

3 Experimenteller Aufbau

Das zentrale Element des experimentellen Aufbaus bildet eine Ultrahochvakuum(UHV)-Kammer, in der die Proben präpariert und sowohl Photoemissions- als auch Desorptionsexperimente durchgeführt werden. Das Vakuum ist nötig, um saubere Probenoberflächen herzustellen, eine rasche Kontamination durch Adsorbate aus der Umgebung zu vermeiden sowie die für die Spektroskopie nötige mittlere freie Weglänge der Elektronen und Atome von $\gg 0,3\text{ m}$ zu gewährleisten [Ert85].

Die zur zeitaufgelösten Photoemission verwendeten ultrakurzen Laserpulse werden mit einem kommerziellen Femtosekunden-Lasersystem der Fa. Coherent erzeugt und im weiteren optischen Aufbau zeitlich komprimiert, frequenzverdoppelt, gegeneinander verzögert und auf die Probe geleitet. Zur Charakterisierung der Laserpulse dienen v. a. Kreuz- und Autokorrelationsmethoden sowie Gitterspektrometer.

Im Folgenden werden die einzelnen Bestandteile des Experimentes und deren Funktionsweise beschrieben. Eine Skizze des Aufbaus ist auf S. 35 gezeigt. Um die Lesbarkeit des Textes zu erleichtern, sind die genauen Bezeichnungen der verwendeten Geräte und Chemikalien am Ende des Kapitels unter 3.5 angegeben.

Die in den Kapiteln 4, 6, 7, vorgestellten Photoemissionsexperimente wurden während der ersten zwei Jahre der Arbeit an einer Apparatur der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Wolf am Fritz-Haber-Institut durchgeführt. Ausführliche Beschreibungen der Anlage sind z. B. in [Moo99, Her95, Kno98] enthalten, und werden hier nicht wiederholt. Parallel zu diesen Experimenten wurde im Rahmen dieser Arbeit das hier dargestellte Experiment zur Zwei-Photonen-Photoemission aufgebaut, welches für die Messungen an Magnesiumdiborid (Kapitel 5), Silber (Kapitel 8) und die Adsorptionsmessungen (Kapitel 9) eingesetzt wurde. Obwohl sich die Funktionsweise beider Apparaturen in wesentlichen Punkten gleicht, wurde die Gelegenheit zum Neuaufbau dazu genutzt, einige experimentelle Weiterentwicklungen zu implementieren, um ein höheres Signal/Rausch-Verhältnis bei der Untersuchung der Elektronendynamik nahe dem Fermi-Niveau zu erzielen. Dazu zählten besonders die Elektronik des Flugzeitspektrometers sowie ein mechanisch stabiler optischer Aufbau. Auf für die Auswertung der Experimente wichtige Unterschiede zwischen den Experiment-Aufbauten wird im Text hingewiesen.

3.1 UHV-Apparatur

Die UHV-Kammer besteht aus einem Edelstahl-Zylinder der Höhe 330 mm und 250 mm Durchmesser, an den diverse Flansche für Komponenten geschweißt sind. Die Kammer wird durch eine Membranpumpe, eine Turbo-Drag-Pumpe (Vorvakuum), und eine

Turbomolekularpumpe (Hauptvakuum) evakuiert. Das weitgehend schmiermittelfreie Pumpensystem verhindert eine mögliche Kontamination des Kammerinneren mit Kohlenwasserstoffen. Der Druck im Vorvakuum wird durch eine Pirani-Messröhre, der Druck im Hauptvakuum durch ein Ionisationsmanometer kontrolliert. Eine Cer-Sublimationspumpe kann v. a. den Wasserstoff-Partialdruck zusätzlich senken. Nach 24-stündigem Ausheizen bei 120–150 °C erreicht man den Enddruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die Probe ist in ihrer Halterung (siehe Abb.3.2) auf einen Helium-Verdampfer-Kryostaten montiert, in dessen Kaltkopf flüssiges Helium oder Stickstoff verdampft werden kann, wodurch sich der Kaltkopf auf 4 K bzw. 77 K abgekühlt. Um eine ausreichende Kühlleistung zu gewährleisten, kann der Durchfluss des Kühlgases durch Überdruck im Gasreservoir und mit einer Membranpumpe hinter dem Kryostaten erhöht werden. Weiterhin kann der Kryostat durch Heizdrähte auf eine Temperatur bis zu 375 K geheizt werden.

Der Kryostat ist mit dem Probenhalter auf einem $x/y/z$ -Manipulator befestigt, durch den die Probe sowohl in der horizontalen Messebene ($\sim 12,5$ mm radial von der Mittelachse aus) als auch vertikal (180 mm) verschoben werden kann. Eine differentiell gepumpte Drehdurchführung erlaubt die freie Drehung der Probe um 360°. Die Probe wird so jeweils in eine bestimmte reproduzierbare Position vor den einzelnen Präparations- und Diagnostik-Instrumenten gebracht, mit denen die Kammer ausgestattet ist.

Die verschiedenen an die Kammer geflanschten Komponenten sind in Abb.3.1 skizziert.

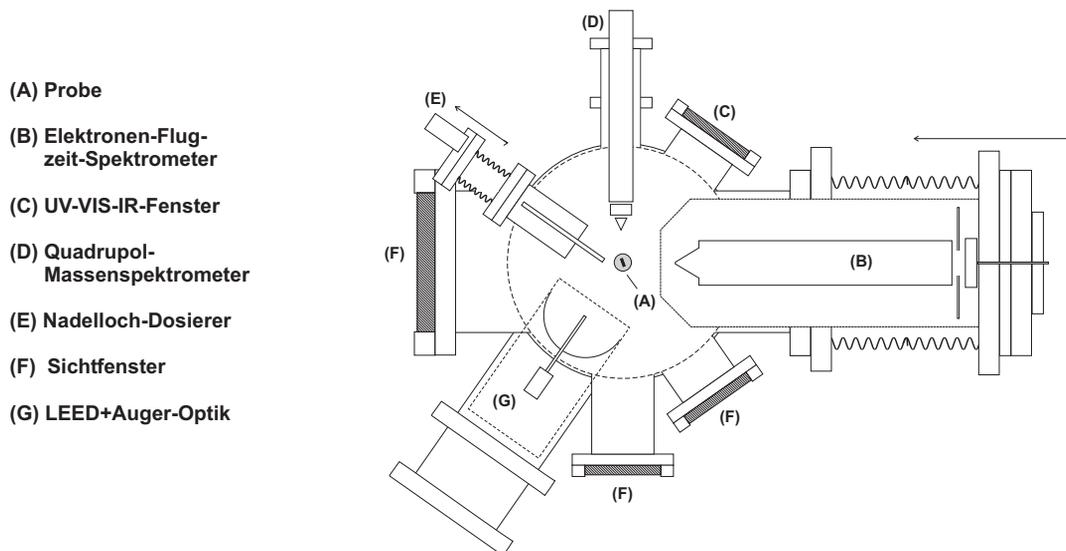


Abbildung 3.1: Skizze der Vakuumkammer mit den wichtigsten Komponenten (horizontaler Schnitt entlang der Haupt-Messebene). LEED, Massenspektrometer und Dosierer sind unterhalb der Messebene angebracht. Sputter-Kanone, Leak-Valve, Schleif-Manipulatorstab, Vakuum-Messröhren, weitere Sichtfenster und Pumpen sind nicht gezeigt.

Zur Säuberung von Oberflächen dienen eine Quelle für Argon-Ionen-Beschuss ($E_{kin}^{Argon} \leq 5$ keV) sowie eine Manipulatorstab mit einem Diamant-Schleifkörper. Eine

kombinierte Optik zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und zur Auger-Spektroskopie wird zur Charakterisierung von Einkristalloberflächen benutzt.

Das zentrale Instrument in der UHV-Kammer ist das Photoelektronenspektrometer, welches in Kapitel 3.1.3 ausführlich beschrieben wird. Es ist auf einer Linearverschiebung montiert und kann mit der Einlassöffnung direkt vor die Probe gefahren werden. Zur Einkopplung der Laserstrahlen ist ein dünnes Magnesiumfluorid-Fenster angebracht, das für Wellenlängen von $0,22\ \mu\text{m}$ bis $6,7\ \mu\text{m}$ eine Transmission von über 90% aufweist. Der um 110° von der Probe reflektierte Laserstrahl wird durch ein zweites Fenster wieder ausgekoppelt.

Das Quadrupol-Massenspektrometer wird neben der Restgasanalyse hauptsächlich zur Thermischen-Desorptions-Spektroskopie verwendet. Es kann Ionenmassen von 1–200 amu nachweisen. Zur Präparation von definierten Adsorbatschichten befinden sich ein Feindosierventil (Leak-Valve) und ein Nadelloch-Dosierer (s. u.) an der Kammer.

3.1.1 Probenhalter

Der eigentliche Probenhalter für die Graphit- und Nanorohr-Proben ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Der Graphit-Kristall ist mit Leitsilber auf dem Probenteller, eine oben und

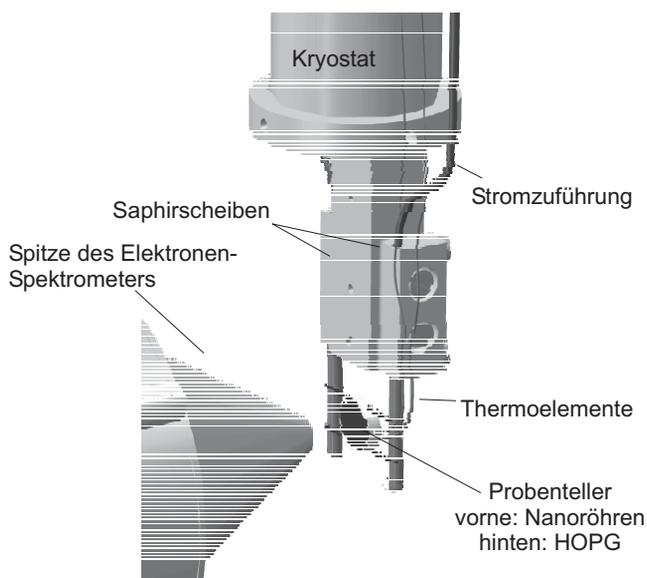


Abbildung 3.2: Probenhalter vor dem Photoelektronenspektrometer. Zwischen den Heizdrähten klemmt eine Tantalscheibe, auf der die HOPG- und Nanorohr-Proben haften.

unten geschlitzte, 3 mm dicke Tantalscheibe geklebt. Auf der zweiten Seite haftet die Nanorohr-Matte durch Adhäsionskräfte an der Tantalscheibe. Hierzu wurde die Matte auf die Tantalscheibe gelegt, mit einem Tropfen Ethanol befeuchtet, auf der Tantalscheibe glattgezogen und anschließend trocknen gelassen. Der Probenteller ist zwischen zwei Tantaldrähte der Dicke 0,3 mm oder 0,4 mm geklemmt, welche auf zwei Molybdän-Stäbe ($\varnothing = 2\ \text{mm}$) punktgeschweißt wurden. Die Stäbe sind wiederum in zwei, mit Saphirscheiben gegen den zentralen Kupferstab isolierte Kupferblöcke eingepresst. Die Kupferblöcke werden über Stromzuleitungen mit einem externen Netzgerät verbunden. Durch einen Strom von 20–30 A können die Tantaldrähte und somit der Probenteller

geheizt werden. Die Probe erreicht dadurch eine Temperatur von bis zu 1300 K. Nach dem Evakuieren der UHV-Kammer wird der Probenhalter kurz auf 1150 K erhitzt, um das Leitsilber anzuschmelzen und fest mit dem Graphitkristall und der Tantalscheibe zu verbinden. Durch den guten thermischen Kontakt der Proben zum Probenhalter können die Kohlenstoff-Proben bis zu 40 K gekühlt werden. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement Typ K, das in ein seitliches Loch in der Tantalscheibe gesteckt und angeschweißt ist.

