

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

2.1 Photoelektronenspektroskopie

2.1.1 Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen auf der Basis von Photoemissionsmessungen durchgeführt. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die wichtigsten Grundlagen der Methode.

Die auf dem Photoeffekt [Ein05] basierende Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine weitverbreitete Methode zur experimentellen Bestimmung der elektronischen Struktur kondensierter Materie. Sie wurde von K. Siegbahn entscheidend geprägt [SNF67] und hat in den unterschiedlichsten Ausprägungen viel zum Verständnis der elektronischen Struktur von Festkörpern und deren Oberflächen beigetragen. Wegen der begrenzten Austrittstiefe der Photoelektronen ist die PES an Festkörpern eine inhärent oberflächensensitive Methode. Inzwischen hat sich die PES durch Weiterentwicklung der zur Verfügung stehenden Strahlungsquellen (durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung in Verbindung mit hochauflösenden Monochromatoren) als Standardmethode in der Oberflächenphysik etabliert und eine ganze Reihe von abgeleiteten Untersuchungsmethoden hervorgebracht.

Im folgenden werden die Grundzüge der Theorie der Photoemission kurz vorg-

stellt (siehe z.B. [Hüf95, EK85]). Die kinetische Energie eines Photoelektrons nach Absorption eines Photons $h\nu$ im Festkörper ergibt sich aus der Energieerhaltung:

$$E_{kin}^i = E^N - E_i^{(N-1)} + h\nu, \quad (2.1)$$

wobei E^N und $E_i^{(N-1)}$ der Gesamtenergie des N-Elektronen-Anfangszustandes und des (N-1)-Elektronen-Endzustandes im i-ten angeregten Zustand entsprechen. Die Bindungsenergie des Elektrons ist dann definiert als

$$E_B = E^N - E_i^{(N-1)}. \quad (2.2)$$

Die Wahrscheinlichkeit des Photoemissionsprozesses kann im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie mit Fermi's Goldener Regel bestimmt werden. Der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem elektromagnetischen Feld lautet [26]:

$$H' = \frac{e}{2mc} (\vec{A}\vec{p} + \vec{p}\vec{A}) - e\Phi + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}|^2, \quad (2.3)$$

wobei \vec{A} und Φ Vektor- und Skalarpotential des elektromagnetischen Feldes sind und $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ den Impulsoperator darstellt. Üblicherweise verwendet man die Eichung $\Phi = 0$ und vernachlässigt den kleinen quadratischen Term in A . Wegen der i.allg. großen Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung gegenüber atomaren Dimensionen wird \vec{A} normalerweise als konstant angenommen, was zu $\nabla\vec{A} = 0$ führt. Der Störoperator aus Gleichung (2.3) kann nun vereinfacht als

$$H' = \frac{e}{mc} \vec{A}\vec{p} \quad (2.4)$$

geschrieben werden. Damit ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit aus Fermi's Goldener Regel:

$$W_{fi} \propto \left| \left\langle \Psi_f \left| \vec{A}\vec{p} \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (2.5)$$

mit: E_i und E_f den Anfangs- und Endzustandsenergien

Ψ_i und Ψ_f sind dabei die exakten Vielteilchenwellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustandes.

Die kinetische Energie des emittierten Elektrons ergibt sich als Differenz zwischen Photonen-Anregungsenergie $h\nu$ und Bindungsenergie des Elektrons. Da für Festkörper

die Bindungsenergie der Elektronen in der Regel auf die Fermi-Energie bezogen wird, muß noch der Beitrag der Austrittsarbeit der Probe Φ_{Pr} ($\Phi_{Pr} = E_{vak} - E_{fermi}$) berücksichtigt werden. Für den Fall, daß die Information über den Anfangsimpuls des Elektrons komplett ausgeschmiert ist, kann aus Gleichung 2.5 ein Ausdruck für den Photostrom abgeleitet werden. Dieses gilt insbesondere für eine polykristalline Probe und für Anregungsenergien im Röntgenbereich. Unter der Annahme, daß das Dipolmatrixelement $\left| \widetilde{M}_{fi}^1 \right|^2$ und die Dichte der Endzustände bei festem $h\nu$ konstant sind, erhält man:

$$\begin{aligned} N(E, h\nu) &\propto \left| \widetilde{M}_{fi}^1 \right|^2 \sum_i \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(E - E_f + \Phi) \\ &\propto \left| \widetilde{M}_{fi}^1 \right|^2 \text{DOS}(E_i) \delta(E - E_f + \Phi) \end{aligned} \quad (2.6)$$

wobei $\text{DOS}(E_i)$ die Dichte der besetzten Zustände ist (Density of States, DOS).

Für große Photonenenergien gibt daher die Intensität der Elektronen, gemessen als Funktion ihrer kinetischen Energie, in erster Näherung die Zustandsdichte (DOS) der Probe für besetzte Zustände mit Bindungsenergien zwischen $h\nu$ und 0 eV. Dies ist links in Abb. 2.1 gezeigt.

Das Spektrometer und die Probe sind elektrisch leitend miteinander verbunden. Die Energieniveaus unter der Annahme einer metallischen Probe sind ebenfalls in Abb. 2.1 dargestellt. Da sich Probe und Spektrometer im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sind ihre elektrochemischen Potentiale oder Fermi-Niveaus identisch. Auf dem Weg von der Oberfläche der Probe zum Spektrometer spürt das Elektron ein Potential, das gleich der Differenz der Spektrometerraustrittsarbeit Φ_{Spek} und der Probenaustrittsarbeit Φ_{Pr} ist. Die kinetische Energie E_{kin}^1 eines Elektrons oberhalb der Probe ist dann (siehe Abb. 2.1):

$$E_{kin}^1 = h\nu - E_{bind}^F - \Phi_{Pr}. \quad (2.7)$$

Vom Spektrometer wird sie jedoch als E_{kin} gemessen:

