

7. Abschließende Zusammenfassung

Der Transfer von Elektronen von einer Metall- oder Halbleiteroberfläche in eine angrenzende Molekülschicht und zurück ist ein technologisch wichtiger Vorgang, beispielsweise für polymere Leuchtdioden [7.1] oder die sogenannten Grätzel-Solarzellen [7.2]. Auch chemische Reaktionen an Metalloberflächen werden häufig durch Elektronentransfer ausgelöst [7.3]. Entscheidend für diese Prozesse ist die Kopplung der unbesetzten elektronischen Zustände in der Adsorbatschicht an das Substrat. In dieser Arbeit wurden die Modellsysteme Xenon, Stickstoff, physisorbierter Sauerstoff und Benzol auf der Cu(111)-Oberfläche mit der Technik der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissions-(2PPE-) Spektroskopie untersucht. Dabei wurden Aspekte wie die Lebensdauer angeregter Zustände, die Entkopplung elektronischer Zustände vom Metallsubstrat durch Einführung einer Zwischenschicht und Intraband-Zerfall parallel zur Oberfläche behandelt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die elektronischen Eigenschaften von Metalloberflächen gezielt und in einem weiten Bereich durch Adsorbate verändern lassen. Das Verständnis der hier behandelten einfachen Systeme, speziell der physisorbierten Schichten aus Xe, N₂ oder O₂, ist eine unverzichtbare Grundlage für die Untersuchung komplexerer, organischer Adsorbatsysteme mit möglicher technologischer Relevanz.

Bei den unbesetzten elektronischen Zuständen an Metalloberflächen lassen sich zwei Typen unterscheiden. Einerseits treten Zustände auf, die sich von den unbesetzten Orbitalen adsorbierter Moleküle ableiten und in erster Näherung an einem einzelnen Molekül lokalisiert sind. Diese Zustände spielen bei der Auslösung von chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle. Andererseits gibt es elektronische Zustände, die sich von den Bildladungszuständen der sauberen Metalloberfläche ableiten und parallel zur Oberfläche delokalisiert sind [7.4, 7.5]. Die meisten in dieser Arbeit untersuchten unbesetzten Zustände sind vom zweiten Typ. Die Bildladungszustände der sauberen Oberfläche leiten sich vom wasserstoffartigen Bildladungspotential vor einer Metalloberfläche her. Ein Teil ihrer Wellenfunktion liegt im Substrat. Wenn das Substrat senkrecht zur Oberfläche eine partielle Bandlücke hat, wie im Fall der Cu(111)-Oberfläche, so klingt die Wellenfunktion eines in der Bandlücke gelegenen Bildladungszustands exponentiell ins Metallvolumen ab, und es handelt sich um einen Oberflächenzustand im eigentlichen Sinn. Bildladungszustände, die energetisch außerhalb der Bandlücke liegen, sind genau genommen an der Oberfläche lokalisierte Resonanzen, die jedoch ebenfalls bei diskreten Energien auftreten.

Da der größte Teil ihrer Wellenfunktionen vor der Metalloberfläche liegt, werden die Eigenschaften der Bildladungszustände durch die Anwesenheit von Adsorbaten drastisch modifiziert. Angesichts der Tatsache, dass es sich um delokalisierte Zustände handelt, lässt sich erwarten, dass ihre Eigenschaften vor allem durch die Kontinuums-Eigenschaften der Adsorbatschicht, wie der Dielektrizitätskonstante und den Eigenschaften des Adsorbat-Leitungsbandes beeinflusst werden. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Frage, inwieweit sich der Einfluss der Adsorbate tatsächlich durch ihre Kontinuums-Eigenschaften beschreiben lässt.

Zu diesem Zweck wurden die Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildladungszustände auf physisorbierten Xe- und N₂-Schichten als Funktion der Anzahl der Adsorbat-Lagen gemessen. Das vorherrschende Verhalten ist eine Abnahme der Bindungsenergie (bezüglich der Vakuum-Energie E_{Vak}) mit der Bedeckung, verbunden mit einem deutlichen Anstieg der Lebensdauer um teilweise mehr als eine Größenordnung. So steigt die Lebensdauer des ersten Bildladungszustands ($n = 1$) von 22 fs auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche auf 300 fs für 3 Monolagen (ML) Xe an, während die Bindungsenergie von 0.80 eV auf 0.57 eV zurückgeht. Auf 2 ML N₂ beträgt die Lebensdauer des ($n = 1$) 700 fs und die Bindungsenergie 0.23 eV. Beide Effekte sind bei N₂ also etwa doppelt so stark ausgeprägt wie bei Xe.

