

**Photoemission und Photodesorption von
NO auf NiO und Silberclustern mit
Femtosekunden-Laserpulsen**

Im Fachbereich Physik der
Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

von

Christoph Rakete

aus Warburg

Dezember 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1998 bis Dezember 2003 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Freund angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Freund

2. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Rieder

Tag der Disputation: 06.02.2004

Kurzzusammenfassung

Zur Untersuchung photoinduzierter Prozesse an Oberflächen im Ultrahochvakuum wurde eine Messapparatur geplant und konstruiert, die erstmalig zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE) und den zustandsaufgelösten Nachweis photodesorbierter Moleküle miteinander kombiniert. Durch die Verwendung zweier ultrakurzer Laserpulse im UV-Bereich kann der Einfluss angeregter Zustände auf Photoemission und -desorption auch in der Zeitdomäne untersucht werden.

An einer NiO(100)-Oberfläche konnte mittels 2PPE der unbesetzte Ladungstransferzustand $\text{Ni}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^+ + \text{O}^-$ bei 1,5 eV oberhalb der Fermienergie nachgewiesen werden. Die Adsorption von NO bei 90 K führt zu einem zusätzlichen Zustand bei 1,9 eV. Dieser entspricht einem Ladungstransfer aus der Oberfläche auf das Adsorbat und ist gleichzeitig der intermediäre Zustand bei der Photodesorption von NO. Die laserinduzierte Desorption von NO-Molekülen bei einer Photonenenergie von 3,2 eV und einer Pulslänge von 100 fs folgt einem Antoniewicz-Szenario und ist durch eine bimodale Geschwindigkeitsverteilung gekennzeichnet sowie einer Rotationstemperatur von ≈ 500 K und einer Vibrationstemperatur von 2400 K.

An Silberclustern, die auf einem Al_2O_3 -Film deponiert sind und einen mittleren Durchmesser von 80 Å besitzen, konnte in 2PPE-Messungen die (1,0)-Mode der Plasmonenresonanz bei einer Energie von 3,6 eV nachgewiesen werden. Bei p-polarisiertem Licht wird die Photoemission von einem sequentiellen Zerfall zweier einfach angeregter Plasmonen erzeugt. Die Photodesorption von NO wird von einem Zweiphotonenprozess dominiert. Die hohe Vibrationstemperatur von 3500 K, die nicht thermischen Geschwindigkeitsverteilungen und die positive Korrelation zwischen Rotations- und Translationsanregung lassen auf eine Desorption infolge elektronischer Anregungen schließen. Der hohe Wirkungsquerschnitt und die starke Polarisationsabhängigkeit der Desorptionsrate weisen auf die Beteiligung von Plasmonenanregungen hin. Zeitaufgelöste Korrelationsmessungen zeigen einen schnellen Desorptionsprozess mit einer Zeitkonstante < 50 fs und einen langsamen mit einer Zeitkonstante von 1 ps.

Abstract

To investigate photo-induced processes at surfaces in ultra high vacuum a new experimental setup was built, combining for the first time two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy and the state resolved detection of photo-desorbed molecules. By using two ultra short laser pulses in the UV range, the influence of excited states on the photoemission and the photodesorption can be observed also in the time domain.

On NiO(100) an unoccupied charge transfer state $\text{Ni}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^+ + \text{O}^-$ was found 1.5 eV above the Fermi energy. Adsorption of NO at 90 K leads to an additional state at 1.9 eV. This corresponds to a charge transfer from the surface onto the adsorbate and is the same state, which is temporary occupied in the photodesorption process. The laser desorption of NO was observed at a photon energy of 3.2 eV and a pulse length of 100 fs. The molecules desorb in an Antoniewicz scenario that results in a bimodal velocity distribution. A rotational temperature of about 500 K and a vibrational temperature of 2400 K was observed.

