

Kapitel 1

Der experimentelle Aufbau

Ziel dieser Arbeit ist es, den zwei-photonischen Anregungsprozeß von adsorbierten Silber-Clustern und die Elektronendynamik an der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Morphologie des Silber-Adsorbats zu untersuchen. Die Experimente umfassen 2PPE-Spektroskopie und zeitaufgelöste 2PPE-Spektroskopie unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV).

Die Erzeugung, die Massenselektion und die sanfte Deposition der Cluster erfordern einen hohen apparativen Aufwand. Systeme zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse, die Durchführung zeitaufgelöster Experimente und der Nachweis von Photoelektronen sind nicht minder aufwendig. Eine zuvor für Gasphasen-Experimente genutzte Hochvakuum-Kammer wurde im Rahmen dieser Arbeit zu einer Ultrahochvakuum-Kammer umgebaut. Darüberhinaus war es erforderlich, Vorrichtungen zur Präparation der Substratoberfläche, zur Kühlung und kontrollierten Heizung des Substrats und zur Manipulation der Probe in x-y-z-Richtung zu implementieren.

Im folgenden wird zunächst ein Überblick über den gesamten experimentellen Aufbau gegeben. Anschließend erfolgt eine Charakterisierung des Laser-Systems, eine Beschreibung des optischen Aufbaus, der UHV-Apparatur, der Probenpräparation sowie des Elektronen-Flugzeit-Spektrometers. Abschließend wird die Versuchsdurchführung, die Meßwert-Erfassung und die Auswertung der Daten beschrieben.

1.1 Überblick über den gesamten experimentellen Aufbau

Die Cluster-Apparatur besteht aus zwei, mit einem Wellbalg verbundenen Vakuum-Kammern. Dies ermöglicht das Verschieben der linken, auf Rollen gelagerten Vakuum-Kammer gegenüber der rechten Depositions-Kammer. Ein Ventil trennt beide Kammern gegeneinander. Es wird nur zur Deposition geöffnet.

Eine Gesamtansicht des Vakuum-Systems ist in **Abb. 1-1** zu sehen. Ganz links im Bild befindet sich die Primärionenquelle, nachfolgend der Targetraum mit vier Silber-Targets, in dem Cluster-Ionen erzeugt werden. Diese werden mittels mehrerer Quadrupole durch die Hauptkammer und den Wellbalg in die Depositions-Kammer geleitet. Die Quadrupole dienen zur energetischen Moderierung und Massenselektion der Cluster-Ionen. Das HOPG-Substrat befindet sich an dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Probenhalter, der mit Hilfe des auf der Depositions-Kammer befindlichen Probenmanipulators in x-y-z-Richtung positionierbar ist. Zur Deposition der Cluster befindet sich die Substrat-Oberfläche vor dem von links in die Depositions-Kammer ragenden Quadrupol. Nach erfolgter Deposition wird die Probe in das im unteren Teil der Depositions-Kammer befindliche Flugzeit-Spektrometer (nicht eingezeichnet, es befindet sich an Flansch a) gefahren. Der Laserstrahl betritt die Depositions-Kammer durch den Flansch b und trifft durch eine seitliche Bohrung des Flugzeit-Spektrometers auf die Probe.

Der optische Aufbau ist in **Abb. 1-2** schematisch dargestellt. Das Laser-System besteht aus einem Argon-Ionen-Laser gepumpten Titan:Saphir-Laser, dem sogenannten 'Stretcher&Compressor' und dem regenerativen Verstärkersystem. Der Titan:Saphir-Laser ist zwischen 770 nm und 830 nm durchstimmbare. Um durch eine zwei-photonische Anregung Elektronen aus dem System zu emittieren, muß die Photonen-Energie unterhalb der Austrittsarbeit der Probe liegen. Für die Experimente wurde das System bei einer Zentral-Wellenlänge von 780 nm betrieben. Mit Hilfe eines BBO-Kristall (Beta-Bariumborat) wird der verstärkte Laserstrahl in den Frequenzbereich um 390 nm konvertiert. Dies entspricht einer Photonen-Energie von 3.18 eV und liegt damit unterhalb der Austrittsarbeit der Probe von 4.0 bis 4.5 eV. Gleichzeitig bietet die - im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten - recht hohe Photonen-Energie einen größeren Bereich an intermediären Zuständen, der bei der zeitaufgelösten 2PPE-Spektroskopie abgetastet

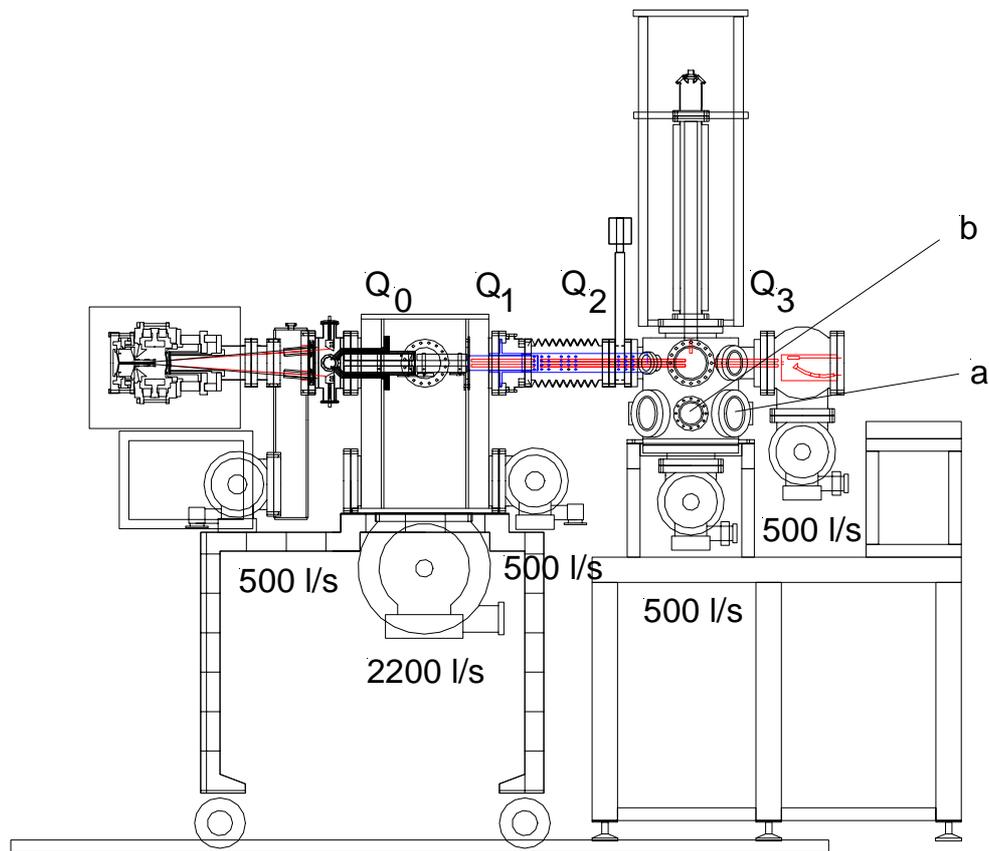


Abb. 1-1: Gesamtansicht des Vakuum-Systems. Links im Bild befindet sich die Primärionenquelle. Q_0 , Q_1 , Q_2 bezeichnet die Quadrupole zur energetischen Moderierung und Massenselektion der Cluster-Ionen. An Flansch a befindet sich das Flugzeitspektrometer. Der Laserstrahl betritt die Depositionskammer durch den Flansch b.

werden kann. Darüber hinaus ist die gewählte Photonen-Energie vorteilhaft für den Nachweis der Bildung von Silber-Nanopartikeln durch Anregung von Plasmonen.