Alternativ zum Ankleben mit Leitsilber wurde die Probe für Messungen bei Raumtemperatur auch mit einer Tantalmaske auf den Probenhalter geklemmt. Der begrenzte thermische Kontakt bei dieser Halterung ließ reproduzierbares Kühlen der Probe jedoch nicht zu.

Die seitlich geschlitzten Silber- und Kupfer-Einkristalle wurden anstatt der Tantalscheibe direkt zwischen die beiden Tantal-Heizdrähte geklemmt. Der Kupfer-Kristall hat eine seitliche Bohrung zur Aufnahme des Thermoelementes. Die seitlichen Molybdän-Stäbe und Kupferblöcke wurden außerdem für die Halterung des Silber-Kristalls gegen durchgehende Kupferstäbe ausgetauscht, auf die die Tantal-Drähte geklemmt wurden. Durch die Vermeidung einer Material-Übergangsstelle (Molybdän-Kupfer) wurde so der thermische Kontakt zwischen Probe und Kaltkopf weiter verbessert. Die Temperatur des Silber-Kristalls konnte in diesem Probenhalter zwischen 25 K und 900 K variiert werden. Ein Chromel-Alumel-Thermoelement wurde mit einem Tantal-Clip auf der Rückseite des Kristalls befestigt.

Die bei tiefen Temperaturen absinkende Empfindlichkeit des Chromel-Alumel-Thermoelements ($6 \mu\text{V}/\text{K}$ bei 25 K) macht eine unabhängige Temperaturkalibrierung nötig.

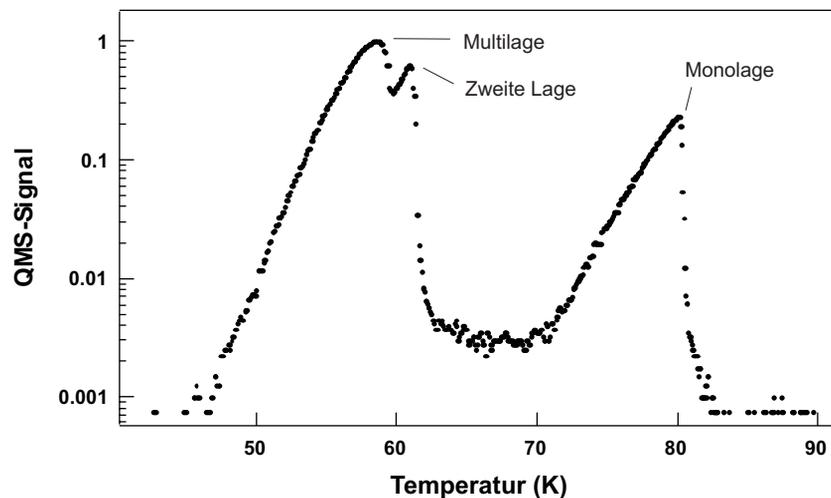


Abbildung 3.3: Thermisches-Desorptions-Spektrum von Xenon auf Silber(111) zur Temperaturkalibrierung. Das Spektrum wurde mit einer Heizrate von $0,58 \text{ K/s}$ aufgenommen.

Bei den bisher beschriebenen Probenhaltern wurde nach Schlichting [Sch90] das temperaturabhängige Desorptionssignal von Edelgas-Multilagen (s. Abb. 3.3) von den Pro-

benoberflächen benutzt, um die absolute Proben­temperatur bis auf ± 1 K zu bestimmen. Als Vergleichswerte dienen eine Sublimationsenthalpie von $15,4$ kJ/mol und ein Frequenzfaktor von $3,16 \cdot 10^{13}$ Hz (aus [Sch93]).¹ Der Temperaturgradient über die Proben wurde aus Thermischen-Desorptions-Spektren auf < 1 K abgeschätzt.

Die Halterung für die polykristalline Magnesiumdiborid-Probe weicht von dem oben beschriebenen Grundaufbau ab (siehe Abb. 3.4). Der MgB_2 -Quader liegt an den Seiten in Aussparungen von Kupferblöcken, die an den zentralen Kupfer-Finger geschraubt sind, wobei einer der Blöcke durch eine Saphirscheibe elektrisch von diesem isoliert ist, so dass eine Spannung über die Probe angelegt werden kann. Um einen guten elektrischen und thermischen Kontakt herzustellen, sind zwischen die Probe und einen Kupferblock kleine Spannelemente eingebaut, die die Probe fest andrücken. Auf der Rückseite ist die Probe durch ein gekühltes Kupferschild von der Wärmestrahlung der Umgebung abgeschirmt.

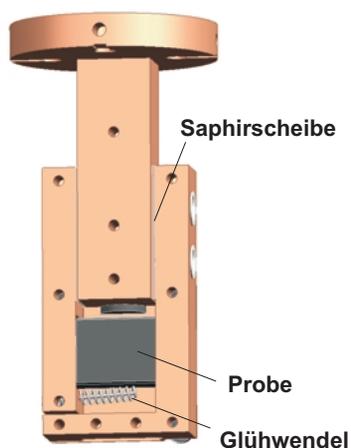


Abbildung 3.4: Probenhalter für Magnesiumdiborid.

Elektroden. Der Sprung des spezifischen Widerstandes bei der kritischen Temperatur des Supraleiters von 39 K [Nag01, Buz01] wurde auch zur Kalibrierung des Typ K Thermo­elementes benutzt. Die niedrigste erreichte Temperatur lag bei (23 ± 3) K.

Da eine Widerstandsheizung wegen des kleinen elektrischen Widerstandes der metallischen Probe auch im normalleitenden Zustand sehr große Ströme erfordern würde, ist unterhalb der Probe eine Wolfram-Glühwendel angebracht, um die Probe durch Strahlungswärme zu heizen. Der spezifische elektrische Widerstand der Probe wird durch eine Vier-Punkt-Messung bestimmt. Dazu leitet man über die Kupferhalterung einen Strom von $0,1$ – $1,0$ A durch die Probe und misst den Spannungsabfall an der Probe über zwei auf die rückseitige Probenoberfläche geklemmte

3.1.2 Thermische-Desorptions-Spektroskopie und Präparation definierter Adsorbatschichten

Bei der Thermischen-Desorptions-Spektroskopie (TDS) wird die kalte, adsorbatbedeckte Oberfläche vor dem QMS erwärmt und die desorbierenden Moleküle als Funktion der Proben­temperatur nachgewiesen.

Das Regelsignal für eine glatte Heizrampe wird durch einen analogen PID-Regler erzeugt und in das Netzgerät zur Proben­heizung gespeist. Die Datenaufnahme erfolgt über analoges Einlesen der QMS-Signale und der verstärkten Thermospannungen (siehe Abb. 3.16).

Ein Gassystem aus Edelstahlrohren dient zur Bereitstellung der gewünschten Dosiergase im Reservoir vor dem Nadelloch-Dosierer. Das Gas im Reservoir vor dem Dosierer

¹Für eine detaillierte Diskussion der TD-Spektren sei auf Kapitel 9 verwiesen.

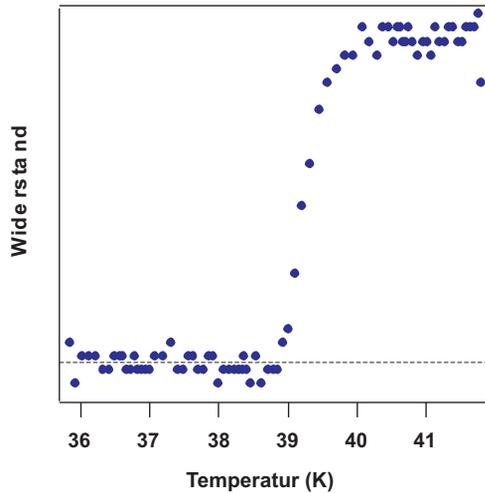


Abbildung 3.5: Widerstand von Magnesiumdiborid: Übergang zum Supraleiter.

wird über eine Öffnung von $10 \mu\text{m}$ Durchmesser in ein Edelstahlrohr ($\varnothing = 8 \text{ mm}$) geleitet, dessen Öffnung direkt vor die Probe gefahren wird. Der Gasfluss auf die Probe kann durch eine Blende vor dem Edelstahlrohr schnell geblockt werden. So kann die Dosierzeit genauer eingestellt werden als durch Öffnen und Abpumpen des Dosier-Rohrs.

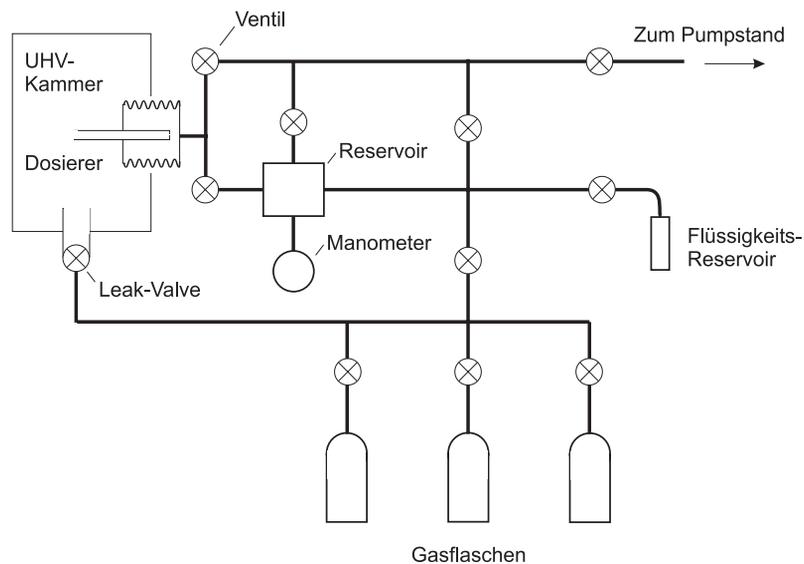


Abbildung 3.6: Skizze des Gassystems. Die Leitungen bestehen aus 3 mm Edelstahlrohren. Durch das Reservoir bleibt der Druck im Dosierer während der gesamten Dosierzeit konstant.

Durch den auf die Probe begrenzten Gasfluss wird das Kammervakuum weniger belastet als bei der Dosierung über den Hintergrund. Außerdem finden die Adsorption und folglich die Desorption hauptsächlich auf der Probe statt und nicht auf großen Teilen von Probenhalter und Kryostat. Typische Dosier-Bedingungen sind ein Druck von 1 mbar im Gasreservoir und ein Kammerdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar beim Dosieren.

Vor jedem Messtag wird das Gassystem mit dem verwendeten Gas mehrmals gespült

und wieder abgepumpt. Das gepumpte Gassystem erreicht einen Enddruck unterhalb der Messbereichsgrenze des Kapazitäts-Manometers von 10^{-3} mbar. Die Reinheit des Dosier-Gases wird im Restgasspektrum kontrolliert, wodurch Verunreinigungen ab 0,1 % festgestellt werden können. Das Massenspektrometer wird dann jeweils auf das häufigste Isotop des Elements bzw. auf das häufigste Ionisations-Fragment des Moleküls eingestellt.

Zur Präparation einer kompletten Monolage eines Gases werden etwa 1,5 Monolagen (ML) Gas angeboten und anschließend die Teile der zweiten Lage weggeheizt. So erreicht man möglichst geschlossene, leicht getemperte Bedeckungen [Won99,Hot99a], auch wenn der Gasfluss leicht inhomogen auf die Probe treffen sollte. Zur Herstellung abweichender Bedeckungen wurde jeweils die entsprechende Gasmenge angeboten, während die Proben temperatur deutlich unter der niedrigsten Desorptionstemperatur gehalten wurde. In den Xenon-TD-Spektren (Kapitel 9) konnte zwischen diesen Präparationsmethoden kein signifikanter Unterschied festgestellt werden².

