} \cdot T^{\frac{3}{2}} [\text{cm}^{-3}]. \quad (\text{B.5})$$

Tabelle B.3: Zusammenstellung wichtiger Parameter für p-dotierte Ge-Kristalle bei 300 K der Firma *Umicore*. Die Bedeutung der Parameter ist dem Text zu entnehmen.

Parameter	Wert	Gleichung
E_g	[eV]	0,661 (B.1)
N_A	[cm ⁻³]	$2,5 \cdot 10^{16}$ Abb. B.1
ΔE_g	[eV]	0,007 (B.2)
N_C	[cm ⁻³]	$1,04 \cdot 10^{19}$ (B.3)
m_c	[eV]	$0,22 \cdot m_0$ (B.4)
N_V	[cm ⁻³]	$6 \cdot 10^{18}$ (B.5)
E_{VBM}	[eV]	0 (B.6)
E_F	[eV]	0,137 (B.7)

Bei Gallium-(Ga)-dotiertem Germanium und 300 K liegen die Akzeptorniveaus $E_A = 0,011$ eV über dem VBM [205]. Dabei beziehen sich alle Energieangaben auf das VBM:

$$E_{\text{VBM}} = 0 \text{ [eV]}. \quad (\text{B.6})$$

Die Lage von E_F kann in Abhängigkeit der Dotierung des Festkörpers (Art und Konzentration), seiner Temperatur T , der Zustandsdichten im Valenz- und Leitungsband N_C und N_V und der Breite der Bandlücke E_g mit

$$N_V \cdot e^{\left(\frac{E_{\text{VBM}} - E_F}{k_B T}\right)} = N_A \cdot \frac{1}{1 + 4 \cdot e^{\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)}} + N_C \cdot e^{\left(\frac{E_F - E_g}{k_B T}\right)} \quad (\text{B.7})$$

für p-dotierte Halbleiter berechnet werden [162]. Bei p-dotierten Halbleitern verschiebt sich E_F in Richtung VBM.

Die Zwischenwerte und Ergebnisse für die in dieser Arbeit verwendeten Ge-Proben sind in Tabelle B.3 zusammengefasst.

Für die Proben von *Umicore* ergibt sich ein Abstand von E_F zum VBM von $E_F = 0,137$ eV.

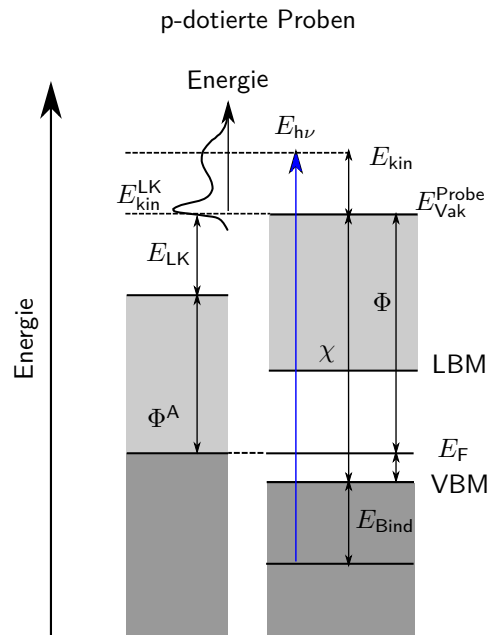
Bildpotentialzustände Befindet sich ein freies Elektron vor einer Festkörperoberfläche, wird es im Festkörper eine Spiegelladung induzieren. Vor der Festkörperoberfläche entsteht im Abstand Z ein coulombartiges $1/z$ -Potential. An der Potentialgrenze zwischen Festkörper und Vakuum und am $1/z$ -Potential kann das Wellenpaket des Elektrons reflektiert werden. Es bilden sich Zustände vor der Festkörperoberfläche, die sogenannten Bildladungszustände, in denen Elektronen lokalisiert sein können. Der energetische Abstand der Zustände ähnelt dem der Rydberg-Serie des Wasserstoffatoms. Ihre Bindungsenergie relativ zur Vakuumenergie ist über den Zusammenhang

$$E_n = -\frac{R_y}{16(n+a)^2} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}\right)^2 \quad (\text{B.8})$$