Anschließend erfolgt die Aufteilung des Laserstrahls in zwei Teilstrahlen, die mit einem Linearversteller definiert gegeneinander verzögert werden. Beide Teilstrahlen werden wieder zusammengeführt und so justiert, daß bis zur Probe ein guter Überlapp existiert.

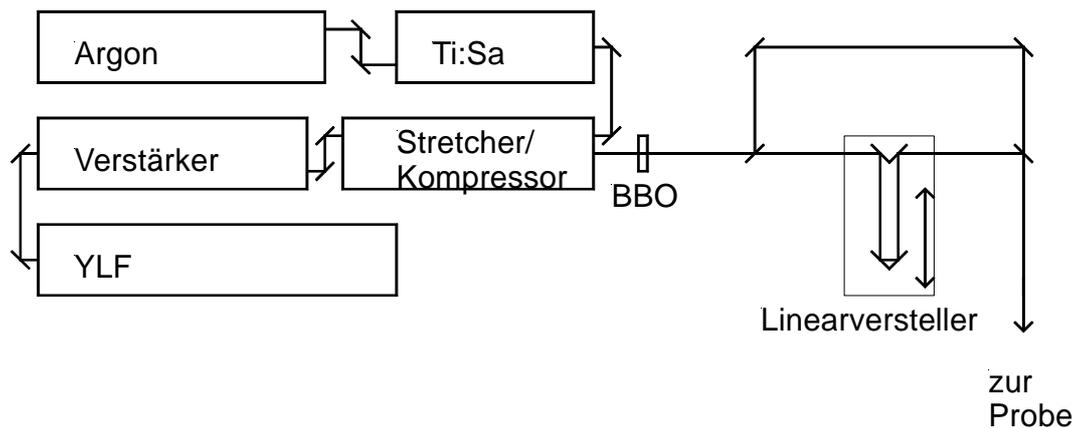


Abb. 1-2: Das Laser-System besteht aus einem Argon-Ionen-Laser gepumpten Titan:Saphir-Laser, dem sogenannten ‘Stretcher&Compressor’ und dem regenerativen Verstärkersystem. Der BBO-Kristall konvertiert den verstärkten Laserstrahl in den Frequenzbereich um 390 nm. Der Linearversteller sorgt für eine definierte, aber variable Verzögerungszeit zwischen den beiden Teilstrahlen.

1.2 Das optische System

Das Laser-System und der Linearversteller bestehen aus kommerziellen Geräten, während der weitere optische Weg für das Experiment konzipiert wurde.

1.2.1 Das Laser-System

Der kontinuierliche Argon-Ionen-Laser pumpt mit einer Leistung von 9 W den nachfolgenden Titan:Saphir-Laser. Beide sind Produkte der Firma Spectra Physics. Der Titan:Saphir-Laser liefert Pulse mit einer Repetitionsrate von 80 MHz bei einer Pulsdauer von 70-100 fs und einer Leistung von ca. 700 mW.

Die so erzeugten Laserpulse werden in den regenerativen Verstärker der Firma Quantronix geführt. Zunächst durchlaufen sie einen Pulsaufweiter (Stretcher), in dem die Dauer der Pulse auf 160 ps gedehnt wird. Dies ist erforderlich, da sich ansonsten der Laserpuls schon nach wenigen Umläufen im Verstärkerresonator so verstärken würde, daß dabei die Zerstörschwelle des Kristalls überschritten würde. Der Verstärker ist ein Laser-Resonator, der ebenfalls einen Titan:Saphir-Kristall als Lasermedium enthält. Ein Nd:YLF-Laser dient als Pumplaser mit einer Leistung von 7 W bei einer Repetitionsrate von 1 kHz. Ein eingespeister Laserpuls macht mehrere Umläufe im Resonator, wobei bei jedem Umlauf ein Teil der durch den Pumplaser erzeugten Besetzungsinversion im Kristall abgeräumt und der Puls damit verstärkt wird. Anschließend wird der verstärkte Laserpuls durch umgekehrtes Durchlaufen des Pulsaufweilers zeitlich komprimiert (Compressor). Man erhält bei einer nicht wesentlich veränderten Pulsdauer eine Repetitionsrate von 1 kHz und eine Leistung von ca. 400 mW. Das entspricht einer Verstärkung der Pulsenergie um den Faktor 50 000 gegenüber dem unverstärkten Laserpuls. Eine detaillierte Beschreibung des Laser-Systems befindet sich in der Dissertation von Soeren Rutz [1]. Zur Kontrolle der Pulsdauer stehen zwei Autokorrelatoren zur Verfügung. Die spektrale Verteilung der Pulse wird durch Einkopplung eines Teils des unverstärkten Laserpulses in ein Spektrometer mit optischem Vielkanalanalysator (EG&G) kontinuierlich überwacht.

1.2.2 Der optische Aufbau

Die verstärkten Pulse besitzen eine Zentral-Wellenlänge von 780 nm und werden in dem BBO-Kristall frequenzverdoppelt. Da ein Teil der Grundwellenlänge transmittiert wird, erfolgt der weitere Strahlverlauf über dielektrische Spiegel, die nur im Frequenzbereich um die erste Harmonische reflektieren.

Für die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission benötigt man zwei ultrakurze Laserpulse, die sich um eine genau definierte Zeit Δt gegeneinander verschieben lassen. Zu diesem Zweck folgt der Frequenzverdopplung ein interferometrischer Aufbau vom Michelson Typ. Zunächst teilt ein Strahlteiler den frequenzverdoppelten Strahl in zwei Teilstrahlen. Einer der beiden Strahlen durchläuft den Linearversteller, mit der Verzögerung zwischen beiden Strahlen eingestellt werden kann. Der Linearversteller be-

steht aus einem Retroreflektor, der auf einem Verschiebetisch montiert ist. Der Verschiebetisch wird durch einen Gleichspannungsmotor bewegt, der über eine IEEE-Schnittstelle von einem Computer angesteuert werden kann. Der maximale Verstellweg beträgt 30 cm, das ermöglicht eine maximale Verzögerung von 2 ns zwischen beiden Laserpulsen bei einer zeitlichen Auflösung von 2 fs. Schließlich werden beide Teilstrahlen in einem zweiten Strahlteiler wieder zusammengeführt.

Beide Teilstrahlen werden schwach fokussiert, so daß sie eine Fläche von 1 mm^2 auf der Probe beleuchten. Besonders wichtig ist es bei diesem Aufbau, die beiden Teilstrahlen so zu justieren, daß sie auf der Strecke zwischen dem zweiten Strahlteiler und der Probe räumlich genau überlappen. Beide Laserpulse sind p -polarisiert und treffen die Probe mit einem Einfallswinkel von 45° . Auf der Probe besitzen die Laserpulse eine Länge von ca. $150 \pm 10 \text{ fs}$ und die Pulsenergie für ein Pulspar ist kleiner als 500 nJ.

Vor den Experimenten wird der ungefähre Zeitnullpunkt, das heißt $\Delta t = 0$, bestimmt. Dazu können die am Zeitnullpunkt auftretenden Interferenzmuster benutzt werden. Durch Aufweitung beider Strahlen mit einer Linse lassen sie sich auf einem Schirm beobachten.

