

### 3 Experiment

Bedingt durch den Umzug der Arbeitsgruppe wurden die Experimente an zwei Versuchsaapparaturen durchgeführt, die Messungen an Eis auf Cu(111) am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (FHI) und die Messungen an Eis auf Ru(001) am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin (FUB). Im Rahmen des Neuaufbaus des Experimentes an der FUB wurden viele Details überarbeitet, der prinzipielle Aufbau ist jedoch gleich und besteht aus zwei Hauptteilen, einer Ultrahochvakuumapparatur, die die Präparation und Charakterisierung definierter Oberflächen und Adsorbatsysteme ermöglicht, und einem Lasersystem, mit dem die ultrakurzen Anregungs- und Abfrage Lichtpulse für die zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissions-Experimente erzeugt werden. Die folgenden Kapiteln beschreiben insbesondere den experimentellen Aufbau an der FUB, da das Experiment am FHI bereits in zahlreichen Veröffentlichungen detailliert dargestellt ist [Kno97b, Hot99b, Moo99, Gah00b].

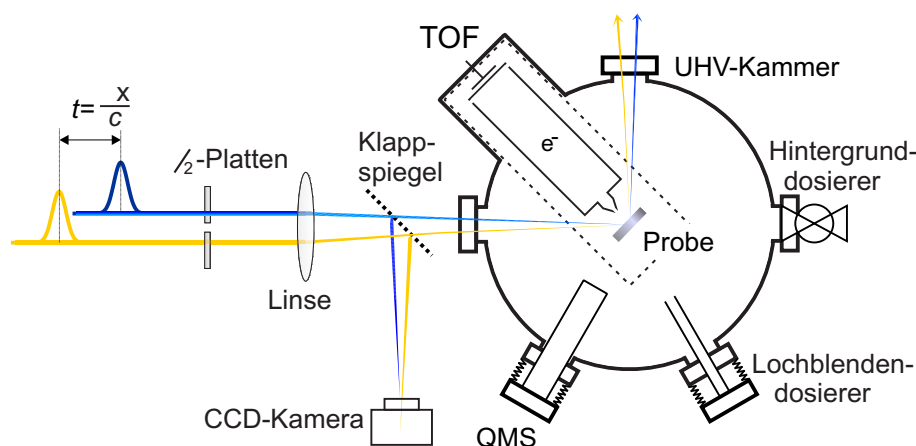


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau (schematisch)

Die Probe ist im UHV mit einem Basisdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar derart gehaltert, dass sie zwischen 25–40 K und mehr als 1600 K temperiert werden kann (3.1.1). Die Einkristalloberflächen wurden mit Standardmethoden präpariert (sputtern und tempern bzw. rösten) und charakterisiert (LEED, Auger, 3.1.2). Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau für die Untersuchungen zur elektronischen Struktur der Adsorbatsysteme Eis/Cu(111) und Eis/Ru(001). Das Wasser wird über einen Lochblendendosierer auf die Metalloberfläche bei 100–160 K aufgedampft. Je nachdem, bei welcher Probentemperatur das Wasser adsorbiert wird, erhält man amorphe oder kristalline Eisschichten. Zur Charakterisierung der Adsorbatschichten dienen thermische Desorptionsspektren (TDS, 3.1.3), bei denen die Desorptionsrate der Adsorbatmoleküle mit einem Quadrupolmassenfilter (QMS) als

Funktion der Temperatur aufgenommen wird.

Zur Erzeugung der Laserpulse für die zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemissionsmessungen wurden kommerzielle Lasersysteme der Firma Coherent bestehend aus einem regenerativen Verstärkersystem und nachgeschalteten optisch-parametrischen Verstärkern verwendet (3.2.1). Durch weitere Frequenzverdopplung in BBO-Kristallen liefert das System an der FUB durchstimmbare Pulse über einen Wellenlängenbereich von 1600 bis 230 nm ( $0.78 - 5.4$  eV)<sup>1</sup> mit Pulsdauern zwischen 25 und 65 fs. Die meisten 2PPE-Experimente wurden mit einem sichtbaren (VIS) und einem ultravioletten (UV) Puls durchgeführt, die über eine Verzögerungsstrecke zeitlich gegeneinander versetzt und deren Polarisation unabhängig voneinander gedreht werden kann.

Mit einem Flugzeitspektrometer (TOF, 3.2.2) werden die photoemittierten Elektronen energie- und winkelaufgelöst nachgewiesen. Das elektronische Signal wird analog verarbeitet und an den Messrechner übergeben (3.2.2).

Als Weiterentwicklung der 2PPE wurde ein Verfahren zur variablen Temperierung der Probe während der Messung implementiert, so dass Temperatur- und Bedeckungsabhängigkeiten in einer Messung simultan mit thermischen Desorptionsspektren aufgenommen werden können.

## 3.1 Probenpräparation und -charakterisierung

### 3.1.1 UHV-System

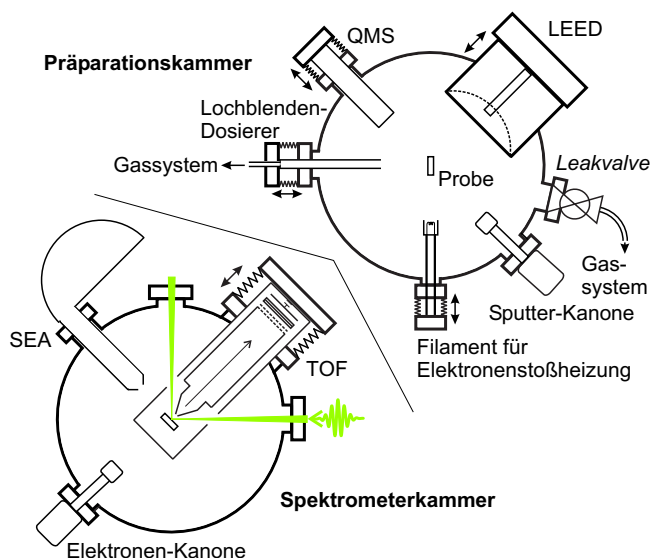
Der Aufbau des UHV-Systems an der FUB ist in Abbildung 3.2 skizziert und unterscheidet sich in zwei grundlegenden Punkten von dem am FHI:

- Während die Kammer am FHI aus einer zylindrischen Hauptkammer bestand, an der sowohl die Komponenten zur Probenpräparation als auch das Elektronenflugzeitspektrometer angebaut waren, besteht die neue Kammer an der FUB aus zwei übereinanderliegenden und durch ein Ventil voneinander separierbaren Teilkammern für die Probenpräparation und die Elektronenspektroskopie. Dadurch ist es möglich, Verunreinigungen durch die Probenpräparation von den Spektrometern fernzuhalten und sogar für Umbauarbeiten die Präparationskammer separat zu belüften und auszuheizen.
- Um eine parallele Bearbeitung verschiedener Projekte zu ermöglichen und für Experimente an Halbleiteroberflächen häufig die Probe wechseln zu können, wurde das neue UHV-System mit einem Probentransfersystem ausgestattet. Eine separierbare Schleusenkammer und ein Probenmagazin erlauben es, Proben ein- und auszuschleusen, ohne das Vakuum der Hauptkammer und des Magazins zu brechen, und bis zu 6 gehaltete Proben unter UHV-Bedingungen zu lagern.

Das für die Untersuchungen erforderliche Ultra-Hochvakuum (UHV) im Bereich von  $\leq 1 \times 10^{-10}$  mbar in der Präparationskammer wird über eine Turbomolekularpumpe kombiniert mit einer Dragstufe erreicht. Das erforderliche Vorvakuum von  $< 1 \times 10^{-3}$  mbar

---

<sup>1</sup>Hierbei wurde der *idler* der OPAs nicht berücksichtigt.

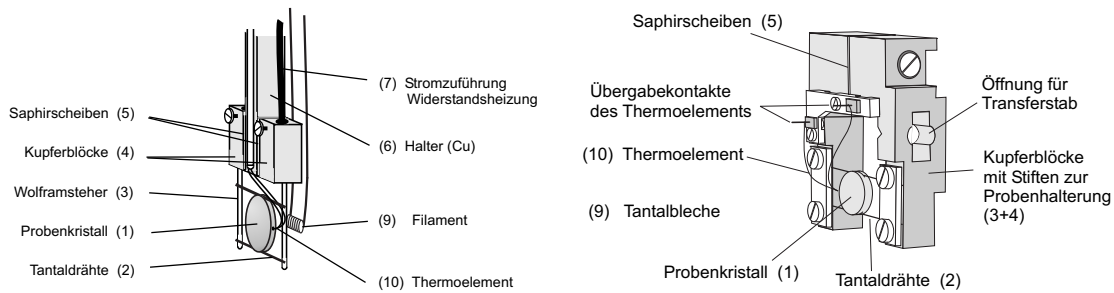


**Abbildung 3.2:** Aufbau des UHV-Systems an der FUB: Präparationskammer und Spektrometerkammer können durch ein Ventil voneinander getrennt werden. Dargestellt sind jeweils nur die Komponenten, die in den Experimenten verwendet wurden. Pumpen und Manometer sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

liefert eine Kombination aus einer weiteren Turbo-Drag-Pumpe und einer 4-stufigen Membranpumpe. Die Spektrometerkammer an der FUB wird bei geschlossenem Zwischenventil nur über eine Ionengetter- und eine Titansublimationspumpe evakuiert. Hier beträgt der Druck standardmäßig  $4 \times 10^{-11}$  mbar. Der Pumpenbereich ist somit komplett schmiermittelfrei, so dass das UHV nicht durch Kohlenwasserstoffe belastet wird. Das Restgasspektrum setzt sich überwiegend aus Wasserstoff, Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zusammen.

Die Experimente an Adsorbatschichten auf Metalloberflächen stellen spezielle Anforderungen an die Halterung der Probe. Für die Präparation der Oberflächen muss die Probe zu hohen Temperaturen geheizt werden, im Falle von Ru(001) auf mehr als 1600 K. Andererseits ist für die Präparation der Adsorbatschichten eine effektive Kühlung und eine kontrollierte Temperierung über einen weiten Temperaturbereich erforderlich. Bei thermischen Desorptionmessungen ist es außerdem erwünscht, dass möglichst wenig Oberfläche des Probenhalters in der Nähe der Probe ist, um eine Verfälschung der Spektren durch Desorption vom Probenhalter zu minimieren. Die verwendeten Probenhalter sind in Abbildung 3.3 skizziert. Das Prinzip der Probenhalterung ist für beide Versuchsaapparaturen gleich:

Die runde Einkristallscheibe (1) mit einem Durchmesser von 10 mm (Cu(111)) bzw. 8 mm (Ru(001)) und einer Dicke von 2 mm ist mit zwei Tantaldrähten (2), die in Kerben auf der Außenseite der Probe eingeklemmt sind, zwischen Metallstiften (3) eingespannt. Diese wiederum gehen in Kupferblöcke (4) über. Zwischen den Kupferblöcken und dem mit dem Kryostaten verbundenen Halter (6) befinden sich 0.5 mm dicke Saphirscheiben (5), so dass die Blöcke und damit auch die Probe elektrisch vom Halter isoliert sind, wegen der guten Wärmeleitfähigkeit von Saphir aber trotzdem ein guter thermischer Kontakt der Probe zum Kryostaten besteht. Der Halter am FHI ist zusätzlich durch ein Kühlschild aus Kupfer an der Rückseite gegen Strahlungswärme geschützt. Die Probe kann so mit flüssigem Stickstoff auf unter 90 K, mit flüssigem Helium auf etwa 20 K abgekühlt werden. Zur Messung der Proben temperatur steckt ein Thermoelement vom Typ K (NiCr/Ni) in



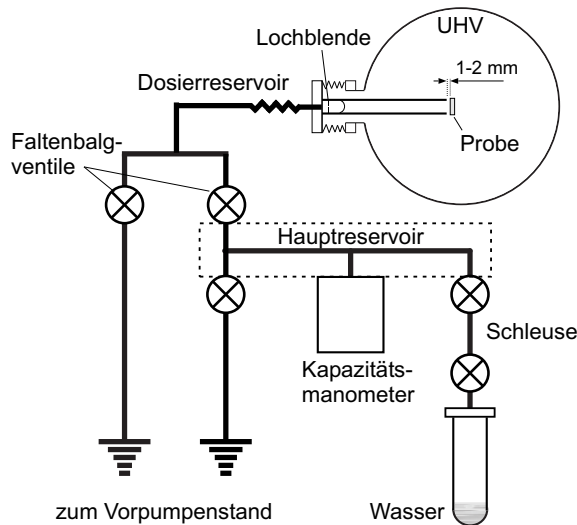
**Abbildung 3.3:** (a) Probenhalterung am FHI (Cu(111)), (b) Probentransferhalter an der FU (Ru(001))

einer kleine Bohrung seitlich im Kristall.

Während am FHI die Tantaldrähte an Wolframstiften angepunktet waren, sind bei dem Transfersystem die Kupferblöcke so gebaut, dass die Drähte mittels Tantalblechen direkt auf die Kupferblöcke gepresst werden. Zur elektrischen und thermischen Kontaktierung der Transferhalterung werden die Kupferblöcke mit einem Hebel an entsprechende Kupferblöcke am festinstallierten Teil der Halterung angepresst. Da die Übergabe der Thermolementkontakte mit einem Thermolement vom Typ C (W/Re) keine hinreichend reproduzierbare Temperaturmessung erlaubte, wurde für die temperaturkritischen Messungen an kristallinem Eis die Transfermöglichkeit vorübergehend stillgelegt und ein Thermolement vom Typ-K bis zur Probe durchgezogen.

Die Probe kann kontrolliert geheizt werden, indem man einem Strom bis zu 30 A durch die Tantaldrähte fließen lässt. Durch die Joulesche Wärme können Temperaturen bis zu 1000 K erreicht werden (Widerstandsheizung). Die Präparation der Ru(001)-Oberfläche verlangt jedoch Temperaturen von mehr als 1600 K. Hierfür wurde eine sog. Elektronenstoßheizung eingesetzt: Über Glühemission werden mit einem Filament hinter der Probe freie Elektronen erzeugt und durch Anlegen einer Hochspannung von typisch 500-1500 V auf die Probenrückseite beschleunigt. Bei der Probenhalterung am FHI war das Filament direkt am Probenhalter befestigt, bei dem neuen System sitzt das Filament an einem extra Flansch und kann an die Probenrückseite herangefahren werden. Da diese beiden Heizmethoden elektrische Felder an der Probe implizieren, können sie nicht während einer Photoemissionsmessung zur Temperierung der Probe benutzt werden. In diesem Fall kann man eine Heizspirale am Kaltkopf des Kryostaten verwenden. Die Probentemperatur reagiert allerdings sehr träge und lässt sich daher schwer regeln. Um 2PPE-Messungen auch während geregelter Heizrampen durchführen zu können, wurden an die Stromdurchführungen für die Widerstandsheizung Relais eingebaut, so dass die Probe abwechselnd geheizt und auf ein definiertes elektrisches Potenzial gelegt werden kann (siehe Kap. 3.2.3).