3.1.3 Elektronen-Flugzeitmessung

Die zwei gebräuchlichsten Methoden zur Messung der kinetischen Energie von Photoelektronen sind die Messung der Flugzeit für eine feste zurückgelegte Strecke und die Ablenkung durch definierte elektrische Felder auf einen Detektor. Die Flugzeit-Spektroskopie hebt sich durch eine hohe Energieauflösung für niederenergetische Elektronen und durch eine höhere Transmissionsfunktion ab.

Aufbau des Flugzeitspektrometers

Das aufgebaute Elektronen-Spektrometer ist in Abbildung 3.7 beschrieben. Ein fokussierter Laserstrahl trifft unter 55° auf die Probe und löst Elektronen aus. Normal zur Probenoberfläche emittierte Elektronen treten nach ≈ 5 mm in die Kupfer-Flugzeitröhre. Nach der Flugstrecke von weiteren 279 mm schließt ein feines Kupfer-Gitter (A) die feldfreie Flugzeitröhre ab. Das Elektron wird bis zu einem zweiten Gitter (B) um 18 eV beschleunigt und fliegt durch die von außen verstellbare Blende, mit der die Winkelauflösung des Spektrometers angepasst werden kann, bis zum Gitter (C). Abschließend wird es durch eine Potentialdifferenz von 415 V auf einen Doppelschicht-Mikrokanalplatten (MCP)-Detektor ($\varnothing = 40$ mm) beschleunigt. Dort kann ein Elektron – ähnlich einem Sekundärelektronen-Vervielfacher – Elektronenkaskaden auslösen, die wiederum auf einem Anodenteller Spannungspulse auslösen. Die Pulse werden über einen Kondensator aus dem UHV ausgekoppelt.³

Sowohl die Probe als auch die Flugzeitröhre können gegenüber der UHV-Kammer auf ein beliebiges Potential gesetzt werden. Winkelaufgelöste Messungen werden durch eine Rotation der Probe ($\pm 20^\circ$ zur Flächennormalen) vor der Flugzeitröhre durchgeführt.

²Dies legt den Schluss nahe, dass der Gasfluss auf die Probe homogen ist oder die Mobilität der Xe-Atome auch bei 30 K ausreicht, um geschlossene Bedeckungen zu erzielen.

³Die Kapazität des Kondensators ist dabei möglichst klein gehalten ($\approx 10^{-10}$ F), um Spannungspulse mit einer Dauer unter 1 ns zu ermöglichen [Sne02].

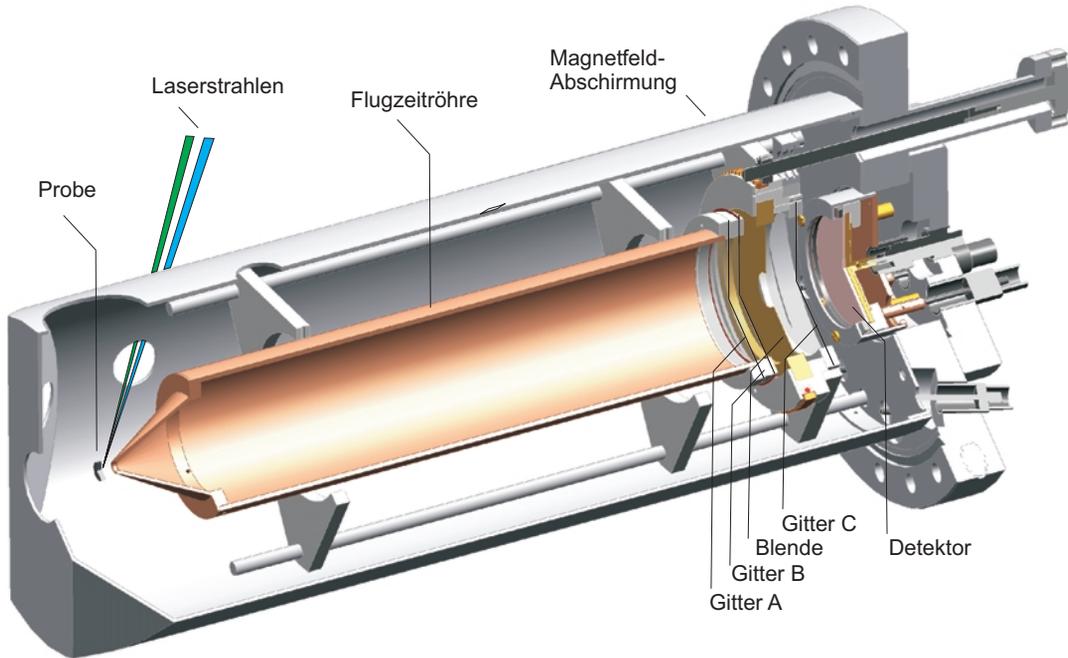


Abbildung 3.7: Schnitt durch das Elektronen-Flugzeitspektrometer.

Das gesamte Spektrometer ist aus nicht-magnetischen Materialien gefertigt und mit einer μ -Metall-Abschirmung umgeben, um Störungen der Flugzeitmessung durch magnetische Felder zu minimieren. Um elektrische Störfelder in der Flugzeitröhre durch Austrittsarbeitsschwankungen zu vermeiden, wurde die Röhre außerdem mit einer Graphitschicht besprüht.

Energiemessung mit dem Elektronen-Flugzeitspektrometer

Mit dem Flugzeitspektrometer können Elektronen energie- und winkelaufgelöst detektiert werden. Dabei wird die Zeit gemessen, die ein Elektron benötigt, um nach der Laseranregung durch die Flugzeitröhre auf den Detektor zu gelangen und dort ein Signal auszulösen. Aus der Zeit, die das Elektron benötigt, mit konstanter Geschwindigkeit durch die feldfreie Flugzeitröhre zu fliegen t_{Flug} , erhält man die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons nach der Photoemission:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m \left(\frac{l}{t_{Flug}} \right)^2 - e\Delta U, \quad (3.1)$$

wobei $l = 284$ mm die Flugstrecke zwischen Probe und Abschluss-Gitter der Röhre, e der Betrag der Elementarladung, m die Elektronenmasse und ΔU die Potentialdifferenz zwischen Probe und Flugzeitröhre sind. Diese setzt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Flugzeitröhre sowie eines von außen an die Probe oder die Röhre angelegten Potentials U_{bias} zusammen:

$$e\Delta U = \Phi(\text{Spektrometer}) - \Phi(\text{Probe}) + eU_{bias} \quad (3.2)$$

$$= \Delta\Phi + eU_{bias}. \quad (3.3)$$

Im Experiment erhält man die Flugzeit aus der Zeit zwischen zwei Spannungspulsen. Den Startpuls erzeugt eine Photodiode, auf die ein Teil des OPA-Weißlichtes (siehe Abb. 3.13) fällt. Er hat eine konstante zeitliche Beziehung zur Laseranregung in der Probe. Als Stoppimpuls wird der Spannungspuls aus dem MCP-Detektor des Flugzeitspektrometers verwendet. Die gemessene Zeit $t_{Messung}$ setzt sich aus der eigentlichen Flugzeit eines Elektrons t_{Flug} und einer Zeit Δt zusammen. Dabei gibt Δt die als konstant angenommenen Beiträge aus elektronischen Verarbeitungszeiten der Spannungspulse, der Lichtlaufzeit vom OPA zur Probe, der Elektronenflugzeit zwischen Flugzeitröhre (Gitter C in Abb. 3.7) und dem MCP-Detektor wieder.⁴

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m \left(\frac{l}{t_{Messung} - \Delta t} \right)^2 - e\Delta U. \quad (3.4)$$

Um die unbekannt Zeit Δt zu ermitteln, wird die äußere Spannung U_{bias} in festen Schritten variiert und Δt so angepasst, dass sich die erwartete energetische Verschiebung im Spektrum einstellt.⁵

Die Intensität der gemessenen Elektronen-Flugzeit-Verteilung dN/dt wird durch Variablentransformation in das Energiespektrum dN/dE_{kin} umgerechnet:

$$\frac{dN}{dE_{kin}} = \frac{dN}{dt} \cdot \left| \frac{dt}{dE_{kin}} \right| = \frac{dN}{dt} \cdot \sqrt{\frac{ml^2}{8}} \cdot E_{kin}^{-3/2}. \quad (3.5)$$

Energieauflösung des Spektrometers

Systematische Fehlerquellen, die zur einheitlichen Veränderung aller Energien führen, sind:

- Fehler in der Länge der Flugstrecke l durch die Einstellung des Abstandes von Probe und Spektrometer auf 5 ± 1 mm.
- Unsicherheit bei der Bestimmung des konstanten Flugzeitbeitrages Δt bis auf etwa 2 ns.

⁴Die Zeitdifferenz zwischen den Pump- und Probe-Laserpulsen ist um mindestens vier Größenordnungen kleiner als die Flugzeit und kann vernachlässigt werden.

⁵Der genaue Potentialverlauf vor der Probe bedeutet eine gewisse Unsicherheit bei der Umrechnung von Flugzeit zur Energie. Es wird hier vereinfachend angenommen, dass die Beschleunigung der Elektronen direkt nach der Photoemission geschieht und diese dann mit konstanter Geschwindigkeit ins Spektrometer fliegen. Aufwendigere Rechnungen mit der Annahme einer konstanten Beschleunigung auf der gesamten Strecke bis zur Spektrometerspitze lieferten keine relevante Verbesserung der Energiekalibration und wurden nicht angewandt.

- Vernachlässigung der Beschleunigungsstrecke vor dem Spektrometer. Abschätzung nach [Hot99a] auf 10 meV bei niedrigen Energien (~ 1 eV) und weniger bei höheren.

Der mittlere systematische Fehler (in eV) beträgt nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungs-Gesetz etwa:

$$\Delta E_{kin}^{syst} \approx \sqrt{\left(\frac{2\Delta l}{l} E_{kin}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta(\Delta t)}{t_{Messung} - \Delta t} E_{kin}\right)^2 + (0,01)^2}, \quad (3.6)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{2\Delta l}{l} E_{kin}\right)^2 + \frac{8E_{kin}}{ml^2} (\Delta(\Delta t) E_{kin})^2 + (0,01)^2}. \quad (3.7)$$

Bei einer kinetischen Energie von 1 eV sind das 1,5% absoluter systematischer Fehler, der bis 4 eV auf 2,0% ansteigt.

Der statistische Fehler bestimmt die Linienbreiten im Spektrometer und bestimmt, welche Peaks noch getrennt werden können. Hierzu tragen bei:

- Ungenauigkeit in der Flugstrecke auf Grund der Winkelakzeptanz des Detektors von $\Delta l \approx 0,3$ mm.
- Elektronische Pulshöhenverteilung in den Diskriminatoren und folgende Ungenauigkeit der Flugzeitmessung.
- Feldinhomogenitäten im Spektrometer.
- Schwankungen des angelegten Probenpotentials U_{bias} .
- Einstreuung von elektrischen Störfeldern.

Die aufgelisteten Beiträge sind theoretisch kaum zu fassen. Als experimentelles Maß für den statistischen Fehler, der im Weiteren mit Spektrometerauflösung bezeichnet wird, dient die Breite der sekundären Kante im Photoemissionsspektrum (Abb. 3.8). Die sekundäre Kante wird durch Austrittsarbeitsinhomogenitäten und die Spektrometerauflösung verbreitert, nicht jedoch durch die spektrale Breite der Laserpulse. Die Breite stellt also eine untere Grenze für die Spektrometerauflösung dar.

Eine zusätzliche Verbreiterung von Peaks entsteht durch die Diskretisierung in der Flugzeitmessung in 250 ps-Schritten. Diese wird aber erst bei höheren Elektronenenergien relevant.

Als weiterer Test der Leistungsfähigkeit des Spektrometers diente der mit einer intrinsischen Linienbreite von 6,2 meV [Nic00] besonders schmale Oberflächenzustand auf der Silber(111)-Oberfläche. Man stellt fest, dass die Linienbreite bei niedrigen kinetischen Energien weniger durch die Energieauflösung als durch die energetische Breite der Laserpulse von typischerweise 30 meV bestimmt ist.