$$= -\frac{0,85}{(n+a)^2} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}\right)^2 \text{ [eV]} \quad (\text{B.9})$$

gegeben. Dabei ist R_y die Rydberg-Konstante, $n = 1, 2, 3, \dots$ die Quantenzahl des Bildpotentialzustands und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Materials. ϵ ist für Metalle sehr groß, weswegen das Verhältnis $\epsilon^{-1}/\epsilon+1 = 1$ wird. Bei Halbleitern hingegen ist ϵ endlich. Für Germanium schwanken die für ϵ angegebenen Werte zwischen 15,8 und 16,2 [162, 206, 207]. a gibt den Quantendefekt an. Er hängt von der Lage des Bildladungszustands bezüglich der Bandlücke ab. In der Mitte der Bandlücke gilt $a = 0,5$, während am oberen Ende der Bandlücke und innerhalb des Leitungsbands $a = 0$ gilt [208]. Mit der Annahme, dass die Bindungsenergie des Bildladungszustands auf Höhe des Leitungsbands liegt ($a = 0$) und ϵ den Wert 16,0 hat, ist nach Formel B.9 die Bindungsenergie des $n = 1$ -Bildpotentialzustands $-0,66$ eV bezogen auf E_{Vak} . Die $n = 2$ -Bildpotentialresonanz hat nach Formel B.9 eine Bindungsenergie von $-0,17$ eV.

Abbildung B.2: Schematische Darstellung des Messprozesses an einer Halbleiteroberfläche. Die Abbildung skizziert die Prozesse, wie sie an p-dotierten Halbleiterproben gemessen werden. Dargestellt ist die direkte Photoemission durch Absorption eines Photons $E_{h\nu} > \chi$ (blauer Pfeil). Die Doppelpfeile kennzeichnen die jeweiligen Energieabstände zwischen den charakteristischen Energiebezugspunkten der Bandstruktur. Nach oben ist die Energie aufgetragen. Die Zusammenhänge der in Abschnitt B.3.1 angeführten Formeln können an dieser Grafik nachvollzogen werden.



Liegen die Bildpotentialzustände in einer Bandlücke, kann die Wellenfunktion eines Elektrons auf Grund der fehlenden Volumenzustände nur wenig in den Kristall eindringen. Der Großteil der Wellenfunktion wird an der Kristalloberfläche reflektiert und das Elektron ist einige Å vor der Festkörperoberfläche lokalisiert. Wegen des größeren energetischen Abstands zum Potentialminimum haben Bildpotentialzustände mit höherer Quantenzahl n eine größere Lebensdauer, wie man dies auch von der Rydberg-Serie in Atomen kennt. Ist der Bildpotentialzustand jedoch mit dem Leitungsband entartet, kann der Bildpotentialzustand an das Leitungsband koppeln. Dies hat zur Folge, dass die Wellenfunktionen der Elektronen tief in den Kristall eindringen können und so stark mit dem Leitungsband wechselwirken. Die zu erwartende Lebensdauer dieses Zustands verkürzt sich im Vergleich zu einem nicht entarteten Zustand ähnlicher Quantenzahl. Auf Grund der Kopplung mit dem Volumen bezeichnet man solche Zustände als Bildpotentialresonanzen.

B.3 Photoelektronenspektroskopie von Halbleitern und winkelauflösende 2PPE

Die folgenden beiden Abschnitte wurden leicht modifiziert aus meiner Diplomarbeit [106] der Vollständigkeit halber übernommen. Sie befassen sich mit der Photoemission an Halbleiterproben.

B.3.1 Photoelektronenspektroskopie

Grundlage der hier vorgestellten Messungen ist der Photoeffekt [93], bei dem ein Elektron im Festkörper ein Photon absorbiert. Ist die Photonenenergie $E_{h\nu}$ größer als die Bindungsenergie E_{Bind} bezogen auf das VBM zuzüglich der Ionisierungsenergie χ , wird das Elektron emittiert (Abbildung B.2, blauer Pfeil). Die Ionisierungsenergie ist der energetische Abstand zwischen dem VBM und dem Vakuumniveau der Probe $E_{\text{Vak}}^{\text{Probe}}$. Die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons ist

$$E_{\text{kin}} = E_{h\nu} - \chi + E_{\text{Bind}}. \quad (\text{B.10})$$

Zu beachten ist, dass für besetzte Zustände E_{Bind} negativ ist.