Die UHV-Systeme sind zur Probenpräparation und -charakterisierung mit einer Sputterkanone und einem LEED- (*Low-Energy-Elektron-Diffraction*)-Spektrometer ausgerüstet. Das LEED der FHI-Kammer kann man wegen der 4-Gitter-Anordnung auch zur Auger-Elektronenspektroskopie (AES) verwenden. In der Spektrometerkammer an der FU stehen zu diesem Zweck eine separate Elektronenkanone und ein hemisphärischer Elektronener-



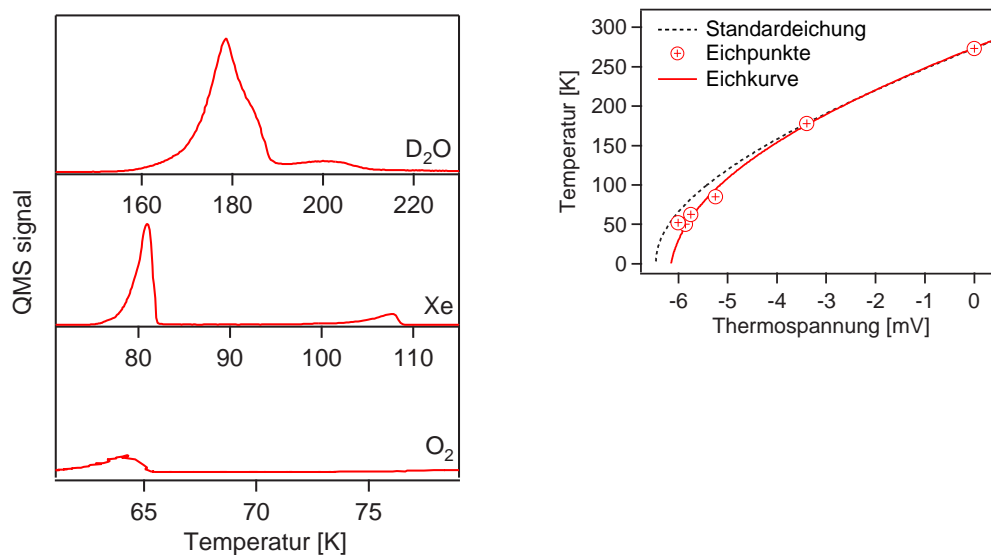
**Abbildung 3.4:** Gasdosiersystem für Wasser: Durch Öffnen des Ventils zu dem Hauptreservoir wird im Dosierreservoir ein definierter Vor- druck eingestellt. Durch die Loch- blende strömt das Gas langsam in die Kammer und wird in einem Rohr bis 1-2 mm vor der Probe geführt. Über ein zweites Ventil wird das Do- sierreservoir am Ende der Dosierzeit wieder evakuiert.

gieanalytator zur Verfügung.<sup>2</sup>

Gase können auf zwei verschiedene Arten ins UHV eingelassen werden. Über ein sog. *Leak Valve* kann man einen bestimmten Hintergrunddruck in der Kammer einstellen. Dieses Verfahren wird für Gase angewandt, die sich gut wieder abpumpen lassen, z.B. bei der Oberflächenpräparation durch Sputtern mit Argon und Rösten mit Sauerstoff). Um das UHV nicht nachhaltig zu verschlechtern, wird das Wasser über einen Lochblendendosierer (engl. *pinhole doser*) adsorbiert. Das Experiment verfügt über ein Gassystem, mit dem mehrere Gase wahlweise über ein *Leak Valve* oder einen Lochblendendosierer mit jeweils unabhängigen Reservoirs dosiert werden können. In Abbildung 3.4 ist der Aufbau des Lochblendendosierers und des zugehörigen Teils des Gassystems skizziert. Für eine bestimmte Dosierzeit wird nicht in der UHV-Kammer, sondern in einem Dosierreservoir, das über eine Lochblende mit 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser mit der Kammer verbunden ist, ein definierter Gasdruck eingestellt. Durch die Lochblende tretende Moleküle werden durch ein Rohr bis  $\sim 1$  mm vor die Probenoberfläche geführt. Der Druckanstieg in der Kammer während des Dosierens kann so bei  $2 - 3 \times 10^{-10}$  mbar gehalten werden und fällt in weniger als einer Minute wieder ab. Um möglichst homogene Schichten über die ganze Probenoberfläche zu erhalten, ist ein kleines Tantalblech in das Dosierrohr geklemmt, das den direkten Molekülstrahl abblockt.

Zunächst wird über eine Schleuse Wasserdampf in das Hauptreservoir eingelassen und ein Druck von 0.5 mbar eingestellt. Bei Öffnen des Ventils zum Dosierreservoir ergibt sich hier ein Druck von 0.2 bis 0.3 mbar entsprechend einer Dosiergeschwindigkeit von  $\sim 2$  Langmuir/min. Das Dosierreservoir kann über ein zweites Ventil direkt zum Vorpumpstand wieder evakuiert werden. Bei Adsorptionstemperaturen unter 145 K lassen sich so Eisschichten mit 10% Abweichung reproduzierbar präparieren. Die aktuellen Bedeckungen werden jeweils nach den 2PPE-Messungen über das thermische Desorptionsspektrum (TDS) bestimmt. Das in der neuen Kammer hierfür benutzte Quadrupolmassenspektro-

<sup>2</sup>Die neue Kammer an der FUB ist darüber hinaus mit diversen Komponenten zur Präparation und Charakterisierung dünner metallischer und magnetischer Schichten auf Halbleitersubstraten ausgestattet, die bei den hier vorgestellten Untersuchungen aber nicht zum Einsatz kamen.



**Abbildung 3.5:** (a) TDS zur Temperatureichung: Temperaturen nach Standardeichung [NIS03] ergeben große Abweichungen von Literaturwerten für Desorption der ML O<sub>2</sub> (50 K), der ML (87 K) und BL Xe/Ru(001) [Sch90]. Der Wert für die BL D<sub>2</sub>O/Ru(001) entspricht mit 178 K dem Literaturwert [Hel95a]. (b) Aus den Eichpunkten (runde Symbole) ergibt sich eine Eichkurve (durchgezogen), die deutlich unter der Standardeichung (gestrichelt) liegt.

meter lässt sich auf  $\sim 1$  cm an die Probe heranzufahren.

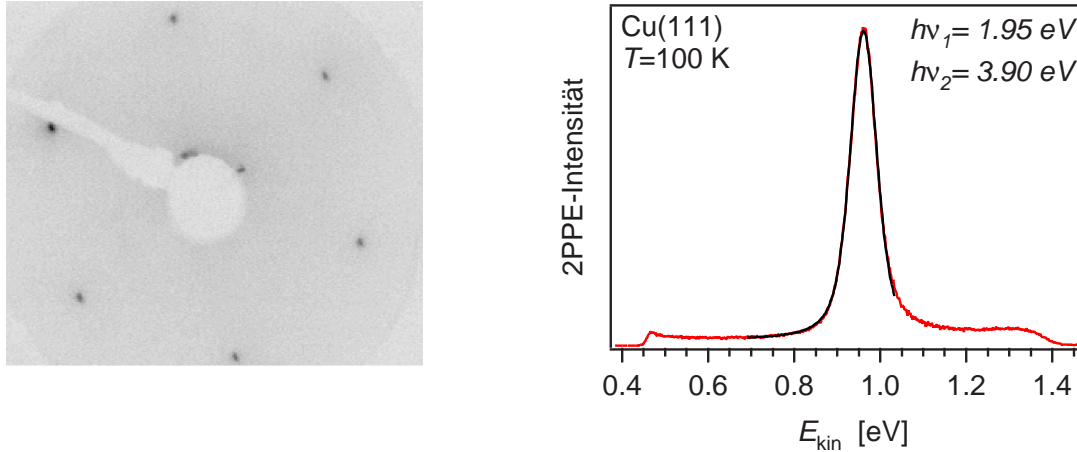
Da sich bei den Messungen an kristallinen Eisschichten eine starke Temperaturabhängigkeit herausgestellt hat, wurde eine Eichung der Temperaturmessung für tiefe Temperaturen mittels TDS von physisorbiertem molekularem Sauerstoff und Xenon durchgeführt. Dabei wurden neben dem Desorptionsspektrum der D<sub>2</sub>O-Bilage von Ru(001) der der O<sub>2</sub>-Monolage sowie der Xenon-Mono- und Bilage verwendet [Sch90, Sch93].

### 3.1.2 Präparation der Metalloberflächen

#### Cu(111)

Handelsübliche Metalleinkristalle enthalten immer noch Restverunreinigungen wie Kohlenstoff und Schwefel. Zur Präparation der Cu(111)-Oberfläche wurde daher der Probenkristall im UHV wiederholten Zyklen aus 10 min Sputtern mit Ar<sup>+</sup>-Ionen mit ca. 500 V und einem Ionenstrom von 2  $\mu$ A und anschließendem Tempern bei 900–1000 K über 20 min unterzogen. Durch das Sputtern werden Verunreinigungen von der Oberfläche abgetragen, das Tempern lässt Verunreinigungen und Defekte aus oberflächennahen Schichten zur Oberfläche diffundieren und Krater vom Sputtern ausheilen. Nach und nach wurden die Temperatur beim Tempern auf  $\leq 800$  K reduziert, um die Mobilität der Verunreinigungen zu reduzieren und damit den ständigen Nachschub aus tieferen Schichten zu verhindern. Zur Aufrechterhaltung der Oberflächengüte wurden am Anfang jedes Messtages mindestens zwei Präparationszyklen durchgeführt.

Die Qualität der Oberfläche wurde einerseits über das LEED-Bild, andererseits über die Austrittsarbeit und die Peakposition und -breite von Oberflächenzustand und  $n=1$ -Bildladungszustand im 2PPE-Spektrum überprüft. Abbildung 3.6 zeigt ein LEED-Bild aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Elektronenenergie von 100 eV und ein typisches 2PPE-Spektrum aufgenommen bei 100 K.



**Abbildung 3.6:** Cu(111): a.) LEED bei 300 K,  $E=100$  eV, b.) 2PPE-Spektrum des besetzten Oberflächenzustands bei 100 K mit einer Linienbreite von  $35 \pm 5$  meV.

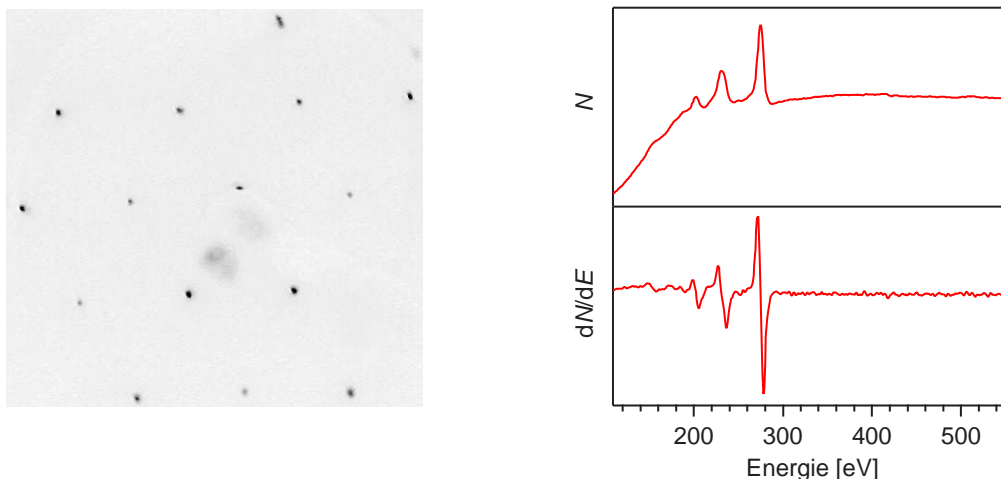
Die Austrittsarbeit der sauberen Oberfläche liegt bei 4.9 eV. Für die Linienbreite des besetzten Oberflächenzustands ergibt sich durch die Anpassung eines Voigt-Profiles eine Linienbreite von  $35 \pm 10$  meV bei einer spektralen Breite der Laserpulse von 35 meV und einer Spektrometerrauflösung von 13 meV. Die besten Photoemissionsmessungen [Rei01] und Untersuchungen mit Rastertunnelspektroskopie [Kli00] ergeben bei 30 K Linienbreiten von  $23 \pm 1$  meV.

### Ru(001)

Die Präparation der Ru(001)-Oberfläche unterscheidet sich deshalb von der der Kupferoberfläche, weil Ruthenium einen wesentlich höheren Schmelzpunkt besitzt und deshalb zu Temperaturen geheizt werden kann, bei denen viele Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff und Oxide, desorbieren. Kohlenstoff- und Schwefelverunreinigungen können deshalb mit Sauerstoff „abgeröstet“ werden. Um Adsorptionsplätze für den Sauerstoff zu schaffen, wird bei den ersten Präparationszyklen die Oberfläche mit Ionenergien von 2.5-3 keV gesputtert im Wechsel mit Rösten bei  $>1500$  K und einem Sauerstoffpartialdruck von  $2 \times 10^{-7}$  mbar. Um die Oberfläche wieder vom Sauerstoff zu befreien, muss die Probe auf mehr als 1530 K geheizt werden. Während der Erstpräparation wurde der Kristall jeweils kurzzeitig auf 1650 K geheizt. Zur Temperaturmessung wurde dabei ein Pyrometer bzw. ein Thermoelement vom Typ C benutzt. Die Qualität der Oberfläche wurde mittels LEED, AES, TDS und 2PPE überwacht. Das LEED-Bild (Abb. 3.7(a)) zeigt scharfe Beugungsmaxima mit der 6-zähligen Symmetrie der (001)-Oberfläche eines hexagonal-dichtgepackten Kristalls. Das Auger-Elektronenspektrum zeigt keinen Peak bei gut 500 eV und damit

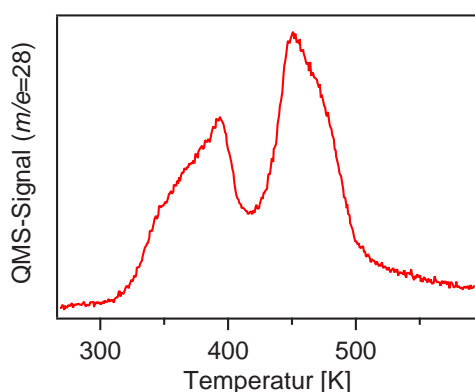


im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verunreinigung durch Sauerstoff. Die Peaks von Kohlenstoff und Schwefel sind überlagert durch die starken Ruthenium-Peaks. Der relativ schwache Peak bei 140 eV und die Symmetrie des Peaks bei 270 eV deuten aber darauf hin, dass die Verunreinigungen durch Schwefel und Kohlenstoff klein sind (siehe Abb. 3.7(b)).



**Abbildung 3.7:** (links) LEED-Bild der Ru(001)-Oberfläche. (rechts) Integrales und differentielles Auger-Elektronenspektrum: Die Verunreinigungen durch O, C und S sind sehr gering (siehe Text).

Sehr empfindlich auf die Oberflächenreinheit sind auch die TD-Spektren von CO/Ru(001). Schon bei geringen Sauerstoffmengen auf der Oberfläche verschiebt sich der schwächer gebundenen Peak zu niedrigeren Temperaturen und verändert deutlich seine Form. Die Form der Peaks entspricht denen des Referenzspektrums [Den03d], der Einbruch in der Mitte ist jedoch nicht so ausgeprägt.



**Abbildung 3.8:** TDS der Sättigungsbedeckung CO/Ru(001)

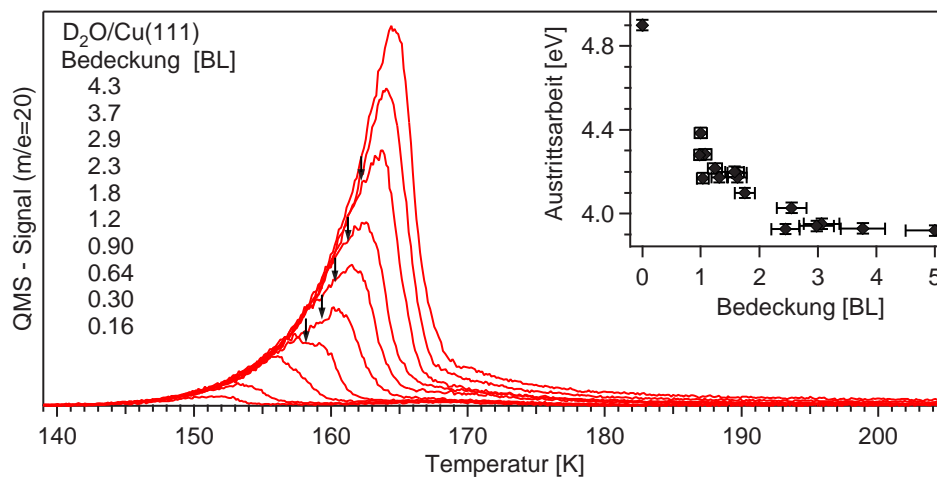
Auch das TDS von D<sub>2</sub>O/Ru(001) zeigt sich als besonders sensible auf Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff und H<sub>2</sub>O. Während ein Teil der H<sub>2</sub>O-Moleküle (während der Heizrampe) dissoziiert, ist dies bei D<sub>2</sub>O nur im Bereich von wenigen Prozent einer Bilage der Fall. Dieser Anteil, der mit dem Hochtemperaturpeak im TDS zusammenhängt, wird durch koadsorbierten Sauerstoff oder andere Verunreinigungen erhöht. Durch Spülen des



Dosierers mit  $D_2O$  vor dem ersten Dosieren und durch Aufnahme eines Test-TDS wurde dafür gesorgt, dass die Amplitude des Hochtemperaturpeaks  $\lesssim 5\%$  der des Bilagenpeaks betrug (vergleiche Abb. 3.5).

