

Ultraschneller Ladungstransfer und Energierelaxation an Grenzflächen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von

Claudia Schramm

aus Würzburg

Würzburg 2006

Eingereicht am: 27. Februar 2006
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: PD Dr. W. Pfeiffer
2. Gutachter: Prof. Dr. V. Dyakonov

Prüfer im Promotionskolloquium:

PD Dr. W. Pfeiffer
Prof. Dr. V. Dyakonov
Prof. Dr. G. Reents

Tag der mündlichen Prüfung (Promotionskolloquium): _____

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Grundlagen	7
2.1	Zeitaufgelöste Mehrphotonen- Photoemissionsspektroskopie	7
2.2	Experimenteller Aufbau	8
3	Relaxationsdynamik in Ag-Nanoteilchen auf Graphit	11
3.1	Plasmon-Polariton-unterstützte Mehrphotonen-Photoemission	14
3.1.1	Silbernanoteilchen auf Graphit	15
3.1.2	Plasmon-verstärkte Mehrphotonen-Photoemission	16
3.1.3	Kollektive Antwort in Zweiphotonen-Photoemission	20
3.1.4	Identifizierung des Anregungspfad es	21
3.2	Elektronendynamik in geträgerten Nanoteilchen: Relaxation und Ladungs- transfer	22
3.2.1	Die transiente Elektronenverteilung	22
3.2.2	Das theoretische Modell	33
3.2.3	Vergleich zwischen Modell und Experiment	46
3.3	Zusammenfassung	55
4	Elektronendynamik in ultradünnen Ag(111)-Filmen auf Si(100)	57
4.1	Probenpräparation und -charakterisierung	61
4.2	Selektive Mehrphotonen-Photoemission	63
4.2.1	Experimentelle Ergebnisse	63
4.2.2	Diskussion	68
4.2.3	Zusammenfassung	78

4.3	Relaxationsdynamik in Silberfilmen auf Silizium	78
4.4	Zusammenfassung	88
5	Zusammenfassung und Ausblick	91
6	Conclusion and Outlook (English Version)	96
A	Schottkykontakt	101
	Literaturverzeichnis	103

1 Einleitung

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie spielt in den unterschiedlichsten Bereichen des täglichen Lebens eine Rolle. Die Beispiele reichen dabei von biologischen Prozessen wie der Absorption von Photonen in den Photorezeptoren im Auge und der Photosynthese bis hin zu technischen Anwendungen wie Solarzellen, Photodetektoren und optischer Datenübertragung. Durch die Absorption von Licht in Materie wird dem System Energie zugeführt, was zu einer Vielzahl von Effekten führen kann. Beispiele hierfür sind die Bildung von chemischen Bindungen (Photoassoziation), deren Trennung (Photodissoziation) oder das Ablösen von Molekülen von einer Oberfläche (Photodesorption). Ein weiterer lichtinduzierter Effekt stellt die Photoisomerisierung dar [1]. Dabei bewirkt die Absorption eines Photons eine Verdrehung von Molekülteilen zueinander, so dass das Molekül beispielsweise von einer *cis*- in eine *trans*-Konfiguration übergeht. Eine solche Konfigurationsänderung des Rhodopsin-Chromophors bildet den Ausgangsprozess beim Sehen [2].

Zusätzlich kann Lichtabsorption zu einem Transfer von Ladungsträgern innerhalb eines Moleküls oder zwischen verschiedenen Molekülen oder unterschiedlichen Teilen eines heterogenen Systems führen. Beispiele sind hier der lichtinduzierte Transport von Protonen zwischen der Innen- und der Außenseite einer Zellmembran bei der Photosynthese. Durch den Ladungstransfer wird ein elektrischer Potentialunterschied über die Membran hin aufgebaut, der bei der Photosynthese zur Herstellung der ATP-Moleküle genutzt wird [3]. Ein weiteres Beispiel ist die Ladungstrennung in einer Solarzelle. Der entstehende Potentialunterschied führt dort zum Stromfluss.

Allen lichtinduzierten Prozessen ist gemein, dass das System durch die Absorption eines Photons aus dem Gleichgewichtszustand in einen energetischen Nichtgleichgewichtszustand überführt wird. Die Rückkehr zum Gleichgewicht ist dann über Energierelaxation oder den Transport von Ladungsträgern oder eine Kombination aus beiden Prozessen möglich. Bei der Energierelaxation geben angeregte Ladungsträger ihre Energie z.B. durch

Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung oder Emission von Photonen an die Umgebung ab und kehren so in ihren energetischen Ausgangszustand zurück. Durch den Transport von angeregten Ladungsträgern entsteht eine Potentialdifferenz zwischen einzelnen Teilen des Systems. Diese wird anschließend durch den Transfer von weiteren Ladungsträgern wieder ausgeglichen.

Um die Wechselwirkung von Licht und Materie im Detail verstehen zu können, ist es daher wichtig, neben den Anregungsprozessen auch die anschließende Energierelaxation bzw. den Ladungsträgertransfer zu untersuchen. Während in früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe Fragestellungen zum Anregungsprozess und zur Energierelaxation betrachtet wurden [4–6], behandelt die vorliegende Arbeit auch den ultraschnellen Transport von Ladungsträgern an der Grenzfläche eines heterogenen Systems.

Ladungstransfer an der Grenzfläche eines Heterosystems ist unter anderem für Einzelelektronen-Tunnelkontakte relevant. In ultrakleinen metallischen Tunnelkontakten manifestiert sich die Coulomb-Abstoßung zwischen einzelnen Elektronen als makroskopischer Effekt, der zu einer nichtlinearen Strom-Spannungsabhängigkeit führt. Hier sind geträgerte Nanoteilchen von besonderem Interesse, da ihre kleine Kapazität zu nichtlinearen Strom-Spannung-Kennlinien auch bei Raumtemperatur führt [7, 8]. Das macht sie für Anwendungen in der Nanoelektronik, z.B. als Einzelelektronenpumpen oder Kapazitätsstandards, interessant. Allerdings können aus Strom-Spannung-Messungen nur indirekt Aussagen über den Ladungstransport gemacht werden, wobei zusätzlich Annahmen z.B. über die Kapazität der verwendeten Strukturen oder über die Eigenschaften der Grenzfläche gemacht werden müssen. Direkten Einblick in Transportprozesse ermöglichen zeitaufgelöste Experimente, wo der Ladungsträgertransfer direkt in der Zeitdomäne untersucht werden kann.

Zeitaufgelöste Reflektions- oder Absorptionsmessungen [9,10] und Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie [11–14] wurden eingesetzt, um die Antwort des Elektronengases in Metallen auf eine Anregung hin direkt in der Zeitdomäne zu untersuchen. In zeitaufgelösten Photostrommessungen [15] wurden unterschiedliche Transportmechanismen an einem Metall-Isolator-Metall-Tunnelkontakt untersucht. Jede dieser Techniken beruht auf einem Anrege-Abfrage-Schema, d.h. ein erster ultrakurzer Laserpuls regt das System an und ein zweiter zeitlich verzögerter Laserpuls weist den Effekt des ersten nach. Dieses Schema ist in Abbildung 1.1 für das Beispiel geträgerter Silbernanoteilchen skizziert. Die

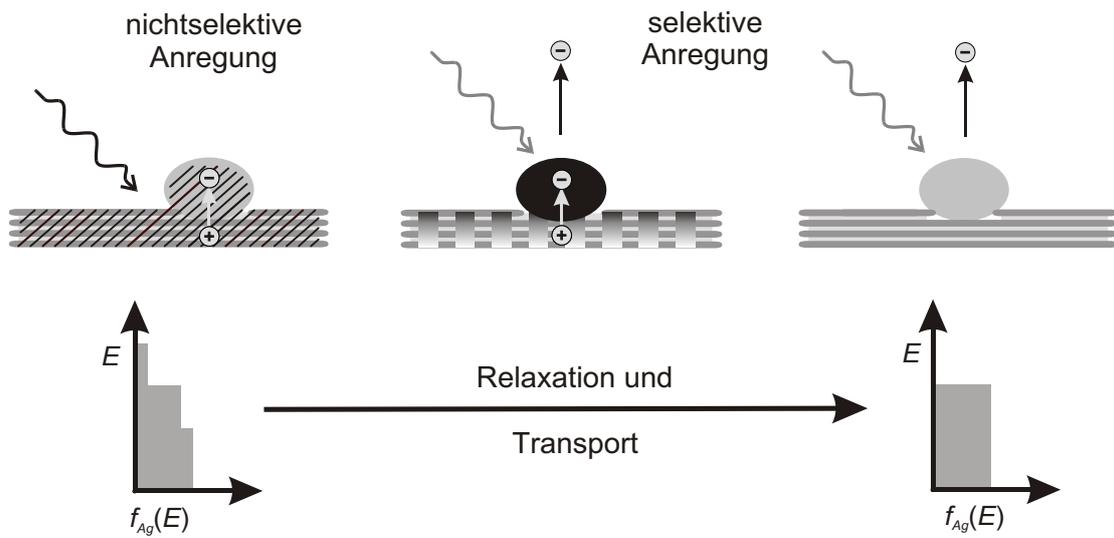


Abbildung 1.1: Anrege-Abfrage-Schema für die zeitaufgelöste Zweifarbzweiphotonen-Photoemissionspektroskopie an getragenen Silbernanoteilchen

Beleuchtung der Probe mit einem ultrakurzen Laserpuls bei 780 nm führt dazu, dass sich sowohl in den Silbernanoteilchen als auch im Graphitsubstrat eine Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronen ausbildet. Die resultierende Nichtgleichgewichtsverteilung ist in Abbildung 1.1 schematisch als eine Stufenfunktion für die Elektronenverteilung gezeigt. Das zeitliche Verhalten dieser Verteilung in den Nanoteilchen nach der Absorption des Anregepulses wird durch die Zweiphotonen-Anregung der Nanoteilchen bei 3.2 eV Photonenenergie (390 nm) nachgewiesen. Dabei führen Ladungsträgertransport und Streueignisse zu einer schnellen Relaxation der Nichtgleichgewichtsverteilung. Verändert man den zeitlichen Abstand von Anrege- und Abfragepuls kontinuierlich, erhält man so Einblick in die energetische Relaxation und den Transfer der angeregten Ladungsträger zwischen Nanoteilchen und Substrat, wobei die beteiligten Prozesse im Allgemeinen auf Zeitskalen von Femtosekunden bis Pikosekunden ablaufen.

Bei heterogenen Systemen ist es wichtig, in den Experimenten den Anregungs- bzw. den Abfrageschritt einem Teilbereich des Gesamtsystems zuordnen zu können. Bei einer gleichmäßigen Anregung im gesamten System erhält man eine Mittelung über alle beteiligten Prozesse, ein genauer Einblick in die komplexe Dynamik eines Heterosystems ist nicht möglich. Nur durch eine selektive Anregung von einzelnen Bereichen des Systems kann die Energierelaxation getrennt untersucht und Effekte, die auf einer Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen beruhen wie z.B. Ladungsträgertransfer, nachgewiesen werden. Möglich ist das, falls das einfallende Licht in den Teilsystemen unterschiedlich absorbiert

wird, z.B. indem die Photonenenergie des Lasers auf eine spezielle Resonanz abgestimmt wird. Dies wurde bisher für die Anregung des Plasmon-Polaritons in Silbernanoteilchen auf Graphit [16–18], größeren Silbernanostrukturen, die mittels Nanolithographie auf einem Indium-Zinnoxid-Substrat hergestellt wurden [19], und thiolatpassivierten Silbernanoteilchen auf Graphit [20] gezeigt. Bei resonanter Anregung wird die gesamte Photoemissionsausbeute durch Emission aus den Nanoteilchen dominiert (vergleiche Abbildung 1.1) und es wurde nachgewiesen, dass so die Elektronengastemperatur T_{el} und die Abkühlung des Elektronengases in den Teilchen in zeitaufgelösten Experimenten untersucht werden kann [21, 22]. In heterogenen Systemen, die aus einem metallischen und einem halbleitenden Material zusammengesetzt sind, kann die Bandlücke des Halbleiters ausgenutzt werden, um eine selektive Anregung zu erhalten. Für Photonenenergien, die kleiner als die Bandlücke sind, ist die Absorption im Halbleiter sehr klein und man regt nur im Metall an. Für Photonenenergien größer als die Bandlücke wird auch im Halbleiter absorbiert. Durch eine passende Wahl der verwendeten Wellenlängen ist es also möglich, in heterogenen Systemen eine selektive Anregung von Teilbereichen zu erreichen und so Einblick in Energierelaxations- und Ladungstransferprozesse zu erhalten.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die optische Anregung eines Systems durch einen Laserpuls und die darauf folgende Energierelaxation und Ladungstransferprozesse zu untersuchen. Rein optische Methoden, z.B. Reflexions- und Transmissionsmessungen, weisen Änderungen in der Elektronenverteilung indirekt über die Änderung der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ nach [23]. Daher beruht ihre Interpretation darauf, die Nichtgleichgewichtsverteilung des Elektronengases mit $\varepsilon(\omega)$ in Verbindung zu bringen. Im Gegensatz dazu zeigt die Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie direkt die Besetzung von Zwischenzuständen; man erhält so energieaufgelöst Einblick in die zeitliche Entwicklung der Elektronenverteilung [11, 21, 24, 25]. Daher wurde bei den Experimenten, die dieser Arbeit zugrunde liegen, zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie verwendet, um das Relaxationsverhalten und den Einfluss von Ladungsträgertransferprozessen in heterogenen Systemen zeit- und energieaufgelöst zu untersuchen.

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche heterogene Systeme untersucht: Silbernanoteilchen auf Graphit und ultradünne Silberfilme auf Silizium. Erstere wurden bereits in früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe untersucht. In zeitaufgelösten und polarisationsabhängigen Mehrphotonen-Photoemissionsexperimenten wurde

der Einfluss einer kollektiven Antwort des Systems auf die Anregung betrachtet [26]. Es wurde gezeigt, dass die Photoemission durch das resultierende Feld, das sich aus der Überlagerung von eingestrahlttem Feld und induzierter Polarisation ergibt, verursacht wird. Durch die Anregung des Plasmon-Polaritons der Nanoteilchen erhält man dabei eine große Feldverstärkung, die dazu führt, dass die Gesamtausbeute an Photoelektronen durch Photoemission aus den Silbernano­teilchen dominiert wird [16–18]. Dies macht es möglich, mit zeitaufgelöster Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie auch die Relaxationsdynamik in den Nanoteilchen zu untersuchen [21, 22]. Es konnte gezeigt werden, dass so die Elektronengastemperatur T_{el} bestimmt und die Abkühlung des Elektronengases in den Teilchen beobachtet werden kann. Auch der Einfluss der Teilchengröße auf die Relaxationsdynamik wurde untersucht, wobei für den untersuchten Größenbereich von 1.5 nm - 4.5 nm keine nennenswerte Änderung gefunden wurde [22]. Bei allen Untersuchungen wurde bisher eine Wechselwirkung mit dem Substrat vernachlässigt. Unterschiede des Relaxationsverhaltens der geträgerten Nanoteilchen im Vergleich zu Volumenmaterial [10, 22] und zu Nanoteilchen in einer isolierenden Matrix [27] weisen jedoch darauf hin, dass die Relaxationsdynamik in den Nanoteilchen durch die Wechselwirkung mit dem Substrat mit beeinflusst wird [22]. In der vorliegenden Arbeit wird daher die Wechselwirkung von Nanoteilchen und Substrat genauer untersucht, wobei insbesondere ein ultraschneller Ladungsträgertransfer betrachtet wird.

Das zweite untersuchte System stellen ultradünne Silberfilme auf Silizium dar. In sehr dünnen, kristallinen Metallfilmen mit sehr kleiner Variation der Schichthöhe konnten Quantisierungseffekte aufgrund der räumlichen Begrenzung nachgewiesen werden [28–37]. An Metallfilmen von wenigen bis einigen zehn Monolagen Dicke sieht man zusätzliche Struktur in der Zustandsdichte des Metalls, die „Quantentrogzuständen“ (englisch: quantum well states) zugeordnet werden. Die energetische Lage dieser Zustände ist stark von der Filmdicke abhängig. Zudem weisen die Zustände eine deutliche Dispersion auf, so dass im Allgemeinen für den Nachweis winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie verwendet wird. Die Quantisierungseffekte können zu einer veränderten Relaxationsdynamik führen, da diese Zustände einen zusätzlichen Relaxationskanal darstellen. In zeitaufgelösten Messungen wurde von verschiedenen Gruppen gezeigt, dass in dünnen Metallfilmen die Rückkehr der angeregten Ladungsträgerverteilung in den Ausgangszustand mit abnehmender Filmdicke verlangsamt wird, da ein Transport heißer Ladungsträger in Bereiche, die außerhalb der Eindringtiefe des Abfragelaser liegen, zunehmend unterbunden

wird [38–43]. Ein Einfluss von Quantentrogzuständen auf die Relaxationsdynamik wurde aber noch nicht untersucht. Zudem wurde bei diesen Experimenten die Wechselwirkung des Films mit dem Substrat vernachlässigt. Photodesorptionsexperimente auf dünnen kristallinen Silberfilmen auf Silizium zeigen jedoch eine klare Wellenlängen- und Filmdickenabhängigkeit [44], die nicht allein durch die Ladungsträgerdynamik im Film erklärt werden kann. Die Absorption von Licht im Silizium und der Transfer von Ladungsträgern durch den Metallfilm zur Oberfläche müssen daher wesentlich zur Desorptionsdynamik beitragen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Energierelaxation im Siliziumsubstrat und den Ladungsträgertransfer zur Probenoberfläche zu untersuchen.

Die Arbeit ist in folgender Weise gegliedert: Zuerst wird die zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie erläutert und der dafür verwendete experimentelle Aufbau beschrieben. In Kapitel 3 wird der ultraschnelle Transport von Ladungsträgern zwischen Silbernanoteilchen und Graphit diskutiert. Eine Zusammenfassung früherer Arbeiten zeigt zu Beginn, wie es durch Plasmon-Polariton-unterstützte Mehrphotonen-Photoemission möglich ist, gezielt die Relaxationsdynamik in Silbernanoteilchen zu untersuchen. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt auf den schnellen Ladungstransferprozessen zwischen Nanoteilchen und Substrat nach der Anregung mit Licht. Zuerst wird gezeigt, wie aus den Photoemissionsdaten die transiente Elektronenverteilung extrahiert und darin der Ladungstransfer zwischen Nanoteilchen und Substrat nachgewiesen werden kann. Anschließend wird ein semiempirisches Modell vorgestellt, mit dem sowohl die Energierelaxation in Nanoteilchen und Substrat als auch der Ladungstransfer dazwischen beschrieben werden kann. Ein Vergleich zwischen Modell und Experiment zeigt, dass der Ladungstransfer beträchtlich zum Relaxationsverhalten beiträgt. Die sich ergebenden Parameter für den Ladungstransfer geben Einblick in die Kopplungsstärke zwischen Nanoteilchen und Substrat. In Kapitel 4 werden Experimente an dünnen kristallinen Silberfilmen auf Silizium gezeigt. Zuerst wird dargelegt, wie durch geeignete Wahl der Wellenlängen die Photoemissionsausbeute entweder der Emission aus dem Silberfilm oder aus dem Siliziumsubstrat zugeordnet werden kann. Anschließend werden Messungen mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie gezeigt, die zugrunde liegende Relaxationsdynamik beschrieben und daraus Rückschlüsse für die Photodesorptionsdynamik von Molekülen von ultradünnen Silberfilmen auf Silizium gezogen. Abschließend werden die Ergebnisse der beiden Kapitel zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

2 Experimentelle Grundlagen

In der Arbeit wurde zeitaufgelöste Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie angewendet, um das Relaxationsverhalten und Transportprozesse in heterogenen Systemen zu untersuchen. Im Folgenden wird die Messmethode beschrieben und anschließend der dafür verwendete experimentelle Aufbau erläutert.

2.1 Zeitaufgelöste Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie

Die Technik der zeitaufgelösten Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie macht es möglich, besetzte und unbesetzte elektronische Zustände in Festkörpern und an Oberflächen untersuchen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die Dynamik der untersuchten Zustände auf der Zeitskala der anregenden Laserpulse zu untersuchen. Mit der Entwicklung moderner Ultrakurzpuls-Lasersysteme erhält so energieaufgelöst Einblick in die zeitliche Entwicklung der Elektronenverteilung [11, 21, 24, 25].

Das Prinzip der Messmethode ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Ein ultrakurzer Laserpuls regt Elektronen im Material an (Anregeschritt). Die Photonenenergie E_{photon} des anregenden Pulses sollte kleiner sein als die Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ der untersuchten Probe sein, so dass keine direkte Photoemission verursacht wird. Nach einer definierten Zeit Δt regt ein zweiter Laserpuls die angeregten Elektronen in einem Ein- oder Mehrphotonenprozess über das Vakuum an (Abfrageschritt). Die Photoelektronen werden energieaufgelöst nachgewiesen. Zwischen Anrege- und Abfrageschritt verändern verschiedene Prozesse wie Streuung oder Ladungstransport die Energieverteilung der angeregten Elektronen. Die Entwicklung dieser Verteilung wird als Funktion der Verzögerungszeit Δt zwischen den

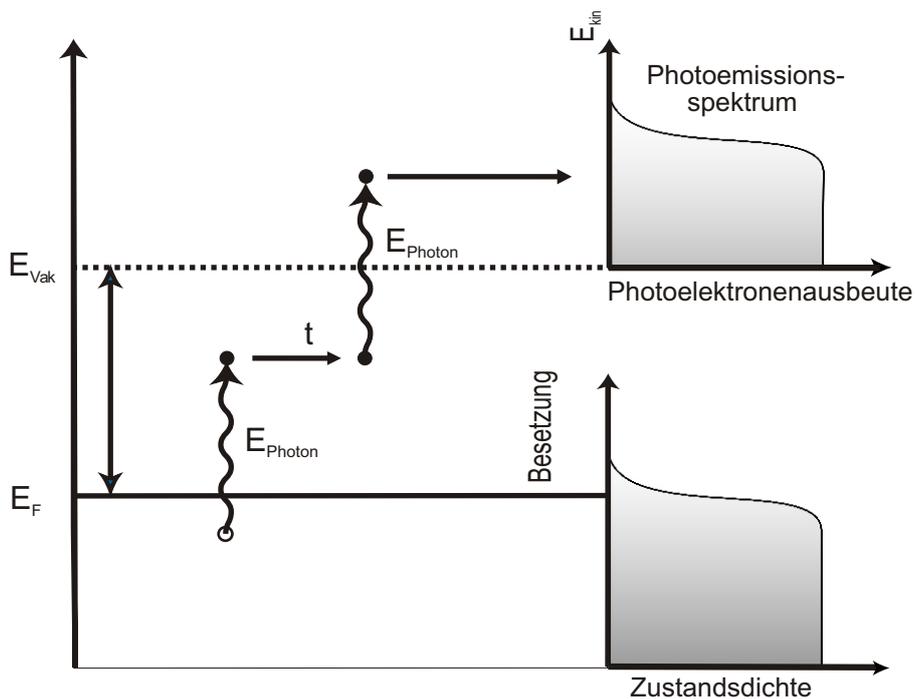


Abbildung 2.1: Prinzip der zeitaufgelösten Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie

beiden Laserpulsen gemessen. Als weitere Parameter können in der Messung die Wellenlänge der verwendeten Laserpulse oder ihre Polarisation variiert werden.

So können das Relaxationsverhalten und Transportprozesse in unterschiedlichen Systemen untersucht werden. Im Folgenden wird der experimentelle Aufbau, der für die in der Arbeit gezeigten Messungen verwendet wurde, beschrieben.

2.2 Experimenteller Aufbau

Unser selbstgebautes Femtosekundenlasersystem besteht aus einem Ti:Saphir-Oszillator und einem hochrepetierenden Chirped-Puls-Amplifier-Verstärkersystem, das Lichtpulse bei einer Zentralwellenlänge von etwa 800 nm mit einer Pulsenergie von bis zu $4 \mu\text{J}$, einer Pulsdauer von 50 fs und einer Wiederholrate von 258 kHz aussendet. Nach dem Verstärker können in 100 μm dicken BBO-Kristallen die zweite und dritte Harmonische der Grundfrequenz erzeugt werden. So stehen Lichtpulse mit 800 nm, 400 nm und 267 nm und maximalen Pulsenergien von $1 \mu\text{J}$, 30 nJ bzw. 20 nJ zur Verfügung. Zusätzlich ist es mit einem kommerziellen optisch parametrischen Verstärker möglich, Laserpulse mit einer

variablen Wellenlänge zu erzeugen. Genauer zum Aufbau und der Funktionsweise der einzelnen Komponenten können in [45–49] nachgelesen werden. Der Einfallswinkel auf die Probe relativ zur Spektrometerachse beträgt 55° . Ein Achromat mit einer Brennweite von 20 cm fokussiert den Laserstrahl auf die Probe. Drei einzelne Prismenkompressoren für die Wellenlängen 800 nm, 400 nm und 267 nm komprimieren die Laserpulse auf die minimal mögliche Pulsdauer. Die Pulsdauer für Laserpulse bei 400 nm wurde durch eine interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung an Photoelektronen zu 50 fs bestimmt. Durch Kreuzkorrelationsmessungen mit 400 nm kann man daraus die Pulsdauer bei 267 nm zu 70 fs bestimmen. Abbildung 2.2 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau.

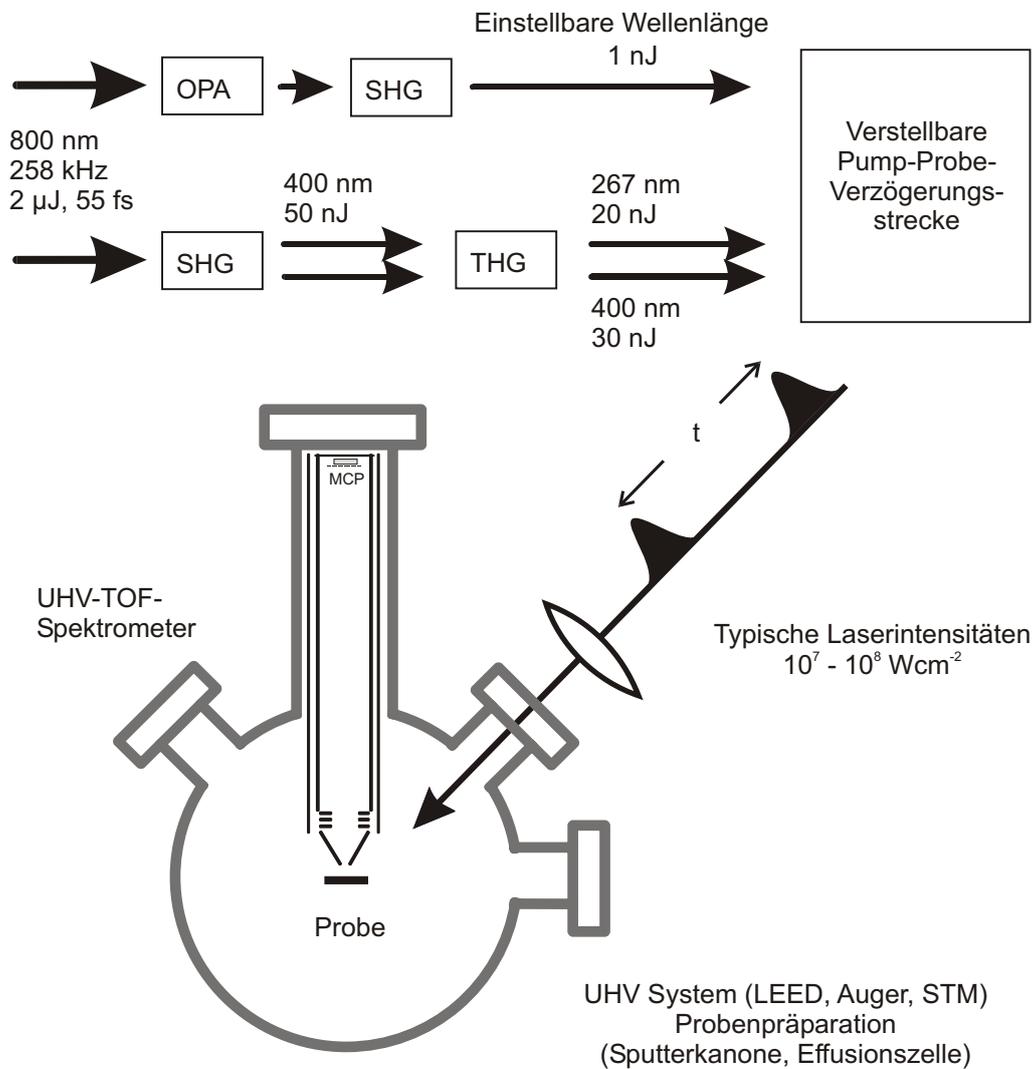


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus

Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen wird in einem Flugzeitspektrometer (englisch: time-of-flight, TOF) nachgewiesen. Details zu Aufbau und Funktionsweise finden sich in [4, 6, 48, 50, 51]. Um den Einfluss von Streufeldern zwischen Probe und Spektrometer zu reduzieren, werden die Photoelektronen ins Spektrometer abgezogen, indem zwischen Probe und Spektrometer eine Spannung von 5 V angelegt wird. Der Akzeptanzwinkel des Spektrometers beträgt $\pm 10^\circ$, die Energieauflösung 50 meV bei 1 eV kinetischer Energie [5]. Die Intensität des verwendeten Lichts wird soweit abgeschwächt, dass die Nachweiswahrscheinlichkeit für ein Photoelektron pro Laserpuls kleiner als 20% ist, so dass Raumladungseffekte vermieden werden.

Das Flugzeitspektrometer ist Teil einer Ultrahochvakuumkammer, in der sich weitere Geräte zur Probenpräparation und -charakterisierung befinden. Experimente im Ultrahochvakuum bei einem Basisdruck $< 10^{-9}$ mbar verhindern, dass die experimentellen Ergebnisse durch eine Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbaten oder durch chemische Reaktionen auf der Oberfläche verfälscht werden. Effusionszellen dienen zum Aufdampfen von Gold oder Silber auf verschiedene Substrate und werden zur Präparation der in Kapitel 3 untersuchten Silbernanopartikel verwendet. Außerdem stehen eine Ionenkanone und verschiedene Heizmöglichkeiten zur Präparation zur Verfügung. Mittels niederenergetischer Elektronenbeugung kann die Orientierung und Güte kristalliner Oberflächen untersucht werden, was zur Charakterisierung der Silberfilme in Kapitel 4 dient. Zusätzlich können die Oberfläche der Proben in einem Rastertunnelmikroskop untersucht werden. Dies macht es möglich, die Höhenverteilung der Nanoteilchen oder die Rauigkeit der Silberfilme zu bestimmen.

Ingesamt kann mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau zeitaufgelöste Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie an wohldefinierten Proben durchzuführen. Im Folgenden werden Experimente an zwei verschiedenen heterogenen Systemen – Silbernanoteilchen auf Graphit und ultradünne Silberfilme auf Silizium – gezeigt und diskutiert. Zuerst werden die Ergebnisse für die Silbernanoteilchen vorgestellt und gezeigt, dass Ladungstransfer zwischen Nanoteilchen und Substrat beträchtlich zum gesamten Relaxationsverhalten beiträgt.

3 Relaxationsdynamik in Ag-Nanoteilchen auf Graphit

Die Eigenschaften geträgerter Nanoteilchen unterscheiden sich deutlich von denen homogener Filme oder Volumenmaterials. Das macht sie für Anwendungen z.B. in der Katalyse [52, 53] oder für Einzelelektronen-Tunnelkontakte [7, 8] interessant. In der Katalyse werden geträgerte Nanoteilchen als Modellkatalysatoren benutzt und es wurde gezeigt, dass die Teilchengröße ihre chemische Reaktivität beeinflusst [53–55]. Der dafür zugrunde liegende Mechanismus wird bisher noch nicht ganz verstanden. Zudem ist bekannt, dass ein heißes Elektronengas, das nicht im Gleichgewicht mit dem Gitter steht, chemische Reaktionen an der Oberfläche auslösen kann, die im Gleichgewicht verboten sind [56]. Daher kann ein verändertes Relaxationsverhalten in geträgerten Nanoteilchen möglicherweise die Photochemie an ihrer Oberfläche und vielleicht auch die chemische Reaktivität im Allgemeinen beeinflussen. Daher ist es wichtig, die Relaxationsdynamik der Elektronen und zeitlich abhängige Transportphänomene in geträgerten Nanoteilchen zu untersuchen. Letzteres, d.h. Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen Nanoteilchen und Substrat, ist auch für Einzelelektronen-Tunnelkontakte relevant. Hier sind geträgerte Nanoteilchen von besonderem Interesse, da ihre kleine Kapazität zu nichtlinearen Strom-Spannung-Eigenschaften auch bei Raumtemperatur führt [7, 8]. Abgesehen von Effekten aufgrund einer Coulombblockade können die Strom-Spannung-Eigenschaften auch durch die elektronische Struktur der Nanoteilchen [57] oder durch den Nanoteilchen-Substrat-Komplex [58] beeinflusst werden. Die Kopplungsstärke zwischen Nanoteilchen und Substrat bestimmt, ob Effekte aufgrund einer Coulombblockade oder aufgrund der elektronischen Struktur dominieren. Zusätzlich bestimmt die Kopplungsstärke auch die Wahrscheinlichkeit eines Ladungstransfers und beeinflusst damit die Relaxationsdynamik der Elektronen.

Die Relaxationsdynamik einer elektronischen Nichtgleichgewichtsverteilung in geträger-

ten Nanoteilchen kann in zwei Bereiche geteilt werden: die Relaxation der Elektronen innerhalb des Teilchens und die Kopplung an das Substrat. Die interne Relaxation wird durch Elektron-Elektron-, Elektron-Oberflächen- und Elektronen-Phonon-Wechselwirkung dominiert. Letztere wird möglicherweise durch Effekte beeinflusst, die auf die kleinen Abmessungen der Teilchen zurückzuführen sind. Ein Nanoteilchen auf einem leitenden Substrat oder auf einer dünnen Oxidschicht koppelt elektronisch ans Substrat, wobei die Kopplungsstärke die Wahrscheinlichkeit eines Ladungstransfers beeinflusst. Bei Gleichgewichtsbedingungen hebt sich der Transfer in beide Richtungen gerade auf. Wird dagegen ein Nichtgleichgewicht erzeugt, erhält man im Allgemeinen einen resultierenden Fluss von Elektronen in eine Richtung. Dabei ist zu beachten, dass die Transferwahrscheinlichkeit für angeregte Elektronen sich nennenswert mit der Energie der Elektronen ändern kann. Ein einfaches Modell für die Wahrscheinlichkeit eines Ladungstransfers ist die Annahme einer Tunnelbarriere zwischen Nanoteilchen und Substrat. Mit zunehmender Elektronenenergie wird die effektive Barrierenhöhe kleiner, so dass die Transferwahrscheinlichkeit steigt. In diesem Modell wird die genaue elektronische Struktur der Grenzschicht zwischen Nanoteilchen und Substrat vernachlässigt, was z.B. zu resonantem Tunneln führen könnte. Allerdings beinhaltet schon dieses einfache und intuitive Modell die starke Änderung der Transferwahrscheinlichkeit als Funktion der Energie oberhalb des Fermi-niveaus. Für die Untersuchung dieses energieabhängigen Transports angeregter Ladungsträger benötigt man eine experimentelle Technik wie z.B. Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie, die es ermöglicht, energieaufgelöste Daten über die zeitliche Änderung der Elektronenverteilung aufzunehmen.

Zeitaufgelöste Experimente wurden überwiegend an Volumenmaterial [14, 59–61], dünnen Filmen [9, 11, 62–64] oder isolierten Nanoteilchen [27, 65–67] durchgeführt. Im Volumenmaterial beeinflussen die begrenzte Eindringtiefe des Anregelasers, der ballistische Transport angeregter Elektronen und auf einer längeren Zeitskala der Wärmetransport die Relaxation der Elektronen [41]. Diese Einflussfaktoren sind in dünnen Filmen verändert, so dass die Abkühlrate des Elektronengases langsamer als im Volumenmaterial oder in Filmen ist, deren Dicke größer als die mittlere freie Weglänge angeregter Elektronen ist [68]. In kleinen, elektronisch isolierten Nanoteilchen, d.h. entweder freien Teilchen in der Gasphase oder Teilchen, die in einer dielektrischen Matrix eingebettet sind, spielt der Transport von Ladungsträgern keine Rolle, da die Anregung gleichmäßig über das ganze Nanoteilchen verteilt ist und damit keine Quelle oder Senke für Elektronen exi-

stiert. Im Gegensatz dazu kann für geträgerte Nanoteilchen das Substrat als Quelle oder Senke von Ladungsträgern dienen, was entweder zu einem Energiegewinn oder -verlust für das Elektronengas innerhalb der Teilchens führen kann. Wie wichtig der Ladungstransfer für die Relaxationsdynamik der Elektronen ist, bestimmt die Kopplungsstärke zwischen Nanoteilchen und Substrat.

Geträgerte Nanoteilchen stellen ein inhomogenes System dar. Daher ist nicht sofort klar, dass Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie angewendet werden kann, um Einblick in die Relaxationsdynamik der Ladungsträger nur für einen Teilbereich des Gesamtsystems, z.B. den Nanoteilchen zu erhalten. Möglich ist dies, indem die Photonenenergie des Lasers auf eine spezielle Resonanz abgestimmt wird. Dass es dadurch möglich ist, ein heterogenes System zu untersuchen, wurde bisher für die Anregung des Plasmon-Polaritons in Silbernanoteilchen auf Graphit [16–18], größeren Silbernanostrukturen, die mittels Nanolithographie auf einem Indium-Zinnoxid-Substrat hergestellt wurden [19], und thiolatpassivierten Silbernanoteilchen auf Graphit [20] gezeigt. Bei resonanter Anregung wird die gesamte Photoemissionsausbeute durch Emission aus den Nanoteilchen dominiert und es wurde nachgewiesen, dass so die Elektronengastemperatur T_{el} und die Abkühlung des Elektronengases in den Teilchen in zeitaufgelösten Experimenten nachgewiesen werden kann [21, 22]. Neben der Relaxationsdynamik wurde auch die Frage untersucht, inwieweit die Lebensdauer der kollektiven Anregung das Signal in zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie beeinflusst [19].

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie eine geeignete Methode darstellt, um die zeitlich veränderliche Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronen in geträgerten Nanoteilchen zu untersuchen. So erhält man Einblick, ob und wie die räumliche Beschränkung des Elektronengases in den Teilchen und die Kopplung an das Substrat die Relaxation der Elektronen beeinflusst. Es wird nachgewiesen, dass der zeitlich sich ändernde Elektronentransfer zwischen Substrat und Nanoteilchen, der durch die Anregung mit einem ultrakurzen Laserpuls verursacht wird, die Relaxationsdynamik nennenswert beeinflusst. Hierzu ist es notwendig, ein semiklassisches Modell einzuführen, das nicht nur die Relaxation in den Silbernanoteilchen und im Graphit beschreibt sondern auch einen zeitlich veränderlichen Ladungstransfer zwischen Nanoteilchen und Substrat zulässt. Es wird gezeigt, dass die Anpassung dieses Modells an die experimentellen Ergebnisse quantitativ Einblick in die Kopplung zwischen Substrat

und Nanoteilchen und den Einfluss des Ladungstransfers auf die Gesamtelektronendynamik ermöglicht.

Dieses Kapitel der vorliegenden Arbeit gliedert sich daher folgendermaßen. Zuerst wird in Abschnitt 3.1 anhand früherer Arbeit gezeigt, dass es durch die Plasmon-Polariton-unterstützte Mehrphotonen-Photoemission möglich ist, die Photoelektronenausbeute von Silbernanoteilchen und Graphit zu trennen und damit selektiv die Relaxationsdynamik von Silbernanoteilchen zu untersuchen. Dabei wird auch der Einfluss der kollektiven Anregung der Ladungsträger auf die Emission eines einzelnen Photoelektrons diskutiert. Die Untersuchung der zeitlich veränderlichen Elektronenverteilung in den Nanoteilchen und des dynamischen Elektronentransfers zwischen Substrat und Nanoteilchen wird dann in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Kernstück der Arbeit bildet dabei die Einführung des semiempirischen Modells und der Vergleich der Simulationsergebnisse mit dem Experiment. Zum Schluss werden die Ergebnisse dieses Kapitels zusammengefasst.

3.1 Plasmon-Polariton-unterstützte Mehrphotonen-Photoemission

Dieser Abschnitt behandelt die Rolle kollektiver Anregungen in Mehrphotonen-Photoemission im Allgemeinen und in der Plasmon-Polariton-verstärkten Mehrphotonen-Photoemission von geträgerten Silbernanoteilchen im Besonderen. Eine qualitative Diskussion der Polarisationsabhängigkeit der Zweiphotonen-Photoemissionsausbeute von geträgerten Nanoteilchen erlaubt es, den dominanten Anregungspfad zu bestimmen, d.h. die Anregung über Zwischenzustände.