Die kinetische Energie der Elektronen wird im Experiment bezüglich der Vakuumenergie des Analysators ($E_{\text{Vak}}^{\text{A}}$) gemessen. Um die Bindungsenergie der Elektronen und somit die des Zustands und seine energetische Lage in der Bandstruktur bestimmen zu können, werden zuerst die Elektronen betrachtet, die durch Photonen emittiert werden, deren Energie gerade größer ist als die Summe der Ionisierungsenergie χ und der Bindungsenergie E_{Bind} . Diese Elektronen bilden im niederenergetischen

Teil des Energiespektrums eine scharfe Kante, die niederenergetische Abrisskante¹. Die kinetische Energie dieser Elektronen ist bezüglich der Probe $E_{\text{kin}}^{\text{LK}} = 0$. Bezüglich des Analysators ist sie gerade E_{LK} . Weiterhin kann man die Austrittsarbeit des Analysators (Φ_{A}) und den Abstand zwischen $E_{\text{Vak}}^{\text{A}}$ und E_{F}^{A} als bekannt annehmen. Da Analysator und Probe in elektrischem Kontakt stehen, gleichen sich die Fermi-Niveaus an. Es gilt

$$E_{\text{F}} = E_{\text{F}}^{\text{A}},$$

wobei sich E_{F} auf das VBM bezieht und $E_{\text{VBM}} = 0$ gilt. Zur Erklärung dieser Formel und der folgenden Zusammenhänge dient Abbildung B.2. Durch die Kenntnis der Austrittsarbeit des Analysators und der Position der niederenergetischen Kante bezüglich des Analysators wird die Austrittsarbeit der Probe als

$$\Phi = \Phi^{\text{A}} + E_{\text{LK}} \quad (\text{B.11})$$

zugänglich. Wenn bei n-dotierten Proben ein Akzeptorzustand und kein Donorzustand an der Oberfläche vorliegt, kann diese Formel auf Grund der Bandverbiegung im Allgemeinen nicht ohne eine Modifizierung angewendet werden. Im Fall von p-dotierten Halbleitern liegt keine Bandverbiegung vor.

Mit der für p-dotierte Halbleiter durch Gl. (B.7) bestimmten Lage von E_{F} bezüglich des VBMs und Gl. (B.11), kann die Ionisierungsenergie der Probe

$$\chi = E_{\text{F}} + \Phi = E_{\text{F}} + \Phi^{\text{A}} + E_{\text{LK}} \quad (\text{B.12})$$

bestimmt werden². Hierdurch ergibt sich der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Bindungsenergie aus Gl. (B.10) und Gl. (B.12) als

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{h}\nu} - E_{\text{F}} - \Phi + E_{\text{Bind}}. \quad (\text{B.13})$$

Demnach ist die Bindungsenergie

$$E_{\text{Bind}} = E_{\text{kin}} - E_{\text{h}\nu} + E_{\text{F}} + \Phi. \quad (\text{B.14})$$

Um die Messungen mit theoretischen Angaben und anderen experimentellen Arbeiten vergleichen zu können, werden die Zustände auf das VBM bezogen. Das VBM kann zwar auf Grund von Defektzuständen und einer geringen Zustandsdichte nicht detektiert werden, ist aber dafür als Materialkonstante genau berechenbar (Abschnitt. B.2).

Ein energetischer Bezug direkt auf E_{F} , wie bei Metallen, ist nicht sinnvoll, da es temperatur-, intensitäts- und dotierungsabhängig ist. Weiterhin ist das Fermi-Niveau in Halbleiterspektren auf Grund fehlender Zustände bei der Fermi-Energie nicht detektierbar. Die gemessenen Spektren werden hingegen über die kinetische Energie der Elektronen auf E_{Vac} oder auf das Valenzbandmaximum referenziert.