1.3 Das Vakuum-System

Die erste Vakuum-Kammer dient der Cluster-Erzeugung, sowie der energetischen Modierung und der Massenselektion der Cluster bei einem Druck von $1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$. Zwei Trennwände teilen die Kammer, die mit drei Turbomolekularpumpen der Firma Pfeiffer/Balzers versehen ist. Zwei der Pumpen besitzen ein Saugvermögen von je 500 l/s und eine ein Saugvermögen von 2200 l/s, entsprechend der anfallenden Gaslasten. Die zweite Kammer wurde im Rahmen dieser Arbeit zu einer Ultrahochvakuum-Kammer umgerüstet und hat einen Basisdruck von $5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$. In der oberen Ebene erfolgt die Deposition der Cluster auf das HOPG-Substrat. In der unteren Ebene werden die 2PPE-Experimente durchgeführt. An der Depositions-Kammer sind drei Turbomolekularpumpen installiert, davon zwei mit je 500 l/s und die dritte mit 270 l/s, sowie eine Ionengetterpumpe mit 170 l/s Saugvermögen.

1.3.1 Die Cluster-Quelle

Zur Erzeugung der Cluster wird eine Sputterquelle benutzt. ‘Sputtern’ bedeutet die Festkörper-Zerstäubung mit hochenergetischen Edelgas-Ionen an der Oberfläche der ‚Targets‘. Die Primärionenquelle des Typs CORDIS (Cold Reflex Discharge Ion Source) [2] der Firma Rokion, betrieben mit Xenon als Sputtergas, erzeugt einen Primärionenstrom von bis zu 40 mA bei sehr hoher Energie (max. 30 keV). Einzelheiten zur Primärionenquelle sind in der Diplomarbeit von R. Metzger zu finden [3]. Die Primärionen treffen auf vier wassergekühlte Targets (2 mm dicke Silberfolie), von denen die Sekundärionen mit einer breiten Geschwindigkeitsverteilung herausgeschlagen werden. Eine Anordnung von elektrostatischen Linsen und Elektroden fokussiert die Cluster-Ionen in einen Führungs-Quadrupol, welcher Helium als Stoßgas enthält [4]. Die Verwendung des Stoßgases führt zu einer ca. 10-fachen Intensitätssteigerung des Clusterstroms durch die Ausweitung des Stabilitätsbereiches. Darüberhinaus wird die kinetische Energie der Cluster durch die Stöße reduziert. Die Anlage liefert einen Clusterstrom von 5 nA für Ag_3^+ .

1.3.2 Das Tripel-Quadrupolsystem

Die erzeugten Cluster-Ionen gelangen in ein Tripel-Quadrupolsystem der Firma EXTREL. Der erste Quadrupol Q_1 ist ein Massenfilter, der Massen bis 4000 amu filtern kann. Die Massenauflösung ist bis zu $m/\Delta m = 100$ variabel einstellbar. Der nachfolgende Quadrupol Q_2 ist ein Ionenführungssystem, in dem die kinetische Energie der masseselektierten Cluster-Ionen durch ein Stoßgas weiter reduziert wird. Als Stoßgas dient hochreines Helium 6.0, welches vor dem Einlaß in den Quadrupol zusätzlich durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Leitung gereinigt wurde. Bei geöffnetem Ventil zwischen beiden Vakuum-Kammern läßt sich der Quadrupol in die Depositions-Kammer bis dicht vor die Probe heranfahren. **Abb. 1-3** zeigt eine schematische Übersicht des Aufbaus.

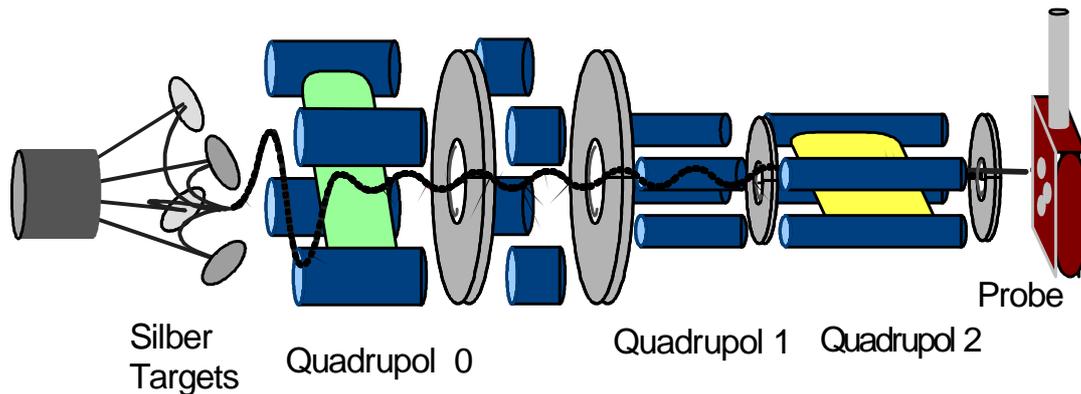


Abb. 1-3: Links im Bild sind die vier Primärionenstrahlen angedeutet, die auf die Silber-Targets treffen. Die kinetische Energie der entstehenden Cluster-Ionen wird im Quadrupol Q_0 mit einem Stoßgas reduziert. Der Quadrupol Q_1 dient zur Massenselektion der Cluster-Ionen, welche im Quadrupol Q_2 erneut energetisch moderiert werden. Die Cluster werden dann auf das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Substrat deponiert.

Um das Ultrahochvakuum in der Depositions-Kammer nicht zu beeinträchtigen wurde der Quadrupol Q_2 mit einem Gehäuse versehen. Darüberhinaus war es erforderlich, die Innenwand des Depositions-Kammer mit justierbaren Stahlplatten zu versehen, deren Aussparung exakt dem Durchmesser des Quadrupolgehäuses entspricht. Zwischen der Innenwand und dem Ventil befindet sich eine Pumpstufe, bei der eine zusätzlich installierte Turbopumpe die anfallende Gaslast abpumpt. Der dritte Quadrupol befindet sich in der Depositions-Kammer und ist bei den durchgeführten Experimenten nicht benutzt worden.

1.3.3 Die Ultrahochvakuum-Kammer

Im oberen Teil der Depositions-Kammer befindet sich der Probenmanipulator. Zusammen mit einer Drehdurchführung erlaubt er eine Bewegung des Probenhalters in x-y-z-Richtung und die Drehung um die Längsachse des Probenhalters. Die erforderliche Kühlbarkeit der Probe erfolgt durch den thermischen Kontakt des Probenhalters zu dem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kryostat. **Abb. 1-4** zeigt die seitliche Ansicht des Probenhalters. Er ist im oberen Teil mit einer Heizwendel versehen, die eine kontrollierte Erhöhung der Probentemperatur ermöglicht. Der untere Teil des Probenhalters