Photoemissionsprozesse werden meist als Einteilchenanregungen dargestellt, d.h. ein Lichtquant wird absorbiert, ein Elektron wird emittiert und das System bleibt in einem angeregten Zustand, weil ein Photoloch zurückgelassen wird. Dies ist aber eine vereinfachte Sichtweise. Man sollte sich vergegenwärtigen, dass in gewisser Weise alle Elektronen des Systems in den Photoemissionsprozess eingebunden sind. Man sieht dies zum Beispiel an Plasmonsatelliten, die in der Spektroskopie an Rumpfelektronen [69, 70] oder in der Photoyield-Spektroskopie [71] beobachtet werden. Die zweite Methode weist die Rolle kollektiver Anregungen nach, indem die Photonenenergie variiert wird und die Änderung

der Photoelektronenausbeute für einen festen Anfangszustand gemessen wird. Der Verlauf der Photoelektronenausbeute als Funktion der Photonenenergie wird durch die kollektive elektronische Antwort der Oberfläche beeinflusst. Dies bedeutet, dass das resultierende Feld, d.h. die Überlagerung von externem Feld und induzierter Polarisation, die Photoemission verursacht. In der üblichen Photoemissionsspektroskopie, in der monochromatische Dauerstrichlichtquellen verwendet werden, bestimmt diese kollektive Antwort die gesamte Photoemissionsausbeute. Die Form der Spektren wird jedoch nicht verändert, da stets die gleiche elektronische Antwort vorliegt. Noch deutlicher zeigt sich dieser Effekt in der Mehrphotonen-Photoemission, in der ultrakurze Laserpulse verwendet werden. Die Rolle kollektiver Anregungen in Mehrphotonen-Photoemission wurde für das Oberflächen-Plasmon-Polariton auf verschiedenen Metallfilmen gezeigt [72]. Silbernanoteilchen, die auf ein Substrat aufgebracht werden, zeigen eine starke kollektive Resonanz, das Plasmon-Polariton oder Mie-Plasmon und sind daher dafür ideal geeignet, um die kollektive Antwort in Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie zu untersuchen. Zuerst werden die verwendeten Silbernanoteilchen auf Graphit kurz charakterisiert, dann der Einfluss des Plasmon-Polaritons auf die Photoemission von den Nanoteilchen erläutert.

3.1.1 Silbernanoteilchen auf Graphit

Die Nanoteilchen wurden gemäß dem Verfahren hergestellt, das von Hövel *et al.* demonstriert wurde [73]. Eine ausführliche Behandlung findet sich in den Diplomarbeiten von U. Kohl [74] und S. Voll [45]. Gespaltenes hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG) wird unter Ultrahochvakuumbedingungen mit Argonionen (1 keV , 10^{11} cm^{-2}) beschossen und anschließend an Luft oxidiert ($T = 520^\circ\text{C}$, 20 min). Diese Behandlung führt dazu, dass sich in der obersten Lage des Graphits Löcher ausbilden, die einen kontrollierbaren Durchmesser von einigen Nanometern haben. Anschließend wird die Probe in das Ultrahochvakuumssystem (kurz UHV-System) eingeschleust; ein Rastertunnelmikroskop (englisch scanning tunneling microscope, STM) ermöglicht es, die Vertiefungen abzubilden und so zu charakterisieren. Auf die Probe wird anschließend Silber aufgedampft ($0.1 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$, 10 s, 350°C), das sich in den Vertiefungen anlagert und Teilchen von einigen Nanometern Größe bildet. Die wohldefinierten Nanoteilchen haften an den Vertiefungen, so dass stabile STM-Topografien aufgenommen werden können, ohne die Teilchen mit der Spitze zu bewegen. Durch das STM ist es möglich, die Höhenverteilung der Nanoteilchen

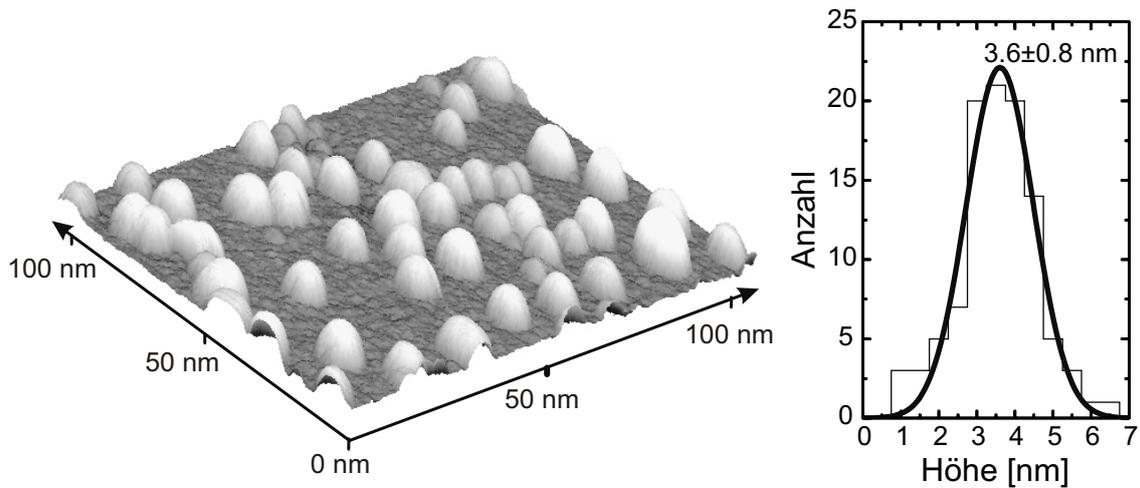


Abbildung 3.1: STM-Bild von Silbernano­teilchen auf Graphit unter UHV-Bedingungen ($2 \cdot 10^{-10}$ mbar). Das Bild wurde bei 0.3 V Proben­spannung und 30 pA Tunnel­strom aufgenommen. Die Höhen­verteilung wurde aus drei unterschiedlichen Topografien (100×100 nm²) auf derselben Probe bestimmt.

zu bestimmen, die typischerweise eine relative Breite von etwa 25% aufweist. In Abbildung 3.1 sind eine Topografie einer Probe und die zugehörige Höhen­verteilung gezeigt.

Da die Breite der Teilchen im STM-Bild durch eine Faltung der Form des Teilchens und der STM-Spitze gegeben ist, können wir für den Teilchen­durchmesser nur eine Obergrenze angeben, die einer Untergrenze des Achsen­verhältnisses von 0.6 entspricht. Es wurde gezeigt, dass Gold­nano­teilchen, die nach dem selben Verfahren hergestellt wurden, kristallin [73] und leicht elliptisch mit einem Achsen­verhältnis von 0.7 [75] sind. Diese Präparations­methode ermöglicht es zudem, die Teilchen­größe und -dichte zu kontrollieren. Die Teilchen­dichte wird über die Sputter­dosis im ersten Präparations­schritt beeinflusst, die Teilchen­größe wird anschließend über die Menge an Silber gesteuert, die auf die Probe aufgedampft wird. Der Anteil der Silbernano­teilchen an der Gesamt­oberfläche lag dabei in den Messungen bei wenigen Prozent.

3.1.2 Plasmon-verstärkte Mehr­photonen-Photoemission

Das Plasmon-Polariton beeinflusst die Photoemission von Silbernano­teilchen, die auf Graphit präpariert wurden, massiv. Dies wurde durch den Vergleich zwischen der Anregung weit außerhalb und nahe dieser Resonanz gezeigt [16, 17]. Abbildung 3.2 zeigt beispiel-

haft Spektren bei 4.8 eV und 3.2 eV auf einer Graphitoberfläche, bei der nur auf einer Seite Nanoteilchen aufgedampft wurden. Bei der Anregung durch Laserpulse mit 4.8 eV

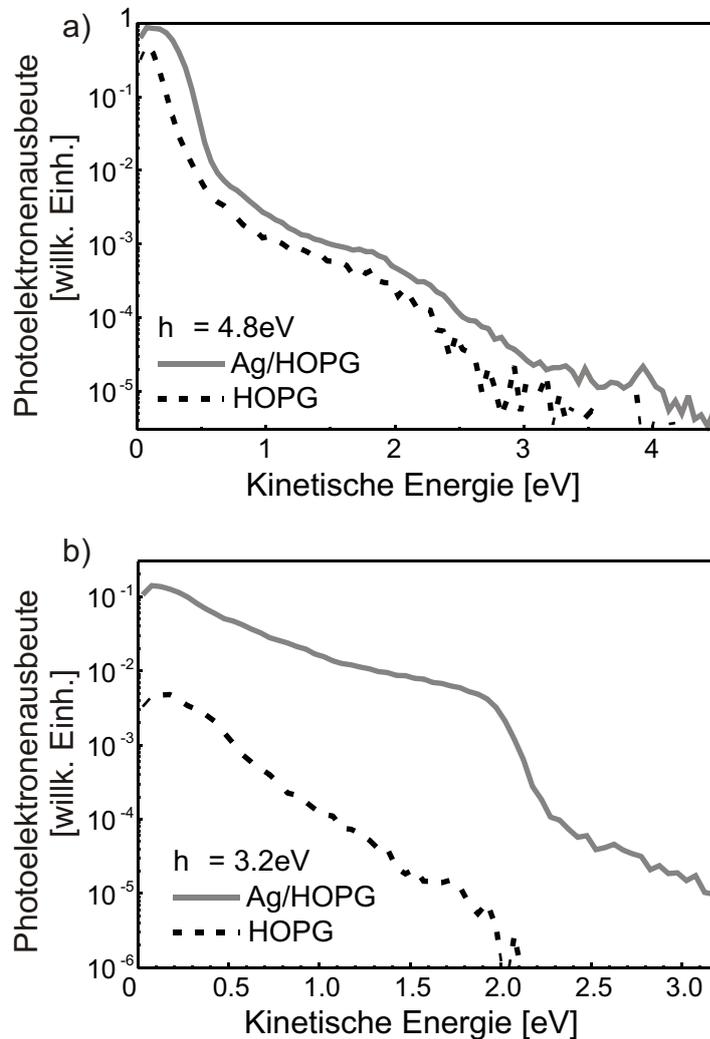


Abbildung 3.2: Photoemissionsspektren von einer HOPG-Probe, auf der nur auf einer Seite Silbernanoteilchen aufgedampft wurden. Beide Bereiche konnten getrennt untersucht werden, indem die Probe verschoben wurde. Zur Anregung wurden Laserpulse entweder bei 4.8 eV Photonenenergie (a) oder bei 3.1 eV Photonenenergie (b) verwendet.

Photonenenergie (Abbildung 3.2 a) findet man keinen ausgeprägten Unterschied zwischen Spektren, die auf einer Probestelle mit Silbernanoteilchen oder auf einer reinen Graphitoberfläche aufgenommen wurden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Teilchen nur wenige Prozent der Oberfläche bedecken. Bei der Anregung mit 3.2 eV Photonenenergie (Abbildung 3.2 b) ist dies anders. Obwohl die Nanoteilchen nur einen geringen Bruchteil der gesamten Probenoberfläche ausmachen, verursachen sie eine Photoemissionsausbeute,

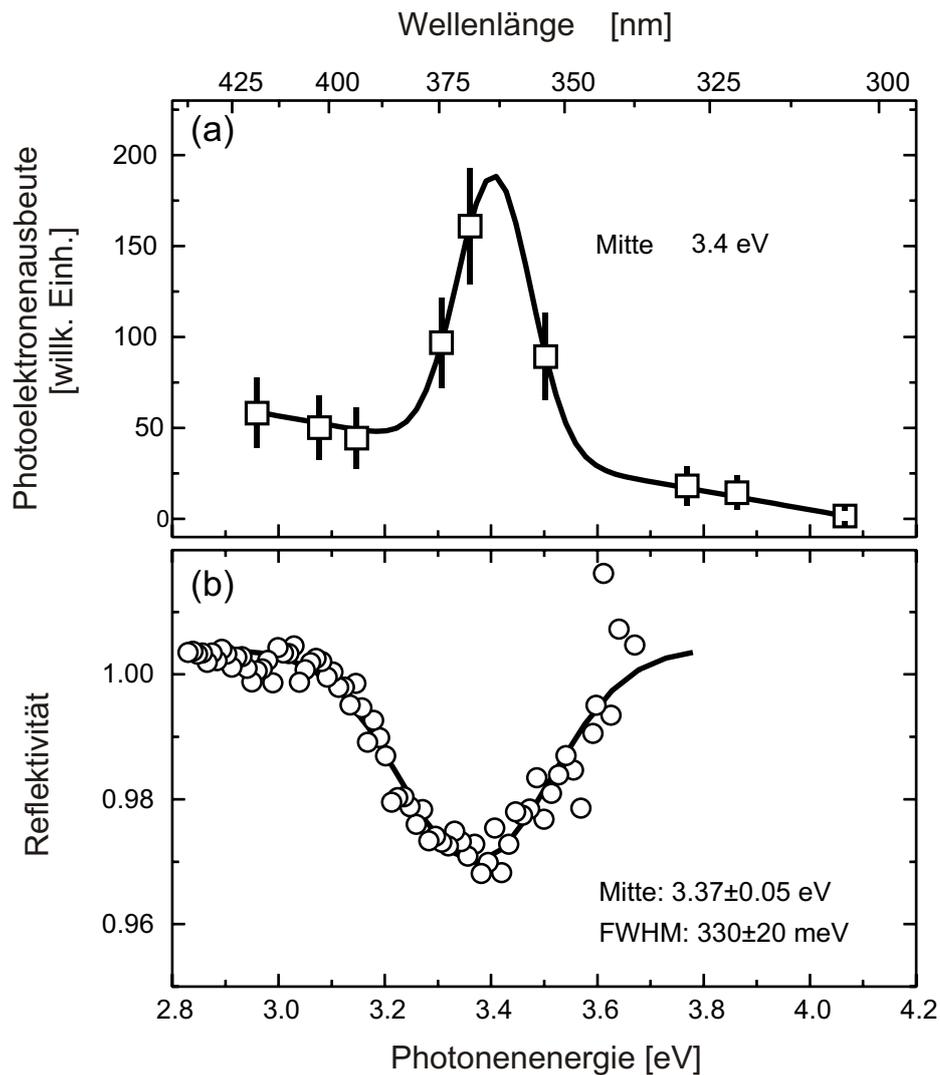


Abbildung 3.3: Zweiphotonen-Photoemissionsausbeute (a) und Reflektivität (b) von Silbernanoteilchen (3.6 ± 0.8 nm Durchmesser) auf Graphit in Abhängigkeit der Photonenergie. Die Photoemissionsausbeute gibt die Emission von Anfangszuständen zwischen E_F und $E_F - 0.3$ eV wieder. In b) ist das Verhältnis der Reflektivitäten einer reinen Graphitoberfläche und einer Graphitoberfläche mit Silbernanoteilchen dargestellt. Die Reflektivitätsmessungen wurden mit einer verstimmbaren Dauerstrichlichtquelle durchgeführt. (Abbildung nach [18])

die die Ausbeute vom Substrat um mehr als eine Größenordnung übertrifft. Betrachtet man den Teil des Spektrums knapp unterhalb des Fermi-niveaus, so beträgt das Verhältnis fast 3 Größenordnungen. Dieser hohe Kontrast kann auf die verschwindende Zustandsdichte im Graphit nahe der Fermienergie und die Verstärkung der Photoelektronenausbeute nahe der Resonanz erklärt werden. Eine vergleichbare Erhöhung der Zweiphotonen-Photoemissionsausbeute wurde kürzlich für passivierte Silbernanoteilchen auf Graphit

berichtet [20]. Eine genauere Analyse der Zweiphotonen-Photoemissionsausbeute bei verschiedenen Wellenlängen ist in Abbildung 3.3 a gezeigt. Die Resonanz des Plasmon-Polaritons liegt hier bei etwa 3.4 eV. Dieser Wert wird durch Reflektivitätsmessungen mit p-polarisiertem Licht bestätigt (Abbildung 3.3 b, Referenz [18]). Die große Verstärkung der Photoemissionsausbeute für eine Anregung nahe der Resonanz ist die Grundlage für die selektive Photoemission von geträgerten Silbernanoteilchen und ermöglicht die zeitaufgelösten Zweifarbanregungs-Abfrage-Photoemissionsexperimente, die in Abschnitt 3.2 diskutiert werden.

Die Polarisationsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute gibt zusätzliche Hinweise auf die Rolle, die das Plasmon-Polariton im Zweiphotonen-Photoemissionsprozess spielt. Die Resonanz des Plasmon-Polaritons von geträgerten Nanoteilchen ist in zwei unterschiedliche Moden aufgespalten, was durch die oblate Form der Nanoteilchen und die anisotropen Wechselwirkung mit dem Substrat verursacht wird [76]. Die dominante (1,0)-Mode ist senkrecht zur Oberfläche orientiert und wird durch das Graphitsubstrat kaum beeinflusst. Die (1,1)-Mode ist parallel zu Oberfläche ausgerichtet. Sie erfährt eine Rotverschiebung und ist nur wenig ausgeprägt, so dass wir keine resonante Struktur in unseren Reflektivitätsmessungen finden konnten, die auf diese Mode zurückgeführt werden kann [18]. Anregung in oder nahe der Resonanz beider Moden mit ultrakurzen Laserpulsen führt zu einer Verstärkung der Zweiphotonen-Photoemissionsausbeute. Bei der Anregung mit p-polarisiertem Licht übersteigt die Photoemission aus den Teilchen die Ausbeute vom Substrat um zwei bis drei Größenordnungen. Bei s-Polarisation beträgt der Verstärkungsfaktor immer noch ein bis zwei Größenordnungen. Die unterschiedlichen Faktoren für eine gegebene Polarisation sind auf unterschiedlichen Ausgangsenergien im Zweiphotonen-Photoemissionsprozess zurückzuführen. Die größte Verstärkung relativ zur reinen Graphitoberfläche ist für Ausgangszustände nahe des Fermi-niveaus zu finden, da hier die Zustandsdichte im Graphit verschwindet. Die Polarisationsabhängigkeit der Zweiphotonen-Photoemission der reinen Graphitoberfläche lässt sich gut mit den relativen Absorptionsquerschnitten erklären, die sich aus den Fresnel-Koeffizienten ergeben. Im Gegensatz dazu ist die Ausbeute von den Nanoteilchen für p-Polarisation bis zu 80 mal höher als für s-Polarisation. Diese enorme Überhöhung wird auf die resonante Anregung des Plasmon-Polaritons in den geträgerten Nanoteilchen zurückgeführt.

3.1.3 Kollektive Antwort in Zweiphotonen-Photoemission

Die Rolle der linearen und nichtlinearen kollektiven Antwort in Zweiphotonen-Photoemission von Nanoteilchen ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Das einfallende

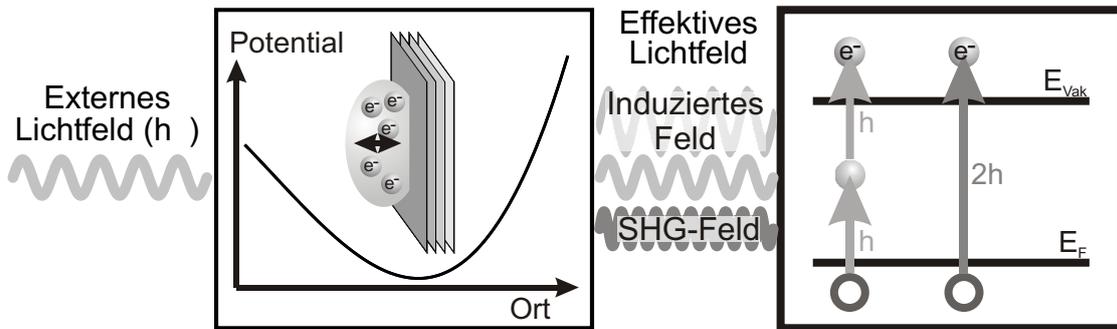


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der plasmon-verstärkten Zweiphotonen-Photoemission. Das äußere Lichtfeld verursacht eine kollektive Bewegung der Leitungselektronen im Teilchen. Dies führt daraufhin zu einer Polarisation bei der Grundfrequenz des treibenden äußeren Feldes, die zum einfallenden Feld dazu kommt. Ist das Potential für die Elektronenbewegung asymmetrisch, wird auch Polarisation bei der zweiten Harmonischen des äußeren Feldes induziert. Letztere kann zu elektronischen Übergängen mit der doppelten der einfallenden Photonenenergie $h\nu$ und so zur Photoemission in einem einzelnen Schritt führen. Die Photoemission, die durch das interne Feld bei der Fundamentalfrequenz verursacht wird, verläuft über einen Einteilchen-Zwischenzustand analog zur konventionellen Zweiphotonen-Photoemission

Lichtfeld treibt die Leitungselektronen in den Teilchen mit der Frequenz des Lichts. Die resultierende Schwingung der Elektronen induziert wiederum eine Polarisation in den Teilchen, die zum äußeren Lichtfeld hinzukommt. Bei kleinen Feldstärken ist das Potential für die Elektronen näherungsweise harmonisch und das resultierende Feld, d.h. die Überlagerung von externem Feld und Polarisation, verursacht die Übergänge. Da die Energie nicht ausreichend ist, um die Austrittsarbeit zu überwinden, sind dafür zwei Lichtquanten notwendig. Daher schließt dieser Anregungspfad, der im Folgenden als sequentieller Zwei-Stufen-Prozess bezeichnet wird, einen Zwischenzustand mit ein. Im Allgemeinen ist das Potential für die Verschiebung der Elektronen in geträgerten Nanoteilchen anharmonisch. Diese Nichtlinearität führt zu Erzeugung höherer Harmonischer. Damit wird ein zweiter Photoemissionkanal möglich: Einphotonen-Photoemission durch die Absorption eines Photons der zweiten Harmonischen. Es ist zu beachten, dass dieser Ein-Stufen-

Photoemissionskanal keinen Zwischenzustand einbezieht und damit auch keine Zwischenzustandslebensdauer aufweisen kann.

Die kollektive Antwort beeinflusst daher den Zweiphotonen-Photoemissionsprozess durch eine Änderung des Feldes und durch die Nichtlinearität, die zu zusätzlichen Anregungspfaden führen kann. Wichtig ist hierbei, dass diese zwei Einflüsse nicht nur auf den Bereich resonanter Anregung des Plasmon-Polaritons in Metallnanoteilchen beschränkt sind, sondern immer dann eine Rolle spielen, wenn Zweiphotonen-Photoemission aus einem Vielelektronensystem betrachtet wird.

3.1.4 Identifizierung des Anregungspfades

Wie in Abbildung 3.4 dargestellt ist, erzeugt sequentielle Zweiphotonen-Photoemission bei der Grundfrequenz und Einphotonen-Photoemission bei der zweiten Harmonischen Photoelektronen in den gleichen Endzuständen. Daher können diese zwei Anregungspfade in einem Photoemissionsexperiment nicht leicht unterschieden werden. Allerdings können die Symmetrieeigenschaften des Erzeugungsprozesses der zweiten Harmonischen (englisch second harmonic generation, SHG) benutzt werden, um den Anteil des Ein-Stufen-Prozesses an der gesamten Photoelektronenausbeute abzuschätzen. Der SHG-Prozess beruht auf einer Verletzung der Inversionssymmetrie. Drei Quellen für eine Anisotropie können unterschieden werden:

- Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium, d.h. dem Substrat,
- Retardierungseffekte,
- Facettierung der Nanoteilchenoberfläche.

Der letzte Prozesse kann für Silbernanoteilchen auf Graphit ausgeschlossen werden, da hier keine Facettierung festgestellt werden konnte [58, 77]. Die Teilchen sind klein genug, so dass sie in Dipolnäherung betrachtet werden können; daher sind Retardierungseffekte zu vernachlässigen. Die Wechselwirkung mit dem Substrat ist also die dominierende Quelle für Asymmetrie. Der größte Anteil zur SHG wird somit durch Feldkomponenten senkrecht zur Oberfläche bewirkt.

Im Gegensatz dazu wird die lineare Antwort durch die Anregung sowohl der (1,1)- und der (1,0)-Mode des Plasmon-Polaritons beeinflusst. Daher weisen der Ein- und der Zwei-Stufen-Anregungspfad unterschiedliche Polarisationsabhängigkeiten auf und können so getrennt werden. Die im Experiment bestimmte Polarisationsabhängigkeit des Zweiphotonen-Photoemissionsprozesses zeigt, dass der Ein-Stufen-Prozess nur etwa zu 5 % an der Gesamtausbeute beteiligt ist [26]. Daher ist der dominante Anregungspfad ein sequentieller Zwei-Stufen-Prozess. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass in Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie mit Anrege- und Abfragepulsen mit 3.2 eV Photonenenergie eine energieabhängige Zwischenzustandslebensdauer beobachtet werden kann [26].

Zusammengefasst führt die resonante Anregung des Plasmon-Polaritons in geträgerten Silbernanoteilchen zu einer großen Verstärkung der Zweiphotonen-Photoemissionsausbeute. Die Polarisationsabhängigkeit und zeitaufgelöste Experimente ermöglichen es, den dominanten Anregungspfad, d.h. die sequentielle Absorption zweier Lichtquanten über einen Zwischenzustand, zu identifizieren.

3.2 Elektronendynamik in geträgerten Nanoteilchen: Relaxation und Ladungstransfer

Wie im Folgenden gezeigt wird, ermöglicht die selektive Photoemission aus den Silbernanoteilchen es, die Relaxation der Elektronen in einem zeitaufgelösten Zweifarbanrege-Abfrage-Experiment zu untersuchen. Im Folgenden wird gezeigt, wie die zeitabhängige Elektronenverteilung $f_{Ag}^{el}(E)$ und die durch den Ladungstransfer verursachte Verschiebung des Spektrums bestimmt wird, und diese qualitativ diskutiert. In Abschnitt 3.2.2 wird ein theoretisches Modell entwickelt, das es ermöglicht, die beobachtete Relaxations- und Transferdynamik in geträgerten Nanoteilchen auch quantitativ zu verstehen.

3.2.1 Die transiente Elektronenverteilung

Informationen über die oben genannten Relaxations- und Ladungstransferprozesse sind in der zeitlich veränderlichen Form der Zweiphotonen-Photoemissionsspektren enthalten,

die als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepulse aufgenommen werden. Die Ergebnisse von Zweifarbanrege-Abfrage-Spektroskopie und die Bestimmung der zeitabhängigen Elektronenverteilungsfunktion sind im Folgenden gezeigt.

Bestimmung der Elektronenverteilungsfunktion

Für die zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissionsexperimente an Silbernanoteilchen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden die Fundamente des Ti:Saphir-Lasersystems (1.6 eV, 50 fs Pulsdauer) und ihre zweite Harmonische (3.2 eV, 50 fs Pulsdauer) als Anrege- bzw. Abfragepulse verwendet. Die Photonenenergie des Anregepulses ist weit von der Resonanz des Oberflächen-Plasmon-Polaritons verstimmt, so dass Absorption sowohl im Substrat als auch in den Nanoteilchen betrachtet werden muss. Reflektivitätsmessungen zeigen, dass die Änderung der Reflektivität der Probe, die sich durch die Bedeckung mit Nanoteilchen ergibt, kleiner ist als die experimentelle Auflösung von etwa 0.3%. Betrachtet man zusätzlich, dass nur etwa 2% der Oberfläche mit Nanoteilchen bedeckt sind, kann man daraus eine Obergrenze für die in den Teilchen absorbierte Fluenz bestimmen. Weniger als 15% der auf ein Nanoteilchen einfallenden Fluenz wird von Teilchen absorbiert. Daher wird der überwiegende Teil des Anregepulses im Graphitsubstrat absorbiert. Hier wird die Energie im Bereich der Eindringtiefe von etwa 35 nm verteilt.

Die Abfragewellenlänge wird im Gegensatz dazu so gewählt, dass sie im Bereich der Plasmon-Polariton-Resonanz der geträgerten Nanoteilchen liegt. Dies führt zu selektiver Zweiphotonen-Photoemission aus den Nanoteilchen, was in Abschnitt 3.1 diskutiert wurde. So ist es möglich, gezielt die Elektronendynamik in den Nanoteilchen zu untersuchen. Die Abfragepulse bei 3.2 eV werden so weit abgeschwächt, dass die Form der Photoemissionsspektren nicht von der Laserintensität abhängt und ein Heizen allein durch den Abfragepuls verhindert wird. Das entspricht Fluenzen $< 0.1 \text{ mJ cm}^{-2}$. Anrege- und Abfragepuls können relativ zueinander verzögert werden. Der Fokus des Anregepulses auf der Probe (30 μm Durchmesser) wird größer als der Fokus des Abfragepulses (20 μm Durchmesser) gewählt, um Effekte aufgrund unterschiedlicher Anregungsbedingungen im Wechselwirkungsbereich zu minimieren. Der Anregepuls ist s-polarisiert, um die Photoemissionsausbeute aufgrund dieser Anregung klein zu halten. Dagegen ist der Abfragepuls p-polarisiert. Die Proben werden so auf einem UHV-Manipulator befestigt, dass sie guten thermischen Kontakt mit einem großen Wärmebad haben. Die Experimente wurden alle

bei 300 K durchgeführt. Um den Einfluss kleiner Schwankungen in der Laserleistung im Anrege-Abfrage-Signal zu minimieren, wird die Verzögerungsstrecke wiederholt abgefahren und das Signal passend aufintegriert. Während dieser Mittelung über typischerweise 10 h wird die Pulsdauer und Leistung des Lasers durchgehend überwacht. Die absolute Änderung für beide Werte ist kleiner als 5%. Vor und nach der Messung werden Photoelektronenspektren aufgenommen, um sicherzustellen, dass sich die Eigenschaften der Oberfläche während der Messung nicht verändert haben.

Abbildung 3.5 zeigt Photoemissionsspektren, die entweder bei negativen Verzögerungszeiten oder bei gleichzeitigem Eintreffen von Anrege- und Abfragepuls aufgenommen wurden. Ersteres dient als Referenzspektrum und gibt die Elektronenverteilung wieder, die

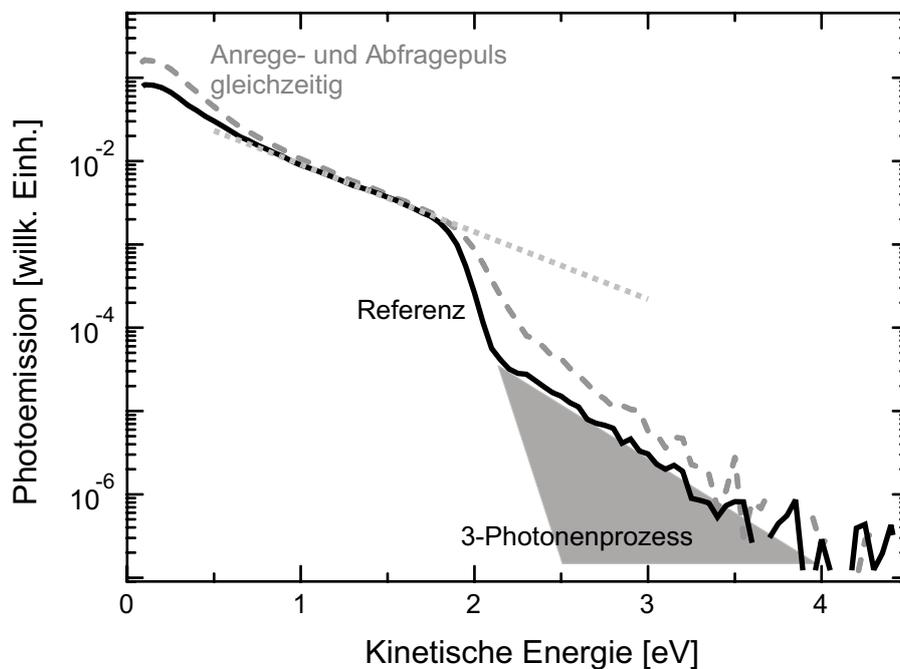


Abbildung 3.5: Photoemissionsspektren von Silbernanoteilchen auf Graphit für die Anregung mit Anregepulsen bei 780 nm (6.4 mJ cm^{-2} , 50 fs) und Abfragepulsen bei 390 nm (0.02 mJ cm^{-2} , 50 fs). Die mittlere Höhe der Nanoteilchen beträgt 2.2 nm. Das Referenzspektrum wurde bei negativen Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfragepuls aufgenommen (schwarz, durchgezogen). Zusätzlich ist ein Spektrum bei Verzögerungszeit Null gezeigt (grau, gestrichelt). Der grau schattierte Bereich zeigt an, wo Photoemission durch die Anregung durch drei Photonen bei 390 nm zum Spektrum beiträgt (Abbildung nach Referenz [21]).

nicht durch den Anregepuls gestört wird, da der Abfrage- dem Anregepuls vorausgeht und der Anregepuls allein nicht zu Photoemission führt. Photoelektronen mit kinetischen

Energien bis zu 2 eV werden in einem Zweiphotonenprozess emittiert, da die Austrittsarbeit der Oberfläche 4.4 eV beträgt. Der Knick im Spektrum bei 2 eV entspricht daher der Zweiphotonen-Photoemission von Anfangszuständen nahe E_F . Für höhere kinetische Energien nimmt die Photoelektronenausbeute kontinuierlich ab und ist ab etwa 3.5 eV nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden. Diese Elektronen rühren von einem Dreiphotonen-Prozess her (schattierter Bereich in Abbildung 3.5). Man beachte, dass der Dreiphotonenanteil auf einem exponentiellen Ausläufer der Zweiphotonenverteilung sitzt, der seinen Ursprung in der thermischen Besetzung elektronischer Zustände oberhalb E_F hat. Das Spektrum, das für gleichzeitige Anregung mit Anrege- und Abfragepuls aufgenommen wurde, zeigt zwei auffallende Unterschiede zum Referenzspektrum. Die Photoelektronenausbeute für kinetische Energien unterhalb von 0.5 eV und oberhalb von 2 eV nimmt zu [21]. Die höhere Ausbeute bei kleinen Energien wird damit erklärt, dass ein Anrege- und ein Abfragephoton absorbiert wird. Passend dazu kann die Zunahme bei Energien oberhalb 2 eV auf die Absorption eines Anrege- und zweier Abfragephotonen zurückgeführt werden.

Die Form der Photoemissionsspektren, die in Abbildung 3.5 gezeigt sind, wird durch verschiedene Einflüsse bestimmt:

1. die Energieverteilung der Elektronen $f_{Ag}^{el}(E)$ in den Silbernanoteilchen,
2. die gemeinsame Zustandsdichte für eine Zwei- bzw. Dreiphotonenanregung bei der Abfragewellenlänge,
3. die Lebensdauer der Zwischen- und der Endzustände,
4. die Entkommwahrscheinlichkeit der Elektronen,
5. die Akzeptanz und Transmission des Spektrometers,
6. die Auflösung des Spektrometers und andere Mechanismen, die zu einer spektralen Verbreiterung führen.

Der Dreiphotonenanteil zwischen 2 eV und 3.6 eV kinetischer Energie frägt Anfangszustände ab, die nicht von der Pumpanregung beeinflusst werden. Daher hängt dieser Anteil nicht von der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfragepuls ab. Entsprechend

kann dieser zeitunabhängige Untergrund im Referenzspektrum bestimmt und dann von allen Spektren der Anrege-Abfrage-Messung abgezogen werden. Das Photoemissionsspektrum ist für kinetische Energien zwischen 1 eV und 1.8 eV unabhängig von der Anrege-Abfrage-Verzögerungszeit. In diesem Energiebereich kann das Spektrum gut durch eine einfache Exponentialfunktion (hellgrau gepunktete Linie in Abbildung 3.5) wiedergegeben werden. Der exponentielle Abfall fasst die Effekte der Prozesse 2. – 5. zusammen. Nimmt man an, dass sich die Beiträge aus 2. – 5. gleichmäßig mit der Energie ändern, kann man ihr Verhalten auch zu höheren Endzuständen extrapolieren. Daraus folgt, dass ein Photoemissionsspektrum $PE(E_{kin})$, das die thermische Elektronenverteilung bei einer Temperatur T_{el} wiedergibt, phänomenologisch als eine Faltung aus einer Exponentialfunktion mal der Elektronenverteilungsfunktion $f_{AG}^{el}(E - E_F)$, die im thermischen Gleichgewicht durch eine Fermiverteilung gegeben ist, mit einer Normalverteilung, die Effekte spektraler Verbreiterung (6.) wiedergibt, dargestellt werden kann:

$$PE(E_{kin}) = (Ae^{-B \cdot E_{kin}} f_{Ag}^{el}(E_{kin} + \Phi - 2E_{Photon} - E_F)) \circ \left(Ne^{-\frac{E_{kin}^2}{2\Delta E^2}} \right) \quad (3.1)$$

Die zwei Parameter A und B beschreiben die Exponentialfunktion, E_{Photon} entspricht der Abfragephotonenenergie, Φ die Austrittsarbeit, N einer Normierungskonstante der Normalverteilung. Passt man daher die Spektren an, indem man Gleichung 3.1 benutzt, so erhält man zumindest im thermischen Gleichgewicht die Elektronenverteilungsfunktion in den Silbernanoteilchen. Sowohl die spektrale Auflösung ΔE als auch die Elektronengas-temperatur T_{el} bestimmen dabei die Breite der Fermikante im Photoemissionsspektrum.

Da die Bestimmung der Verteilungsfunktion aber auf einer Extrapolation der Form des Spektrums beruht, ist es wichtig, diese Annahme zu testen. Dies wird dadurch erreicht, dass Spektren bei unterschiedlichen Probertemperaturen aufgenommen werden. Die Form der Spektren nahe des Ferminiveaus wird mit der tatsächlichen Probertemperatur in Verbindung gebracht [26]. Zweiphotonen-Photoemissionsspektren werden für Probertemperaturen zwischen 300 K und 900 K aufgenommen und die Funktion aus Gleichung 3.1 daran angepasst. Die zwei Fitparameter T_{el} und ΔE sind stark korreliert, aber man kann ein spezielles ΔE so wählen, dass die Werte T_{el} , die sich aus der Anpassung ergeben, sehr gut der tatsächlichen Probertemperatur im ganzen Temperaturbereich von 300 K bis 900 K entsprechen. Dies zeigt, dass der Wert für T_{el} , der sich aus der Anpassung der Photoemissionsspektren mit Gleichung 3.1 ergibt, die tatsächliche Temperatur des Elektronengases widerspiegelt [21]. Die Anpassung wurde basierend auf

einer Fermiverteilung durchgeführt, Gleichung 3.1 enthält dagegen eine allgemeingültige Elektronenverteilungsfunktion $f_{Ag}^{el}(E)$. Zudem ist zu beachten, dass die Anpassungsmethode nur für Anfangszustände nahe E_F und bei eher niedrigen Temperaturen und bei Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt wurde. Für Anfangszustände oberhalb von $E_F + 0.3$ eV ist es schwierig, die Anwendbarkeit von Gleichung 3.1 zu zeigen. Die Beobachtung aber, dass der Anteil der Dreiphotonen-Photoemission keine auffälligen spektralen Merkmale aufweist (siehe Abbildung 3.5 oder vergleiche z.B. Abbildung 6 in [18]), deutet an, dass Gleichung 3.1 für einen deutlich breiteren Energiebereich angewendet werden kann und eine gute Abschätzung für die Elektronenverteilung darstellt. Die Form eines Zweiphotonen-Photoemissionsspektrums kann also herangezogen werden, um die zeitlich variierende Elektronenverteilung in einem Anrege-Abfrage-Experiment zu bestimmen.

Im Folgenden wird diese Methode verwendet, um die transiente Elektronenverteilung in einem Zweifarbanrege-Abfrage-Experiment zu bestimmen, wie es in Abbildung 1.1 skizziert ist. Der Dreiphotonenanteil durch die Abfrageanregung wird in einem Spektrum für großen negative Verzögerungszeiten, d.h. für das Referenzspektrum, bestimmt und dann für alle Spektren der Anrege-Abfrage-Messung abgezogen. Die Zweiphotonen-Photoemissionsspektren, die man so erhält, werden dann im Energiebereich von 1.4 eV bis gerade oberhalb der Fermienergie durch Gleichung 3.1 angepasst. Daraus erhält man die Parameter A , B und auch E_F . Der Parameter für die spektrale Verbreiterung ΔE wird für das Referenzspektrum bestimmt und dann für alle anderen Spektren festgehalten. Die Parameter A und B werden dann benutzt, um Gleichung 3.1 nach $f_{Ag}^{el}(E)$ aufzulösen. So erhält man die zeitlich veränderliche Elektronenverteilungsfunktion $f_{Ag}^{el}(E)$, die nicht notwendigerweise durch eine Gleichgewichtsverteilung gegeben sein muss.