Die Experimente für diese Arbeit wurden z. T. an einer bestehenden UHV-Kammer mit einem vorhandenen Photoelektronenspektrometer („Spektrometer A“) durchgeführt, während die oben beschriebene Anlage mit „Spektrometer B“ aufgebaut wurde. Der

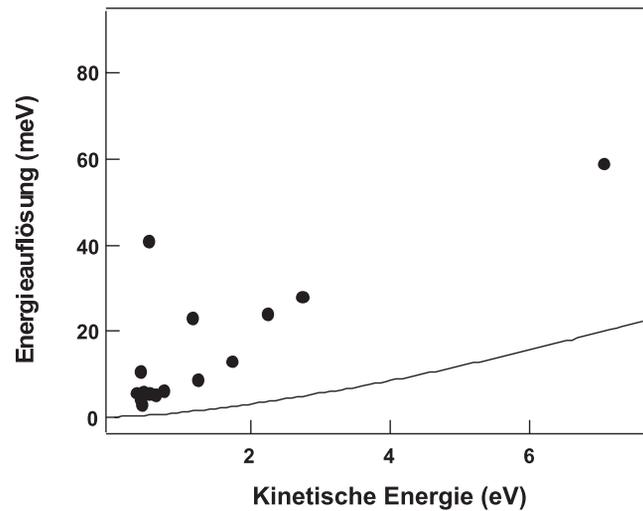


Abbildung 3.8: Energieauflösung des Flugzeitspektrometers (Punkte): Breite der sekundären Kante im Flugzeitspektrum als Funktion der kinetischen Energie. Der Beitrag der Flugzeit-Diskretisierung ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.

| | Spektrometer A | Spektrometer B |
|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Für Messungen an ... verwendet | HOPG, Nanoröhren, Cu(111) | Ag(111), MgB ₂ |
| Energieauflösung bei $E_{kin} = 1$ eV | 15 meV | 7,5 meV |
| Abstand Probe-Flugzeitröhre | 3 mm | 5 mm |
| Länge der Flugzeitröhre | 297 mm | 279 mm |
| Winkelakzeptanz | $\pm 3.8^\circ$ | $\pm 4.0^\circ$ |
| max. Zählfrequenz der Elektronik | $20 \cdot 10^3$ Elektronen/s | $> 200 \cdot 10^3$ Elektronen/s |

Tabelle 3.1: Unterschiede zwischen den Elektronen-Flugzeitspektrometern.

bedeutendste Unterschied ist neben der Elektronik zur Puls-Verarbeitung die nur im neueren Spektrometer vorhandene Blendeneinheit. Die für die Auswertung relevanten Unterschiede der Spektrometer sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Bei der für „Spektrometer A“ verwendeten Elektronik zur Zeit-zu-Amplituden-Konversion [Kno97, Moo99] konnte maximal ein Elektron pro Laserschuss registriert werden. Deshalb wurde die Elektronenrate auf $1/10$ Elektron pro Laserschuss beschränkt, um Verfälschungen im 2PPE-Spektrum unter 1% zu halten. Die Elektronik für „Spektrometer B“ wurde so ausgewählt, dass diese Beschränkung wegfiel. Über den Vergleich von Spektren, die mit unterschiedlichen Zählraten aufgenommen wurden, wurde sichergestellt, dass Raumladungseffekte [Gil90] die Spektren nicht verändern.

Parallelimpulsmessung und Winkelauflösung

Das Spektrometer weist Elektronen innerhalb eines Konus von $8,1^\circ$ Öffnungswinkel nach. Die unter verschiedenen Winkeln emittierten Elektronen werden gemessen, indem die

Probe um ihre vertikale Achse gedreht wird. Aus dem Emissionswinkel α und der Energie der Elektronen E_{kin} lässt sich der Impuls parallel zur Oberfläche $\hbar k_{||}$ bestimmen, wobei

$$k_{||}(\alpha, E_{kin}) = \sin(\alpha) \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}}. \quad (3.8)$$

Der Wellenvektor $k_{||}$ ist auf Grund der lateralen Translationssymmetrie kristalliner Oberflächen eine Erhaltungsgröße, wohingegen der Impuls senkrecht zur Oberfläche nicht erhalten bleibt.⁶ Die Photonenimpulse sind gegenüber dem Elektronenimpuls zu vernachlässigen, so dass $k_{||}$ auch im 2PPE-Prozess erhalten bleibt, sofern die Elektronen nicht an Phononen, anderen Elektronen oder Defekten gestreut werden. Steht die Probenoberfläche senkrecht zur Spektrometerachse, wird $k_{||}$ aus Symmetriegründen nicht durch elektrische Felder verändert. Bei anderen Winkeln können Felder vermieden werden, indem die Vakuumenergien von Probe und Spektrometer durch $U_{bias} = \Delta\Phi/e$ abgeglichen wird.

Da Dispersionsmessungen in dieser Arbeit keine bedeutende Rolle spielen, sei für die Berechnung von Winkelauflösungen bei Spektrometerstellungen abseits der Probennormalen hierfür auf [Gah99, Hot99a] verwiesen. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle PE-Spektren in Normalenrichtung (Spektrometerachse parallel zur Flächennormalen der Probe) gemessen.

Intensitätsverteilung im Flugzeitspektrum

Im Flugzeitspektrometer wird die Intensitätsverteilung als Funktion der Elektronenflugzeit detektiert. Dabei integriert das Spektrometer über ein Raumwinkel-Element $d\Omega$ und somit über ein Element im \mathbf{k} -Raum d^3k , welches von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Um relative Intensitäten im Spektrum unabhängig von Spektrometereigenschaften vergleichen zu können, muss ein Spektrum auf ein konstantes \mathbf{k} -Raum-Element normiert werden.⁷

Zur Normierung der Energie-Spektren transformiert man das Element im \mathbf{k} -Raum in eine Funktion der Energie:

$$d^3k = k^2 d\Omega dk = \frac{\hbar^2 k^2}{m} dE d\Omega = c \cdot \sqrt{E} dE d\Omega, \quad (3.9)$$

wobei c eine Konstante und $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ sind. Ohne eine Absaugspannung werden die Intensitäten im Spektrum entsprechend der Wurzel aus der kinetischen Energie gewichtet. Saugt man zusätzlich die Elektronen durch eine Potentialdifferenz ins Spektrometer, so werden auch Elektronen detektiert, die ohne Absaugen wegen ihres größeren Emissionswinkels nicht auf den Detektor gelangt wären. Besonders ausgeprägt ist der Effekt

⁶Durch die Adsorption von inkommensurablen Adsorbatschichten ändert sich dies für kleine $k_{||}$ nicht, weil sich die Adsorbat-Gitterstruktur v. a. an den entsprechenden Brillouin-Zonen-Rändern auswirkt [Hot99a].

⁷Das konzeptionelle Vorgehen ist vergleichbar mit der Errechnung der elektronischen Zustandsdichte in Festkörpern, bei der die Zahl der Zustände im reziproken Raum für ein bestimmtes Energieintervall ermittelt wird.

bei leicht ablenkbaren niederenergetischen Elektronen nahe der sekundären Kante, wie in Abb. 3.9 veranschaulicht.

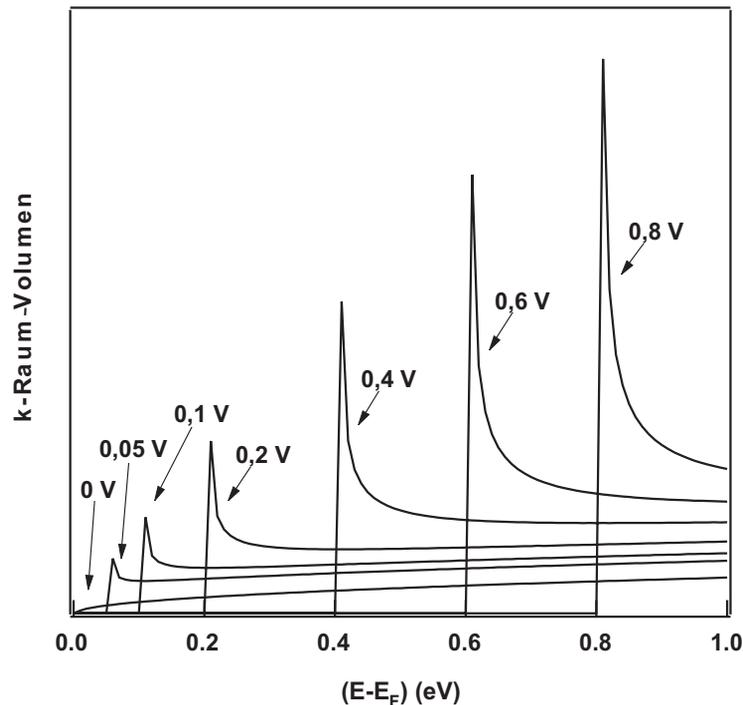


Abbildung 3.9: Detektiertes k -Raum-Volumen als Funktion der kinetischen Energie aus einer Rechnung. Mit zunehmender Absaugspannung entwickelt sich die Funktion weiter von der erwarteten Wurzel-Abhängigkeit weg. Es werden dann vor allem nach der Emission langsame Elektronen auch aus großen Winkeln detektiert.

Möchte man die Intensität der Energiespektren um diese Winkelintegration korrigieren, muss man Annahmen über die Winkelverteilung der emittierten Elektronen treffen. Geht man von einer isotropen Winkelverteilung vor der Oberfläche aus, wie in Kapitel 5 für das polykristalline Magnesiumdiborid diskutiert, teilt man die Spektren durch die dargestellten Funktionen.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 HOPG

Als Graphit-Probe diente ein Röntgen-Monochromator-Kristall aus hochreinem, hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG). HOPG besteht aus zu Blöcken angeordneten Graphit-Kristalliten, die in der Schichtebene eine Ausdehnung von einigen Mikrometern und entlang der (001)-Richtung eine Ausdehnung von einigen zehn Nanometern haben [Ohl97]. Die Kristallite sind entlang der c -Achse ausgerichtet, wobei die Halbwertsbreite der Winkelverteilung zwischen den c -Achsen für die untersuchte Probe zu

$0.8 \pm 0.2^\circ$ angegeben ist [Adv02]. In der Ebene existiert zwischen den Kristalliten keine festgelegte Orientierung.

Um eine saubere Oberfläche herzustellen, wurde der HOPG-Kristall direkt vor dem Einbau in die UHV-Kammer entlang der Basalfläche gespalten, indem ein auf den Kristall geklebter Tesafilm vorsichtig abgelöst wurde.

Nach dem Ausheizen der UHV-Kammer wurde die Graphit-Probe zehnmal zyklisch auf 1100 K geheizt, um Adsorbate, besonders chemisorbierten Sauerstoff und Wasser, von der Oberfläche zu lösen. Dabei wurde vermieden, dass der Hintergrunddruck in der Kammer auf mehr als 10^{-8} mbar stieg, um die Kontamination der Probenoberfläche durch Verunreinigungen im Restgas zu verhindern.

Um eine, wie in Kapitel 4.3.4 besprochene, defektreiche Oberfläche herzustellen, wurde die HOPG-Oberfläche mit Argon-Ionen der kinetischen Energie von 0,5 keV bei einem Argon-Hintergrunddruck von 10^{-5} mbar für 5 Minuten beschossen. Aus dem Ionenstrom von $7 \mu\text{A}$ und einer Abtragerate von $\approx 0,17$ Kohlenstoffatomen/Argon-Ion [Hen94] lässt sich abschätzen, dass etwa 1,5 Monoschichten abgetragen wurden, also eine sehr raue Oberfläche hergestellt wurde.

