

Photoemissionsexperimente im Rahmen des Aufbaus einer „Nutzer-Facility“ für kombinierte Laser- und Synchrotronanregung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Freien Universität Berlin

Fachbereich Physik

vorgelegt von

Torsten Quast

aus Hannover

Berlin 1999

II

Gutachter dieser Arbeit waren:

1. Gutachter: Prof. Dr. I.V. Hertel
2. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Rieder

Tag der Prüfung: 9.7.1999

Die Arbeit wurde durchgeführt am

Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie (MBI)

-
- Lona Hessel - Also eine Lüge hat dich zu dem gemacht, der du bist.
- Bernick - Wem entstand damals ein Schade daraus ?
- Lona Hessel - Prüfe dich selbst auf Herz und Nieren und sage mir, ob nicht du Schaden genommen hast.
- Bernick - Prüfe alle Menschen auf Herz und Nieren, und du wirst keinen finden, der nicht zumindest einen dunklen Punkt hat, den er verbergen muß.
- Lona Hessel - Und ihr nennt euch Stützen der Gesellschaft !
- Bernick - Die Gesellschaft hat nun mal keine besseren.

(Henrik Ibsen 1877: Die Stützen der Gesellschaft)

Abstract

With the arrival of 3rd generation synchrotron sources tunable intensive VUV/XUV light pulses of only some ten picoseconds width are becoming available for time-resolved experiments in order to study the dynamics of photon-induced processes.

The purpose of the present work is to develop the experimental basis to performing dynamical studies in adsorbate/surface systems by using time-correlated laser and synchrotron pulses at BESSY. Focus will be on the technical aspects of synchronizing the laser pulses and on our first test experiments performed at BESSY I.

Various pump-probe techniques in which the first light pulse excites the ground-state system and the second pulse, typically delayed intime with respect to the first one, interrogates the transiently excited intermediate state (or more generally any temporal evolution of the system) are well established. Depending on the lifetime of the initially excited state(s) and the relative time delay the subsequent relaxation channels may be sampled by the probe pulse. Several methods are available for probing. The most common ones are transient optical absorption and two-photon photoemission (2PPE). However, until now this field has almost exclusively been covered by short pulsed lasers. Consequently, photon energies for pump and probe have essentially been limited to photon energies below 10 eV. This ‘valence’ range of excitations has in fact been studied intensively - particularly by two-color two-photon photoemission (2C-2PPE) using femtosecond laser pulses. This includes excited-state dynamics in atoms, molecules, clusters as well as in the condensed phase, the carrier dynamics of hot electrons in metals an semiconductors and the dynamics of image states. Clearly there are no principle limitations as to the photon energies used in a pump-probe experiment to investigate the dynamical processes in a material. Thus, with the availability of short and intense VUV and XUV pulses the dynamical investigations will open up the field of time-resolved core level spectroscopy. This will allow one to identify resonances due to inner-core transitions, their absolute binding energies but also their lifetimes (provided they are on the time scale of the synchrotron pulse width). Furthermore we will be able to identify the various screening effects seen by the valence electrons in the presence of an inner-shell hole. This may be manifested in a shift of the inner-shell resonance or the kinetic energy distribution of the photoelectrons (as a result of post-collisional effects). Also, there are many cases where the ionization cross section is sufficiently

large only for higher photon energies.

Another, probably most challenging aspect of experiments with time-correlated VUV/XUV pulses would be the possibility of time-resolved chemical analysis. Elemental inner core binding energies are known to sensitively depend on the chemical environment of a given atom (e.g. C1s in hydrocarbons as compared to CO, graphite, diamond, fullerene etc.). The corresponding energy shifts - accessible by ESCA („Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”) - may now become a tool to follow a chemical reaction, photopolymerization processes, isomerization or molecular planarization etc. in real time, provided the pump pulse inducing these transformations (typically a UV laser pulse) is time-correlated with a tunable XUV undulator pulse.

In this work we describe our first 2C-2PPE experiments using combined laser and synchrotron/undulator pulses to study the photon-induced dynamics in adsorbate systems. The experiments were performed parallel to constructing the ‘MBI user facility for combined laser and synchrotron experiments at BESSY II’ (funded in part by the BMBF under contract no. 05 650BMA 6). The major *technical* challenge was to develop a precise and reliable synchronization of a high-repetition laser to the BESSY (I) master oscillator for both single and multi bunch. This is complicated by the fact that the two pulses originate from entirely independent sources, with the synchrotron light pulses having some remarkable timing jitter. The various aspects of the synchronization technique will be described. Furthermore, we will present the experimental and technical details of the facility at BESSY II including the surface apparatus design and the undulator-beamline with the monochromator features. The surface systems studied here cover (i) transient excited states in the C₆₀/Ni monolayer system in the context of charge transfer processes from the nickel substrate to the empty C₆₀ orbitals, (ii) the surface photovoltage dynamics as well as transiently excited surface states in semiconductors and finally (iii) the electron transmission through organized organic thin films. For cases (i) and (ii) excitation was by the fundamental of the Ti:sapphire laser; i.e. near 1.6 eV photon energy. The laser pulse width was either 4 ps or 200 fs. In the former case the experiments were performed in multibunch and in singlebunch in the latter case. The organic thin films (iii) have only been investigated in the absence of the laser pump pulse at this point. These experiments will however be outlined. It is noted, that all these experiments were rather test experiments, performed at BESSY I, since the present work was completed before we had the first light in our beamline at BESSY II.