$$E_{kin} = h\nu - E_{bind}^F - \Phi_{Spek}. \quad (2.8)$$

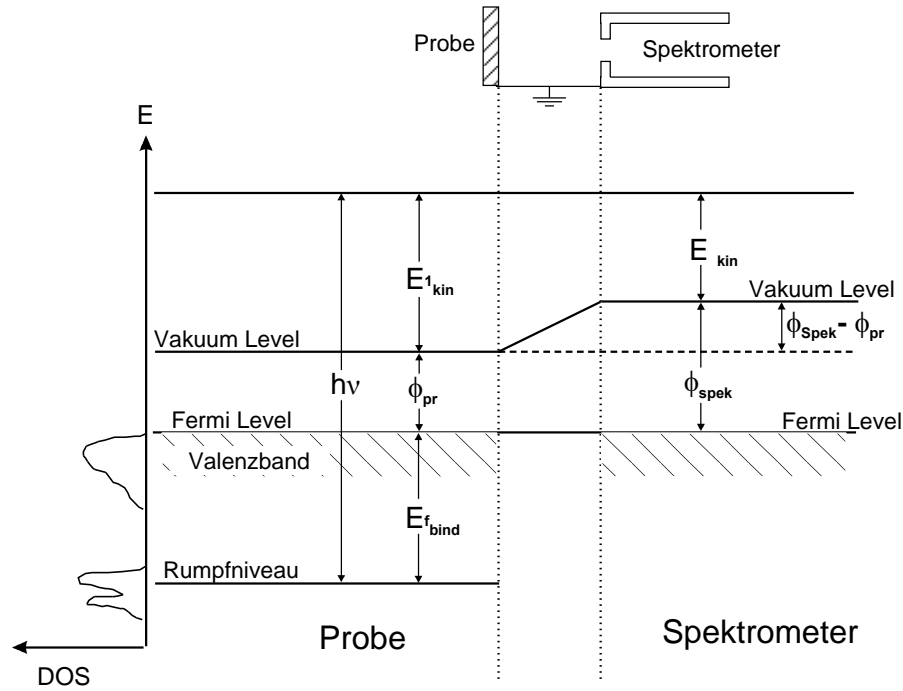


Abbildung 2.1: Schema der relevanten Energien bei der Messung von Photoelektronen: Probe und Spektrometer sind leitend verbunden, haben also gleiches Fermi-Niveau. Ein Photon $h\nu$ erzeugt ein Elektron mit der Energie E_{kin}^1 relativ zum Vakuumniveau. Das Elektron wird vom Spektrometer (Austrittsarbeit ϕ_{Spek}) mit der Energie E_{kin} gemessen. Links ist schematisch die elektronische Zustandsdichte (DOS) gezeigt.

E_{bind}^F ist dabei die Bindungsenergie des Elektrons (einer metallischen Probe) relativ zur Fermi-Energie. Man beachte, daß die Austrittsarbeit Φ_{Pr} der Probe nicht explizit auftaucht, wohl aber die Austrittsarbeit Φ_{Spek} des Spektrometers.

Demnach wird die kinetische Energie E_{kin}^1 eines Elektrons an der Probenoberfläche im Spektrometer bestimmt zu:

$$E_{kin} = E_{kin}^1 + (\Phi_{Spek} - \Phi_{Pr}). \quad (2.9)$$

Für Elektronen am Fermi-Niveau eines Metalls gilt $E_{bind}^F = 0$, so daß diese Elektronen im Spektrum bei einer maximalen kinetischen Energie E_{kin}^{max} erscheinen:

$$E_{kin}^{max} = h\nu - \Phi_{Spek}. \quad (2.10)$$

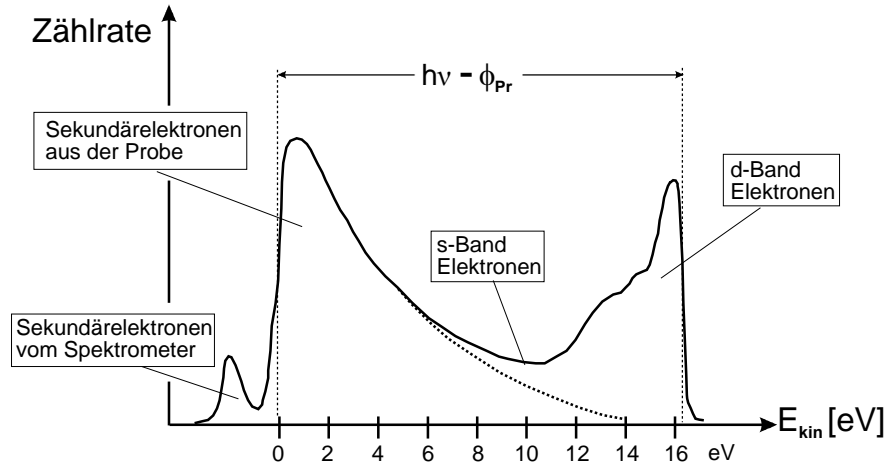


Abbildung 2.2: Spektrum eines d-Band Metalls mit He-I Anregung. Man erkennt links bei negativen Energien Sekundärelektronen, die aus dem Spektrometer stammen. Bei kleinen positiven Energien entsteht der Peak der Sekundärelektronen aus der Probe. Rechts sieht man den Peak der d-Band Elektronen an der Fermi-Kante. Relative Peakhöhen können je nach Bedingungen stark unterschiedlich sein [EK85].

Da die Austrittsarbeit des verwendeten Spektrometers unabhängig von der Probe ist, kann eine Energiekalibrierung durch Bestimmung der Lage der Fermi-Kante oder anhand bekannter Bindungsenergien der Rumpfniveaus geschehen.

Sekundärelektronen, die innerhalb der Probe erzeugt werden (siehe 2.1.4), haben an der Probenoberfläche minimal die Energie $E_{kin}^1 = 0$. Mit Gleichung 2.7 und 2.8 ergibt sich daraus für die minimale kinetische Energie E_{kin}^{min} , die vom Spektrometer gemessen wird (siehe auch Abb. 2.1):

$$E_{kin}^{min} = \Phi_{Pr} - \Phi_{Spek}. \quad (2.11)$$

Das Spektrum besitzt also eine energetische Breite von ΔE :

$$\Delta E = E_{kin}^{max} - E_{kin}^{min} = h\nu - \Phi_{Pr}. \quad (2.12)$$

Somit läßt sich die Austrittsarbeit der Probe bei Kenntnis der Anregungsenergie und der energetischen Breite des Spektrums bestimmen (siehe Abb. 2.2):

$$\Phi_{Pr} = h\nu - \Delta E \quad (2.13)$$

Schließlich sind Sekundärelektronen zu berücksichtigen, die *innerhalb des Spektrometers* erzeugt werden. Sie treten - ähnlich wie die Sekundärelektronen aus der Probe -

bei kleinen kinetischen Energien auf. Da ihre energetische Lage aber unabhängig von der Energie der in das Spektrometer eintretenden Elektronen ist, wird typischerweise eine negative Vorspannung U_{bias} zwischen Probe und Spektrometer angelegt, die das gesamte Spektrum (relativ zu den Sekundärelektronen aus dem Spektrometer) zu höheren kinetischen Energien verschiebt. Die Skalierung des Spektrums wird so gewählt, daß Null dem Wert U_{bias} entspricht. Damit liegen die Sekundärelektronen des Spektrometers bei negativen kinetischen Energien. In Abb. 2.2 ist zur Veranschaulichung ein typisches mit einer He-I Resonanzlampe aufgenommenes Spektrum eines d-Band Metalls gezeigt.