B.3.2 Winkelauflösende Photoemission

Bei der Photoemission können auch Aussagen über den Emissionswinkel der emittierten Elektronen getroffen werden. Dies liegt an der Impulserhaltung auf Grund der Gitterperiodizität des Kristalls. Wird ein Elektron jedoch aus dem Kristall herausgelöst, ist die Struktur nur noch parallel zur Oberfläche periodisch, während senkrecht zur Oberfläche ein Symmetriebruch stattfindet. Für den Betrag des Gesamtimpulses gilt

$$|\vec{k}^*| = \sqrt{\vec{k}_{\parallel}^2 + k_{\perp}^{*2}} = \frac{\vec{k}_{\parallel}}{\sin \alpha}. \quad (\text{B.15})$$

¹ Damit die Elektronen der linken Kante noch detektiert werden, ist es notwendig, dass die Austrittsarbeit des Analysatormaterials Φ_{A} kleiner ist als die Austrittsarbeit Φ der Probe. Die Differenz beider Austrittsarbeiten $\Phi - \Phi_{\text{A}} = \Delta\Phi > 0$ sorgt für eine beschleunigende Kraft $-\nabla(\Delta\Phi)$, die die Elektronen in den Analysator zieht. Ist $\Delta\Phi < 0$, muss die Probe negativ vorgespannt werden, um die niederenergetische Abrisskante der Probe detektieren zu können.

² Die Formeln für n-dotierte Halbleiter sind in der entsprechenden Literatur, z.B. [162], nachzuschlagen.

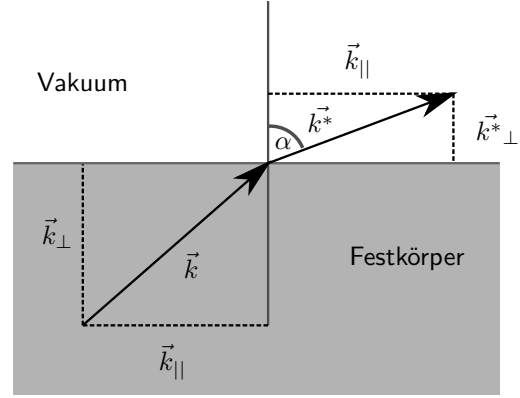


Abbildung B.3: Schematische Darstellung der Winkeldetektion in 2PPE-Messungen. Beim Austritt aus der Kristalloberfläche bleibt nur der Impuls parallel zur Kristalloberfläche $k_{||}$ erhalten.

Tabelle B.4: Zusammenstellung der Bindungsenergien der Oberflächenzustände von Ge(001), die in 2PPE-Messungen ermittelt wurden. Die Referenzierung erfolgt auf das VBM. Die Bindungsenergie der $n = 1$ -Bildpotentialresonanz wird auf das Vakuumniveau bezogen. Die Tabelle ist meiner Diplomarbeit [106] entnommen.

	Bindungsenergie in (eV) bei 300 K
D_{down}	$0,19 \pm 0,05$
D_{up}	$-0,22 \pm 0,06$
$n=1$	$-0,64 \pm 0,07$
Volumenband	$(3,10 - 3,46) \pm 0,07$

Weiterhin gilt

$$|k_{||}^*| = \sin \alpha \cdot \sqrt{\frac{2m_e E_{\text{kin}}}{\hbar^2}} \quad (\text{B.16})$$

mit der Elektronenmasse m_e und der kinetischen Energie der Elektronen E_{kin} bezüglich der Vakuumenergie der Probe E_{Vak} . Mit Hilfe dieser Formel kann der Parallelimpuls der Elektronen berechnet werden. Abbildung B.3 veranschaulicht die Formeln.

B.4 Durch 2PPE-Messungen ermittelte Werte für die Bindungsenergien der Oberflächenzustände auf Ge(001)

Tabelle B.4 gibt eine Übersicht der Bindungsenergien der Oberflächenzustände und weiterer elektronischer Eigenschaften der Ge(001)-Oberfläche, die in 2PPE-Messungen bestimmt wurden.

B.5 Ergänzende Messungen zur Untersuchung mit direkter Photoemission

In diesem Kapitel werden ergänzende Abbildungen zu Kapitel 10.3 gezeigt. Dabei handelt es sich einerseits um nicht normierte Darstellungen der Abb. 10.6 a und b sowie der Abb. 10.8 und andererseits um Au/Ge(001)- und Ge(001)-Differenzmessungen auf n-dotierten Germanium-Proben, die analog zu Abb. 10.8 entstanden sind.