Abbildung 3.6 a zeigt einen Konturplot der transienten differentiellen Elektronenenergieverteilung, d.h. die Differenz zwischen den transienten normierten Photoemissionsspektren und des normierten Referenzspektrums. Wie erwartet nimmt die differentielle Verteilung bei elektronischen Zuständen oberhalb E_F bei Verzögerungszeit Null zu. Allerdings sieht man fast keine Abnahme bei Zuständen unterhalb von E_F . Dieser auf den ersten Blick überraschende Effekt wird durch eine zeitabhängige Verschiebung der Photoemissionsspektren bewirkt, die im transienten Verhalten des Fitparameters E_F offensichtlich wird. Letzteres ist in Abbildung 3.6 b gezeigt. Anscheinend nimmt der Wert der Fermienergie in den Nanoteilchen durch die Absorption des Anregepulses schlagartig

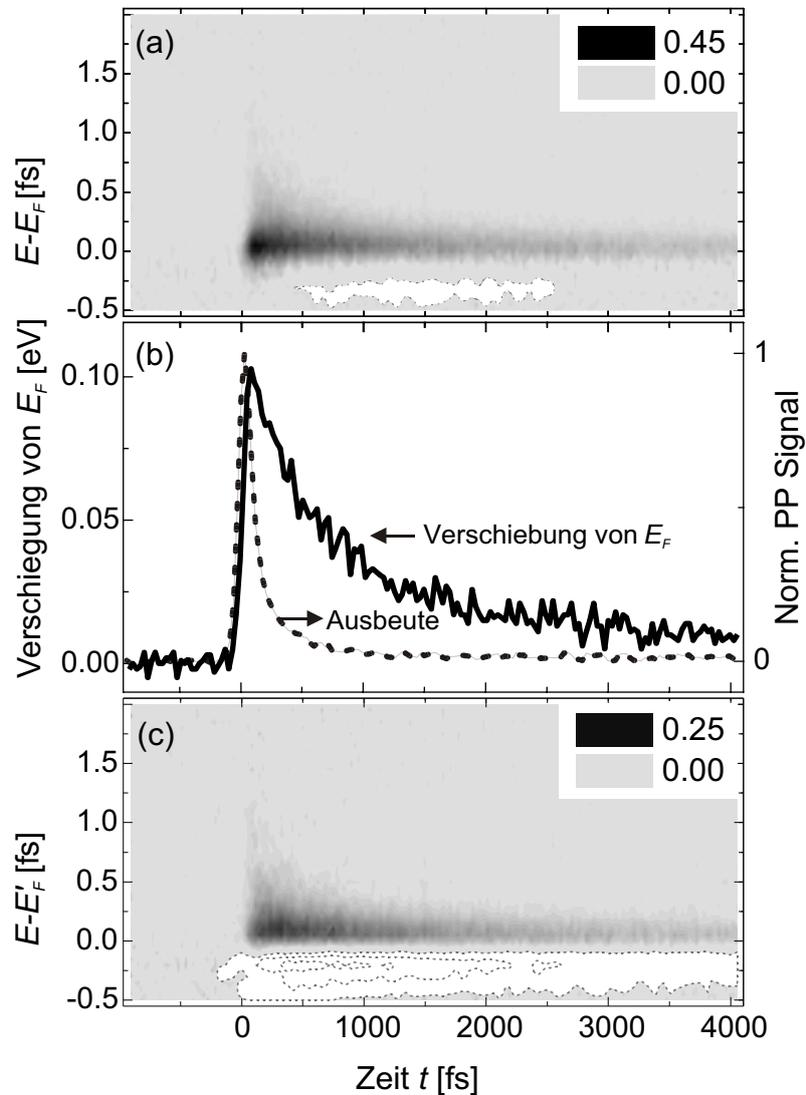


Abbildung 3.6: a) Konturplot der transienten differentiellen Elektronenverteilung ohne Korrektur der Energieverschiebung. Die gepunktete Konturlinie gibt negative Beiträge an (die Linie entspricht -0.005)

b) Transiente Verschiebung der Fermienergie (durchgezogen) und normierte Gesamtphotoelektronenausbeute (gestrichelt)

c) Transiente differentielle Elektronenverteilung mit Korrektur der Energieverschiebung (gepunktete Konturlinien bedeuten negative Beiträge (aufeinanderfolgende Konturlinien unterscheiden sich um 0.03)

zu und kehrt dann auf der Zeitskala einer Pikosekunde wieder zum Ausgangswert zurück. Zuerst wird diskutiert, welche Konsequenzen diese Verschiebung für die differentielle Verteilungsfunktion hat, dann wird eine Erklärung für diese Verschiebung gegeben.

Eine Verschiebung von E_F verändert die differentielle Elektronenverteilung. Dies kann vermieden werden, indem die Spektren hin zu einem gemeinsamen Wert E'_F verschoben werden, bevor das Referenzspektrum abgezogen wird. Der Konturplot, der sich dann ergibt, ist in Abbildung 3.6 c gezeigt. Er weist eine Abnahme in der Besetzung von Zuständen unterhalb von E'_F und eine Zunahme der Besetzung oberhalb von E'_F auf. Die differentielle Verteilung nimmt mit zunehmenden Verzögerungszeiten von Anregungs- und Abfragepuls ab und sättigt bei einer Verzögerungszeit von etwa 3 ps in einer differentielle Verteilung, die einer Gleichgewichtsverteilung bei einer leicht erhöhten Temperatur entspricht. Zu beachten ist allerdings, dass die Abnahme in der Verteilung unterhalb von E'_F immer noch kleiner ist als die Zunahme oberhalb. Wie später gezeigt, wird diese Diskrepanz darauf zurückgeführt, dass die transiente Verschiebung von E_F auf eine Injektion angeregter Elektronen in die Nanoteilchen beruht, was eine zusätzliche Erhöhung der Besetzung in Zuständen oberhalb von E_F bewirkt.

Zeitabhängige Potentialverschiebung

Die transiente Verschiebung der Spektren beruht auf einer Verschiebung des Potentials der Silbernanoteilchen relativ zum Potential des Substrats. Dies ist aber nicht die einzige mögliche Erklärung; daher ist es notwendig, andere Erklärungsansätze für eine Verschiebung des Spektrums auszuschließen. Die folgenden Mechanismen könnten eine Verschiebung des Fermi-niveaus in den Spektren bewirken:

1. Coulombabstoßung in der Wolke der emittierten Photoelektronen,
2. ein Energieaustausch zwischen den gerade emittierten Elektronen und dem starken elektromagnetischen Feld des Lasers,
3. eine Asymmetrie in den Verteilungsfunktionen der Elektronen und Löcher,
4. eine Aufladung der Nanoteilchen.

Die folgende Diskussion zeigt, dass die Mechanismen 1. – 3. in unserem Fall ausgeschlossen werden können. Die Gesamtphotoelektronenausbeute ändert sich als Funktion der Verzögerungszeit. Daher kann Coulombabstoßung innerhalb der Wolke der emittierten Elektronen zu einer Beschleunigung der Elektronen führen. Allerdings weist die Gesamtausbeute (in Abbildung 3.6 b gezeigt) einen schnelleren Anstieg des Signals auf; das Maximum liegt bei früheren Verzögerungszeiten als bei der Verschiebung von E_F und fällt deutlich früher wieder ab. Im Gegensatz dazu sollte für einen Effekt aufgrund der Coulombabstoßung das Maximum der Verschiebung mit dem Maximum der Gesamtelektronenausbeute zusammenfallen. Die unterschiedlichen zeitlichen Verläufe der beiden Signale und die Tatsache, dass der Effekt auch bis zu Abfragefluenzen mit weniger als 100 emittierten Elektronen pro Laserpuls sichtbar ist, zeigen, dass Coulombabstoßung nicht für die Verschiebung im Spektrum verantwortlich sein kann.

Im Prinzip könnte das starke Feld des Anregepulses die Energieverteilung der emittierten Elektronen beeinflussen, was in Mehrphotonen-Photoemission von Metalloberflächen beobachtet wurde [78, 79]. Dieser Effekt verändert das Photoemissionspektrum aber nur, solange das starke Feld des Anregelasers anwesend ist. Daher kann dieser Mechanismus den beobachteten zeitlichen Verlauf der Verschiebung nicht erklären.

Im Allgemeinen ist die Zustandsdichte nicht konstant; daher führt die optische Anregung zu einer Asymmetrie der Energieverteilungen von Elektronen und Löchern. Dieser Effekt könnte im Prinzip die Position der Fermienergie verschieben; allerdings ist der erwartete Wert viel kleiner als die beobachtete Verschiebung um etwa 100 meV. Für eine thermalisierte Elektronenverteilung ergibt das Produkt aus Hochtemperatur-Thermoleistung und dem Temperaturanstieg die entsprechenden Potentialverschiebung. Wie oben erklärt, ist die Elektronenverteilung für Verzögerungszeiten länger als eine Pikosekunde thermalisiert. Die erwartete Verschiebung liegt dann im Bereich von meV, da die Thermoleistung in Metallen im Bereich von $\mu\text{K C}^{-1}$ liegt und die Temperatur des Elektrogases um etwa 1000 K zunimmt. Im Gegensatz dazu beträgt die Verschiebung, die in Abbildung 3.6 b gezeigt ist, etwa 50 meV für eine thermalisierte Elektronenverteilung bei einer Verzögerungszeit von etwa einer Pikosekunde. Entsprechend ist der Effekt, der auf die unterschiedlichen Zustandsdichten zurückzuführen ist, viel kleiner als die beobachtete Verschiebung des Fermienergie.

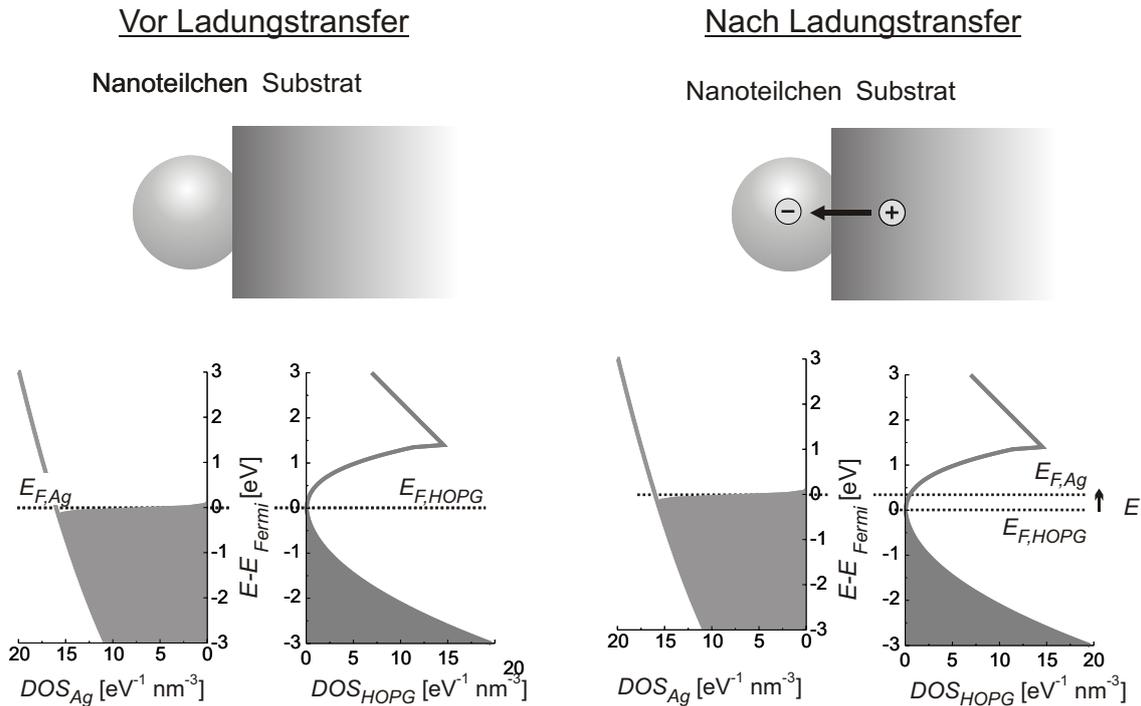


Abbildung 3.7: Potentialverschiebung des Nanoteilchens aufgrund eines Ladungstrfers. Links ist der Zustand im Gleichgewicht vor einer Anregung gezeigt. Rechts ist der Potentialunterschied veranschaulicht, der sich nach einem Transfer von Elektronen auf das Teilchen ergibt.

Die einzig verbleibende Erklärung ist daher, dass sich das Potential der Nanoteilchen relativ zum Substrat verschiebt. Der Ursprung dieser Potentialverschiebung ist ein Ladungstransfer zwischen Nanoteilchen und Substrat, der in der folgenden Weise veranschaulicht werden kann: Die Absorption des Anregepulses verursacht ein Nichtgleichgewicht, das die Balance des Ladungstrfers an der Grenzfläche von Nanoteilchen zum Substrat stört. Die unterschiedlichen Anregungsdichten im Nanoteilchen und im Substrat durch die Absorption des Anregepulses führen zu einem resultierenden Ladungstrfer in eine Richtung, was zu einer Aufladung des Teilchens relativ zum Substrat führt. Die zusätzliche Ladung ist für die Verschiebung des Potentials des Nanoteilchens verantwortlich, was eine weitere Ladungsinjektion behindert. Dieser Vorgang ist schematisch in [Abbildung 3.7](#) gezeigt. Die Menge der transferierten Ladung zusammen mit der Kapazität der geträgerten Nanoteilchen bestimmt dann, wie groß die Verschiebung ΔE ist. Die treibende Kraft für den Ladungstrfer verschwindet, wenn die Nichtgleichgewichtsverteilungen im Substrat und im Nanoteilchen relaxieren. Auf einer größeren Zeitskala werden die Nanoteilchen wieder neutral. Dieser Effekt ist mit der Oberflächen-Photospannung

vergleichbar, die nach der gepulsten Anregung von Halbleitober- und Grenzflächen beobachtet werden kann [80–82] und in Kapitel 4 eine wichtige Rolle spielt. Allerdings wird für geträgerte Nanoteilchen das Oberflächenpotential lokal verändert, während die Oberflächen-Photospannung die Oberfläche gleichmäßig beeinflusst.

Man beachte, dass die transiente Verschiebung nicht mit dem Endzustandseffekt verbunden ist, der für die Photoemission von geträgerten Nanoteilchen beobachtet wird, d.h. die dynamische Energieverschiebung der Photoelektronen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung mit dem zurückbleibenden Photoloch [83,84]. Dieser Effekt kann die Form der Photoelektronenspektren beeinflussen. Allerdings ist dieser Effekt von der Verzögerungszeit von Anrege- und Abfragepuls unabhängig, da der Endzustandseffekt nur bei Photoemission auftritt und damit auf die Abfrageanregung beschränkt ist. Zusätzlich ist die Endzustandseffekt in unserem Fall weniger ausgeprägt als in den Experimenten, die in Referenz [83] gezeigt sind, da unsere Photoelektronenenergien viel kleiner sind. Einflüsse durch die Änderung der dielektrischen Funktion, die durch den Anregepuls bewirkt wird, können vernachlässigt werden, da die Änderungen im Prozentbereich liegen und daher keine nennenswerte Auswirkung auf das Spektrum haben. Daher gibt in den hier gezeigten Messungen die Verschiebung des Spektrums tatsächlich die momentane Position der Fermienergie in den Silbernanoteilchen wieder.

Die Fermikante im Spektrum verschiebt sich hin zu höheren Energien; daher wird das Nanoteilchen negativ geladen, d.h. Elektronen werden vom Substrat ins Nanoteilchen transferiert. Der resultierende Transport von Elektronen in die Nanoteilchen wird durch die starke Absorption des Anregepulses im Graphit erklärt. Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt, werden mehr als 85% der absorbierten Anregefluenz im Substrat absorbiert. Diese Abschätzung beruht auf Reflektivitätsmessungen und gibt nur eine obere Grenze für die Energiedeposition in den Nanoteilchen an. Basierend auf der Mie-Theorie kann man im quasistatischen Limes den Absorptionsquerschnitt von isolierten Silbernanoteilchen bei der Anregewellenlänge abschätzen [76]. Dies führt zu einer Energiedichte von etwa 0.1 eVnm^{-3} pro einfallendem Lichtpuls. Die Absorption im Graphit kann berechnet werden, indem man die optischen Eigenschaften von Graphit und die Fresnel-Koeffizienten benutzt. Daraus erhält man einen Wert für die Anregungsdichte von 4 eVnm^{-3} an der Oberfläche. Die Dichte angeregter Ladungsträger im Graphit übertrifft also jene in den Nanoteilchen, was zu einem resultierenden Elektronenfluss auf die Teilchen führt und sie

damit relativ zum Substrat negativ auflädt.

Die Dynamik des Auf- und Entladungsprozesses gibt wertvolle Einblicke in die elektronische Kopplung zwischen Nanoteilchen und Substrat. Der Transfer von Elektronen auf die Nanoteilchen geschieht fast instantan, da der Anstieg der Potentialverschiebung innerhalb der Dauer des Anregepulses stattfindet (vergleiche Abbildung 3.6 b). Die Entladung findet dagegen auf einer längeren Zeitskala statt. Dieser auffällige Unterschied wird der großen Variation der Ladungstransferwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Elektronenenergie zugeordnet. Qualitativ können hochangeregte Elektronen, die während der Pumpenanregung vorhanden sind, leicht zwischen Nanoteilchen und Substrat bewegt werden, während Elektronen nahe E_F eine kleinere Transferwahrscheinlichkeit haben. Daher beeinflussen die nichtthermische Elektronenverteilung in den Nanoteilchen und im Substrat zu Beginn und ihre Relaxation die Ladungsdynamik entscheidend.

Im Folgenden wird ein semiempirisches Modell entwickelt, das den Ladungstransfer zwischen Substrat und Nanoteilchen mit einschließt. Es liefert quantitative Daten über die Effizienz des Ladungstransfers zwischen Nanoteilchen und Substrat aus dem Zweifarbanrege-Abfrage-Experiment.

3.2.2 Das theoretische Modell

Wie oben diskutiert, wird die Relaxationsdynamik in geträgerten Nanoteilchen durch die Relaxation in den Nanoteilchen und Transportprozessen bestimmt, die eine Aufladung der Nanoteilchen relativ zum Substrat bewirken (siehe Abbildung 3.8).

Daher muss ein theoretisches Modell beide Effekte einschließen, weshalb Anregung und Relaxation der Elektronen im Nanoteilchen und im Substrat getrennt behandelt werden müssen. Die optische Anregung mit einem ultrakurzen Laserpuls verursacht eine Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronen. Elektron-Elektron-Streuung führt aber zu einer schnellen Thermalisierung im Elektronengas. Auf einer längeren Zeitskala kühlt das Elektronengas ab und kommt ins Gleichgewicht mit dem Gitter. Diese Abkühlung wird in Allgemeinen durch das Zweitemperaturmodell (kurz ZTM) [85] beschrieben. Es behandelt Elektronengas und Gitter getrennt und nimmt an, dass beide Systeme intern thermalisiert sind. Wie kürzlich gezeigt wurde, ist es nicht möglich, mit dem ZTM die Kühlungsdynamik des Elektronengases in geträgerten Nanoteilchen zu beschreiben, da der Energieaus-

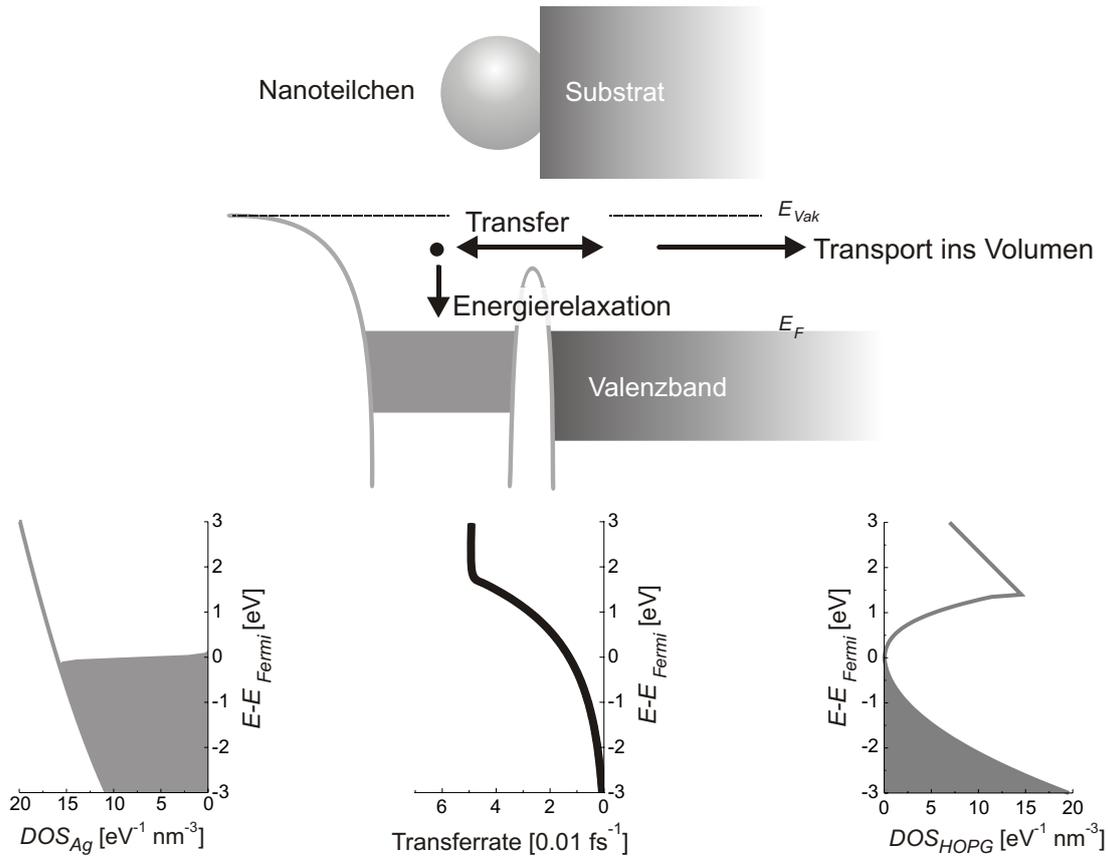


Abbildung 3.8: Modell für die Elektronenrelaxation in geträgerten Nanoteilchen, das sowohl Ladungstransfer zwischen Teilchen und Substrat als auch Transport in das Substratvolumen zulässt. Der obere Teil zeigt ein geträgertes Nanoteilchen. Darunter ist ein Energiediagramm gezeigt, das die dominanten Prozesse einschließt, die die Elektronendynamik bestimmen. Der unterste Teil zeigt die Zustandsdichten und die Gleichgewichtsbesetzung (schattierter Bereich) für Silbernanoteilchen und Graphit sowie die Transferwahrscheinlichkeit.

tausch zwischen Nanoteilchen und Substrat nicht mit einbezogen wird [21]. Gemäß der Diskussion in Abschnitt 3.2.1 wird die Relaxation der Elektronen in geträgerten Nanoteilchen zudem nicht nur durch einen Energietransfer sondern durch einen resultierenden Ladungstransfer beeinflusst. Während das ZTM leicht erweitert werden kann, um diffusive Energietransportmechanismen einzuschließen, gibt es keinen überschaubaren Ansatz, einen Ladungstransfer zu behandeln. Das Konzept einer lokalen Elektronengastemperatur basiert auf einer symmetrischen Elektronenverteilung und braucht daher Ladungsneutralität. Zusätzlich deutet die fast instantane Aufladung der Nanoteilchen an, dass sowohl die anfängliche Nichtgleichgewichtsverteilung als auch der ballistische Transport der Elektro-

nen entscheidend sind. Daher kann ein Modell für die Elektronenrelaxation in geträgerten Nanoteilchen nicht auf einem erweiterten ZTW aufbauen sondern muss sowohl die zeitlich veränderliche Elektronenverteilung in Substrat und Nanoteilchen als auch die elektronische Kopplung zwischen beiden Systemen einschließen.

In der allgemeinsten Beschreibung ist die Elektronenverteilung eine Funktion des Elektronenimpulses und der -energie; in allen Streueignissen muss Energie- und Impulserhaltung erfüllt sein. Für eine numerische Simulation der Elektronen im gesamten Phasenraum werden viele Parameter benötigt, die *a priori* unbekannt sind, und zudem sehr viel Rechenzeit. Zusätzlich ist die Impulserhaltung in Nanoteilchen anders als im Volumenmaterial, da die Energieeigenzustände nicht mehr Impulseigenzustände sind. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann die Simulation der Elektronenverteilung auf die Energieabhängigkeit beschränkt werden, ohne die wesentlichen physikalischen Mechanismen zu verlieren, die die Relaxation der Elektronen in den geträgerten Nanoteilchen und den Ladungstransfer zwischen Substrat und Nanoteilchen dominieren. Außerdem reduziert diese Vereinfachung die Zahl der freien Modellparameter beträchtlich. Man beachte, dass das Modell, das im Folgenden beschrieben wird, semiempirisch in gleichen Sinne wie das ZTM ist. Es wurde allerdings so entwickelt, dass die Einflüsse einer Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronen und Ladungstransfer mit eingeschlossen sind. Zudem ist, wie weiter unten in unabhängigen Messungen gezeigt (Abschnitt 3.2.3), die Zahl der Modellparameter klein und viele Parameter können entweder festgelegt oder auf einen engen Wertebereich eingeschränkt werden.

Impulserhaltung spielt eine Rolle in

1. der optischen Anregung,
2. der Elektron-Elektron-Streuung,
3. der Elektron-Phonon-Streuung und
4. der Kopplung zwischen Substrat und Nanoteilchen.

Die Elektronen in den Nanoteilchen werden als quasifreies Elektronengas behandelt. In diesem Modell bezieht die optische Anregung Phononen ein, um Impulserhaltung zu

gewähren [86]. Der Impulsübertrag als Funktion des Ausgangszustandes weist aber keine großen Variationen auf und bestimmt damit nicht die Energieabhängigkeit der optischen Anregungswahrscheinlichkeit. Für ein quasifreies Elektronengas ist die Energieabhängigkeit des Phasenraums für die Elektron-Elektron-Streuung bekannt [87]. Im Prinzip ermöglicht dies, die Effekte der Impulserhaltung in unser vereinfachtes Modell einzubauen. Allerdings hat dieser Effekt, wie unten diskutiert, im Vergleich zu den anderen Phänomenen, die hier beschrieben werden sollen, nur einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die resultierende transiente Elektronenverteilung. Obwohl dies nicht explizit gezeigt ist, nehmen wir das Gleiche für die Elektronenverteilung im Graphit an, denn sie beeinflusst die im Experiment ermittelte Verteilung der Nanoteilchen nur indirekt über die elektronische Kopplung zwischen Substrat und Nanoteilchen. Die Impulserhaltung für die Elektron-Phonon-Streuung ist während des Kühlens des Elektronengases relevant. Allerdings kann mit dem gleichen Argument wie für die optische Absorption gezeigt werden, dass es gerechtfertigt ist anzunehmen, dass die Energieabhängigkeit des Phasenraums für Elektron-Phonon-Streuereignisse die transiente Elektronenverteilung nicht wesentlich beeinflusst. Diese Argumente, die die Möglichkeit aufzeigen, die Simulation der transienten Elektronenverteilung auf die Energieabhängigkeit zu reduzieren, werden durch die explizite Integration über alle Streukanäle unterstützt, wie sie für die Relaxation von Elektronen in Gold durchgeführt wurde [86]. Die Ergebnisse zeigen, dass eine energieabhängige Verteilungsfunktion und ein Modell, wie es von uns benutzt wird, die Entwicklung der Elektronendynamik ziemlich gut wiedergibt. Den Impulsraum einzuschließen würde zu Korrekturen führen, die kleiner sind als andere Unsicherheiten unseres Modells, wie z.B. die die Annahme eines freien Elektronengases für die Nanoteilchen.

Zudem sollte gesagt werden, dass unser Modell im Limes einer thermalisierten Elektronenverteilung und verschwindender Kopplung zwischen Nanoteilchen und Substrat das Abkühlen des Elektronengases genau so wiedergibt, wie es im ZTM vorhergesagt wird. Wollte man im Gegensatz zu Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuung die Rolle der Impulserhaltung für den Ladungstransferprozess mit einbeziehen, würde dies ein mikroskopisches Modell für die elektronische Struktur der Grenzfläche zwischen Nanoteilchen und Substrat erfordern, was weit über das Ziel unseres semiempirischen Modells hinausginge. Daher wird im folgenden Modell die Impulserhaltung der Elektronen vernachlässigt und nur die Energieabhängigkeit der Elektronenverteilung betrachtet. Die Frage der Impulserhaltung im Ladungstransfer wird in Abschnitt 3.2.3 besprochen.

Die zeitliche Entwicklung der Elektronenverteilungen $f_i^{el}(E, t)$ und der Phononenverteilung $f_i^{ph}(t)$ mit dem Materialindex $i = Ag, HOPG$ ist dann durch gekoppelte Ratengleichungen gegeben:

$$\begin{aligned} \frac{d f_{Ag}^{el}(E, t)}{dt} &= F_{Ag}^{abs}(E, t) - \left. \frac{d f_{Ag}^{el}(E, t)}{dt} \right|_{ee} - \left. \frac{d f_{Ag}^{el}(E, t)}{dt} \right|_{eph} - \left. \frac{d f_{Ag}^{el}(E, t)}{dt} \right|_{CT}, \\ \frac{d f_{HOPG}^{el}(E, t)}{dt} &= F_{HOPG}^{abs}(E, t) - \left. \frac{d f_{HOPG}^{el}(E, t)}{dt} \right|_{ee} - \left. \frac{d f_{HOPG}^{el}(E, t)}{dt} \right|_{eph} - \left. \frac{d f_{Ag}^{el}(E, t)}{dt} \right|_{Transport}, \\ \frac{d f_i^{ph}(t)}{dt} &= \frac{1}{N_i^{ph} E_i^{ph}} \int_{-\infty}^{\infty} \left. \frac{d f_i^{el}(E, t)}{dt} \right|_{eph} DOS_i^{el}(E)(E - E_F) dE. \end{aligned} \quad (3.2)$$

F_i^{abs} repräsentiert die Änderung der Elektronenverteilung aufgrund der Absorption von Photonen und wird für jeden Zeitschritt gerechnet, wobei Effekte der zeitabhängigen „joint density of states“ eingeschlossen sind, so dass auch Mehrphotonenprozesse möglich sind. Die Streuterme, die mit den Kürzeln ee , eph , CT und $Transport$ indiziert sind, korrespondieren zur Änderung der Verteilungsfunktion aufgrund von Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung, Ladungstransfer zwischen Substrat und Teilchen bzw. Transport von Elektronen weg von der Graphitoberfläche ins Volumen.

Die Tatsache, dass der Ladungstransfer-Term nur in der Ratengleichung für f_{Ag}^{el} vorkommt, gibt wieder, dass das Substrat als unendlich ausgedehntes Reservoir für Elektronen dient und daher der Transfer von Elektronen aus den Nanoteilchen ins Substrat f_{HOPG}^{el} nicht ändert. Die zeitlich sich ändernde Elektronendichte pro Energieintervall $n_i^{el}(E, t)$ ist mit der Elektronenverteilungsfunktion über $n_i^{el}(E, t) = DOS_i^{el}(E) \cdot f_i^{el}$ verknüpft, wobei $DOS_i^{el}(E)$ die Zustandsdichte der Elektronen darstellt. Die Fermi-Dirac-Verteilung wird als Ausgangsverteilung für die Elektronenverteilung verwendet. Das Phononengas wird im Einstein-Modell behandelt, d.h. die Phononenzustandsdichte hat nur eine einzelne Mode [88]. Diese Annahme reduziert den Rechenaufwand wesentlich und es ist bekannt, dass der Einfluss auf die Kopplung von Elektronen- und Phononengas nur gering ist [87]. Das Produkt der Phononenverteilungsfunktion $f_i^{ph}(t)$ und der Dichte der Phononmoden M_i^{ph} ergibt die Phononendichte $n_i^{ph}(t)$. Wir benutzen die Bose-Einstein-Verteilung, um die anfängliche Besetzung der Phononmoden zu berechnen [88].

Abbildung 3.8 zeigt die Zustandsdichten $DOS_i^{el}(E)$ für Silber und Graphit. Die Zustandsdichte für Ag ist aus dem Modell eines freien Elektronengases hergeleitet [88], wobei die Elektronendichte des Volumens von 58.54 nm^{-3} verwendet wird. Dies entspricht

einer Fermienergie $E_F = 5.48 \text{ eV}$ oberhalb des Minimums einer Parabel für freie Elektronen. Die Zustandsdichte für Graphit DOS_{HOPG}^{el} wird bestimmt, indem das Mittel zweier theoretischer Rechnungen betrachtet wird, die fast identische Werte ergeben [89, 90]. Die verschwindende Zustandsdichte DOS_{HOPG}^{el} für E_F gibt wieder, dass Graphit ein Halbmetall ist. Das charakteristische Maximum 1.5 eV oberhalb von E_F rührt von unbesetzten π -Bändern am Rand der Brillouinzone her. Elektron-Phonon-Streuung überträgt Energie vom Elektronengas ins Gitter. Daher ist die spezifische Wärmekapazität des Gitters wichtig. Ein Vergleich (Abbildung 3.9) zwischen experimentell ermittelten Werten [91] und der spezifischen Wärmekapazität im Rahmen des Einstein-Modells, das in unseren Rechnungen verwendet wird, zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Gitter in unseren Modellrechnungen gut wiedergegeben wird. Die verschiedenen Ter-

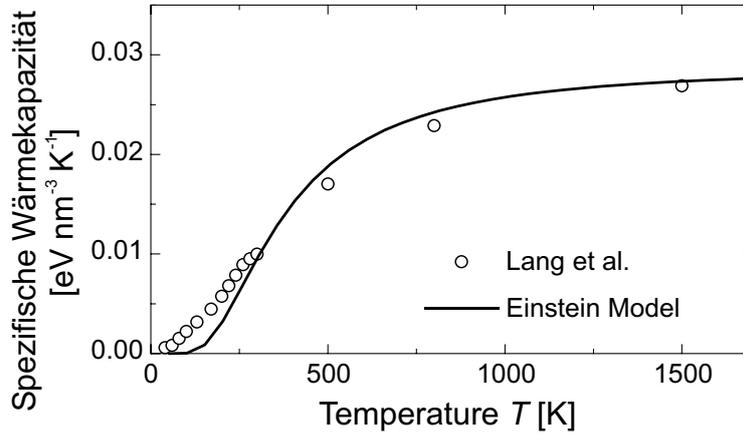


Abbildung 3.9: Spezifische Wärmekapazität der Phononen für Graphit im Rahmen des Einsteinmodells mit $E_{ph} = 100 \text{ meV}$ und $N_{HOPG}^{ph} = 300 \text{ nm}^{-3}$ (durchgezogene Linie) und experimentelle Werte aus Referenz [91].

me in Gleichung 3.2 und die damit verbundenen Modellparameter werden im Folgenden getrennt diskutiert.

Elektron-Elektron-Streuung

Elektron-Elektron-Streuung erhält die Gesamtenergie im Elektronengas, führt aber zu einer Umverteilung in Energie und Impuls der einzelnen Elektronen. In einem Streueignis zweier Elektronen muss Energie- und Impulserhaltung gewährleistet werden. Wie oben erwähnt, kann für Streueignisse die Energieerhaltung im Phasenraum explizit ins Modell

mit einbezogen werden (siehe z.B. die Gleichungen 8 und 9 in Referenz [87]). Allerdings hat sich gezeigt, dass die Einbeziehung dieser Gleichungen nur einen kleinen Effekt auf die Energieabhängigkeit der effektiven Elektronenlebensdauern hat; daher haben wir diese Korrektur vernachlässigt.

Zwei Beträge ändern $f_i^{el}(E, t)$: die Streuung aus einem Zustand mit Energie E oder die Streuung von Elektronen in diesen Zustand mit Energie E . Daher kann die Änderung von $f_i^{el}(E, t)$ so ausgedrückt werden:

$$\left. \frac{d f_i^{el}(E, t)}{d t} \right|_{ee} = f_i^{el}(E, t) S_i^{ee}(E, t) - (1 - f_i^{el}(E, t)) S_i'^{ee}(E, t), \quad (3.3)$$

wobei $S_i^{ee}(E, t)$ die Streurrate aus dem Zustand E und $S_i'^{ee}(E, t)$ die Streurrate in den Zustand E darstellt. Unter der Annahme, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nur wenig von den Energien der beteiligten Elektronen abhängt, können diese Raten folgendermaßen angenähert werden:

$$\begin{aligned} S_i^{ee}(E, t) &= \frac{1}{\tau_{ee}} \int \int (1 - f_i^{el}(E'', t)) f_i^{el}(E', t) (1 - f_i^{el}(E''', t)) dE'' dE', \\ S_i'^{ee}(E, t) &= \frac{1}{\tau_{ee}} \int \int (1 - f_i^{el}(E', t)) f_i^{el}(E'', t) f_i^{el}(E''', t) dE'' dE', \\ \text{mit } E + E' &= E'' + E'''. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Die Integration wird innerhalb der Grenzen durchgeführt, die die Energieerhaltung vorgibt. Der Parameter τ_{ee} ist der mittlere Zeitabstand zwischen zwei identischen Streueignissen. Man beachte, dass dies nicht die Lebensdauer eines angeregten Elektrons ist sondern die mittlere Zeit für ein spezielles Streueignis mit Energieerhaltung.

Gleichung 3.4 basiert auf Annahmen; daher muss überprüft werden, ob sie geeignet ist, um Elektronenrelaxation in einem phänomenologischen Modell zu simulieren. Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissionsexperimente liefern bei kleinen Anregungsdichten die elektronische Lebensdauer. Abbildung 3.10 zeigt einen Vergleich von Modellrechnungen für die Lebensdauern, bei denen Gleichung 3.4 verwendet wurde, mit experimentellen und theoretischen Werten ([26, 92–95]). Die Zunahme der Elektronenlebensdauer mit abnehmender Energie wird gut reproduziert und wenn man τ_{ee} anpasst, lassen sich auch die Absolutwerte gut reproduzieren. Man beachte, dass in Abbildung 3.10 a experimentelle Werte für die Elektronenlebensdauern in geträgerten Nanoteilchen angegeben sind (gefüllte Quadrate, Werte aus Referenz [26]). Der Wert für τ_{Ag}^{ee} wird im Relaxationsmodell so gewählt, dass diese Werte möglichst gut wiedergegeben werden. Die experimentellen

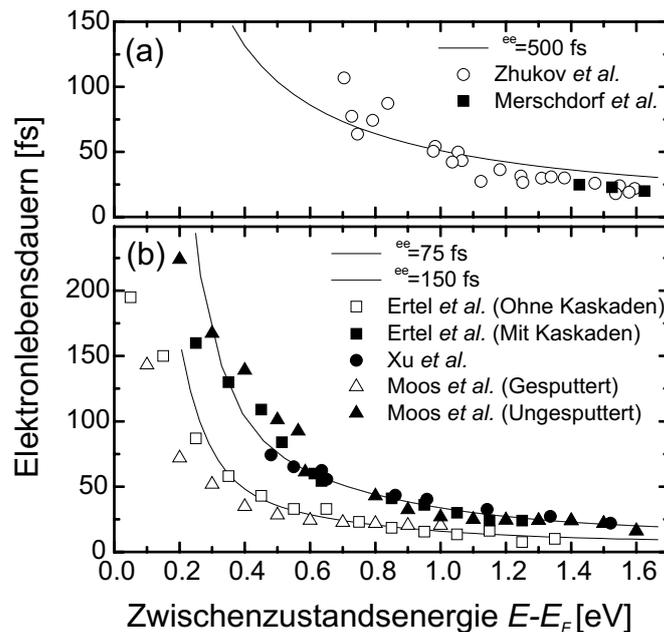


Abbildung 3.10: Elektronenlebensdauern in Silber (a) und HOPG (b). Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse für Elektronenlebensdauern, die in einem Kaskadenmodell für Elektronen für unendliche Elektron-Phonon-Streuzeiten τ^{ph} und ohne Ladungstransfer ermittelt wurden. Zum Vergleich sind experimentelle Ergebnisse (Merschdorf *et al.* [26], Ertel *et al.* [92], Xu *et al.* [93], Moos *et al.* [94]) und theoretische Werte (Zhukov *et al.* [95]) gezeigt.

Werte für die Elektronenlebensdauer im Graphitsubstrat sind in Abbildung 3.10 b zusammengefasst. Die Werte variieren um einen Faktor zwei und – wie für Silber – wird sowohl die Energieabhängigkeit als auch die tatsächliche Höhe gut wiedergegeben, wenn man Streuzeiten τ_{HOPG}^{ee} im Bereich von 75 fs bis 150 fs wählt. Abweichungen bei kleinen Energien sind wohl auf Mängel in unserem vereinfachten Modell oder auf den Einfluss der Elektron-Phonon-Streuung zurückzuführen, wodurch die Elektron-Elektron-Streurate in den experimentellen Daten unterschätzt wird. Es ist zu beachten, dass der Vergleich zwischen den Modell- und den experimentellen Werten in Abbildung 3.10 es möglich macht, die zwei Modellparameter für die Elektron-Elektron-Streuung bis auf einen Faktor zwei festzulegen.

Elektron-Phonon-Streuung

Der dominante Energieverlustkanal im Elektronengas stellt die Elektron-Phonon-Streuung dar, was für lange Zeiten nach der Anregung zu einem Gleichgewicht zwischen Elektronen

und Gitter führt. Die folgenden drei Prozesse führen zu einer Änderung der Elektronenverteilung:

1. spontane Emission eines Phonons,
2. stimulierte Emission eines Phonons und
3. Absorption eines Phonons.

