

# Zur Dynamik niederenergetischer Elektronen in metallischen Festkörpern

im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

von  
Gunnar Moos  
aus München

Dezember 2002



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Dezember 2002 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl angefertigt. Die Disputation fand am 11.02.2003 statt.

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Ertl

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Wolf



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Relaxationsdynamik photoangeregter Elektronen</b>	<b>5</b>
2.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	5
2.1.1	Elektron-Elektron-Streuung . . . . .	7
2.1.2	Elektron-Phonon-Streuung . . . . .	9
2.1.3	Elektronenverteilungen . . . . .	12
2.2	Messung durch Zwei-Photonen-Photoemission . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>19</b>
3.1	UHV-Apparatur . . . . .	19
3.1.1	Probenhalter . . . . .	21
3.1.2	Thermische-Desorptions-Spektroskopie und Präparation definierter Adsorbatschichten . . . . .	23
3.1.3	Elektronen-Flugzeitmessung . . . . .	25
3.2	Probenpräparation . . . . .	31
3.2.1	HOPG . . . . .	31
3.2.2	Nanoröhren . . . . .	32
3.2.3	Silber(111)-Oberfläche . . . . .	33
3.2.4	Kupfer(111)-Oberfläche . . . . .	33
3.2.5	Magnesiumdiborid . . . . .	34
3.3	Optischer Aufbau . . . . .	35
3.3.1	Lasersystem . . . . .	36
3.3.2	Strahlengang . . . . .	40
3.3.3	Pulscharakterisierung . . . . .	41
3.4	Experimentsteuerung und Datenerfassung . . . . .	43
3.5	Geräteliste . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Anisotropie der Quasiteilchen-Lebensdauern in Graphit (HOPG)</b>	<b>47</b>
4.1	Struktur und Eigenschaften von Graphit . . . . .	48
4.1.1	Kristallstruktur . . . . .	48
4.1.2	Elektronische Struktur . . . . .	48
4.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	52
4.2.1	Spektroskopie . . . . .	52
4.2.2	Dynamik . . . . .	55
4.2.3	Thermalisierung und Abkühlung . . . . .	56

4.2.4	Kreuzkorrelationen . . . . .	58
4.3	Quasiteilchen-Lebensdauern . . . . .	59
4.3.1	Relaxationszeiten und Lebensdauern . . . . .	59
4.3.2	Diskussion und Modell . . . . .	61
4.3.3	Vergleich mit <i>ab-initio</i> -Selbstenergie-Rechnungen . . . . .	65
4.3.4	Einfluss von Fehlordnung . . . . .	66
4.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Elektronendynamik in Magnesiumdiborid</b>	<b>69</b>
5.1	Struktur und elektronische Eigenschaften . . . . .	69
5.2	Von der Zwei-Photonen-Photoemission zur Elektron-Phonon-Kopplung .	71
5.2.1	Spektroskopie . . . . .	71
5.2.2	Dynamik . . . . .	73
5.3	Elektronische Relaxationszeiten . . . . .	77
5.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Elektron-Phonon-Kopplung und optische Absorption in Kohlenstoff-Nanoröhren</b>	<b>81</b>
6.1	Struktur und elektronische Eigenschaften . . . . .	81
6.2	Optische Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren . . . . .	86
6.2.1	UV-vis-NIR-Absorptionsspektren . . . . .	86
6.2.2	Modellierung von Absorptionsspektren . . . . .	89
6.2.3	Verbreiterung der Absorptionslinien . . . . .	91
6.3	Elektron-Phonon-Kopplung . . . . .	94
6.3.1	Bestimmung der <i>e-ph</i> -Kopplungsstärke . . . . .	95
6.3.2	Mögliche Streumechanismen . . . . .	99
6.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Nicht-thermische Elektronenverteilungen in Kupfer und Graphit</b>	<b>103</b>
7.1	Angeregte Elektronenverteilungen in Kupfer . . . . .	103
7.2	Dynamische Verschiebung des chemischen Potentials . . . . .	107
7.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	112
<b>8</b>	<b>Der Ag(111)-Oberflächenzustand: Elektronendynamik in zwei Dimensionen?</b>	<b>113</b>
8.1	Spektroskopie der Ag(111)-Oberflächenzustände . . . . .	114
8.2	Dynamik der photoinduzierten Löcher . . . . .	117
8.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	122