2.1.2 Elektronenspektrometer

Mit Hilfe eines Elektronenspektrometers wird die Anzahl der photoemittierten Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie gemessen. Entsprechend besteht das Spektrometer aus einem energiedispersiven Element und einem Elektronendetektor. Typische Detektoren sind Channeltrons oder Multi-Channel-Plates (MCPs). Als Analysatoren kommen hauptsächlich zwei Typen zum Einsatz, der konzentrische Kugelanalysator (Concentric Hemispherical Analyzer - CHA) sowie der zylindrische Spiegelanalysator (Concentric Mirror Analyzer - CMA).

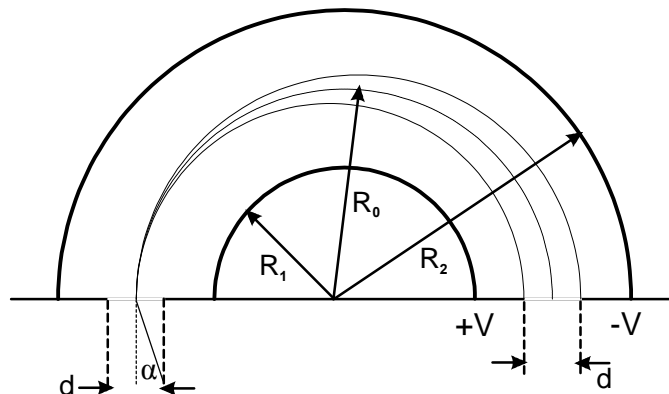


Abbildung 2.3: Schema eines konzentrischen, hemisphärischen Analysators. Zwischen zwei konzentrischen Halbkugeln (innerer Radius R_1 , äußerer Radius R_2) liegt eine Spannung ΔV an. Ein- und Austrittsspalt der Breite d liegen auf dem mittleren Radius R_0 . Gezeigt sind die möglichen Bahnen eines unter dem Winkel α eintretenden Elektrons.

In dieser Arbeit wurde mit einem CHA gemessen. Zwischen zwei konzentrischen Kugelhalbschalen mit innerem Radius R_1 und äußerem Radius R_2 wird eine Spannung ΔV angelegt, so daß die äußere Kugelschale negativ und die innere positiv ist. Entsprechend durchlaufen Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie den Analysator auf unterschiedlichen Bahnen. Lediglich Elektronen auf der Zentralbahn können den Austrittspalt passieren. Elektronen mit gleicher Energie aber unterschiedlichen Eintrittswinkeln α werden im Fokus in der Ebene des Austrittsspalt es wieder zusammengeführt. Wegen seiner Symmetrie ist der CHA räumlich fokussierend, d.h. eine Punktquelle wird auf einen Punkt abgebildet. Aufgrund der wohldefinierten Fokalebene ist der CHA ideal für Multidetektorsysteme geeignet¹.

Ist E_0 die kinetische Energie eines Elektrons, das sich auf der Zentralbahn mit Radius R_0 bewegt, so ist die Beziehung zwischen E_{R_0} und ΔV gegeben durch:

$$e\Delta V = E_{R_0} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (2.14)$$

Der Analysator kann als Energie-Bandpaßfilter für Elektronen der Energie E_0 betrachtet werden. Die Energie E_0 wird dabei als Paßenergie bezeichnet. Die Auflösung des Analysators ist gegeben durch:

$$\frac{\Delta E}{E_{R_0}} = \frac{d}{2R_0} + \alpha^2. \quad (2.15)$$

mit

$$d : \text{ Spaltbreite (Ein- und Austrittsspalt)} \quad (2.16)$$

$$\alpha : \text{ Halbwinkel des Elektroneneintritts am Eintrittsspalt (siehe Abb. 2.3)} \quad (2.17)$$

Der CHA kann in zwei verschiedenen Moden betrieben werden, dem Constant Retard Ratio (CRR)-Modus und dem Fixed Analyzer Transmission (FAT)-Modus. Im ersteren (CRR) werden die Elektronen vor dem Eintritt in den Analysator um einen konstanten Faktor abgebremst; das Spektrum wird durch Variation von ΔV aufgenommen. In diesem Modus besitzt der CHA eine konstante relative Auflösung

¹Der von uns verwendete EA 125 (Omicron) besitzt einen Fünfkanaldetektor. Fünf Channeltrons sind radial nebeneinander hinter der Ebene des Austrittsspalt es angeordnet (der dann ein Array von fünf Spalten bildet). Durch korrektes Zusammenführen der einzelnen Kanäle (äußeres Channeltron mißt bei höherer kinetischer Energie) kann ein Spektrum mit fünffacher Zählrate bzw. mit fünffacher Geschwindigkeit aufgenommen werden.

$\Delta E/E$. Im zweiten Modus (FAT) bleibt die Spannung ΔV konstant (nur Elektronen einer festen kinetischen Primärenergie können den Analysator passieren), und somit bleibt die absolute Auflösung konstant. Zur Aufnahme des Spektrums wird dann die Abbremsspannung variiert. Jeder Modus hat gewisse Vor- und Nachteile. Im FAT-Modus ist es grundsätzlich leichter, quantitative Informationen zu erhalten, da die absolute Auflösung in allen Bereichen des Spektrums gleich bleibt; jedoch verschlechtert sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu niedrigen Energien hin. Im CRR-Modus ist es schwieriger, quantitative Aussagen zu machen, dafür werden jedoch kleine Peaks bei niedrigen Energien gut aufgelöst.

Im FAT-Modus bremst eine elektrostatische Linse die Elektronen vor ihrem Eintritt in den Analysator geeignet ab. Durch elektrostatische Abbildung der zu analysierenden Probenoberfläche auf den Eintrittsspalt läßt sich ein genügend großer Arbeitsabstand zur Probe realisieren. Zusätzlich erlaubt eine variable Abbildung bei gegebenem Linse-Probe-Abstand unterschiedlich große Flecken auf der Probe unter verschiedenen Detektionswinkeln zu analysieren.