B.5.1 Ge/AuGe-Differenz-Messungen auf n-dotierten Proben

Die Elektronentaschen werden in dieser Arbeit durch den Abzug der Messungen von reinem Ge(001)-Proben von Messungen der Au/Ge(001)-Proben sichtbar gemacht. Auf n-dotierten Proben funktioniert dieses Verfahren nicht. Bei der Differenz ergeben sich keine Signale, die den Elektronentaschen

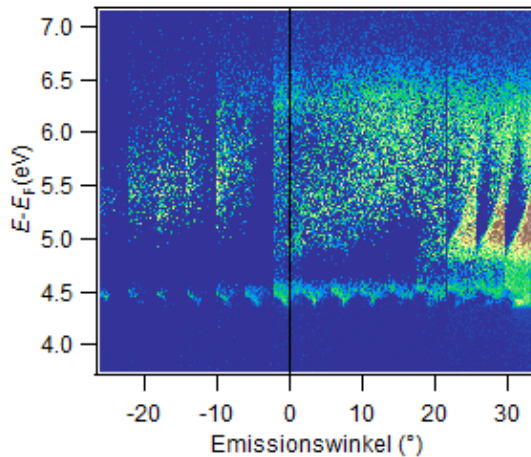


Abbildung B.4: Falschfarbenbild der Differenz von direkten Photoemissionsmessungen von Ge(001) und Au/Ge(001) von n-dotierten Proben. Das Differenzsignal zeigt keine Signale, die den Elektronentaschen zugeordnet werden können.

[5] entsprechen. Dies wird in Abb. B.4 dargestellt. Die wahrscheinlichste Ursache, dass dieses Verfahren bei n-dotierten Proben nicht funktioniert, liegt in einer stärkeren Dotierungsänderung n-dotierter Proben durch das Bedampfen mit Gold im Vergleich zu p-dotierten Proben oder in einem Pinnen der Fermi-Energie durch einen Oberflächenzustand und das Auftreten unterschiedlicher Photospannungen.

B.5.2 Nicht normierte Messungen

Im Hauptteil dieser Arbeit werden die winkelabhängigen Messungen von Ge(001)-Proben und Au/Ge(001)-Proben bei -1 eV unterhalb der Fermi-Energie normiert (Abb. 10.6). Die Normierung verbessert die Möglichkeit der Darstellung der einzelnen Falschfarbenbilder. Dies liegt vor allem daran, dass der Messaufbau bei negativen Winkeln höhere Intensitäten misst als bei positiven Winkeln. Eine winkelabhängige Intensitätsänderung ist auch schon aus den Arbeiten [96] und [107] bekannt.

Die Normierung ändert aber die Ergebnisse nicht, wie die Abbildungen dieses Abschnitts zeigen. In Differenzmessungen zeigt sich nach Abzug der Ge(001)-Messungen von den Au/Ge(001)-Messungen wieder das gleiche Bild der Elektronentaschen wie in Abb. 10.8, nur mit einer stärkeren Asymmetrie, die durch den Einkopplungswinkel zwischen Analysatorachse und Laserpuls von 45° verursacht wird und somit messaufbaubedingt ist. Abbildung B.5 a zeigt die Messung einer Au/Ge(001)-Probe ohne Normierung und Abb. B.5 b zeigt die Messung einer Ge(001)-Probe ohne Normierung, bevor sie mit Gold bedampft wurde. Abbildung B.5 c zeigt die Differenz der beiden Messungen aus Abb. B.5 a und Abb. B.5 b.