### 3.1.3 Präparation der Adsorbatschichten, Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

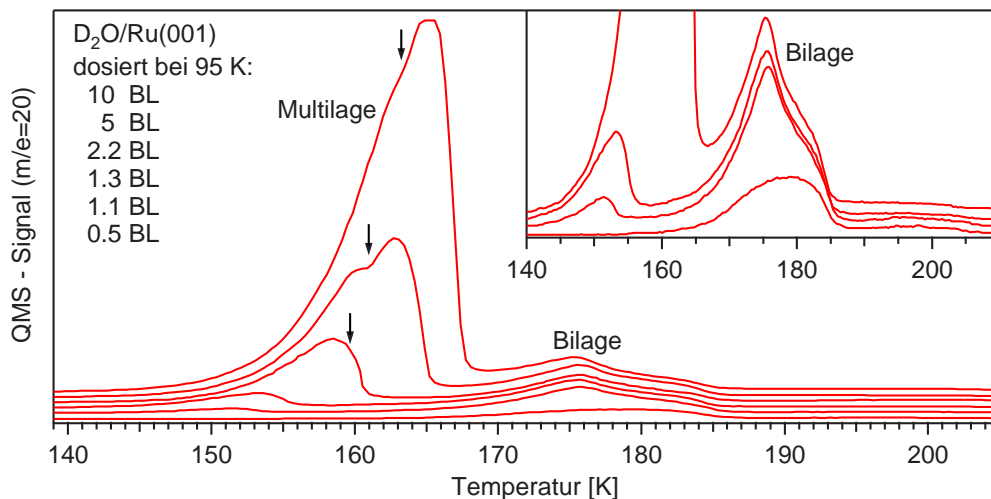
Für die Präparation der Eisschichten wurde  $D_2O$  der Firma Sigma Aldrich mit einer Isotopenreinheit von 99.9 % verwendet. Die 1-ml-Ampullen wurden in einem evakuierten Reagenzglas geheizt und unter Vakuum geöffnet, um Isotopenverunreinigung zu verhindern. Für  $H_2O$  wurde hochreines Wasser aus einer Milli-Q-Anlage der Firma Millipore mit einem spezifischen Widerstand von 18.2 Ohm cm und einem Restgehalt an organischen Kohlenstoffverbindungen von etwa 3–4 ppb verwendet und in einem Reagenzglas umgehend an das Gassystem angeschlossen. Zur weiteren Reinigung von leichter flüchtigen Stoffen wie z. B. Sauerstoff wurde das Wasser abwechselnd mit flüssigem Stickstoff eingefroren und wieder aufgetaut, während abdampfende Gase abgepumpt wurden. Außerdem wurden während der ganzen Messperiode keine unterschiedlichen Isotope über denselben Teil des Gassystems dosiert. Für die Isotopenmessungen an Cu(111) standen zwei komplett unabhängige Gassysteme mit Lochblendendosierern zur Verfügung. Bei einem Druck von etwa 0.3 mbar an der Gassystemsseite der Lochblende ergeben sich für eine Bilage Dosierzeiten von 40 s (18 s) am FHI (an der FUB). Bedeckung und Kristallinität der Eisschichten wurden mit thermischer Desorptionsspektroskopie bestimmt. Die schwache Bindung von Wasser an die Cu(111)-Oberfläche führt dazu, dass die thermischen Desorptionsspektren (Abb. 3.9) im Wesentlichen nur einen Desorptionspeak 0. Ordnung zeigen, wie man es für Multilagensorption erwartet (vgl. Kap. 2.1.7). Lediglich der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis erscheint bei  $\sim 160$  K im TDS als Schulter, da amorphes Eis einen höhe-



**Abbildung 3.9:** TDS von  $D_2O$ /Cu(111) präpariert bei  $T=100$  K: Es ist keine Lagenstruktur erkennbar. Die mit Pfeilen markierte Schulter bei ca. 160 K entsteht durch den Kristallisierungsübergang. Inset: Mit 2PPE gemessene Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Bedeckung.

ren Dampfdruck besitzt [Smi96]. Es ist also kein definiertes Lagenwachstum zu erwarten. In den 2PPE-Messungen wird ein Abfall der Austrittsarbeit (vgl. Kap. 3.2.3) von 4.9 eV für die saubere Oberfläche auf  $3.94 \pm 0.02$  eV für Multilagenbedeckungen beobachtet. Die Sättigung der Austrittsarbeitänderung und das Verschwinden der Oberflächenzustände der sauberen Metalloberfläche bei Adsorption von 3 BL und mehr deuten darauf hin, dass  $> 3$  BL amorphes Eis auf Cu(111) geschlossene Schichten bildet (vgl. Kap. 4.4). Die meisten Messungen an Eis auf Cu(111) wurden an solchen amorphen Schichten, präpariert bei  $T=100$  K, durchgeführt. Das TDS von  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$  unterscheidet sich von dem von  $\text{D}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$  lediglich darin, dass die Desorption bei um etwa 7 K niedrigeren Temperaturen einsetzt.

Absolute Bedeckungen sind aus dem TDS von  $\text{D}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$  allein nur schwer zu bestimmen. Hierfür wurde als Referenz das TDS von  $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$  unter identischen Präparationsbedingungen<sup>3</sup> verwendet. Wie Abbildung 3.10 zeigt, sind hier Desorption der Multilage und der Bilage klar voneinander getrennt, so dass die absolute Bedeckung leicht zu eichen ist. Die angegebenen Bedeckungen für die Cu(111)-Oberfläche sind durch die indirekte Eichung mit einem systematischen Fehler von 10-20 % behaftet.

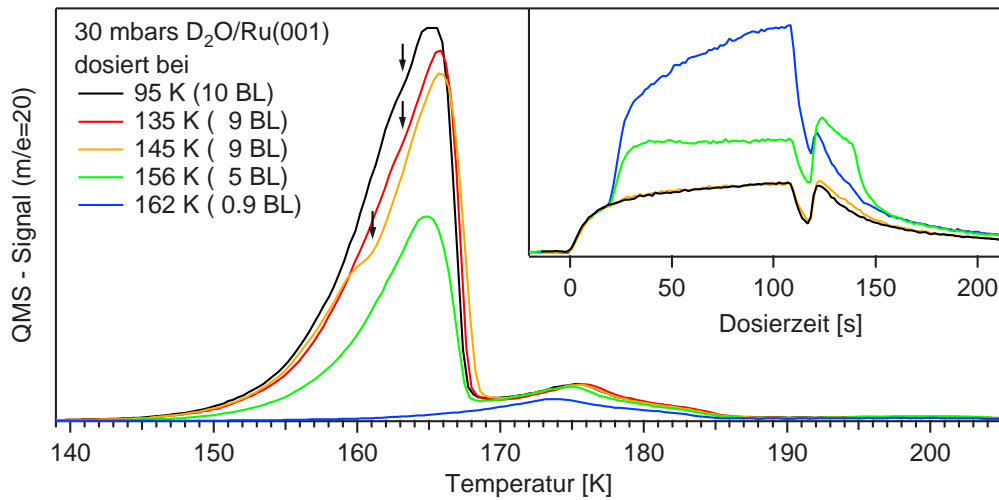


**Abbildung 3.10:** TDS-Serie von  $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$  präpariert bei  $T=100$  K. Multilagen- und Bilagen-desorption sind klar separiert. Der Kristallisierungsübergang erscheint als Schulter bei etwa 160 K (Pfeile). Die Amplitude des Hochtemperaturpeaks bei  $\sim 200$  K liegt bei  $< 5\%$  des Bilagenpeaks (siehe Inset)

Bei den Untersuchungen auf der Ru(001)-Oberfläche standen vor allem der Kristallisierungsübergang und die elektronischen Eigenschaften kristalliner Eisschichten im Vordergrund. Deshalb kam der Präparation möglichst kristalliner Schichten besondere Bedeutung zu. Abbildung 3.11 zeigt eine Reihe TD-Spektren von Oberflächen, denen jeweils die gleiche Dosis  $\text{D}_2\text{O}$  bei unterschiedlichen Proben Temperaturen angeboten wurde. Die vom Kristallisierungsübergang herrührende Schulter zeigt deutlich, dass selbst bei Adsorpti-

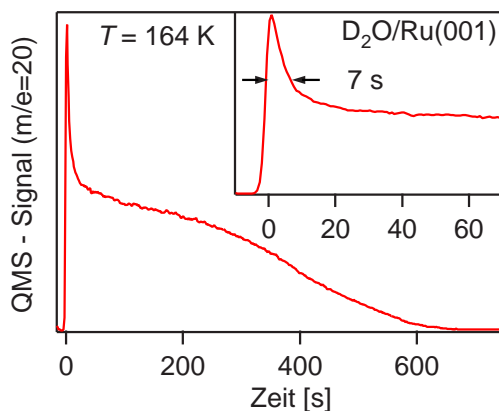
<sup>3</sup>D.h. gleicher Druck im Dosiervolumen und gleiche Dosierzeit. Der Haftkoeffizient von Wasser ist bei Temperaturen von 100 K unabhängig vom Substrat gleich 1 [Smi97].

onstemperaturen von 145 K ein signifikanter Teil der Schicht amorph ist.<sup>4</sup> Kristalline



**Abbildung 3.11:** TDS-Serie von D<sub>2</sub>O/Ru(001) für verschiedene Präparationstemperaturen. Rein kristalline Schichten ergeben sich erst ab Präparationstemperaturen von 160 K. Inset: Das QMS-Signal während des Dosierens zeigt deutlich die Sättigung der Bilage nach etwa 20 s und die partielle Desorption der Eisschicht während des Dosierens bei  $T > 150$  K. 10 s nach Ende der Dosierzeit wurde die Probe vom Dosierrohr weggefahren, weshalb der Hintergrunddruck zunächst wieder ansteigt.

Schichten müssen demnach entweder bei Temperaturen präpariert werden, bei denen bereits ein Teil der Schicht wieder desorbiert, oder sie müssen längere Zeit bei Temperaturen knapp unterhalb der Desorptionsgrenze getempert werden. Hier wurde der Weg gewählt, dass kristalline Schichten zunächst bei 157 K dosiert und anschließend für mindestens 20 s auf 164 K geheizt wurden. Abbildung 3.12 zeigt das Desorptionssignal bei 164 K einer bei 157 K dosierten Multilage D<sub>2</sub>O/Ru(001). Der anfängliche Peak stammt von einem Rest



**Abbildung 3.12:** TDS bei konstant 164 K einer bei 157 K präparierten Multilage D<sub>2</sub>O/Ru(001). Der anfängliche Peak stammt von der vollständigen Kristallisierung der Schicht. Tempern bei 164 K für 20 s stellt sicher, dass die präparierte Schicht komplett kristallin ist.

<sup>4</sup>Der Kristallisierungsübergang erscheint im TDS abhängig vom Kristallinitätsgrad und der Schichtdicke bei unterschiedlichen Temperaturen. Kristallisierung und Desorption sind zwar beides aktivierte Prozesse, die Kristallisierung erfolgt aber vornehmlich im Volumen, die Desorption von der Oberfläche.

amorpher Strukturen, der aber innerhalb weniger Sekunden auskristallisiert. Man kann also davon ausgehen, dass eine Temperzeit von 20 s sicher ausreicht, um den amorphen Anteil zu minimieren.

Kristallines Eis bildet auf Ru(001) relativ homogene Schichten. Wie das leicht abfallende Desorptionssignal der kristallinen Schicht während der ersten 200 s zeigt, ändert sich die Schichtdickenverteilung nur leicht mit der Bedeckung. Intensive Studien ergeben eine Desorptionsordnung von 0.2 [Smi96]. Mit Aufreißen der Multilage in einzelne Inseln ändert sich die Oberfläche der Eisschicht schneller, was zu dem stärkeren Abfall des Desorptionssignals zu späten Zeiten führt. Bei der Temperatur von 164 K bleibt die Bilage intakt.

## 3.2 Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie

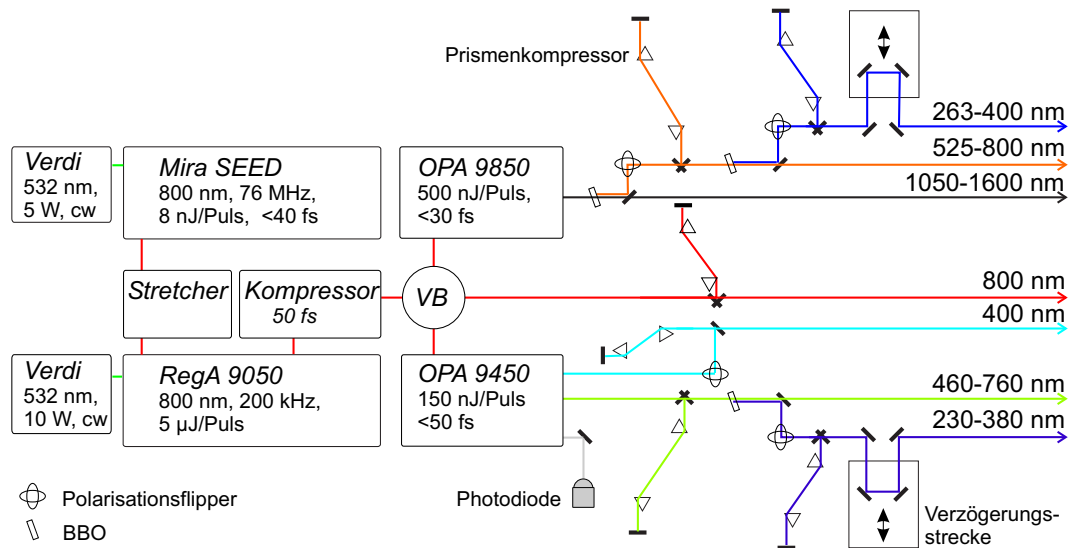
### 3.2.1 Lasersystem

Bei den hier vorgestellten Experimenten wurden kommerzielle Lasersysteme der Firma Coherent, bestehend aus einem Femtosekundenverstärkersystem und nachgeschaltetem optisch-parametrischen Verstärkern („*optical parametric amplifier*“, OPA) verwendet. Das für die Messungen an Eis/Cu(111) verwendete System am FHI ist bereits ausführlich an anderer Stelle [Kno97b, Hot99b, Gah00b, Moo99] beschrieben worden, so dass im Folgenden schwerpunktmäßig das System an der FUB behandelt wird. Das kontinuierlich gepumpte Verstärkersystem mit Ti:Saphir als Lasermedium liefert bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm Pulse mit einer Dauer (fwhm) von 150 fs am FHI bzw. 50–60 fs an der FUB. Bei einer Repititionsrate von 200 kHz liegt die Energie pro Puls bei 5  $\mu$ J und ist damit ausreichend, um einen OPA zu betreiben. Dessen sichtbarer Ausgang und die zweite Harmonische davon wurden bei den meisten Messungen als Anrege- und Abfragepulse verwendet. Die Unterschiede zwischen den Systemen am FHI und an der FUB bestehen einerseits darin, dass der Argon-Ionenlaser als Pumplaser für Oszillator und Verstärker durch zwei diodengepumpte Festkörperlaser ersetzt wurde und dass das System an der FUB mehr spektrale Bandbreite unterstützt und damit kürzere Pulse liefert. Außerdem steht an der FUB ein weiterer OPA für den infraroten Wellenlängenbereich zur Verfügung. Dadurch erhält man zwei unabhängig voneinander durchstimmbare Lichtquellen, die den Wellenlängenbereich von 1600 bis 230 nm (0.775–5.4 eV) fast lückenlos abdecken, so dass man die Photonenenergien optimal an Austrittsarbeit und energetische Lage der zu untersuchenden elektronischen Zustände anpassen kann (siehe Abb. 3.13). Die Pulsenergien liegen mit  $\sim 100$  nJ im sichtbaren und  $\sim 10$  nJ im ultravioletten Wellenlängenbereich in einer Größenordnung, in der sich Raumladungseffekte bei der Elektronenspektroskopie leicht vermeiden lassen. Für Experimente, bei denen eine höhere Anregungsdichte erforderlich ist, kann ein Teil der Verstärkerleistung direkt zum „Pumpen“ verwendet werden.

Die folgenden Kapitel befassen sich mit den Prinzipien, auf denen die einzelnen Komponenten des Lasersystems beruhen.<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup>Für detaillierte Darstellungen wird auf die Literatur [Coh99, Coh96, Coh97, Coh98, Dem03, Boy92] verwiesen.