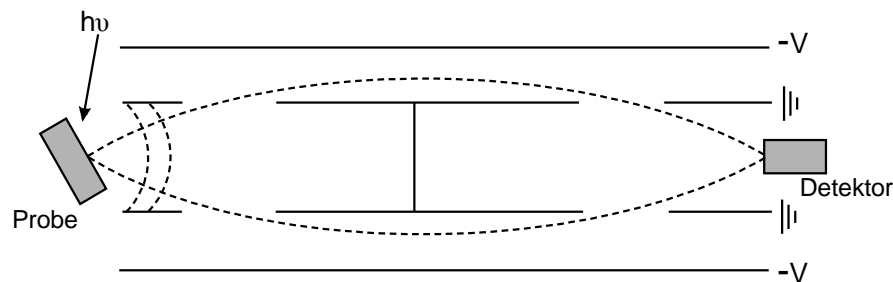


Abbildung 2.4: Schema eines zylindrischen Spiegelanalysators (CMA). Der äußere Zylinder liegt auf negativem Potential; der innere ist geerdet. Die Probe befindet sich auf der gemeinsamen Achse der Zylinder. Von der Probe emittierte Elektronen werden durch sphärische Gitter abgelenkt und auf den Detektor fokussiert.

Der CMA besteht aus zwei koaxial angeordneten Zylindern. Probe und Detektor befinden sich auf der gemeinsamen Mittelachse der beiden Zylinder. Das Potential zwischen dem inneren und dem äußeren Zylinder erzeugt ein zylindersymmetrisches, abstoßendes Feld. Eintritts- und Austrittsspalt befinden sich als Ausschnitte auf dem inneren Zylinder. Um Feldverzerrungen zu vermeiden, sind sie mit einem Metallgitter überbrückt. Durch die axiale Symmetrie bedingt, entsteht eine Fokussierung auf den

Detektor. Für ein gegebenes Potential können lediglich Elektronen *einer* kinetischen Energie passieren. Mit Hilfe von sphärischen Gittern oder alternativ durch elektrostatische Linsen werden die in den Analysator eintretenden Elektronen abgebremst. Die Aufnahme des Spektrums erfolgt ebenso wie beim CHA im FAT- oder CRR-Modus.

CMAs werden häufig zur Aufnahme von Augerspektren eingesetzt, da sie eine hohe Transmission bei mäßig guter Energieauflösung besitzen. Für XPS wird der CHA-Typ bevorzugt. Besonders in Kombination mit einer elektrostatischen Linse erreicht man eine hohe Transmission bei hoher Energieauflösung. Auch für winkelauflösende Messungen ist der CHA das geeignete Instrument aufgrund seines geringen Akzeptanzwinkels ($\sim 3^\circ$), im Gegensatz zum CMA, der einen Akzeptanzwinkel von bis zu 2π besitzt. In der hier aufgebauten Nutzer-Facility, mit der Möglichkeit für winkelaufgelöste Photoemission, kam daher nur der Einsatz eines CHA in Betracht.

Bei gepulster Laseranregung kann bei Verwendung eines Flugzeitspektrometers das *gesamte* Elektronenspektrum mit einem Laserschuss aufgenommen werden. Bei hinreichend kleiner Laserrepetitionsrate kann zudem durch das Setzen von Zeitfenstern beim Elektronennachweis ein besseres Signal-Rauschverhältnis erreicht werden. Allerdings wird eine Auflösung von 5 -10 meV (wie bei dispersiven Spektrometern) lediglich für kinetische Energien von ≤ 5 eV erreicht. Mit einer Magneto-optik („magnetische Flasche“) können die in einen großen Raumwinkel austretenden Elektronen vor ihrem Eintritt in das Spektrometer auf (zur Driftstrecke) „parallele“ Bahnen gebracht werden. Damit ist es möglich einen Detektions-Raumwinkel von 2π zu erreichen (verglichen mit 5° für ein dispersives Spektrometer). Abgesehen von den zusätzlich eingebrachten magnetischen Feldern, bietet diese Methode ein hohes Signal-Rauschverhältnis. Prinzipbedingt steht dem als Nachteil der Verlust der Winkelverteilung entgegen.

2.1.3 Lichtquellen

Die benötigte Photonenenergie und Intensität kann durch verschiedene Lichtquellen erzeugt werden. Diese lassen sich grob in vier verschiedene Kategorien einteilen. Tabelle 2.1 zeigt einen Überblick.

	He-I	He-II	Al K_α	Mg K_α	Synchrotron	Laser ²
Energie (eV)	21,21	40,82	1486,6	1253,6	0 - 1000	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Linienbreite	2-5 meV	48,38 4-20 meV	0,9 eV	0,8 eV	0,01 - 1 eV	- 11,6 $6 \cdot 10^{-15}$ - 0,4 eV

Tabelle 2.1: Anregungsquellen für Photoemission (nach [EK85], Linienbreiten aus [Orc77, CL78]).

1. Resonanzlampen, in denen ein Edelgas durch Gasentladung in einen angeregten Zustand gebracht wird, um dann unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung wieder in den Grundzustand zu relaxieren.
2. Charakteristische Röntgenstrahlung, die durch Beschuß geeigneter Materialien mit einem Elektronenstrahl von mehreren keV kinetischer Energie erzeugt wird.
3. Synchrotronstrahlung, die von radial beschleunigten (relativistischen) Elektronen abgestrahlt wird.
4. Laserstrahlung im UV, die z.B. durch nichtlineare optische Prozesse in geeigneten Medien erzeugt werden kann.

In der Praxis werden zur Aufnahme der Valenzbandregion häufig He-Entladungslampen benutzt, die bei 21 eV (He I Linie) emittieren (UPS - Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy). Dagegen erreicht man mit Laseranregung (typisch ≤ 10 eV; wir sehen hier einmal von der Erzeugung höherer Harmonischer ab) lediglich Zustände knapp unterhalb der Valenzbandkante. Mit charakteristischer Röntgenstrahlung lassen sich schließlich auch Innerschalen-Niveaus anregen.

Typischerweise werden dafür die Emission der Al- K_α sowie der Mg- K_α Schalen genutzt. Prinzipiell läßt sich auch die Valenzbandregion mit Röntgenphotonen im Bereich des XUV (X-Ray Ultra-Violet) untersuchen. Allerdings ist der photoelektrische Wirkungsquerschnitt für diese sehr viel kleiner [Zan88]. Neben der geringeren Auflösung, bedingt durch eine um den Faktor 200 größere Linienbreite, entstehen bei der Röntgen-Photoemission (XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy) aus Valenzbandzuständen

²ICN(+H₂O)-Laser: $1,6 \cdot 10^{-3}$ eV; NeF-Laser: 11,6 eV; 1,5 Hz ($=6 \cdot 10^{-15}$ eV) Linienbreite aus [SHH88].