Veröffentlichungen in referierten Journalen

Excited-state photoemission with combined laser/synchrotron excitation from C₆₀ chemisorbed on Ni(110)

T. Quast, R. Bellmann, B. Winter, J. Gatzke and I.V. Hertel
J. Appl. Phys. **83**, 1642 (1998)

Electron transmission through organized organic thin films studied by discrete initial electron energies

A. Haran, R. Naaman, G. Ashkenasy, A. Shanzer, T. Quast, B. Winter and I.V. Hertel
Eur. Phys. J. B **8**, 445 (1999)

Synchronisation of a Ti:Sapphire laser to the BESSY Synchrotron: Time-resolved photoemission

B. Winter, T. Quast, I. Will, M.T. Wick, J. Gatzke, A. Liero, Ch. Pettenkofer, R. Rudolph, D. Pop and I.V. Hertel
submitted to *Rev. Sci. Instrum.*

Beiträge zu Tagungen und Tagungsbänden

Dynamics of photon-induced processes in adsorbate surface systems studied by laser-synchrotron pump-probe techniques

B. Winter, J. Gatzke, T. Quast, I. Will, M.T. Wick, A. Liero, D. Pop, I.V. Hertel
Proceedings of SPIE , **3451**, 62 (San Diego 1998)

MBI facility at BESSY II for time-resolved pump-probe techniques with laser and undulator radiation

J. Gatzke, B. Winter, T. Quast, I.V. Hertel
Proceedings of SPIE , **3464**, 14 (San Diego 1998)

Electron transmission through organized organic thin films

A. Haran, T. Quast, R. Naaman, G. Ashkenasy, A. Shanzer, B. Winter, I.V. Hertel
BESSY Jahresbericht 1997

VIII

Probing an excited-state for 1ML C₆₀/ Ni(110) by time-correlated laser/synchrotron pulses

T. Quast, B. Winter, R. Bellmann, J. Gatzke, I.V. Hertel

BESSY Jahresbericht 1997

Electron transmission through organized organic thin films for discrete initial electron kinetic energies

T. Quast, B. Winter, I.V. Hertel, A. Haran, R. Naaman

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Vortrag, Regensburg (1998)

Excited-state photoemission from C₆₀ adsorbed on Ni(110)

T. Quast, R. Bellmann, B. Winter, J. Gatzke, I.V. Hertel

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Poster, Münster (1997)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden	5
2.1	Photoelektronenspektroskopie	5
2.1.1	Grundlagen	5
2.1.2	Elektronenspektrometer	10
2.1.3	Lichtquellen	13
2.1.4	Wechselwirkung niederenergetischer Elektronen mit Materie . .	16
2.2	Pump-Probe-Technik	18
2.2.1	Allgemeines	18
2.2.2	2C-2PPE mit Laser-und Synchrotronpulsen	21
2.2.3	Technische Aspekte der Kombination von Laser- und Synchrotronpulsen	26
2.2.4	Alternative Techniken zur Erzeugung ultrakurzer VUV/XUV-Pulse: Überblick und Ausblick	29
3	Die UHV-Systeme	33
3.1	Kleine MBI Apparatur	34

3.2	HMI Apparatur bei BESSY I	37
3.3	MBI „Nutzer-Facility“ bei BESSY II	39
4	Synchronisation eines Titan:Saphir-Lasers auf den BESSY-Speicherring	49
4.1	Lasers	51
4.1.1	MIRA 900	51
4.2	Anforderung an die Stellgenauigkeit	54
4.3	Spektrale Rauschleistungsdichte	55
4.4	Rauschspektren-Analyse des Titan:Saphir-Lasers	57
4.5	Zeitstruktur der Synchronisation im Multi- und Singlebunch	61
4.6	Der digitale Phasendetektor	64
4.7	Der analoge Phasendetektor	66
4.8	Digitaler und analoger Phasendetektor im Vergleich	68
4.8.1	Konversion von Amplitudenmodulation in Phasenmodulation	68
4.8.2	Synchronisationsgenauigkeit von digitalem und analogem Regler	71
4.9	Lasers-zu-Synchrotron Synchronisationsgenauigkeit	73
4.9.1	Jittern der Bunche im Speicherring	74
4.9.2	Zusammenfassung	76
4.10	Ausblick	77
5	Monochromatoren	83
5.1	TGM 6 bei BESSY I	83