**Abbildung 3.13:** Aufbau des Lasersystems an der FUB: Der Strahl aus dem Verstärkersystem kann in der Verteilerbox (VB) in zwei Teilstrahlen aufgeteilt werden, um entweder beide OPAs parallel zu betreiben oder einen Teil des 800 nm-Strahls direkt zum Anregen zu benutzen. Pulse mit Wellenlängen im IR und VIS können jeweils in BBO-Kristallen frequenzverdoppelt werden (Fokussieroptiken um die BBO-Kristalle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Außer dem IR-Pfad sind alle Strahlengänge mit Prismenkompressoren versehen, um die Pulslängen kontrollieren zu können. Die Verzögerungsstrecken werden nur in den UV-Pfaden benötigt, da bei den zeitaufgelösten Experimenten immer ein UV-Puls verwendet wurde. 5 % des Weißlichts aus einem OPA werden auf eine Photodiode gerichtet, um einen Startpuls für die Elektronenflugzeitmessung zu erzeugen. Die angegebenen Wellenlängenbereiche der OPAs betreffen jeweils nur die *Signal*-Pulse (vgl. S. 64 f).

### fs-Verstärkersystem

Das Verstärkersystem an der FUB besteht aus einem fs-Laserszillator (Coherent Mira Seed) und einem regenerativen Verstärker (Coherent RegA 9050). Beide arbeiten mit einem mit Titan dotierten Saphirkristall (Ti:Sa) als aktivem Lasermedium. Ti:Sa besitzt ein breites vibronisches Fluoreszenzband, das einen Laserbetrieb im Wellenlängenbereich von 670 bis 1070 nm ermöglicht. Dies ermöglicht zum Einen die Variation der Wellenlänge, zum Anderen die Erzeugung von Laserpulsen mit Pulslängen von wenigen Femtosekunden [Bal97].

Das Medium wird gepumpt über eine breite Absorptionsbande mit Maximum bei 490 nm. Aufgrund der langen Lebensdauer des angeregten Niveaus von  $3.2 \mu\text{s}$  kann man für ein System mit Repititionsraten  $\gtrsim 100 \text{ kHz}$  Dauerstrichlaser als Pumpquelle benutzen.

**Pumplaser (Verdi):** Bei den im Lasersystem an der FUB eingesetzten diodengepumpten Festkörperlaser (Coherent Verdi V-5 für den Oszillator und Verdi V-10 für den Verstärker) handelt es sich um unidirektionale Ringlaser mit Intracavityverdopplung, die kontinuierliches Licht („continuous wave“, cw) auf einer einzelnen Mode bei 532 nm liefern. Die Laser haben als Lasermedium einen Nd:YVO<sub>4</sub>-Kristall, kurz „Vanadat“ genannt, der mit Laser-

dioden bei 808 nm gepumpt wird. Das blendenfreie Design führt zu einer TEM<sub>00</sub>-Mode mit sehr gutem Strahlprofil. Um eine hohe Stabilität der Laserleistung zu gewährleisten, ist der zur Frequenzverdopplung benutzte KDP-Kristall auf besser als 0.1 K temperaturstabilisiert.

**Laseroszillator (Mira Seed):** Ein kurzer Puls ergibt sich in einem Laserresonator, wenn sich viele longitudinale Moden an einem Ort konstruktiv überlagern, wobei die Dauer des Pulses umgekehrt proportional zur Breite des modengekoppelten Spektrums ist. Diese Kopplung der Moden wird im Mira durch Ausnutzung des optischen Kerr-Effekts erreicht (*Kerr-Lens-Modelocking*). Als Kerr-Effekt bezeichnet man die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex, wie sie bei sehr hohen Intensitäten in vielen Materialien, u.a. in Ti:Saphir, beobachtet wird.

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(\omega, t) \quad (3.1)$$

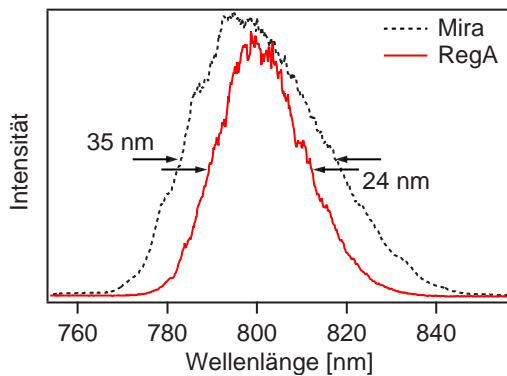
Durch die über das räumliche Strahlprofile variierende Intensität wird in dem Medium eine räumliche Brechungsindexverteilung erzeugt, die ähnlich wie eine Linse wirkt („Kerr-Linse“) und zu einer intensitätsabhängigen Verengung des Strahlprofils führt. Das bedeutet zum Einen, dass sich ein cw-Anteil durch einen Spalt an der richtigen Stelle im Resonator diskriminieren lässt. Zum Anderen wird ein einmal erzeugter Puls durch den Kerr-Effekt weiter geformt, weil die Variation des Brechungsindex über den Puls einer zeitlichen Modulation der Phase  $\delta$  und damit der Generation oder Vernichtung von Frequenzen  $\omega$  entspricht (sog. Selbstphasenmodulation, SPM).

$$\delta = \omega t - kz = \omega\left(t - \frac{nz}{c}\right) = \omega\left(t - \frac{n_0 z}{c}\right) - \omega \frac{n_2 z}{c} I(t) \quad (3.2)$$

$$\omega = \frac{d\delta}{dt} = \omega_0 - n_2 \frac{\omega_0 z}{c} \frac{dI}{dt} \quad (3.3)$$

Der letzte Term in Gleichung 3.3 bedeutet, dass die ansteigende Flanke des Pulses rot- und die fallende Flanke blauverschoben wird. Das zeitliche Auseinanderlaufen durch den dynamischen Prozess der Selbstphasenmodulation und durch Materialdispersion wird für die letztendlich stabile Pulsform durch einen Prismenkompressor gerade kompensiert. Im Resonator läuft dann genau ein Puls um, dessen Form und Intensität über eine negative Rückkopplung durch die SPM stabilisiert werden, und der deshalb als Soliton bezeichnet wird. Entsprechend der Resonatorlänge von 197 cm ergibt sich für die ausgekoppelten fs-Pulse eine Repititionsrate von 76 MHz. Die Cavity des Mira Seed kann von den verwendeten Optiken her bis zu 100 nm Bandbreite verstärken entsprechend Pulslängen <20 fs. Da der Verstärker aber nur eine Bandbreite von weniger als 30 nm verstärkt, ist ein doppelbrechender Filter eingebaut, der zwar die Bandbreite auf 30-40 nm begrenzt, dafür aber ermöglicht, die Wellenlänge zwischen 750 und 850 nm zu variieren. Der Mira wird typisch mit 30-35 nm Bandbreite bei Wellenlängen von knapp 800 nm betrieben (siehe Abb. 3.14), um die optimale Leistung und Stabilität des Verstärkers zu erzielen.

**Regenerativer Verstärker (RegA):** Um einen optisch-parametrischen Verstärker mit Weißlichterzeugung zu betreiben, braucht man Pulsenergien von einigen Mikrojoule ( $\mu\text{J}$ ), so



**Abbildung 3.14:** Spektren von Oszillator und Verstärker: Im Verstärkungsprozess geht durch *gain narrowing* Bandbreite verloren.

dass das Ausgangssignal des Oszillators um mehr als zwei Größenordnungen verstärkt werden muss. Damit die bei der Verstärkung auftretenden Spitzenintensitäten nicht die Zerstörschwelle des Laserkristalls überschreiten oder durch nicht-lineare Prozesse das Strahlprofil modifiziert wird, wird der Puls im Allgemeinen zeitlich gestreckt, dann verstärkt und anschließend rekomprimiert. Die zeitliche Streckung und Rekomprimierung wird erreicht, indem die Frequenzkomponenten des Pulses zeitlich auseinandergezogen werden. Die Variation der Frequenz im Verlauf eines Pulses wird als „*Chirp*“ bezeichnet. Das Verfahren der „*Chirped Pulse Amplification*“ (CPA) kommt auch im regenerativen Verstärker zur Anwendung. Die grundsätzliche Funktionsweise eines regenerativen Verstärkers ist folgende: Wie im Oszillator wird ein Ti:Saphir-Kristall durch einen Verdi (V-10) gepumpt. Damit sich eine hohe Besetzungsinversion aufbauen kann, muss man verhindern, dass durch spontane Emission Lasertätigkeit einsetzt. Dies wird erreicht, indem die Güte des Resonators herabgesetzt wird. Als Güteschalter (*Q-Switch*) kommt ein opto-akustischer Modulator zum Einsatz. Nach etwa  $5 \mu\text{s}$  wird die Güte des Resonators erhöht und gleichzeitig über einen zweiten opto-akustischen Modulator (*Cavity Dumper*) ein Puls (*Seed*) aus dem Oszillator eingekoppelt, der in 20-30 Umläufen verstärkt wird.

Wenn die Besetzungsinversion weitgehend abgeräumt und somit das Verstärkungsmaximum erreicht ist, wird der Puls aus dem Resonator herausgebeugt und die Güte des Resonators wieder verringert. Bis der nächste *Seed*-Puls nach  $5 \mu\text{s}$  eingekoppelt wird, kann sich die Besetzungsinversion wieder regenerieren, daher der Name „regenerativer Verstärker“.

Die zeitliche Streckung der Oszillatorpulse und Rekomprimierung der verstärkten Pulse erfolgt in einem externen Expander und Kompressor, bei denen jeweils der Puls viermal ein Gitter passiert. Dispersion 2. und 3. Grades lassen sich so eliminieren. Bei spektralen Bandbreiten von 24-27 nm werden Pulsdauern um 50 fs erreicht. Abbildung 3.14 zeigt Spektren von Mira und RegA. Die Pulse aus dem Verstärker wurden bei den Untersuchungen zu Bildladungszuständen auf der sauberen und der eisbedeckten Ru(001)-Oberfläche teilweise direkt zum Abfragen der Elektronen verwendet.

### Frequenzkonversion und Pulspräparation

Die bei den meisten 2PPE-Messungen verwendeten Pulse im sichtbaren und ultravioletten Wellenlängenbereich wurden aus den verstärkten 800 nm-Pulsen mittels kollinear optisch-parametrischer Verstärkung und anschließender Frequenzverdopplung erzeugt. Bei



beiden Prozessen wird der nichtlineare Anteil der dielektrischen Suszeptibilität  $\chi$  ausgenutzt, der relevant wird, wenn in einem Medium die elektrischen Feldstärken des Lichtfeldes vergleichbar werden mit denen lokaler Felder (z.B. Kristallfelder). Die optischen Eigenschaften des Mediums werden dann durch das elektrische Feld verändert, d.h.  $\chi = \chi(E)$ . In einer Reihenentwicklung der makroskopischen Polarisation  $\tilde{P}(\tilde{E})$  werden demnach Terme höherer Ordnung relevant.

$$\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots \quad (3.4)$$

Die schnell variierende Felder  $\tilde{P}$  und  $\tilde{E}$  sind hier vereinfachend als Skalare dargestellt.<sup>6</sup>  $\chi^{(n)}$  steht für die nichtlineare Suszeptibilität n-ter Ordnung und ist bei Berücksichtigung vektorieller Felder ein Tensor der Stufe (n+1). Strahlt man Licht mit zwei verschiedenen Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  ein,

$$\tilde{E}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad , \quad (3.5)$$

so ergeben sich aus den Beiträgen zweiter Ordnung Polarisationsanteile mit den doppelten Frequenzen von  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , deren Summenfrequenz, deren Differenzfrequenz und ein Anteil sehr niedriger Frequenz, der durch Differenzfrequenzerzeugung innerhalb der Bandbreite eines Pulses entsteht und zur Erzeugung von Terahertzstrahlung ausgenutzt werden kann. Es werden nur die Frequenzen abgestrahlt, für die eine feste Phasenbeziehung zwischen der erzeugten Welle und der nichtlinearen Polarisation in dem Medium erhalten bleibt (sog. Phasenanpassung). Diese Forderung entspricht der nach Impulserhaltung  $\Delta \mathbf{k} = 0$ .<sup>7</sup> Phasenanpassung kann in doppelbrechenden Kristallen erreicht werden, indem man den Einfallswinkel des Lichts bzgl. der Kristallachsen je nach Wellenlängen und Prozess anpasst. Sowohl für die Frequenzverdopplung (*second harmonic generation*, SHG) als auch für den OPA-Prozess (siehe unten) werden Kristalle aus  $\beta$ -Bariumborat (BBO) verwendet. Die Dicke der Kristalle ist auf die jeweilige Bandbreite und Wellenlänge der beteiligten Lichtpulse abgestimmt.

**Optisch-parametrischer Verstärker (OPA):** Das Prinzip des optisch-parametrischen Verstärkers basiert auf dem  $\chi^{(2)}$ -Prozess der Differenzfrequenzerzeugung („*difference frequency generation*“, DFG). Photonen aus dem sog. „*Pump*“-Puls werden über eine virtuelle elektronische Anregung in einem optisch aktiven Material zerlegt in je zwei Photonen, deren Energien sich einstellen lassen, indem man bereits ein Photon der gewünschten Photonenenergie („*Seed*“) einstrahlt. Der höher frequente der beiden erzeugten Pulse wird „*Signal*“ genannt, der andere „*Idler*“. Beide erzeugten Photonen können innerhalb des gleichen Pulses denselben Prozess erneut treiben, so dass *Signal* und *Idler* beim Durchgang durch den Kristall annähernd exponentiell zunehmen.

Das Lasersystem an der FUB verfügt über zwei OPAs: Der OPA 9850 (im Folgenden als IR-OPA bezeichnet) verwendet direkt die Pulse bei 800 nm als *Pump*, so dass *Signal*

---

<sup>6</sup>Die Darstellung setzt außerdem voraus, dass es sich um ein instantan reagierendes und damit verlust- und dispersionsfreies Medium handelt (Die Bedingungen sind durch Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft.) [Boy92].

<sup>7</sup>Aus mikroskopischer Sicht wird dann eine Welle abgestrahlt, wenn sich die von den einzelnen atomaren Dipole abgestrahlten Wellen konstruktiv überlagern.

und *Idler* beide im infraroten Spektralbereich liegen (1100–1600 nm bzw. 1600–2900) nm. Im OPA 9450 (VIS-OPA) werden durch Frequenzverdopplung in einem BBO *Pump*-Pulse bei 400 nm erzeugt. Man erhält dadurch *Signal*-Wellenlängen im sichtbaren Bereich (460–760 nm). In beiden OPAs wird das Ausgangssignal des Verstärkersystems im Verhältnis 4:1 aufgeteilt. 80 % der Leistung dienen als *Pump*-Puls für den OPA-Prozess, 20 % werden benutzt, um den *Seed*-Puls zu erzeugen. Dazu wird das 800 nm-Licht in eine Saphirscheibe fokussiert, so dass, wiederum basierend auf dem optischen Kerr-Effekt, der Strahl durch Selbstfokussierung kollabiert und aufgrund der extrem hohen Intensität durch Selbstphasenmodulation (vgl. 62) ein breites Weißlichtkontinuum vom IR bis ins UV erzeugt wird. Die spektralen Komponenten sind durch die Selbstphasenmodulation zeitlich stark auseinandergezogen. Bei zwei Durchgängen durch den OPA-Kristall wird der Teil des Spektrums verstärkt, der zeitlich mit dem *Pump*-Puls überlappt. Zusätzlich wird die Differenzfrequenz erzeugt. Die Wellenlänge kann durch Veränderung des optischen Weges für das Weißlicht und eine Anpassung des BBO-Winkels variiert werden. Die spektrale Breite und damit die Länge der erzeugten Pulse ist nicht durch die Ausgangspulse limitiert, sondern dadurch, wie breit der zeitlich mit dem *Pump*-Puls überlappende Spektralbereich des Weißlichts ist. Außerdem muss die Phasenanpassungsbedingung noch erfüllt sein. In dem kollinearen Aufbau laufen *Pump* und *Signal* wegen der doppelbrechenden Eigenschaften des BBO-Kristalls räumlich auseinander, was die Verstärkung in einem Durchgang begrenzt.<sup>8</sup>

Bei dem VIS-OPA liegt die spektrale Breite der *Signal*-Pulse bei 35–50 nm.<sup>9</sup> Aufgrund der geringeren Materialdispersion und des breiteren Phasenanpassungsbereichs im IR können mit dem IR-OPA Bandbreiten bis zu 100 meV und damit kürzere Pulse erreicht werden.