Elektronen sehr hoher kinetischer Energie. Aufgrund der größeren freien Weglänge bei hohen Energien spiegelt ein solches Spektrum dann verstärkt die Volumen- anstatt die Oberflächeneigenschaften der Probe wider (vgl. auch 2.1.4).

Die herausragenden Eigenschaften von Synchrotronstrahlung sind die Durchstimmbarkeit der Photonenenergie über einen großen Bereich sowie schmale Linienbreiten (durch den Einsatz von Monochromatoren). Allerdings ist die Erzeugung der Synchrotronstrahlung mit einem erheblichen technischen Aufwand verbunden. Vorbeschleunigte „Elektronenpakete“ (Elektronenbunche) werden in den eigentlichen Synchrotronspeicherring eingeschossen. Dort werden sie mit Hilfe von Magnetfeldern auf einer geschlossenen Bahn geführt. Der Speicherring besitzt eigentlich die Form eines Vieleckes; an jeder ‘Ecke’ werden die Bunche mit starken Magnetfeldern abgelenkt und die Synchrotronstrahlung entsteht. Aus dem kontinuierlichen Spektrum dieser Dipolstrahlung wird mit Hilfe eines Monochromators die gewünschte Anregungsenergie selektiert. In den geraden Stücken sind ggf. Undulatoren eingebaut, deren quasi-monochromatisches Licht ebenfalls durch einen Monochromator selektiert wird (vgl. Kap. 5). Neben dem Vorteil der durchstimmbaren Anregungsenergie besitzt die Synchrotronstrahlung zusätzliche Eigenschaften. Sie ist gepulst und sie ist in der Ebene des Speicherrings polarisiert. Die Pulsfrequenz hängt von der Anzahl der Bunche im Ring ab (siehe auch Kapitel 4.5).

Durch die Kombination von durchstimmbarer Anregungsenergie mit geringer Linienbreite ist Synchrotronstrahlung die ideale Lichtquelle für Messungen von Linienformen und Bindungsenergieverschiebungen (ESCA - „Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“). Laser sind aufgrund ihrer ultrakurzen Pulse für Untersuchungen von dynamischen Prozessen geeignet. Bei ultrakurzen Pulsen spielt aufgrund der Unschärferelation die minimal erreichbare spektrale Bandbreite eine Rolle. Die vergleichsweise geringe Photonenenergie von Lasern begrenzt allerdings ihren Einsatz in der Photoelektronenspektroskopie auf die Valenzbänder.

2.1.4 Wechselwirkung niederenergetischer Elektronen mit Materie

Zur Interpretation von Photoemissionsexperimenten wird oft das sogenannte Dreistufen-Modell herangezogen, bei dem das Experiment in drei separate, unabhängige Prozesse aufgeteilt wird (siehe z.B. [Hüf95]). Im ersten Schritt findet die Photoionisation statt. Ein Photon wird lokal adsorbiert und ein Elektron abgelöst. Im zweiten Schritt wandert dieses Elektron durch die Probe zur Oberfläche, wo es in einem dritten Schritt durch die Oberfläche ins Vakuum austritt. Die Unterteilung in separate Schritte mag künstlich erscheinen, denn prinzipiell sollte der gesamte Prozeß der Photoionisation (also Anregung, Relaxation und Emission) als ein einziger Schritt betrachtet werden. Die Ergebnisse, die mit diesem Dreistufen-Modell erhalten werden, sind jedoch sehr ähnlich dem wesentlich schwieriger zu behandelnden Einstufen-Modell.

Im Festkörper ist die mittlere freie Weglänge von Photonen i.allg. sehr viel größer als die von Elektronen. Für Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 10 und 1000 eV, wie sie bei der Photoemission erzeugt werden, entspricht die mittlere freie Weglänge im Festkörper nur wenigen Atomlagen. Abb. 2.5 zeigt den Verlauf der experimentell ermittelten Austrittstiefe (mittleren freien Weglängen) von Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie [RG79, Som81]. Bemerkenswerterweise liegen die Datenpunkte für verschiedene Materialien alle auf einer gemeinsamen „universellen Kurve“. Die mittlere freie Weglänge ist durch Elektron-Elektron-Stöße bestimmt. Abgesehen von sehr kleinen Elektronenenergien spielt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung keine Rolle. Für die Austrittstiefe l gilt $l \propto \frac{1}{\text{Im}[-1/\epsilon(q, \varpi)]}$ mit der Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(q, \varpi)$. Demnach sollte, wie die Dielektrizitätsfunktion ϵ , auch die Austrittstiefe materialabhängig sein. Allerdings können für die hier interessierenden Energien die Elektronen im Festkörper näherungsweise durch ein freies Elektronengas beschrieben werden, da die Bindungseigenschaften nicht länger von großer Bedeutung sind³. Entsprechend wird also die Elektronenverlustfunktion durch die Plasmafrequenz bestimmt, die nur eine Funktion der Elektronendichte ist. Der mittlere Elektronenabstand aber ist sehr ähnlich für alle Materialien.

³Die Bindungsenergie eines Valenzelektrons im Festkörper liegt im Bereich von 10 eV. Damit sollte für kinetische Energien unterhalb von 10 eV die Austrittstiefe von den Materialeigenschaften abhängen. Für eine vollständige Beschreibung müssen die Plasmonenresonanzen berücksichtigt werden. Bei Halbleitern hat die Bandlücke einen entscheidenden Effekt auf die Austrittstiefe - insbesondere bei kleinen kinetischen Energien.