<b>9 Gas-Oberflächen-Wechselwirkung: Adsorption und Desorption von HOPG und Nanoröhren</b>	<b>125</b>
9.1 Adsorption und Thermische-Desorptions-Spektroskopie . . . . .	125
9.1.1 Xenon auf HOPG und Nanoröhren . . . . .	127
9.1.2 Methan und Schwefelhexafluorid . . . . .	131
9.1.3 Adsorptionskinetik und Diffusion . . . . .	133
9.2 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	135
<b>10 Abschließende Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>159</b>
<b>Publikationen</b>	<b>161</b>
<b>Danksagung</b>	<b>163</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>165</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Relaxation einer laserangeregten Elektronenverteilung . . . . .	6
2.2	Anfangs- und Endzustände bei der Elektron-Elektron-Streuung . . .	7
2.3	Simulation der Zahl angeregter Elektronen nach einer Laseranregung . .	12
2.4	Methoden der Elektronenspektroskopie an Oberflächen . . . . .	13
2.5	Prinzip der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemission . . . . .	14
2.6	Photoemission als Thermometer . . . . .	16
3.1	Skizze der Vakuumkammer . . . . .	20
3.2	Probenhalter vor dem Photoelektronenspektrometer . . . . .	21
3.3	Thermisches-Desorptions-Spektrum zur Temperaturkalibrierung . . . . .	22
3.4	Probenhalter für Magnesiumdiborid . . . . .	23
3.5	Widerstand von Magnesiumdiborid: Übergang zum Supraleiter . . . . .	24
3.6	Skizze des Gassystems . . . . .	24
3.7	Schnitt durch das Elektronen-Flugzeitspektrometer . . . . .	26
3.8	Energieauflösung des Flugzeitspektrometers . . . . .	29
3.9	Normierung der winkelintegrierten Photoemissionsspektren . . . . .	31
3.10	Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme einer Nanorohr-Probe . . . . .	33
3.11	Optischer Aufbau des Experimentes (schematisch) . . . . .	35
3.12	Schematischer Aufbau des regenerativen Verstärkers . . . . .	38
3.13	Schematischer Aufbau des Optisch-Parametrischen Verstärkers . . . . .	39
3.14	Kreuzkorrelation der Laserpulse auf der Probe . . . . .	42
3.15	Spektren des OPA-Signals und dessen zweiter Harmonischer . . . . .	42
3.16	Geräte zur Signalverarbeitung und Experimentsteuerung . . . . .	44
4.1	Gitterstruktur von hexagonalem Graphit . . . . .	49
4.2	$\pi/\pi^*$ -Bänder einer Graphitschicht im tight-binding-Modell . . . . .	50
4.3	Brillouin-Zone des dreidimensionalen Graphits . . . . .	50
4.4	Schnitte durch die Bandstruktur einer Graphitschicht und Zustandsdichte	51
4.5	Photoemissionsspektren von HOPG . . . . .	53
4.6	Graphit-Bandstruktur mit möglichen optischen Anregungen . . . . .	54
4.7	Datensatz einer zeitaufgelösten 2PPE-Messung und Auswertung . . . . .	55
4.8	HOPG-Anregungsspektren: Thermalisierung und Abkühlung der elektronischen Verteilung. . . . .	56
4.9	Anpassung einer Kreuzkorrelation von HOPG . . . . .	58
4.10	Energieabhängigkeit der Quasiteilchen-Relaxationsrate in HOPG. . . . .	60

4.11	Kinematische Beschränkungen für die $e$ - $e$ -Streuung in einem zweidimensionalen freien Elektronengas . . . . .	62
4.12	Kinematische Beschränkungen für die $e$ - $e$ -Streuung in einer Graphitschicht	63
4.13	Selbstenergie-Rechnungen für die Quasiteilchen-Relaxationsrate in Graphit	65
4.14	Vergleich der experimentellen Relaxationsraten und der gemittelten Werte aus [Spa01b] . . . . .	66
4.15	Einfluss von Fehlordnung auf die Relaxationsdynamik in HOPG . . . . .	67
5.1	Gitterstruktur von $MgB_2$ . . . . .	70
5.2	Schnitte durch die Bandstruktur von $MgB_2$ . . . . .	71
5.3	Photoemissionsspektren von polykristallinem Magnesiumdiborid . . . . .	72
5.4	Zeitentwicklung der Anregungsspektren von $MgB_2$ . . . . .	74
5.5	Energiedichte im Elektronengas nach der optischen Anregung in $MgB_2$ .	75
5.6	Energietransfer-Rate vom Elektronengas an das Gitter in $MgB_2$ . . . . .	76
5.7	Kreuzkorrelation auf Magnesiumdiborid . . . . .	77
5.8	Energierelaxationszeiten auf $MgB_2$ . . . . .	78
6.1	Grundtypen von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren . . . . .	82
6.2	Brillouin-Zone einer Graphitschicht und einer Nanoröhre . . . . .	83
6.3	Metallische und halbleitende Nanoröhren . . . . .	83
6.4	Bandstrukturen und Zustandsdichten einzelner Nanoröhren . . . . .	84
6.5	Durchmesserverteilung in den Nanorohr-Proben . . . . .	85
6.6	Berechnete Zustandsdichte für die makroskopische Nanorohr-Probe . . .	85
6.7	Messaufbau für die Absorptions- und Reflexionsexperimente . . . . .	86
6.8	Dielektrische Funktionen der Nanorohr-Probe . . . . .	87
6.9	UV-vis-NIR-Absorptionsspektrum für SWNT-Bündel . . . . .	88
6.10	Vergleich von experimentellen und modellierten Absorptionsspektren . .	90
6.11	Relaxationszeiten und Lebensdauer-Verbreiterung in Kohlenstoff-Nanoröhren . . . . .	92
6.12	Illustration der Lebensdauer-Verbreiterung der Van Hove-Singularitäten einer Nanoröhre . . . . .	92
6.13	Photoemissionsspektrum von Kohlenstoff-Nanorohr-Material (Anregungsspektrum) . . . . .	94
6.14	Zeitliche Entwicklung der Anregungsspektren in Nanoröhren . . . . .	95
6.15	Abkühlung und Energiedichte des Elektronengases . . . . .	96
6.16	Energietransfer-Rate zwischen elektronischem System und Gitter in Nanoröhren in einem Vergleich mit HOPG und Kupfer . . . . .	97
6.17	Energietransfer-Rate zwischen elektronischem System und Gitter in Nanoröhren bei unterschiedlichen Gittertemperaturen . . . . .	98
6.18	Akustische Phononenmoden einer Nanoröhre . . . . .	99
6.19	Abkühlung des Elektronengases bei unterschiedlichen Gittertemperaturen	100
7.1	Anregungsspektren an einer $Cu(111)$ -Oberfläche bei $T = 25$ K . . . . .	104

