

Diss. ETH Nr. 12626

Untersuchung der Elektronendynamik in Metallen mittels
zeitaufgelöster
Zwei-Photonen-Photoemission

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels einer
Doktorin der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Susanne Pawlik

Dipl. Physikerin
Universität-GH Paderborn

geboren am 13. April 1968
in Paderborn/Deutschland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. Prins, Referent
Prof. Dr. J. Osterwalder, Korreferent
PD Dr. M. Aeschlimann, Korreferent

Zürich 1998

Zusammenfassung

Die primäre Aufgabe dieser Arbeit ist die Suche nach einem idealeren Substrat für chemische Oberflächenreaktionen, die durch den Transfer photoangeregter Elektronen induziert werden. Dabei ist es erforderlich, die Prozesse zu untersuchen, die als Konkurrenz zu dem Elektronentransfer erfolgen. Die Transferrate ist sowohl durch die Anzahl der photoangeregten Elektronen nahe der Oberfläche als auch durch die zeitliche Entwicklung der Elektronenverteilung gegeben. Durch Relaxationen in energetisch tiefer liegende Zustände und durch die Diffusion der angeregten Elektronen von der Substratoberfläche in das Metallinnere (Transport) wird diese Zahl rapide reduziert. Mit der Technik der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie (TR-2PPE) kann die zeitliche Entwicklung der angeregten Elektronenverteilung in der relevanten oberflächennahen Schicht des Substrates untersucht werden.

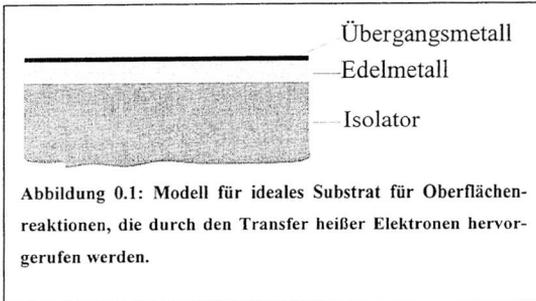
Die Relaxation photoangeregter Elektronen wird durch Elektron-Elektron-Streuprozesse bestimmt, wobei der für Streuprozesse zur Verfügung stehenden Phasenraum einen dominierenden Faktor darstellt. Untersuchungen an den Edelmetallen Gold, Silber und Kupfer sowie den Übergangsmetallen Kobalt und Eisen ergeben, daß sich qualitativ das von der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten vorhergesagte Verhalten bzgl. der Energie der angeregten Elektronen bestätigt. In Silber zeigt sich sogar eine quantitative Übereinstimmung. Aufgrund des größeren Phasenraums sind die Relaxationszeiten der Elektronen in Übergangsmetallen deutlich kleiner als in den Edelmetallen.

Zusätzlich zu der Photonenanregung der Elektronen treten Sekundäranregungsprozesse auf. Der Zerfall der d-Band-Löcher durch Augerprozesse hat sich als ein besonders wichtiger Anregungsmechanismus herausgestellt. Aufgrund der langen Lebensdauer der d-Band-Löcher in Kupfer und auch in Gold ist die Anregung durch den Augerprozeß verzögert, so daß auch nach der Relaxation der direkt angeregten Photoelektronen, Augerelektronen für den Transferprozeß zur Verfügung stehen.

Infolge der langen Relaxationszeiten und der Existenz der Augerelektronen sind die Edelmetalle Gold und Kupfer im Hinblick auf die Elektronenrelaxation ideale Substrate

für Elektronen stimulierte Oberflächenreaktionen. Die für chemische Reaktionen erforderliche Reaktivität ist allerdings deutlich kleiner als z.B. bei Übergangsmetallen. Diese weisen jedoch den Nachteil der extrem kurzen Relaxationszeiten auf. Eine Möglichkeit, um die Vorteile beider Systeme zu kombinieren, ist ein metallisches Schichtsystem, bei dem sehr dünne Filme eines Übergangsmetalls ($\theta < 3 \text{ ML}$) auf ein Edelmetallsubstrat aufgebracht werden.