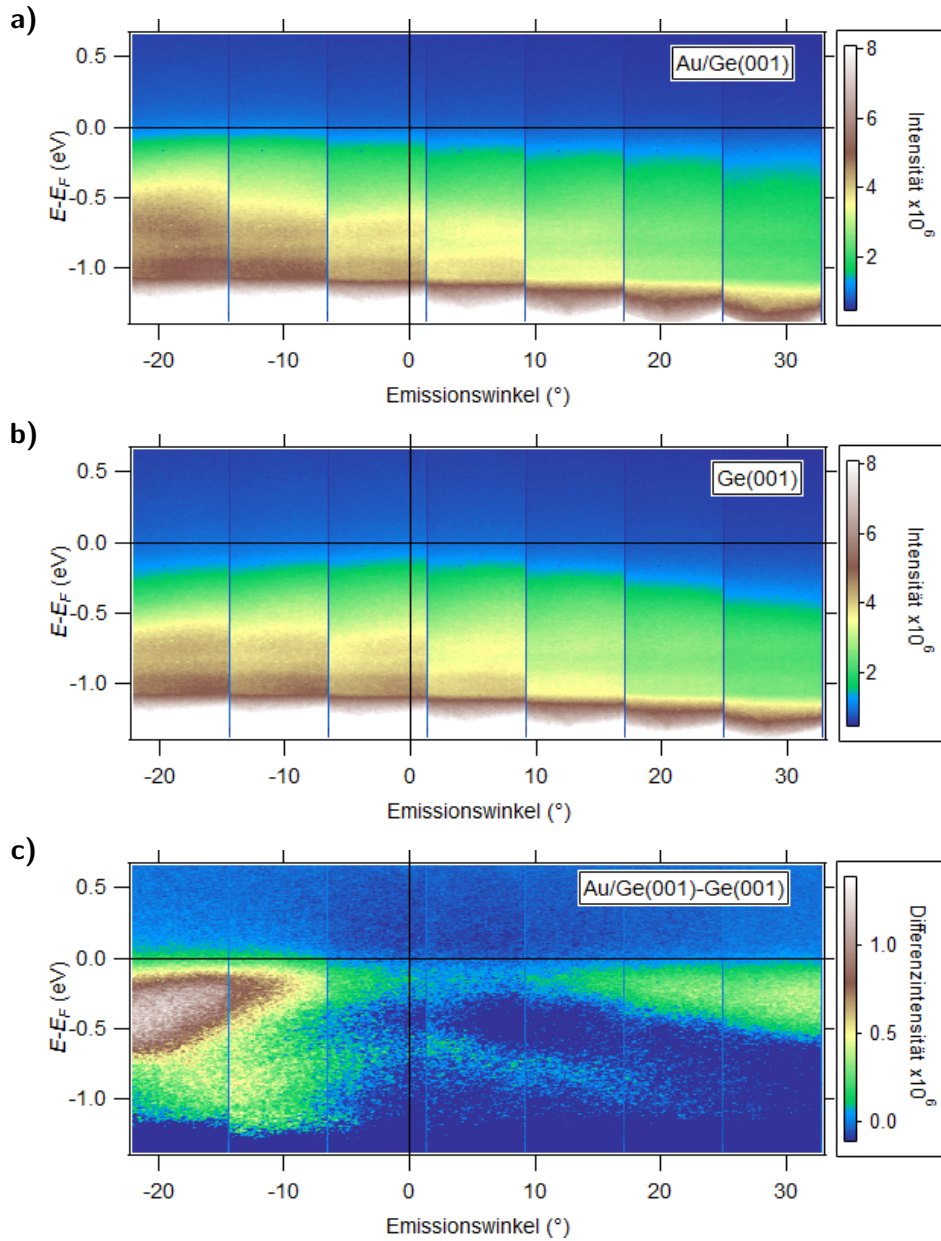


Abbildung B.5: Nicht normierte Falschfarbenbilder verschiedener Proben, gemessen in direkter Photoemission.

a) Messung einer Au/Ge(001)-Probe.

b) Messung der Probe aus a), bevor sie mit Gold bedampft wurde.

c) Differenz der Messungen aus a) und b).