3.2.2 Nanoröhren

Das Rohmaterial – eine Suspension einwandiger Nanoröhren – wurde kommerziell von der Rice University, Texas („Tubes@Rice“) bezogen. Das dort angewandte Herstellungsverfahren der Nanoröhren basiert auf der gepulsten Laserverdampfung eines Metall-Kohlenstoff-Präparates bei 1100°C [The96]. Nach der Reinigung [Rin98] besteht das gelieferte Produkt aus $>90\%$ einwandigen Nanoröhren, Rückständen von graphitischem Kohlenstoff und je $<1\%$ Kobalt und Nickel. Verschiedene Lieferungen des Materials wurden in Wasser bzw. einer Triton-X-Lösung geliefert. In den Messungen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Materialien festgestellt werden.

Um einen dünnen Film aus Nanoröhren herzustellen, wurden die festen Bestandteile der mit tridestilliertem Wasser auf 30 ml verdünnten Nanoröhre-Lösung durch Vakuumfiltration auf einem Polycarbonat-Membranfilter der Porengröße $0.8 \mu\text{m}$ abgeschieden und anschließend mit je 30 ml tridestilliertem Wasser und Methanol (pro analysis) gespült. Bei einer abgeschiedenen Masse von $\sim 0,5 \text{ mg/cm}^2$ war der Film noch leicht vom Filterpapier abziehbar, aber auch dünn genug, um durch Adhäsion am Probenhalter zu haften. Der Film wurde bei 440 K und einem Luftdruck von 50 mbar 30 Minuten lang getrocknet. Nach dem Einbau ins UHV wurde die Nanorohr-Probe gemeinsam mit der HOPG-Probe zyklisch geheizt (siehe oben).

Die Struktur der auf diese Weise präparierten Nanorohr-Proben wurde von Rinzier *et al.* charakterisiert [Rin98]. Sie bestehen aus einwandigen Nanoröhren, die sich durch Van der Waals-Wechselwirkung zu hexagonal-dicht-gepackten Bündeln zusammenlagern, wie in Abbildung 3.10 (a) zu sehen ist. Der Nanorohr-Film ist ein Geflecht aus willkürlich in der Filmebene orientierten Bündeln oder Seilen, wie die Aufnahmen in Abbildung 3.10 (b) zeigen. Die Proben zeichnen sich durch eine hohe Reinheit aus; man erkennt kaum amorphen Kohlenstoff (dicke hellere Stellen) oder Metallpartikel (helle, rundliche Partikel).

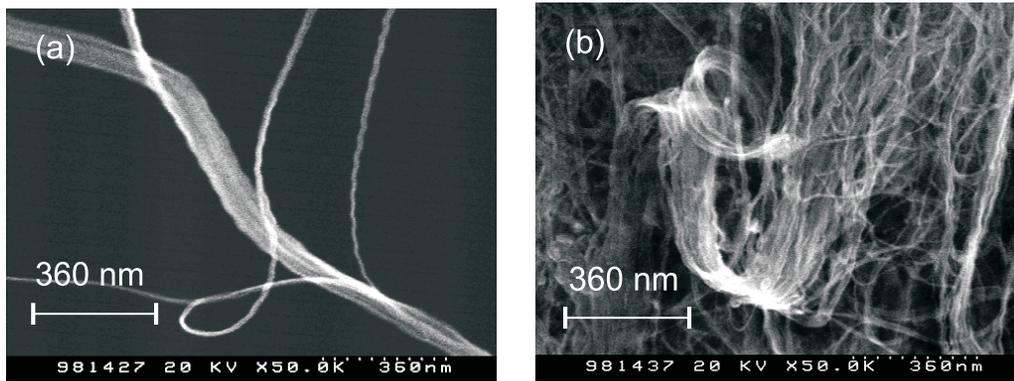


Abbildung 3.10: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme einer Nanorohr-Probe.
 (a) Kleinere Nanorohr-Bündel lagern sich zu einem Strang zusammen. Links unten im Bild sieht man ein Bündel mit Durchmesser <10 nm oder eine einzelne Nanoröhre.
 (b) Der Nanoröhre-Film besteht aus einem Geflecht von Nanorohr-Bündeln.

Alle Experimente wurden mit einer Reihe von Proben und auf verschiedenen Punkten der Probenoberflächen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Daten zu gewährleisten.

3.2.3 Silber(111)-Oberfläche

Der neu geschnittene und polierte Kristall (Fa. Matek [Mat00a]) wurde etwa 50 Sputter-Heiz-Zyklen unterworfen. Ein Zyklus beginnt mit dem Säubern des Kristalls durch „Sputtern“, d.h. Argon-Ionen-Beschuss (bei 250°C , ≈ 20 Min., 500 eV, $3 \mu\text{A}$ Ionenstrom), wobei der Kristall während des Sputterns um $\pm 20^\circ$ geschwenkt wird, um eine gleichmäßige Oberflächenabtragung zu gewährleisten. Anschließend wird die Probe 20 Minuten lang bei 450 – 500°C getempert, wodurch die Oberflächenatome beweglicher werden und die Rauigkeit der Oberfläche ausheilt. Lediglich im ersten Zyklus nach dem Einbau der Probe wurde die Energie der Sputter-Ionen auf 1 keV erhöht. Bei besonders schlechter Oberflächenbeschaffenheit wurden die Sputter- und Temperzeiten bis auf 60 bzw. 90 Minuten ausgedehnt. Als Qualitätskriterien für eine saubere, wohlgeordnete Oberfläche diente zum einen ein LEED-Bild mit scharfen, kontrastreichen Reflexen und wenig diffusum Untergrund sowie zum anderen ein möglichst schmaler Oberflächenzustand im Photoemissionsspektrum [Bec97, Rei01].

Zu Beginn jedes Messtages wurde die Probe mit zwei Zyklen gesäubert. Vor jeder Messung wurde die Probe schnell auf mindestens 100°C geheizt, um Physisorbate zu beseitigen.

3.2.4 Kupfer(111)-Oberfläche

Der Cu(111)-Einkristall wurde ähnlich dem Silber-Kristall nach dem Einbau durch etwa 20 Sputter-Heiz-Zyklen mit 700 eV-Argon-Ionen, $2 \mu\text{A}$ -Ionenstrom, Ar-Hintergrunddruck $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $5 \cdot 2$ Minuten bei Raumtemperatur und Tempern bei 810 K präpariert,

täglich zweimal durch Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt und direkt vor den Messungen kurz geheizt. Zur Charakterisierung wurden LEED und Photoemission eingesetzt.

3.2.5 Magnesiumdiborid

Die polykristalline Magnesiumdiborid-Probe ($5,5 \cdot 10 \cdot 16$ mm) wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jun Akimitsu zur Verfügung gestellt. Zur Herstellung wurde dort pulverisiertes Magnesium im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 mit amorphem Bor gemischt, gemahlen und in Pellets gepresst. Anschließend wurden die Pellets bei 973 K und 196 MPa Argon-Druck gesintert [Nag01].

Nach dem Einbau ins UHV und dem Ausheizen musste die Probenoberfläche abgetragen werden, weil die MgB_2 -Oberfläche bei der Lagerung an Atmosphäre oxidiert [Ser02]. Diese leicht bräunliche Schicht an der Oberfläche wurde im UHV mit einem kugelförmigen Zahnarzt-Diamant-Bohrer abgekratzt, bis das schwarze Magnesiumdiborid sichtbar war. Zusätzlich wurde die Oberfläche vor den Messungen jeweils neu sauber gekratzt.

3.3 Optischer Aufbau

Der optische Aufbau des Experimentes ist schematisch in in Abbildung 3.11 dargestellt. Er gliedert sich grob in ein kommerzielles Lasersystem der Firma Coherent und die nachfolgende Pulskompression, Frequenzkonversion und Charakterisierung auf dem optischen Tisch. Das Ziel ist, Laserpulse zur Photoemission (Photonenenergie 4 eV bis 5 eV) und zur Anregung von Elektronenverteilungen (Photonenenergie 1,55 eV bis 2,5 eV) zur Verfügung zu stellen. Die Pulsdauer sollte mit der Zeitskala der zu untersuchenden physikalischen Vorgänge vergleichbar (~ 100 fs) oder kürzer sein.

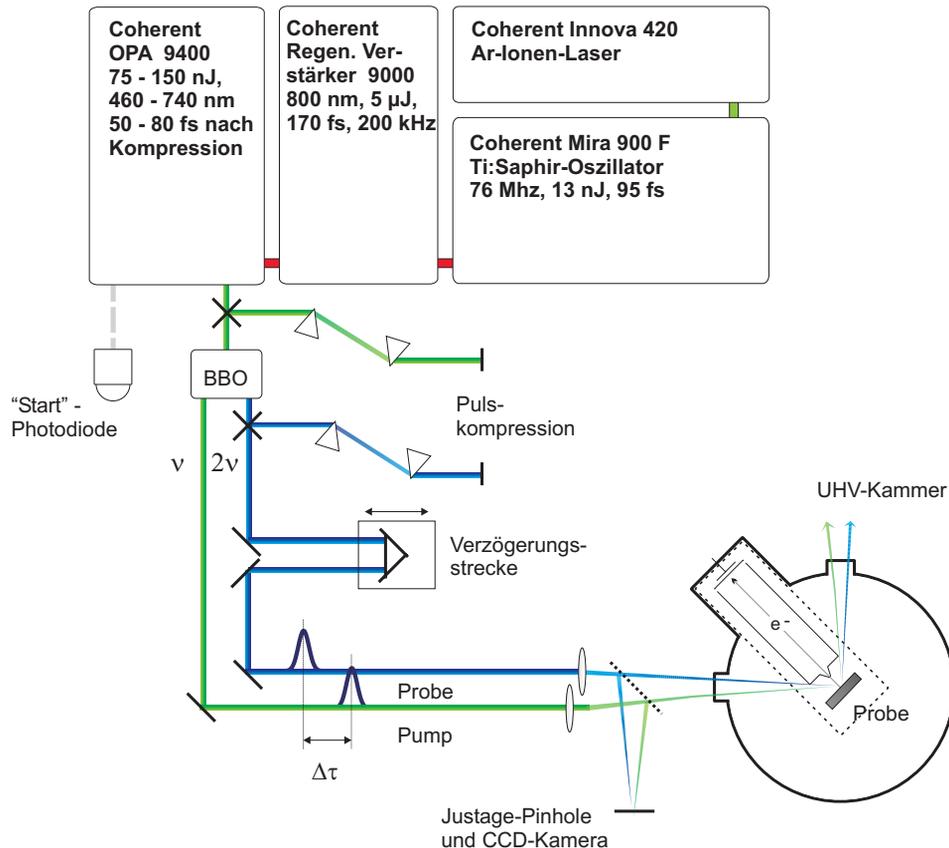


Abbildung 3.11: Optischer Aufbau des Experimentes (schematisch).

Der Titan:Saphir-Oszillator erzeugt Pulse bei 800 nm von 95 fs Dauer. Alle $5 \mu\text{s}$ wird ein Puls in den regenerativen Verstärker eingekoppelt und auf ca. 25 Umläufen in dessen Resonator verstärkt. Der Optisch-Parametrische Verstärker konvertiert die Wellenlänge in den Bereich von 460–740 nm. Das sichtbare Licht der Frequenz ν dient i. d. R. nach einer Kompressionsstrecke als Anregungspuls. Das zu 2ν verdoppelte, verzögerte OPA-Ausgangssignal wird ebenfalls komprimiert und als Abfragepuls benutzt. Beide getrennt abschwächbaren Strahlen werden mit Quarzlinsen ($f = 400$ mm) fokussiert und auf die Probe geleitet. Alternativ zum OPA-Signal ν kann als Anregungsstrahl auch ein Teil des 800 nm-Ausgangssignals des regenerativen Verstärkers benutzt werden.