Die Diffusion der angeregten Elektronen von der Substratoberfläche in das Metallinnere kann reduziert werden, indem das eigentliche Substratmetall als dünner Film ($d \cong$ optische Eindringtiefe) auf eine isolierende Schicht aufgebracht wird. Der Effekt ist besonders groß, wenn die Dynamik durch die direkten Photoelektronen bestimmt wird. Der Transporteffekt tritt bei Edelmetallen Gold und Kupfer, deren Dynamik von Ageranregungen dominiert wird, aufgrund der starken Lokalisierung der d-Band-Löcher nur in schwacher Form in Erscheinung.



Die Resultate dieser Arbeit führen zu dem in Abbildung 0.1 dargestellten Schichtsystem als ideales Substrat für chemische Oberflächenreaktionen, die durch den Transfer angeregter

Elektronen initiiert werden. Durch Verwendung eines Edelmetallfilms auf einem isolierenden Substrat können mit diesem System sowohl lange Relaxationszeiten erreicht als auch der Transport in das Metallinnere reduziert werden. Die für chemische Reaktionen erforderliche Reaktivität kann durch das Aufbringen eines extrem dünnen Übergangsmetallfilms bei gleichzeitiger Ausnutzung der langen Relaxationszeiten des Edelmetalls erzielt werden.

Summary

The primary goal of this thesis is to determine the properties of an ideal substrate, which can support hot-electron-induced surface reactions.

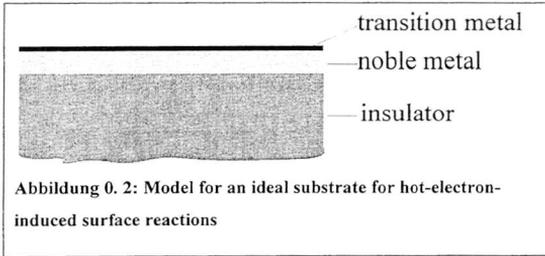
For these reactions the incident flux of hot substrate electrons into adsorbates depends critically on the transient hot electron density around the resonance energy. In general, the number of transient electrons in the surface and subsurface regions decreases rapidly due to the energetic relaxation of the excited electrons and the diffusion from the surface into the bulk.

Time-resolved two-photon photoemission (TR-2PPE) enables us to study the dynamical properties of the photoinduced electronic excitations. At low carrier density, the dominant relaxation process is inelastic scattering of the photo-excited electrons with Fermi electrons and electrons just below the Fermi level. The scattering rate depends strongly on the available phase space. The relaxation time of the excited electrons in the noble metals copper, gold and silver and the transition metals cobalt and iron show qualitatively the behaviour predicted by the theory of *Fermi-Liquids*; the data for silver are especially close to the predicted results. Due to the increase in phase space, the electronic relaxations in transition metals are shorter than in noble metals.

In addition to the photo-excitation of electrons into the intermediate state, its population may increase further as a result of secondary processes. One important process is the relaxation of holes, created by the primary photo-excitation process, by means of Auger decay. In copper and gold, this excitation step is delayed by the photo-excitation due to the long lifetime of the d-band holes. Therefore we have excited Auger-electrons available for hot-electron-transfer after the decay of the photoelectrons.

Due to electronic relaxation processes, noble metals such as gold and copper are good substrates for hot-electron-induced reactions. However, their chemical reactivity is rather small compared to transition metals.

One possibility for combining the advantages of both systems, the long lifetimes in noble metals and the high reactivity in transition metals, is the use of a thin transition metal overlayer ($\theta < 3\text{ML}$) on top of a noble metal substrate.



A second factor, which must be taken into account, is the transport of the photoexcited electrons away from the probed surface region into the bulk. By using a thin metal film ($d <$

optical penetration depth) on an insulating substrate this diffusion can be reduced or even eliminated. If Auger processes, such as those, which occur in gold and copper, dominate the electron dynamics, then the transport of the electron is less important due to the localization of the d-holes.

According to the results presented in this work, an ideal substrate for hot-electron-induced surface reactions may be a three-layer system. By using a noble metal film on an insulating substrate, a long relaxation time as well as the reduction of transport can be obtained. A very thin transition metal overlayer provides chemical reactivity.