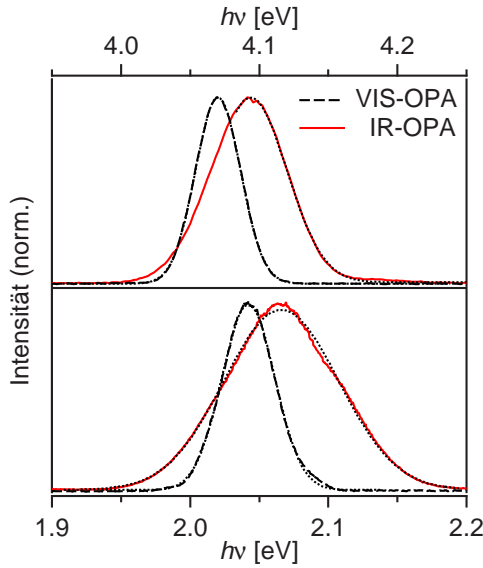
**Optischer Aufbau:** Die Pulsenergien des Verstärkersystems sind ausreichend, um einen OPA mit 50 % der Energie zu betreiben. Der 800 nm-Strahl kann deshalb in einer Verteilerbox so aufgeteilt werden, dass man über eine Anordnung von Klappspiegeln wahlweise beide OPAs oder einen OPA und direkt einen Teil der Verstärkerleistung für das Experiment verwenden kann. Die Strahlführung nach den OPAs ist in Abbildung 3.13 skizziert und folgt folgendem Schema: Die parallel zum Lasertisch polarisierten Pulse werden zunächst komprimiert bevor ein Teil frequenzverdoppelt wird. Die Polarisation der zweiten Harmonischen wird von *s* nach *p* gedreht bevor auch diese Pulse nochmal einen Kompressor durchlaufen. Eine Ausnahme bildet die Fundamentale des IR-OPAs. Da die Materialdispersion im infraroten Spektralbereich klein ist, kann hier auf die Komprimierung verzichtet werden, zumal die Pulse nicht in zeitaufgelösten Messungen verwendet wurden.

Die Kompression erfolgt durch einen Prismenkompressor. Dabei werden zwei Brewsterprismen je zweimal symmetrisch durchlaufen. Durch Variation des Abstands der beiden Prismen voneinander und der Länge des Glaswegs in den Prismen können der Chirp 2. und 3. Ordnung kompensiert werden.<sup>10</sup> Zur Frequenzverdopplung werden die sichtbaren Pulse

<sup>8</sup>Phasenanpassung über einen weiten spektralen Bereich ohne räumliches Auseinanderlaufen kann in einem nicht-kollinearen Aufbau (NOPA) für den sichtbaren Bereich erreicht werden [Wil97].

<sup>9</sup>Am blauen Ende des Durchstimmbereichs nimmt die Bandbreite ab.

<sup>10</sup>Als Prismenmaterial wird *fused silica* verwendet, da es das günstigste Verhältnis zwischen 2. und höheren Ordnungen der Dispersion aufweist. Nur der Kompressor des VIS-OPA besteht aus stark dispergierenden SF10-Prismen, um die Länge des Strahlwegs zu reduzieren.

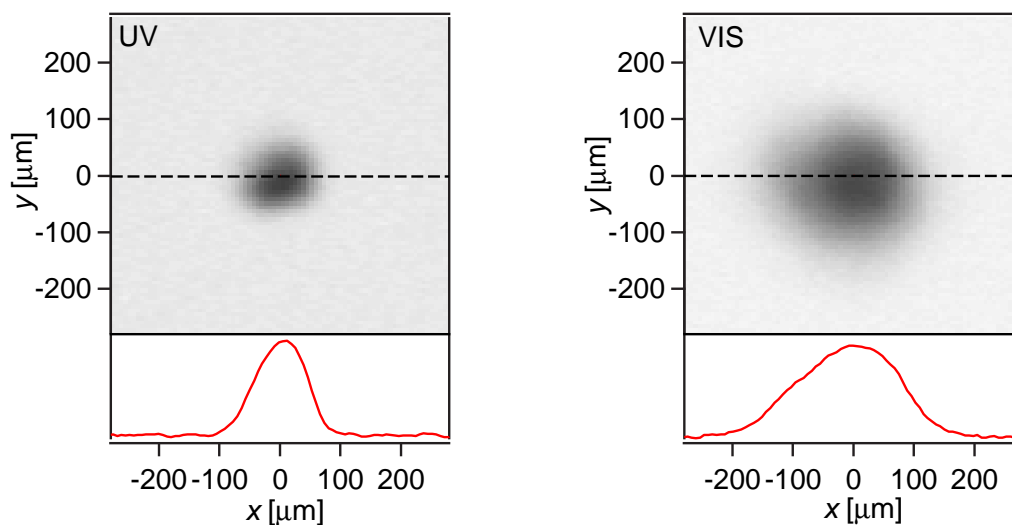


**Abbildung 3.15:** Typische Laserspektren des VIS-OPAs mit Bandbreiten von 45 meV und 27 meV (fwhm) für Fundamentale und 2. Harmonische sowie des IR-OPAs mit Bandbreiten von 98 meV und 62 meV aufgenommen am Eingang zur UHV-Kammer.

mit Linsen in einen BBO-Kristall ( $d=0.1$  mm) fokussiert. Fundamentale und zweite Harmonische werden mit dichroischen Strahlteilern separiert und mit Linsen rekollimiert, so dass die Strahldurchmesser nahe der UHV-Kammer unabhängig voneinander eingestellt werden können. Für die Verdopplung des IR-Strahls werden sphärische Spiegel anstelle der Linsen verwendet. Die Polarisation der zweiten Harmonische wird mittels zweifacher senkrechter Ablenkung an Spiegeln von  $s$  auf  $p$  gedreht, bevor die Pulse erneut einen Prismenkompressor durchlaufen.

Wegen der Austrittsarbeit der Proben im Bereich von 3.8 bis 5.4 eV wird für die zeitaufgelösten Messungen immer ein UV-Puls benötigt. Deshalb laufen die UV-Pulse jeweils über Retroreflektoren auf computergesteuerten Verschiebetischen, mit denen die Verzögerung zwischen *Pump*- und *Probe*-Puls auf  $\sim 0.5$  fs genau eingestellt werden kann. Die Polarisation der beiden Strahlen kann über  $\lambda/2$ -Platten im getrennten Teil des Strahlenganges unabhängig voneinander rotiert werden. Schließlich werden die Strahlen nicht-kollinear mit einer Linse auf die Probe fokussiert. Um sicherzustellen, dass beide Strahlen bei winkelaufgelösten Messungen denselben Einfallswinkel auf der Probe haben, werden die Strahlen vertikal übereinander geführt. Zu Justagezwecken können die Strahlen mit einem Klappspiegel auf eine CCD-Kamera oder eine Lochblende abgelenkt werden, die denselben Abstand von dem Klappspiegel hat wie die Probe.

Zur Charakterisierung der Laserpulse wurden die Spektren der im Experiment verwendeten Laserpulse nahe der Einkopplung in die UHV-Kammer aufgenommen. Als Spektrometer wurde ein Gittermonochromator verwendet, der jeweils einen kleinen spektralen Bereich mit einer Auflösung  $< 0.5$  nm auf eine CCD-Zeile abbildet. Abbildung 3.15 zeigt typische Spektren der *Signals* beider OPAs und der jeweiligen 2. Harmonischen. Die Bandbreiten des VIS-OPAs liegen im Bereich von 40–50 meV für die Fundamentale und 25–30 meV für die 2. Harmonische, die des IR-OPAs bei 90–100 meV und 55–65 meV (fwhm). Zur Charakterisierung der Pulslängen wurden mittels 2PPE Kreuzkorrelationen (XC) in Bereichen mit nicht-resonanten Anregungen (vgl. Kap. 2.5) bzw. sehr kurzlebigen



**Abbildung 3.16:** Typische Laserspotprofile von UV und VIS aufgenommen an einem Ort, der äquivalent ist zum Probenposition

Zwischenzuständen gemessen. Unter Verwendung des VIS-OPAs liegen die Kreuzkorrelationsbreiten um 70 fs (fwhm), mit dem IR-OPA konnten XC-Breiten von 40 fs erreicht werden, was 15 % über dem Zeit-Bandbreitenprodukt liegt.

Die Strahlprofile auf der Probe wurden mit Hilfe einer CCD-Kamera an einem zur Probenposition äquivalenten Ort hinter einem Klappspiegel aufgenommen, um die relative Größe der Spots zu kontrollieren und die Fluenz zu bestimmen. In den meisten Fällen war der UV-Spot mit einem Durchmesser von  $80 \pm 30 \mu\text{m}$  kleiner als der VIS-Spot mit  $130 \pm 40 \mu\text{m}$ . Abbildung 3.16 zeigt typische Spotprofile. Die Schnitte durch das Zentrum des Spots zeigen ein annähernd gaussförmiges Profil.

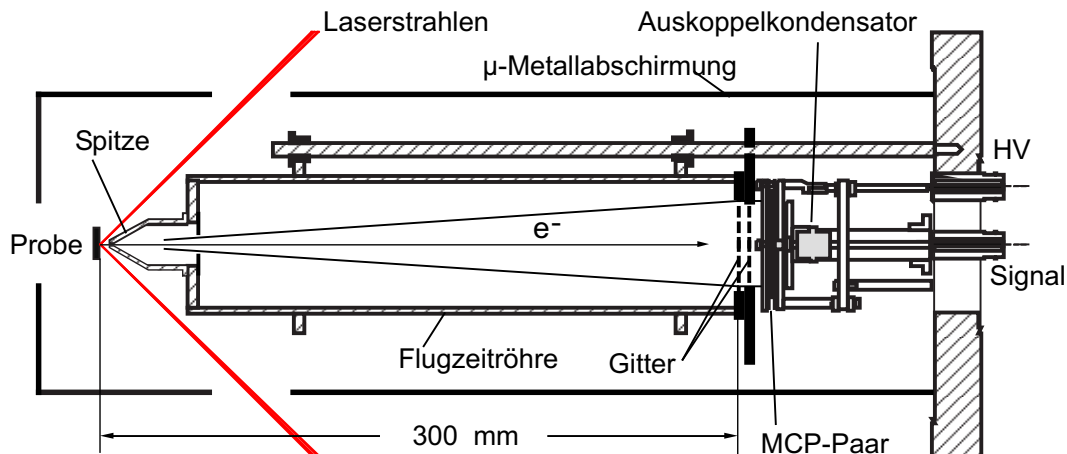


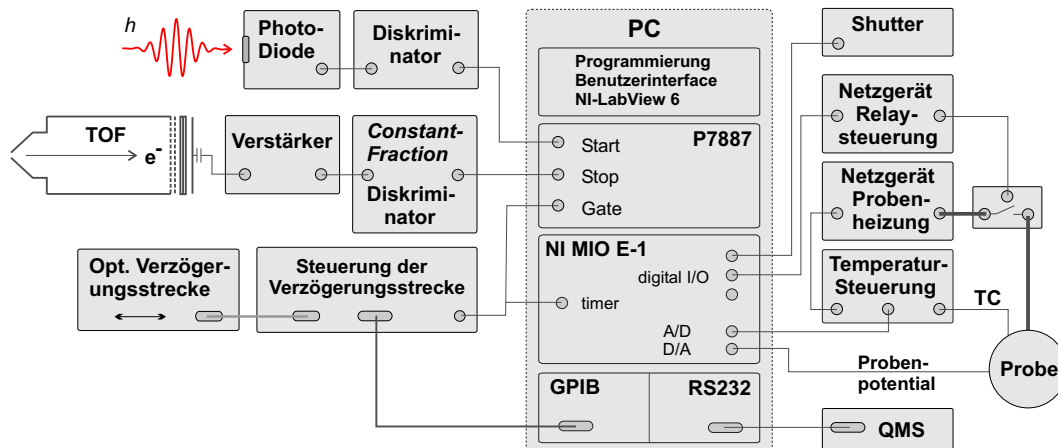
Abbildung 3.17: Elektronen-Flugzeitspektrometer (nach [Kno97b])

### 3.2.2 Elektronenflugzeitspektrometer

Das Elektronenflugzeitspektrometer (engl. *time-of-flight spectrometer*, TOF), das in beiden experimentellen Aufbauten zum Einsatz kam, wurde am Fritz-Haber-Institut entwickelt und gebaut. Es besteht im Wesentlichen aus einer feldfreien Flugröhre mit einer Eintrittsöffnung für die Elektronen an dem einen und einer Nachweiseinheit an dem anderen Ende. In Abbildung 3.17 ist der Aufbau des Spektrometers skizziert. Die Montierung auf einer Linearverschiebemimik erlaubt es, das Spektrometer für die 2PPE-Messungen in die Kammer zu fahren, so dass sich die Probe ca. 3 mm vor der Eintrittsöffnung der Flugröhre befindet. Die Laserstrahlen treffen in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Spektrometerachse auf die Probe. Photoemittierte Elektronen können durch die Eintrittsöffnung ( $\varnothing 1.5$  mm) in der konischen Spitze in die Flugröhre eintreten. Die Flugröhre besteht aus Aluminium und ist wie die Spitze mit Graphit besprüht, um elektrische Störfelder durch Inhomogenitäten der Austrittsarbeit zu minimieren. Zur Abschirmung äußerer magnetischer Felder ist das Spektrometer insgesamt durch einen  $\mu$ -Metallmantel umgeben, der nur kleine Öffnungen für den Probenhalter und die ein- und ausfallenden Laserstrahlen besitzt. Elektronen, die durch das graphitierte Gitter am Ende der feldfreien Driftstrecke von 297 mm treten, werden mit einem weiteren Gitter mit einer Spannung von 15 V leicht abgesaugt und dann mit 570 V auf ein Paar Mikrokanalplatten (engl. *micro channel plates*, MCP,  $\varnothing 40$  mm) beschleunigt, wo sie Elektronenkaskaden auslösen. Die sich am Anodenteller ergebenden Spannungsimpulse werden über einen Kondensator aus dem UHV ausgekoppelt. Die Winkelauflösung des Spektrometers von  $\pm 3.8^\circ$  ergibt sich aus dem Durchmesser des MCP-Detektors und der Länge der Driftstrecke.

#### Signalverarbeitung, Flugzeitmessung

Die Flugzeitmessung erfolgt durch Messung der Zeit zwischen einem „Start“- und einem „Stop“-Puls. Den „Start“-Puls liefert eine schnelle Photodiode, auf die ein kleiner Teil des Weißlichts aus einem OPA gerichtet wird. Als „Stop“-Puls dient der vorverstärkte Spannungspuls aus dem Elektronendetektor des TOF-Spektrometers. Beide Pulse werden durch



**Abbildung 3.18:** Das 2PPE-Experiment wird von einem PC gesteuert. Der linke Teil zeigt die Datenverarbeitung der Flugzeitmessung, der rechte Teil die Kontrolle von Proben-temperatur und -Potential für 2PPE-Messungen bei variabler Temperatur

Diskriminatoren von Störsignalen separiert und in negative Spannungspulse umgewandelt. Da das Photodiodensignal in Amplitude und Form stabil ist, kann hier ein Diskriminator mit konstanter Schwelle eingesetzt werden. Die Pulse des Elektronendetektors hingegen besitzen eine breite Pulshöhenverteilung. Deshalb werden sie in einen schnellen *Constant-Fraction*-Diskriminator weitergeleitet und in negative Spannungspulse mit einer Breite von 2.5 ns gewandelt.

Die beiden experimentellen Aufbauten unterscheiden sich nun darin, wie die Zeit zwischen den so präparierten Spannungspulsen gemessen wird. Am FHI wurden „Start“- und „Stop“-Puls an einen analogen Zeit-Spannungs-Wandler („*time-to-amplitude converter*“, TAC) übergeben, der einen 3.3  $\mu\text{s}$  langen Spannungspuls mit einer Amplitude proportional zur Zeit zwischen „Start“ und „Stop“ ausgibt. Zeiten im Bereich 0-1000 ns werden mit einer Auflösung von 0.1 ns auf Spannungen im Bereich 0-10 V abgebildet. Das Spannungssignal wird an den A/D-Wandler einer Multifunktionskarte im Meßrechner (siehe unten) weitergeleitet und in einen 12-bit-Wert übersetzt.