Dieses Verhalten kann quantitativ mit dem Modell des dielektrischen Kontinuums beschrieben werden, das die Adsorbat-Lagen als homogene dielektrische Schicht auffasst. Die durch sie bewirkte Veränderung des Potentials, das vor der Metalloberfläche auf ein Elektron wirkt, wird durch die Dielektrizitätskonstante, die Elektronenaffinität und die effektive Masse des Leitungsbandes des Adsorbat-Festkörpers ausgedrückt. Das so erhaltene Modellpotential ist ein verallgemeinertes Bildladungspotential, das die durch die Adsorbat-Vakuum-Grenzfläche hervorgerufene Bildladung und Bildladungen höherer Ordnung berücksichtigt.

Die Lebensdauern der untersuchten Bildladungszustände werden durch den Überlapp ihrer Wellenfunktionen mit dem Metallsubstrat bestimmt, da nur im Metall unbesetzte (Volumen-) Zustände existieren, in die die Population der Bildladungszustände zerfallen kann. Die Zunahme der Lebensdauer und die Abnahme der Bindungsenergie des ($n = 1$) auf Xe/Cu(111) gehen auf die dielektrische Abschirmung bzw. die Polarisierbarkeit des adsorbierten Xe zurück. Diese führt zur Abschwächung des attraktiven Potentials an der Metalloberfläche und zur Entstehung eines zweiten, schwächeren Potentialtopfs an der Xe-Vakuum-Grenzfläche. Dadurch wird der Schwerpunkt der ($n = 1$)-

7. Abschließende Zusammenfassung

Wellenfunktion von der Cu-Oberfläche an die Xe-Vakuum-Grenzfläche verschoben, wodurch auf den ($n = 1$) im Mittel ein schwächeres attraktives Potential wirkt und gleichzeitig sein Überlapp mit dem Substrat reduziert wird, was zu den beobachteten Effekten führt. Im Gegensatz zum ($n = 1$) nimmt für die höheren Bildladungszustände ($n = 2, 3$) die Bindungsenergie von 2 zu 3 ML Xe wieder leicht zu, und die Lebensdauer leicht ab. Dies liegt an der positiven Elektronenaffinität von 0.5 eV von festem Xenon, die es den Zuständen ermöglicht, sich innerhalb der Xe-Schicht auszubreiten.

Im Gegensatz zu Xenon hat N_2 eine negative Elektronenaffinität. Diese wirkt zusätzlich zur dielektrischen Abschirmung als Barriere für die Elektronen in den Bildladungszuständen, deren Wellenfunktionen somit noch stärker als im Fall des Xenons von der Cu-Oberfläche entkoppelt werden. Dies erklärt die im Vergleich zu Xe stärkere Abnahme der Bindungsenergie und Zunahme der Lebensdauer.

Das Modell des dielektrischen Kontinuums gibt den Einfluss physisorbierter Adsorbatschichten auf die Bildladungszustände qualitativ und im Fall des Xenons auch quantitativ wieder. Verschiedene Aspekte des Modells wurden in dieser Arbeit weiterentwickelt. So wurde gezeigt, dass die Lebensdauern der Bildladungszustände auf Xe/Cu(111) nur dann quantitativ reproduziert werden können, wenn die volle Dispersion des Xe-Leitungsbandes berücksichtigt wird. Die Herkunft und die Behandlung der unphysikalischen Divergenzen im verallgemeinerten Bildladungspotential wurde ausführlich diskutiert. Auch wurde eine Vorschrift für die Konstruktion des Modellpotentials für ein System aus beliebig vielen dielektrischen Schichten angegeben. Mit diesem erweiterten Modell wurden auch die Lebensdauern und Bindungsenergien der Bildladungszustände des Hetero-Schichtsystems N_2/Xe auf Cu(111) gut reproduziert. Es konnte somit gezeigt werden, dass im Fall der Physisorbate Xe und N_2 tatsächlich die Kontinuums-Eigenschaften für die Veränderung der elektronischen Eigenschaften der Cu(111)-Oberfläche entscheidend sind.