Deposited silver clusters with an average diameter of 80 Å have been investigated by 2PPE. The (1,0)-mode of the plasmon resonance was observed at an excitation energy of 3.6 eV. Using p-polarized light, the photoemission is caused by a sequential decay of two single-excited plasmons. The photodesorption of NO is dominated by a two-photon process. The high vibrational temperature of 3500 K, the non-thermal velocity distributions, and the positive correlation between rotational and translational excitations demonstrate, that the desorption is induced by electronic excitations. The large cross section and the strong dependence on the polarization can be explained by a plasmon assisted desorption process. Time resolved correlation measurements show a fast desorption process with a time constant of <50 fs and a slow one with a time constant of 1 ps.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Experimenteller Aufbau	14
2.1	Vakuumsystem	15
2.1.1	Präparationskammer	15
2.1.2	Messkammer	17
2.1.3	Probenaufbau	18
2.2	Photodesorptions(emissions)laser	20
2.2.1	Erzeugung und Verstärkung von fs-Pulsen	20
2.2.2	Optisch-Parametrischer Verstärker	22
2.2.3	Zeitaufgelöste Messungen	23
2.3	Nachweis der NO-Moleküle	24
2.3.1	Nachweislaser	24
2.3.2	Ionennachweis	25
2.3.3	REMPI-Prozess	27
2.3.4	Geschwindigkeitsverteilungen	31
2.3.5	Rotations- und Vibrationsverteilungen	33
2.4	Elektronen-Flugzeitspektrometer	37
2.4.1	Energiemessung	38
2.4.2	Kalibrierung des Spektrometers an einer Cu(111)-Oberfläche	39
2.4.3	Auflösungsvermögen	43
2.5	Signalverarbeitung	43
2.5.1	Haupttrigger	43
2.5.2	Elektronennachweis	45
2.5.3	NO-Nachweis	45
2.5.4	Zeitaufgelöste Messungen	46
3	Photoinduzierte Prozesse an Oberflächen	47
3.1	Desorptionsmechanismen	47
3.1.1	LITD	47
3.1.2	DIET	47
3.1.3	DIMET	49
3.1.4	Reibungsmodell	50
3.2	Zwei-Photonen-Photoemission	51
3.2.1	2PPE-Anregungsmechanismen	51

3.2.2	Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals	54
3.2.3	Zeitaufgelöste Messungen	55
4	Herstellung der Proben	58
4.1	Präparation und Eigenschaften des NiO-Films	58
4.2	Präparation und Eigenschaften der Silbercluster	60
4.2.1	Aluminiumoxidfilm	60
4.2.2	Silbercluster	61
5	Untersuchungen an NiO	63
5.1	2PPE-Messungen	63
5.1.1	Einfluss der Nickel-Unterlage	64
5.1.2	2PPE an NiO	65
5.1.3	2PPE an NO/NiO	69
5.2	Photodesorptionsmessungen	71
5.2.1	Abhängigkeit von der Photonendichte	74
5.2.2	Wirkungsquerschnitt	75
5.2.3	Geschwindigkeitsverteilungen	78
5.2.4	Rotationsverteilungen	81
5.2.5	Vibrationsverteilung	82
5.2.6	Diskussion	83
6	Untersuchungen an Silberclustern	86
6.1	Plasmonenanregungen	87
6.1.1	Oberflächenplasmonen	87
6.1.2	Plasmonen in kleinen Metallpartikeln	88
6.2	2PPE-Messungen	89
6.2.1	Einfluss der Unterlage	89
6.2.2	Abhängigkeit von der Photonenenergie	90
6.2.3	Anregung bei der Plasmonenresonanz	92
6.2.4	Anregung mit 3,2 eV-Photonen	95
6.2.5	Zusammenfassung	97
6.3	Photodesorptionsmessungen	98
6.3.1	Experimentelles	98
6.3.2	Einfluss der Unterlage	98
6.3.3	Geschwindigkeitsverteilungen	99
6.3.4	Kopplungen zwischen den Freiheitsgraden des NO-Moleküls	100
6.3.5	Mehrphotonen-Photodesorption	105
6.3.6	Polarisationsabhängige Geschwindigkeitsverteilungen	107
6.3.7	Wirkungsquerschnitt	109
6.3.8	Zeitaufgelöste Photodesorption	110
6.3.9	Diskussion	112
7	Zusammenfassung	116
	Literaturverzeichnis	119

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	7
Danksagung	131
Lebenslauf	132