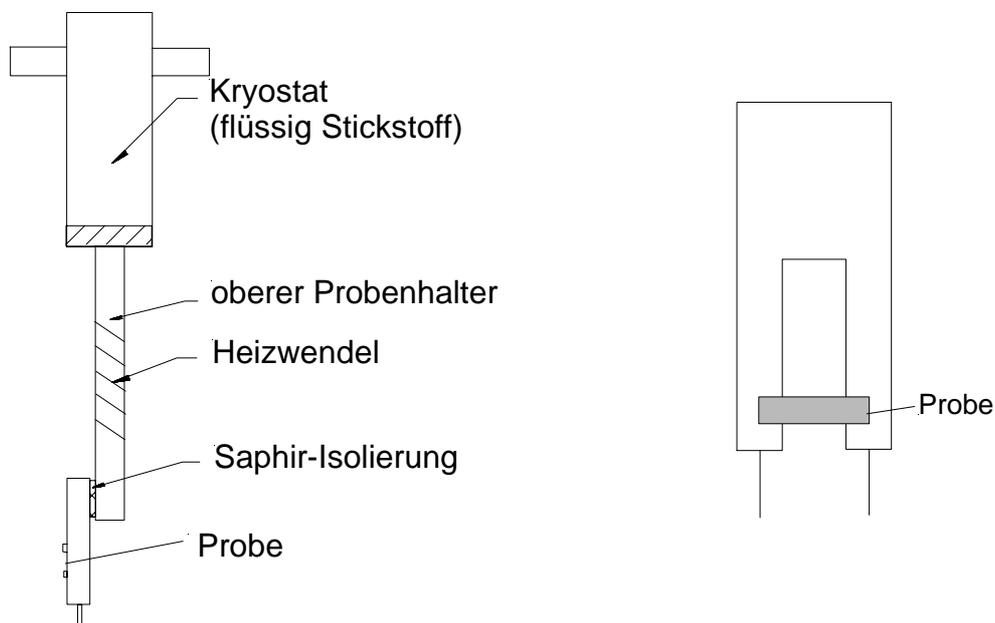


Abb. 1-4: Links ist die seitliche Ansicht des Probenhalters dargestellt. Die Heizwendel ermöglicht eine kontrollierten Erhöhung der Substrat-Temperatur. Die Saphirscheiben dienen zur elektrischen Isolierung des unteren Probenhalters, der rechts abgebildet ist.

ist durch 1 mm dicke Saphirscheiben elektrisch isoliert. Er gabelt sich in zwei Teile, auf denen das HOPG-Substrat (5 x 15 x 1 mm) mit 2 Bügeln befestigt ist. Auf diese Weise sind Vorder- und Rückseite der Probe zugänglich.

Mit einem Chromel-Alumel Thermocouple wird die Temperatur am unteren Probenhalter gemessen. Speziell die Messungen, die während der Erhöhung der Substrat-Temperatur von 100 K bis zur Raumtemperatur durchgeführt wurden, unterliegen damit einem Fehler in der Temperaturangabe, da die Temperatur der Proben-Oberfläche beim Erwärmungsprozeß von der gemessenen Temperatur um bis zu ± 5 K abweichen kann. Am unteren Ende des Probenhalters befinden sich zwei Führungsspitzen, die eine reproduzierbare Positionierung der Probe im Flugzeit-Spektrometer sicherstellen.

In der oberen Ebene der Depositions-Kammer befindet sich die Elektronenstrahl-Heizung. Mit dem speziell für diese Experimente konstruierten Gerät läßt sich das Substrat schnell ausheizen. Einer handelsüblichen Halogenleuchte (50 W) wurde der vor

dem Filament liegende Teil des Glasmantels entfernt. Die Halogenglühbirne ist auf einem Linearverstärker gehalten. Die Strom- und Spannungsversorgung des Filaments erfolgt durch ein Labornetzgerät LNG 16 – 6 (max. 6 A) und ein Hochleistungsnetzgerät HN 5000 – 04 (max. 5 kV) der Firma Knürr-Heinzinger.

In der unteren Ebene der UHV-Kammer befindet sich das Elektronen-Flugzeit-Spektrometer.

1.3.4 Das Elektronen-Flugzeit-Spektrometer

Das verwendete Flugzeit-Spektrometer arbeitet nach dem Prinzip der magnetischen Flasche. Kruit und Read [5] haben 1983 ein solches Spektrometer für Photoelektronen-Spektroskopie in der Gasphase beschrieben. Mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde das Gerät erstmals für die Untersuchung von größenabhängigen Effekten in den Photoelektronen-Spektren massenselektierter, deponierter Cluster eingesetzt. Im Unterschied zu anderen Flugzeit-Spektrometern werden unter verschiedenen Winkeln aus der Probe tretende Elektronen durch ein inhomogenes Magnetfeld parallelisiert. Die Magnetfeldlinien verlaufen parallel zur Längsachse des Flugrohrs und der Oberflächen-Normalen der Probe. Im Bereich der Probe wird durch einen Permanentmagneten (1 T) ein starkes Magnetfeld B_i erzeugt. Eine um das Flugrohr angelegte Spule erzeugt das schwache Magnetfeld B_f (1 mT). **Abb. 1-5** zeigt eine schematische Darstellung des Spektrometers. Die Parallelisierung der Elektronen ist im Anhang A.1 beschrieben.

Der Vorteil eines solchen Spektrometers ist die höhere Photoelektronenausbeute. Nachteilig ist, daß mit diesem Aufbau keine winkelaufgelöste Messung möglich ist. Zur Kompensation äußerer Magnetfelder ist das gesamte Spektrometer von zwei Helmholtz-Spulenpaaren umgeben. Die zum Umbau auf Ultrahochvakuum erforderliche Ausheizbarkeit des Permanentmagneten wurde durch den Einbau eines VACOMAX 225-Magneten der Firma Vacuumschmelze erreicht. Diese Magnete besitzen eine maximale Dauertemperatur von 300°C. Der Magnet ist in das Flugrohr eingebaut und sein Abstand zur Probe ist justierbar. Die innere Oberfläche des Flugrohrs ist mit Graphit beschichtet, um ein konstantes Kontaktpotential zwischen Probe und Flugrohr zu gewährleisten. Einzelheiten zum Aufbau des Spektrometers sind in der Diplomarbeit von S.

Leinert beschrieben [6].

Zur Detektion der Elektronen befindet sich am Ende der Flugstrecke ein Micro-Sphere-Plate (MSP) der Firma El-Mul. Die Verstärkung ist etwa 10^7 -fach, die Nachweisrate für Elektronen geringer Energie ist ca. 60 % und die Signalbreite ist kleiner als 1 ns. Die Signalauskopplung erfolgt über eine Doppelkegelanordnung, welche in der Diplomarbeit von T. Bocher beschrieben ist [7]. Das Signal wird anschließend mit einem Verstärker VT120a der Firma EG&G Ortec um das 200-fache verstärkt. Die Anstiegszeit ist kleiner als 1 ns. Insgesamt beträgt die gemessene Signalbreite nach der Verstärkung 6 ns.

Die verstärkten Signale werden an einen Vielkanalzähler Turbo-MCS T914 der Firma EG&G Ortec weitergeleitet. Die minimale Kanalbreite des Geräts beträgt 5 ns. Die Kalibrierung des Spektrometers und eine Abschätzung zu seiner Energieauflösung befinden sich in Anhang A.2 und A.4.

