

Kapitel 1

Einleitung

Die zeitaufgelöste Spektroskopie ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung physikalischer und chemischer Prozesse. Ausgehend von ersten Experimenten mit Blitzlampen (μs - Pulse) konnte die erreichbare Zeitauflösung durch die Entwicklungen im Bereich der Laserphysik bis in den Femtosekundenbereich verbessert werden. Für die Untersuchung ultraschneller Vorgänge ($< 10^{-9}$ Sekunden) hat sich die Pump-Probe-Technik etabliert. Hierbei wird mit einem kurzen Lichtpuls (Pumpimpuls) ein transienter Systemzustand präpariert und dessen Entwicklung mit einem zeitverzögert eintreffenden zweiten Lichtpuls (Probepuls) abgefragt. Wurden bei der Erzeugung kurzer Pulse deutliche Fortschritte erzielt, blieb man allerdings - abgesehen von höheren Harmonischen - auf die niedrigen Photonenenergien von Lasern (typisch < 10 eV) beschränkt.

In Laser-Pump-Probe-Experimenten sind daher insbesondere Untersuchungen im Bereich der Valenzelektronenanregung durchgeführt worden, zumeist mit der Technik der 2C-2PPE¹. Als Beispiele seien hier Untersuchungen zur Dynamik elektronisch angeregter Zustände, zur Ladungsträgerdynamik „heißer Elektronen“ in Metallen und zur Dynamik von Oberflächenzuständen genannt. Es gibt keine prinzipielle Einschränkung von Pump-Probe-Experimenten auf den Bereich der Valenzband-Energien. Einer Erweiterung in den Bereich von Innerschalenanregungen stand bisher lediglich die mangelnde Verfügbarkeit hinreichend kurzer und intensiver VUV- bzw. XUV-Pulse entgegen. Mit den Synchrotronstreuerringen der 3. Generation wird die Kombination von

¹2C-2PPE - „two color-two photon photoemission“

ultrakurzen intensiven Pulsen (einige 10 ps) mit kontinuierlich abstimmbaren Photonenenergien bis in den XUV-Spektralbereich verfügbar. Hier wird durch den Einsatz von Undulatoren eine wesentlich höhere Brillianz und höherer Photonenfluß erreicht. In direkter Analogie zu laserbasierenden Pump-Probe-Experimenten angeregter Zuständen (mittels 2C-2PPE) steht die Untersuchung angeregter Zustände von Innerschalen-Übergängen. Dies erlaubt beispielsweise die Bestimmung von Resonanzen aufgrund von Innerschalen-Übergängen, aber auch die Bestimmung absoluter Bindungsenergien sowie die Lebensdauern von Innerschalen-Zuständen, vorausgesetzt sie liegen in der Größenordnung der Synchrotron-Pulslängen. Zudem hat man damit die Möglichkeit Abschirmungseffekte der Valenzelektronen in Anwesenheit eines Innerschalen-Lochs zu beobachten.

Eine weitere interessante Anwendung zeitkorrelierter Laser- und Synchrotronstrahlung liegt in der Möglichkeit, zeitaufgelöste ESCA Messungen durchzuführen (ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Die Innerschalen-Bindungsenergie ist empfindlich von der chemischen Umgebung eines Atoms abhängig. Beispielsweise ist die C1s-Bindungsenergie für Kohlenwasserstoffe, CO, Graphit, Diamant und Fullerene unterschiedlich. Eine entsprechende Verschiebung der Bindungsenergie als Folge einer durch den Laser-Pumppuls induzierten chemischen Reaktion (z.B. eines Photopolymerisationsprozesses, einer Isomerisation oder Veränderung der molekularen Geometrie) kann dann mit dem Synchrotron(probe)puls in Echtzeit verfolgt werden.

Die ersten Experimente, die die Vorteile der unterschiedlichen Eigenschaften von Laser- und Synchrotronstrahlung nutzten, wurden 1980 von Saile [Sai80] durchgeführt. Hier wurde für die Untersuchung von Exzitonen in festem Krypton ein N₂-Laser mit Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS (Hamburg) kombiniert. Mit cw-Lasern sind in der Atom- und Molekülphysik eine Reihe weiterer Synchrotron-Laserexperimente z.B. zur Untersuchung der Photoionisation laserangeregter Atome durchgeführt worden [MMN87].