Beachtet man, dass besetzte und unbesetzte elektronische Zustände beteiligt sind, kann man die Änderung der Elektronenverteilung durch diese Prozesse so ausdrücken:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d f_i^{el}(E, t)}{dt} \right|_{eph} &= \left(1 + f_i^{ph}(t)\right) \frac{N_i^{ph}}{\tau_i^{eph}} \left[f_i^{el}(E, t)(1 - f_i^{el}(E - E_i^{ph}, t)) - f_i^{el}(E + E_i^{ph}, t)(1 - f_i^{el}(E, t)) \right] \\ &\quad - f_i^{ph}(t) \frac{N_i}{\tau_i^{eph}} \left[f_i^{el}(E - E_i^{ph}, t)(1 - f_i^{el}(E, t)) - f_i^{el}(E, t)(1 - f_i^{el}(E + E_i^{ph}, t)) \right], \end{aligned} \quad (3.5)$$

wobei τ_i^{eph} die Elektron-Phonon-Streuzeit ist und angenommen wird, dass auch sie unabhängig von der Elektronenenergie ist. Die Elektron-Phonon-Streuung ändert die Phononverteilung f_i^{ph} folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \frac{d f_i^{ph}(t)}{dt} &= \left(1 + f_i^{ph}(t)\right) \frac{N_i}{\tau_i^{eph}} \int f_i^{el}(E, t) \left(1 - f_i^{el}(E - E_i^{ph}, t)\right) dE \\ &\quad - f_i^{ph}(t) \frac{N_i}{\tau_i^{eph}} \int f_i^{el}(E - E_i^{ph}, t) \left(1 - f_i^{el}(E, t)\right) dE, \end{aligned} \quad (3.6)$$

Die Elektron-Phonon-Streuzeit τ_i^{eph} ist mit der Kühlzeitkonstante des Elektronengases τ_{EG} und mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g verknüpft, die im Zweitemperaturmodell verwendet wird [85, 96, 97] und die Equilibrierung zwischen Elektronengas und Gitter beschreibt. Für Silberkristalle [10] und Silbernanoeteilchen in einer dielektrischen Matrix [98] wurde g durch transiente optische Absorptionsspektroskopie bestimmt. Das letztere Experiment weist eine vergrößerte Elektron-Phonon-Kopplung für kleinere Teilchen auf, die der effizienteren Elektron-Phonon-Streuung an der Oberfläche zugeordnet wird. Silbernanoeteilchen auf Graphit weisen ein verändertes Kühlungsverhalten des Elektronengases auf [21, 26]. Daher erlauben wir eine Variation der Elektron-Phonon-Streureate in der Parameteroptimierung. In den Grenzen einer thermalisierten Elektronenverteilung und für verschwindende Kopplung zwischen Substrat und Nanoeteilchen reproduziert das Modell genau das Verhalten des ZTM. Ähnlich wie im ZTM bestimmt ein einzelner Parameter, d.h. die Elektron-Phonon-Streuzeit, die Kühlrate des Elektronengases.

Ladungstransfer und Ladungsträgertransport

Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuung führen zu einer Thermalisierung und Kühlung des Elektronengases. Wie oben diskutiert, sind Nanoteilchen und Substrat elektronisch gekoppelt. Daher können Nichtgleichgewichtsbedingungen, die durch die Absorption des Anregepulses in den Nanoteilchen und im Substrat bewirkt werden, zu einem Ladungstransfer, d.h. zu einer transienten Ladung des Teilchens relativ zum Substrat führen. Dies ist in das Relaxationsmodell durch einen energieabhängigen Ladungstransferkoeffizienten $T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(E)$ eingebunden. Die Änderung der Verteilungsfunktion ist so gegeben:

$$\left. \frac{d f_{Ag}^{el}(E, t)}{dt} \right|_{CT} = T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(E) [f_{Ag}^{el}(E, t)(1 - f_{HOPG}^{el}(E, t)) - f_{HOPG}^{el}(E, t)(1 - f_{Ag}^{el}(E, t))]. \quad (3.7)$$

Man beachte, dass diese Gleichung Transferprozessen von Elektronen und Löchern enthält, da ein Lochtransfer gerade einen Elektronentransfer in die entgegengesetzte Richtung darstellt.

Der energieabhängige Ladungstransferkoeffizient $T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(E)$ ist ein grundlegender Parameter des Modells. Leider ist wenig über die Kopplung zwischen Nanoteilchen und Substrat bekannt. Daher verwenden wir ein relativ einfaches, aber allgemeingültiges Modell. Die elektronische Kopplung zwischen Nanoteilchen und Substrat wird durch eine rechteckige Tunnelbarriere beschrieben. Die Höhe der Barriere relativ zu E_F , ihre Breite und die Anlauffrequenz v_{CT} bestimmen dann $T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(E)$ über $T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(E) = v_{CT} \cdot T_{barrier}(E)$ mit der Transmissionswahrscheinlichkeit $T_{barrier}(E)$. $T_{barrier}(E)$ wird innerhalb der WKB-Näherung berechnet und eine Transmissionswahrscheinlichkeit von 1 wird für elektronische Zustände oberhalb der Barriere angenommen. Diese Modellbarriere bezieht die Tatsache mit ein, dass angeregte Elektronen weniger lokalisiert sind und daher effizienter durch die Barriere koppeln. Abbildung 3.8 zeigt beispielhaft $T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(E)$. Es ist zu beachten, dass die Wahl der Parameter für die Tunnelbarriere den Ladungstransfer entscheidend beeinflussen. Eine dicke Barriere bevorzugt den Transfer von Elektronen in Zuständen, die nahe dem Maximum der Barriere liegen. Im Gegensatz dazu verkleinert eine dünne Barriere das Verhältnis der Transmissionswahrscheinlichkeiten für Elektronen nahe des Barrierenmaximums und nahe des Fermiveneaus.

Direkt nach der Pumptregung befindet sich die Ladungsverteilung in einem Ungleich-

gewicht, was zu einem resultierenden Ladungstransfer in eine Richtung führt. Dieser Ladungstransfer bewirkt eine Aufladung des Nanoteilchens relativ zum Substrat und zu einer entsprechenden Verschiebung des Potentials, die dem Ladungstransfer entgegenwirkt. Die Verschiebung nimmt so lange zu, bis der Ladungstransfer in beide Richtungen ausgeglichen ist. Die Potentialverschiebung ΔE_{CT} ist mit der Gesamtmenge der transferierten Ladung n_{CT} verknüpft über $\Delta E_{CT} = n_{CT} C_{AG}^{-1}$. C_{Ag} ist die effektive Kapazität des Nanoteilchens. Da Relaxation und Ladungstransfer gleichzeitig stattfinden, beeinflusst die Relaxation des Elektronengases den Wirkungsgrad des Ladungstransfers beträchtlich. Daher wirken Ladungstransfer und Relaxation gegenseitig aufeinander. Die Quantennatur des Ladungstransferprozesses, d.h. der „Coulomb staircase“-Effekt, wird hier vernachlässigt, da der Unterschied zwischen den einzelnen Stufen weniger als 50 meV beträgt und die begrenzte spektrale Auflösung sowie die inhomogene Größenverteilung der Teilchen die entsprechenden Strukturen, die durch eine Aufladung erwartet würden, verwischen.

Die Nanoteilchen stellen ein begrenztes Reservoir für Elektronen dar. Im Gegensatz dazu ist das Reservoir des Substrates unbeschränkt. Daher wird der Ladungstransfer zwischen Substrat und Nanoteilchen nicht symmetrisch für die beiden Bereiche behandelt. Ein effektiver Ladungstransfer in eine Richtung führt zu einer nennenswerten Änderung der Verteilungsfunktion im Nanoteilchen, während die Elektronenverteilung im Substrat nur wenig beeinflusst wird. Daher wird der Ladungstransferterm in Gleichung 3.2 nur für das Nanoteilchen betrachtet. Da der Ladungstransfer die Elektronenverteilung im Substrat nur wenig verändert, wird er in der Gleichung für f_{HOPG}^{el} vernachlässigt.

Die große Ausdehnung des Substrates geht aber noch zusätzlich in das Modell ein. Der Ladungstransfer vom Substrat ins Nanoteilchen wird durch die Elektronendichte direkt an der Grenzfläche, d.h. an der Oberfläche des Substrats, bestimmt. Daher reagiert der Ladungstransfer sehr empfindlich auf Elektronentransport ins Substratvolumen. Dies führt zu einer Erniedrigung der Elektronendichte an der Graphitoberfläche, die proportional zum Unterschied zwischen der momentanen und der anfänglichen Elektronenverteilung ist:

$$\left. \frac{d f_{HOPG}^{el}(E, t)}{dt} \right|_{Transport} = T_{Transport} \cdot (f_{HOPG}^{el}(E, t) - f_{HOPG}^{el}(E, t = 0)). \quad (3.8)$$

$T_{Transport}$ ist die Transportrate. Prinzipiell ist diese Rate energieabhängig, was hier aber vernachlässigt ist.

Beispiele für die Rolle eines transienten Ladungstransfers

Die Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuterme aus Gleichung 3.2 führen zur gut untersuchten Thermalisierung und Kühlung des Elektronengases [87, 98]. Der transiente Ladungstransfer dagegen führt eine zusätzliche Quelle heißer Elektronen ein und verändert dadurch die Relaxationsdynamik beträchtlich. Abbildung 3.11 a zeigt die transiente differentielle Elektronenverteilung in Silbernanoteilchen für den Fall, dass nur im Substrat angeregt wird. Das erzeugt eine Verteilung angeregter Elektronen im Substrat. Einige dieser Elektronen können dann in unbesetzte Zustände im Nanoteilchen tunneln, was zu einem effektiven Elektronentransport ins Teilchen führt. Dadurch wird die im Elektronengas des Teilchens gespeicherte interne Energie erhöht (Abbildung 3.11 c), obwohl das Teilchen nicht direkt angeregt wurde. Der Ladungstransfer bewirkt eine Änderung der Elektronenverteilung (Abbildung 3.11 c) und es zeigt sich, dass vor allem Elektronen mit Energien etwa 0.5 eV oberhalb E_F injiziert werden. Die Zeit für die Injektion ist ungefähr auf die Pulsdauer beschränkt, da Elektronenrelaxation im Substrat die effektive Ladungstransferwahrscheinlichkeit erniedrigt. So wird eine Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronen in den Nanoteilchen erzeugt, die daraufhin relaxiert. Das sieht man daran, dass die Überschussenergie im Elektronengas abnimmt, während die Überschussenergie im Gitter zunimmt. Dieses Beispiel zeigt, dass der transiente Ladungstransfer nennenswert Energie im geträgerten Nanoteilchen deponiert.

Die Zeitentwicklung der Überschussenergie für Elektronengas und Gitter in Abbildung 3.11 c ist derjenigen sehr ähnlich, die man für eine direkte Anregung der Nanoteilchen, aber ohne Ladungstransfer erhält, da die Injektion innerhalb einer sehr kurzen Zeit abläuft. Allerdings hängt die Dynamik empfindlich von der Wahl der Parameter für die Tunnelbarriere zwischen Nanoteilchen und Substrat ab. Abbildung 3.12 demonstriert starken Einfluss, den die Barrierenbreite auf die Dynamik der Elektroninjektion hat. Bei einer dünnen Barriere ist die Elektroneninjektion effizienter und bewirkt daher eine größere Verschiebung des Potentials des Nanoteilchens. Allerdings ist auch der Rücktransfer ins Substrat besser, was zu einem schnellen Energieverlust aus dem Elektronengas des Nanoteilchens führt. Für eine Barrierenbreite von 3 Å weist die Potentialverschiebung sogar ein Überschießen auf. Die zeitliche Änderung des Potential hat einen Vorzeichenwechsel, da die angeregten Elektronen im Nanoteilchen leicht zurück ins Graphit transferiert werden können. Dort können sie durch den Transport ins Volumen verschwinden, wie in Gleichung

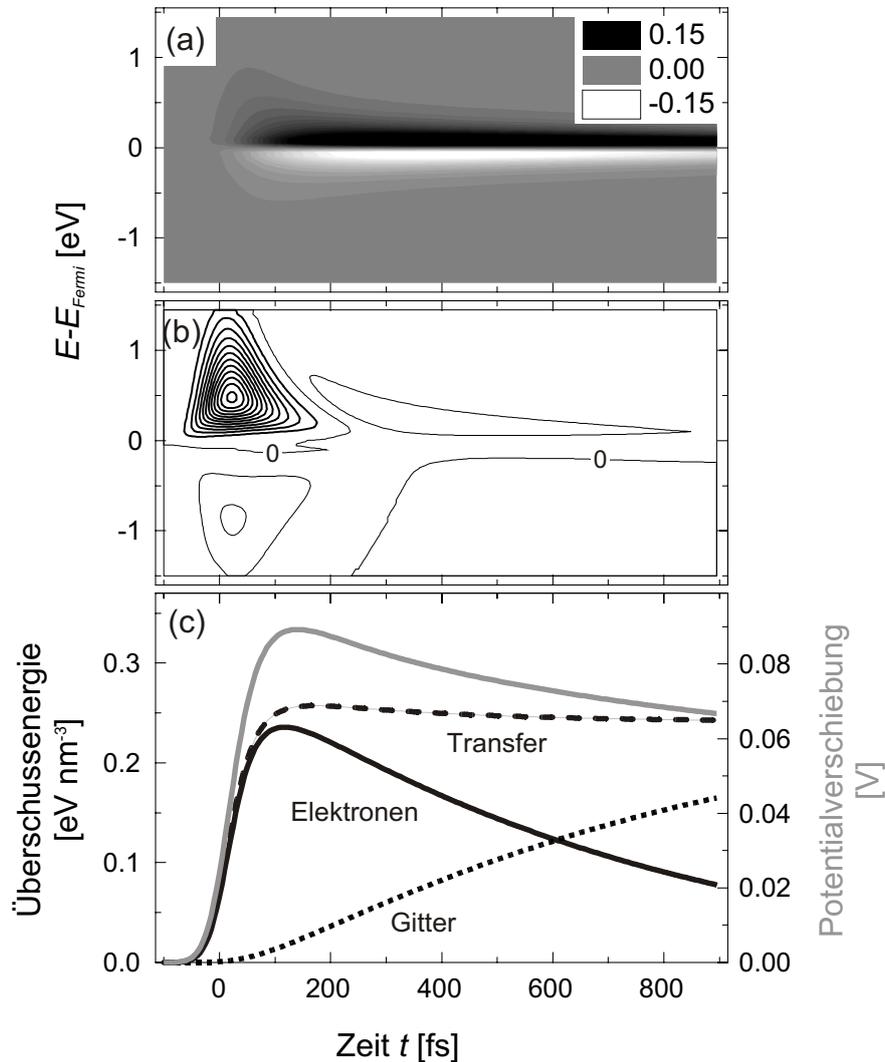


Abbildung 3.11: a) Transiente differentielle Elektronenverteilung in Silbernanoteilchen in Einheiten von $\text{nm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, falls durch Absorption von 0.5 eV nm^{-3} nur im Substrat angeregt wird. b) Durch den Elektronentransfer verursachte Änderung der Verteilungsfunktion in den Silbernanoteilchen in Einheiten von $0.2 \text{ nm}^{-3} \text{ eV}^{-1} \text{ fs}^{-1}$. Durchgezogene Linien entsprechen einer Elektroneninjektion ins Nanoteilchen und haben einen Abstand von 10^{-4} . Die gestrichelten Linien bedeuten eine Löcherinjektion mit einem Abstand der Konturlinien von $5 \cdot 10^{-5}$. c) Durch den Ladungstransfer bewirkter Energietransfer ins Nanoteilchen (gestrichelte Linie), transiente Überschussenergie, die im Elektronengas (schwarze durchgezogene Linie) und im Gitter (gepunktete Linie) gespeichert ist und transiente Verschiebung des Potentials des Silbernanoteilchens (grau).

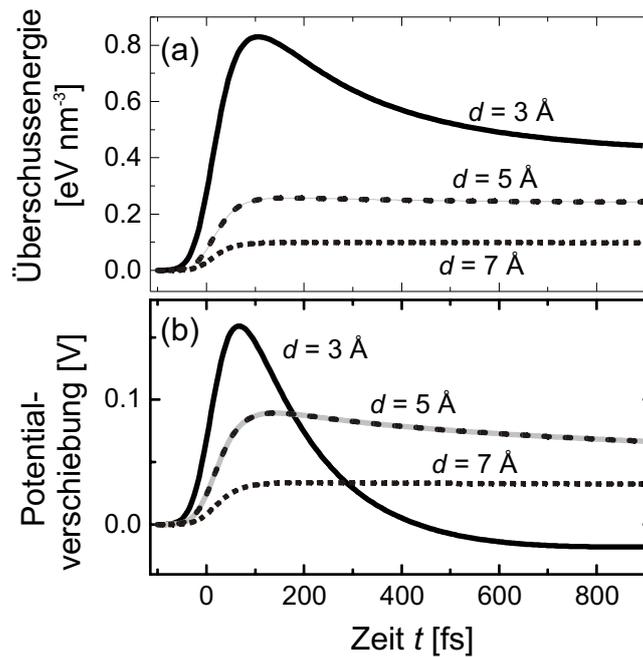


Abbildung 3.12: a) Durch Ladungstransfer induzierte Energieinjektion in die Nanoteilchen, b) transiente Verschiebung des Potentials der Silbernanoteilchen für unterschiedliche Barrierenbreiten. Alle übrigen Parameter sind wie für Abbildung 3.11 gewählt.

3.8 beschrieben. Wird die Barrierenbreite dagegen vergrößert, haben die einmal injizierten Elektronen nur eine geringe Chance, innerhalb der gezeigten Zeitskala wieder ins Substrat zurückzukehren. Das zeitliche Verhalten der Potentialverschiebung hängt daher entscheidend von den Parametern der Tunnelbarriere ab. Zeitaufgelöste Zweifarbanregungs-Spektroskopie reagiert daher sehr empfindlich auf den Ladungstransfer zwischen Nanoteilchen und Substrat und kann daher wertvolle Einsichten in die Eigenschaften der Grenzfläche liefern.

3.2.3 Vergleich zwischen Modell und Experiment

Das beschriebene Modell beruht auf mehreren Parametern. Allerdings können, wie schon erwähnt, einige durch unabhängige Messungen festgelegt oder zumindest auf einen engen Bereich festgelegt werden. Speziell die Elektron-Elektron-Streuzeit für Silbernanoteilchen und für Graphit können bis auf einen Faktor 2 festgelegt werden. Daher sind die relevanten unbekannt Parameter die absorbierte Energiedichte in den Nanoteilchen und im Substrat, die Elektron-Phonon-Streuzeit in den Nanoteilchen, die effektive Kapazität

der Nanoteilchen, der Ladungsträger-Transportkoeffizient von HOPG und die Parameter, die die Tunnelbarriere zwischen Nanoteilchen und Substrat beschreiben. Außer den Parametern für die Tunnelbarriere und den Ladungsträger-Transportkoeffizienten in HOPG können die Werte auf einen ziemlich engen Parameterbereich eingeschränkt werden. Die experimentellen Bedingungen bestimmen die absorbierten Energiedichten (vergleiche Abschnitt 3.2.1). Transiente optische Absorptionsmessungen an Silbernanoteilchen vergleichbarer Größe in einer dielektrischen Matrix zeigen, dass die Elektron-Phonon-Streuzzeit für Silbernanoteilchen in der gleichen Größenordnung liegt wie für Volumensilber [27]. Aus der Geometrie und der Größe der Silbernanoteilchen lässt sich ihre Kapazität auf einen Wert im Bereich von 10^{-18} F abschätzen. Die Elektron-Phonon-Streurate und der Ladungsträger-Transportkoeffizient von HOPG sind stark korreliert, da die Kühlung des Elektronengases im Substrat und der Verlust von Elektronen ins Volumen die Elektronenverteilung in den Nanoteilchen in der gleichen Weise beeinflussen. Daher wird die Elektron-Phonon-Streurate in HOPG so festgelegt, dass sie das experimentell bestimmte Kühlungsverhalten des Elektronengases wiedergibt [94, 99]. Innerhalb dieses beschränkten Parameterraums werden die Modellparameter per Hand so optimiert, dass sie die im Experiment erhaltene differentielle Elektronenverteilung, die transiente Verschiebung des Potentials und die Überschussenergie im Elektronengas der Nanoteilchen (vergleiche Abbildung 3.6) wiedergegeben wird. Die Abbildungen 3.13 und 3.14 zeigen den Vergleich zwischen den Ergebnissen aus dem Modell und dem Experiment für den besten Parametersatz, der in Tabelle 3.1 zusammengefasst ist. Der Hauptaugenmerk der Optimierung lag darauf, den zeitliche Verlauf der Überschussenergie im Elektronengas und der Potentialverschiebung der Nanoteilchen zu reproduzieren. Die Wahl der richtigen Parameter macht es möglich, beide Signale gut wiederzugeben (Abbildung 3.13 c). Die dazugehörige transiente differentielle Elektronenverteilung sowie der Elektronentransfer in die Nanoteilchen sind in den Abbildungen 3.13 a und b gezeigt.

Die Richtung der Potentialverschiebung ΔE_{CT} bedeutet, dass ein Nettotransfer von Elektronen auf das Nanoteilchen stattfindet, was zu einer negativen Aufladung von etwa drei Elektronen pro Teilchen führt. Das entspricht einer Verschiebung des Spektrums um 100 meV hin zu höheren Elektronenenergien. Dieses Verhalten kann nur erreicht werden, wenn die Absorption im Substrat wesentlich höher ist als in den Nanoteilchen. Der Modellparameter von 1.3 eV nm^{-3} für die Absorption im Substrat ist etwa dreimal kleiner als die aus den Fresnelformeln bestimmte absorbierte Energiedichte von 4 eV nm^{-3} (opti-

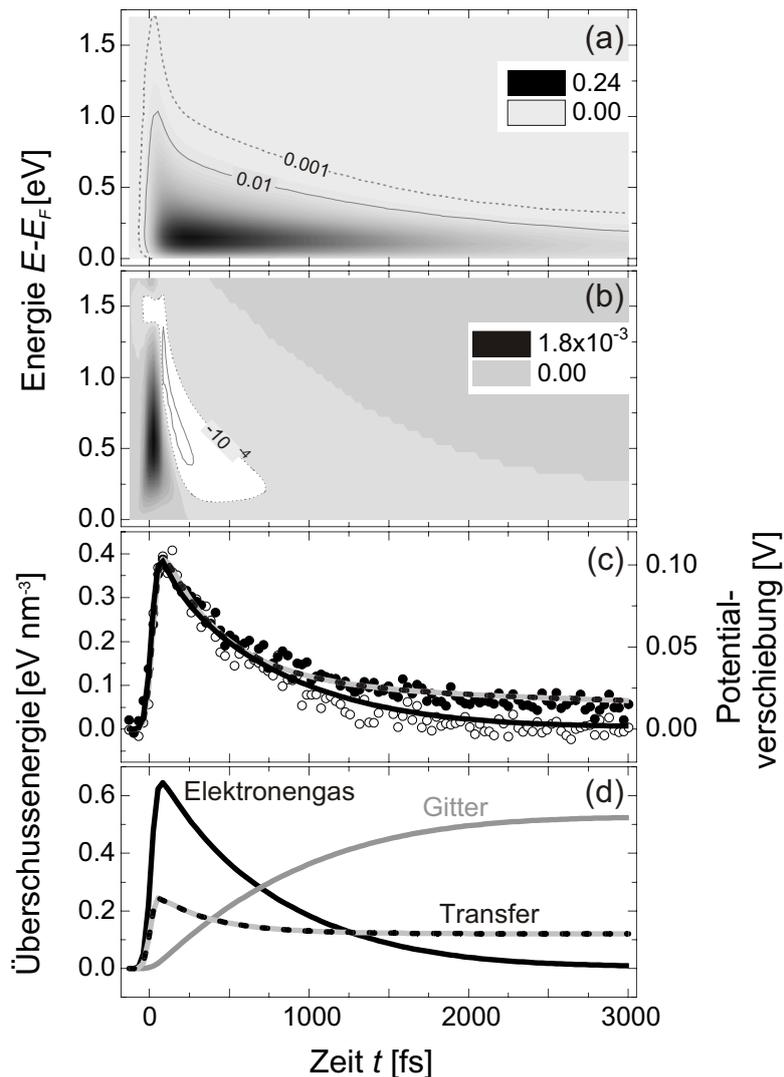


Abbildung 3.13: a) Konturplot für die transiente differentielle Verteilungsfunktion Δf_{Ag}^{el} in Einheiten von $\text{nm}^{-3} \text{eV}^{-1}$, die sich aus dem Relaxationsmodell mit dem optimalen Parametersatz ergibt. Gepunktete Konturlinien machen die kleinen Abweichungen der Verteilungsfunktion von der Ausgangsverteilung sichtbar.

b) Konturplot für die Änderung der Verteilungsfunktion aufgrund des Transports von Elektronen zwischen Nanoteilchen und Substrat. Die Grauskala gehört zu positiven Werten, d.h. einer Elektroninjektion in das Nanoteilchen. Gepunktete Linien entsprechen negativen Werten, wobei die Linien einen Abstand von 10^{-4} haben,

c) Vergleich der Überschussenergie des Elektronengases (schwarze Linie und offene Kreise) und der Potentialverschiebung (gestrichelte Linie und geschlossene Kreise) zwischen Modell (Linien) und Experiment (Symbole) für elektronische Zustände oberhalb von E_F .

d) Gesamtüberschussenergie des Elektronengases in den Nanoteilchen (schwarze Linie) und des Gitters (graue Linie) sowie Energiedeposition aufgrund des Ladungstransfers in die Nanoteilchen (gestrichelte Linie).

Parameter	Wert
Absorbierte Energiedichte im Nanoteilchen	0.4 eV nm ⁻³
Absorbierte Energiedichte im Substrat	1.3 eV nm ⁻³
Barrierrhöhe	1.7 eV
Barrierrbreite	0.5 nm
Tunnelanlauffrequenz ν_{CT}	1 Mfs ⁻¹
Maximaler Ladungstransfer auf ein Teilchen	$\approx 3 e^-$
Effektive Kapazität des geträgerten Nanoteilchens	$\approx 5 \cdot 10^{-18}$ F
Volumen des Nanoteilchens (für $d/h = 1.4$ [100])	≈ 10 nm ³
Ag Elektron-Elektron-Streuzzeit τ_{Ag}^{ee}	670 fs
Ag Elektron-Phonon-Streuzzeit τ_{Ag}^{eph}	30 ps
Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g_{Ag}	$4 \cdot 10^{-7}$ K ⁻¹ fs ⁻¹ nm ⁻³
Graphit Elektron-Elektron-Streuzzeit τ_{HOPG}^{ee}	80 fs
Graphit Elektron-Phonon-Streuzzeit τ_{HOPG}^{eph}	30 ps
Transportrate $T_{Transport}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$ fs ⁻¹
Photonenenergie	1.5 eV

Tabelle 3.1: Optimierter Parametersatz, der im Relaxationsmodell verwendet wurde, um die Ergebnisse in den Abbildungen 3.13 und 3.14 zu erhalten.

sche Eigenschaften für Graphit aus [101]). Dieser scheinbar große Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass die absorbierte Energiedichte, die mit den Fresnelformeln berechnet wird, alle angeregten Elektronen berücksichtigt, während nur Elektronen mit Impuls in Richtung des Nanoteilchens für die Ladungsinjektion ins Nanoteilchen relevant sind. Die absorbierte Energiedichte in den Silbernano­teilchen beträgt 0.4 eV nm⁻³ und entspricht der Gesamtabsorption von 2 – 3 Anregungsphotonen in einem Nanoteilchen. Wie in Abschnitt 3.2.1 erwähnt, erhält man aus der Mie-Theorie im quasistatischen Limit eine Anregungsdichte von 0.1 eV nm⁻³. Bedenkt man die Vereinfachungen unseres Modells und die Unsicherheiten in der Abschätzung, so ist dies eine ziemlich gute Übereinstimmung.

Das Modell ergibt Bruchzahlen für die Anzahl der Elektronen, die in ein Nanoteilchen übertragen werden, da die Ladung in unserem Modell nicht quantisiert ist. Die Kapazität der Nanoteilchen, ihre Größe und die Kopplungsstärke zwischen Nanoteilchen und Substrat weisen eine Variation von Nanoteilchen zu Nanoteilchen auf. Entsprechend ist auch

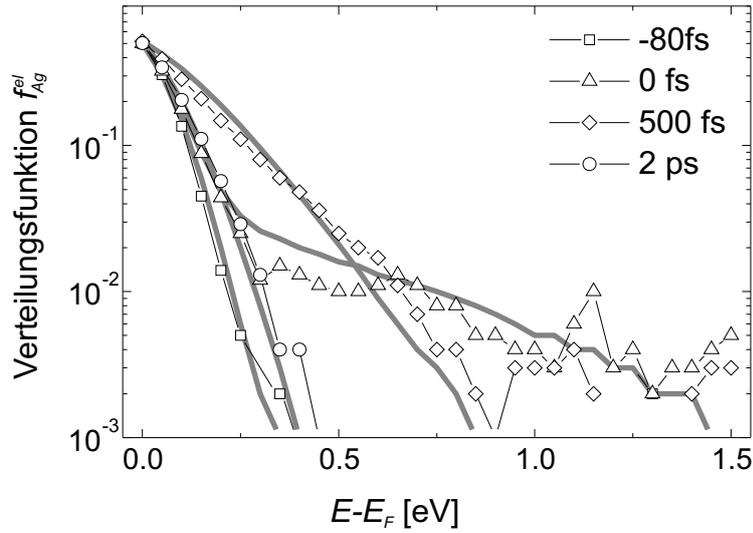


Abbildung 3.14: Vergleich der Elektronenverteilungen zu unterschiedlichen Zeiten zwischen Modell (durchgezogene Linien) und Experiment (Symbole)

die Potentialverschiebung nicht für jedes Teilchen gleich. Die Mittelung über eine solche Verteilung führt zu einer verkleinerten spektralen Auflösung. Das hat direkte Folgen auf die Bestimmung der Elektronenverteilungsfunktion, da wir eine konstante spektrale Verbreiterung anwenden, um diesen Wert zu bestimmen. Eine reduzierte spektrale Auflösung führt dazu, dass die Überschussenergie in den Nanoteilchen überschätzt wird. Wir können aber ausschließen, dass wir die Überschussenergie dramatisch überschätzen, da dies zu Unstimmigkeiten in unserer Modellrechnung führen würde. Leider ist eine quantitativere Herangehensweise an den Einfluss, den eine Verteilung der Potentialverschiebungen auf die erhaltenen Modellparameter hat, unmöglich. Wir sehen keine Möglichkeit, diese Effekte explizit in unsere Modellrechnungen aufzunehmen, da das die Rechenzeit wesentlich verlängern würde.

Schon während der Anregung durch den Laserpuls werden Elektronen in die Nanoteilchen injiziert (Abbildung 3.13 b). Dies führt zu einer raschen energetischen Verschiebung des Spektrums, die fast direkt dem Anstieg der Überschussenergie im Elektronengas folgt. Die Energieverteilung der injizierten Elektronen wird einerseits durch die Verteilung der angeregten Elektronen im Substrat und andererseits durch den energieabhängigen Transferkoeffizienten $T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(Ag)$ bestimmt. Das erklärt, warum die meisten Elektronen bei einer Energie von 0.5 eV oberhalb E_F injiziert werden. Die Anregungswahrscheinlichkeit in Graphit für Zustände 1.5 eV oberhalb von E_F ist klein, da die Zustandsdichte nahe E_F

fast verschwindet. Die kleine Zustandsdichte nahe dem Fermi-niveau zusammen mit dem geringen Transferkoeffizienten $T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(Ag)$ sind dafür verantwortlich, dass der Transfer von Elektronen mit weniger als 0.5 eV über E_F weniger effizient ist.

Direkt nach der Absorption des Anregepulses kehrt sich die Richtung des Elektronentransports um; dadurch wird Energie wieder aus den Silbernano-teilchen abgeführt. Dies wird in der Energiebilanz in Abbildung 3.13 veranschaulicht. Es ist zu beachten, dass der experimentell ermittelte Wert für die Überschussenergie nur für elektronische Zustände oberhalb E_F ermittelt wird, während es das theoretische Modell zulässt, die komplette Elektronenverteilung zur Bestimmung der gesamten Überschussenergie heranzuziehen. Etwa 40% der maximalen Überschussenergie in den Nanoteilchen stammen aus der Injektion von Elektronen. Dieser Wert erreicht sein Maximum direkt nach der Absorption des Anregepulses und nimmt dann wieder ab. Daher bewirken sowohl Elektron-Phonon-Wechselwirkung als auch Elektrontransfer ins Substrat einen Energieverlust im Elektronengas des Nanoteilchens. Etwa 20% der maximalen Energie geht bei den gegebenen Anregebedingungen und der angenommenen Kopplung zwischen Nanoteilchen und Substrat durch Elektrontransfer verloren. Daher wirkt der dynamische Ladungstransfer zwischen Nanoteilchen und Substrat sowohl als „Heiz-“ als auch als „Kühl-“ mechanismus des Elektronengases in den geträgerten Nanoteilchen. Zusätzlich ist die Menge an übertragener Energie beträchtlich und muss daher in eine Energiebilanz des Relaxationsprozesses der Elektronen nach einer optischen Anregung einbezogen werden.

Die Potentialverschiebung des Nanoteilchens beeinflusst den zeitlichen Ladungstransfer, da sie Transferkanäle blockiert oder öffnet. Daher ist die effektive Kapazität der geträgerten Nanoteilchen ein wichtiger Parameter. Der Wert von $5 \cdot 10^{-18}$ F ist einen Faktor fünf größer als jene, die für passivierte Metallnanoteilchen auf einer thiolbedeckten Goldoberfläche gefunden wurden [7, 8]. Die Nanoteilchen in diesen Studien bewegen sich in einem Größenbereich von 1 nm bis 6 nm Höhe und die Kapazität, die in Strom-Spannungs-Spektroskopie beobachtet wird, beträgt 10^{-18} F oder etwas weniger. Der Unterschied von einem Faktor fünf ist aber nicht überraschend und kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass der Abstand von Substrat zum passivierten Teilchen wegen der Molekülschicht, die als Abstandhalter dient, größer ist.

Die Elektron-Phonon-Kopplungsstärke ist in der Elektron-Phonon-Streuzeit τ^{eph} enthalten. Die Überschussenergie im Elektronengas kann in eine effektive Temperatur um-

gerechnet werden, indem man die Wärmekapazität des freien Elektronengases verwendet [21, 86]. Das macht es möglich, direkt die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g zu berechnen, die im Zweitemperaturmodell verwendet wird [85]. Das Relaxationsmodell ergibt einen Wert $g_{Ag} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ eV K}^{-1} \text{ fs}^{-1} \text{ nm}^{-3}$ für den optimierten Parametersatz. Dieser Wert ist um einen Faktor zwei größer als Werte, die für Volumensilber veröffentlicht wurden ($g_{Ag} = 2.2 \cdot 10^{-7} \text{ eV K}^{-1} \text{ fs}^{-1} \text{ nm}^{-3}$ in Referenz [10] und $g_{Ag} = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ eV K}^{-1} \text{ fs}^{-1} \text{ nm}^{-3}$ in Referenz [87]). Diese Zunahme für kleine Nanoteilchen stimmt mit der Beobachtung überein, dass man schnellere Kühlzeiten des Elektronengases in Nanoteilchen erhält, die in einer Matrix eingebettet sind und weniger als 5 nm Durchmesser haben [27]. In diesen zeitaufgelösten Absorptionmessungen ist die effektive Elektron-Phonon-Kopplungszeit für Teilchen mit 5 nm Durchmesser um 40% reduziert im Vergleich zu großen Teilchen mit mehr als 20 nm Durchmesser. Die Abnahme der Elektron-Phonon-Kopplungszeit wird auf die stärkere Elektron-Phonon-Kopplung an der Teilchenoberfläche zurückgeführt [27, 102]. Nimmt man die elektronische Wärmekapazität im Volumen an, ergibt die effektive Elektron-Phonon-Kopplungszeit von 0.5 ps [27] eine Elektron-Phonon-Kopplungskonstante von $g_{Ag} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ eV K}^{-1} \text{ fs}^{-1} \text{ nm}^{-3}$. Daher erhalten wir aus unseren optimierten Modellparametern für die Elektron-Phonon-Kopplung in geträgerten Nanoteilcheneinen einen sehr ähnlichen Wert wie für Nanoteilchen, die in einer dielektrischen Matrix eingebettet sind.

Der letzte und wohl interessanteste Teil im Relaxationsmodell ist die Kopplung zwischen Nanoteilchen und Substrat. Die optimierten Werte für die Tunnelbarriere ergeben eine starke Energieabhängigkeit für den Transmissionskoeffizienten. Die Transmissionswahrscheinlichkeit für ein Elektron am Fermi-niveau ist etwa 20 Mal kleiner als für Elektronen, die eine Photonenenergie über E_F angeregt wurden. Das führt zu sehr unterschiedlichen Zeitkonstanten für die Verschiebung des Teilchenpotentials aufwärts oder abwärts (vergleiche Abbildung 3.13). Angeregte Elektronen können folglich einfach die Barriere durchdringen, während Elektronen, die an anderen Elektronen gestreut wurden, einen viel kleineren Transmissionskoeffizienten haben. Die optimierten Parameter für die Tunnelbarriere machen dies möglich; es ist aber zu beachten, dass andere Parameter oder sogar eine andere Form der Barriere zum selben Transmissionskontrast führen kann. Das wichtige Ergebnis unserer Modellrechnungen ist jedoch, dass der im Experiment beobachtete zeitliche Verlauf der Potentialverschiebung nur reproduziert werden kann, wenn der Transmissionskoeffizient eine so starke Energieabhängigkeit aufweist. Dieses Ergebnis ist

unabhängig von der Wahl der anderen Modellparameter, solange sie in den oben erwähnten beschränkten Parameterraum variiert werden. Daher kann jedes mikroskopische Modell der Grenzfläche zwischen Nanoteilchen und Substrat, das eine Transmission durch die Grenzfläche ermöglicht, auf dieses Ergebnis hin überprüft werden. Ein mikroskopisches Modell würde es zudem erlauben, den Einfluss der Impulserhaltung zu untersuchen, der in unserem einfachen Modell vernachlässigt wurde. Insbesondere kann die anisotrope Bandstruktur des Graphits die Kopplungsstärke an unterschiedliche elektronische Zustände stark beeinflussen. Diese Details der Kopplungsmechanismen gehen aber weit über das Ziel unseres semiempirischen Modells hinaus. Zudem würden sie unser Ergebnis, dass sich die Kopplungsstärke zwischen Nanoteilchen und Substrat beträchtlich als Funktion der Energie ändert, nicht ändern.

Neben der Impulserhaltung vernachlässigt unser Modell auch Effekte aufgrund resonanten Tunnelns. Rastertunnelspektroskopie an Silbernanoteilchen auf HOPG weist z.B. Resonanzen auf, die einem resonanten Ladungstransfer zwischen Nanoteilchen und Substrat zugeordnet werden [100]. Solch resonantes Tunneln kommt von elektronischen Zuständen, die in der Grenzschicht zwischen Teilchen und Substrat lokalisiert sind und die wir in unserem einfachen Modell für die Barriere vernachlässigt haben. Die genaue Energieabhängigkeit des Transmissionskoeffizienten $T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(E)$ kann den zeitlichen Verlauf der Elektronenverteilung wesentlich beeinflussen, da injizierte Ladungsträger etwa 40% der differentiellen Verteilung Δf_{Ag}^{el} direkt nach der Absorption des Anregepulses ausmachen. Zusammen mit dem vereinfachten Modell der Barriere kann dies die Abweichungen von f_{Ag}^{el} aus dem Modell zu den Ergebnissen des Experiments erklären (siehe Abbildung 3.14). Solche Details in $T_{HOPG \leftrightarrow Ag}(E)$ beeinflussen aber die Dynamik der Potentialverschiebung kaum. Daher stellen die Parameter für die Tunnelbarriere, die wir in unserem Relaxationsmodell erhalten, eine gute Abschätzung für die Ladungstransferwahrscheinlichkeit an der Grenzfläche zwischen Nanoteilchen und Substrat dar.

Die Effizienz des Ladungstransfers an der Teilchen-Substrat-Grenzfläche spielen z.B. für den Endzustandseffekt in der Photoemission von geträgerten Nanoteilchen [77, 103] oder für die Anwendung geträgerter Nanoteilchen als Einzelelektronen-Speicherelemente [7, 8] eine wichtige Rolle. In Photoemissionsspektren von Silbernanoteilchen auf Graphit erscheint das Einsetzen der Fermikante verwischt im Vergleich zum Stufenverhalten, das typisch für Metalle ist. Hövel *et al.* führen diese Abweichung auf einen Endzustandseffekt

zurück, d.h. die dynamische Neutralisierung des zurückbleibenden Photolochs durch einen Ladungstransfer aus dem Substrat verändert das Photoelektronenspektrum [77]. Aus der Form des Photoemissionsspektrums lässt sich dann die Zeitkonstante für diesen Neutralisierungsprozess abschätzen und man erhält so Werte unterhalb einer Femtosekunde. Vergleichbar kurze Zeitkonstante wurden kürzlich auch für thiolbedeckte Silbernanoteilchen auf Graphit veröffentlicht, d.h. für ein System, das noch schwächer gekoppelt sein sollte [103]. Ein so schneller Ladungstransfer vom Substrat ins Nanoteilchen steht im direkten Widerspruch zu dem Abfall der transienten Potentialverschiebung innerhalb einer Piko-sekunde, was auch einer Neutralisierung des Nanoteilchens entspricht. Die Zeitkonstante für den Ladungstransfer, die sich aus unseren Experimenten ergibt, gilt für den Transfer von Elektronen in einem heißen Elektronengas und stellt daher nur eine obere Grenze für die Effizienz eines Ladungstransfers am Fermi-niveau dar. Allerdings ist es innerhalb des Relaxationsmodells auch möglich, die Lochlebensdauer bei E_F direkt zu ermitteln. Dazu wird in der Ausgangsverteilung des Elektronengases per Hand ein Loch erzeugt und das Potential des Nanoteilchens entsprechend verschoben. Aus dem zeitlichen Verlauf des Potentials zurück zum Ausgangswert lässt sich die Lochlebensdauer zu etwa 8 ps bestimmen. Daher stimmen unsere Ergebnisse wesentlich besser mit geschätzten Photolochlebensdauern von 100 ps überein, die sich aus der RC -Zeitkonstante einer Tunnelbarriere zwischen einem Goldnanoteilchen und einem dithiolbedeckten Au(111)-Substrat ergibt [8]. Insbesondere ist hier zu beachten, dass die Dithiolschicht eine Höhe von 12 Å hat und damit die elektronische Kopplung im Vergleich zu unseren Experimenten reduziert ist, was zu noch längeren Zeitkonstanten führt. Diese lange Photolochlebensdauer steht im Widerspruch zum Vorschlag von Hövel *et al.*, dass die Form der Photoemissionsspektren von Metallnanoteilchen durch einem Endzustandseffekt erklärt wird, der auf einer Photolochlebensdauer von etwa 0.3 fs beruht. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass für die Form der Photoemissionsspektren von Silbernanoteilchen auf Graphit nicht die Wechselwirkung mit einem dynamisch neutralisiertem Photoloch, sondern weitere Effekte verantwortlich sind.