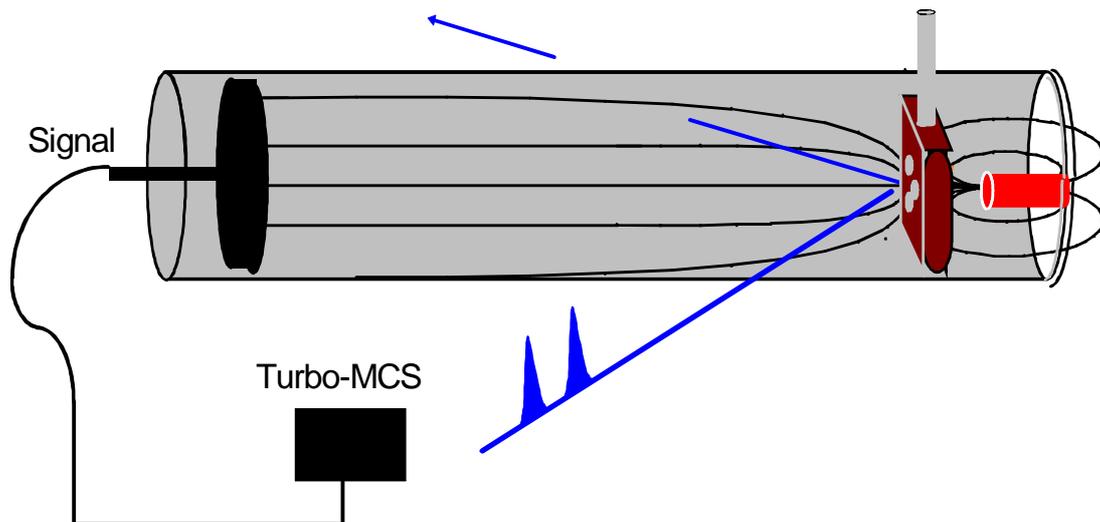


Abb. 1-5: Schematische Darstellung des Flugzeit-Spektrometers. Rechts im Bild ist der Permanentmagnet (1 T) zu sehen, der sich unmittelbar hinter der Probe befindet. Das schwache Magnetfeld (1 mT) wird durch eine um das Flugrohr anliegende Spule (nicht eingezeichnet) erzeugt.

1.4 Versuchsdurchführung

Die Probenpräparation umfaßt im wesentlichen die Entfernung von Verunreinigungen, sowie die Kühlung des Substrats und die nachfolgende Deposition der Silber-Cluster mit geringer kinetischer Energie. Die Erzeugung von Clustern mit einer schmalen Energieverteilung erfordert dabei den höchsten Aufwand. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, ist die 'sanfte Deposition' unbedingt erforderlich, wenn eine stoßinduzierte Deformation oder Diffusion der Cluster vermieden werden soll. Darüberhinaus ist es sehr wichtig, die genaue Adsorbat-Bedeckung zu kennen. Die Steuerung des Experiments und die Datenerfassung erfolgt mit Hilfe von Rechnern.

1.4.1 Das Substrat

Die Grundzustandskonfiguration von atomarem Kohlenstoff ist $1s^2 2s^2 2p^2$. In der Graphit-Struktur bilden sich sp^2 -gebundene Ebenen aus den $2s$, $2p_x$ und $2p_y$ Orbitalen des Kohlenstoffatoms mit seinen nächsten drei Nachbarn [8]. Das verbleibende p_z -Orbital verursacht eine schwache Bindung zwischen den Graphitschichten und es ist verantwortlich für das semimetallische Verhalten von Graphit mit einem Überlapp zwischen Valenz- und Leitungsband von ca. 40 meV. Entsprechend der starken sp^2 -Bindung besitzt Graphit drei σ -Bindungen ca. 10 eV unterhalb des Fermi-Niveaus und entsprechend drei antibindende σ -Orbitale weit oberhalb des Fermi-Niveaus. In der Nähe des Fermi-Niveaus befinden sich zwei π -Bänder (ein bindendes und ein antibindendes), welche von den p_z -Orbitalen gebildet werden. **Abb. 1-6** zeigt die π -Elektronen-Zustandsdichte von Graphit [9]. Auffallend ist ein ausgeprägtes Minimum der Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Die beiden Maxima in der Zustandsdichte ober- und unterhalb des Fermi-Niveaus befinden sich bei ca. + 2.4 eV, bzw. - 2.2 eV.

Die elektronische Struktur führt zu den stark anisotropen Eigenschaften des Graphits. So beträgt die Gitterkonstante in der Ebene 2.462 Å, während sie senkrecht zu den Schichten (entlang der c-Achse) 6.708 Å beträgt. In der Ebene sind die Kohlenstoffatome hexagonal angeordnet. Bei übereinander liegenden Schichten liegt die Hälfte der Kohlenstoffatome übereinander, während die andere Hälfte sich über der Mitte des Sechsecks der darauffolgenden Schicht befindet.

Die Leitfähigkeit von Graphit beträgt in der Ebene $\sigma_a = 2.5 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und senkrecht dazu $\sigma_c = 8.3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Das entspricht einem Verhältnis von $\sigma_a/\sigma_c = 3 \cdot 10^3$ [10]. Die Elektronen-Mobilität (bei Raumtemperatur) liegt bei $20000 \text{cm}^2/(\text{Vs})$ in der Ebene, entlang der c-Achse dagegen bei $100 \text{cm}^2/(\text{Vs})$. Die Konzentration freier Elektronen beträgt $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur und nimmt bei Abkühlung auf 77 K um den Faktor 5 ab [10]. Aufgrund der Anisotropie in der elektrischen Leitfähigkeit ist die optische Eindringtiefe für parallel zur c-Achse polarisiertes Licht um eine Größenordnung größer, als die Eindringtiefe von senkrecht zur c-Achse polarisiertem Licht. Die Eindringtiefe von Licht mit einer Photonenenergie $h\nu = 4 \text{eV}$ wird in der Literatur mit 20 nm angegeben [11]. Die Austrittstiefe von Leitungsband-Elektronen mit der Energie 3.5 eV ist

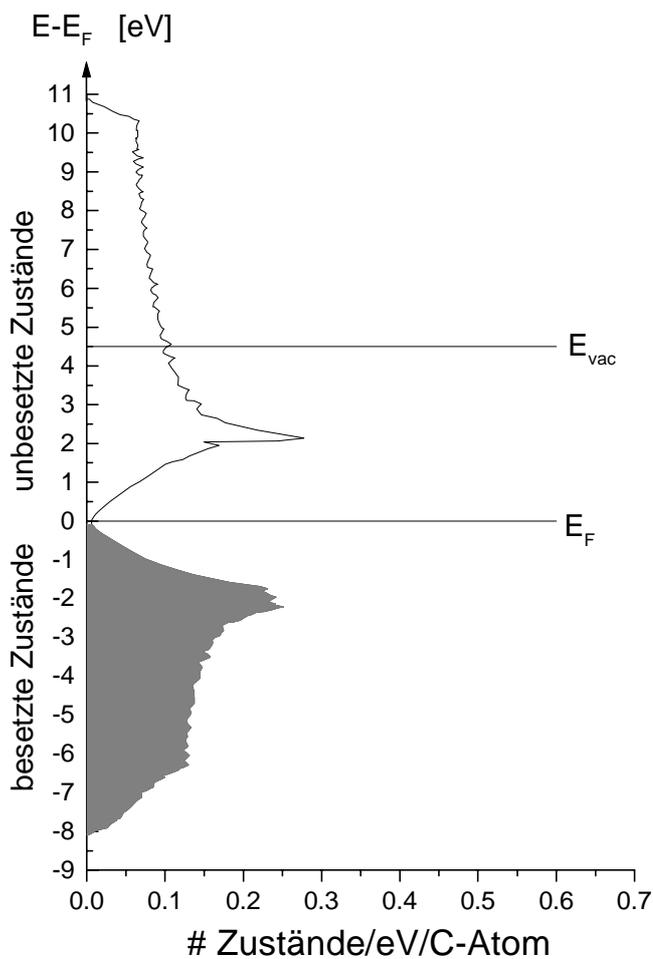


Abb. 1-6. Abgebildet ist die berechnete π -Elektronen-Zustandsdichte von Graphit aus [9]. Nahe des Fermi-Niveaus besitzt die Zustandsdichte ein Minimum.