Die Pulsstruktur der Synchrotronstrahlung mit einer Pulsbreite im Subnanosekunden-Bereich und einer Repetitionsrate von einigen zehn Megahertz wurde im folgenden zum Studium von dynamischen Prozessen auf einer Zeitskala von 1 bis einige 10 ns genutzt. Experimente an kondensierter Materie wurden dazu mit synchronisierten, gepulsten Lasern durchgeführt, die Repetitionsraten im Bereich bis zu einigen Kilohertz

und eine Pulsbreite im Nanosekundenbereich besaßen [Lon88, LIK96, LGK93]. Das erste Experiment, in dem ein modengekoppelter Laser auf ein Synchrotron synchronisiert wurde, führten 1989 Mitani et al. durch [MOT89]. Sie untersuchten das Absorptionsspektrum einer RG6-Lösung mit Synchrotronlicht, nach Anregung mit frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laserpuls. Ebenfalls mit einem synchronisierten Nd:YAG-Laser wurde die Lebensdauer der laserangeregten Ladungsträger bestimmt durch Messung der Absorption im fernen Infrarot [CRD93]. Weitere modengekoppelte Lasersysteme wurden in kombinierten Experimenten eingesetzt. So wurde von Gatzke et al. [GBH95] mit der zweiten Harmonischen (422,7 nm) eines hochrepetierenden (83 MHz) Titan:Saphir-Lasers als Pumpimpuls Ca-Atome in den $4s\ 4p^1\ P_1$ -Zwischenzustand angeregt. Mit einem zeitverzögert eintreffenden Synchrotron-Pumpimpuls von 33 eV wurden die Ca-Atome in den $3p^5\ 3d\ 4s\ 4p^1\ D_2$ -Autoionisationszustand angeregt. Als Funktion der Zeitverzögerung von Laser- und Synchrotronimpuls wurden die aus der Autoionisation dieses Zustandes resultierenden Photoelektronen von 29,9 eV aufgenommen. In einem anderen Experiment wurde von Mizutani et al. [MTH97] ein modengekoppelter Ti:Sa-Laser auf den UVSOR Speicherring synchronisiert und die Zweiphotonen-Photoionisation von Heliumatomen in einem zeitaufgelösten Experiment untersucht.

Neben den Untersuchungen, die auf spektroskopischen Methoden beruhen, hat sich ein weiterer Bereich etablieren können, bei dem laserinduzierte Strukturveränderungen mit Hilfe kristallographischer Methoden sichtbar gemacht werden. Insbesondere Bio- bzw. Makromoleküle wurden mit dieser Methode untersucht; die Anregung erfolgte mit Nano- sowie mit Femtosekunden-Laserpuls [STU96, WSN97]. Bei allen diesen Experimenten stellt neben der immer weiter verbesserten Synchronisationstechnik die Pulsbreite der Synchrotronstrahlung von 400 - 500 ps eine wesentliche Einschränkung dar. Bei BESSY II, als Synchrotron Speicherring der 3. Generation stehen Pulslängen in der Größe von 30 ps zur Verfügung.

In der vorliegenden Arbeit werden erste 2C-2PPE Experimente zur Untersuchung der photoinduzierten Dynamik an Oberflächen mit kombinierten Laser- und Synchrotronpuls beschrieben. Die Experimente erfolgten parallel zum Aufbau der „MBI-Nutzer-Facility für kombinierte Laser- und Synchrotronexperimente bei BESSY II“ (BMBF Förderkennzeichen 05 650BMA 6). Dabei war die präzise Synchronisation der aus zwei unabhängigen Quellen stammenden Lichtpulse eine besondere Herausforderung. Es wurde eine Technik entwickelt, die sowohl im Multi- als auch im Singlebunch-

betrieb einen hochrepetierenden Titan-Saphir-Laser auf dem BESSY I Masteroszillator synchronisiert. Die Tatsache, daß die Synchrotronpulse einen erheblichen zeitlichen Jitter relativ zum Masteroszillator besitzen, kommt hier erschwerend hinzu.

Die unterschiedlichen Aspekte der Synchronisationstechnik werden detailliert behandelt, insbesondere im Hinblick auf einen Einsatz bei BESSY II. Des weiteren werden die experimentellen und technischen Details der „MBI-Nutzer-Facility“ bei BESSY II beschrieben. Dies umfaßt die Beamline mit Monochromator sowie das Konzept und das Design der UHV-Oberflächenapparatur, die im Rahmen dieser Arbeit geplant und aufgebaut wurde. Als Oberflächensysteme wurden transient angeregte Zustände des Monolagensystems C_{60}/Ni untersucht im Hinblick auf einen Ladungstransfer vom Nickelsubstrat in ein leeres Orbital des C_{60} . Weiterhin wurde an Halbleitern die Dynamik der transient angeregten Oberflächenphotospannung beobachtet und die Elektronentransmission durch geordnete dünne organische Moleküle untersucht. Es sei angemerkt, daß diese Experimente noch den Charakter vorbereitender Experimente besitzen, da diese Arbeit fertiggestellt wurde, bevor an der MBI-Beamline bei BESSY II erstes Licht zur Verfügung stand. Zum anderen waren bei BESSY I, wo diese Experimente durchgeführt wurden, die Bedingungen in vielerlei Hinsicht unzureichend.