Zusammenfassend gibt zeitaufgelöste Zweifarben-Anrege-Abfrage-Photoemissionsspektroskopie von geträgerten Metallnanoteilchen wertvollen Einblick in die Kopplungsmechanismen zwischen Substrat und Nanoteilchen. Im untersuchten System, d.h. Silbernanoteilchen mit etwa 10 nm^3 Volumen, die auf einer defektreichen Graphitoberfläche gewachsen wurden, führt die optische Anregung mit einer Photonenenergie von 1.6 eV zu einer Elek-

troninjektion vom Substrat ins Nanoteilchen, was für etwa die Hälfte der insgesamt im Teilchen deponierten Energie verantwortlich ist. Die effiziente Elektroninjektion geschieht durch Tunneln von angeregten Elektronen. Relaxation angeregter Elektronen im Substrat und im Teilchen und die Energieabhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Barriere führen dazu, dass die Entladung des Nanoteilchens auf einer Pikosekunden-Zeitskala stattfindet. Der große Unterschied in den Zeitkonstanten für die Ladung und die Entladung kann in unserem Modell reproduziert werden, indem eine eher schwache Kopplung zwischen Nanoteilchen und Substrat angenommen wird. Daher ergeben unsere Experimente eine vergleichsweise lange Photolochlebensdauer am Ferminiveau, was der Erklärung widerspricht, dass die Form der Fermikante in Photoemissionsspektren, die man von Metallnanoteilchen erhält, durch einen Endzustandseffekt verursacht wird.

3.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel zeigen, dass zeitaufgelöste Zweifarbanrege-Abfrage-Photoemissionsspektroskopie ein vielseitiges Instrument ist, mit dem man sowohl die Relaxation von angeregten Elektronen in geträgerten Nanoteilchen als auch den dynamischen Ladungstransfer zwischen Substrat und Teilchen untersuchen kann. Die Untersuchung von geträgerten Nanoteilchen erfordert einen selektiven Photoemissionsprozess, d.h. es muss möglich sein, Photoemission von den Nanoteilchen und vom Substrat zu trennen. Für Silbernanoteilchen auf Graphit kann dies erreicht werden, indem die Abfragewellenlänge auf die Resonanz des Plasmon-Polaritons abgestimmt wird. Die transiente Elektronenverteilung kann aus der Form der Photoemissionsspektren bestimmt werden, während die Verschiebung der Spektren Aufschluss über die Auf- oder Entladung des Nanoteilchens gibt. Dadurch wird es hier möglich, zeitaufgelöste Photoemissionsspektroskopie als ultraschnelle Sonde im Nanometerbereich zu verwenden. Zusammen mit einem Modell für die Relaxation und den Ladungstransfer ist es möglich, quantitative Ergebnisse für die Kopplung zwischen Nanoteilchen und Substrat zu erhalten. Insbesondere zeigt das Experiment, dass transienter Ladungstransfer ein wichtiger Effekt ist und die Kühlungsdynamik, in im Elektronengas der Nanoteilchen beobachtet wird, wesentlich beeinflusst.

Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass auch an dünnen Silberfilmen auf Silizium zeitaufgelöste Zweifarbanrege-Abfrage-Photoemissionsspektroskopie wertvolle Einblicke

in das Relaxationsverhalten an einer Grenzschicht ermöglicht. Es wird nachgewiesen, dass es hier ebenfalls durch geeignete Wahl der Anregungswellenlängen möglich ist, gezielt einzelne Bereiche des heterogenen Systems zu untersuchen, insbesondere auch der Grenzschicht und des Siliziumsubstrats. Die Ergebnisse geben wertvolle Hinweise für die Interpretation von Photodesorptionsexperimenten, die an vergleichbaren Silberfilmen durchgeführt wurden.

4 Elektronendynamik in ultradünnen Ag(111)-Filmen auf Si(100)

In den vergangenen Jahren gab es verschiedene Versuche, chemische Reaktionen an Oberflächen durch Licht gezielt zu beeinflussen [104–106]. Dabei konnte gezeigt werden, dass photoinduzierte Prozesse meist nicht durch die Absorption von Licht in den beteiligten Reaktionspartnern ausgelöst werden sondern durch die Anregung heißer Elektron-Loch-Paare im Substrat [107–109]. Die im Substratvolumen angeregten Ladungsträger erreichen daraufhin direkt oder über Streuprozesse die Oberfläche. Dort können sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in ein unbesetztes Molekülorbital tunneln und so die Desorption oder auch Dissoziation des Molekül verursachen. Um photoinduzierte Prozesse korrekt beschreiben zu können, ist es daher wichtig, die Ladungsträgerdynamik im Substrat zu kennen. Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie kann hier, wie schon in Kapitel 3 gezeigt, genauere Informationen liefern.

Der Wirkungsquerschnitt eines photoinduzierten Prozesses an einer Oberfläche hängt von verschiedenen Einflüssen ab. Neben den elektronischen Eigenschaften des Moleküls und seiner Kopplung an das Substrat, die die Transferwahrscheinlichkeit vom Substrat in ein Molekülorbital bestimmt, beeinflussen auch die Energierelaxations- und Transportprozesse der angeregten Ladungsträger im Substrat, in welchem Maße die optische Anregung des Systems zu photoinduzierten Prozessen führt. So zeigen kleine metallische Nanoteilchen eine stark erhöhte katalytische Aktivität [53, 55]. Einerseits stellen kleine Nanoteilchen eine Vielzahl verschiedener Adsorptionsplätze zur Verfügung, die eine im Vergleich zu glatten Oberflächen bessere Kopplung zwischen Substrat und Molekül ermöglichen. Die Anregung des Plasmon-Polaritons führt zu einer starken Absorption in den Teilchen und damit zu einer hohen Anzahl angeregter Ladungsträger. Da in den Nanoteilchen der Weg eines angeregten Elektrons zur Oberfläche deutlich kleiner ist als die mittlere

freie Weglänge [110], erreichen fast alle Elektronen die Oberfläche, ohne zuvor gestreut worden zu sein und dadurch Energie verloren zu haben. Dies trägt zu einem erhöhten Wirkungsquerschnitt bei. Zudem hat, wie in Kapitel 3 gezeigt, für Nanoteilchen auf leitenden Substraten Ladungstransfer zwischen Substrat und Teilchen einen beträchtlichen Einfluss auf die Dynamik.

Zhdanov und Kasemo schlagen vor, sich den Unterschied von elektronischer Struktur und Ladungsträgerdynamik von Metallen und Halbleitern zunutze zu machen [111]. Als Substrat für photoinduzierte chemische Prozesse dienen momentan überwiegend Metalle. Die schnelle Energierelaxation angeregter Ladungsträger und die damit verbundene kleine mittlere Weglänge wirkt sich negativ auf den Wirkungsquerschnitt aus. Die Elektronen erreichen hier die Oberfläche erst nach mehreren Streuereignissen und mit deutlichem Energieverlust. Ein Tunneln in ein unbesetztes Molekülorbital, das zur gewünschten Reaktion führt, ist dann sehr unwahrscheinlich. Halbleiter zeigen hier deutlich günstigere Werte. Die Energierelaxation wird durch Elektron-Phonon-Streuung dominiert und ist daher wesentlich langsamer. Die mittlere freie Weglänge ist im Vergleich zu Metallen deutlich erhöht. Die Ladungsträger haben daher in Halbleitern eine wesentlich größere Wahrscheinlichkeit, die Oberfläche mit ausreichend Energie zu erreichen, um dort zu einem lichtinduzierten Prozess zu führen. Ersetzt man daher das Metallsubstrat durch einen dünnen Metallfilm auf einem halbleitenden Substrat, soll dies eine Erhöhung des Wirkungsquerschnitts um eine Größenordnung zur Folge haben [111].

In der Diskussion von Zhdanov und Kasemo [111] wurde jedoch eine Eigenschaft des Systems Halbleiter-Metall vernachlässigt, die insbesondere die Wechselwirkung und den Ladungstransfer zwischen den beiden Materialien beeinflusst: An der Grenzschicht Metall-Halbleiter bildet sich ein sogenannter Schottkykontakt aus [112]. Der Unterschied der Potentiale von Metall und Halbleiter an der Oberfläche führt beim Kontakt der beiden Materialien zur Ausbildung einer Raumladungszone, die die Lage der Bänder im Halbleiter relativ zum Fermi-niveau im Metall ändert. Je nach Dotierung des Halbleiters kommt es zu einer Bandverbiegung an der Grenzschicht, wobei für p-dotierte Halbleiter die Bänder energetisch angehoben, für n-dotierte Halbleiter abgesenkt werden (siehe Abbildung 4.1). Für p-Dotierung bewirkt dies, dass Elektronen, die im Bereich der Bandverbiegung ins Leitungsband angeregt werden, zur Grenzschicht hin beschleunigt werden und dort ins Metall injiziert werden können (bei n-Dotierung entsprechend die Löcher). Erste Mes-

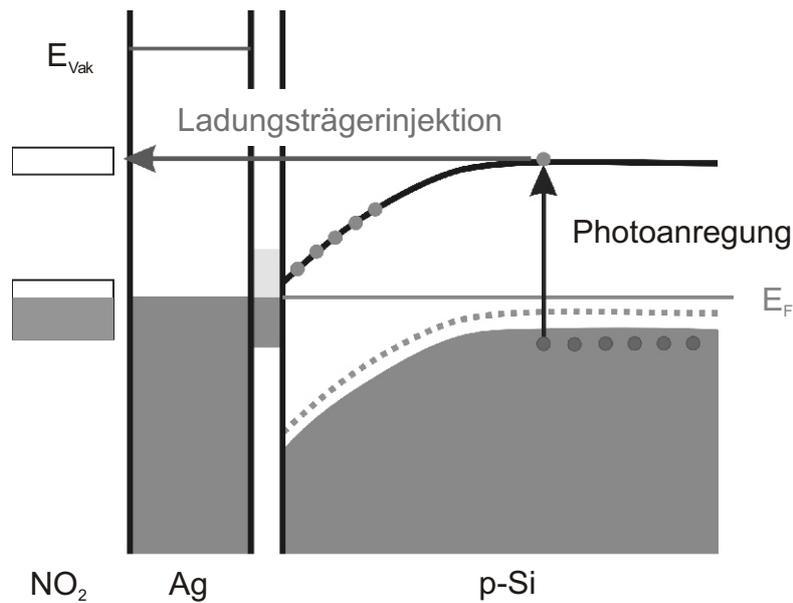


Abbildung 4.1: Elektroneninjektion bei einem Metall-Halbleiter Kontakt mit p-dotiertem Halbleiter

sungen hierzu wurden in unserer Arbeitsgruppe von Michael Hofmann im Rahmen seiner Diplomarbeit am System Gold auf GaAs durchgeführt und diskutiert [113]. Dieser Prozess sollte zusätzlich zu einer Erhöhung des Wirkungsquerschnitts eines chemischen Prozesses führen, der durch angeregte Ladungsträger ausgelöst wird.

Der Verlauf der Bandverbiegung an der Grenzfläche kann durch die Beleuchtung der Probe beeinflusst werden. Dieser Effekt ist in der Literatur als Oberflächen-Photospannung (englisch: surface photovoltage) bekannt [80–82, 114]. Die Anregung von Elektron-Loch-Paaren führt zu einer zusätzlichen Dipolschicht, die der Bandverbiegung gerade entgegenwirkt. Dabei ist der Prozess von der Zahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare und damit von der eingestrahelten Energiedichte abhängig. Im Folgenden wird gezeigt, dass dieser Effekt auch bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, beachtet werden muss.

In der Arbeitsgruppe Eckart Hasselbrink in Essen werden solche Metall-Halbleiter-Substrate für Photodesorptionsexperimente verwendet [44]. Als Halbleitermaterial dient Si(100), worauf ultradünne kristalline Ag(111)-Filme unterschiedlicher Dicke präpariert werden. Die Photodesorptionsdynamik von NO_2 zeigt eine klare Wellenlängen- und Film-dickenabhängigkeit. Nur bei Wellenlängen oberhalb von 532 nm (2.3 eV) sind desorbierte Moleküle nachweisbar. Daher wird angenommen, dass der unbesetzte Molekülzustand,

dessen Population die Desorption verursacht, mindestens 2.3 eV oberhalb der Fermi-niveaus liegt [44]. Für Filmdicken unterhalb von ca. 15 nm steigt der Wirkungsquerschnitt stark an, obwohl im Film immer weniger Licht absorbiert wird und damit weniger Elektron-Loch-Paare angeregt werden. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass – wie von Zhdanov und Kasemo vorgeschlagen – die Absorption von Licht im Silizium wesentlich zur Desorptionsdynamik beiträgt. Für kleiner werdende Filmdicken nimmt die Absorption von Licht im Silizium und damit die Zahl der Elektron-Loch-Paare zu. Aufgrund der Bandverbiegung werden in p-dotiertem Silizium die angeregten Elektronen zum Metallfilm beschleunigt (siehe Abbildung 4.1), können in den Metallfilm injiziert werden und zur Oberfläche gestreut werden, wo sie die Desorption der NO₂-Moleküle auslösen können. Die Kenntnis der Ladungsträgerdynamik im Substrat und der Ladungstransfer zur Oberfläche sind daher entscheidend, um den lichtinduzierten Desorptionsprozess beschreiben zu können.

Der Einfluss der Absorption im Silizium für den gesamten Desorptionsprozessen lässt sich aus den Photodesorptionsexperimenten nur indirekt bestimmen. Ziel der vorliegenden Arbeit war daher es, den Einfluss der Ladungsträgerdynamik im Silizium auf das Gesamtsystem Silberfilm/Silizium direkt zu untersuchen. Verwendet wurden hierzu Proben, die in der Gruppe Eckart Hasselbrink in Essen präpariert und dann für die Messungen mit Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie nach Würzburg transferiert wurden. Um den Einfluss des Silizium auf die Gesamtdynamik bestimmen zu können, ist es erforderlich, die Beiträge zur Photoemissionsausbeute von Silberfilm und Siliziumsubstrat trennen zu können. Es wird nachgewiesen, dass dies durch geeignete Wahl der verwendeten Wellenlängen möglich ist. Messungen mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie zeigen, dass Anregung und Relaxation im Silizium nennenswert zur gemessenen Dynamik beitragen und dass – wie für einen Halbleiter erwartet – Ladungsträger mit deutlich langsameren effektiven Relaxationszeiten zur Verfügung stehen.

Dieses Kapitel ist daher folgendermaßen gegliedert. Zuerst wird die Probenpräparation und -charakterisierung vorgestellt. Anschließend werden Ergebnisse aus Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie gezeigt und diskutiert. Dabei wird geklärt, wie eine Trennung der Beiträge vom Silberfilm und Siliziumsubstrat zu den Photoemissionsspektren möglich ist. Anschließend werden Messungen mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie gezeigt, die zugrunde liegende Relaxationsdynamik beschrieben und

daraus Rückschlüsse für die Photodesorptionsdynamik von Molekülen von ultradünnen Silberfilmen auf Silizium gezogen.

4.1 Probenpräparation und -charakterisierung

Die Präparation der Proben wurde in der Gruppe Eckart Hasselbrink in Essen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird das Verfahren zur Herstellung ultradünner kristalliner Silberfilme auf Si(100) nur kurz vorgestellt. Genaueres findet sich in der Dissertation von Olaf Autzen [44].

Als Substrat dient ein Si(100)-Kristall mit einer Fehlneigung von 0.2°C . Durch Anlegen von Strom wird die vorgereinigte Probe kurzzeitig auf Temperaturen $> 1500\text{ K}$ erhitzt, um die natürlich vorhandene Oxidschicht von der Oberfläche zu entfernen. Nach dem Reinigen der Oberfläche wird die Probe auf 98 K gekühlt und durch niederenergetische Elektronenbeugung (low energy electron diffraction/LEED) und Auger-Spektroskopie charakterisiert. Die Oberfläche erweist sich hier als frei von Adsorbaten und zeigt eine 2×1 -Überstruktur auf, wie sie für die (100)-Oberfläche erwartet wird. Auf dieses Substrat wird dann der Silberfilm aufgebracht.

Wird Silber bei Raumtemperatur aufgedampft, führt dies im Allgemein zu einem dreidimensionalen Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Wachstum). Dieses Problem kann umgangen werden, indem das Siliziumsubstrat auf Werte unter 130 K gekühlt wird [115]. Bei diesen Temperaturen wird epitaktisches Schichtwachstum beobachtet, die so erhaltenen ultraglaten kristallinen Filme sind auch nach vorsichtigem Heizen auf Raumtemperatur stabil. Wird die Probe noch weiter geheizt, beginnt der Film zu entnetzen. Die Präparation von geschlossenen dünnen Silberfilmen ist so ab ca. 17 Monolagen Silber möglich. Unterhalb enthält der Film Löcher, die durch Rasterkraftmikroskopie nachgewiesen werden und bei der Auger-Spektroskopie dazu führen, dass neben Augerpeaks von Ag auch Peaks von Si auftreten. Letztere sind ab Filmdicken oberhalb von 17 ML nicht mehr zu erkennen.

Um die in dieser Arbeit verwendeten Proben zu präparieren, wurden die gereinigten Si(100)-Kristalle auf 98 K gekühlt und darauf Silber aus einer Verdampferzelle aufgebracht. Die Aufdampftrate wurde über eine Quarz-Mikrowaage bestimmt und so die er-

reichte Schichtdicke bestimmt. Die Probe wurde dann über Nacht auf Raumtemperatur geheizt und dann mittels LEED und Auger-Spektroskopie charakterisiert. Die Auger-Spektren zeigten kein Silizium-Signal; es liegen also geschlossene Filme vor. Die LEED-Aufnahmen zeigen eine auffällige zwölfzählige Symmetrie. Dabei handelt es sich um zwei gegenseitig überlagernde sechsfache Symmetrie einer Ag(111)-Oberfläche, die um 90° gegeneinander verdreht sind. Dies ist auf die Eigenschaften des Si(100)-Substrates zurückzuführen. Bei der gegebenen Fehlneigung von $< 0,4^\circ$ zeigen aufeinanderfolgende Terrassen eine um 90° gedrehte 2×1 -Rekonstruktion; diese Drehung überträgt sich direkt auf die aufgedampften Ag(111)-Filme [115].

Nach der Präparation und Charakterisierung in Essen wurden die Proben an Luft nach Würzburg transportiert, hier in das Ultrahochvakuum-System eingeschleust und nochmals mittels LEED und Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Abbildung 4.2 zeigt ein Beugungsbild, das nach dem Transport nach Würzburg auf einem 25 Monolagen dicken Ag-Film aufgenommen wurde. Deutlich sind die zwei sich überlagernden hexagonalen Beu-

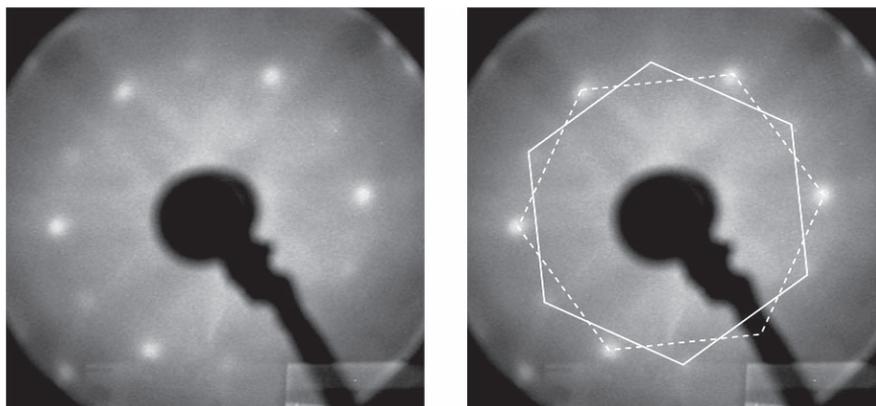


Abbildung 4.2: LEED-Aufnahme eines 25 ML Ag-Films auf Si(100) bei Raumtemperatur und 143 eV Elektronenenergie). Die zwölfzählige Struktur ist auf die Superposition zweier hexagonaler Beugungsmuster der Ag(111)-Oberfläche zurückzuführen, die um 90° gegeneinander verdreht sind.

gungsmuster der Ag(111)-Oberfläche zu sehen. Für die gesamte Probenoberfläche erhält man das gezeigte LEED-Muster mit scharfen Spots. Dies weist darauf hin, dass der Film auch nach dem Transport noch kristallin und geschlossen ist. Dies wird durch Rastertunnelmikroskopie bestätigt. Hier findet man große flache Bereich mit kleinen ($< 10 \text{ \AA}$) Unebenheiten, die größtenteils auf Adsorbate zurückzuführen sind, die sich während des Transports auf der Oberfläche abgelagert haben. Eine Reinigung des Films durch Heizen

ist nicht möglich, da dies – wie oben schon erwähnt – zum Entnetzen des Films führt. Solche entnetzten Filme, an denen ebenfalls Messungen durchgeführt wurden, zeigen deutliche Unterschiede in den Messergebnissen im Vergleich zu geschlossenen Filmen. In der vorliegenden Arbeit beschränke ich mich jedoch auf Experimente an geschlossenen Filmen, die für die Diskussion der Photodesorptionsexperimente relevant sind. Für die im weiteren gezeigten Messungen mittels Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie wurde ein Silberfilm von 25 Monolagen Dicke verwendet (siehe LEED-Bild 4.2).

4.2 Selektive Mehrphotonen-Photoemission

Für die Photoemissionsmessungen wurde der experimentelle Aufbau verwendet, der in Kapitel 2 beschrieben und in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt wird. Die Messungen wurde bei der zweiten und dritten Harmonischen der Fundamentalen unseres Ti:Saphir-Lasersystems durchgeführt, was 3.1 eV (400 nm) bzw. 4.65 eV (267 nm) entspricht. Zuerst werden Photoemissionsspektren bei den einzelnen Wellenlängen gezeigt, wobei bei 4.65 eV auch die Intensitätsabhängigkeit der Photoemissionsausbeute betrachtet wird. In der anschließenden Diskussion wird gezeigt, wie sich die Messergebnisse einer selektiven Photoemission aus dem Silberfilm bzw. aus dem Siliziumsubstrat zuordnen lassen, wobei auch der Einfluss der Bandverbiegung an der Grenzschicht zwischen Metallfilm und Halbleiter betrachtet wird.

4.2.1 Experimentelle Ergebnisse

In unseren Experimenten wurden Photoemissionsmessungen bei zwei unterschiedlichen Photonenenergien durchgeführt: 3.1 eV (400 nm, $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$) und 4.65 eV (267 nm, $6.0 \cdot 10^{-7} \text{ J cm}^{-2}$). In Abbildung 4.3 a ist jeweils ein Spektrum in Abhängigkeit von der kinetischen Energie relativ zur Probenoberfläche gezeigt. Deutlich ist die unterschiedliche Form der Spektren zu erkennen. Bei Anregung mit 3.1 eV Photonenenergie erhält man ein Spektrum, wie es von einer Metalloberfläche zu erwarten ist. Man erkennt deutlich die Fermikante bei 1.5 eV kinetischer Energie der Photoelektronen; unterhalb findet die Photoemission in einem Zweiphotonenprozess statt, oberhalb ist ein Dreiphotonenprozess notwendig. Von der Fermikante hin zu kleineren Energien sieht man einen exponentiellen

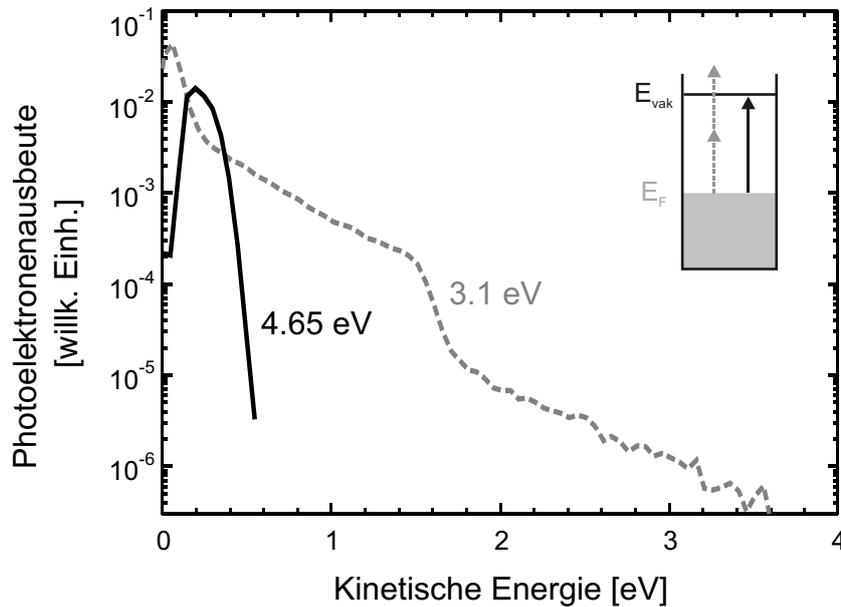


Abbildung 4.3: Gezeigt sind Photoemissionsspektren bei 3.1 eV ($1.0 \cdot 10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$) und 4.65 eV ($6.0 \cdot 10^{-7} \text{ J cm}^{-2}$) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie.

Anstieg der Photoelektronenausbeute bis etwa 0.3 eV kinetischer Energie. Dies ist, wie in Kapitel 3 erklärt, auf die Transmissionsfunktion unseres Spektrometers zurückzuführen. Der Anstieg ist sehr glatt; Strukturen im Spektrum, wie man sie aufgrund von Quantentrogzuständen erwarten würde, die in vergleichbaren Silberfilmen auf Silizium nachgewiesen wurden [31, 35–37, 116, 117], sind sowohl hier also auch im Bereich oberhalb der Fermikante nicht zu sehen. Dies kann, wie später gezeigt, auf unsere experimentellen Bedingungen zurückgeführt werden. Die Abbruchkante des Spektrums bei kleinen Energien ist durch die Austrittsarbeit Φ gegeben. Diese kann aus der Position der Fermikante im Spektrum bei 3.1 eV bestimmt werden über $\Phi = 2 \cdot h\nu - E_{kin}(\text{Abbruchkante}) = 6.2 \text{ eV} - 1.5 \text{ eV} = 4.7 \text{ eV}$. Bei etwa 0.3 eV kinetischer Energie ist ein Knick im Spektrum zu erkennen, der für die Photoemission von einer Metalloberfläche untypisch ist.

Das Spektrum für 4.65 eV Elektronenenergie ist im Vergleich zur Anregung mit 3.1 eV sehr schmal. Es zeigt einen steilen exponentiellen Abfall bei etwa 0.4 eV. Auffällig ist, dass die Abbruchkante bei kleinen Energien nicht mit der Kante des bei 400 nm gemessenen Spektrums zusammenfällt, sondern um 0.2 eV zu höheren Energien hin verschoben ist. Dies ist auf einer metallischen Probe mit homogener Oberfläche ungewöhnlich und kann nicht dadurch erklärt werden, dass mit 3.1 eV und mit 4.65 eV Photonenenergie zwei

verschiedene Stellen mit unterschiedlicher Austrittsarbeit beleuchtet werden. Es wurde sehr auf eine genaue Überlagerung der Strahlen geachtet; zudem haben gezielte Messungen an unterschiedlichen Probenstellen, aber mit derselben Wellenlänge keine derartigen Unterschiede erbracht. Dass das Spektrum bei 4.65 eV Photonenenergie nicht mit einer Photoemission aus dem Silberfilm erklärt werden kann, muss daher auf den heterogenen Aufbau der Probe zurückzuführen sein.

Bei 4.65 eV Anregungsenergie wurden zusätzlich Photoemissionsspektren für unterschiedliche Anregungsintensitäten aufgenommen. Abbildung 4.4 zeigt Spektren mit Anregungsdichten von $2.6 \cdot 10^{14}$ Photonen cm^{-3} bis $1.5 \cdot 10^{16}$ Photonen cm^{-3} . Deutlich ist zu

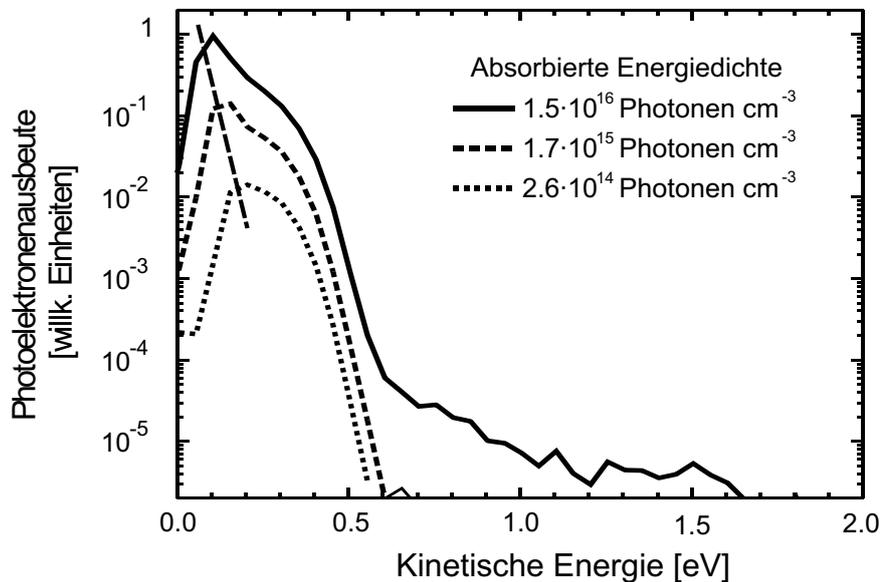


Abbildung 4.4: a) Photoemissionsspektren für 4.65 eV Photonenenergie und verschiedenen Anregungsdichten. Eine gestrichelte Linie verdeutlicht die Verschiebung der niederenergetischen Abbruchkante für zunehmende Intensität.

b) Position der Abbruchkante bei verschiedenen Anregungsdichten

sehen, dass die niederenergetische Abbruchkante für zunehmende Anregungsdichten zu kleineren Energien hin verschiebt. Die Anregungsdichten liegen dabei in einem Bereich, der weit unterhalb der Elektronendichte von Silber ($5.854 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, vergleiche Kapitel 3.2.2) liegt, aber typisch z.B. für eine moderate Dotierdichte in Silizium ist. Bei 10^{15} Photonen cm^{-3} ist eine deutliche Verschiebung der Position um 0.1 eV hin zu kleineren Energien zu sehen. Die Lage der Kante bei 0.4 eV kinetischer Energie verändert

sich jedoch nicht. Die Verschiebung kann daher nicht durch eine Coulomb-Abstoßung zwischen den emittierten Elektronen zurückgeführt werden, was die Spektrenform stark verändern kann, falls die Zahl der emittierten Elektronen pro Schuss zu hoch wird. Dieser Effekt würde die Position beider Kanten beeinflussen. Zudem tritt bei noch höheren Intensitäten eine Sättigung des Effektes auf, obwohl hier noch mehr Elektronen emittiert werden. Ebenso können transiente Aufladungseffekte im Metallfilm ausgeschlossen werden. Auch hier würde die Position beider Kanten beeinflusst, während in den Messungen nur die niederenergetische Kante zu kleineren Energien hin schiebt. An Halbleitober- und Grenzflächen wurden vergleichbare Verschiebungen der Abbruchkante in Photoemissionmessungen nachgewiesen [80–82,114] und werden dort auf die Oberflächen-Photospannung zurückgeführt. Diese führt zu einer Änderung des Bandverlaufs an der Grenzfläche und ist stark intensitätsabhängig. In der Diskussion wird gezeigt, dass auch in unseren Messungen die Oberflächen-Photospannung zu der beobachteten Verschiebung der niederenergetischen Abbruchkante führt.

Zusätzlich wurde die Abhängigkeit der Photoemissionsausbeute von der Anregungsdichte bestimmt. Dazu wurde die Photoelektronenausbeute im Bereich von 0.19 eV bis 0.45 eV kinetischer Energie gemittelt und über die Anregungsdichten aufgetragen (siehe Abbildung 4.5). In der gezeigten doppellogarithmischen Auftragung erhält man eine Gerade, deren Steigung die Photonenordnung des untersuchten Prozesses angibt. Eine Anpassung (gestrichelte Linie) ergibt in unserem Fall den Wert 0.949 ± 0.005 , was einem Einphotonenprozess entspricht. Da die Photonenenergie mit 4.65 eV knapp unterhalb der Austrittsarbeit liegt, sind Photoelektronen mit bis zu 0.4 eV kinetischer Energie aus einem Einphotonenprozess nicht zu erwarten. Andere Effekte müssen daher zu der beobachteten Intensitätsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute für kinetische Energien bis etwa 0.5 eV verantwortlich sein. Eine mögliche Erklärung stellt dabei die Anregung von langlebigen Zuständen an der Grenzfläche zwischen Silberfilm und Silizium dar. Für Zustände an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche werden Relaxationszeiten bis hin zu Millisekunden berichtet [82]. Die Beleuchtung mit Laserpulsen mit einer Repetitionsrate von 258 kHz kann zu einer ständigen Sättigung dieser Zustände führen, so dass diese in den Messungen wie besetzte Zustände erscheinen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen also mehrere interessante Effekte, die im Folgenden genauer erklärt werden. Bei der Anregung mit 400 nm erhält man Spektren,

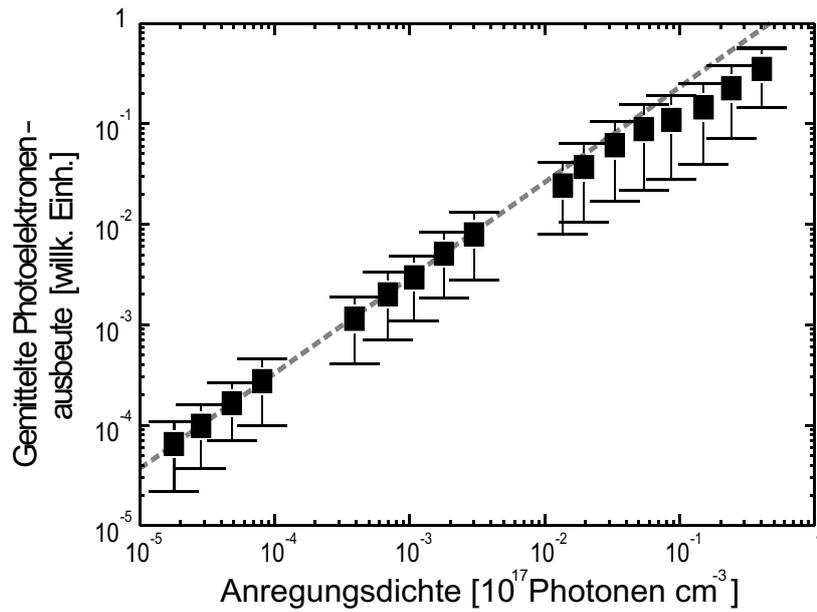


Abbildung 4.5: Intensitätsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute bei 4.65 eV Photonenenergie für Elektronen mit kinetischen Energien von 0.19 eV - 0.45 eV (durchgezogenen Linie) und Ausgleichsgerade (gestrichelt)

die der Photoemission von dicken Silberproben gleichen. Spektrale Strukturen, die auf Quantentrogzustände hindeuten, sind weder im Bereich besetzter Zustände unterhalb der Fermikante noch im Bereich unbesetzter Zustände oberhalb der Fermikante zu erkennen. Dies ist, wie im Folgenden gezeigt, auf die experimentellen Randbedingungen zurückzuführen. Die Photoemissionsspektren bei 267 nm sind sehr schmal. Die niederenergetische Abbruchkante liegt im Vergleich zur Messung mit 400 nm zu höheren Energien hin verschoben. Für zunehmende Intensitäten verschiebt sie hin zu kleineren Energien, während die Kante bei höheren kinetischen Energien unverändert bleibt. Die Auswertung der Intensitätsabhängigkeit bei der Anregung mit 4.65 eV Photonenenergie ergibt einen Exponenten von 1, was einem Einphotonen-Photoemissionsprozess entspricht. Dem widerspricht, dass die Photonenenergie mit 4.65 eV knapp unterhalb der Austrittsarbeit liegt, d.h. es ist ein Zweiphotonenprozess für die Photoemission notwendig. Durch die Simulation der Anregungsdichten im Silber-Silizium-Schichtsystem wird im Folgenden gezeigt, dass im Gegensatz zur Anregung bei 400 nm bei der Anregung mit 267 nm auch die Absorption von Licht im Silizium in Betracht gezogen werden muss. Daraus folgt, dass die Spektren nicht durch Photoemission aus dem Silberfilm, sondern aus dem darunter liegenden Siliziumsubstrat dominiert werden. So kann sowohl die Spektrenform als auch

die Verschiebung der niederenergetischen Abbruchkante und die Intensitätsabhängigkeit der Photoemissionsausbeute erklärt werden.

4.2.2 Diskussion

Im Folgenden wird gezeigt, dass die experimentellen Ergebnisse aus Mehrphotonen-Photoemissionsexperimenten an dünnen Silberfilmen auf Silizium beschrieben werden können, indem man annimmt, dass die Photoelektronenausbeute bei verschiedenen Photonenenergien durch Photoemission aus unterschiedlichen Bereichen des Schichtsystems dominiert wird. Hierzu werden erst die Anregungsbedingungen im vorliegenden Schichtsystem für 3.1 eV Photonenenergie und 4.65 eV Photonenenergie diskutiert. Es wird gezeigt, dass sich die Anregungsbedingungen für die einzelnen Wellenlängen deutlich unterscheiden; daher werden die Ergebnisse für die beiden Wellenlängen getrennt diskutiert. Zuerst werden die experimentellen Ergebnisse für Anregung mit 3.1 eV untersucht. Insbesondere wird erklärt, warum in unseren Messungen keine Quantentrogzustände identifiziert werden können. Der Hauptteil des Abschnitts stellt die Diskussion der Messungen bei 4.65 eV Photonenenergie dar. Hier wird zuerst die Form der Spektren untersucht, die auf die Photoemission aus dem Leitungsband des Siliziumsubstrats zurückgeführt wird. Anschließend die Ergebnisse aus den intensitätsabhängigen Messungen diskutiert. Zum Schluss werden die Ergebnisse zusammengefasst und Folgerungen für zeitaufgelöste Messungen gezogen.

Anregungsbedingungen im Schichtsystem

Ultradünne Silberfilme auf Silizium stellen ein heterogenes System dar, wobei die Schichtdicke des untersuchten Films mit 25 ML bzw. 59 Å deutlich kleiner ist als die Eindringtiefe von Licht, die in Silber für 267 nm 160 Å beträgt. Daher kann in diesem System sowohl die Anregung im Silberfilm als auch im Siliziumsubstrat zum Messergebnis beitragen. Um abzuschätzen, wie hoch die Anregungsdichte bei einer Beleuchtung mit 3.1 eV bzw. 4.65 eV Photonenenergie in den einzelnen Teilen des Schichtsystems ist, wurden mit den Fresnelgleichungen aus den dielektrischen Konstanten der verwendeten Materialien die resultierenden elektrischen Felder berechnet. Dabei wurden Grenzflächen- und Interferenzeffekte einbezogen. Als Dicke des Silberfilms wurden 25 ML bzw. 59 Å angenommen. Näheres zum Formalismus findet sich in der Diplomarbeit von Sandra Dantscher [118].