20 Å [12]. Das Photoemissionssignal bei der für die Experimente verwendeten Photonenenergie von $h\nu = 3.18 \text{ eV}$ resultiert daher nur aus den oberflächennahen Graphitschichten. Insbesondere die Elektronen mit den höchsten gemessenen kinetischen Energien werden größtenteils aus der obersten Schicht stammen.

Für die Experimente wurde HOPG der Firma Advanced Ceramics, Typ ZYH, verwendet. HOPG besteht aus Mikrokristalliten, deren Ausdehnung in der Ebene ca. $1 \mu\text{m}$ und senkrecht dazu etwas größer ist. Die Kristallite sind um die c-Achse zufällig angeordnet, haben aber eine nahezu perfekte Ausrichtung entlang der c-Achse. Die Defektdichte in der Ebene ist in der Größenordnung von 10^8 cm^{-1} [13]. Die Austrittsarbeit von HOPG ist in der Literatur mit 4.53 eV [12], bzw. 4.58 eV [14] angegeben.

1.4.2 Die Präparation der Probe

Die Erzeugung einer reinen HOPG-Oberfläche erfolgt entsprechend der vielfach in der Literatur beschriebenen Vorgehensweise [15,16,17]. Das Substrat wird unmittelbar vor dem Einbau in die Vakuum-Kammer frisch gespalten und unter Verwendung der Elektronenstrahl-Heizung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen ausgeheizt. Zu diesem Zweck wird die Rückseite des Substrats mit 1 cm Abstand vor dem Heizungsfilament positioniert. Typischerweise betragen Spannung und Strom am Filament 3 kV , bzw. 3.6 A und der am Substrat gemessene Strom beträgt 25 mA . Durch einen Glasflansch wird die Temperatur der Substrat-Vorderseite mit einem Mikro-Pyrometer der Firma Pyro-Werk gemessen. Sie liegt bei den genannten Einstellungen zwischen 1400 K und 1500 K . Die Entfernung des Adsorbats erfolgt ebenfalls durch Ausheizen des Substrats, so daß das gleiche Substrat für viele Messungen benutzt werden kann. Nach dem Ausheizen wird das Substrat innerhalb von etwa zwei Stunden auf 100 K gekühlt.

Während dieser Zeit wird in der anderen Vakuum-Kammer die Cluster-Produktion gestartet. Die Optimierung des an den Stäben des Quadrupols Q_2 mit einem Picoampere-meter der Firma Keithley gemessenen Cluster-Ionen-Stroms umfaßt die Justage

- der Spannungen der Primärionenquelle
- der Spannungen einer Reihe von elektrostatischen Linsen
- des Helium-Stoßgas-Drucks im Quadrupol Q_0

- der Einstellungen der Quadrupole Q_0 und Q_1 .

Nach Erstellung eines Massenspektrums wird der Quadrupol Q_1 auf die gewünschte Cluster-Größe eingestellt und der Cluster-Strom wird nochmals optimiert.

Wenn das Substrat gekühlt und der Cluster-Strom optimiert ist, wird die ‘sanfte’ Deposition der Cluster vorbereitet. Das Ventil, das beide Vakuum-Kammern trennt, wird

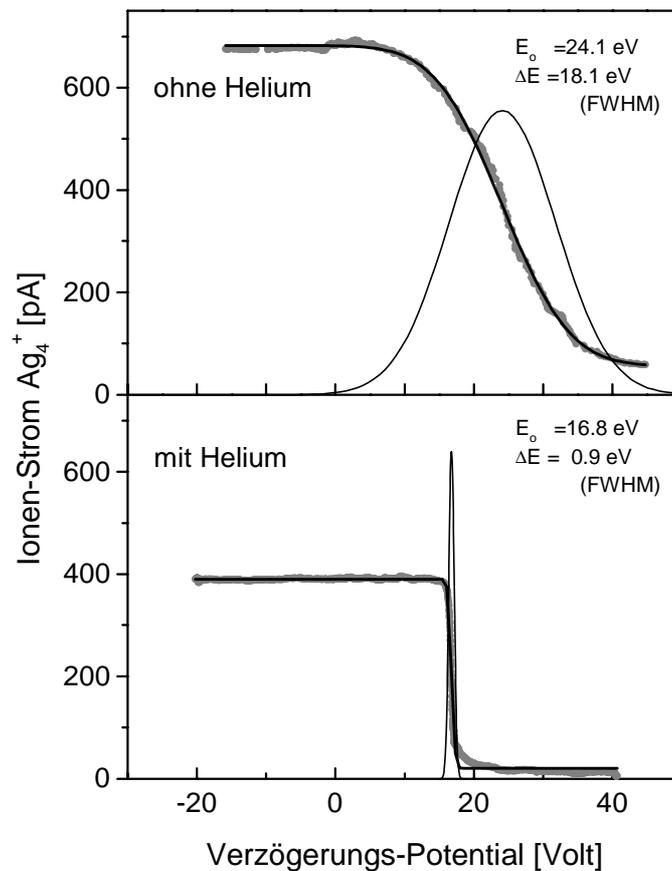


Abb. 1-7: Aufgetragen ist der gemessene Cluster-Ionen-Strom (dicke Linie) in Abhängigkeit von dem Verzögerungspotential, das an der Probe anliegt. Die Ableitung (dünne Linie) der Meßkurve zeigt die Energieverteilung der Cluster. Das obere Bild zeigt den Ionen-Strom ohne Helium im Quadrupol Q_2 , das untere Bild zeigt, daß die Energieverteilung mit Helium im Quadrupol Q_2 und einer Justage der elektrostatischen Linsen sehr schmal werden kann.

geöffnet und der ummantelte Quadrupol Q_2 wird in die Depositions-Kammer gefahren. Er wird mit wenigen Millimetern Abstand zum Probenhalter gestoppt und als Führungsquadrupol betrieben. In den Quadrupol Q_2 wird hochreines Helium-Stoßgas eingelassen, welches zusätzlich durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Leitung gesäubert ist.

Zum Suchen der optimalen Depositionsbedingungen werden die Cluster zunächst auf eine Stelle des Probenhalters deponiert, die weit vom Substrat entfernt ist. Mit dem Pikoamperemeter wird das am Probenhalter anliegende Verzögerungspotential variiert und gleichzeitig der Cluster-Strom auf dem Probenhalter gemessen. Das obere Bild in **Abb. 1-7** zeigt eine typische Messung des Cluster-Stroms für Ag_4^+ -Cluster in Abhängigkeit vom Verzögerungspotential, wenn sich kein Helium-Stoßgas im Quadrupol Q_2 befindet. Die Halbwertsbreite der Ableitung der Meßkurve ist ein Maß für die Breite der Energieverteilung der Cluster. Sie liegt in diesem Fall bei 18.1 eV. Die mittlere kinetische Energie der Cluster beträgt 24.1 eV.

