

Sven Link: Femtosecond electron dynamics of image-potential states on the transition-metal surfaces of Pt and Ni. 2001

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der elektronischen Struktur auf das Relaxationsverhalten optisch angeregter Elektronen an Festkörperoberflächen untersucht. Mit der Methode der zeitaufgelösten 2-Photonen Photoemissionsspektroskopie ist es möglich, die Dynamik elektronischer Anregungen zu verfolgen. Der Schwerpunkt lag hierbei auf der Bestimmung der Beiträge von d-Bändern und Oberflächenzuständen auf den Populationszerfall und die Lebensdauern von sogenannten "Bildpotentialzuständen" in Übergangsmetallen. Bildpotentialzustände sind gebundene - normalerweise unbesetzte - elektronische Oberflächenzustände, die im Vakuum vor der Oberfläche lokalisiert sind und energetisch - vergleichbar einer Rydbergserie beim Wasserstoffatom - gegen die Vakuumenergie konvergieren. Es wurde gezeigt, dass eine gezielte Veränderung der Oberfläche durch Adsorbate die Lebensdauern der Zustände, die im Femtosekundenbereich liegen, sowohl verlängern als auch verkürzen kann. Somit ist es möglich, elektronische Lebensdauern auf ultrakurzen Zeitskalen zu kontrollieren und zu beeinflussen. Im speziellen wurden die ersten beiden Bildpotentialzustände auf der Pt(111) Oberfläche sowie der jeweils erste Bildpotentialzustand auf den (111) und (100) Orientierungen von Nickel untersucht.

Auf der Pt(111) Oberfläche wurden Lebensdauern von 26 ± 7 fs und 62 ± 10 fs für die ersten beiden Zustände gemessen, die um einen Faktor zwei nach Adsorption einer viertel Monolage Sauerstoff verkürzt werden. Dies lässt sich im wesentlichen durch eine Reorganisation der Valenzbandstruktur erklären, die knapp unterhalb des Fermi-niveaus beobachtet wurde. Die gemessenen Lebensdauern des jeweils ersten Bildpotentialzustandes auf den beiden Nickeloberflächen sind mit weniger als 20 fs deutlich kürzer verglichen mit solchen auf Edelmetalloberflächen. Dies ist auf den Einfluss von d-Zuständen zurückzuführen, die am Fermi-niveau lokalisiert sind. Es wurde ein Modell vorgestellt, mit dem sich die gemessenen Lebensdauern auf den Oberflächen von Übergangs- und Edelmetallen sehr gut beschreiben und voraussagen lassen.

The influence of the electronic structure upon the relaxation dynamics of optically excited electrons has been investigated on the transition metal surfaces of Pt and Ni. Using time-resolved two-photon photoemission spectroscopy the population dynamics of excited electronic states can be observed. It was the purpose of this thesis to extract the influence of d-band and surface-state contributions onto the dynamics and lifetimes of so called "image-potential states". Image-potential states are a special class of bound, normally unoccupied, electronic surface states. They are localized in the vacuum region in front of a metal surface and energetically converge - similar to the Rydberg series of a hydrogen atom - with quantum number n towards the vacuum energy.

It has been demonstrated that changes in the surface geometry caused by adsorbates influence the lifetimes of those states, which typically lie in the femtosecond range. Our experiments show that the lifetimes of image states can be both lowered and increased depending on the the sort of atoms adsorbed at the surface. Therefore, it is possible to control lifetimes of surface states on ultrashort time scales.

In particular, we have investigated the first two image-potential states on the Pt(111) surface as well as the first state ($n = 1$) on the (111) and (100) orientations of Ni.

On Pt(111), lifetimes of 26 ± 7 and 62 ± 10 fs have been measured for the first two image states, respectively. The adsorption of a quarter of a monolayer leads to a reduced lifetime for both states by a factor of 2. This decrease can be explained by the redistribution of the density of states close below the Fermi energy. The observed lifetimes of < 20 fs for the first image-potential state on Ni(100) and Ni(111) are significantly shorter compared to those on Pd, Pt and the noble metals Cu and Ag. This can be essentially attributed to the high density of states of d-bands at the Fermi level, which contribute to the population decay.

In order to understand the lifetimes of image-potential states on the transition and noble metal

surfaces, a model has been developed which is able to describe the observed lifetimes reasonably well and allows to predict up to now unmeasured lifetimes.