Anhang C

Literaturverzeichnis des Anhangs

- [5] J. Schäfer, C. Blumenstein, S. Meyer, M. Wisniewski und R. Claessen. „New Model System for a One-Dimensional Electron Liquid: Self-Organized Atomic Gold Chains on Ge(001)“. In: *Physical Review Letters* **101** (2008), 236802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.236802 (siehe S. III–IV, 116, 126–128, 135, 137, 140, 146, 149–150, 167, 187)
- [20] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, J.-L. Demanze F. and Fave und F. Garnier. „Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals“. In: *Chemistry of Materials* **7** (1995), 1337–1341 (siehe S. 3, 7–9, 175)
- [93] A. Einstein. „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. In: *Annalen der Physik* **322** (1905), 132–148 (siehe S. 30, 184)
- [96] C. Eickhoff. „Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an der Si(001)-Oberfläche. Dynamik heißer Elektronen und zweidimensionaler Fano-Effekt“. Doktorarbeit. Freie Universität Berlin, 2010 (siehe S. 32, 47–50, 83, 150, 187)
- [103] D. Fichou. *Handbook of oligo- and polythiophenes*. Hrsg. von Weinheim. New York : Wiley-VCH, 1999 (siehe S. 38, 175)
- [106] K. Zielke. „Untersuchung der Germanium(001)-Oberfläche mittels Zweiphotonen Photoemission“. Diplomarbeit. Freie Universität Berlin, 2010 (siehe S. 47, 49–50, 117, 133, 137, 147, 184, 186)
- [107] J. Kopprasch. „Untersuchung der ultraschnellen Elektronendynamik an Germanium- und Kupferoberflächen mittels Photoelektronenspektroskopie“. Diss. Freie Universität Berlin, 2013 (siehe S. 47, 49–50, 83, 118, 137, 140–142, 144–145, 147, 150, 157, 163, 187)
- [162] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 1981 (siehe S. 119, 182–183, 185)
- [196] Ioffe. *Ge - Germanium, Band structure and carrier concentration*. Ioffe Physico- Technical Institute. Jan. 2018. URL: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/bandstr.html> (siehe S. 135, 181–182)
- [201] D. B. Cuttriss. „Relation Between Surface Concentration and Average Conductivity in Diffused Layers in Germanium.“ In: *The Bell Technical Journal* **40** (1961), 509–521. DOI: 13960/t2n59vq23 (siehe S. 182)
- [202] M. B. Prince. „Drift Mobilities in Semiconductors. I. Germanium“. In: *Physical Review* **92** (1953), 681–687. DOI: 10.1103/PhysRev.92.681 (siehe S. 182)
- [203] W. W. Tyler und T. J. Soltys. *General Electrics Lab. Memo Report No. P 193*. Techn. Ber. General Electrics (siehe S. 182)
- [204] S. C. Jain und D. J. Roulston. „A simple expression for band gap narrowing (BGN) in heavily doped Si, Ge, GaAs and GexSi1-x strained layers“. In: *Solid-State Electronics* **34** (1991), 453–465. DOI: 10.1016/0038-1101(91)90149-S (siehe S. 182)
- [205] S. M. Sze und J. C. Irvin. „Resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300°K“. In: *Solid-State Electronics* **11** (1968), 599–602 (siehe S. 183)
- [206] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Hrsg. von S. Hunklinger. Oldenburg, 2006 (siehe S. 183)
- [207] W. Böge und W. Plafmann. *Handbuch der Elektrotechnik*. Springer, 2007 (siehe S. 183)
- [208] N. V. Smith. „Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps“. In: *Physical Review B* **32** (1985), 3549–3555. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.3549 (siehe S. 183)

Teil IV

Nachspann

Publikationsliste

- W. Bronsch, T. Wagner, S. Baum, M. Wansleben, K. Zielke, E. Ghanbari, M. Györök, A. Navarro-Quezada, P. Zeppenfeld, M. Weinelt und C. Gahl, „Interplay between Morphology and Electronic Structure in α -Sexithiophene Films on Au(111)“, *The Journal of Physical Chemistry C*, **0**, 2018. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b07280
- W. Bronsch, K. Zielke, M. L. Wansleben, S. Baum, M. Weinelt, C. Gahl, E. Ghanbari und T. Wagner. „Ultrafast population of Frenkel exciton states through direct excitation“ *In Vorbereitung*
- K. Zielke, J. Kopprasch, C. Gahl und M. Weinelt. „The surface electronic structure on Ge(001) studied by two-photon photoemission“. *In Vorbereitung*
- K. Zielke, K. Bobowski und M. Weinelt. „Ultrafast carrier dynamics in one-dimensional gold-induced nanowires on Ge(001)“. *In Vorbereitung*

Danksagung

Für die Betreuung dieser Arbeit danke ich:

Prof. Dr. Martin Weinelt (Erstgutachter)