3.3.1 Lasersystem

Die Grundbestandteile des Systems sind der Oszillator (Coherent Mira 900F) und der regenerative Verstärker (RegA 9000), die durch einen Argon-Ionen-Dauerstrich-Laser gepumpt werden, sowie der Optisch-Parametrische Verstärker (Coherent OPA 9400). Im Folgenden wird das Funktionsprinzip der Geräte kurz erklärt. Für allgemeine Darstellung und technische Details sei auf [Rul98, Coh91a, Coh91b, Coh94a, Coh94b, Kam99] verwiesen.

Das Lasermedium, Ti^{3+} dotiertes Al_2O_3 , zeichnet sich durch ein breites vibronisches Fluoreszenzband aus, das Laseraktivität im Bereich von 630–1130 nm erlaubt [Fre95]. Die große Bandbreite ermöglicht einerseits die Durchstimmbarkeit der Laser und andererseits die Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen. Der Verstärkungsquerschnitt ist im Vergleich zu anderen Lasermaterialien hoch und besitzt ein Maximum bei 790 nm. Wegen des Absorptionsmaximums bei 490 nm eignen sich als Pumpquelle neben Dioden und frequenzverdoppelten Festkörperlaser (Nd:YAG, Nd:YLF) auch Dauerstrich-Gaslaser (Argon, Kupfer), da das angeregte Laserniveau eine hohe Lebensdauer von $3,2 \mu\text{s}$ besitzt.⁸ Die Pumpleistung des verwendeten Argon-Ionen-Lasers von 22 W wird in 8 W für den Oszillator und in 14 W für den Verstärker aufgeteilt.

Laseroszillator

Um kurze Laserpulse zu erzeugen, koppelt man mehrere longitudinale Lasermoden des Resonators so, dass eine kohärente Überlagerung zu Pulsen entsteht und sich das Licht zwischen den Pulsen auslöscht. Die Kopplung der Moden kann durch aktive Methoden, z. B. akusto-optische Modulatoren, erzielt werden, jedoch erreicht man durch sog. passive Modenkopplung kürzere Pulsdauern von bis zu 6,5 fs [Jun97]. Für Ti:Saphir-Laser hat sich das „Kerr lens modelocking“ durchgesetzt. Dabei bewirkt der nichtlineare Anteil des Brechungsindex n_2

$$n(\omega, I) \approx n_0(\omega) + n_2 I(\omega, t) \quad (3.10)$$

eine Wechselwirkung zwischen den Moden.

Durch den intensitätsabhängigen Brechungsindex entsteht im Strahlzentrum ein höherer Brechungsindex als in den Randbereichen. So entsteht eine Brechungsindex-Verteilung, die mit einer Linse vergleichbar ist („Kerr-Linse“). Das Laserfeld bewirkt also eine räumliche Fokussierung des Strahls im Medium (Selbstfokussierung). Die Stärke der Selbstfokussierung ist zusätzlich zeitabhängig. Die Pulsflanken mit niedrigerer Intensität werden schwächer gebrochen als die Pulsspitze. Bringt man eine Blende in den Resonator, die die äußeren Strahlteile abschneidet, schneidet man dadurch die Teile niedrigerer Intensität, also zeitlich die Pulsflanken, ab. Dadurch wird der Puls bei jedem Umlauf im Resonator kürzer, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Pulsverkürzung und Verbreiterung durch Dispersion und „gain narrowing“ einstellt. In der Sprache der Modenkopplung wirkt die Blende wie ein ultraschneller sättigbarer Absorber. Startet

⁸Weitere Vorteile beim technischen Einsatz des Materials sind die hohe Zerstörschwelle, gute Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Energiespeicherdichte [Bac98].

die Modenkopplung nicht automatisch, erzeugt man durch mechanische Störungen Fluktuationen, die dann zu Pulsen verstärkt werden können.

Im Frequenzbild führt Selbstphasenmodulation zu einem Anschwingen von zusätzlichen Moden im Spektrum. Betrachtet man die Phase der Lichtwelle

$$\Phi = \omega t - kx = \omega \left(t - \frac{nx}{c} \right) = \omega \left(t - \frac{n_0 x}{c} \right) - \omega n_2 \frac{x}{c} I(t), \quad (3.11)$$

$$\omega = \frac{d\Phi}{dt} = \omega_0 - n_2 \frac{\omega_0 z}{c} \frac{dI}{dt}, \quad (3.12)$$

entsteht durch n_2 ein intensitätsabhängiger Term, der zu einer Rotverschiebung am Pulsbeginn und zu einer Blauverschiebung am Pulsende führt. Diese ist umso stärker, je stärker die Intensitätsänderung dI/dt ist.

Im Laserresonator befinden sich zwei Prismen zur Dispersionskompensation und ein doppelbrechender Filter. Diese Elemente sorgen zusammen mit der dielektrischen Beschichtung der Spiegel auch für die Frequenzstabilität des Lasers.

Das typische Ausgangssignal bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm sind Pulse mit einer Halbwertsbreite von 95 fs und einer spektralen Breite von 12–14 nm. Die Pulsenergie beträgt 13 nJ bei 76 MHz Repetitionsrate.

Regenerativer Verstärker

Für die Pulsconversion im Optisch-Parametrischen Verstärker sind Pulse mit mehr als $3 \mu\text{J}$ Pulsenergie notwendig. Zur Verstärkung der Pulsenergie um mehr als zwei Größenordnungen ist aus zwei Gründen ein Aufbau notwendig, der von dem oben beschriebenen Resonator abweicht. Zum einen ist die Besetzungsinversion begrenzt, so dass die Repetitionsrate verringert werden muss, um hohe Verstärkungsfaktoren zu erreichen. Zum anderen würden fokussierte fs-Pulse der benötigten Intensität die Zerstörschwelle von SiO_2 -Bauteilen überschreiten. Um die Intensitäten zu verringern, werden die Pulse zeitlich gestreckt, verstärkt und anschließend wieder komprimiert, die sog. „chirped pulse amplification“. Die Streckung und Kompression erfolgen durch den Einsatz von dispersiven Elementen (hier ein TeO_2 -Kristall und optische Gitter), so dass einzelne Frequenzkomponenten unterschiedliche Weglängen durchlaufen und so zeitlich gegeneinander verzögert werden.

Im regenerativen Verstärker, RegA 9000, Abbildung 3.12, wird das Lasermedium durch einen Dauerstrich-Laser gepumpt. Um Laseraktivität durch spontan emittierte Strahlung zu verhindern, hält ein Güteschalter die Resonatorverluste hoch, bis ein Puls aus dem Oszillator eingekoppelt wird. Die im Medium gespeicherte Energie steht dann zur Verstärkung des Pulses zur Verfügung. Der Güteschalter ist ein akusto-optischer Modulator mit einem 30 mm langen TeO_2 -Kristall. Über einen zweiten akusto-optischen Modulator (Cavity-Dumper) wird ein Oszillatordimpuls eingekoppelt und gleichzeitig der Güteschalter abgeschaltet. Der Puls läuft dann ca. 25 mal im Resonator um, bis die Besetzungsinversion fast abgebaut ist und der Verstärkungsfaktor sinkt. Gleichzeitig wird der Puls beim Durchlaufen des hochdispersiven Güteschalters um etwa 1 ps pro Umlauf gestreckt. Danach wird der Puls wieder über den Cavity-Dumper ausgekoppelt und in

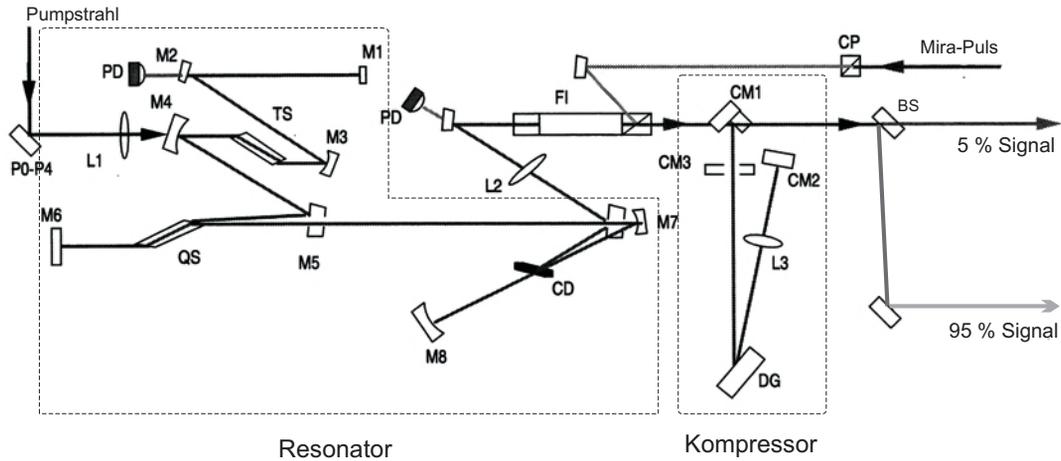


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau des regenerativen Verstärkers Coherent-RegA 9000.

Bauteile: M1, ..., M8 :Resonatorspiegel, TS: Ti:Al₂O₃-Kristall, QS: Güteschalter, CD: Cavity Dumper, FI: Faraday-Isolator zur Trennung von eingekoppeltem und ausgekoppeltem Strahl, P0-P4: Pumpoptiken, CM1 ... CM3: Kompressorspiegel, DG: Kompressorgitter, L1 ... L3 Linsen, PD: Photodioden, CP: Polarisator, BS: Strahlteiler. Die Skizze wurde der Betriebsanleitung des Verstärkers [Coh94a] entnommen und modifiziert.

einem Gitterkompressor auf ca. 160 fs (FWHM) rekomprimiert. Nach 5 μ s (Repetitionsrate 200 kHz) beginnt der Zyklus erneut, nachdem sich die Besetzungsinversion wieder aufgebaut („regeneriert“) hat. Die typische Halbwertsbreite des Spektrums beträgt nach dem Verstärker 10,5 nm (FWHM), und die Pulsenergie des Ausgangssignals beträgt 4–6 μ J.

Optisch-Parametrischer Verstärker (OPA)

Der Ti:Saphir-Verstärker ist auf den engen Spektralbereich von 800 ± 50 nm beschränkt. Zweck des OPA ist, Lichtpulse im sichtbaren Spektralbereich zu erzeugen. Dazu nutzt man die nichtlineare dielektrische Suszeptibilität von Materialien aus, deren Beitrag zur optischen Antwort des Mediums wichtig wird, wenn die elektrische Feldstärke der Lichtwelle mit den lokalen Feldern im Kristall vergleichbar wird.

Die makroskopische Polarisation wird in eine Potenzreihe entwickelt⁹:

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi \tilde{E}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}(t)^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}(t)^3 + \dots \quad (3.13)$$

Die Schlangenlinie \sim bezeichnet eine schnell variierende Größe; $\chi^{(n)}$ ist die Suszeptibilität n-ter Ordnung (Tensor n-ter Stufe). Strahlt man in ein Medium zwei Wellen der Frequenzen ω_1 und ω_2 ein, entsteht durch eine nicht verschwindende Suszeptibilität zweiter Ordnung im Kristall eine Polarisation mit neuen Frequenzen. Das sind die

⁹Polarisation und Feldstärke sind als Skalar angenommen. Das Medium sei verlustlos (d.h. auch dispersionslos, auf Grund der Kramers-Kronig-Relationen).

jeweils doppelten Frequenzen der einfallenden Wellen (Erzeugung der zweiten Harmonischen) sowie deren Summen- und Differenzfrequenzen (SFG und DFG). Diese Prozesse heißen parametrische Prozesse. Formal wird der Zusammenhang deutlich, wenn man in Gleichung (3.13) für $\vec{E}(t) = E_1^0(t) \cos(\omega_1 t) + E_2^0(t) \cos(\omega_2 t)$ einsetzt.