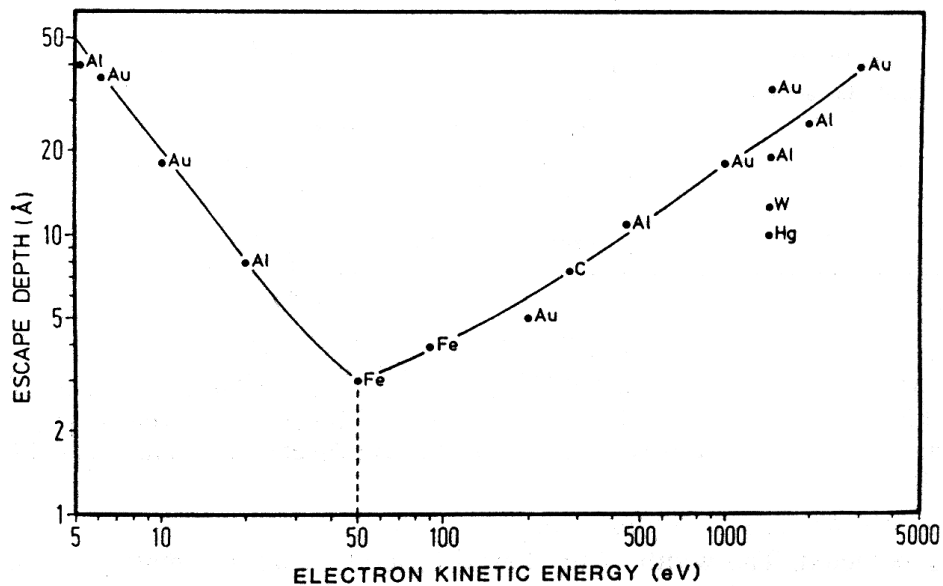


Abbildung 2.5: *Universelle Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie für verschiedene Metalle (aus [Hüf95]).*

Betrachtet man nur diejenigen Elektronen, die den Festkörper ohne vorherigen Stoß verlassen haben, so ist aus Abb. 2.5 abzulesen, daß sie nur einen kurzen Weg bis zur Oberfläche zurückgelegt haben können. Im Minimum dieser Kurve, bei Elektronenenergien von ca. 40 bis 80 eV, kommen die Elektronen aus Tiefen kleiner als 5 Å. Diejenigen Elektronen, die tiefer im Festkörper angeregt wurden, und deshalb auf dem Weg zur Oberfläche einen Teil ihrer kinetischen Energie verloren haben, lassen keine eindeutigen Rückschlüsse auf die ursprünglich besetzten Zustände zu. Sie werden deshalb Sekundärelektronen genannt und tauchen im Photoelektronenspektrum als Untergrund auf. Da ein Primärelektron mehrere Sekundärelektronen erzeugen kann, die dann ihrerseits wieder Elektronen anregen können, nimmt die Intensität des Untergrundes für sehr kleine kinetische Energien stark zu. Die niederenergetische Abrißkante im Untergrund der Sekundärelektronen markiert den Grenzfall für Elektronen, deren Energie gerade noch ausreicht, um den Festkörper zu verlassen. Sie besitzen die kinetische Energie Null.

Die Energieverluste durch Phononenanregung sind klein und können i.allg. unberücksichtigt bleiben, da sie innerhalb der typischen Meßgenauigkeit von 50 bis 100 meV

liegen. Die Anregung von Plasmonen mit einem Energieverlust der Elektronen von bis zu 20 eV ist dagegen nicht zu vernachlässigen und muß bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden.

2.2 Pump-Probe-Technik

2.2.1 Allgemeines

Durch Anwendung klassischer spektroskopischer Methoden lassen sich Aussagen über die energetische Lage und die Wahrscheinlichkeiten von elektronischen Übergängen, z.B. durch Messung von Absorption oder Emission treffen. Die Dynamik der dabei beteiligten Prozesse mag sich auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen, von Nano- bis Femtosekundenbereich, abspielen. Zur Untersuchung von schnellen Prozeßabläufen wird typischerweise die Pump-Probe-Meßtechnik verwendet. Besondere Bedeutung haben diese Methoden mit der Entwicklung und Verfügbarkeit ultrakurzer Laserimpulse gewonnen. Ihre Anwendung in der sog. Femtochemie [Zew88] wurde insbesondere von Zeweil und Mitarbeitern vorangetrieben.

Pump-Probe Techniken haben sich besonders aufgrund der Entwicklung stabiler Laseroszillatoren rasant in den letzten 5 - 10 Jahren etablieren können. Die zugrunde liegende Idee ist es, zwei Lichtimpulse, die idealerweise aus dem identischen Emissionsprozeß (kohärent) stammen, zeitlich zueinander zu verzögern. Der zuerst auf die Probe treffende Puls bewirkt eine elektronische Anregung, der zweite fragt diese Anregung ab. Die zeitliche Verzögerung läßt sich durch eine Weglängendifferenz zwischen Pump- und Probepuls realisieren. Mit einem Strahlteiler wird ein Teil des Laserstrahls abgelenkt, dieser wird über eine variable Verzögerungsstrecke geleitet und die beiden Strahlen werden schließlich auf der Probe räumlich überlagert. Auf der Probe treffen mit einem der Wegstrecke proportionalen Zeitversatz zwei Pulse an, der Pump- und Probepuls. Durch die Verwendung ultrakurzer Anregungs- und Abfragepulse ist es möglich, dynamische Prozesse in Echtzeit zu untersuchen, wie z.B. Fragmentation/Dissoziation, Ladungstransfer, angeregte Zustände etc.

In der vorliegenden Arbeit wird als Nachweis ein Photoelektron benutzt (2PPE⁴). Als Beispiel soll dieses Verfahren anhand der Photoionisation eines angeregten elektronischen Zustandes erläutert werden (s. Abb. 2.6). Im Festkörper sind Zustände bis

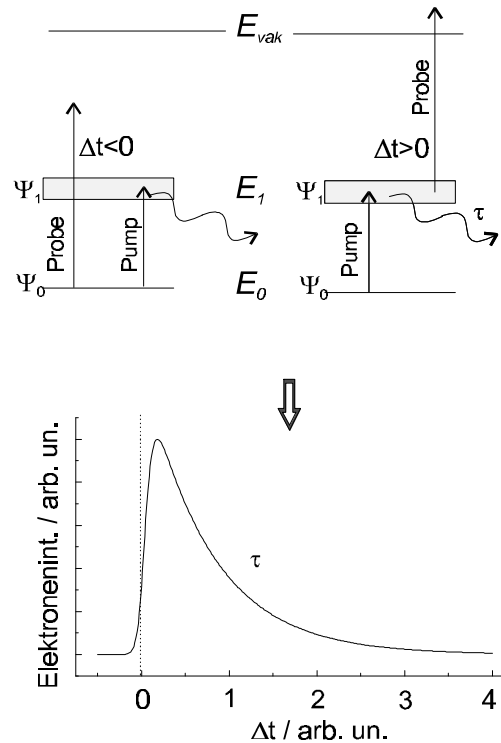


Abbildung 2.6: Pump-Probe Meßprinzip mit dem zu erwartenden Elektronensignal in Abhängigkeit von der Verzögerung Δt zwischen Pump- und Probepuls. Zu negativen Zeiten kommt der Probe- vor dem Pumpimpuls (links). Die energetische Summe beider Pulse ist für eine Ionisation notwendig; nur für $\Delta t > 0$ wird zuerst ein angeregter Zustand besetzt und dann ionisiert. Abhängig von der Verzögerungszeit und der Lebensdauer ist der angeregte Zustand bereits wieder relaxiert. Die Verzögerung des Probepulses wird technisch durch eine entsprechende Verlängerung des optischen Wegs realisiert.