Prof. Dr. Ludger Wöste (Zweitgutachter)

Dr. Cornelius Gahl (Ansprechpartner für Laborarbeiten und Betreuung zu α -6T)

Des Weiteren danke ich für die gute Zusammenarbeit meinen Arbeitskolleginnen und Arbeitskollegen (in alphabetischer Reihenfolge):

Kamil Bobowski

Jan Böhnke

Dr. Daniel Brete

Dr. Wibke Bronsch

Can Çağınca

Dr. Anna Sophia Ketterl

Dr. Thomas Kunze

Thomas Moldt

Daniel Przyrembel

Dr. Ralph Püttner

Malte Wansleben

Auch danke ich meinem Freundeskreis und meiner Familie für die moralische Unterstützung (in alphabetischer Reihenfolge):

Anja Wichitill

Beatrix Zielke

Charlene Kantusch

Dr. Fernanda Gomes de Oliveira

Dr. Harald Kirsch

Dr. Hendrik Ludwig

Ilona Witzke

Jonas Mahrt

Josefine & Viktoria

Julia Heint

Mandy Höppner

Mareike Tetzlaff

Mark Süß

Miriam Kempe

Nicola Fochler

Sascha Wagener

Torve Christiansen

Werner Zielke

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, diese Arbeit selbstständig und lediglich unter Benutzung der von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt zu haben. Zudem versichere ich, dass diese Arbeit noch keinem anderen Promotionsverfahren vorgelegen hat oder als ungenügend beurteilt wurde.

Berlin, 30. April 2020

Kristof Zielke

Abkürzungsverzeichnis

2PPE Zwei-Photonen-Photoemission

AFM *Atomic Force Microscope*

Ag Silber

ARPES *Angle-resolved Photoemission Spectroscopy*

Au Gold

CCD *Charge-Coupled Device*

CDW *Charge-Density-Wave*

CT-Exziton *Charge-Transfer-Exziton*

DFT Dichtefunktionaltheorie

DH6T α,ω -dihexyl-Sexithiophen

DLTS *Deep-Level Transient Spectroscopy*

DOS Zustandsdichte

DRS Differenz-Reflektions-Spektroskopie

E_F Fermi-Energie

EA Electroabsorption

EDC Elektronenverteilungskurve

FE Frenkel-Exziton

FRET Förster-Resonanzenergietransfer

Ge Germanium

GIXD *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*

h-HWHM hochenergetische halbe Breite bei halber Höhe

HHG *High Harmonic Generation*

HOMO *Highest Occupied Molecular Orbital*

IPES Inverse-Photoemissions-Spektroskopie

IPS Bildladungszustand

IR infrarot

LBM Leitungsbandminimum

LEED Beugung niederenergetischer Elektronen

LUMO *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MCP *Micro-Channel Plate*

MDC *Momentum Distribution Curve*

MW Mott-Wannier-Exziton

n-HWHM niederenergetische halbe Breite bei halber Höhe

NEXAFS *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*

OFET organischer Feldeffekttransistor

OLED *Organic Light Emitting Diode*

OPA optisch parametrischer Verstärker

OPVD *Organic Photovoltaic Device*

PEEM Photoemissionselektronenmikroskopie

PES Photoelektronenspektroskopie

PI Peierls-Instabilität

PID proportional-integral-differential

PL *Photoluminescence Spectroscopy*

PMMA *Polymethylmetacrylate*

Pt Platin

QMS Quadrupol-Massenspektrometer

RDS Reflektions-Differenz-Spektroskopie

SBZ *Surface-Brillouin-Zone*

SEK Sekundär-Elektronen-Kante

SHG Erzeugung zweiter Harmonischer

SRH *Shockley-Read-Hall*

STM *Scanning Tunneling Microscop*

STS *Scanning Tunneling Spectroscopy*

TD thermische Desorption

TDS thermische Desorptionsspektroskopie

TLL Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit

UHV Ultrahochvakuum

UPS ultraviolette Photoelektronen
Spektroskopie

UV ultraviolettes Licht

UV/Vis ultraviolettes und sichtbares Licht

VBM Valenzbandmaximum

XPS Röntgenphotoelektronenspektroskopie

XRR *X-Ray Reflectivity*