An der FU erfolgt die Zeitmessung mit gleicher Auflösung direkt über eine *multiple event time digitizer*-Einsteckkarte im Messrechner. Mit Diskretisierungsschritten von 250 ps bleibt die Auflösung der gesamten Zeitmessung für beide Aufbauten besser als 0.5 ns. Der entscheidende Unterschied liegt darin, dass die analoge Elektronik jeweils nur den ersten Stoppuls nach einem Startpuls analysiert. Um eine Verfälschung der Spektren zu vermeiden, wurden die Zählraten kleiner als 1/10 der Repititionsrate des Lasers, also  $<20000 \text{ s}^{-1}$  gehalten. Die Wahrscheinlichkeit für nicht detektierte Doppelereignisse liegt damit bei  $<1 \%$ . Die digitale Elektronik hingegen kann pro Startschuss mehrere Ereignisse registrieren, ohne eine Totzeit aufzuweisen. Da auch der *Constant-Fraction*-Diskriminator mit ca. 7 ns eine extrem kurze Totzeit hat, können mindestens um eine Größenordnung höhere Zählraten verarbeitet werden. Limitierend sind in diesem Fall Raumladungseffekte und das Zusammenbrechen der Hochspannung am MCP-Detektor. Außerdem ermöglicht die Digitalelektronik die Messung über ein Zeitfenster von 2  $\mu\text{s}$ , so dass die kinetische Energie

der langsamsten nachgewiesenen Elektronen von  $\sim 275$  meV auf  $\sim 65$  meV verbessert werden kann. Der Aufbau der Messelektronik an der FU ist in Abbildung 3.18 skizziert.

Der für die Flugzeitmessung und die Steuerung des gesamten Experiments eingesetzte Messrechner ist in beiden Aufbauten mit einer Multifunktions-Messkarte ausgerüstet, die über 8 differenzielle A/D- und 2 D/A-Wandler (12 bit, maximale Abtastrate  $10^6$  s $^{-1}$ ), 2 counter (24 bit), 8 logische und 10 programmierbare Kanäle verfügt. Die verwendete Messsoftware ist in einer LabVIEW-Umgebung programmiert und wurde im Rahmen dieser Arbeit teils neu geschrieben, teils weiterentwickelt.

Zur Aufnahme eines Flugzeitspektrums werden die registrierten Ereignisse entsprechend der jeweiligen Flugzeit in 4096 bzw. 8192 Bins einsortiert. Für zeitaufgelöste *Pump-Probe*-Messungen wird der optische Weg des UV-Pulses mittels der Verzögerungsstrecke variiert. Der Messrechner kommuniziert mit dem Steuergerät des Verschiebetisches über eine GPIB-Schnittstelle. Der Einfluss von Laserschwankungen auf die *Pump-Probe*-Messungen wird minimiert, indem bei jedem Verzögerungsschritt ein 2PPE-Spektrum über typisch 0.5 bis 1 s aufgenommen und über 20 bis 50 Durchgänge gemittelt wird.

Im Rahmen der Arbeit wurde außerdem ein Verfahren entwickelt, 2PPE-Spektren bei variabler Proben temperatur aufzunehmen. Dazu wurden die Stromzuleitungen für die Probenheizung mit Relays ausgerüstet, die den Heizstrom für die Messdauer unterbricht und die Probe auf ein stabiles Potential legt. Mit Heiz- und Messzyklen von 0.2 bis 1 s kann bei Temperaturen bis  $\sim 1000$  K gemessen werden, wobei die Temperaturschwankungen kleiner als 2 K bleiben, so dass die Proben temperatur sinnvoll über einen PID-Regler eingestellt werden kann. Parallele Aufzeichnung von 2PPE-Signal, Proben temperatur und Signal des Massenspektrometers machen die simultane 2PPE- und TD-Spektroskopie möglich. Die Verwendung elektronisch gesteuerter Shutter erlaubt es außerdem, zyklisch Spektren mit unterschiedlichen Kombinationen von Laserpulsen bei beliebigen Verzögerungszeiten zwischen den Pulsen aufzunehmen.



### Energiemessung

Photoemittierte Elektronen werden auf der kurzen Strecke bis zur Eintrittsöffnung des Spektrometers entsprechend der Potentialdifferenz zwischen Probe und Flugröhre beschleunigt und fliegen dann mit konstanter Geschwindigkeit durch die Flugröhre. Unter Vernachlässigung der kurzen Beschleunigungsstrecke lässt sich die kinetische Energie, die die Elektronen beim Verlassen der Probe haben, schreiben als

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_e \left( \frac{L}{t} \right)^2 - eU \quad . \quad (3.6)$$

$L$  bezeichnet die gesamte 300 mm lange Flugstrecke von der Probe bis zur Nachweiseinheit am Ende der Flugröhre. Die Potentialdifferenz  $U$  setzt sich zusammen aus dem Kontaktpotential von Probe und Spektrometer<sup>11</sup> und einer extern angelegten Biasspannung.

$$eU = \Delta\Phi + eU_B \quad (3.7)$$

Die gemessene Zeit  $t_m$  zwischen „Start“ und „Stop“ unterscheidet sich von der tatsächlichen Flugzeit  $t$  um einen konstanten Betrag  $t_0$ , der sich aus den unterschiedlichen Laufzeiten der Laserpulse zur Photodiode und zur Probe und der Spannungspulse bis zur eigentlichen Zeitmesselektronik ergibt.

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_e \left( \frac{L}{(t_m - t_0)} \right)^2 - \Delta\Phi - eU_B \quad (3.8)$$

Gemäß dieser Gleichung werden Flugzeiten in kinetische Energien umgerechnet.  $t_0$  lässt sich aus einer Serie von Spektren mit unterschiedlichen Biasspannungen ermitteln, da Flugzeit und Bias mit unterschiedlichen Potenzen in die Gleichung eingehen.

Bei der Variablentransformation  $t \rightarrow E$  werden auch die Intensitäten umgerechnet.

$$P(E) = \left| \frac{dE}{dt} \right|^{-1} P(t) = \frac{t^3}{m_e L^2} P(t) \quad (3.9)$$

Als Energie geht hier die kinetische Energie der Elektronen in der Flugröhre ein

$$E = \frac{1}{2} m_e \left( \frac{L}{t} \right)^2 \quad (3.10)$$

<sup>11</sup>Das Kontaktpotential ist gleich der Differenz der Austrittsarbeit der Probe und des Spektrometers  
 $\Delta\Phi = \Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Spektrometer}}$

### Energieauflösung des TOF

Die Energiemessung mit dem TOF ist, wie ausführlich in [Hot99b] diskutiert, mit folgenden systematischen Fehlern behaftet, die alle Energien verfälschen:

- Fehler in der Länge der Flugstrecke  $L$ 
  - durch Einstellung des Abstands zwischen Probe und Spektrometer nach Augenmaß auf  $\pm 0.5$  mm
  - durch die Vernachlässigung der unterschiedlichen Flugzeit vom ersten Gitter am Ende der Driftstrecke bis zum MCP-Detektor.
  - durch Variation in der Länge der Flugstrecke aufgrund der endlichen Winkelauflösung des Detektors: Daraus resultierender systematischer und statistischer Fehler sind beide von der Dispersion des jeweiligen Zustands abhängig.

Serien mit Spektren unterschiedlicher Biasspannung ergeben, dass die effektive mittlere Flugstrecke statt bei nominell 300 mm bei  $304 \pm 2$  mm liegt.

- Unsicherheit in der Bestimmung von  $t_0$  auf  $\pm 1$  ns
- Vernachlässigung der Beschleunigungsstrecke zwischen Probe und Spektrometer: Annahme einer konstanten Beschleunigung ergeben einen systematischen Fehler von  $-0.5$  % der Potentialdifferenz  $U$ , nahe der sekundären Kante ansteigend auf  $\sim -6$  meV ( $-20$  meV) für  $U=0.3$  eV (1 eV). Um die Auswirkungen auf die Spektren möglichst klein zu halten, wurde für die meisten Messungen die Biasspannung so gewählt, dass die langsamsten emittierten Elektronen gerade noch im Zeitfenster der Flugzeitmessung nachgewiesen werden.
- Inhomogene Felder in der Flugröhre wegen restlicher Schwankungen in der Austrittsarbeit der Flugröhre: Dieser Anteil ist schwer zu quantifizieren. Die gut aufeinanderliegenden Spektren der Biasserien deuten jedoch darauf hin, dass die Inhomogenitäten klein sind oder durch die effektive Flugstrecke bereits berücksichtigt sind.

Nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich für den systematischen Fehler

$$\Delta E^{\text{sys}} = \sqrt{\left(E_{\text{kin}} \frac{2\Delta L}{L}\right)^2 + \frac{8E_{\text{kin}}^3}{mL^2} \Delta t^2 + (0.005 eU)^2} \quad (3.11)$$

Danach liegt der systematische Fehler für Energien bis  $\sim 4$  eV mit einer Potentialdifferenz  $U=0.3$  V bei 1 %. Weitere systematische Fehler ergeben sich für die Umrechnung der Energieskala auf Bindungsenergien oder Energien bzgl. Fermi-Energie  $E_F$ . Hier schlagen der Fehler in den Photonenenergien und in der Bestimmung von Fermi-Kante bzw. sekundärer Kante jeweils mit  $\sim 10$  meV zu Buche (vergleiche 3.2.3).

Die Energieauflösung des Spektrometers, bestimmt durch den statistischen Fehler, setzt sich zusammen aus

- der Variation in der Länge der Flugstrecke aufgrund der endlichen Winkelauflösung des Detektors
- der Ungenauigkeit der Flugzeitmessung aufgrund der Pulshöhenverteilung des MCP-Signals
- Schwankungen des Probenpotentials
- Feldinhomogenitäten in der Flugröhre
- eingestreuten Störfeldern.

Da die einzelnen Größen schwer abzuschätzen sind, wird hier als Maß für die Energieauflösung die Breite der sekundären Kante in den 2PPE-Spektren genommen. Diese Größe ist unabhängig von der spektralen Breite der Laserpulse, gibt also direkt eine obere Schranke für die Spektrometerrauflösung an.<sup>12</sup> Für kinetische Energien im Bereich bis  $\sim 0.25$  eV werden Breiten zwischen 5 und 10 meV gemessen, ansteigend auf 13 meV für 1 eV und  $\sim 25$  meV für 3 eV.

### Parallelimpulsmessung

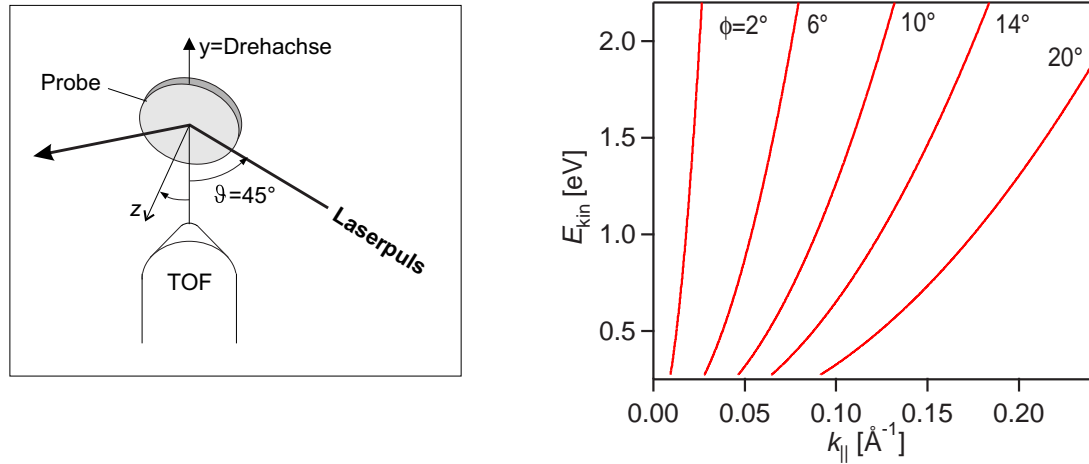
Der Aufbau des Spektrometers und der Probenhalterung erlauben es, die Probe vor dem Spektrometer um die vertikale Achse zu drehen, um Spektren für Emissionswinkel bis zu etwa  $\pm 20^\circ$  zur Oberflächennormalen aufzunehmen. Die Geometrie des Experiments ist in Abbildung 3.19(links) skizziert. Damit der Parallelimpuls der emittierten Elektronen nicht auf dem Weg bis zur Eintrittsöffnung des Spektrometers durch ein elektrisches Feld verfälscht wird, ist es wichtig, dass die Vakuumniveaus der Probe und des Spektrometers durch die externe Spannung  $U_B$  abgeglichen werden. Die Parallelkomponente des Wellenvektors steht dann mit dem Emissionswinkel  $\varphi$  bzgl. der Oberflächennormalen und der kinetischen Energie des emittierten Elektrons in folgender Beziehung.

$$k_{\parallel}(\varphi, E_{\text{kin}}) = \sin \varphi \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \quad (3.12)$$

Der Zusammenhang ist in Abbildung 3.19(rechts) für eine Reihe von Emissionswinkeln dargestellt. Bei niedrigen kinetischen Energien, wie sie typischerweise bei der 2PPE auftreten, macht sich besonders stark bemerkbar, dass die Messungen nicht bei konstantem  $k_{\parallel}$  durchgeführt werden.

Da das Licht unter einem festen Winkel von  $45^\circ$  zum Spektrometer auf die Probe trifft, variiert man beim Drehen der Probe nicht nur den Winkel, unter dem emittierte Elektronen nachgewiesen werden, sondern es ändern sich auch die Komponenten des Feldes parallel und senkrecht zur Probenoberfläche. Je nach Symmetrie des untersuchten Zustands variiert deshalb auch stark die 2PPE-Intensität. Für eine sinnvolle Auswertung der Winkelabhängigkeit der 2PPE-Intensitäten, wie sie z.B. zur Abschätzung der räumlichen Ausdehnung lokalisierter Zustände erforderlich ist, muss deshalb die Polarisationsabhängigkeit bekannt sein.

<sup>12</sup>Bei Messungen mit größeren Absaugspannungen fällt entsprechend der Fehler durch Feldinhomogenitäten im Bereich der Eintrittsöffnung stärker ins Gewicht.



**Abbildung 3.19:** (links) Geometrie der Dispersionsmessungen: Bei festem Winkel zwischen einfallendem Licht und TOF wird die Probe um die Achse senkrecht zur Einfallsebene ( $y$ -Achse) gedreht. (rechts) Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und dem Wellenvektor  $k_{\parallel}$  für verschiedene Emissionswinkel  $\phi$ .

### Winkel- und Parallelimpulsauflösung des TOF

Bei winkelaufgelösten Messungen erhalten von den für die Energiemessung aufgeführten Fehler besondere Relevanz:

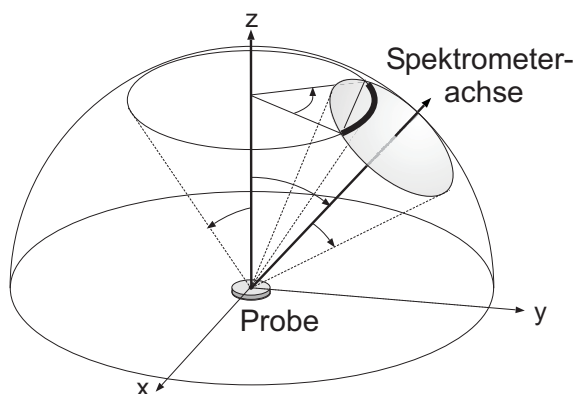
- die Position des Laserspots auf der Probe relativ zur Spektrometeröffnung
- der Öffnungswinkel des Spektrometers von  $7.6^\circ$ , gegeben durch den Durchmesser der Detektorfläche und die Länge der Flugstrecke.

Liegt der Laserspot auf der Probe nicht auf der Drehachse des Kristalls, so ändert sich die Position aufgrund des Einfallswinkels des Lichts von  $45^\circ$  bzgl. der Spektrometerachse sowohl auf der Probe als auch relativ zum Spektrometer. Als Konsequenz ergibt sich ein systematischer Fehler in der Flugstrecke, der zu einer asymmetrischen Verzerrung der Dispersionskurven führt. Außerdem werden die Intensitäten der Spektren verfälscht, da sich der Laserspot von der Spektrometerachse entfernt.