zur Fermi-Energie E_F mit Elektronen besetzt - oberhalb E_F existieren nur unbesetzte Zustände bis maximal zum Vakuumniveau E_{Vak} . Oberhalb E_{Vak} existieren keine gebundenen Elektronenzustände. Mit dem Pumpimpuls werden Elektronen aus einem besetzten Zustand Ψ_0 mit Energie E_0 in einen normalerweise unbesetzten Zustand Ψ_1 mit der Lebensdauer τ angeregt. Bei Ankunft des zeitlich verzögerten Probepulses ist nun ein Teil der Besetzung von Ψ_1 bereits wieder in niedrigere Energiezustände relaxiert. Mit dem Probepuls werden Elektronen aus dem angeregten Zustand Ψ_1 über

⁴2PPE - „Two-Photon-Photoelectron-Emission“

die Schwelle E_{Vak} photoemittiert (sofern $h\nu_{Probe} > E_{Vak} - E_1$), wo sie mit geeigneten Detektoren nachgewiesen werden können. Auf diese Weise wird die Besetzung des angeregten Zustandes abgefragt. Die Photonenenergie des Probepulses ist i.allg. so gewählt, daß er alleine keine Ionisation bewirkt. Wir betrachten an dieser Stelle lediglich Einphotonenprozesse. Bei negativer Zeitverzögerung ($\Delta t < 0$), d.h. wenn der Probepuls um Δt vor dem Pumpuls auftritt, bewirkt der Probepuls keine Photoemission. Mißt man das Photoelektronensignal in Abhängigkeit der Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls, so läßt sich daraus die Relaxationzeit des angeregten Zustandes Ψ_1 bestimmen. Die Lebensdauer von Ψ_1 wird durch die Angabe der charakteristischen Zeitkonstante τ beschrieben. τ ist die Zeit, in der das Signal auf I_{max}/e fällt.

Entsprechend der Lichtgeschwindigkeit ($c_0 = 3 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$) benötigt man Verzögerungsstrecken von Zentimetern ($30 \text{ cm} \triangleq 1 \text{ ns}$) für Nanosekundendays bis zu Schrittweiten von $< 1 \mu\text{m}$ im Femtosekundenbereich ($0,3 \mu\text{m} \triangleq 1 \text{ fs}$). Dies läßt sich mit entsprechend präzisen Delaylines realisieren.

Durch Verwendung hochrepetierender Lasersysteme kann bequem bei einer gegebenen Verzögerungszeiteinstellung über viele Pump-Probe-Ereignisse gemittelt werden, bevor die nächste Verzögerungszeit eingestellt wird. Auf diese Weise wird eine gute Statistik in kurzer Zeit erreicht. Idealerweise ist der Anregungsprozeß vollständig reversibel und der Relaxationsprozeß hinreichend schnell, so daß die Anregung bis zum Eintreffen des nächsten Pulsaares bereits wieder abgeklungen ist.

Pump-Probe-Techniken lassen sich in verschiedenster Weise realisieren. Sind im einfachsten Fall durch Aufspalten des Laserstrahls nur die Intensitäten der Pump- und Probepulse verschieden, so lassen sich durch Frequenzverdopplung einer der Strahlen in einem nichtlinearen optischen Kristall unterschiedliche Wellenlängen für Pump- und Probepuls erzeugen. Für den Fall, daß Photoelektronen gemessen werden, spricht man dann von Zweifarben-Zweiphotonen-Photoemissionsexperimenten (2C-2PPE).⁵

Untersucht man Prozesse, deren Dynamik sich in einem Zeitbereich abspielt, der in der Größenordnung der verwendeten Pulsdauer oder sogar kürzer als diese ist, so muß für die Bestimmung der Lebensdauer das zeitliche Pulsprofil von Pump- und Probepuls berücksichtigt werden. Als Pump-Probe-Signal erhält man in einer ersten Näherung

⁵2C-2PPE - „Two-Color Two-Photon Photoemission“

einen Signalverlauf $S(t)$, der sich aus der Faltung des Pumpimpulses, gefaltet mit der Lebensdauer des Zustandes und dem Probestimpuls ergibt. Für den zeitlichen Verlauf der Besetzung $n_1(t)$ des Anregungszustandes E_1 , der mit dem Pumpimpuls mit Intensität $I_{Pump}(t)$ populiert wird und die Lebensdauer τ hat, wird häufig folgende Abhängigkeit angenommen:

$$n_1(t) \propto \int_{-\infty}^t dt' I_{Pump}(t') e^{-\frac{(t-t')}{2\tau}} \quad (2.18)$$

Der Signalverlauf $S(t)$ ergibt sich aus der Faltung zwischen dem Anregungszustand $n_1(t)$ und dem Intensitätsprofil des Probestimpulses:

$$S(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' n_1(t') I_{Probe}(t - t') \quad (2.19)$$

Der Zeitpunkt halber Signalthöhe eines langlebigen Anregungszustandes wird hierbei als zeitlicher Nullpunkt ($\Delta t = 0$) definiert [CZZ95]. Die Kreuzkorrelation der Pulse entspricht einem Pump-Probestignal mit unendlich kurzer Lebensdauer des angeregten Niveaus. Diese Betrachtung ist allerdings nicht ganz korrekt, da zur Bestimmung des zeitlichen Nullpunktes die Kohärenz zwischen den beteiligten Zuständen berücksichtigt werden muß. Dabei wird die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix mit Hilfe der optischen Blochgleichungen beschrieben (siehe z.B. [FRP96]).

2.2.2 2C-2PPE mit Laser- und Synchrotronpulsen

Mit den folgenden Betrachtungen sollte das prinzipielle Interesse an Experimenten mit zeitkorrelierten Laser- und Synchrotronpulsen motiviert werden sowie die Herausforderung dieser experimentellen Methode im Hinblick auf fundamentale physikalische Fragestellungen aufgezeigt werden. Für die vorliegende Arbeit haben diese Experimente jedoch eher perspektivischen Charakter, da der Aufbau der „MBI Nutzer-Facility“ zum Ende dieser Doktorarbeit noch nicht abgeschlossen war.