Welcher Prozess makroskopisch beobachtbar wird, hängt von der sog. Phasenanpassung ab. Es entsteht eine Lichtwelle außerhalb des Kristalls, wenn die von einzelnen Dipolen abgestrahlten Wellen sich auf Grund ihrer relativen Phasenlage konstruktiv überlagern. Quantenmechanisch entspricht dies der Impulserhaltung. Praktisch wird Phasenanpassung dadurch realisiert, dass die einfallende Welle mit unterschiedlicher Polarisation in ein doppelbrechendes Medium unter einem geeigneten Winkel (Phasenanpassungswinkel) eingestrahlt werden. Weitere Methoden der Phasenanpassung sind Temperatur- und Druckeinstellung zur Anpassung des Brechungsindexes.

Die Konversion der 800 nm-Pulse in sichtbare Pulse geschieht mittels Differenzfrequenzerzeugung. Dabei strahlt man eine Pumpwellenlänge und die gewünschte Wellenlänge bei richtiger Phasenanpassung ein und bekommt eine Verstärkung der gewünschten Wellenlänge und die zusätzliche Differenzfrequenz. Gewöhnlich bezeichnet man die hochenergetischere Frequenz der Emission als „Signal“ und die niederfrequente als „Idler“. Diese Methode heißt „Optisch-Parametrische Verstärkung“.

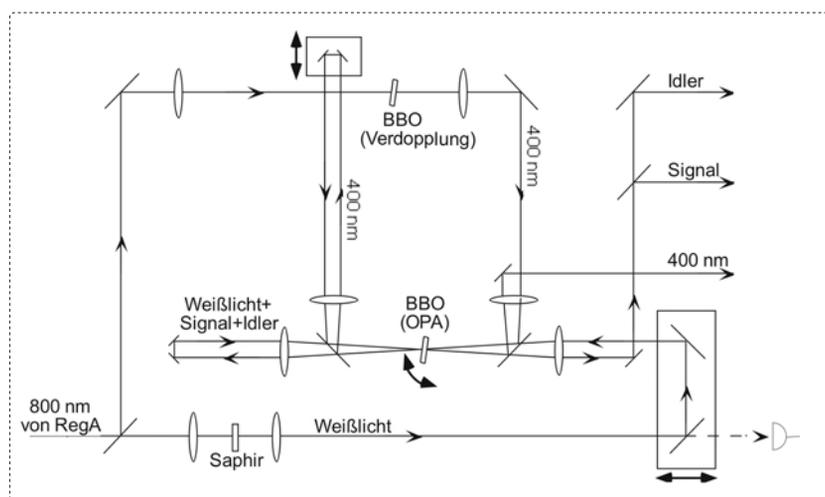


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau des Optisch-Parametrischen Verstärkers Coherent-OPA 9400. Die Skizze wurde der Betriebsanleitung des Gerätes [Coh94b] entnommen und modifiziert.

Im OPA der Firma Coherent wird der OPA-Prozess durch 400 nm-1 μ J-Pulse gepumpt, die durch Frequenzverdopplung von 75 % des 800 nm-Ausgangssignals des regenerativen Verstärkers erzeugt wurden (Verdopplungseffizienz 0.4). Ein Viertel der Intensität des 800 nm-Strahls erzeugt Weislicht in einer Saphirscheibe. Die Weislichterzeugung geschieht hier durch Selbstphasenmodulation (siehe Gl. (3.11)), welche durch die hohen Pulsintensitäten ermöglicht wird.¹⁰ Das Weislicht dient im OPA als Signal-Quelle für die

¹⁰Voraussetzung für diese große Aufweitung ist die durch Selbstfokussierung hohe Intensität der Pulse

Differenzfrequenzerzeugung. Die Auswahl der zu verstärkenden Wellenlänge geschieht durch das Einstellen der zeitlichen Verzögerung zwischen Pump- und Signal-Pulsen. Dies ist möglich, weil die einzelnen Frequenzkomponenten des Weißlichtes nach dem Durchgang durch die Saphirscheibe und zwei Linsen zeitlich gegeneinander verschoben („gechirped“) sind.

Nach dem ersten Verstärkungsprozess werden Signal- und Pumpstrahl in einer zweiten Verstärkungsstufe nochmals in den Kristall fokussiert. Als Kristalle mit nichtlinearen optischen Eigenschaften dienen sowohl für den SHG- als auch für den DFG-Prozess zwei β -Barium-Borat (BBO)-Kristalle der Dicke 1 mm.

Zusammenfassend besteht das Ausgangssignal des Optisch-Parametrischen Verstärkers aus:

- Signal: 460–740 nm, 125 nJ/Puls bei 525 nm, 200 kHz Repetitionsrate, spektrale Breite 6 nm (FWHM) bei 525 nm.
- Idler: 870 nm–2,7 μ m, 40 nJ/Puls (bei 1,4 μ m) [Ree95], 200 kHz.
- Nach der Frequenz-Verdopplung verbleibende 800 nm-Grundwelle: 300 nJ, 200 kHz, 300 fs FWHM nach Prismenkompression.
- 5% des Weißlichtes, das über eine Photodiode den Start-Puls für die Datenerfassung liefert.

3.3.2 Strahlengang

Die sichtbaren Pulse werden direkt hinter dem OPA in einer Prismen-Verzögerungs-Strecke (60° SF10-Prismen) durch negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion komprimiert. Der Strahl wird dann zur Frequenzverdopplung in einen 0,5 mm dicken BBO-Kristall (Inrad) fokussiert und in fundamentalen und verdoppelten Strahlen getrennt sowie jeweils durch eine Quarzlinse rekollimiert. Der UV-Strahl wird durch einen zweiten Prismenkompressor (Brewster-Quarz-Prismen) geleitet. Zur Strahlführung sind Silber Spiegel im Sichtbaren und Aluminiumspiegel im UV-Bereich eingesetzt.

Um eine definierte Verzögerung zwischen den sichtbaren und den UV-Pulsen einzustellen, wird der optische Weg des UV-Strahls über einen Retroreflektor, der auf einem motorisierten Linear-Verschiebetisch montiert ist, verändert.

Abschließend werden die Strahlen durch getrennte Linsen (Ausgleich der chromatischen Aberration) fokussiert und auf die Probe geleitet. Dort treffen sie unter einem Winkel von $<2^\circ$ zueinander auf.

Zur Justage des räumlichen Überlapps wird ein Spiegel in den Strahlengang geklappt, der die Strahlen auf eine Lochblende mit 150 μ m Durchmesser lenkt, welche im gleichen optischen Abstand von den Linsen wie die Probe aufgestellt ist. Die Feinjustage des räumlichen Strahlüberlapps auf der Probe erfolgt durch Optimierung des 2PPE-Signals.

Der Aufbau des Strahlenganges wurde so konzipiert, dass Störungen durch mechanische Schwankungen möglichst gering ausfallen. Dazu wurde u. a. der gesamte optische

in Saphir.

Weg kurz gehalten. Weiterhin sollten die Leistungsverluste durch eine geringe Zahl von Spiegeln minimiert werden.

3.3.3 Pulscharakterisierung

Die ultrakurze Dauer der verwendeten Laserpulse von unter 100 fs erfordert besondere experimentelle Techniken zur Charakterisierung. Da die schnellsten elektronischen Messmethoden auf eine Zeitauflösung von etwa einer Pikosekunde beschränkt sind, benutzt man optische Korrelationsmessungen zur Bestimmung der Pulsdauer.

Zur Messung der Pulslängen der 800 nm-Pulse, aus dem Oszillator sowie dem regenerativen Verstärker, wird ein kommerzieller Autokorrelator (PulseScope, APE GmbH) verwendet. Der zu messende Puls wird durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen gleicher Intensität gespalten. Beide Pulse durchlaufen, gegeneinander in der Länge variable, Verzögerungsstrecken. Anschließend werden die Strahlen wieder in einem Detektor vereinigt, der ein Signal als lineare Funktion des zeitlichen Überlapps beider Strahlen ausgibt. Für 800 nm-Pulse kann man einen BBO- oder KDP-Kristall verwenden, in dem die Summenfrequenz der beiden Pulse (nichtkollineare Strahlführung) oder die zweite Harmonische (kollineare Strahlführung) als Korrelationssignal zwischen den Pulsen dient.¹¹ Die Einhüllende des Intensitäts-Signals bei der nichtkollinearen Autokorrelation hat als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen den Pulsen die Form [Dem96]:

$$I(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t')I(t - \tau)dt'. \quad (3.14)$$

Während des letzten Jahres der Arbeit konnten auch die sichtbaren Laserpulse von 520 nm bis 750 nm durch Autokorrelation vermessen werden.

Für die Datenauswertung ist es wichtig, die Pulslängen am Ort der Probe zu kennen. Dazu wird eine Korrelationsmessung des sichtbaren und des ultravioletten Pulses mit der Photoelektronenausbeute als Korrelationssignal durchgeführt.

Die Abbildung 3.14 zeigt die Kreuzkorrelation eines 615 nm-Pulses mit seiner zweiten Harmonischen an einer MgB₂-Oberfläche.

Zur Pulscharakterisierung während der HOPG-, Nanoröhren- und MgB₂-Experimente wurde das Photoemissions-Signal von hochenergetischen Zwischenzuständen verwendet. Das Korrelationssignal gibt in erster Näherung die zeitliche Faltung der beiden Pulse wieder, da die angeregten Elektronen im Zwischenzustand ($(E - E_F) > 1,5$ eV) eine Lebensdauer haben, die klein gegen die Pulsdauer ist. Die kleine endliche Lebensdauer hat jedoch zur Folge, dass die aus der Kreuzkorrelation erhaltene Pulsdauer lediglich eine obere Grenze für die tatsächlichen Pulsdauern ist. Bei einer Asymmetrie der XC-Kurven wurde die „schnelle“ Flanke bei negativen Verzögerungszeiten zur Bestimmung der Pulsdauern angepasst. Die Korrelationsfunktionen werden mit Gauß-förmigen Einhüllenden angepasst. Unter der Annahme gleicher Dauer beider Pulse beträgt die Halbwertsbreite

¹¹Eine dritte Möglichkeit ist die interferometrische Autokorrelation, bei der die Interferenz der beiden Strahlen zusätzlich zur Einhüllenden des Pulsüberlapps eine Intensitätsmodulation darstellt.

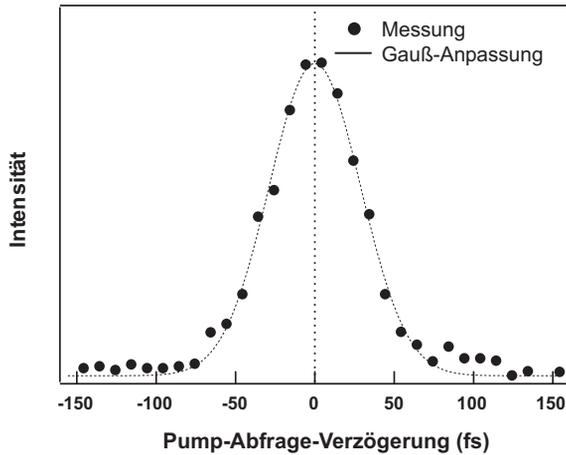


Abbildung 3.14: Kreuzkorrelation der Laserpulse $h\nu$ und $2h\nu$ auf der Probe. Die Kreuzkorrelationsbreite von 67 fs entspricht einer Pulsbreite von 47 fs (jeweils FWHM).

der Pulse $1/\sqrt{2}$ der Korrelationsfunktion (Abb. 3.14). Für eine Zusammenstellung von Eigenschaften der Intensitäts-Auto/Kreuzkorrelationsfunktionen siehe [Hot99a].

Die Pulskompression für sichtbares Licht und die UV-Pulse wurden iterativ angepasst, um möglichst kurze Pulse auf der Probe zu erhalten. Durch die Messung auf der Probe ist es möglich, den Einfluss aller optischen Komponenten, z. B. auch die Materialdispersion des Fensters der UHV-Kammer, so weit wie möglich zu kompensieren.