Um die Cluster mit möglichst geringer kinetischer Energie zu deponieren, muß die Energieverteilung schmal werden und die mittlere kinetische Energie möglichst klein sein. Eine sehr schmale Energieverteilung wie in **Abb. 1-7** unten ist das Resultat einer Justage des Heliumdrucks, der Einstellungen am Quadrupol Q_2 und der letzten elektrostatischen Linse, durch welche die Cluster vor der Deposition treten. Die mittlere kinetische Energie von 16.8 eV wird durch Anlegen eines Verzögerungspotentials von z. B. 16.8 eV an die Probe kompensiert. Die mittlere kinetische Energie beträgt in den Experimenten, soweit es nicht ausdrücklich anders erwähnt ist, 0 – 3eV/Cluster, bei einer Energieverteilung von maximal ± 1 eV.

Bei den Experimenten zur Variation der Depositionsenergie der Cluster (siehe Kapitel 4) wird zunächst ebenfalls eine scharfe Energieverteilung erzeugt. Durch geeignete Wahl des Verzögerungspotentials können die Cluster dann mit einer einstellbaren mittleren kinetischen Energie und einer schmalen Energieverteilung deponiert werden.

Wenn die gewünschten Depositionsbedingungen erreicht sind, wird das Substrat vor der Austrittsöffnung des Quadrupols Q_2 positioniert. Die Cluster werden mit senkrechtem Einfallswinkel deponiert. Die Anzahl der deponierten Cluster ergibt sich aus der Integration des gemessenen Cluster-Ionen-Stroms auf dem Substrat über die Depositionszeit. Eine Fehlerquelle bei dieser Methode, die Adsorbat-Bedeckung zu bestimmen, ist der mögliche Elektronen-Einfang durch Cluster ohne nachfolgende Adsorption. Dennoch ist die Methode erheblich genauer als die Bestimmung der Bedeckung mit einem Schwing-

quarz [18]. Mit einer Meßserie, bei der die z-Richtung des Substrats in kleinen Schritten variiert wird, läßt sich durch Messung des Cluster-Ionen-Stroms der Durchmesser des Cluster-Strahls bestimmen. Der auf diese Weise bestimmte Durchmesser des Cluster-Strahls beträgt 4.5 mm. Bis auf wenige Ausnahmen, bei denen es ausdrücklich erwähnt wird, besitzen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben eine Bedeckung von $4.8 \cdot 10^{13}$ Silberatome/cm², das entspricht 4 % einer Monolage [19]. Entsprechend nimmt die Anzahl der deponierten Cluster pro cm² mit steigender Cluster-Größe ab. Die Depositionsdauer ist abhängig von der Cluster-Größe und variiert zwischen 5 und 40 Minuten. Nach erfolgter Deposition wird der Quadrupol Q₂ wieder aus der Depositionskammer gefahren, das Ventil zwischen beiden Kammern wird geschlossen und die Probe wird mit Hilfe des Proben-Manipulators im Flugzeit-Spektrometer vor dem Permanent-Magneten justiert.

1.4.3 Die Meßwert-Erfassung

Die Steuerung der Aufnahme von zeitaufgelösten Photoelektronen-Spektren erfolgt mit zwei Rechnern, von denen einer eine GPIB-Karte zum Datentransfer über einen GPIB-Bus besitzt. Über den GPIB-Bus werden gesteuert:

- Schnittstelle SR 245 der Firma Stanford Research Systems, welche das Signal für das Ende der Daten-Aufnahme des zweiten Rechners an den ersten Rechner übermittelt
- Zähler der Firma Hewlett Packard, Modell 53131A, mit dem die Photoelektronen-Intensität integral, d. h. nicht energieaufgelöst, gemessen wird
- Keithley Picoamperemeter, Modell 617, mit dem der Strom der Cluster-Ionen auf dem Substrat gemessen wird
- Steuerung (C-812) des Linearverstellers (M-535.22) der Firma Physik Instrumente, zur Erzeugung der definierten Verzögerungszeit zwischen beiden Laser-Pulsen
- 16 Channel Thermocouple Monitor SR 630 der Firma Stanford Research System, der zur Messung der Substrat-Temperatur dient

Der zweite Rechner dient zur Aufnahme der Flugzeitspektren mit Hilfe des Vielkanalzählers Turbo-MCS. Die Aufnahme wird durch den Laser-Triggerpuls gestartet. Das Turbo-MCS ist so programmiert, daß es bei der jeweiligen Position des Linearverstel-

lers die gewünschte Dauer mißt, die Meßdaten automatisch abspeichert und eine kurze Pause macht. Das Signal für das Ende der Aufnahme wird über die Schnittstelle an den Steuerrechner signalisiert, der über den GPIB-Bus den Linearversteller in die nächste Position fährt. Anschließend erfolgt die Messung für die nächste Position des Linearverstellers. Im allgemeinen stellen diese Messungen Serien von 101 Flugzeitspektren dar, bei denen die Verzögerungszeit zwischen zwei Laser-Pulsen von -1 ps bis +1 ps in Schritten von 20 fs variiert wird.

Zur schnellen Übersicht wird gleichzeitig das integrale Photoelektronensignal (ohne Flugzeitauflösung) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen mit dem HP-Zähler gemessen und auf dem Steuerrechner dargestellt. Für die Steuerung des Linearverstellers und verschiedene andere Zwecke werden bereits existierende Programme in der Programmiersprache "Labview" von National Instruments von Soeren Rutz und Thomas Leisner benutzt.

Die Messungen, bei denen die Probe langsam von 100 K bis 300 K erwärmt wird (siehe Kapitel 5), erfolgen bei einer festen Verzögerungszeit, die so groß gewählt wird, daß sie außerhalb des kohärenten und des sequentiellen Zwei-Photonen-Absorptionsprozesses aus beiden Pulsen liegt. Das Photoemissionssignal resultiert aus einer Zwei-Photonen-Absorption innerhalb jedes Pulses. Zur Aufnahme dieser Meßdaten liest der Steuerrechner über den GPIB-Bus die mit Hilfe des Thermocouple Monitors in der Nähe der Probe gemessene Temperatur des Probenhalters aus. Die Heizrate beträgt ca. 1 K pro Minute. Die anfänglich manuelle Kontrolle der Heizrate wurde durch einen RaPID Kompaktregler der Firma RS Components ersetzt. Diese Messungen bestehen aus Serien von 600 - 800 Flugzeitspektren, die mit dem Turbo-MCS aufgenommen werden. Das integrale Photoelektronensignal in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch den Steuerrechner aufgezeichnet.

Zur Auswertung der gemessenen Photoelektronen-Spektren werden die niederenergetische ($E_{\text{kin,min}}$) und die hochenergetische ($E_{\text{kin,max}}$) Abbruchkanten der Spektren bestimmt. Graphit besitzt nicht die bei metallischen Substraten sichtbare hochenergetische Abbruchkante, die durch die vom Fermi-Niveau aus angeregten Elektronen verursacht wird und die mit der Fermi-Kante des Spektrometers übereinstimmt (siehe Anhang A.3). Aufgrund der verschwindenden Zustandsdichte bei E_F ist die Fermi-Kante bei der Photoemission aus Graphit nicht sichtbar. Daher erfolgt die Bestimmung der energetischen Lage des Spektrums mittels linearer Extrapolation beider Abbruchkanten.

Abb. 1-8 zeigt ein typisches 2PPE-Spektrum für das HOPG-Substrat. Das Spektrum besitzt einen strukturlosen Berg im Bereich niedriger Photoelektronenenergie, der durch Sekundärelektronen verursacht ist. Durch die Anwesenheit der Sekundärelektronen ist das Spektrum in diesem Bereich nicht von den Zustandsdichten der Anfangs-, Zwischen- und Endzustände geprägt. Ein Einfluß der entsprechenden Zustandsdichten ist lediglich für Primärelektronen mit hoher Photoelektronenenergie zu erwarten. Aufgrund der verschwindenden Zustandsdichte am Ferminiveau ist die Fermikante nicht durch einen scharfen Abbruch in der Energieverteilung der photoemittierten Elektronen zu sehen (siehe Anhang A.3).