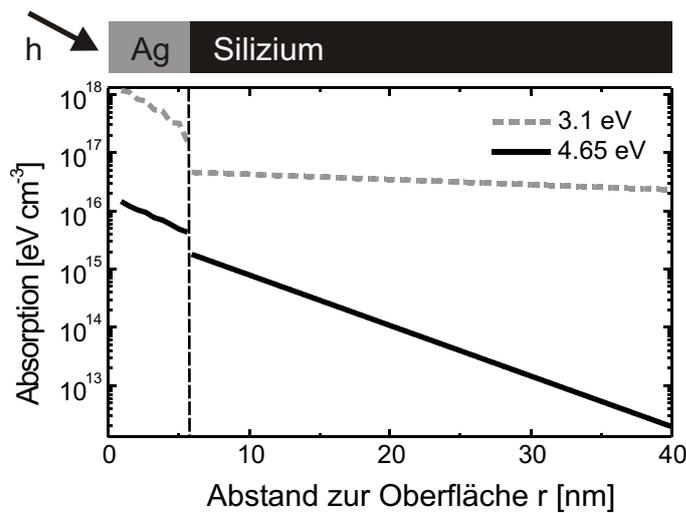


Abbildung 4.6: Räumlicher Verlauf der Anregungsdichten bei Anregung mit 3.1 eV Photonenenergie ($1.0 \cdot 10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$) bzw. 4.65 eV Photonenenergie ($6.0 \cdot 10^{-7} \text{ J cm}^{-2}$) in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche

Als Ausgangswerte für die eingestrahltten Fluenzen dienten die Anregungsbedingungen, bei denen die Spektren in 4.3 aufgenommen wurden (3.1 eV: $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$ und 4.65 eV: $6.0 \cdot 10^{-7} \text{ J cm}^{-2}$). Bei 3.1 eV werden 35% der eingestrahltten Intensität reflektiert, vom transmittierten Licht werden 36.7% im Silberfilm absorbiert, die Eindringtiefe im Silizium beträgt 49 nm. Bei 4.65 eV werden 45% der eingestrahltten Intensität reflektiert, vom transmittierten Licht werden 59.2% im Silberfilm absorbiert. Die Eindringtiefe ist mit 5 nm sehr klein, die Anregung findet also nahe der Grenzfläche statt. Abbildung 4.6 zeigt den räumlichen Verlauf der Anregungsdichten im Schichtsystem. Für 3.1 eV dominiert Absorption im Silberfilm; die Absorption im Silizium ist um einen Faktor 13 niedriger als im Silberfilm. Bei 4.65 eV Photonenenergie ist die Anregungsdichte im Silberfilm nur einen Faktor 3 höher als im Silizium und damit fast vergleichbar. Eine Anregung von Ladungsträgern im Silizium kann daher bei 4.65 eV Photonenenergie für die Diskussion der Photoemissionsexperimente nicht vernachlässigt werden.

Auch die experimentellen Ergebnisse weisen darauf hin, dass Photoemission aus dem Siliziumsubstrat zur Photoelektronenausbeute bei 4.65 eV beiträgt. Die Photoemissionsspektren bei 267 nm sind sehr schmal. Die niederenergetische Abbruchkante liegt im Vergleich zur Messung mit 400 nm zu höheren Energien hin verschoben. Für zunehmende Intensitäten verschiebt sie hin zu kleineren Energien, während die Kante bei höheren kinetischen Energien unverändert bleibt. Die Auswertung der Intensitätsabhängigkeit bei

der Anregung mit 4.65 eV Photonenenergie ergibt einen Exponenten von 1, was einem Einphotonen-Photoemissionsprozess entspricht. Diese Ergebnisse sind nicht mit einer Photoemission aus dem Silberfilm zu vereinbaren. In dem Fall müssen die Abbruchkanten für beide Photonenenergien übereinstimmen und nicht bei zunehmender Laserfluenz verschieben. Auch eine lineare Intensitätsabhängigkeit passt nicht zur Emission aus dem Film. Da die Photonenenergie mit 4.65 eV knapp unterhalb der Austrittsarbeit liegt, sind Photoelektronen mit bis zu 0.4 eV kinetischer Energie aus einem Einphotonenprozess nicht zu erwarten. Die beobachteten Effekte können dagegen durch Photoemission aus dem Siliziumsubstrat erklärt werden. Dass eine Emission aus dem Substrat durch den ultradünnen Silberfilm möglich ist, wird im Folgenden diskutiert.

Um als Photoelektron nachgewiesen zu werden, müssen im Silizium angeregte Elektronen den Silberfilm durchdringen. Der Silberfilm stellt dabei eine Barriere dar, da die projizierte Bandstruktur der Ag(111)-Oberfläche eine Bandlücke aufweist. Diese hat für $k_{\parallel} = 0$ ihre maximale Breite und reicht von $E_F - 0.3$ eV bis $E_F + 3.85$ eV [119]. Für Energien unterhalb von $E_F + 3.85$ eV wirkt dies wie eine 59 Å breite Tunnelbarriere, so dass eine Transmission bei kleinen Energien unwahrscheinlich ist. Der komplette Anregungsprozess findet daher im Silizium statt, wobei die Elektronen zu Energien über der Barrierenoberkante angeregt werden und so den Silberfilm mit großer Transmissionwahrscheinlichkeit durchqueren können. Durch Quantisierungseffekte innerhalb dünner Metallfilme erhält man zusätzlich Zustände auch innerhalb der Bandlücke [120]. Diese Zustände können zu einer erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit [34] führen, dennoch bewirkt eine Anregung in Zustände oberhalb der Barriere eine deutlich größere Transmissionwahrscheinlichkeit.

Zusätzlich ist noch die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu betrachten. Die mittlere freie Weglänge sollte im Bereich der Filmdicke liegen, damit die Elektronen den Film möglichst ungestört durchqueren und als Photoelektron nachgewiesen werden können. Mit Hilfe der Fermi-Liquid-Theorie lässt sich die mittlere freie Weglänge λ_{ee} für Elektronen abschätzen [110]. Sie ist ungefähr proportional zu $(E - E_F)^{-2}$ und damit stark energieabhängig. Aus der „universal curve“ [121], die für viele Metalle gilt, lässt sich für Elektronen mit 4.65 eV oberhalb E_F eine mittlere freie Weglänge etwa 3 nm ablesen, die damit im Bereich der Filmdicke liegt. Transfer von Elektronen durch den Film, die Energien im Bereich dieses Wertes oder weniger haben, ist somit möglich.

Die Anregungsbedingungen für die zwei verwendeten Photonenenergien unterscheiden

sich also deutlich. Bei 3.1 eV Photonenenergie überwiegt die Absorption im Silberfilm. Daher liefern die Einzelspektren hier Information über den Silberfilm. Es wird geklärt, warum in unseren Messungen keine spektralen Strukturen beobachtet werden können, die auf Quantentrogzustände zurückgeführt werden können und bei den untersuchten Film-dicken nachweisbar sind. Für die Anregung mit 4.65 eV Photonenenergie kann Absorption im Silizium dagegen nicht vernachlässigt werden und eine Emission von Elektronen durch den Film ist möglich. Es wird gezeigt, dass sowohl die Form des Spektrums als auch die beobachteten intensitätsabhängige Effekte auf die Photoemission aus dem Siliziumsubstrat zurückzuführen sind. Dabei spielt die Oberflächen-Photospannung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche eine entscheidende Rolle.

Quantentrogzustände in ultradünnen Silberfilmen auf Silizium

In der Literatur gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen, in denen dünnen Silberfilme auf Silizium mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie untersucht wurden [31, 35–37, 116, 117]. Die dabei gemessenen Spektren weisen Strukturen auf, die auf Quantisierungseffekte des Elektronenwellenpakets in sehr kleinen Strukturen zurückzuführen sind und daher Quantentrogzustände genannt werden. Der Film wirkt als zweidimensionaler Quantentrog, wobei die Grenzschichten zum Silizium und zum Vakuum als endlich hohe Barrieren beschrieben werden können. Innerhalb dieser Barrieren bilden sich stehende Wellen aus, die als Strukturen in der Zustandsdichte sichtbar gemacht werden können. Die Zustände zeigen eine parabolische Dispersion im k -Raum, die in winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen nachgewiesen werden kann und die einer effektiven Elektronenmasse von ca. $0.4 m_e$ entspricht [36]. Die energetische Position und der Abstand dieser Zustände hängt stark von der Breite des Trogs und damit von der Filmdicke ab [36]. Zudem beeinflusst auch die Form der „Wände“, d.h. der Grenzflächen zum Silizium und zum Vakuum die Eigenschaften der Quantumwellzustände [34]. So zeigten Photoemissionsspektren an Silberfilmen auf Si(001) eine Aufspaltung der Zustände mit stark unterschiedlicher Dispersion [36]. Dies wird auf den Einfluss der Bandstruktur des Substrates zurückgeführt, d.h. Zustände innerhalb der Bandlücke zeigen anderes Verhalten als außerhalb, was sogar zu einer Aufspaltung am Übergang Bandlücke-Valenzband führt [36]. Um solche Zustände in Experimenten sichtbar zu machen, ist es daher notwendig, Filme mit einer sehr kleinen Variation in der Filmdicke herzustellen. Zudem muss gewährleistet werden, dass die

Grenzschichten über große Bereiche dieselben Eigenschaften haben. Dies gelingt für Silber auf Silizium mit dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Verfahren, welches auch von den oben zitierten Gruppen angewendet worden ist.

Für unsere Experimente wurde die Präparation jedoch nicht darauf optimiert, möglichst große Bereiche genau gleicher Höhe zu präparieren, da dies für die in der Einleitung erwähnten Photodesorptionsmessungen nicht entscheidend war. Zudem wurden die Proben an Luft transportiert, was auch die Oberflächeneigenschaften negativ beeinflusst haben dürfte. Der Strahldurchmesser auf der Probe betrug bei den Messungen etwa 100 μm , so dass sicher über Bereiche der Probe mit unterschiedlicher Filmdicke gemittelt wird. Das führt dazu, dass Signal von Quantentrogzuständen bei leicht unterschiedlichen Energien beobachtet wird. Dadurch erscheinen die Strukturen weniger deutlich. Dieser Effekt wird bei uns zusätzlich noch durch den Einfluss von Adsorbaten auf der Oberfläche verschlechtert. Außerdem weist unser experimenteller Aufbau einen großen Akzeptanzwinkel von $\pm 10^\circ$ auf, was für Elektronen mit 2 eV kinetischer Energie einem Wert für $k_{\parallel} = \pm 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht [5]. Für eine Filmdicke von 25 ML beträgt der Abstand zweier Quantentrogzustände etwa 0.33 eV, für eine effektive Elektronenmasse von 0.4 m_e entspricht eine Mittelung im Impulsraum über $k_{\parallel} = \pm 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ einer Energiemittelung von $\approx 0.2 \text{ eV}$. Zusammen mit einer Energieauflösung des Spektrometers von 0.05 eV [5] macht dies den Nachweis von solche Quantentrogzustände in unseren Experimenten schwierig. Daher sind Strukturen aufgrund von Quantentrogzuständen in unseren Photoemissionsspektren nicht sichtbar.

Photoemission aus dem Siliziumsubstrat

Die Photoemissionsspektren bei 4.65 eV Photonenenergie können durch Photoemission aus dem Siliziumsubstrat bzw. aus der Grenzschicht erklärt werden. Dies ist, wie zu Beginn der Diskussion gezeigt, beim vorliegenden Schichtsystem wahrscheinlich. Bei der Absorption von Licht und der anschließenden Emission von Photoelektronen spielen in einem Metall-Halbleiter-Schichtsystem zwei Effekte eine wichtige Rolle: die Bandstruktur von Film und Substrat und die Bandverbiegung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche. Dabei spielt die Bandverbiegung eine wichtige Rolle in der Diskussion, weil bei der verwendeten Photonenenergie von 4.65 eV die Eindringtiefe in das Siliziumsubstrat mit 5 nm deutlich kleiner ist als der Bereich der Bandverbiegung, der meist über 100 nm be-

trägt. Im linken Teil der Abbildung 4.7 die Bandstruktur für Silizium aus theoretischen Rechnungen [122] gezeigt. Eingezeichnet sind mögliche Übergänge für 4.7 eV (—) und für 3.1 eV (- - -) Photonenenergie. Übergänge bei 400 nm sind nur am Γ -Punkt möglich.

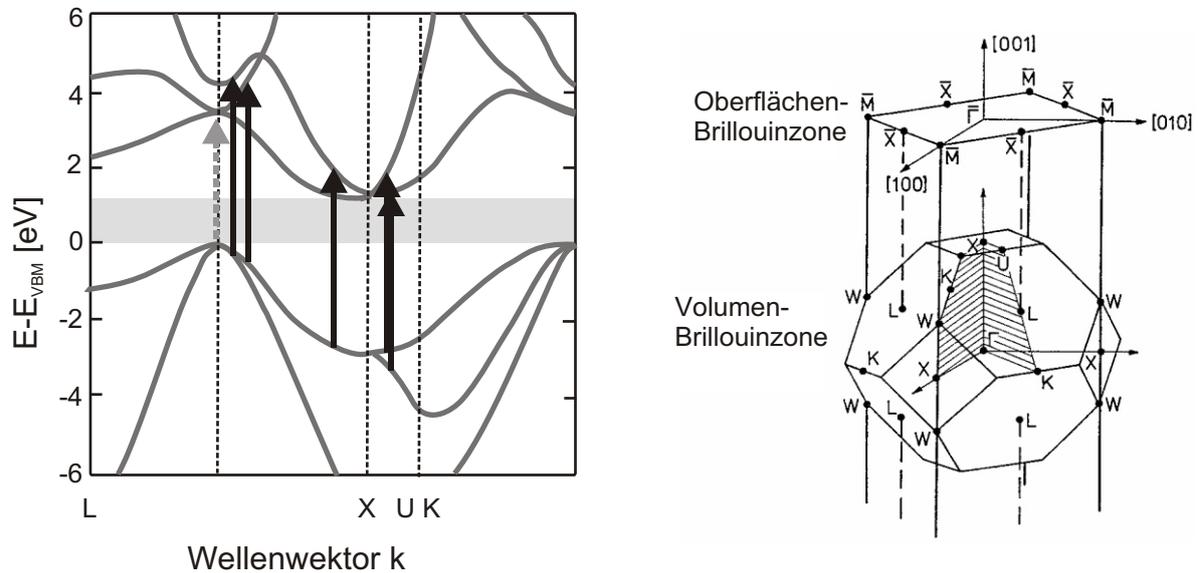


Abbildung 4.7: Bandstruktur für Silizium aus [122] (links) und Brillouin-Zone und (100)-Oberflächenbrillouin-Zone (rechts). In der Bandstruktur sind mögliche Übergänge bei 3.1 eV (grau gestrichelt) und bei 4.65 eV (schwarz) eingetragen.

Der Abstand von Valenz- zu Leitungsband am Γ -Punkt wird mit 3.4 eV von den theoretischen Rechnungen [122] überschätzt. In experimentellen Messungen wurde er zu 3.05 eV bestimmt [123]. Bei Beleuchtung mit 4.65 eV dominieren Übergänge in der Nähe des Leitungsbandminimums das Spektrum, das für n-dotierte Halbleiter knapp oberhalb des Fermi-niveaus liegt (vergleiche [124]). Es liegt in Silizium am X-Punkt der Brillouin-Zone. Bei der Projektion auf die (100)-Oberfläche wird dieser Punkt auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouin-Zone abgebildet (siehe rechter Teil der Abbildung 4.7). Elektronen, die ins Leitungsbandminimum angeregt werden, haben daher einen großen Impuls in Richtung der Substratoberfläche. Von dort können sie in einem weiteren Absorptionsschritt emittiert werden. Zudem sind auch Übergänge am Γ -Punkt im Bereich des Valenzbandmaximums möglich. Die Endzustände liegen dann in n-dotiertem Silizium etwa 3.5 eV oberhalb E_F .

Um das Photoemissionsspektrum bei 4.65 eV Photonenenergie einem dieser möglichen Übergänge zuordnen zu können, wird angenommen, dass das Fermi-niveau im Silberfilm

und im Silizium auf gleichem Potential liegen. Dies ist sinnvoll, da in den Experimenten Substrat und Film leitend kontaktiert waren. Eine transiente Aufladung des Films ist, wie in den zeitaufgelösten Messungen beobachtet wird, sehr klein und führt daher zu keiner nennenswerten Verschiebung der Potentiale. Somit ist es möglich, die kinetische Energie der Elektronen einer Ausgangszustandsenergie zuzuordnen. Dazu wird in den Spektren die Position der Fermikante bestimmt. Bei 400 nm liegt die Fermikante bei 1.53 eV kinetischer Energie. Dabei wurden Elektronen mit dieser kinetischen Energie durch einen Zweiphotonenprozess emittiert; die kinetische Energie ergibt sich aus $E_{kin} = E_i + 2 \cdot 3.1 \text{ eV} - \Phi$. Um das Spektrum daher relativ zu den Anfangszustandsenergien E_i darzustellen, muss man die Energieskala um $E_i - E_{kin} = -2 \cdot 3.1 \text{ eV} + \Phi = -1.5 \text{ eV}$ verschieben. Für einen Einphotonenprozess mit 4.65 eV erwartet man die Position der Fermikante entsprechend bei $E_{kin} = E_i + 4.65 \text{ eV} - \Phi = -0.05 \text{ eV}$ kinetischer Energie, wenn man annimmt, dass das Ferminiveau im Silberfilm und im Silizium bei den Messungen auf dem gleichen Potential liegt. Daher wird die Energieskala um $E_i - E_{kin} = 4.65 \text{ eV} + \Phi = +0.05 \text{ eV}$ für das Spektrum bei 4.65 eV und um -1.5 eV bei 3.1 eV Photonenenergie verschoben. Anteile des Spektrums bei Energien > 0 geben dann die Besetzung in Zwischenzuständen E_{int} an. Die so verschobenen Spektren sind in Abbildung 4.8 gezeigt. In dieser Auftragung

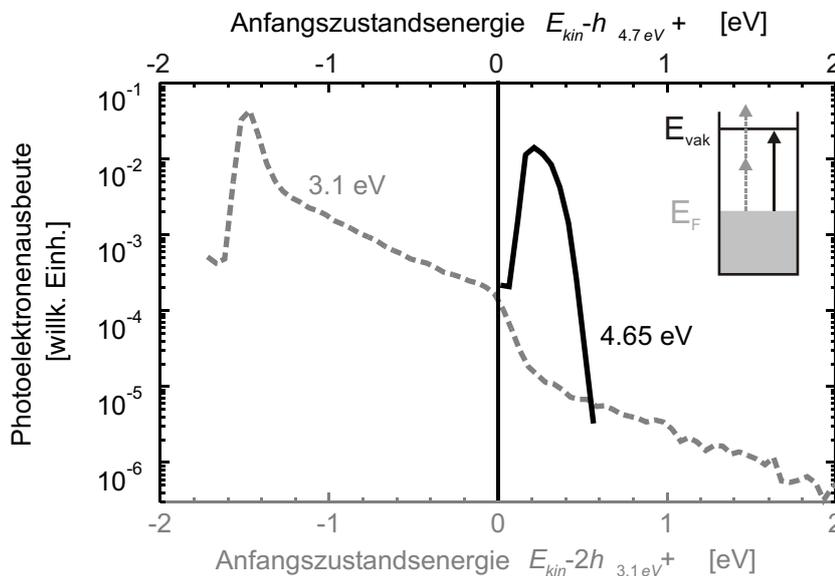


Abbildung 4.8: Gezeigt sind Photoemissionsspektren bei 3.1 eV (- - -) und 4.7 eV (—) in Abhängigkeit von Anfangs- bzw. Zwischenzustandsenergie

ist zu erkennen, dass bei Beleuchtung mit 4.65 eV Photonen Elektronen von Zuständen

zwischen 0.2 eV und 0.4 eV oberhalb der Fermienergie emittiert werden. Dies passt zu einer Photoemission von Elektronen aus dem Leitungsbandminimum im Silizium. Da die Austrittsarbeit 4.7 eV beträgt, sollte die Abbruchkante des Spektrums bei 0.05 eV liegen. Dass zwischen 0.05 eV und 0.2 eV keine Elektronen nachgewiesen werden, bedeutet, dass in diesem Bereich keine Zustände vorhanden sind. Photoemission aus dem Silberfilm kann ausgeschlossen werden, da hier entsprechende Zustände zur Verfügung stehen. Diese liegen bei $k_{\parallel} = 0$ [119], können aber durch Elektron-Phonon-Stöße zur Photoemissionsausbeute beitragen. Dies ist deutlich im Spektrum bei 400 nm zu sehen. Das Spektrum verläuft auch oberhalb der Fermikante kontinuierlich weiter; dabei stammen diese Elektronen aus einem Dreiphotonenprozess, der über Zwischenzustände direkt oberhalb des Fermienergielevels geht. Die Position der niederenergetischen Abbruchkante kann dagegen erklärt werden, wenn die Bandverbiegung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche einbezogen wird.

Da es sich bei untersuchten System um einen Schottky-Kontakt handelt, ändert sich die Lage der Bänder im Silizium relativ zum Fermienergielevel an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche (vergleiche Anhang A). Da auch die Absorption im Silizium nahe der Grenzfläche am höchsten ist, wird das beobachtete Spektrum durch diesen Effekt stark beeinflusst. Abbildung 4.9 a) zeigt schematisch den Verlauf der Bänder am Metall-Halbleiterübergang für einen n-dotierten Halbleiter. An der Grenzfläche werden die Bänder im Silizium angehoben. Dies erklärt, warum in unseren Spektren die Abbruchkante bei kleinen Fluenzen von der Fermienergie weggeschoben erscheint. Aufgrund der Bandverbiegung gibt es im ganzen Anregungsbereich eine nicht verschwindende Lücke zwischen Fermienergielevel und Bandunterkante; die Lage der Abbruchkante im Spektrum ist durch die Größe dieser Lücke gegeben. Diese hängt von der Höhe und der Stärke der Bandverbiegung und damit von der Dotierung ab und beträgt in unserer Messung bei der Eindringtiefe von 5 nm 0.2 eV. Das Spektrum, das bei 4.65 eV Photonenenergie beobachtet wird, kann also durch Photoemission aus dem Siliziumsubstrat erklärt werden. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Lichts von 5 nm dominieren dabei Photoelektronen aus dem Bereich nahe der Metall-Halbleiter-Grenzfläche.

Intensitätsabhängige Effekte

In unseren Messungen hängt die Position der Abbruchkante auch von der verwendeten Fluenz des Lasers ab. Für kleine Anregungsdichten bleibt der Wert nahezu konstant, ab

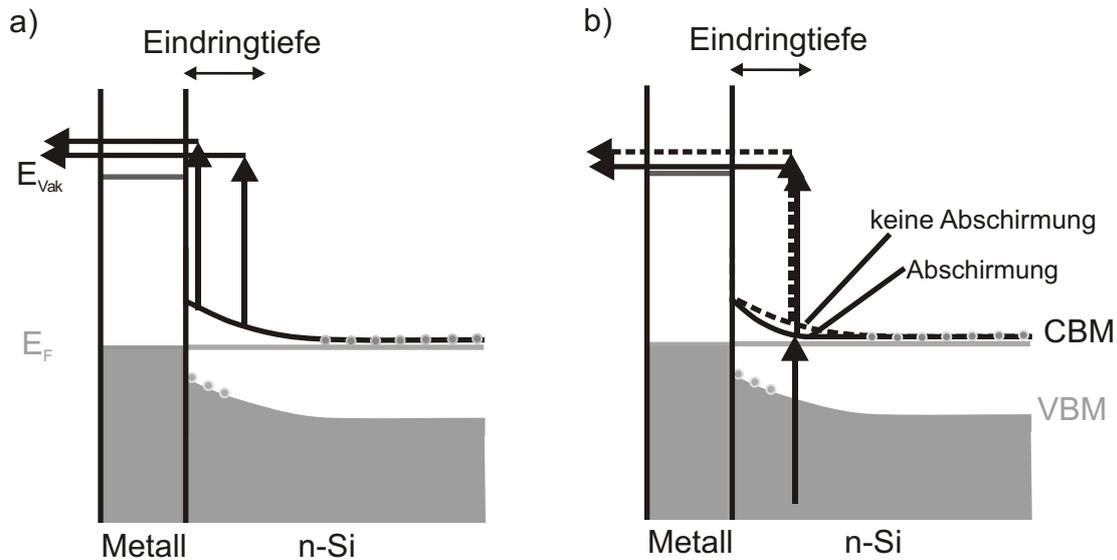


Abbildung 4.9: a) Einfluss der Bandverbiegung und der endlichen Eindringtiefe auf den Photoemissionsprozess

b) Einfluss der lichtinduzierten Abschirmung der Raumladung (Screening)

10^{15} Photonen cm^{-3} ist eine deutliche Verschiebung der Position um 0.1 eV hin zu kleineren Energien zu sehen, die im untersuchten Bereich nicht wieder in Sättigung geht (vergleiche Abbildung 4.4). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Form der Bandverbiegung durch Beleuchtung zusätzlich beeinflusst werden kann. Dieser Effekt wird in der Literatur als Oberflächen-Photospannung (englisch: surface photovoltage) bezeichnet und wurde an verschiedenen Metall-Halbleiter-Kontakten und auch der Oberfläche von Halbleitern beobachtet [81, 82, 125–129]. Durch die Anregung von Ladungsträgern in der Grenzschicht erzeugt man eine zusätzliche Dipolschicht. Diese ist der Dipolschicht am Metall-Halbleiter-Übergang gerade entgegengesetzt und bewirkt eine Reduzierung der Raumladungsschicht. Die Tatsache, dass sich die Position der oberen Kante im Spektrum nicht ändert, bedeutet, dass die Position der Bänder direkt an der Grenzfläche weiterhin fest bleibt. Das stimmt mit der Annahme überein, dass die Lage des Fermi-niveaus im Silberfilm nicht verschoben wird, was ebenfalls einem Pinning der Bänder an der Grenzfläche entspricht. Die zusätzliche Dipolschicht bewirkt also, dass die Bandverbiegung weniger weit ins Silizium hineinreicht (siehe Abbildung 4.9 b). Dadurch wird auch die Lücke zwischen Leitungsbandunterkante und Fermi-niveau im Metall verkleinert. Die Zeiten, in der sich diese zusätzliche Ladungsschicht wieder abbaut, liegen im Bereich von Millisekunden [82] und ist damit viel länger als einerseits die Pulsdauer des Lasers von 65 fs als

auch der Abstand zwischen zwei Pulsen von $4 \mu\text{s}$. Daher stellt sich für alle Messungen ein quasistatischer Zustand ein [82]. Die Größe der beobachteten Photospannung ist abhängig von der Anzahl der angeregten Ladungsträgern und damit von der eingestrahlten Intensität. Höhere Anregungsintensitäten führen daher zu einer stärkeren Abschirmung. Die Bandverbiegung reicht daher immer weniger weit ins Siliziumsubstrat hinein. Für sehr hohe Anregungsdichten $10^{17} \text{ Photonen cm}^{-3}$ ist der Bereich der Bandverbiegung kleiner als die Eindringtiefe; der Verlauf der Bänder an der Grenzschicht ist daher nahezu flach. Die Form der Spektren ändert sich hier nicht mehr. Die Intensitätsabhängigkeit der Lage der niederenergetischen Abbruchkante gibt also Einblick in den Verlauf der Bänder an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche. Dabei hängt der Verlauf von der Zahl der angeregten Ladungsträger und damit von der verwendeten Fluenz ab. Die Zeiten, bis die angeregten Ladungsträger wieder rekombinieren, sind sehr lange, so dass sich für die gezeigten Messungen ein quasistatischer Zustand einstellt [82]. Dies führt, wie im Folgenden gezeigt, auch zu der linearen Intensitätsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute, die in den Messungen beobachtet werden kann.

Werden Elektronen im Bereich der Bandverbiegung angeregt, führt der Bandverlauf zu einer Trennung der Ladung und dadurch zu einer zusätzlichen Dipolschicht, die – wie oben gezeigt – zu einer Reduktion der Dipolschicht und damit zu einer Änderung des Bandverlaufs führt. Die Ladungstrennung bewirkt, dass die Rekombination von Elektronen und Löcher erschwert wird. Für den Abbau der zusätzlichen Dipolschicht und damit für die Relaxation der angeregten Elektronen werden Zeiten im Bereich von Millisekunden beobachtet [82]. Dies führt zu einer Sättigung von Zuständen oberhalb des Fermi-niveaus nahe der Grenzfläche. Elektronen, die aus diesen Zuständen angeregt werden, zeigen daher eine lineare Abhängigkeit von der Intensität. Die Sättigung von langlebigen Zuständen kann dabei auch schon bei sehr geringen Intensitäten beobachtet werden, da sie sich zu Beginn der Beleuchtung aufbaut, wenn von Laserpuls zu Laserpuls nicht alle Ladungsträger relaxieren können. Bei der verwendeten Repetitionsrate von 258 KHz sind die Zustände praktisch sofort gesättigt, so dass man eine lineare Intensitätsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute über den gesamten untersuchten Bereich von Laserfluenzen erhält.

4.2.3 Zusammenfassung

Insgesamt erhält man unter Beleuchtung mit 3.1 eV Photonenenergie überwiegend Photoemission aus dem Silberfilm. Ein Nachweis von Quantentrogzuständen in den Photoemissionsmessungen nicht möglich, da weder die Präparation darauf ausgerichtet war noch unser experimenteller Aufbau hierfür gut geeignet ist. Die Photoelektronenausbeute bei 4.65 eV Photonenenergie wird durch Emission aus dem Siliziumsubstrat dominiert. Dabei werden die Elektronen aus dem Siliziumsubstrat durch den geschlossenen Film hin angeregt und emittiert. Die Zwischenzustände für diese Anregung liegen in der Nähe des Leitungsbandminimums. Die niederenergetische Abbruchkante wird für zunehmende Intensitäten zu kleineren Energien hin verschoben, was auf Oberflächen-Photospannungseffekte im Schottkykontakt beruht. Diese führen zu einer Veränderung des Bandverlaufs an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche, was zu einer Verschiebung der Abbruchkante führt. Die lineare Abhängigkeit der Photoemissionsausbeute von der Fluenz ist auf die Sättigung langlebiger Zustände nahe der Grenzfläche durch die Beleuchtung zurückzuführen.

Die Anregungsbedingungen in einem Metall-Halbleiter-Schichtsystem sind also stark wellenlängenabhängig. Durch geeignete Wahl der Photonenenergie kann selektiv Photoemission aus dem Silberfilm bzw. aus dem Siliziumsubstrat beobachtet werden. Dies macht es möglich, gezielt die Elektronendynamik im Silberfilm, im Siliziumsubstrat oder an der Grenzfläche zu untersuchen. Während zeitaufgelöste Messung, in denen Laserpulse mit 3.1 eV sowohl als Anrege- als auch als Abfragepuls gewählt werden, Einblick in die Ladungsträgerdynamik im Silberfilm liefern können, kann die Dynamik an der Grenzfläche und im Silizium untersucht werden, indem Laserpulse mit 4.65 eV Photonenenergie also Abfragepulse verwendet werden. Letzteres wurde im Rahmen der Arbeit erfolgreich durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse und deren Diskussion werden im nächsten Abschnitt gezeigt.

4.3 Relaxationsdynamik in Silberfilmen auf Silizium

Wie im letzten Abschnitt gezeigt, überwiegt bei Anregung mit 4.65 eV Photonenenergie Photoemission aus dem Siliziumsubstrat. Dies wird nun in zeitaufgelösten Experimenten ausgenutzt, um mehr über die Elektronendynamik im Silberfilm-Silizium-Schichtsystem

und speziell im Silizium herauszufinden. Es werden dazu zeitaufgelöste Zweifarb-Anrege-Abfrage-Messungen durchgeführt. Für den Anregeschritt wurde mit 3.1 eV Photonenenergie, für den Abfrageschritt mit 4.65 eV angeregt. Zuerst werden die experimentellen Ergebnisse gezeigt. In der anschließenden Diskussion wird vorgestellt, dass die komplexe Dynamik, die sich in den zeitaufgelösten Messungen ergibt, darauf zurückzuführen ist, dass sich Signale aus dem Film, der Grenzfläche und dem Substrat überlagern. Durch ein passendes Modell kann jedoch auf die Ladungsträgerdynamik in den einzelnen Bereichen zurückgeschlossen werden.

Experimentelle Ergebnisse

Es wurden zeitaufgelösten Zweifarb-Anrege-Abfrage-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt sind. Für die Anregung werden Pulse mit 3.1 eV Photonenenergie und 65 fs verwendet, die Pulsenergie entspricht einer Anregungsdichte im Silberfilm von $2.3 \cdot 10^{20} \text{ eV cm}^{-3}$, im darunterliegenden Silizium von $3.2 \cdot 10^{19} \text{ eV cm}^{-3}$ (gemittelt über die Eindringtiefe). Für den Abfrageschritt werden Pulse mit 4.65 eV Photonenenergie und 65 fs Pulsdauer verwendet, deren Anregungsdichte im Silberfilm $3.0 \cdot 10^{19} \text{ eV cm}^{-3}$ und im darunterliegenden Siliziumsubstrat $7.5 \cdot 10^{18} \text{ eV cm}^{-3}$ beträgt. Die Anregungsdichten des Pumpulses bei 3.1 eV sind sowohl im Silberfilm als auch im Siliziumsubstrat deutlich höher als diejenigen des Probepulses bei 4.65 eV. Da die Photoelektronenausbeute bei 4.65 eV durch Photoemission aus dem Silizium dominiert wird, wird durch den Probepuls bei 4.65 eV vor allem die Dynamik im Substrat abgefragt. Die Pulsdauern wurden aus der Kreuzkorrelation des Photoemissionssignals bei hohen kinetischen Energien der Photoelektronen abgeschätzt, wo Einflüsse aufgrund der Lebensdauer der elektronischen Zustände sehr klein sind. Die Anregungsdichten wurden aus den Rechnungen zur Anregungsdichte bestimmt, die in Abschnitt 4.2 gezeigt sind. Dabei sind die gewählten Anregungsbedingungen so hoch, dass die Bandverbiegung hier völlig aufgehoben ist.

Um die Änderung in der Elektronenverteilung darzustellen, die durch den Anregepuls bewirkt wird, wird von allen Spektren der Anrege-Abfrage-Messung ein Referenzspektrum abgezogen (vergleiche Kapitel 3.2.1). Als Referenz wird ein Spektrum bei negativen Verzögerungszeiten verwendet, wo der Abfrage- dem Anregepuls vorangeht. Der Anregepuls führt daher nicht zu einer Veränderung der Elektronenverteilung, die durch den

Abfragepuls abgebildet wird. Man erhält so die Änderung der Verteilung aufgrund der Anregung mit Licht, was Einblick in die Elektronendynamik gibt.

Die Elektronendynamik unterscheidet sich für Elektronen in verschiedenen Zwischenzuständen. In Abbildung 4.10 sind Transienten für vier Zwischenzustandsenergien von $E_F + 0.8 \text{ eV}$ bis $E_F + 3.0 \text{ eV}$ gezeigt. Dabei bezieht sich hier E_F auf das Ferminiveau im Silberfilm (vergleiche Diskussion in Abschnitt 4.2). Die Transienten sind auf ihr Maximum normiert, um ihren Verlauf besser vergleichen zu können. Für Zwischenzustandsenergien

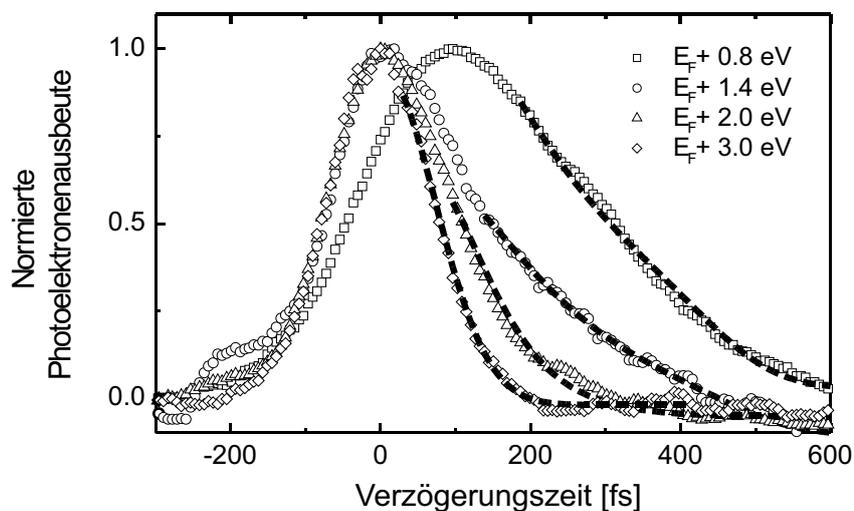


Abbildung 4.10: Anrege-Abfrage-Transienten bei verschiedenen Zwischenzustandsenergien. Die gestrichelten Linien entsprechen Fitkurven, die man bei der Anpassung an die abfallende Flanke erhält.

$E_F + 1.4 \text{ eV}$ bis $E_F + 3.0 \text{ eV}$ zeigen sie einen nahezu gleichen Anstieg der differentiellen Verteilung, ihr Maximum liegt etwa bei Verzögerungszeit Null. Der Abfall zu positiven Verzögerungszeiten hin unterscheidet sich dagegen deutlich. Der zeitliche Verlauf des Abfalls wird durch die Relaxationszeit der Elektronen bestimmt, die sich daraus bestimmen lässt. Die Transiente bei $E_F + 0.8 \text{ eV}$ unterscheidet sich deutlich von den drei anderen. Der Anstieg ist deutlich verlangsamt, das Maximum ist zu positiven Verzögerungszeiten hin verschoben und der Abfall ist langsamer.

Die Form der Transienten wird durch eine komplexe Relaxationsdynamik bestimmt. Dies macht es schwierig, Relaxationszeiten für die einzelnen Zustände zu extrahieren. Um die Messungen aber mit Ergebnissen anderer Gruppen vergleichen zu können, die Experimente an dünnen Silberfilmen [41] bzw. an Siliziumkristallen [114, 130–132] durch-

geführt haben, werden an die Transienten Kurven angepasst, die sich aus einem einfachen phänomenologischen Modell ergeben. Eine Gaussfunktion beschreibt die Kreuzkorrelationsbreite der Laserpulse. Innerhalb dieser Breite treffen beide Pulse auf die Probe, so dass die Elektronen gleichzeitig ein Pump- und ein Probepuls absorbieren können. Diese wird mit einer abfallenden Exponentialfunktion gefaltet, deren Zeitkonstante τ ein Mass für die Relaxationszeit des Elektrons in diesem Zustand ist. Weitere Effekte, wie zum Beispiel die Relaxation von Ladungsträgern von höheren Zuständen in den untersuchten Zustand oder den Einfluss unterschiedlicher Relaxationskanäle, werden nicht mitgenommen, obgleich sie im untersuchten System sicher zum Signal beitragen. Die extrahierten Werte geben jedoch wichtige Anhaltspunkte für die Diskussion.

In den zeitaufgelösten Messungen lässt sich ein Pump-Probe-Effekt für Zwischenzustandsenergien bis zu $E_i = 3.5$ eV nachweisen. Bei der Zwischenzustandsenergie $E_i = 3.2$ eV ist die Kreuzkorrelation von Anrege- und Abfragepuls zu positiven Verzögerungszeiten hin leicht verbreitert. Trotzdem wurde aus dieses Spektrum die Kreuzkorrelationsbreite zu 70 fs (FWHM) nach oben hin abgeschätzt, da dies für höhere Zwischenzustandsenergien wegen schlechter Statistik nicht möglich war. Dazu wurde an die Transiente bei $E_i = 3.2$ eV eine Gausskurve angepasst, aus deren Breite sich die Kreuzkorrelationsbreite der beiden Pulse ergibt. Eine deutlich kleinere Breite anzunehmen, ist nicht sinnvoll, da unser Lasersystem die hierfür notwendigen kürzeren Laserpulse nicht liefern kann. Zu kleineren Werten von E_i hin nimmt die Relaxationsrate ab. In Abbildung 4.10 sind für die Transienten jeweils auch die Kurven eingetragen, die sich aus der Anpassung der Fitfunktion an die jeweiligen Daten ergeben. Dabei war es nicht möglich, die komplette Kurvenform durch diese Funktion zu beschreiben. So führt die Faltung der Gaussfunktion mit einem exponentiellen Abfall schon bei relativ kurzen Relaxationszeiten zu einer Verschiebung des Maximums der Transiente, die jedoch durch die Kreuzkorrelationsbreite beschränkt ist. Eine solche Verschiebung findet man aber erst bei Zwischenzustandsenergien < 1.4 eV oberhalb E_F und auch für kleinere Zwischenzustandsenergien wird die Verschiebung durch den Fit überschätzt. Daher wurde die Kurve nur an die abfallende Flanke der Transiente angepasst. Zusätzlich kann die Dynamik nicht komplett durch einen einfachen exponentiellen Abfall beschrieben werden, was darauf hindeutet, dass sich hier zwei unterschiedliche Relaxationsprozesse überlagern. Dies sieht man in der Abweichung zwischen der Fitkurve und den Datenpunkten bei $E_i = 2.0$ eV. Für Verzögerungszeiten unterhalb von 200 fs liegt die Messkurve komplett unter der Fitkurve und weist einen deutlich

schnelleren Abfall auf. Für Verzögerungszeiten oberhalb von 200 fs liegt die Messkurve dagegen ganz oberhalb der Fitkurve, was einer längeren Relaxationszeit entspricht. Der Wert der Zeitkonstante τ liefert bei der Anpassung der Fitfunktion an diese Transiente also einen Mittelwert zwischen zwei deutlich unterschiedlichen Zeitkonstanten. Denkbar ist, dass in diesem Energiebereich sowohl die Dynamik im Silberfilm als auch im Substrat zum Signal beitragen, wobei sich die Relaxationszeit für die beiden Materialien deutlich unterscheidet. Dies zeigt auch der Vergleich der ermittelten effektiven Relaxationszeiten, der im folgenden gezeigt ist.