Die Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften von Metalloberflächen systematisch modifizieren, eröffnet die Perspektive, Physisorbate als Zwischenschichten zu verwenden, um unbesetzte Molekülorbitale gezielt vom Metallsubstrat zu entkoppeln. Mit $O_2/Xe/Cu(111)$ wurde ein solches Hetero-Schichtsystem untersucht. Das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) von adsorbiertem O_2 liegt energetisch im Bereich der BLZ. Das 2PPE-Spektrum von $O_2/Xe/Cu(111)$ wird von einem unbesetzten Zustand mit Eigenschaften eines Bildladungszustands in der Nähe von E_{Vak} dominiert, dessen Lebensdauer in Abhängigkeit von der Zahl der Xe-Zwischenlagen ein resonanzartiges

Verhalten zeigt. Das Maximum von 650 fs wird bei einer Xe-Zwischenlage erreicht. Die Bedeckungsabhängigkeit der Lebensdauer und Bindungsenergie konnte nicht mit dem Modell des dielektrischen Kontinuums reproduziert werden, im Gegensatz zur Situation bei N₂, dessen LUMO deutlich oberhalb von E_{Vak} liegt. Es wurde postuliert, dass der beobachtete Zustand auf O₂/Xe teilweise Bildladungs Zustands-Charakter und teilweise den Charakter des O₂-LUMOs hat, wobei der O₂-Anteil bei einer Xe-Zwischenschicht maximal ist, was zu dem beobachteten Maximum der Lebensdauer führt.

Das andere in dieser Arbeit untersuchte System, bei dem die Eigenschaften eines Bildladungs Zustands nicht mit dem Modell des dielektrischen Kontinuums beschrieben werden konnten, ist die C₆H₆-Doppellage auf Cu(111). Dies wurde auf die Struktur der zweiten Lage aus aufrecht stehenden C₆H₆-Molekülen zurückgeführt. Das dadurch hervorgerufene stark korrigierte Potential parallel zur Oberfläche wurde in Zusammenhang mit der hohen effektiven Masse des ($n = 1$) gebracht, die hier doppelt so groß ist wie die freie Elektronenmasse. Neben den relativ schwachen Bildladungs Zuständen wurde auf C₆H₆/Cu(111) erstmals ein unbesetztes Molekülorbital als Endzustand in der 2PPE nachgewiesen. Aufgrund einer Abschätzung der durch die Adsorption zu erwartenden Energieabsenkung wurde dieser Zustand dem zweiten unbesetzten Orbital (b_{2g}) des Benzol-Moleküls zugeordnet.

Die Effizienz, mit der unbesetzte elektronische Zustände an Metalloberflächen populiert werden können, hängt stark vom jeweiligen Anregungsmechanismus ab. Man unterscheidet zwischen direkter Anregung, die nur durch Absorption des Pump- und des Probe-Photons erfolgt, und indirekter Anregung, bei der weitere Streuprozesse hinzukommen. Es wurde gezeigt, dass eine Analyse der 2PPE-Intensität als Funktion der Polarisation des Pump- und des Probe-Lichtes Aufschluss über den Anregungsprozess gibt. So sind an der 2PPE aus dem besetzten Oberflächenzustand ($n = 0$) und dem ersten Bildladungs Zustand ($n = 1$) der sauberen Cu(111)-Oberfläche nur diese beiden Zustände, und keine Cu-Volumenzustände, beteiligt. Im Gegensatz dazu zeigt die Polarisationsabhängigkeit im Fall eines CO-induzierten Zustands auf der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Bedeckung auf Cu(111), dass der Zustand in einem indirekten Anregungsschritt durch Volumen-Elektronen bevölkert wird.