In **Abb. 1-9** ist ein typisches zeitaufgelöstes 2PPE-Spektrum des HOPG-Substrats dargestellt. Negative Verzögerungszeiten bedeuten eine Umkehrung der Pulsreihenfolge. Das Spektrum besteht aus einer Integration über alle kinetischen Energien der Photoelektronen. Das nicht-verschwindende Meßsignal zu längeren Verzögerungszeiten zwischen beiden Laserpulsen wird durch die Absorption zweier Photonen des gleichen Laserpulses verursacht. Die Photoelektronen-Intensität ist eine Faltung aus der Intensitäts-Autokorrelation (siehe Anhang A.4) des Laserpulses und der Relaxation des Systems. Die Ermittlung der Relaxationszeiten erfolgt unter der Annahme eines Gauß-förmigen Laserpulses.

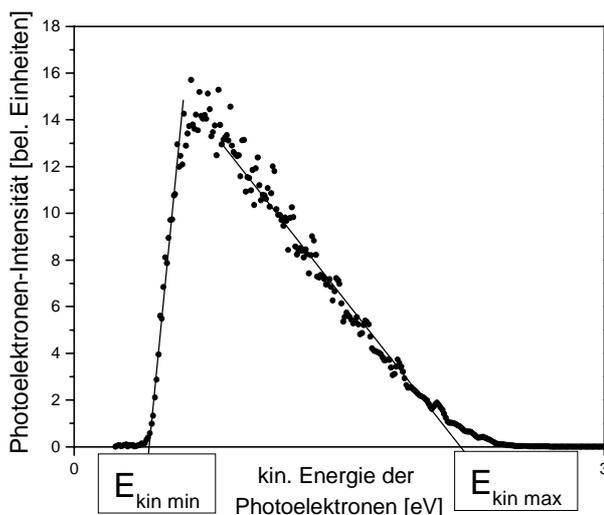


Abb. 1-8: 2PPE-Spektrum von HOPG (Punkte). Aufgetragen ist die Photoelektronen-Intensität in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen. Die durchgezogenen Linien zeigen, wie durch lineare Extrapolation $E_{kin, min}$ und $E_{kin, max}$ gewonnen werden.

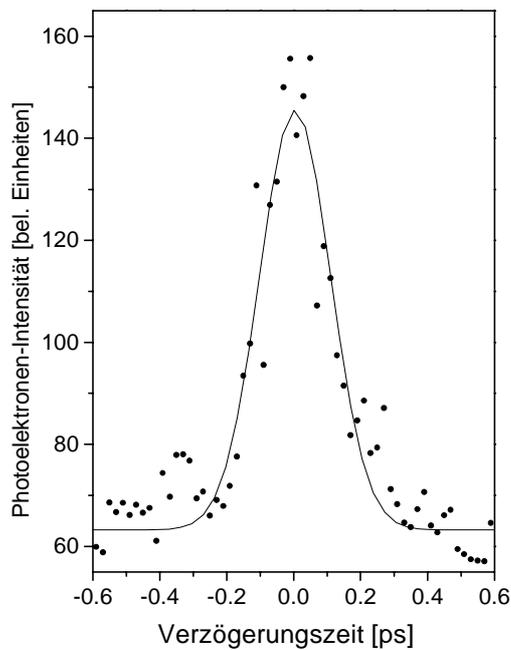


Abb. 1-9: Zeitaufgelöstes 2PPE-Spektrum von HOPG (Punkte). Aufgetragen ist die Photoelektronen-Intensität in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen den Laserpulsen. Die durchgezogene Linie zeigt die angepasste Gauß-Funktion. Negative Verzögerungszeiten bedeuten die Umkehrung der Pulsreihenfolge.

Literatur

- [1] S. Rutz: *Femtosekundenspektroskopie zur Wellenpaketdynamik in Alkalidimeren und -trimeren*. Dissertation, Freie Universität Berlin (1996)
- [2] R. Keller, F. Nöhmayer, P. Spädke and M.-H. Schönenberg: *CORDIS-an improved high-current ion source for gases*. Vacuum Vol. **34** (1984), 31
- [3] R. Metzger: *Aufbau einer Apparatur zur Erzeugung von energie- und massenselektierten Clusterionen*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1992)
- [4] B. Krämer: *Der "Phasenraumkompressor": Eine neuartige Methode zur Erzeugung eines intensiven Strahls von Metallclusterionen*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1993)
- [5] P. Kruit, F. H. Read: *Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier*. J. Phys. E: Scientific Instruments **16** (1983), 313
- [6] S. Leinert: *Flugzeit-Elektronenspektrometer nach dem Magnetflaschenprinzip*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1997)
- [7] T. Bocher: *ZEKE-Photoelektronenspektrometer und Langmuir-Taylor-Detektor*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1992)
- [8] M. S. Dresselhaus, R. Kalish: *Ion Implantation in diamond, graphite and related materials*. Springer-Verlag (1992)

- [9] R. C. Tatar, S. Rabii: *Electronic properties of graphite: A unified theoretical study*. Phys. Rev. B **25** (1982), 4126
- [10] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Intercalation compounds of graphite*. Adv. in Phys. **30** (1981), 139
- [11] A. D. Modestov, J. Gun, O. Lev: *Graphite photoelectrochemistry study of glassy carbon, carbon-fiber and carbon-black electrodes in aqueous electrolytes by photocurrent response*. Surf. Sci. **417** (1998), 311
- [12] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong: *Absence of final-state screening shifts in photoemission spectroscopy frontier orbital alignment measurements at organic/semiconductor interfaces*. Surf. Sci. **420** (1999), L122
- [13] L. Österlund, D. V. Chakarov, B. Kasemo: *Potassium adsorption on graphite(0001)*. Surf. Sci. **420** (1999), 174
- [14] K. Möller, L. Holmlid: *Cesium ion desorption from graphite surfaces: Kinetics and dynamics of diffusion and desorption steps*. Surf. Sci. **173** (1986), 264
- [15] Y. S. Gordeev, M. V. Gomoynova, A. K. Grigor'ev, V. J. Mikushin, I. I. Pronin, S. E. Sysoev, V. V. Shnitov, N. S. Faradzhev: *Energy shifts of x-ray photoemission and Auger lines from silver clusters on graphite*. Phys. Solid State **36** (1994), 1298
- [16] F. Patthey, W.-D. Schneider: *Layer-by-layer resolved surface states of ultrathin silver islands on graphite: a photoemission study*. Surf. Sci. **334** (1995), L715
- [17] I. R. Collins, P. T. Andrews, A. R. Law: *Unoccupied electronic states of single-crystal graphite by angle-resolved ultraviolet inverse photoemission*. Phys. Rev. B **39** (1988), 13348
- [18] S. L. Molodtsov, C. Laubschat, M. Richter, Th. Gantz, A. M. Shikin: *Electronic structure of Eu and Yb graphite intercalation compounds*. Phys. Rev. B **53** (1996), 16621
- [19] G. Faraci, E. Costanzo, A. R. Pennisi, Y. Hwu, G. Margaritondo: *Photoelectron spectroscopy of silver clusters*. Z. Phys. D **23** (1992), 263