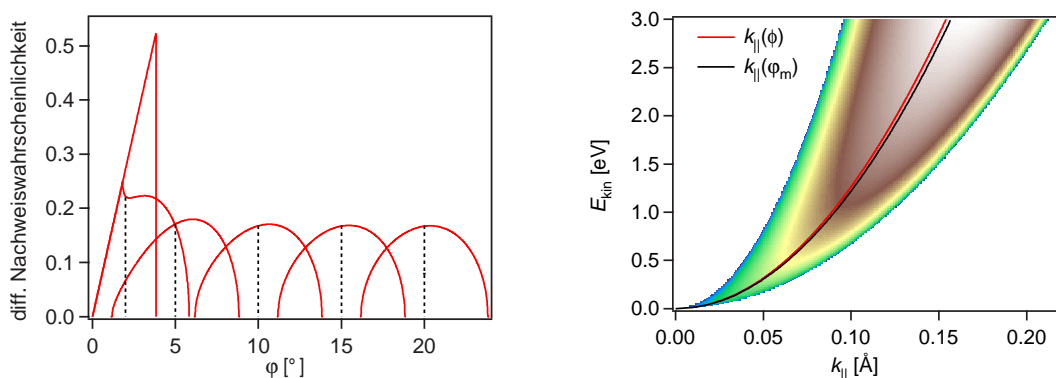
Der Öffnungswinkel des Spektrometers führt sowohl zu einem systematischen als auch zu einem statistischen Fehler, da die unterschiedlichen Emissionswinkel mit unterschiedlicher Gewichtung in die Messung eingehen. Sei  $\alpha$  der Öffnungswinkel des Spektrometers und  $\phi$  der Winkel zwischen Spektrometerachse und Oberflächennormale, so ergibt sich für den Emissionswinkel  $\varphi$  auf der Einheitskugel eine Bogenlänge  $s$ , die auf den Detektor fällt:

$$s = 2 \arccos \left( \frac{\cos(\alpha) - \cos(\beta) \cos(\varphi)}{\sin(\beta) \sin(\varphi)} \right) \sin(\varphi) \quad (3.13)$$

Die Gewichtung der einzelnen Emissionswinkel  $\varphi$  ist für verschiedene Spektrometerwinkel in Abbildung 3.21(a) dargestellt. Der systematische Fehler des Winkels liegt für



**Abbildung 3.20:** Skizze zur Berechnung der Winkelauflösung des TOF: Für einen festen Winkel  $\phi$  zwischen Spektrometerachse und Oberflächennormale wird eine Verteilung von Emissionswinkeln  $\varphi$  detektiert.



**Abbildung 3.21:** (a) Detektionswahrscheinlichkeiten für verschiedene Emissionswinkel  $\varphi$ : Die senkrechten Striche bezeichnen den Spektrometerwinkel  $\phi$ . (b) Detektierter Bereich im  $k$ -Raum für  $\phi=10^\circ$  unter Annahme rotationssymmetrischer Emission.

Normalemission bei  $2.5^\circ$  und fällt für  $\phi > 5^\circ$  auf unter  $0.4^\circ$ , der statistische Fehler steigt von  $0.9^\circ$  auf  $1.9^\circ$ .

Gerade wenn es um die Interpretation von Intensitäten geht, muss man die Energieabhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit berücksichtigen [Wol99]. Für das Spektrometer sollte in guter Näherung erfüllt sein, dass die Zustandsdichte im  $k$ -Raum konstant ist. In diesem Fall steigt die Zahl der Zustände, die in einem Energieintervall  $dE$  liegen, proportional zu  $k$  bzw.  $\sqrt{E_{\text{kin}}}$  an. Der Effekt ist demnach insbesondere für Peaks relevant, die bei niedrigen kinetischen Energien gemessen werden. Abbildung 3.21(b) zeigt den in das 2PPE-Spektrum eingehenden Bereich des  $k_{\parallel}$ -Raums exemplarisch für einen Spektrometerwinkel  $\phi=10^\circ$ . Da der Einfluss der Winkelauflösung auf die Spektren damit stark von der Bandstruktur der untersuchten elektronischen Zustände abhängt, muss in eine quantitative Auswertung von Dispersionsmessungen die Winkelauflösung konkret eingerechnet werden.

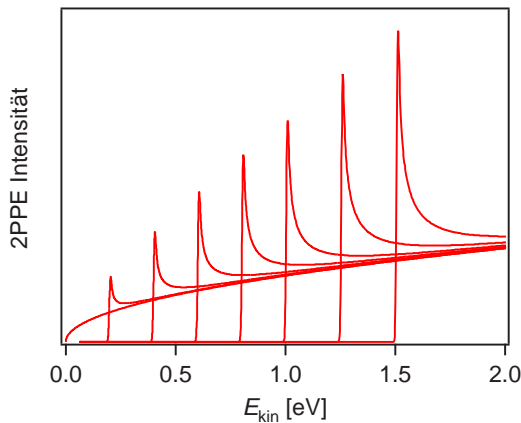
### Einfluss der Absaugspannung auf 2PPE-Intensitäten

Im Zusammenhang mit der Winkelauflösung des Spektrometers steht auch der Einfluss der Potentialdifferenz  $U$  zwischen Probe und Spektrometer, kurz als Absaugspannung

bezeichnet, auf den Intensitätsverlauf der 2PPE-Spektren in Normalemission. Durch die Beschleunigung in Richtung Spektrometer können Elektronen mit größeren Emissionswinkeln als dem Öffnungswinkel noch den Detektor erreichen, so dass sich ein effektiv größerer Öffnungswinkel ergibt, abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und der Absaugspannung. Für diesen gilt näherungsweise

$$\sin(\hat{\alpha}) = \sin(\alpha) \sqrt{\frac{E_{\text{kin}} - eU}{E_{\text{kin}}}} . \quad (3.14)$$

Die Anwendung dieser Gleichung auf Serien von Spektren mit verschiedenen Absaugspannungen führt zu einer Überkorrektur der Spektren. Der Grund liegt darin, dass wegen des Felddurchgriffs in die Spektrometeröffnung Elektronen in den Randbereichen der Öffnung auch eine Beschleunigung zur Seite erfahren. Recht gute Ergebnisse für die Korrektur werden erzielt, wenn man einen Mittelwert aus  $\alpha$  und  $\hat{\alpha}$  verwendet. Abbildung 3.22 zeigt die resultierenden Gewichtungen unter der Annahme isotroper Emission. Diese Annahme ist am ehesten im Bereich langsamer Elektronen gerechtfertigt, da 2PPE-Spektren in diesem Energiebereich meist aus (gestreuten) Sekundärelektronen bestehen<sup>13</sup>. Nahe der sekundären Kante ist die Veränderung des Intensitätsverlaufs wiederum besonders stark. Die Korrektur wird im Folgenden nur in der Interpretation weniger 2PPETDS-Messungen benutzt, bei denen Absaugspannungen von  $\sim 1.5$  eV auftreten können.



**Abbildung 3.22:** Korrekturfunktionen für die 2PPE-Intensität bei verschiedenen Absaugspannungen unter der Annahme isotroper Emissionswahrscheinlichkeit. Die steile Kante entspricht jeweils der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer.

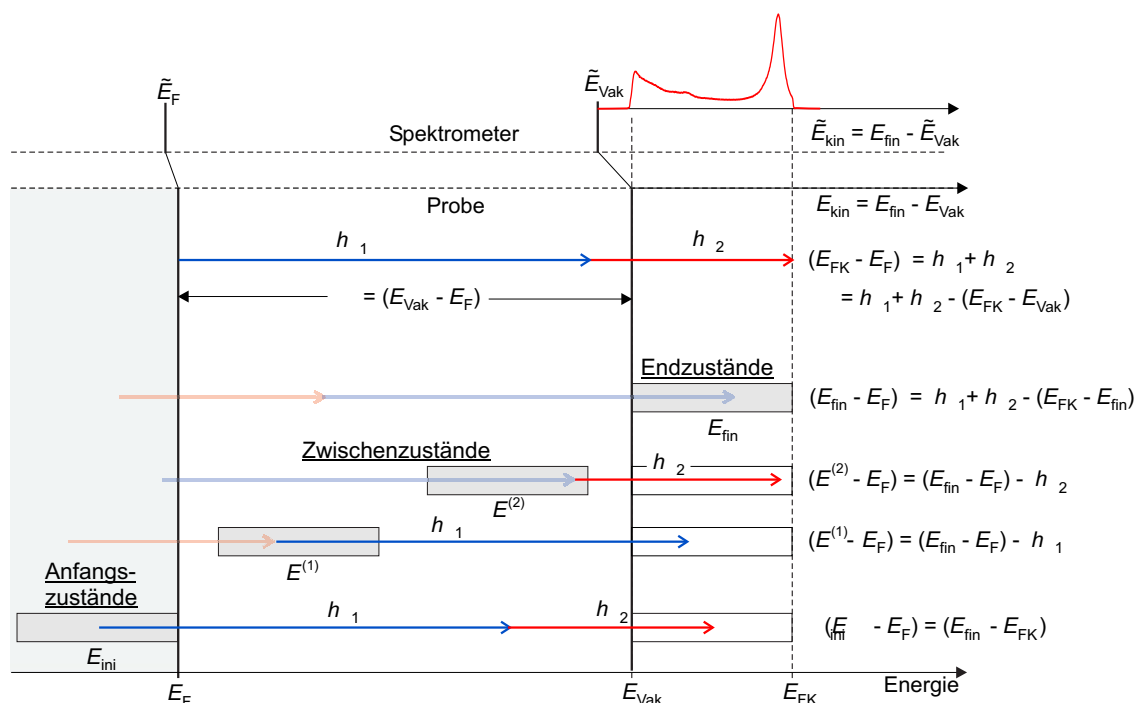
<sup>13</sup>Daher stammt auch die Bezeichnung „sekundäre Kante“ für die niederenergetische Kante des Spektrums.

### 3.2.3 Grundlegende Analyse der 2PPE-Spektren und Messprinzipien

In diesem Abschnitt wird dargelegt, wie man aus der energieaufgelösten Messung photoemittierter Elektronen auf Eigenschaften der Zustände, aus denen die Elektronen emittiert wurden, zurückschließen kann. Außerdem werden die verschiedenen Messprinzipien zur Untersuchung der Dynamik elektronischer Anregungen vorgestellt.

#### Definition der Energieskala

Mit einem Flugzeitspektrometer wird die kinetische Energie  $\tilde{E}$  der Elektronen in der Flugröhre gemessen. Die Referenzenergie ist also das Vakuumniveau des Spektrometers  $\tilde{E}_{\text{Vak}}$ , eine Größe, die keine feste Beziehung zu Eigenschaften der untersuchten Probe besitzt. Es ist deshalb erforderlich, die Energieskala auf eine physikalisch relevante Referenzenergie umzurechnen.



**Abbildung 3.23:** Berechnung der Energieskalen aus hoch- ( $E_{\text{FK}}$ ) und niederenergetischer Kante ( $E_{\text{Vak}}$ ) des 2PPE-Spektrums. Die Energiebereiche der Anfangs- ( $E_{\text{ini}}$ ), Zwischen- ( $E^{(1)}$  und  $E^{(2)}$ ) und Endzustände ( $E_{\text{fin}}$ ), die im Spektrum (ganz oben) abgebildet werden, sind jeweils grau hinterlegt.

In Abbildung 3.23 ist dargestellt, wie sich aus 2PPE-Spektren bei bekannten Photonenenergien  $h\nu_1$  und  $h\nu_2$  die Lage des Vakuumniveaus  $E_{\text{Vak}}$  und des Fermi-Niveaus  $E_F$  der Probe ergeben und wie man daraus die energetische Lage von Anfangs-, Zwischen- und Endzuständen im 2PPE-Prozess ableiten kann. Dabei ist die Energie der beiden Photonen verschieden gewählt (bichromatische 2PPE<sup>14</sup>). Im oberen Teil ist die Energieskala des



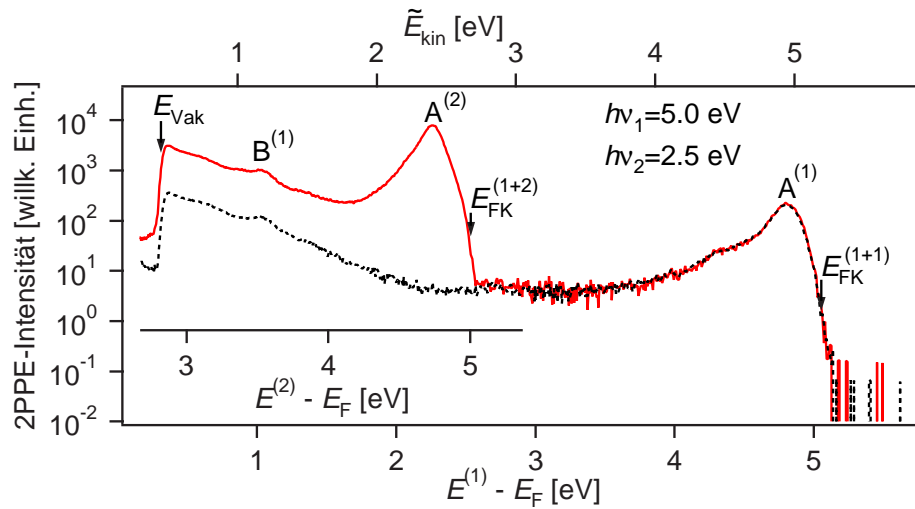
Spektrometers aufgetragen, im unteren die der Probe.

Das Vakuumniveau der Probe entspricht der niederenergetischen Kante des Spektrums, da die Energie eines Elektrons größer sein muss als  $E_{\text{Vak}}$ , damit es die Probe verlassen kann. Wie das Vakuumniveau der Probe  $E_{\text{Vak}}$  relativ zu dem des Spektrometers  $\tilde{E}_{\text{Vak}}$  liegt, hängt vom Kontaktpotential und der angelegten Biasspannung zwischen Probe und Spektrometer ab (vgl. S. 71). Die Biasspannung wurde bei den meisten Messungen so gewählt, dass die Vakuumkante der Probe im Spektrum sichtbar ist. Die hochenergetische Kante des 2PPE-Spektrums wird auch als Fermi-Kante,  $E_{\text{FK}}$ , bezeichnet, da die schnellsten Elektronen diejenigen sind, die direkt vom Fermi-Niveau durch Absorption zweier Photonen angeregt werden. Die Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau und Vakuumniveau entspricht der Austrittsarbeit  $\Phi$  der Probe.

Von der Endzustandsenergie des photoemittierten Elektrons kann man auf die Energie des Zwischenzustands zurückschließen, indem man die Energie des *Probe*-Photons abzieht. Entsprechend kann man auf die Energie der Anfangszustände zurückrechnen. Die energetischen Bereiche, die mit den jeweiligen Photonenenergien abgefragt werden, sind in Abbildung 3.23 mit dunkelgrauen Feldern markiert. Anders als bei vielen anderen zeitaufgelösten Spektroskopiemethoden ist bei der 2PPE nicht von vorn herein festgelegt, welcher Laserpuls als *Pump* und welcher als *Probe* fungiert. Die Unterscheidung ist möglich durch die Messung der Photonenenergieabhängigkeit und aus zeitaufgelösten Spektren (siehe unten). Für die Zuordnung von Energieachsen wird in unklaren Fällen mit hochgestellten Indizes angegeben, mit welchem Puls die Elektronen abgefragt wurden.

So wie ein Elektron durch ein Photon des *Pump*- und ein Photon des *Probe*-Pulses angeregt und emittiert werden kann, ist der entsprechende Prozess auch mit zwei Photonen aus einem Laserpuls möglich, solange die gesamte Anregungsenergie die Austrittsarbeit übersteigt. Das bedeutet, dass 2PPE-Spektren neben dem korrelierten Spektrum immer einen Signalanteil beinhalten, der unabhängig von der *Pump-Probe*-Verzögerung ist. Dieser Anteil wird bei zeitaufgelösten Messungen meist als Untergrund abgezogen. Als Beispiel sind in Abbildung 3.24 zwei 2PPE-Spektren der Ru(001)-Oberfläche gezeigt, von denen eins mit UV ( $h\nu_1$ ) und VIS ( $h\nu_2$ ) bei zeitlichem Überlapp der Pulse und eins nur mit UV-Licht aufgenommen wurde. Mit sichtbaren Pulsen allein wären 3 Photonen zur Anregung eines Elektrons bis über das Vakuumniveau erforderlich, weshalb dieser Beitrag zum Spektrum vernachlässigbar klein ist. Neben der Achse für die kinetische Energie im TOF-Spektrometer (oben) sind die Achsen für die Zwischenzustandsenergien eingezeichnet. In der halblogarithmischen Darstellung sind deutlich die zwei Fermi-Kanten  $E_{\text{FK}}^{(1+2)}$  und  $E_{\text{FK}}^{(1+1)}$  erkennbar. Der Peak A bei 4.8 eV über  $E_{\text{F}}$  wird mit  $h\nu_1$  bevölkert und kann mit beiden Photonenenergien abgefragt werden, so dass auch dieser Peak zweimal im Spektrum auftaucht. Es handelt sich dabei um den  $n=1$ -Bildladungszustand der sauberen Ru(001)-Oberfläche. Peak B rührt von einem Maximum in der Zustandsdichte der d-Bänder 1 eV über  $E_{\text{F}}$  her. Diese Zustände können nur mit  $h\nu_1$  abgefragt werden. Für die Population kommen jedoch beide Photonenenergien in Frage, so dass dieser Peak auch im korrelierten Spektrum auftaucht.