Die aus der Anpassung gewonnenen effektiven Relaxationszeiten sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Zum Vergleich sind auch Werte eingetragen, die für einen 15 nm dicken Silberfilm auf MgO veröffentlicht wurden [41]. Für hohe Zwischenzustandsenergien sind

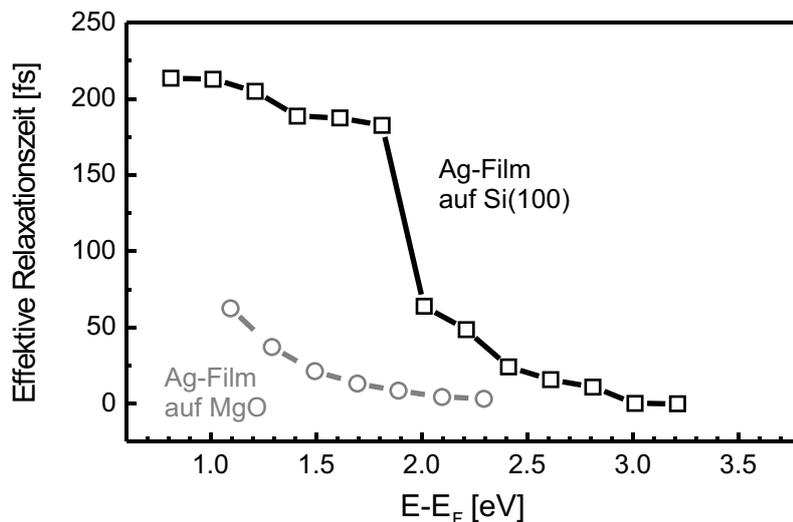


Abbildung 4.11: In schwarz sind die effektiven Relaxationszeiten für Ag auf Si(100) gezeigt. Zum Vergleich sind in grau Werte für einen 15 nm dicken Silberfilm auf MgO (aus [41]) eingetragen.

die Zeiten sehr klein, entsprechen also einer sehr schnellen Energierelaxation. Für abnehmende Werte von E_i nehmen die Relaxationszeiten zu und sind bis etwa $E_i = 2.2$ eV mit den mit 15 nm deutlich dickeren Silberfilm auf MgO [41] vergleichbar. Bei $E_i = 2.0$ eV steigen die Zeiten sprunghaft an, was andeutet, dass ab diesem Energiewert die Messung durch einen anderen Relaxationsweg dominiert wird. Bei diesem Energiewert ist in der Pump-Probe-Transiente in Abbildung 4.10 deutlich ein biexponentieller Abfall zu erkennen, was ebenfalls darauf hindeutet, dass sich hier zwei unterschiedliche Relaxati-

onsprozesse überlagern. Zu kleineren Zwischenzustandsenergien hin ist die Zeitkonstante relativ unabhängig von der Energie und beträgt circa 200 fs.

Bei noch kleineren Zwischenzustandsenergien unterhalb von $E_F + 0.5$ eV tritt ein völlig anderer Anrege-Abfrage-Effekt auf. Man erhält nicht eine Zunahme von Besetzung durch den Anregepuls sondern eine Abnahme. Abbildung 4.12 zeigt eine differentielle Transiente bei 0.4 eV oberhalb E_F , zum Vergleich ist auch die Transiente bei $E_F + 3.0$ eV eingetragen, deren Breite näherungsweise der Kreuzkorrelationsbreite von Anrege- und Abfragepuls entspricht. Deutlich ist die Abnahme an Photoelektronenausbeute bei Verzögerungszeit

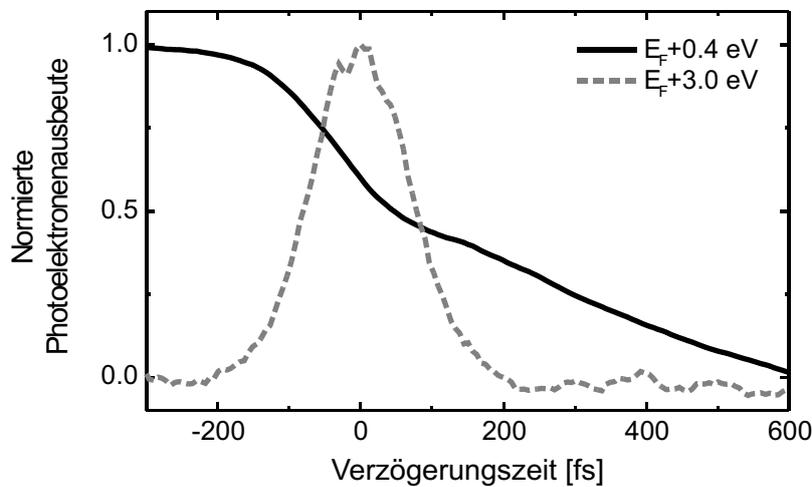


Abbildung 4.12: Transienten bei $E_F + 0.4$ eV und $E_F + 3.0$ eV

Null zu sehen. Auch zu längeren positiven Verzögerungszeiten hin ist eine weitere Abnahme der Photoelektronenausbeute zu sehen, eine Sättigung des Effektes ist innerhalb des untersuchten Bereichs von Verzögerungszeiten nicht zu erkennen. Der zeitliche Verlauf des Effekts teilt sich dabei in zwei Bereiche: eine schnelle Abnahme während der Anregung mit dem Pumpimpuls und eine weitere langsamere Abnahme zu positiven Verzögerungszeiten hin. Um den Effekt genauer zu untersuchen, ist es notwendig, Experimente deutlich längeren Verzögerungszeiten durchzuführen. Erste Messungen hierzu zeigen, dass erst nach 10 ps wieder eine Zunahme der Besetzung stattfindet. Die Rückkehr zum Ausgangszustand dauert länger als mehrere 100 ps. Es sind aber noch weitere Experimente geplant, um diese Effekte genauer zu untersuchen.

Insgesamt kann man in den zeitaufgelösten Zweifarb-Anrege-Abfrage-Messung drei Bereiche mit deutlich unterschiedlichem Relaxationsverhalten finden: Für Zwischenzu-

standsenergien von $E_F + 3.0$ eV hin zu kleineren Energien findet man eine Zunahme der Relaxationszeiten von wenigen fs bis zu etwa 50 fs bei $E_F + 2.0$ eV. Die beobachteten effektiven Relaxationszeiten sind dabei mit Werten von dickeren Silberfilmen auf einem isolierenden Substrat [41] vergleichbar. Bei $E_F + 2.0$ eV findet man einen abrupten Sprung der Relaxationszeiten zu deutlich größeren Werten. Bis etwa $E_F + 0.6$ eV bleiben diese Zeiten dann näherungsweise konstant bei etwa 200 fs. Unterhalb von etwa $E_F + 0.6$ eV zeigt sich ein komplett anderes Verhalten. Anstatt einer Zunahme der Besetzung aufgrund der Anregung mit dem Pumpimpuls erhält man eine Reduktion der Photoelektronenausbeute mit einer sehr langen Zeitkonstante im Bereich von 100 ps bis Nanosekunden. Hier muss ein komplett anderer Effekt zugrunde liegen als in Zwischenzuständen oberhalb von $E_F + 0.6$ eV. In Folgenden werden Effekte diskutiert, die zu dem beobachteten Relaxationsverhalten führen.

Diskussion

Das Relaxationsverhalten, das in den oben beschriebenen zeitaufgelösten Zweifarbpump-Probe-Messungen beobachtet wird, lässt sich in drei Bereiche unterschiedlicher Zwischenzustandsenergien aufteilen: unterhalb von $E_F + 0.6$ eV, zwischen $E_F + 0.6$ eV und $E_F + 2.0$ eV und oberhalb von $E_F + 2.0$ eV. Diese Aufteilung kann der Anregung von Ladungsträgern in unterschiedlichen Bereichen des Schichtsystems zugeordnet werden, was im Folgenden näher erläutert wird.

In Abschnitt 4.2 wird gezeigt, dass Anregung bei 4.65 eV Photonenenergie dominant zu Photoemission aus dem Siliziumsubstrat führt. Laserpulse dieser Photonenenergie werden in den zeitaufgelösten Photoemissionsexperimenten für den Abfrageschritt verwendet. Daher wird hier dominant die Anregung im Silizium abgefragt. Bei Anregung mit 3.1 eV Photonenenergie können Elektronen aufgrund der Bandlücke von 1.1 eV [123] nur bis zu Zwischenzustandsenergien von 2.0 eV angeregt werden (siehe Abbildung 4.13). Übergänge bei dieser Wellenlänge sind nur am Γ -Punkt möglich (vergleiche Abschnitt 4.2). In experimentellen Messungen wurde er zu 3.05 eV bestimmt [123]. Für n-dotiertes Silizium liegt das Fermi-niveau knapp unterhalb des Leitungsbandminimums, d.h. 1.1 eV oberhalb der Valenzbandmaximums. Durch die Absorption eines Photons mit 3.1 eV am Valenzbandmaximum können Elektronen daher bis maximal 2.0 eV oberhalb E_F angeregt werden. Entsprechend kann die Relaxationsdynamik in Siliziumsubstrat nur bis zu $E_F + 2.0$ eV

kleiner $E_F + 2.0\text{ eV}$ wird die Dynamik im Siliziumsubstrat abgefragt und man erhält Relaxationszeiten von etwa 200 fs, die mit Werten für reines Silizium aus der Literatur [114, 130–132] übereinstimmen. Die im Vergleich zu Metallen langen Relaxationszeiten sind darauf zurückzuführen, dass Relaxation in Halbleitern durch Elektron-Phonon-Streuung dominiert wird. Der Energieverlust pro Stoß ist mit etwa 40 meV deutlich kleiner als in Elektron-Elektron-Stößen, was zu einer langsameren Energielaxation führt. Dies bewirkt zusätzlich, dass auch bei sehr hohen Zwischenzustandsenergien die Relaxation von Ladungsträgern aus höheren Zuständen zum Pump-Probe-Signal beiträgt, was die Beschreibung der Dynamik erschwert.

Für Zwischenzustände oberhalb von $E_F + 2.0\text{ eV}$ wird die Dynamik im Silberfilm oder in Grenzflächenzuständen des Metall-Halbleiter-Kontaktes abgefragt. In beiden Fällen sind die beobachteten Relaxationszeiten für Zwischenzustandsenergien oberhalb von $E_F + 2.0\text{ eV}$ deutlich kürzer als im Siliziumkristall, da hier Elektron-Elektron-Streuung die Relaxationsdynamik dominiert. Sie liegen in der Größenordnung von Werten, die auf einem 15 nm dicken Silberfilm auf MgO ermittelt wurden [41], sind aber für alle Zwischenzustandsenergien größer. Letzteres betrifft insbesondere die Werte bei $E_F + 2.0\text{ eV}$ und $E_F + 2.2\text{ eV}$. Für diese Zwischenzustandsenergien sieht man in den Transienten einen biexponentiellen Abfall mit zwei unterschiedlichen Zerfallszeiten, die zum einen der Relaxation im Silberfilm, zum anderen der Relaxationszeit im Silizium entsprechen. Der Fit mit einem einfachen exponentiellen Abfall ergibt daher eine Zeit, die zwischen den zwei Zerfallszeiten liegt. Die so ermittelten Werte liegen oberhalb von Ergebnissen, die sich auf einem reinen Silberfilm ergeben.

Für Zwischenzustandsenergien unterhalb von $E_F + 0.6\text{ eV}$ beobachten wir eine völlig andere Dynamik: die Besetzung der Zustände nimmt aufgrund der Anregung mit 3.1 Photonenenergie nicht zu sondern ab. Dabei hat der Effekt eine sehr lange Zeitkonstante im Bereich von mehreren 100 ps bis zu Nanosekunden, die deutlich langsamer ist als Relaxation in Metallen oder im Leitungsband von Halbleitern (siehe oben). In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass in unseren Experimenten bei der Anregung mit 4.65 eV Photonenenergie Zustände bis etwa 0.4 eV oberhalb vom Fermi-niveau nachgewiesen werden, die bei unseren Anregeb-dingungen permanent besetzt sind. Dies äußerte sich durch eine lineare Abhängigkeit der Photoemissionsausbeute von der Laserfluenz (vergleiche Abbildung 4.5). Durch den Anrege-pulse werden daher Elektronen aus diesen Zuständen in

höher liegende Zustände angeregt, was zu einer Abnahme der Besetzung führt. Sowohl die Abnahme der Besetzung in Zuständen unterhalb von $E_F + 0.6 \text{ eV}$ als auch die Zunahme der Besetzung in Zwischenzustandsenergien bis zu $E_F + 3.5 \text{ eV}$ wird durch den Abfragepuls nachgewiesen. Die Dipolschicht, die die lange Lebensdauer dieser Zustände bewirkt und daher die Sättigung verursacht, ist auch für die langsame Wiederbesetzung durch höher angeregte Ladungsträger verantwortlich. Die angeregten Elektron-Loch-Paare werden im Bereich der Dipolschicht an der Grenzfläche getrennt. Die Wiederbesetzung von Zuständen an der Grenzschicht wird dadurch erschwert.

Interessanter Weise wurde ein vergleichbarer Effekt auch auf einer reinen Siliziumoberfläche am Leitungsbandminimum beobachtet [130]. Dort trat diese Abnahme bei sehr hohen Anregungsdichten auf, die dadurch gekennzeichnet sind, dass durch den Abfragepuls Photoemission in einem Zweiphotonenprozess möglich war. Dies entspricht den Anregungsbedingungen in unseren zeitaufgelösten Messungen. Die Zeitkonstante des Effektes lag dort wie in unseren Messungen im Bereich von Nanosekunden [130] und wurde dort der Relaxationszeit von Zuständen an der Oberfläche zugeordnet. Eine befriedigende Erklärung konnte von den Autoren jedoch nicht gegeben werden.

Die Untersuchung des Relaxationsverhaltens der gesättigten Zustände ermöglicht also Einblick in Ladungstransferprozesse an der Grenzfläche. Um besseren Einblick in die beobachtete Dynamik und die zugrunde liegende Effekte zu erhalten, sind jedoch noch weitere Messungen notwendig, insbesondere über deutlich längere Verzögerungszeiten hin. Zudem hat die Modellierung der Energierelaxation und des Ladungstransfers an der Grenzfläche zwischen Silber und Graphit in Kapitel 3 gezeigt, dass deutliche Unterschiede in den Anregungsbedingungen, der Zustandsdichte und der Relaxationsdynamik zu einem sehr effektiven und schnellen Ladungstransfer an der Grenzfläche führen kann. In zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Experimenten, in denen sowohl für den Anrege- wie für den Abfrageschritt Laserpulse mit 3.1 eV Photonenenergie verwendet wird, erhält man selektiv Einblick in die Ladungsträgerdynamik im Silberfilm. Ladungstransferprozesse aus dem Siliziumsubstrat in den Silberfilm sollten hier direkt in den Messergebnissen sichtbar sein.

Indem wir also in unseren zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Photoemissionsexperimenten für den Anregungsschritt Pulse mit 3.1 eV Photonenenergie und für den Abfrageschritt Pulse mit 4.65 eV Photonenenergie verwenden, können wir im Bereich von $E_F + 0.6 \text{ eV}$ bis $E_F + 2.0 \text{ eV}$ die Elektronenrelaxationsdynamik im Silizium untersuchen. Wir beob-

achten hier effektive Relaxationszeiten von 200 fs, die mit Literaturwerten für reines Silizium [114, 130, 131] übereinstimmen. Anregung in Zwischenzustandsenergien oberhalb von $E_F + 2.0$ eV ist für 3.1 eV Photonenenergie im Siliziumsubstrat nicht möglich. In den zeitaufgelösten Messungen wird hier die Relaxationsdynamik im Metallfilm oder in Grenzflächenzuständen beobachtet. Dabei stimmen die extrahierten Relaxationszeiten für diese Zwischenzustandsenergien gut mit Werten auf 15 nm dicken Silberfilmen auf einem isolierenden Substrat überein [41]. Zwischenzustände unterhalb von $E_F + 0.6$ eV sind in unseren Messungen permanent gesättigt. Daher wird hier nicht eine Besetzung der Zustände durch den Anregelaser beobachtet sondern eine Depopulation. Für die Wiederbesetzung aus höher liegenden Zuständen erhält man sehr lange Relaxationsdauern, die darauf zurückgeführt werden können, dass Elektronen und Löcher in der Dipolschicht an der Grenzfläche effektiv getrennt werden und daher nur langsam rekombinieren. Zum besseren Verständnis dieser Dynamik sind jedoch weitere Messungen notwendig, die dann mehr Einblick speziell in die Relaxations- und Ladungstransferprozesse an der Metall-Halbleiter-Grenzschicht ermöglichen.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass es mittels Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie in dem vorliegenden Schichtsystem eines ultradünnen kristallinen Silberfilms auf Silizium möglich ist, durch geeignete Wahl der Anregungswellenlänge gezielt die Dynamik in einzelne Bereiche des Systems zu untersuchen. Bei Anregung mit 3.1 eV Photonenenergie erhält man Photoemission aus dem Silberfilm, während man bei Anregung mit 4.65 eV Informationen über die Grenzschicht und das Siliziumsubstrat erhält. Intensitätsabhängige Messungen zeigen den Einfluss der optischen Anregung auf den Verlauf der Schottkybarriere an der Metall-Halbleiter-Grenzschicht. Dieser Effekt ist als Oberflächen-Photospannung bekannt [81, 82, 125–129]. Je mehr Photonen im Silizium absorbiert werden, umso mehr wird der Bandverlauf an der Grenzschicht verändert. Dies hat eine Verschiebung der niederenergetischen Abbruchkante des Spektrums hin zu kleineren Energien zur Folge. Die Anregung mit 4.65 eV Photonenenergie bewirkt zusätzlich eine Sättigung langlebiger Zustände an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche, was zu einer linearen Abhängigkeit der Photoemissionsausbeute von der Laserfluenz führt.

Zeitaufgelöste Zweifarb-Mehrphotonen-Photoemissionsmessungen machen es möglich, die Elektronendynamik an der Metall-Halbleiter-Grenzschicht und im Siliziumsubstrat zu untersuchen. Das Relaxationsverhalten der Ladungsträger zeigt dabei eine komplexe Dynamik, die grob in drei unterschiedliche Energiebereiche eingeteilt werden kann. Für Zwischenzustandsenergien oberhalb von $E_F + 2.0$ eV findet man Relaxationszeiten, die mit Werten von Silberfilmen auf isolierenden Substraten vergleichbar sind [41]. Für diesen Energiebereich kann also die Relaxationsdynamik im Silberfilm bzw. in kurzlebigen Grenzflächenzuständen untersucht werden. Für tiefer liegende Zwischenzustandsenergien dominiert dagegen die Elektronendynamik im Silizium die Messungen mit Relaxationszeiten, die mit Werten von reinen Siliziumsubstraten vergleichbar sind [114, 130, 131]. Für sehr niedrige Zwischenzustandsenergien < 0.6 eV sind die Zustände in unseren Messungen permanent besetzt und man erhält eine Reduktion der Besetzung nach der Anregung mit Licht, wobei die beobachteten Relaxationszeiten im Bereich von mehreren 100 Piko- bis Nanosekunden liegt. Solch lange Zeiten sind aus Rekombinationsprozessen an der Dipolschicht von Metall-Halbleiter-Grenzflächen bekannt; man erhält hier daher direkten Einblick in die Ladungsträgerdynamik an der Grenzschicht des untersuchten Schichtsystems. Hier sind jedoch noch weitere Messungen notwendig, um die beteiligten Relaxations- und Ladungstransferprozesse besser zu verstehen.

Zeitaufgelöste Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie ist also sehr gut geeignet, Einblick in des komplexe Relaxationsverhalten eines Schichtsystems zu erhalten. Der Nachweis, dass die Anregung von Ladungsträgern im Silizium massiv zum beobachteten Relaxationsverhalten beiträgt, ist auch für photochemische Prozesse auf dünnen Silberfilmen von großer Bedeutung. Die vorliegenden Messungen unterstützen die Annahme, dass heiße Ladungsträger aus dem Siliziumsubstrat nennenswert zur beobachteten Photo-desorptionsausbeute von dünnen Silberfilmen beiträgt [44]. Die deutlich langsamere Relaxationszeiten im Silizium im Vergleich zum Silberfilm führen dabei zu einer Erhöhung der Ausbeute. Die Modellierung der Energierelaxation und des Ladungstrfers an der Grenzfläche zwischen Silber und Graphit in Kapitel 3 hat gezeigt, dass deutliche Unterschiede in den Anregungsbedingungen, der Zustandsdichte und der Relaxationsdynamik zu einem sehr effektiven und schnellen Ladungstransfer an der Grenzfläche führen kann. Auch im System Silber auf Silizium wurden in dieser Arbeit solche Unterschiede festgestellt, so dass auch hier ein Ladungstransfer zwischen den Schichten wahrscheinlich ist. Dieser Prozess konnte in den vorliegenden Messungen noch nicht nachgewiesen werden. In

zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Experimenten, in denen sowohl für den Anrege- wie für den Abfrageschritt Laserpulse mit 3.1 eV Photonenenergie verwendet wird, erhält man selektiv Einblick in die Ladungsträgerdynamik beitragen. Ladungstransferprozesse aus dem Siliziumsubstrat in den Silberfilm sollten hier direkt in den Messergebnissen sichtbar sein. Solche Messungen sind momentan in Vorbereitung. Insgesamt liefert die vorliegende Untersuchung des Relaxationsverhaltens in dünnen Silberfilmen auf Silizium auch wertvolle Einblicke in die Photochemie an Oberflächen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den ultraschnellen Transport und die Energielaxation von Ladungsträgern an der Grenzfläche von heterogenen Systemen zu untersuchen. Dabei wurde gezeigt, dass zeitaufgelöste Zweifarbb-Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie eine gute Methode ist, um Einblick in das Relaxationsverhalten und den dynamischen Ladungsträgertransport in den untersuchten Systemen zu erhalten. Es werden Messungen an zwei unterschiedlichen Systemen vorgestellt: Silbernanoteilchen auf Graphit und ultradünne Silberfilme auf Silizium.

Die Untersuchung von heterogenen Systemen wie geträgerten Nanoteilchen erfordert einen selektiven Photoemissionsprozess, d.h. es muss möglich sein, Photoemission von den Nanoteilchen bzw. vom Silberfilm und vom Substrat zu trennen. Für Silbernanoteilchen auf Graphit kann dies erreicht werden, indem die Abfragewellenlänge auf die Resonanz des Plasmon-Polaritons abgestimmt wird. So erhält man dominant Photoemission von den Nanoteilchen, Photoemission vom Graphit kann dagegen vernachlässigt werden. Die transiente Elektronenverteilung in den Nanoteilchen kann aus der Form der Photoemissionsspektren bestimmt werden. Die transiente Verschiebung der Spektren gibt Aufschluss über die Auf- oder Entladung des Nanoteilchens. Dadurch wird es hier möglich, zeitaufgelöste Photoemissionsspektroskopie als ultraschnelle Sonde im Nanometerbereich zu verwenden.

Zusammen mit einem Modell für die Relaxation und den Ladungstransfer ist es möglich, quantitative Ergebnisse für die Kopplung zwischen Nanoteilchen und Substrat zu erhalten. Das vorgestellte semiempirische Modell enthält dabei zusätzlich zu Termen für die Relaxation in Nanoteilchen und Substrat die Möglichkeit eines zeitabhängigen Ladungstrfers zwischen Teilchen und Substrat. Die Kopplung wird durch eine Tunnelbarriere beschrieben, deren starke Energieabhängigkeit der Transferwahrscheinlichkeit die experimentellen Ergebnisse gut wiedergibt. Die Stärke des Ladungstrfers und das zeitabhängige Verhalten sind dabei stark von den gewählten Parametern für die Tunnelbarriere abhängig.

Insbesondere zeigt der Vergleich der Simulationsergebnisse mit dem Experiment, dass transienter Ladungstransfer ein wichtiger Effekt ist und die Kühlungsdynamik, die im Elektronengas der Nanoteilchen beobachtet wird, wesentlich beeinflusst.

Auch im Fall der ultradünnen Silberfilme auf Silizium ist es durch gezielte Wahl der Wellenlängen möglich, die Photoelektronenausbeute selektiv dem Silberfilm oder dem Siliziumsubstrat zuzuordnen. Bei Anregung mit 3.1 eV Photonenenergie dominiert Photoemission aus dem Silberfilm, während es bei Anregung mit 4.65 eV möglich ist, Informationen über die Grenzschicht und das Siliziumsubstrat zu erhalten. Intensitätsabhängige Messungen zeigen den Einfluss der optischen Anregung auf den Verlauf der Schottkybarriere an der Metall-Halbleiter-Grenzschicht. Dieser Effekt ist als Oberflächen-Photospannung bekannt [81, 82, 125–129]. Mit zunehmender Intensität reicht die Bandverbiegung immer weniger weit in das Substrat hinein, bis eine sogenannte flat band-Bedingung erreicht ist, wo der Bandverlauf komplett flach ist. Die Anregung mit 4.65 eV Photonenenergie bewirkt zusätzlich eine Sättigung langlebiger Zustände an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche, was zu einer linearen Abhängigkeit der Photoemissionsausbeute von der Laserfluenz führt.

Zeitaufgelöste Zweifarb-Mehrphotonen-Photoemissionsmessungen machen es möglich, die Elektronendynamik an der Metall-Halbleiter-Grenzschicht und im Siliziumsubstrat zu untersuchen. Das Relaxationsverhalten der Ladungsträger zeigt dabei eine komplexe Dynamik, die auf die Anregung von Ladungsträgern in unterschiedlichen Bereichen zurückgeführt werden kann. Dabei dominiert für verschiedene Zwischenzustandsenergien die Dynamik entweder aus dem Film, der Grenzschicht oder dem Siliziumsubstrat, so dass das Relaxationsverhalten grob in drei unterschiedliche Energiebereiche eingeteilt werden kann. Im Silizium können aufgrund der Bandlücke mit 3.1 eV Photonenenergie Elektronen nur bis zu Zwischenzustandsenergien von $E_F + 2.0\text{ eV}$ angeregt werden. Für tiefer liegende Zwischenzustandsenergien dominiert entsprechend das Signal aus dem Siliziumsubstrat, so dass man dort Einblick in die Elektronendynamik erhält. In der Tat stimmen die Relaxationszeiten, die man aus den zeitaufgelösten Messungen bestimmt, mit Werten von reinen Siliziumsubstraten überein [114, 130, 131].

Für Zwischenzustandsenergien oberhalb von $E_F + 2.0\text{ eV}$ findet man überwiegend Anregung im Silberfilm, so dass für diesen Energiebereich die Relaxationsdynamik dort selektiv untersucht werden kann. Die Relaxationszeiten für diese Energien entsprechen Werten von Silberfilmen auf einem isolierenden Substrat [41]. Für sehr niedrige Zwischen-

zustandsenergien unterhalb von $E_F + 0.6$ eV sind die Zustände wegen der vorliegenden experimentellen Bedingungen permanent besetzt. Der Anregepuls regt Elektronen aus diesen Zuständen an und führt daher in diesem Bereich zu einer Reduktion der Besetzung nach der Anregung mit Licht. Die Zeitkonstante für die Wiederbesetzung liegt im Bereich von mehreren 100 ps bis Nanosekunden. Solch lange Zeiten sind aus Rekombinationsprozessen an der Dipolschicht von Metall-Halbleiter-Grenzflächen bekannt; man erhält hier daher direkten Einblick in die Ladungsträgerdynamik an der Grenzschicht des untersuchten Schichtsystems. Zeitaufgelöste Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie ist also sehr gut geeignet, das komplexe Relaxationsverhalten und den Ladungsträgertransfer an der Grenzfläche eines Schichtsystems zu untersuchen.

Der Nachweis, dass die Anregung von Ladungsträgern im Silizium massiv zum beobachteten Relaxationsverhalten beiträgt, ist auch für photochemische Prozesse auf dünnen Silberfilmen von großer Bedeutung. Die vorliegenden Messungen unterstützen die Annahme, dass auch heiße Ladungsträger aus dem Siliziumsubstrat zur Oberfläche des Silberfilms gelangen und dort Photodesorption der absorbierten NO_2 -Moleküle verursachen [44]. Die deutlich langsamere Energierelaxation im Silizium im Vergleich zum Silberfilm führt dabei zu einer Erhöhung der Ausbeute. Die vorliegende Untersuchung des Relaxationsverhaltens in dünnen Silberfilmen auf Silizium liefert daher auch wertvolle Einblicke in die Photochemie an Oberflächen.

Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zum Relaxationsverhalten und Transfer von Ladungsträgern in unterschiedlichen Heterosystemen bieten interessante Ansatzpunkte für weitere Arbeiten. Weitere Experimente an Silbernanoteilchen auf Graphit bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten und Teilchengrößen machen es möglich, das vorgestellte Modell weiter zu testen und gegebenenfalls anzupassen. Zusätzlich lässt sich aus diesen Messungen mehr Einblick in die Wechselwirkung von Nanoteilchen und Substrat gewinnen. Außerdem kann man die Kopplung gezielt beeinflussen. Einerseits kann der Transfer komplett unterbunden werden, indem als Substrat ein Isolator verwendet wird. Dies sollte zu einem veränderten Relaxationsverhalten führen. Andererseits können passivierte Nanoteilchen verwendet werden, d.h. Nanoteilchen, die durch eine Molekülhülle

vom Substrat getrennt sind. Durch den vergrößerten Abstand von Teilchen und Substrat sollte auch das Kopplungsverhalten verändert sein. Verwendet man zur Passivierung unterschiedliche Moleküle, ist es zudem denkbar, in solchen zeitaufgelösten Messungen mehr über den Ladungstransfer in Molekülen zu lernen, was für den Bereich der molekularen Elektronik von großem Interesse ist.

Die Modellierung der Energierelaxation und des Ladungstransfers an der Grenzfläche zwischen Silber und Graphit zeigt, dass deutliche Unterschiede in den Anregungsbedingungen, der Zustandsdichte und der Relaxationsdynamik zwischen den beiden Teilsystemen zu einem sehr effektiven und schnellen Ladungstransfer an der Grenzfläche führen. Auch im System Silber auf Silizium wurden in dieser Arbeit Unterschiede in den Anregungsbedingungen und der Relaxationsdynamik festgestellt, so dass auch hier ein Ladungstransfer zwischen den Schichten wahrscheinlich ist. Dieser Prozess konnte in den vorliegenden Messungen noch nicht nachgewiesen werden. In zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Experimenten, in denen sowohl für den Anrege- wie für den Abfrageschritt Laserpulse mit 3.1 eV Photonenenergie verwendet werden, erhält man selektiv Einblick in die Ladungsträgerdynamik im Silberfilm. Ladungstransferprozesse aus dem Siliziumsubstrat in den Silberfilm sollten hier direkt in den Messergebnissen sichtbar sein. Solche Messungen sind momentan in Vorbereitung.

Die Messungen an ultradünnen Silberfilmen auf Silizium zeigen zudem, dass man bei sehr kleinen Zwischenzustandsenergien direkt Einblick in die Relaxations- und Ladungstransferdynamik an der Grenzfläche erhalten kann, die durch sehr lange Zeitkonstanten gekennzeichnet sind. Hier sind weitere Messungen nötig, um die beteiligten Prozesse genauer verstehen zu können. Zudem steht bisher die Untersuchung von Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken des Silberfilms aus. Die in [44] gezeigten Photodesorptionsexperimente weisen eine eindeutige Schichtdickenabhängigkeit auf, wobei der Photodesorptionsquerschnitt für kleiner werdende Schichtdicken zunimmt. Es ist daher interessant, ob die Ergebnisse der zeitaufgelösten Mehrphotonen-Photoemissionsexperimente diese Schichtdickenabhängigkeit wiedergeben können. Durch eine verbesserte Probenpräparation sollte es zudem möglich sein, auch Quantisierungseffekte in den Filmen nachzuweisen. Insbesondere wären zeitaufgelöste Messungen zum Relaxationsverhalten der Quantenzustände interessant. Für das untersuchte System Ag auf Silizium gibt es hierfür noch keine Ergebnisse in der Literatur.

Der Einsatz von speziell geformten Laserpulsen stellt eine interessante Weiterentwicklung der vorgestellten zeitaufgelösten Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie dar. In Simulationen wurde gezeigt, dass durch die Wechselwirkung von polarisationsgeformten Laserpulsen mit einer metallischen Nanostruktur erreicht werden kann, die räumliche und zeitliche Entwicklung des optischen Nahfeldes zu kontrollieren [133, 134]. Die Verwendung eines selbst lernenden Algorithmus macht es möglich, das Feld für spezielle Anforderungen zu optimieren. Dadurch können Anrege- und Abfrageschritt nicht nur zeitlich sondern auch räumlich getrennt erfolgen [134]. Der Bereich, in dem angeregt wird, kann für beide Anregungsschritte auf Längen unterhalb des Beugungslimits beschränkt werden; der räumliche Abstand zwischen beiden Bereichen reicht bis zu einigen Nanometern. Dies macht es möglich, Energie- oder Ladungstransferprozesse auch räumlich mit einer Auflösung im Nanometerbereich direkt zu untersuchen. Erste Versuche einer experimentellen Umsetzung verlaufen vielversprechend.

6 Conclusion and Outlook (English Version)

The goal of the present work was the investigation of ultrafast transport and energy relaxation of excited carriers at interfaces. It was shown that time-resolved two-color multi-photon photoemission spectroscopy is a powerful method to get insight in relaxation dynamics and transient charge transfer. Measurements at two different systems were presented: Ag nanoparticles on graphite and ultraflat Ag films on Si(100).

The investigation of a heterogeneous system requires a selective photoemission processes, *i.e.* the photoemission yield can be attributed to emission either from the nanoparticles/film or from the substrate. In measurements on Ag nanoparticles on graphite this can be achieved by tuning the probe wavelength to the plasmon polariton resonance. This results in predominate photoemission from the nanoparticles. Photoemission from the graphite can be neglected. The transient electron distribution can be extracted from the shape of the photoemission spectra. The transient shift of the spectra gives information on the charging and discharging of the nanoparticle. This makes it possible to use time-resolved photoemission spectroscopy as ultrafast probe on a nanometer scale.

It is shown that the combination of the experimental results with a model yields quantitative results for the coupling of nanoparticle and substrate. Therefore, the presented semi-empirical model includes terms for transient charge transfer between particle and substrate in addition to terms for the relaxation dynamics in both the Ag nanoparticle and the graphite. The coupling is described by a tunnel barrier. The strong energy dependence of the transfer rate of such a barrier is needed to reproduce the experimental findings. The charge transfer dynamics depend strongly on the parameters used in the simulation. Especially, it is shown that transient charge transfer can not be neglected

in our measurements and influences significantly the electron gas cooling dynamics in nanoparticles.

On ultraflat Ag films on silicon selective photoemission can be achieved as well using adequate wavelengths. Excitation at 3.1 eV photon energy leads prominently to photoemission from the Ag film while at 4.65 eV excitation photoemission from the Si substrate or the interface is dominating. Intensity dependent measurements show that optical excitation influences the Schottky barrier at the metal-semiconductor-interface. This effect is known as surface photovoltage [81, 82, 125–129]. At increasing intensity the range of band bending into the substrate is reduced until flat band conditions are obtained. In addition excitation at 4.65 eV leads to saturation of long lived interface states which results in a linear intensity dependence of the photoemission yield.

Time-resolved two-color multi-photon photoemission spectroscopy on Ag films on Si gives insight in the electron dynamics at the metal-silicon interface. The relaxation dynamics show a complex behavior as excitation and relaxation in different parts of the system contribute to the signal. For different intermediate state energies the results can be attributed to either the Ag film, the Si substrate or the interface. Because of the band gap in silicon electrons can be excited in intermediate states up to $E_F + 2.0$ eV. Therefore, for lower energies one gets information on relaxation dynamics in the silicon. Indeed, the extracted effective relaxation times match values which are reported for uncovered Si substrates [114, 130, 131]. At intermediate state energies above $E_F + 2.0$ eV excitation takes place predominantly in the Ag film. In this energy range one gets therefore insight in the relaxation dynamics of the film. The extracted effective relaxation times match values reported für 15 nm Ag films on a isolating substrate [41].

At intermediate state energies under $E_F + 0.6$ eV the states are permanently populated due to our experimental conditions. Thus, the pump excitation leads to a reduction of the population in these states. The repopulation has a time constant of several 100 ps up to nanoseconds. These time constant matches values for recombination processes at the dipol layer near a metal-semiconductor interface. The experimental results in this region of intermediate state energies yields direct information of relaxation and charge transfer processes at the interface. Time-resolved multi-photon photoemission spectroscopy is a good method to investigate the complex relaxation behavior and charge transfer dynamics at the interface of a heterogeneous system.

The fact that carrier excitation in the silicon substrate contributes substantially to the observed relaxation dynamics is important for the discussion of photochemical processes at the Ag film surface. The presented work supports the assumption that hot carriers from the silicon substrate reach the Ag film surface and there cause photodesorption of NO₂ molecules [44]. The slower energy relaxation in the silicon substrate compared to the Ag film leads to an increase of the photodesorption cross section. Thus, the presented investigation of the relaxation dynamics in thin Ag films on silicon gives important information on photoinduced chemical processes at surfaces.

Outlook

The results on electron relaxation and charge transfer presented in this work offer interesting starting points for future projects. Further measurements on Ag nanoparticles on graphite at different laser fluences and particles sizes offer the opportunity to refine the presented model. In addition one can get more insight into the coupling between nanoparticle and substrate. As well the coupling can be influenced by the sample preparation. Charge transfer can be omitted by using an insulating substrate resulting in a change of the observed relaxation dynamics. On the other hand, passivated nanoparticles can be used in the preparation. Here, the nanoparticles are separated by a molecular layer from the substrate. The greater distance between particle and substrate leads to a different coupling. Furthermore, using different molecules for the passivation one can get information on the charge transfer dynamics in molecules. This is of great interest in the framework of molecular electronics.

The modelling of the energy relaxation and charge transfer dynamics at the interface between Ag and graphite shows that differences in the excitation density, the density of states and the relaxation dynamics between both parts of the system can lead to an efficient ultrafast charge transfer at the interface. In Ag films on silicon such differences in excitation density and relaxation dynamics as well as in the density of states exist as is shown in this work. Therefore, charge transfer between the substrate and the Ag film is likely. However, this process could not be detected in our measurements. Time-resolved pump-probe measurements where laser pulses at 3.1 eV photon energy are used both as pump and probe excitation give selectively information on the relaxation dynamics in the

Ag film. Here it should be possible to detect charge transfer from the substrate into the film directly. Such measurements are in preparation.

The measurements on ultraflat Ag films on silicon show as well that one can gain information on the relaxation and charge transfer dynamics at the interface from the pump-probe transients at small intermediate state energies. They reveal very long time constants of the order of nanoseconds. Here more work is necessary to understand the processes involved in more detail. As well no measurements on Ag films of various thicknesses are presented. Photodesorption measurements reported in [44] show that the photodesorption cross section increases for decreasing thicknesses. The results from time-resolved multi-photoemission experiments should reflect this dependence. An improved sample preparation should result in films where the thickness is more homogeneous. Quantization effects such as quantum well states then can be detected in our measurements. Time-resolved measurements will give information on the relaxation dynamics of the quantum well states. For Ag films on silicon no results are shown in the literature.

The application of pulse shaping on laser pulses opens a variety of new possibilities for time-resolved multi-photon photoemission spectroscopy. It was shown in simulations [133, 134] that the interaction of polarization-shaped laser pulses with a metal nanostructure makes it possible to control the spatial and temporal evolution of the optical near field. Employing a learning algorithm, the field is tailored such that pump and probe excitation occur at different positions and at different times. Both excitations can be restricted to subdiffraction extensions and are separable on a nanometer length scale. This enables the direct spatial probing of nanoscale energy transfer or charge transfer processes. First experimental tests are very promising.