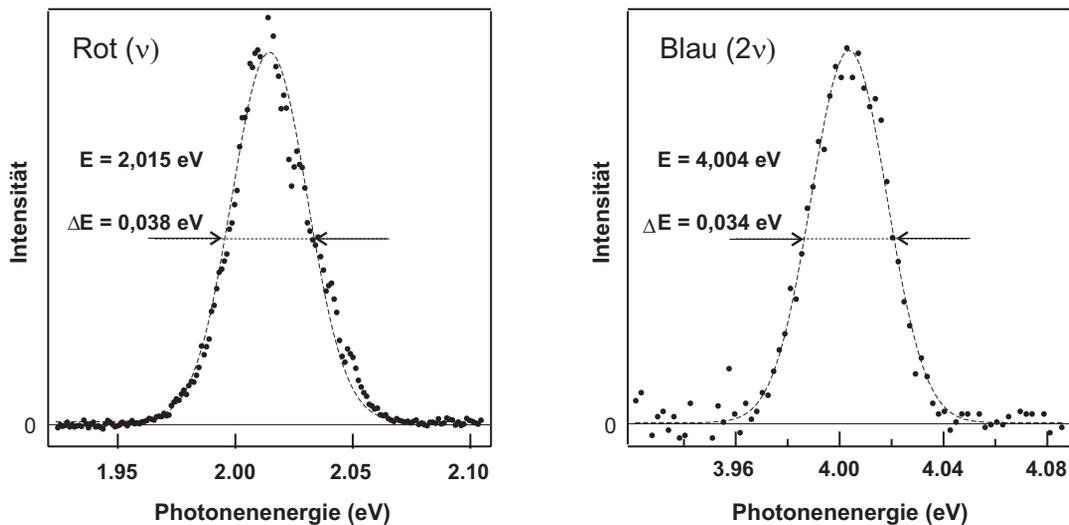


Abbildung 3.15: Spektren des OPA-Signals und dessen zweiter Harmonischer. Die durchgezogene Linie ist jeweils eine Anpassung an die Spektren unter Annahme einer Gaußförmigen Einhüllenden der Intensität eingezeichnet. Die angegebenen Halbwertsbreiten sind Anpassungswerte.

Mit einem Gitterspektrometer können die optischen Spektren der Laserpulse an jeder Stelle des optischen Aufbaus gemessen werden. Die Spektren der Pulse, die die Kreuzkorrelation in Abb. 3.14 ergaben, sind in der Abbildung 3.15 gezeigt. Die Pulse sind unter der Annahme identischer Pulsdauern beider Pulse um 5% gegenüber dem Transform-

limit verbreitert. Gründe hierfür können die unzureichende Dispersionskompensation¹² und die leicht asymmetrische Form der Spektren sein.

Über einen Klappspiegel vor der UHV-Kammer können die Foki der beiden Strahlen auf eine CCD-Kamera (Auflösung: $8,7\ \mu\text{m}$ horizontal, $9,8\ \mu\text{m}$ vertikal) gelenkt werden, um Strahlprofile auszumessen und den Strahldurchmesser abzuschätzen. Der Strahldurchmesser zur Bestimmung der absorbierten Fluenz (Energie/Fläche) wird auch über die Beugungsmuster nach dem Durchgang durch die Lochblende mit bekanntem Durchmesser abgeschätzt.

3.4 Experimentsteuerung und Datenerfassung

Die Datenaufnahme und Steuerung des Experimentes erfolgen mit einem PC (Dual Intel PIII, 1GHZ) über spezielle Hardware, wie in Abb. 3.16 skizziert. Alle Mess-Software-Anwendungen wurden in der grafischen Programmierumgebung LabView 6.0 (National Instruments) in Rahmen dieser Arbeit entwickelt.

Um ein 2PPE-Spektrum aufzunehmen, wird die Flugzeit von einem Photoelektron gemessen und dann als ein Zählereignis in ein Flugzeitspektrum mit 8192 Kanälen (entsprechend $2,048\ \mu\text{s}$) eingeordnet. Dazu nimmt eine „Time digitizer“-Einsteckkarte die Flugzeit der Elektronen zwischen einem Spannungs-Start- und Stopppuls mit einer Auflösung von 250 ps auf. Der Startpuls wird dazu vorverstärkt und über einen Schwellwert-Diskriminator geleitet, wie in Abb. 3.16 angedeutet. Der Stopppuls ($\text{FWHM} \leq 1\ \text{ns}$) wird direkt nach der Auskopplung vorverstärkt und mit einem „Constant Fraction Discriminator“ in einen Puls mit standardisierter Form und Amplitude umgewandelt (Fast NIM). Um die Rate der detektierten Start- und Stopppulse anzuzeigen, dienen Ratemeter.

Für zeitaufgelöste Messungen werden Flugzeitspektren bei verschiedenen Pump-Abfrage-Verzögerungen aufgenommen. Die Pump-Abfrage-Verzögerung wird dabei durch eine Änderung des optischen Weges im blauen Strahlengang über einen Verschiebetisch (bidirektionale Reproduziergenauigkeit $0,1\ \mu\text{m} \hat{=} 2/3\ \text{fs}$) eingestellt. Die Steuereinheit hierfür wird über eine IEEE-488.2-Verbindung vom Rechner gesteuert. Die Position des Verschiebetisches wird bei der Flugzeitmessung jedem Zählereignis zugeordnet und dieses in das entsprechende Flugzeitspektrum sortiert. Typischerweise beträgt die Akquisitionszeit für ein Flugzeitspektrum 0,25–0,5 s je Verzögerungsschritt. Um die Auswirkungen von Intensitätsschwankungen des Lasers durch eine Mittelung auszugleichen, werden alle Verzögerungspositionen nacheinander etwa 20 mal angefahren.

Um weitere Signale, wie die Proben temperatur oder das Potential zwischen Probe und Spektrometer U_{bias} , einzulesen, dient eine Multifunktionskarte (PCI-MIO 16-E4, National Instruments). Es stehen acht differentielle Analog-Eingänge, zwei Analog-Ausgänge (jeweils 12bit), sowie zwei Counter, 8 logische Ein/Ausgänge und diverse Trigger zur Verfügung.

Das Quadrupol-Massenspektrometer wird über eine serielle RS232-Verbindung ebenfalls durch den Rechner gesteuert und ausgelesen. Für Desorptionsmessungen werden

¹²Die Prismenkompressionen lassen keine freie Kompensation der verschiedenen Dispersionsordnungen zu. Bei kleineren Wellenlängen wird diese Abweichung größer.

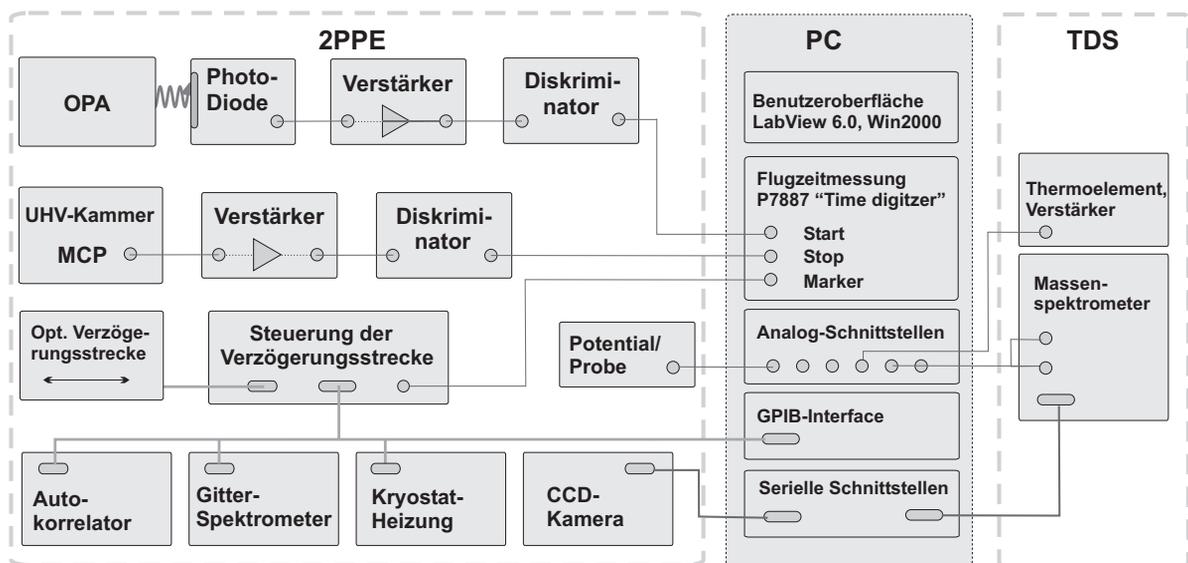


Abbildung 3.16: Übersicht der Geräte zur Signalverarbeitung und Experimentsteuerung.

die QMS-Detektorsignale und die Temperatur über die Analogeingänge (s. o.) aufgezeichnet. Verschiedene weitere Geräte, wie die Temperatursteuerung des Kryostaten, das Gitter-Spektrometer, der Autokorrelator, sind über den IEEE-488-Bus mit dem Rechner verbunden. CCD-Kameras, Manometer etc. nutzen die seriellen Standardschnittstellen des Rechners.

3.5 Geräteliste

Im Folgenden sind die wichtigsten im Text erwähnten apparativen Komponenten aufgelistet. Standard-Laborgeräte (Oszilloskope, Netzgeräte etc.) und Geräte im Eigenbau sind nicht genannt.

UHV-System

- UHV-Kammer und Manipulator, Vakuum-Anlagen-Bau GmbH
- Turbomolekularpumpe, Pfeiffer Vacuum, TMU 261, Saugvermögen N_2 : 180 l/s
- Membranpumpe, Pfeiffer Vacuum, MVP 015, Saugvermögen 15 m³/h
- Turbomolekular-Drag-Pumpe, Balzers TMU 071, Saugvermögen N_2 : 33 l/s
- Pirani Messröhre, Pfeiffer Vacuum, CMR 263
- Qudrupol-Massenspektrometer, QMS 200 M 2 (Prisma)
- LEED+Auger-Optik/Elektronik, Specs GmbH, S/N 0004
- Ion Gun, Specs GmbH IQ11-35
- Verdampfer-Kryostat, Janis Research, ST-400-Mod.

Proben und deren Präparation

- HOPG-Kristall: Pyrolytic graphite Monochromator, Union Carbide/Advanced Ceramics, ZYB 12 mm x 12 mm x 2 mm [Adv02]
- Nanoröhre-Lösung: Single-Wall Carbon Nanoröhren, Tubes@Rice, Stock-No. P 37806 MX-5
- Isopore-Polycarbonat-Filter, Millipore, 0.8 μ m Porengröße
- Ag(111): Fa. Matek [Mat00a]
- MgB₂: Zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. Jun Akimitsu, Aoyama-Gakuin University, Japan
- Verwendete Laborgase: Messer, Argon 99,999 %, Xenon 99,99 %, Methan 99,995 %, Schwefelhexafluorid 99,9 %.

Optischer Aufbau

- Argon-Ionen-Laser, Coherent, Innova 420
- Ti:Saphir-Oszillator, Coherent, Mira 900 F
- Regenerativer Verstärker, Coherent, RegA 9000
- Optisch-Parametrischer Verstärker, Coherent, OPA 9400
- fs-Autokorrelator und Gitter-Spektrometer, PulseScope, APE GmbH

Pulsverarbeitung und Datenaufnahme

- „Time Digitizer Card“, Fast Comtec, P7887
- Multifunktions-Messkarte, National Instruments, PCI-16 MIO E-4
- GPIB Karte, National Instruments, PCI-GPIB
- Software: NI-Labview 6.0
- DC-Motor Controller, Physik Instrumente, C-844.2, Verschiebetisch PI-M521.DD
- Vorverstärker Phillips Scientific, Modell 6954
- Pico-Timing Discriminator, Modell 9307
- 100 MHz Discriminator, Modell 436
- Log/Lin Ratemeter, Modell 449-2.