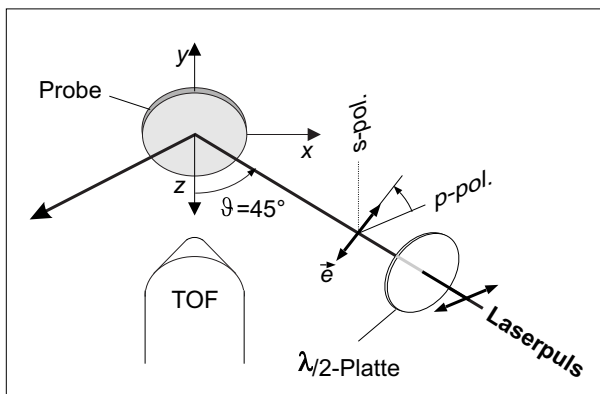
<sup>14</sup>Obwohl experimentell bei den meisten Messungen das UV-Licht durch Frequenzverdopplung des sichtbaren erzeugt wurde, wird hier UV als  $h\nu_1$  bezeichnet, weil bei den hier vorgestellten Experimenten die relevanten Zustände an der Eis/Metall-Grenzschicht durch Absorption von UV-Licht bevölkert werden.



**Abbildung 3.24:** exemplarische 2PPE-Spektren der Ru(001)-Oberfläche in halblogarithmischer Darstellung. Die Differenz aus UV+VIS-Spektrum (rot durchgezogen) und UV-Spektrum (gestrichelt) ergibt das korrelierte *Pump-Probe*-Spektrum. An den spektroskopischen Merkmalen ist jeweils durch hochgestellte Indizes angegeben, mit welchen Photonen die Zustände abgefragt werden.

### Polarisationsabhängige Messungen

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle 2PPE-Messungen in dieser Arbeit mit linearer Polarisation der Laserpulse parallel zur Einfallsebene auf den Probenkristall durchgeführt. Durch Variation der Polarisationsrichtung kann man zusätzlich Einblick in die Symmetrie der untersuchten elektronischen Zustände gewinnen. Die Geometrie des Aufbaus ist in Abbildung 3.25 exemplarisch für einen Strahl dargestellt.



**Abbildung 3.25:** Geometrie der Polarisationsmessungen: Die Polarisation der Laserpulse kann unabhängig voneinander um beliebige Winkel gegenüber der Einfallsebene gedreht werden. Die Elektronen werden in senkrechter Emission detektiert.

Die polarisationsabhängigen Messungen in dieser Arbeit wurden alle für die Emissionsrichtung senkrecht zur Oberfläche durchgeführt. Der optische Aufbau mit getrennten Strahlengängen für *Pump*- und *Probe*-Pulse auf dem letzten Stück zur Probe ermöglicht es, die Polarisationsrichtung der beiden Pulse unabhängig voneinander mit  $\lambda/2$ -Platten um beliebige Winkel  $\alpha$  zu drehen.  $\alpha = 0^\circ$  entspricht jeweils *p*-polarisiertem Licht.

### Zeitaufgelöste 2PPE-Spektroskopie

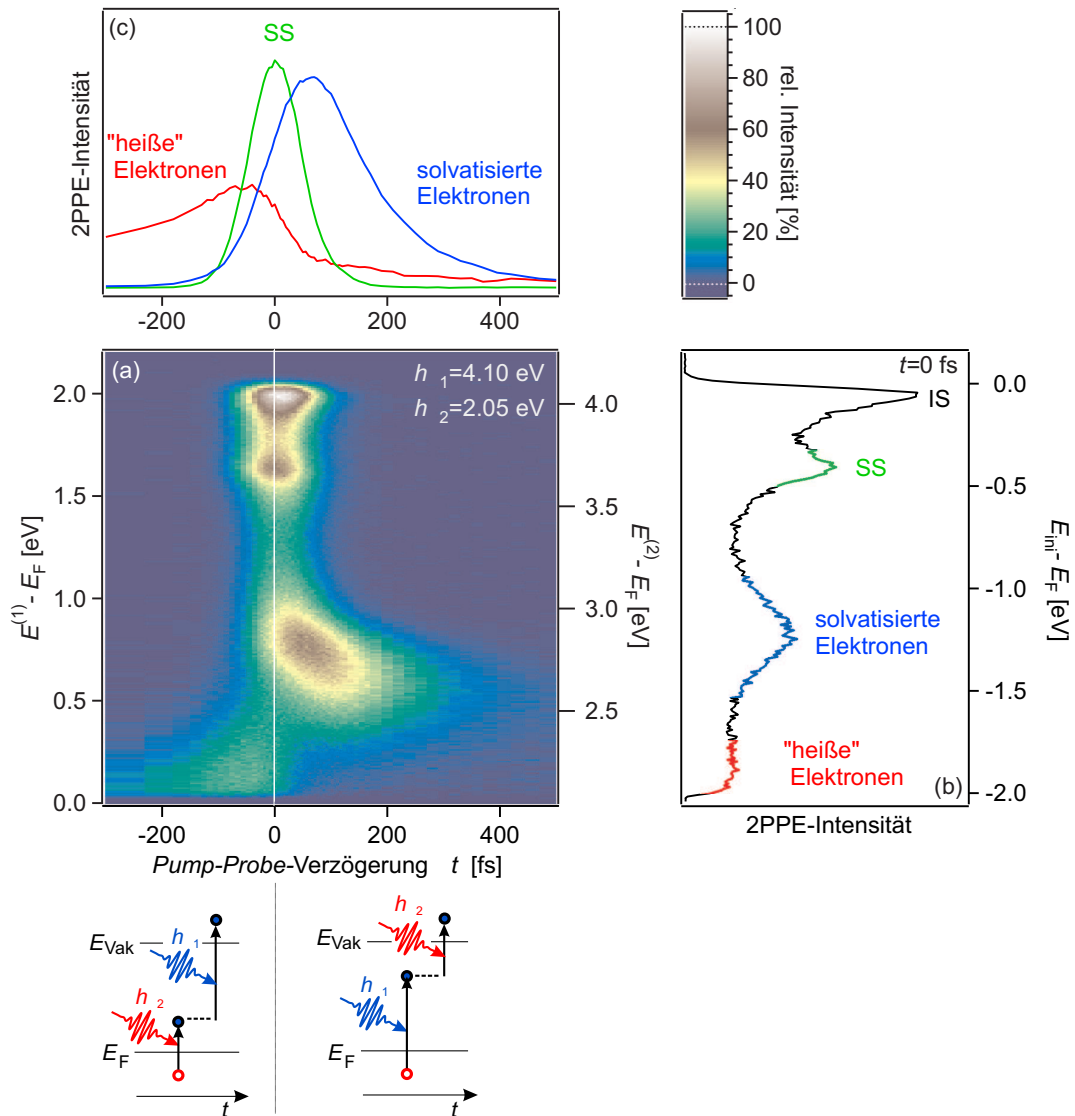
Die Elektronendynamik nach einer optischen Anregung lässt sich studieren, indem man für verschiedene Verzögerungen  $\Delta t$  zwischen *Pump*- und *Probe*-Pulsen 2PPE-Spektren aufnimmt und so quasi eine Filmsequenz der Dynamik erstellt. Die Zeitauflösung liegt im Bereich von 1/10 der Laserpulsdauern, hier also bei weniger als 10 fs. Um den Einfluss von Schwankungen in der Laserleistung zu minimieren, werden in mehreren Durchgängen jeweils für 0.2 bis 1 s Spektren bei jedem  $\Delta t$  akkumuliert. Das Ergebnis einer solchen Messung an einer nicht vollständig bedeckenden amorphen Eisschicht auf Cu(111) ist in Abbildung 3.26 gezeigt. In dem Falschfarbenplot (a) ist die 2PPE-Intensität in Abhängigkeit der Energie und der *Pump-Probe*-Verzögerung dargestellt. Die verwendete Farbskala (rechts oben) ist an die geographischer Karten angelehnt.

Ein Schnitt entlang der Energieachse entspricht dem 2PPE-Spektrum bei einem bestimmten  $\Delta t$  (rechts exemplarisch gezeigt bei  $\Delta t=0$ ). Aus der Folge der Spektren ergibt sich u.a. die zeitliche Entwicklung der Bindungsenergie eines Zustands. Integriert man die Intensität über einen bestimmten Energiebereich, so ergibt sich als Funktion von  $\Delta t$  eine sog. Kreuzkorrelation (XC), die ein Abbild der Populationsdynamik in dem jeweiligen Energiebereich ist. Gezeigt sind hier im oberen Teil der Abbildung Kreuzkorrelationen, die verschiedene Anregungsmechanismen widerspiegeln. Die zugehörigen Energiebereiche sind im Spektrum bei  $\Delta t=0$  farbig markiert.

Bei dem mit SS bezeichneten Peak handelt es sich um den besetzten Oberflächenzustand 0.4 eV unterhalb des Fermi-Niveaus, also einen Anfangszustand im 2PPE-Prozess (Energieskala am rechten Rand des Spektrums bei  $\Delta t=0$ ). Da die Zwischenzustände des 2PPE-Prozesses in die Bandlücke der Cu(111)-Oberflächenbandstruktur fallen, werden die Elektronen durch eine direkte Zwei-Photonenanregung emittiert, wenn kein Bildladungszustand oder Adsorbatzustand resonant angeregt wird. Die gemessene Kreuzkorrelation entspricht dann der Kreuzkorrelationsfunktion der beiden Laserpulse gefaltet mit der experimentellen Auflösung, also gerade der Größe, die auch in die Auswertung von Lebensdauern nach den Ratengleichungen (Kap. 2.5.1) eingeht. Außerdem erhält man sehr präzise den Zeitnullpunkt der Messung. Auf der Ru(001)-Oberfläche existiert kein vergleichbarer Zustand. Der Zeitnullpunkt und die Pulsdauern wurden in diesem Fall aus einer Kreuzkorrelation in einem Energiebereich nahe der hochenergetischen Kante des korrelierten Spektrums bestimmt, der durch angeregte Elektronen im Substrat dominiert ist. Die Lebensdauer dieser Zustände und damit auch der Fehler der Zeitnullpunktsbestimmung liegt im Bereich weniger Femtosekunden.

Die im Zusammenhang mit der Elektronendynamik in adsorbierten Eisschichten relevanten Zustände werden durch eine Anregung mit UV-Licht bevölkert. Die Zeitachse ist deshalb so gewählt, dass bei allen Messungen zur Ultrakurzzeitdynamik  $\Delta t$  die Verzögerung des sichtbaren Pulses (VIS) mit  $h\nu_2$  relativ zum UV-Puls mit  $h\nu_1$  bezeichnet. Entsprechend ihrer Lebensdauer ist z.B. die Kreuzkorrelation im Energiebereich der solvatisierten Elektronen 2.5–3.0 eV über  $E_F$  (rechte Energieachse) zu positiven Verzögerungszeiten verbreitert.

Das Signal bei negativen Verzögerungszeiten (VIS-*Pump* und UV-*Probe*) und Energien nahe dem Fermi-Niveau (linke Energieskala) ist ein Abbild des Thermalisierungs- und Abkühlprozesses angeregter Elektronen im Substrat. Die Dynamik dieser „heißen Elektronen“



**Abbildung 3.26:** Zeitaufgelöste 2PPE: (a) Intensität als Funktion der Energie und der *Pump-Probe*-Verzögerung in Falschfarbendarstellung (Farbskala rechts oben). (b) 2PPE-Spektrum bei  $\Delta t=0$  fs (entnommen aus (a)). (c) Kreuzkorrelationen in den im Spektrum markierten Energiebereichen: XC des besetzten Oberflächenzustands (SS) dient der Pulscharakterisierung und der Bestimmung des Zeitnullpunkts, da kein Zwischenzustand mit endlicher Lebensdauer involviert ist. Die XCs im Bereich der solvatisierten Elektronen und der „heißen“ Elektronen zeigen Verbreiterungen in unterschiedliche Richtungen, da erstere mit  $h\nu_2$ , letztere mit  $h\nu_1$  abgefragt werden (vgl. Schema).

ist für Ruthenium im Zusammenhang mit den Messungen an den Eisschichten untersucht worden [Lis04]. Sie ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

#### **Echtzeitentwicklung von 2PPE-Spektren**

Ein 2PPE-Spektrum entsteht, indem man viele Einzelexperimente bestehend aus einem *Pump*- und einem *Probe*-Puls durchführt und die Ergebnisse aufsummiert. Im konkreten Fall der hier vorgestellten Untersuchungen wurden entsprechend der Repititionsrate des Lasersystems von 200 kHz also 200.000 Einzelexperimente pro Sekunde durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass für die untersuchten Adsorbatsysteme diese Einzelexperimente nicht mehr unabhängig voneinander sind, teils, weil sich durch die Beleuchtung mit UV-Licht die Struktur der Eisschichten geringfügig ändert, mehr aber, weil insbesondere in kristallinen Eisschichten elektronische Zustände auftreten, deren Lebensdauer lang ist im Vergleich zu der Zeit von 5  $\mu$ s zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulspaaren.

Um die Lichtempfindlichkeit der adsorbierten Eisschichten und die Populationsdynamik ultralanglebiger Zustände untersuchen zu können, wurde ein Verfahren entwickelt, um die Echtzeitentwicklung des 2PPE-Spektrums bestehend aus einer Vielzahl von Pulspaaren bei konstanter *Pump-Probe*-Verzögerung mitzuverfolgen. Dazu wurde das akkumulierte 2PPE-Spektrum in regelmäßigen Zeitabständen ausgelesen ohne die Messung zwischendurch zu stoppen. So konnte die Entwicklung der 2PPE-Spektren mit einer Zeitauflösung von 25 ms aufgenommen werden. Zur Differenzierung zwischen den unterschiedlichen Zeitachsen wird in dieser Arbeit für die Verzögerung zwischen *Pump* und *Probe* durchgängig die Bezeichnung  $\Delta t$  verwandt, während mit  $t$  die Echtzeitskala der Entwicklung von 2PPE-Spektren bei fester *Pump-Probe*-Verzögerung bezeichnet wird.

#### **Temperatur- und bedeckungsabhängige Messungen**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, 2PPE-Spektren bei variablen Temperaturen zwischen 30 und 1000 K zu messen. Die Probe wird geheizt, indem ein Strom durch die Tantaldrähte geschickt wird, mit denen die Probe gehalten ist. Während einer 2PPE-Messung muss die Probe auf einem definierten Potential liegen, es darf also kein Strom durch die Probe fließen. Deshalb wird in Zyklen von ein bis zwei Sekunden abwechselnd gemessen und geheizt. Um sicherzustellen, dass keine Störungen durch die elektrischen Zuleitungen vom Netzteil eingefangen werden, sind direkt an den elektrischen Durchführungen zum UHV elektronisch steuerbare Schalter angebracht, mittels derer die Probe während der Messzeit von den Stromzuleitungen getrennt und auf ein konstantes Potential gelegt werden kann. Unabhängig von der 2PPE-Messung kann fortwährend die Proben temperatur und das Signal vom Massenspektrometer eingelesen werden. Heizt man die Probe mit konstanter Heizrate, können parallel 2PPE-Spektren und TDS gemessen werden. Dadurch, dass sich das Massenspektrometer im Präparationsteil der UHV-Kammer, die Probe aber in der Magnetfeldabschirmung des TOF-Spektrometers befindet, erreicht das Signal/Rausch-Verhältnis eines so aufgenommenen TDS nicht die Qualität eines TDS mit der Probe direkt vor dem Massenspektrometer. Die Auflösung reicht dennoch aus, um die 2PPE-Intensität nicht nur über der Temperatur, sondern auch als Funktion der Bedeckung auszuwerten.