Anhang

A Schottkykontakt

Bringt man einen Halbleiter in Kontakt mit einem Metall, ist das System auf Grund der unterschiedlichen Lagen der Fermi-niveaus im Halbleiter und Metall zunächst im thermodynamischen Nichtgleichgewicht. Ein Gleichgewicht stellt sich durch die Diffusion von Ladungsträgern ein. Es bildet sich eine Raumladungszone an der Grenzschicht. Die Ein-

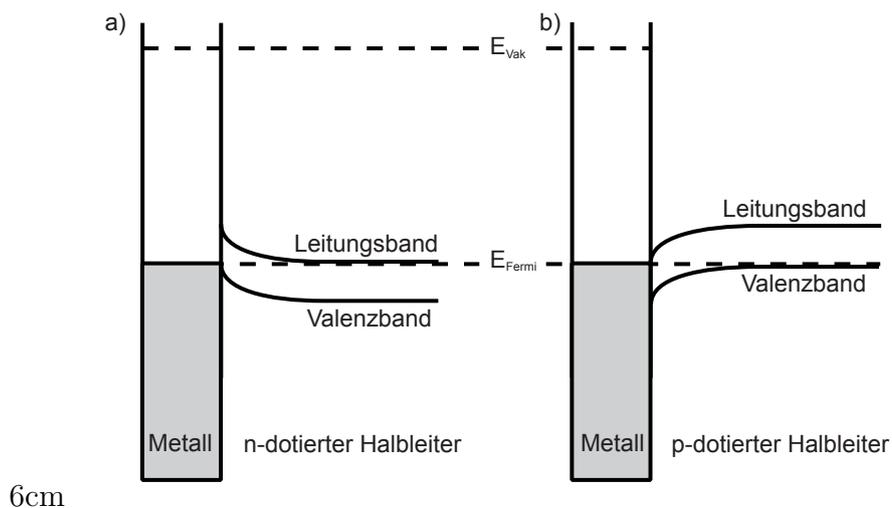


Abbildung A.1: Bandverbiegung eines Metall-Halbleiterkontakt für einen a) n-dotierten und b) p-dotierten Halbleiter

dringtiefe des elektrischen Feldes ins Metall wird durch die Thomas-Fermi-Abschirmlänge bestimmt. Diese beträgt aufgrund der hohen Elektronendichte in Metalle weniger als ein Ångström und kann daher vernachlässigt werden. Für Halbleiter ist die Abschirmung durch die Debyelänge gegeben und von der Dotierung und der Temperatur abhängig und liegt typischerweise im Bereich zwischen 10 nm und 100 nm [112]. Die Raumladungszone reicht also nennenswert in den Halbleiter hinein und bewirkt eine Verschiebung der Bänder. Die Richtung der Potentialänderung ist dabei von der Dotierung abhängig. Bei

n-Dotierung befindet sich ein Elektron der Valenzschale des Donatoratoms im Leitungsband, da es keine Bindung eingeht. Bei Diffusion der Elektronen im Leitungsband bleiben also die einfach positiv geladenen Atome des Donators zurück. Dies bewirkt eine Potentialänderung, die zu einem Anheben der Bänder an der Grenzfläche führt (A.1a). Bei p-dotierten Halbleitern ergibt sich entsprechend eine Bandverbiegung nach unten (A.1b). Die Höhe der Potentialbarriere Φ_b , die sich an der Metall-Halbleiter-Grenzschicht bildet, ist bei dieser Betrachtung nur durch den Unterschied der Elektronenaffinität χ des Halbleiters und der Austrittsarbeit Φ des Metalls gegeben: $\Phi_b = \Phi - \chi$ (Schottky-Modell). Dies ist für die meisten Metall-Halbleiter-Kombinationen nicht gegeben [112]. Dieses Verhalten wird im Bardeen-Modell beschrieben. Die Ursache für die Abweichung vom Schottky-Modell liegt in geladenen Grenzflächenzuständen, die zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Dadurch entsteht eine zusätzliche Dipolschicht, die an der Grenzfläche einen Potentialsprung und damit eine Änderung der Barrierenhöhe um diesen Wert bewirkt. Die Zustandsdichte dieser Grenzflächenzustände ist sehr groß und auch im Bereich der Halbleiterbandlücke von Null verschieden. Daher findet man in der Grenzschicht besetzte Zustände bis hin zum Fermi-Niveau. Eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Elektronenkonzentration im Halbleiter durch eine Änderung der Dotierung oder durch eine Anregung von Ladungsträgern erhöht oder verkleinert zwar die Zahl der Elektronen in den Grenzflächen-Zuständen, die Lage des Fermi-Niveaus bleibt aber praktisch unverändert und damit auch der Bandverlauf direkt an der Grenzfläche. Die Zahl und Art dieser Zustände hängt empfindlich von der Wahl der verwendeten Materialien und der Präparation der Probe ab. Dies bewirkt, dass sich die Höhe der Schottkybarriere zwischen einzelnen Systemen und bei unterschiedlichen Herstellungsmethoden auch für das gleiche Schichtsystem um mehrere 100 meV unterscheiden kann [112].

Literaturverzeichnis

- [1] G. H. BROWN
Photochromism, Band III von *Techniques of Chemistry*
Wiley - Interscience, New York (1971)
- [2] R. W. SCHOENLEIN, J. G. FUJIMOTO, G. L. EESLEY und T. W. CAPEHART
Femtosecond Relaxation Dynamics of Image-Potential States
Phys. Rev. B **43** (6), 4688–4698 (1991)
- [3] J. DEISENHOFER, O. EPP, K. MIKI, R. HUBER und H. MICHEL
Structure of the Protein Subunits in the Photosynthetic Reaction Centre of Rhodospseudomonas Viridis at 3 Å Resolution
Nature **318** (6047), 618–624 (1985)
- [4] J. LEHMANN
Zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoemissions-Spektroskopie an Graphitoberflächen und an Silbernanoteilchen auf Graphit
Doktorarbeit, Universität Würzburg (1999)
- [5] S. VOLL
Ultrakurzzeitspektroskopie an Nanoteilchen auf Oberflächen
Doktorarbeit, Universität Würzburg (2000)
- [6] M. MERSCHDORF
Femtodynamics in Nanoparticles – The Short Lives of Excited Electrons in Silver
Doktorarbeit, Universität Würzburg (2002)
- [7] H. OSMAN, J. SCHMIDT, K. SVENSSON, R. E. PALMER, Y. SHIGETA und J. P. WILCOXON
STM studies of passivated Au nanocrystals immobilised on a passivated Au(111) surface: ordered arrays and single electron tunnelling
Chem. Phys. Lett. **330** (1-2), 1–6 (2000)

- [8] T. OHGI, H. Y. SHENG, Z. C. DONG, H. NEJOH und D. FUJITA
Charging effects in gold nanoclusters grown on octanedithiol layers
Appl. Phys. Lett. **79** (15), 2453–2455 (2001)
- [9] C. K. SUN, F. VALLEE, L. ACIOLI, E. P. IPPEN und J. G. FUJIMOTO
Femtosecond investigation of electron thermalization in gold
Phys. Rev. B **48** (16), 12365–12368 (1993)
- [10] R. H. M. GROENEVELD, R. SPRIK und A. LAGENDIJK
Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au
Phys. Rev. B **51** (17), 11433–11445 (1995)
- [11] W. S. FANN, R. STORZ, H. W. K. TOM und J. BOKOR
Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films
Phys. Rev. Lett. **68** (18), 2834–2837 (1992)
- [12] M. AESCHLIMANN, S. PAWLIK und M. BAUER
Femtosecond time-resolved measurement of electron relaxation at metal surfaces
Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **99** (12), 1504–1508 (1995)
- [13] H. PETEK und S. OGAWA
Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals
Prog. Surf. Sci. **56** (4), 239–310 (1997)
- [14] E. KNOESEL, A. HOTZEL und M. WOLF
Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects
Phys. Rev. B **57** (20), 12812–12824 (1998)
- [15] A. THON, M. MERSCHDORF, W. PFEIFFER, T. KLAMROTH, P. SAALFRANK und D. DIESING
Photon-assisted tunneling versus tunneling of excited electrons in metal-insulator-metal junctions
Appl. Phys. A **78** (2), 189–199 (2004)
- [16] J. LEHMANN, M. MERSCHDORF, W. PFEIFFER, A. THON, S. VOLL und G. GERBER
Silver nanoparticles on graphite studied by femtosecond time-resolved multiphoton photoemission
J. Chem. Phys. **112** (12), 5428–5434 (2000)

-
- [17] J. LEHMANN, M. MERSCHDORF, W. PFEIFFER, A. THON, S. VOLL und G. GERBER
Surface plasmon dynamics in silver nanoparticles studied by femtosecond time-resolved photoemission
Phys. Rev. Lett. **85** (14), 2921–2924 (2000)
- [18] M. MERSCHDORF, W. PFEIFFER, A. THON, S. VOLL und G. GERBER
Photoemission from multiply excited surface plasmons in Ag nanoparticles
Appl. Phys. A **71** (5), 547–552 (2000)
- [19] M. SCHARTE, R. PORATH, T. OHMS, M. AESCHLIMANN, J. R. KRENN,
H. DITLBACHER, F. R. AUSSENEGG und A. LIEBSCH
Do Mie plasmons have a longer lifetime on resonance than off resonance?
Appl. Phys. B **73** (4), 305–310 (2001)
- [20] A. TANAKA, T. NAGASAWA, Y. TAKEDA, N. J. WATKINS und Y. L. GAO
Time-resolved two-photon photoemission study of dodecanethiolate-passivated Ag nanoparticles
J. Phys. Soc. Jap. **71** (12), 3098–3099 (2002)
- [21] M. MERSCHDORF, C. KENNERKNECHT, K. WILLIG und W. PFEIFFER
Transient electron energy distribution in supported Ag nanoparticles
New J. Phys. **4** (2002)
- [22] M. MERSCHDORF, W. PFEIFFER, S. VOLL und G. GERBER
Electron gas cooling in Ag nanoparticles on graphite
Phys. Rev. B **68** (15) (2003)
- [23] C. K. SUN, F. VALLEE, L. H. ACIOLI, E. P. IPPEN und J. G. FUJIMOTO
Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold
Phys. Rev. B **50** (20), 15337–15348 (1994)
- [24] W. S. FANN, R. STORZ, H. W. K. TOM und J. BOKOR
Electron thermalization in gold
Phys. Rev. B **46** (20), 13592–13595 (1992)
- [25] T. HERTEL und G. MOOS
Electron-phonon interaction in single-wall carbon nanotubes: A time-domain study
Phys. Rev. Lett. **84** (21), 5002–5005 (2000)
- [26] M. MERSCHDORF, C. KENNERKNECHT und W. PFEIFFER
Collective and single-particle dynamics in time-resolved two-photon photoemission
Phys. Rev. B **70** (19) (2004)

- [27] N. D. FATTI, C. FLYTZANIS und F. VALLEE
Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system
Appl. Phys. B **68** (3), 433–437 (1999)
- [28] T. MILLER, A. SAMSAVAR, G. E. FRANKLIN und T. C. CHIANG
Quantum-well states in a metallic system - Ag on Au(111)
Phys. Rev. Lett. **61** (12), 1404–1407 (1988)
- [29] P. D. JOHNSON
Spin-polarized photoemission-studies of magnetic quantum-well states
J. Magn. Magn. Mater. **148** (1-2), 167–171 (1995)
- [30] J. D. MCNEILL, R. L. LINGLE, N. H. GE, C. M. WONG, R. E. JORDAN und C. B. HARRIS
Dynamics and spatial distribution of electrons in quantum wells at interfaces determined by femtosecond photoemission spectroscopy
Phys. Rev. Lett. **79** (23), 4645–4648 (1997)
- [31] G. NEUHOLD und K. HORN
Depopulation of the Ag(111) surface state assigned to strain in epitaxial films
Phys. Rev. Lett. **78** (7), 1327–1330 (1997)
- [32] J. J. PAGGEL, T. MILLER und T. C. CHIANG
Quantum-well states as Fabry-Perot modes in a thin-film electron interferometer
Science **283** (5408), 1709–1711 (1999)
- [33] T. C. CHIANG
Photoemission studies of quantum well states in thin films
Surf. Sci. Rep. **39** (7-8), 183–235 (2000)
- [34] L. ABALLE, C. ROGERO, P. KRATZER, S. GOKHALE und K. HORN
Probing interface electronic structure with overlayer quantum-well resonances: Al/Si(111)
Phys. Rev. Lett. **8715** (15) (2001)
- [35] A. ARRANZ, J. F. SANCHEZ-ROYO, J. AVILA, V. PEREZ-DIESTE, P. DUMAS und M. C. ASENSIO
Electronic properties and Fermi surface of Ag(111) films deposited onto H-passivated Si(111)-(1 X 1) surfaces
Phys. Rev. B **65** (7) (2002)

- [36] I. MATSUDA, T. OHTA und H. W. YEOM
In-plane dispersion of the quantum-well states of the epitaxial silver films on silicon
Phys. Rev. B **65** (8) (2002)
- [37] K. PEDERSEN, T. B. KRISTENSEN, P. MORGEN, Z. LI und S. V. HOFFMANN
Thin noble metal films on Si (111) investigated by optical second-harmonic generation and photoemission
Appl. Phys. B **74** (7-8), 677–682 (2002)
- [38] J. HOHLFELD, J. G. MULLER, S. S. WELLERSHOFF und E. MATTHIAS
Time-resolved thermoreflectivity of thin gold films and its dependence on film thickness
Appl. Phys. B **64** (3), 387–390 (1997)
- [39] J. CAO, Y. GAO, H. E. ELSAYED-ALI, R. J. D. MILLER und D. A. MANTELL
Femtosecond photoemission study of ultrafast electron dynamics in single-crystal Au(111) films
Phys. Rev. B **58** (16), 10948–10952 (1998)
- [40] N. D. FATTI, R. BOUFFANAIS, F. VALLEE und C. FLYTZANIS
Nonequilibrium electron interactions in metal films
Phys. Rev. Lett. **81** (4), 922–925 (1998)
- [41] M. AESCHLIMANN, M. BAUER, S. PAWLIK, R. KNORREN, G. BOUZERAR und K. H. BENNEMANN
Transport and dynamics of optically excited electrons in metals
Appl. Phys. A **71** (5), 485–491 (2000)
- [42] M. BAUER und M. AESCHLIMANN
Dynamics of excited electrons in metals, thin films and nanostructures
J. Elec. Spec. **124** (2-3), 225–243 (2002)
- [43] M. LISOWSKI, P. A. LOUKAKOS, U. BOVENSIEPEN und M. WOLF
Femtosecond dynamics and transport of optically excited electrons in epitaxial Cu films on Si(111)-7x7
Appl. Phys. A **79** (4-6), 739–741 (2004)
- [44] O. AUTZEN
Zur Photodesorptiondynamik von Stickstoffdioxid an ultradünnen Silberfilmen auf Silizium
Doktorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2004)

- [45] S. VOLL
Aufbau und Theorie eines Festkörper-Femtosekundenlasers
Doktorarbeit, Universität Würzburg (1997)
- [46] S. NIEDERMEIER
Kerr-Lens-Sensitivität eines Ti:Saphir-Femtosekunden-Lasers: Theorie und Vergleich mit dem Experiment
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1996)
- [47] M. MERSCHDORF
Aufbau eines hochrepetierenden Ti:Saphir-Nachverstärkers für Femtosekunden-Laserpulse
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1997)
- [48] K. ERTEL
Erzeugung von Femtosekunden-Laserpulsen für die zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an Oberflächen
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998)
- [49] C. KENNERKNECHT
Ultrakurzzeitspektroskopie an Goldnanoteilchen und Kalium auf HOPG
Schriftliche Hausarbeit, Universität Würzburg (2001)
- [50] J. EGLY
Aufbau und Charakterisierung eines UHV-Flugzeitspektrometers zur Untersuchung von Laserdesorptionsvorgängen
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1997)
- [51] A. METTLER
Aufbau und Kalibrierung eines Flugzeitspektrometer zur zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998)
- [52] G. ERTL und H. J. FREUND
Catalysis and surface science
Phys. Today **52/1** (1), 32–38 (1999)
- [53] M. VALDEN, X. LAI und D. W. GOODMAN
Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties
Science **281** (5383), 1647–1650 (1998)

- [54] M. FRANK, S. ANDERSSON, J. LIBUDA, S. STEMPEL, A. SANDELL, B. BRENA, A. GIERTZ, P. A. BRUHWILER, M. BAUMER, N. MARTENSSON und H. J. FREUND
Particle size dependent CO dissociation on alumina-supported Rh: a model study
Chem. Phys. Lett. **310** (1-2), 229–230 (1999)
- [55] A. SANCHEZ, S. ABBET, U. HEIZ, W. D. SCHNEIDER, H. HAKKINEN, R. N. BARNETT und U. LANDMAN
When gold is not noble: Nanoscale gold catalysts
J. Phys. Chem. A **103** (48), 9573–9578 (1999)
- [56] M. BONN, S. FUNK, C. HESS, D. N. DENZLER, C. STAMPFL, M. SCHEFFLER, M. WOLF und G. ERTL
Science **285** (5430), 1042–1045 (1999)
- [57] J. G. HOU, B. WANG, J. L. YANG, K. D. WANG, W. LU, Z. Y. LI, H. Q. WANG, D. M. CHEN und Q. S. ZHU
Disorder and suppression of quantum confinement effects in Pd nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **90** (24) (2003)
- [58] H. HOVEL, B. GRIMM, M. BODECKER, K. FIEGER und B. REIHL
Tunneling spectroscopy on silver clusters at $T=5$ K: size dependence and spatial energy shifts
Surf. Sci. **463** (1), L603–L608 (2000)
- [59] C. A. SCHMUTTENMAER, M. AESCHLIMANN, H. E. ELSAYEDALI, R. J. D. MILLER, D. A. MANTELL, J. CAO und Y. GAO
Time-resolved 2-photon photoemission from Cu(100) - energy-dependence of electron relaxation
Phys. Rev. B **50** (12), 8957–8960 (1994)
- [60] E. KNOESEL, A. HOTZEL, T. HERTEL, M. WOLF und G. ERTL
Dynamics of photoexcited electrons in metals studied with time-resolved two-photon photoemission
Surf. Sci. **368**, 76–81 (1996)
- [61] S. OGAWA, H. NAGANO und H. PETEK
Hot-electron dynamics at Cu(100), Cu(110), and Cu(111) surfaces: Comparison of experiment with Fermi-liquid theory
Phys. Rev. B **55** (16), 10869–10877 (1997)

- [62] H. E. ELSAYEDALI, T. B. NORRIS, M. A. PESSOT und G. A. MOUROU
Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper
Phys. Rev. Lett. **58** (12), 1212–1215 (1987)
- [63] C. SUAREZ, W. E. BRON und T. JUHASZ
Dynamics and transport of electronic carriers in thin gold- films
Phys. Rev. Lett. **75** (24), 4536–4539 (1995)
- [64] M. BONN, D. N. DENZLER, S. FUNK, M. WOLF, S. S. WELLERSHOFF und
J. HOHLFELD
*Ultrafast electron dynamics at metal surfaces: Competition between electron-phonon
coupling and hot-electron transport*
Phys. Rev. B **61** (2), 1101–1105 (2000)
- [65] T. S. AHMADI, S. L. LOGUNOV und M. A. EL-SAYED
Picosecond dynamics of colloidal gold nanoparticles
J. Phys. Chem. **100** (20), 8053–8056 (1996)
- [66] J. Y. BIGOT, J. C. MERLE, O. CREGUT und A. DAUNOIS
*Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical
pulses*
Phys. Rev. Lett. **75** (25), 4702–4705 (1995)
- [67] J. HODAK, I. MARTINI und G. V. HARTLAND
Ultrafast study of electron-phonon coupling in colloidal gold particles
Chem. Phys. Lett. **284** (1-2), 135–141 (1998)
- [68] J. HOHLFELD, S.-S. WELLERSHOFF, U. GÜDDE, U. CONRAD, V. JÄHNKE und
E. MATTHIAS
Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals
Chem. Phys. **251** (1-3), 237–258 (2000)
- [69] S. HÜFNER
Photoelectron spectroscopy, Kapitel 82
Nummer 82 in Springer Series in Solid State Science. Springer, 2. Auflage (1996)
- [70] P. SCHATTSCHEIDER, F. FODERMAYR und D. S. SU
Coherent double-plasmon excitation in aluminum
Phys. Rev. Lett. **59** (6), 724–727 (1987)
- [71] S. R. BARMAN, P. HABERLE und K. HORN
Collective and single-particle excitations in the photoyield spectrum of Al
Phys. Rev. B **58** (8), R4285–R4288 (1998)

- [72] T. Y. F. TSANG, T. SRINIVASAN-RAO und J. FISCHER
Surface-plasmon field-enhanced multiphoton photoelectric emission from metal films
Phys. Rev. B **43** (11), 8870–8878 (1991)
- [73] H. HÖVEL, T. BECKER, A. BETTAC, B. REIHL, M. TSCHUDY und E. J. WILLIAMS
Controlled cluster condensation into preformed nanometer-sized pits
J. Appl. Phys. **81** (1), 154–158 (1997)
- [74] U. KOHL
Herstellung und Charakterisierung von Silberclustern auf HOPG
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998)
- [75] H. HÖVEL, T. BECKER, A. BETTAC, B. REIHL, M. TSCHUDY und E. J. WILLIAMS
Crystalline structure and orientation of gold clusters grown in preformed nanometer-sized pits
Appl. Surf. Sci. **115** (2), 124–127 (1997)
- [76] U. KREIBIG und M. VOLLMER
Optical properties of metal clusters, Kapitel 25
Nummer 25 in Springer Series in Materials Science. Springer, 1. Auflage (1995)
- [77] H. HOVEL, B. GRIMM, M. POLLMANN und B. REIHL
Cluster-substrate interaction on a femtosecond time scale revealed by a high-resolution photoemission study of the Fermi-level onset
Phys. Rev. Lett. **81** (21), 4608–4611 (1998)
- [78] M. AESCHLIMANN, C. A. SCHMUTTENMAER, H. E. ELSAYEDALI, R. J. D. MILLER, J. CAO, Y. GAO und D. A. MANTELL
Observation of surface-enhanced multiphoton photoemission from metal-surfaces in the short-pulse limit
J. Chem. Phys. **102** (21), 8606–8613 (1995)
- [79] J. KUPERSZTYCH, P. MONCHICOURT und M. RAYNAUD
Ponderomotive acceleration of photoelectrons in surface-plasmon-assisted multiphoton photoelectric emission
Phys. Rev. Lett. **86** (22), 5180–5183 (2001)
- [80] J. P. LONG, H. R. SADEGHI, J. C. RIFE und M. N. KABLER
Surface space-charge dynamics and surface recombination on silicon (111) surfaces measured with combined laser and synchrotron radiation
Phys. Rev. Lett. **64** (10), 1158–1161 (1990)

- [81] M. H. HECHT
Time-dependence of photovoltaic shifts in photoelectron- spectroscopy of semiconductors
Phys. Rev. B (14), 12102–12105 (1991)
- [82] C. M. ALDAO, J. F. VALTUENA, I. IZPURA und E. MUNOZ
Surface photovoltages due to pulsed sources - implications for photoemission spectroscopy
Phys. Rev. B **50** (23), 17729–17731 (1994)
- [83] H. HÖVEL, T. BECKER, D. FUNNEMANN, B. GRIMM, C. QUITMANN und B. REIHL
High-resolution photoemission combined with low-temperature STM
J. Elec. Spec. **88**, 1015–1020 (1998)
- [84] G. K. WERTHEIM, S. B. DICENZO und S. E. YOUNGQUIST
Unit charge on supported gold clusters in photoemission final-state
Phys. Rev. Lett. **51** (25), 2310–2313 (1983)
- [85] M. I. KAGANOV, I. M. LIFSHITZ und L. T. TANATAROV
JETP Lett. **4**, 173 (1957)
- [86] A. V. LUGOVSKOY und I. BRAY
Ultrafast electron dynamics in metals under laser irradiation
Phys. Rev. B **60** (5), 3279–3288 (1999)
- [87] N. D. FATTI, C. VOISIN, M. ACHERMANN, S. TZORTZAKIS, D. CHRISTOFILOS und F. VALLEE
Nonequilibrium electron dynamics in noble metals
Phys. Rev. B **61** (24), 16956–16966 (2000)
- [88] C. KITTEL
Introduction to solid state physics
John Wiley & Sons, Inc., New York (1976)
- [89] P. BENNICH, C. PUGLIA, P. A. BRUHWILER, A. NILSSON, A. J. MAXWELL, A. SANDELL, N. MARTENSSON und P. RUDOLF
Photoemission study of K on graphite
Phys. Rev. B **59** (12), 8292–8304 (1999)
- [90] R. AHUJA, S. AULUCK, J. TRYGG, J. M. WILLS, O. ERIKSSON und B. JOHANSSON
Electronic-structure of graphite - Effect of hydrostatic-pressure
Phys. Rev. B **51** (8), 4813–4819 (1995)
- [91] L. LANG, S. DOYENLANG, A. CHARLIER und M. F. CHARLIER
Dynamical Study of Graphite and Graphite-Intercalation Compounds
Phys. Rev. B **49** (8), 5672–5681 (1994)

- [92] K. ERTEL, U. KOHL, J. LEHMANN, M. MERSCHDORF, W. PFEIFFER, A. THON, S. VOLL und G. GERBER
Time-resolved two-photon photoemission spectroscopy of HOPG and Ag nanoparticles on HOPG
Appl. Phys. B **68** (3), 439–445 (1999)
- [93] S. XU, J. CAO, C. C. MILLER, D. A. MANTELL, R. J. D. MILLER und Y. GAO
Energy dependence of electron lifetime in graphite observed with femtosecond photoemission spectroscopy - Reply
Phys. Rev. Lett. **77** (7), 1411–1411 (1996)
- [94] G. MOOS, C. GAHL, R. FASEL, M. WOLF und T. HERTEL
Anisotropy of quasiparticle lifetimes and the role of disorder in graphite from ultrafast time-resolved photoemission spectroscopy
Phys. Rev. Lett. **87** (26) (2001)
- [95] V. P. ZHUKOV, F. ARYASETIWAN, E. V. CHULKOV und P. M. ECHENIQUE
Lifetimes of quasiparticle excitations in 4d transition metals: Scattering theory and LMTO-RPA-GW approaches
Phys. Rev. B **65** (11) (2002)
- [96] S. I. ANISIMOV, B. L. KAPELIOVICH und L. T. PERELMAN
JETP Lett. **39**, 375 (1974)
- [97] G. L. EESLEY
Generation of nonequilibrium electron and lattice temperatures in copper by picosecond laser-pulses
Phys. Rev. B **33** (4), 2144–2151 (1986)
- [98] C. VOISIN, N. D. FATTI, D. CHRISTOFILOS und F. VALLEE
Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles
J. Phys. Chem. B **105** (12), 2264–2280 (2001)
- [99] K. SEIBERT, G. C. CHO, W. KUTT, H. KURZ, D. H. REITZE, J. I. DADAP, H. AHN, M. C. DOWNER und A. M. MALVEZZI
Femtosecond carrier dynamics in graphite
Phys. Rev. B **42** (5), 2842–2851 (1990)
- [100] H. HOVEL
Clusters on surfaces: high-resolution spectroscopy at low temperatures
Appl. Phys. A **72** (3), 295–302 (2001)

- [101] B. T. DRAINE und H. M. LEE
Optical-properties of interstellar graphite and silicate grains
Astrophysical Journal **285** (1), 89–108 (1984)
- [102] U. KREIBIG und L. GENZEL
Optical absorption of small metallic particles
Surf. Sci. **156**, 678–700 (1985)
- [103] A. TANAKA, Y. TAKEDA, T. NAGASAWA und S. SATO
Dynamic final-state nanoparticle-substrate interaction in the photoemission of dodecanethiolate-passivated Ag nanoparticles on graphite substrates
Phys. Rev. B **67** (3) (2003)
- [104] X. L. ZHOU, X. Y. ZHU und J. M. WHITE
Photochemistry at adsorbate metal interfaces
Surf. Sci. Rep. **13** (3-6), 73–220 (1991)
- [105] F. M. ZIMMERMANN und W. HO
State-resolved studies of photochemical dynamics at surfaces
Surf. Sci. Rep. **22** (4-6), 129–247 (1995)
- [106] J. W. GADZUK
Intramolecular dynamics due to electron transitions: from photoelectron spectroscopy to Femtochemistry
J. Elec. Spec. **99**, 321–333 (1999)
- [107] S. A. BUNTIN, L. J. RICHTER, D. S. KING und R. R. CAVANAGH
State-resolved evidence for hot carrier driven surface-reactions - laser-induced desorption of NO from Pt(111)
J. Chem. Phys. **91** (10), 6429–6446 (1989)
- [108] E. HASSELBRINK, S. JAKUBITH, S. NETTESHEIM, M. WOLF, A. CASSUTO und G. ERTL
Cross-sections and NO product state distributions resulting from substrate mediated photodissociation of NO₂ on Pd(111)
J. Chem. Phys. **92** (5), 3154–3169 (1990)
- [109] M. AESCHLIMANN, M. BAUER und S. PAWLIK
Competing nonradiative channels for hot electron induced surface photochemistry
Chem. Phys. **205** (1-2), 127–141 (1996)

- [110] J. J. QUINN
Range of Excited Electrons in Metals
Phys. Rev. **126** (4), 1453–1457 (1962)
- [111] V. P. ZHDANOV und B. KASEMO
Substrate-mediated photoinduced chemical reactions on ultrathin metal films
Surf. Sci. **432** (3), L599–L603 (1999)
- [112] W. MÖNCH
Semiconductor Surfaces and Interfaces, Kapitel 26, S. 1–441
Nummer 26 in Springer Series in Surface Sciences. Springer, 2. Auflage (1995)
- [113] M. HOFMANN
Zeitaufgelöste Photoemissionsspektroskopie an Au-GaAs Schottky-Kontakten
Diplomarbeit, Universität Würzburg (2001)
- [114] M. WEINELT, M. KUTSCHERA, T. FAUSTER und M. ROHLFING
Dynamics of exciton formation at the Si(100) c(4x2) surface
Phys. Rev. Lett. **92** (12) (2004)
- [115] M. H. VON HOEGEN, T. SCHMIDT, M. HENZLER, G. MEYER, D. WINAU und K. H. RIEDER
Epitaxial layer growth of Ag(111)-films on Si(100)
Surf. Sci. **333**, 575–579 (1995)
- [116] I. MATSUDA und H. W. YEOM
Study of the quantum-well states in ultra-thin silver films on Si surfaces
J. Elec. Spec. **126** (1-3), 101–115 (2002)
- [117] K. PEDERSEN, T. B. KRISTENSEN, T. G. PEDERSEN, T. JENSEN, P. MORGEN, Z. S. LI und S. V. HOFFMANN
Photoemission and optical second-harmonic generation from Ag quantum wells on Si(111)7x7
Physica Scripta **T101**, 110–113 (2002)
- [118] S. DANTSCHER
Präparation von Alkanthiolmonolagen auf Gold und ihre Charakterisierung durch Oberflächenplasmonen-Spektroskopie
Diplomarbeit, Universität Würzburg (2002)
- [119] K. GIESEN, F. HAGE, F. J. HIMPSEL, H. J. RIESS und W. STEINMANN
2-photon photoemission via image-potential states
Phys. Rev. Lett. **55** (3), 300–303 (1985)

- [120] T.-C. CHIANG
Photoemission linewidths narrower than the quasiparticle inverse lifetime
Chem. Phys. **251** (1-3), 133–140 (2000)
- [121] A. ZANGWILL
Cambridge University Press, Cambridge (1988)
- [122] J. R. CHELIKOWSKY und M. L. COHEN
Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors
Phys. Rev. B **14** (2), 556–582 (1976)
- [123] J. E. ORTEGA und F. J. HIMPSEL
Inverse-photoemission study of Ge(100), Si(100) and GaAs(100) - bulk bands and surface-states
Phys. Rev. B **47** (4), 2130–2137 (1993)
- [124] C. KENTSCH, M. KUTSCHERA, M. WEINELT, T. FAUSTER und M. ROHLFING
Electronic structure of Si(100) surfaces studied by two-photon photoemission
Phys. Rev. B **65** (3) (2002)
- [125] M. ALONSO, R. CIMINO, C. MAIERHOFER, T. CHASSE, W. BRAUN und K. HORN
Schottky-barrier heights and interface chemistry in Ag, In, and Al overlayers on GaP(110)
J. Vac. Sci. Technol. B **8** (4), 955–963 (1990)
- [126] D. G. CAHILL und R. J. HAMERS
Surface photovoltage of Ag on Si(111)-7x7 by scanning tunneling microscopy
Phys. Rev. B **44** (3), 1387–1390 (1991)
- [127] L. KRONIK und Y. SHAPIRA
Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications
Surf. Sci. Rep. **37** (1-5), 5–206 (1999)
- [128] M. MARSI, L. NAHON, M. E. COUPRIE, D. GARZELLA, T. HARA, R. BAKKER, M. BILLARDON, A. DELBOULBE, G. INDLEKOFER und A. TALEB-IBRAHIMI
Surface photovoltage in semiconductors under pulsed optical excitation, and its relevance to synchrotron radiation spectroscopy
J. Elec. Spec. **94** (1-2), 149–157 (1998)

- [129] M. WEINELT, M. KUTSCHERA, R. SCHMIDT, C. ORTH, T. FAUSTER und M. ROHLFING
Electronic structure and electron dynamics at Si(100)
Appl. Phys. A **80** (5), 995–1003 (2005)
- [130] J. R. GOLDMAN und J. A. PRYBYLA
Ultrafast dynamics of laser-excited electron distributions in silicon
Phys. Rev. Lett. **72** (9), 1364–1367 (1994)
- [131] S. JEONG, H. ZACHARIAS und J. BOKOR
Ultrafast carrier dynamics on the Si(100)2x1 surface
Phys. Rev. B **54** (24), 17300–17303 (1996)
- [132] T. SJODIN, H. PETEK und H.-L. DAI
Ultrafast carrier dynamics in silicon: a two-color transient reflection grating study on a (111) surface
Phys. Rev. Lett. **81** (25), 5664–5667 (1998)
- [133] T. BRIXNER, W. PFEIFFER und F. J. G. DE ABAJA
Femtosecond shaping of transverse and longitudinal light polarization
Opt. Lett. **29** (18), 2187–2189 (2004)
- [134] T. BRIXNER, F. J. G. DE ABAJA, J. SCHNEIDER und W. PFEIFFER
Nanosopic ultrafast space-time-resolved spectroscopy
Phys. Rev. Lett. **95** (9) (2005)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Anrege-Abfrage-Schema	3
2.1	Prinzip der zeitaufgelösten Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie	8
2.2	Experimenteller Aufbau	9
3.1	STM-Bild von Silbernanoteilchen auf Graphit	16
3.2	Photoemissionsspektren von HOPG und Silbernanoteilchen auf HOPG	17
3.3	Zweiphotonen-Photoemissionsausbeute und Reflektivität von Silbernanoteilchen auf Graphit in Abhängigkeit der Photonenenergie	18
3.4	Plasmon-verstärkte Zweiphotonen-Photoemission	20
3.5	Photoemissionsspektren von Silbernanoteilchen auf Graphit	24
3.6	a) Konturplot der transienten differentiellen Elektronenverteilung ohne Korrektur der Energieverschiebung b) Transiente Verschiebung der Fermienergie und normierte Gesamtphotoelektronenausbeute c) Transiente differentielle Elektronenverteilung mit Korrektur der Energieverschiebung	28
3.7	Potentialverschiebung des Nanoteilchens aufgrund eines Ladungstransfer	31
3.8	Modell für die Elektronenrelaxation in geträgerten Nanoteilchen	34
3.9	Spezifische Wärmekapazität der Phononen für Graphit	38
3.10	Elektronlebensdauern in Silber (a) und HOPG (b)	40

3.11 a) Transiente differentielle Elektronenverteilung in Silbrenanoteilchen, falls nur im Substrat angeregt wird	
b) durch den Elektronentransfer verursachte Änderung der Verteilungsfunktion	
c) durch den Ladungstransfer bewirkter Energietransfer ins Nanoteilchen und transiente Verschiebung des Potentials	45
3.12 a) Durch Ladungstransfer induzierte Energieinjektion in die Nanoteilchen,	
b) transiente Verschiebung des Potentials der Silbrenanoteilchen für unterschiedliche Barrierenbreiten	46
3.13 a) Konturplot für die transiente differentielle Verteilungsfunktion aus dem Relaxationsmodell,	
b) Konturplot für die Änderung der Verteilungsfunktion aufgrund des Transports von Elektronen,	
c) Vergleich der Überschussenergie des Elektronengases und der Potentialverschiebung zwischen Modell und Experiment,	
d) Gesamtüberschussenergie in den Nanoteilchen und Energiedeposition aufgrund des Ladungstransfers	48
3.14 Vergleich der Elektronenverteilungen zu unterschiedlichen Zeiten zwischen Modell und Experiment	50
4.1 Elektroneninjektion bei einem Metall-Halbleiter Kontakt	59
4.2 LEED-Aufnahme eines 25 ML Ag-Films auf Si(100)	62
4.3 Photoemissionsspektren bei 3.1 eV und 4.65 eV in Abhängigkeit von der kinetischen Energie	64
4.4 Photoemissionsspektren bei verschiedenen Intensitäten	65
4.5 Intensitätsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute bei 4.65 eV Photonenenergie	67
4.6 Räumlicher Verlauf der Anregungsdichten	69
4.7 Bandstruktur für Si	73
4.8 Photoemissionsspektren bei 3.1 eV und 4.7 eV in Abhängigkeit von Anfangs- bzw. Zwischenzustandsenergie	74
4.9 Einfluss der Bandverbiegung auf das Photoemissionsspektrum	76
4.10 Anrege-Abfrage-Transienten bei verschiedenen Zwischenzustandsenergien .	80
4.11 Effektive Relaxationszeiten	82

4.12	Transienten bei $E_F + 0.4\text{ eV}$ und $E_F + 3.0\text{ eV}$	83
4.13	Mögliche Übergänge im Anrege-Abfrage-Experimente	85
A.1	Bandverbiegung eines Metall-Halbleiter-Kontakts	101

Veröffentlichungen

1. C. KENNERKNECHT;
Ultrakurzzeitspektroskopie an Goldnanoteilchen und Kalium auf HOPG;
Schriftliche Hausarbeit, Universität Würzburg (2001)
2. C. KENNERKNECHT, H. HÖVEL, M. MERSCHDORF, S. VOLL, W. PFEIFFER;
Surface plasmon assisted photoemission from Au nanoparticles on graphite;
Appl. Phys. B **73** (4), 425-429 (2001)
3. M. MERSCHDORF, C. KENNERKNECHT, K. WILLIG, W. PFEIFFER;
Transient electron distribution in supported Ag nanoparticles;
New J. Phys. **4** (2002)
4. W. PFEIFFER, C. KENNERKNECHT, M. MERSCHDORF;
Electron dynamics in supported metal nanoparticles: relaxation and charge transfer studied by time-resolved photoemission;
Appl. Phys. A **78** (7), 1011-1028 (2004)
5. M. MERSCHDORF, C. KENNERKNECHT, W. PFEIFFER;
Collective and single-particle dynamics in time-resolved two-photon photoemission;
Phys. Rev. B **70** (19) (2004)
6. S. Dantscher, C. Kennerknecht, S. Schramm, W. Pfeiffer, J. U. Würfel, M. Elbing, M. Mayor, H. B. Weber;
Photocurrents in nanoscale tunnel junctions and single-molecule contacts;
Phys. Rev. B (2005) (submitted)

7. C. KENNERKNECHT, S. DANTSCHER, W. PFEIFFER, O. AUTZEN, C. WESENBERG, E. HASSELBRINK;

Electron dynamics in a heterogeneous system: Thin Ag films on Si(100);

Surf. Sci. (2006) (accepted)

Würzburg, 27. Februar 2006

Claudia Schramm

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Claudia Elisabeth Schramm
Wohnort: Peterplatz 6a, Würzburg
geboren am: 28. Oktober 1976 in Kempten/Allgäu
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Schulausbildung

1983 – 1987 Grundschule Betzigau
1987 – 1996 Hildegardis-Gymnasium Kempten
Juni 1996 Allgemeine Hochschulreife (Note: 1,2)

Studium

11/1996 – 07/2002 Studium der Fächer Mathematik und Physik für das Lehramt an Gymnasien an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

11/1996 – 09/1998 Grundstudium
Frühjahr 1998 Zwischenprüfung im Fach Physik
Herbst 1998 Zwischenprüfung im Fach Mathematik
10/1998 – 07/2002 Hauptstudium an der Universität Würzburg
09/2000 – 09/2001 Schriftliche Hausarbeit im Fach Physik am Lehrstuhl für Experimentelle Physik 1

Frühjahr 2002 Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien in den Fächern Mathematik und Physik (Note: 1,64)

Promotion

Seit 11/2002 Promotion am Lehrstuhl für Experimentelle Physik 1
Thema: Ultraschneller Ladungstransfer und Energierelaxation
an Grenzflächen

Industriepraktikum

08/2002 – 10/2002 Industriepraktikum bei der Carl Zeiss Jena GmbH, Bereich
Forschung und Technologie

Sprachkenntnisse

Englisch: fließend in Wort und Schrift
Französisch: Grundkenntnisse

Würzburg, 27. Februar 2006

Claudia Schramm

Danksagung

Danke möchte ich allen sagen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

- **Prof. Dr. Gustav Gerber** für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl
- meinem Betreuer **PD Dr. Walter Pfeiffer** für die interessanten Themen, die gute Betreuung, für anregende Diskussionen und viele neue Ideen
- Der **AG Pfeiffer**, die leider immer kleiner wurde:
Johannes Schneider, **Daniel Wolpert** und **Christian Tutsch**, die immer zur Stelle waren, wenn Hilfe gebraucht wurde, und insbesondere **Sandra Dantscher**, für viele schöne STM-Bilder, für die tatkräftige Hilfe bei diversen Basteleien am und im UHV-System und für eine tolle Arbeitsatmosphäre in unserer (Mini-)Gruppe.
- Der **AG Hasselbrink** aus Essen:
Olaf Autzen und **Claudia Wesenberg** für die Präparation der Silberfilme auf Silizium sowie **Prof. Dr. E. Hasselbrink** für hilfreiche Diskussionen.
- allen **Computerfachleuten** unseres Lehrstuhls, die unser Netzwerk in den vergangenen Jahren am Laufen gehalten haben
- den „Damen“ **Helga Schwark**, **Moni Seifer** und **Diep Phan**, die bei Problemen gerne weiterhalfen und ab und zu auch einem Schwätzchen nicht abgeneigt waren
- und natürlich auch allen anderen Mitgliedern des Lehrstuhls EP1 für das gute Arbeitsklima, sommerliche Grillabende und immer viel Spaß
- den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt für die Erledigung auch kniffliger Aufträge und für die schnelle und unkomplizierte Hilfe in akuten Notfällen
- der „Kaffeerunde“ in der Fachschaft für viele interessante Diskussionen, viel Spaß und neue Motivation für die Arbeit
- meinen Eltern, die mich während meines Studiums und der Promotion immer unterstützt haben, auch wenn ihnen das Labor nicht ganz geheuer war.
- vor allem aber **Sven Schramm**

Ehrenwörtliche Erklärung

gemäß § 5 Abs. 2, Ziff. 2 und 5 der
Promotionsordnung der
Fakultät für Physik und Astronomie der
Universität Würzburg

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation selbständig und ohne Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt.

Würzburg, 27. Februar 2006

Claudia Schramm