An der 2PPE vom ($n = 1$)-Zustand auf Cu(111) sind "reine" Dephasierungsprozesse beteiligt, die die Kohärenz der Anregung aus dem ($n = 0$)-Zustand zerstören und so eine Bevölkering des ($n = 1$) auch dann ermöglichen, wenn die Pump-Photonenenergie nicht in Resonanz mit dem Übergang ist. Dieser Vorgang wird phänomenologisch durch die optischen Bloch-Gleichungen für

7. Abschließende Zusammenfassung

ein Drei-Niveau-System beschrieben. Nachdem schon in [7.6] gezeigt wurde, dass sich die Form der Spektren und Kreuzkorrelations-Kurven des ($n = 0$) und des ($n = 1$) numerisch mit den optischen Bloch-Gleichungen reproduzieren lassen, wurde hier auch eine analytische Herleitung der Spektren und Kreuzkorrelations-Kurven für die wichtigsten Fälle direkter Anregung (mit Dephasierung) präsentiert. Neben den Spektren und Kreuzkorrelations-Kurven wird auch die resonante Abhängigkeit der 2PPE-Intensität von der Pump-Photonenenergie richtig wiedergegeben, so dass ein vollständiges Bild des 2PPE-Prozesses vom ($n = 0$) und ($n = 1$) auf Cu(111) gewonnen wurde.

Da die Bildladungszustände in physisorbierten Adsorbatschichten parallel zur Oberfläche delokalisiert sind, kann durch ihre Bevölkerung keine Kernbewegung eines einzelnen adsorbierten Moleküls nach dem Menzel-Gomer-Redhead-Modell [7.7] ausgelöst werden. Bislang war das einzige Beispiel für einen Energietransfer von einem Bildladungszustand in Adsorbat-Koordinaten die Bildung eines Polaron-ähnlichen Zustands in Alkan-Lagen auf Ag(111) [7.8]. Der in dieser Arbeit untersuchte langlebige ($n = 1$)-Bildladungszustand auf $N_2/Xe/Cu(111)$ zeigt zusätzlich zum Zerfall der Population ins Volumen eine Intraband-Relaxation parallel zur Oberfläche. Es wurde gezeigt, dass die Wechselwirkung mit den Metallelektronen, sowohl die Streuung des Ausläufers der Wellenfunktion an Elektronen im Cu-Volumen, als auch die als "Bildladungs-Reibung" veranschaulichte Fernwirkung, um mehrere Größenordnungen zu schwach ist, um als Mechanismus in Frage zu kommen. Da die Elektronen beim Intraband-Zerfall Energie abgeben, wurde reine Defektstreuung ebenso ausgeschlossen. Daraus wurde gefolgert, dass es sich um Elektronenstreuung an den N_2 -Molekülen unter Anregung niederenergetischer Phononen- oder Libronen-Moden handelt. Die Simulation der Intraband-Relaxation durch ein System gekoppelter Ratengleichungen deutete auf ein Schwingungsquant von 4 meV, was gut mit bekannten N_2 -Libronenenergien übereinstimmt. Ein weiteres Ergebnis der Simulation war, dass der niederenergetische Ausläufer der N_2 - $2\Pi_g$ -Resonanz offenbar wesentlich zur Intraband-Relaxation beiträgt. Die Intraband-Relaxation auf $N_2/Xe/Cu(111)$ ist somit ein neues Beispiel für Energietransfer von einem delokalisierten elektronischen Zustand auf Kernkoordinaten von Adsorbaten.

Literatur

- [7.1] H. Sixl, H. Schenk und N. Yu, Phys. Bl. 54 (1998) 225.
- [7.2] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer und M. Grätzel, Nature 395 (1998) 583.
- [7.3] X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu und J. M. White, Surf. Sci. Rep. 13 (1991) 73.
- [7.4] T. Fauster und W. Steinmann, in: *Electromagnetic Waves: Recent Development in Research*, Hrsg. P. Halevi (North-Holland, Amsterdam, 1995) Bd. 2, *Photonic Probes of Surfaces*, S. 347.
- [7.5] C. B. Harris, N.-H. Ge, R. L. Lingle Jr., J. D. McNeill und C. M. Wong, Annu. Rev. Phys. Chem. 48 (1997) 711.
- [7.6] T. Hertel, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, J. Vac. Soc. Technol. A 15 (1997) 1503.
- [7.7] D. Menzel und R. Gomer, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311.
- [7.8] N.-H. Ge, C. M. Wong, R. L. Lingle Jr., J. D. McNeill, K. J. Gaffney und C. B. Harris, Science 279 (1998) 202.