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	<i>XI</i>
5.2 TGM 7 bei BESSY I	85
5.3 MBI Beamline bei BESSY II	86
6 Untersuchte Oberflächensysteme	91
6.1 Halbleiter	92
6.1.1 Einleitung	92
6.1.2 Oberflächenphotospannung in InSe	93
6.1.3 Oberflächenzustände von GaAs	99
6.1.4 Zusammenfassung	106
6.2 Fullerenfilme	106
6.2.1 Einleitung	106
6.2.2 Experimentelles	109
6.2.3 1PPE von C ₆₀ /Ni(110)	112
6.2.4 Oszillation des Ionisationsquerschnitts für chemisorbiertes C ₆₀ .	118
6.2.5 Laser/Synchrotron 2C-2PPE: 1 ML C ₆₀ /Ni(110)	127
6.2.6 Zusammenfassung: 1PPE und 2PPE an C ₆₀ /Ni(110)	131
6.3 Geordnete organische Filme	132
6.3.1 Einführung zur Elektronentransmission	132
6.3.2 Experimentelles	139
6.3.3 Valenzspektren von Alkylthiol- und Porphyrinmonolagen	142
6.3.4 Bandstruktur in Porphyrinmonolagen	147
6.3.5 Diskussion	149

7 Zusammenfassung **153**

A **157**

A.1 Anhang 157

Lebenslauf

Name Torsten Quast
geboren am 7. Februar 1970
in Hannover

Schulbesuch

1976 - 1980 Grundschule der Peter-Petersen-Schule, Hannover
1980 - 1982 Orientierungsstufe der Peter-Petersen-Schule, Hannover
1982 - 1989 Gymnasium, Elsa-Brändström-Schule, Hannover
1989 Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

1989 - 1995 Physikstudium an der Georg-August-Universität, Göttingen
1991 Vordiplom
1993 - 1995 Diplomarbeit am IV. Physikalischen Institut Göttingen
in der Gruppe von Prof. R.G. Ulbrich mit dem Thema:
*„Topographie von Goldschichten auf Glimmersubstrat:
Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop“*
1995 Diplom

Aufbaustudium (Promotion)

1995 - 1999 Max-Born-Institut, Berlin

Danksagung

Herrn **Prof. Dr. I.V. Hertel** danke ich für die interessante und vielschichtige Aufgabenstellung sowie für anregende Diskussionen beim Doktorandentee.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn **Prof. Dr. K.-H. Rieder**, der bereit war, die Aufgabe des Zweitgutachters zu übernehmen.

Herrn **Prof. Dr. W. Raith** danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit und für hilfreiche Anmerkungen.

Bei **Dr. Bernd Winter** möchte ich mich ganz besonders bedanken für die gute Betreuung und Zusammenarbeit. Sein unermüdliches Engagement, seine stete Hilfsbereitschaft und seine verständlichen Erklärungen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Dr. Ingo Will und **Armin Liero** danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit beim Aufbau des analogen Phasendetektors. Ingo hatte immer die richtigen Ideen und Armin immer das richtige Bauteil zur Hand.

Dr. Manfred Wick danke ich besonders für seine sehr aufschlußreichen Beiträge zu Fragen der Synchronisation und für sein didaktisches Talent.

Dr. Johannes Gatzke danke ich für die Unterstützung in der Anfangsphase, dort besonders für Hilfestellung in technischen Fragen.

Für die kreative und schnelle Ausführung so mancher mechanischer Arbeiten danke ich **Roman Peslin**. Oftmals erfolgte die Bearbeitung mit Überschallgeschwindigkeit.

Dank an **Ralf Bellmann**, der mich zu Beginn meiner Arbeit in das Labor, die Welt bei BESSY und die Synchronisationstechnik des Lasers einführte. Leider hatten wir nicht immer denselben Musikgeschmack.

Bei **Fabian Rotermund** bedanke ich mich für den Aufbau der 4. Harmonischen und die immer engagierte Unterstützung am CW-System. Bei allen Laserfragen fand

ich in ihm einen kompetenten Ansprechpartner.

Michael Dose und **Wolfgang Krüger** danke ich für ihren prompten Support bei elektronischen Problemen der Synchronisation bei BESSY und für manch andere Kleinigkeiten.

Rainer Schumann danke ich für die praktische Einführung in die Tücken des Mira-Lasers. Er fand immer am schnellsten den verstellten Spiegel.

Meinen Mitstreitern **Dr. Axel Scholz**, **Christiana Bobbert** (fürs Korrekturlesen) und **Parviz Farmanara** danke ich für die immer sehr angenehme (Arbeits-) Atmosphäre in unserem Büro sowie für moralisch aufbauendes Kaffeetrinken.

Abschließend möchte ich **Steffi** danken, die mir in allen Situationen sehr viel Verständnis entgegengebracht und-wenn nötig-mich vom Schreibtisch weggeholt hat. Schließlich ist dies auch die Stelle ganz besonders meiner Mutter **Goofy** zu danken, die mir das Studium ermöglicht und mich immer unterstützt hat.