---

7.2	Anregungsspektren von HOPG bei $T = 300$ K in Abhängigkeit der Verzögerung $\tau$ nach der Anregung . . . . .	107
7.3	Zustandsdichte in Graphit (siehe 4.4) und Kupfer um das Fermi-Niveau .	108
7.4	Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials und die Auswirkung auf ein modelliertes Anregungsspektrum . . . . .	109
7.5	Nulldurchgang in den 2PPE-Anregungsspektren . . . . .	110
7.6	HOPG-Anregungsspektrum und Anpassung einer Gleichgewichts-Differenzverteilung . . . . .	111
8.1	Photoemission aus dem Ag(111)-Oberflächenzustand . . . . .	113
8.2	Oberflächenzustände in der projizierten Bandlücke an der Ag(111)-Oberfläche und mögliche 2PPE-Anregungspfade . . . . .	115
8.3	Bildladungszustände auf der Ag(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der Abfrage-Photonenenergie . . . . .	116
8.4	Oberflächenzustand ( $n = 0$ ) auf der Ag(111)-Oberfläche im PE-Spektrum	117
8.5	Kreuzkorrelationen des Ag(111)-Oberflächenzustandes bei 20 K, 120 K und 300 K . . . . .	118
8.6	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite des Oberflächenzustandes . . .	120
9.1	Potentialenergie bei der Physisorption . . . . .	126
9.2	Thermische-Desorptions-Spektroskopie am Beispiel des Systems 1 Monolage Xe auf HOPG . . . . .	127
9.3	Bedeckungsreihe der Desorption von Xe von HOPG der Nanorohr-Probe .	128
9.4	Molekularmechanik-Rechnung der Van der Waals-Bindung von Xenon an der Oberfläche eines Nanorohr-Bündels . . . . .	129
9.5	Thermische-Desorptions-Spektren von Methan, Xenon und Schwefelhexafluorid auf HOPG und Nanoröhren im Vergleich . . . . .	131
9.6	Bindungsenergien von Gasen unterschiedlicher Polarisierbarkeit und Größe für verschiedene Bindungsplätze im Vergleich zwischen Experiment und Rechnung . . . . .	133
9.7	Haftkoeffizient von Xenon auf HOPG bei $T = 70$ K . . . . .	134
9.8	Haftkoeffizient von Xenon auf der Nanorohrprobe bei unterschiedlichen Probertemperaturen . . . . .	134



# Tabellenverzeichnis

3.1	Unterschiede zwischen den eingesetzten Elektronen-Flugzeitspektrometern	29
4.1	Reflektivität und optische Eindringtiefe in Graphit . . . . .	52
6.1	Elektron-Phonon-Kopplungsstärken für Nanoröhren, HOPG, Cu(111) und MgB <sub>2</sub> . . . . .	98
9.1	Inertgas-Bindungsenergien auf HOPG und Nanoröhren . . . . .	132



# Abkürzungen

---

2D	zweidimensional
2PPE	Zwei-Photonen-Photoemission
2TM	Zwei-Temperatur-Modell
3D	dreidimensional
ARPES	angle resolved photoemission spectroscopy
BCS-Theorie	Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie
<i>e-e</i> -Streuung	Elektron-Elektron-Streuung
<i>e-ph</i> -Streuung	Elektron-Phonon-Streuung
DOS	density of states; Zustandsdichte
FLT	Fermi liquid theory; Theorie der Fermi-Flüssigkeiten
FWHM	full width at half maximum
HOPG	highly oriented pyrolytic graphite
ML	Monolage
PE	Photoemission, speziell: Ein-Photonen-Photoemission
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
STS	scanning tunneling spectroscopy
SWNT	single wall carbon nanotubes
TD	Thermische Desorption
TDS	Thermische-Desorptions-Spektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
VHS	Van Hove-Singularität

---