Ein Zweifarben Pump-Probe-Experiment ist prinzipiell für alle Photonenenergien sinnvoll, die in der Gegend gebundener elektronischer Zustände oder molekularer

Schwingungen etc. des Materials liegen. Das können Energien im IR/VIS/UV, also typische Laserphotonenenergien etwa zur Untersuchung der Valenzelektronen (das ist ein zentraler Punkt der vorliegenden Arbeit) sein. Es lassen sich aber auch ohne Einschränkung zeitkorrelierte Experimente mit Innerschalenanregungen bei Verwendung entsprechend hochenergetischer Photonen (VUV/XUV) durchführen. In der Literatur finden sich jedoch fast ausnahmslos Experimente, die mit zeitkorrelierten, zumeist fs oder ps, Laserimpulsen im VIS/UV durchgeführt worden sind. Das liegt an der kommerziellen Verfügbarkeit der entsprechenden leistungsstarken Lasersysteme. Entsprechend kurze VUV- bzw. XUV-Pulse sind i.allg. nicht verfügbar - zumindest nicht mit der gewünschten Wellenlängendurchstimmbarkeit und Intensität. In Kapitel 2.2.4 wird eine kurzer Überblick über die Möglichkeiten zur Erzeugung von VUV/XUV-Pulsen gegeben.

Als Beispiele für Experimente zur Femtosekunden-Dynamik in kondensierter Phase seien die 2C-2PPE Untersuchungen zur Elektronendynamik in Metallen („hot electrons“) [ONP97, Wol97, KHW98], angeregten elektronischen Zuständen (Adsorbate [HIK98], Bildpotentiale [HSR97]) sowie Echtzeituntersuchungen von femtosekunden-IR-induzierten Bindungsbrüchen in Adsorbatsystemen mittels zeitkorrelierter Summenfrequenzerzeugung (SFG - Sum Frequency Generation) [HBK99] genannt.

Die Kombination von Laserimpulsen mit Synchrotronpulsen eröffnet die Möglichkeit, kombinierte bzw. zeitkorrelierte Zweifarbenexperimente durchzuführen, wobei gleichzeitig sowohl Innerschalen als auch Valenzanregungen untersucht werden können. Das allerdings setzt hinreichend kurze Synchrotronpulse voraus, wie sie an Speicherringen der 3. Generation zur Verfügung stehen. Grundsätzlich kann jede der beiden Lichtquellen entweder das System anregen (Pumpimpuls) oder abfragen (Probepuls). Man kann sich auch kompliziertere Anordnungen vorstellen, beispielsweise Dreifarbenexperimente (3C-PES)⁶.

⁶Ein 3C-PES Experiment wird insbesondere dann sinnvoll sein, wenn der nach einem 2C-Prozeß entstandene Endzustand mittels Synchrotronstrahlung identifiziert werden soll. Dazu müssen Laserpulse und Synchrotronpulse nicht notwendigerweise exakt zeitkorreliert sein. An dieser Stelle dient das Synchrotron lediglich als „cw Lampe/Detektor“ im VUV/XUV Bereich; die dynamische Information steckt in der Laseranregung und -abfrage. Man mag dabei beispielsweise an chemische Reaktionen an Oberflächen denken, die über einen Zwischenzustand (nach entsprechender resonanter Laseranregung) ablaufen. Eine andere Möglichkeit ist die Untersuchung von Isomerisationsprozessen komplexerer organischer Moleküle, sofern diese über entsprechende Zwischenzustände ablaufen und nicht zu schnell

Erfolgt in einem 2C-2PPE Experiment die Anregung mit dem Laserpuls und die Abfrage mit dem Synchrotronpuls, so ist das dem klassischen Laser-Laser Pump-Probe-Experiment sehr ähnlich (s. Kap. 2.2.1). Durch den unabhängig und kontinuierlich über einen weiten Energiebereich durchstimmbaren Synchrotronpuls ergeben sich jedoch eine ganze Reihe von neuen Perspektiven. So erhält man in vielen Fällen erst bei geeignet hoher Photonen-Anregungsenergie für den Ionisationsprozeß (d.h. in diesem Fall für die Emission transient angeregter Elektronen) ausreichende Wirkungsquerschnitte⁷. Eine kontinuierliche Durchstimbarkeit ist zudem unerlässlich für die Bestimmung der elektronischen Bandstruktur (auch transienter Zustände)⁸. Schließlich ist es denkbar, eine laserinduzierte, transiente, in der Regel geometrische Änderung der Grundzustandskonfiguration anhand der Verschiebung der Innerschalen-Bindungsenergie des betreffenden Atoms zu identifizieren⁹. Dies basiert auf der Tatsache, daß atomare Innerschalen-Bindungsenergien sich je nach chemischer und struktureller Umgebung des betreffenden Atoms verändern können (ESCA - „Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“). In den hier angestrebten Experimenten soll versucht werden, diese transiente „chemische Verschiebung“ zeitaufgelöst zu messen.

Ein weiterer Aspekt ist die Identifizierung von Abschirmungsphänomenen, verur-

sind.

⁷Das ist insbesondere für die C-2p Niveaus in organischen Molekülen wesentlich [SKE84]. Die Untersuchung konjugierter organischer Polymerfilme mittels 2C-2PPE zur Dynamik des Exzitonenzufalls nach Laseranregung sowie der Identifizierung der absoluten Bindungsenergien der beteiligten Zustände ist geplant [LKW99]. Typische Lebensdauern in diesen organischen Halbleitern sind in der Größenordnung einiger 10 ps [KSC98].

⁸In Kapitel 6.1 wird über unsere ersten Experimente zu angeregten Zuständen in Halbleitern berichtet. Generell besitzen diese aufgrund der Bandlücke Lebensdauern in der Größenordnung von einigen 10 ps. Es ist geplant, die Dynamik von Grenz- und Oberflächenzuständen zu untersuchen bzw. mit unterschiedlichen Adsorbaten gezielt Oberflächenzustände zu beeinflussen. Durch die freie Wahl der Anregungsenergie ist die Oberflächenempfindlichkeit variierbar, und es können auch innere Grenzflächen untersucht werden. (Zusammen mit W. Jägermann, HMI). Vgl. Kap. 6.1.

⁹(a) Solche transienten ESCA Experimente an den unter Fußnote 7 genannten Molekülen sind gegenwärtig in Vorbereitung. Die strukturelle Änderung resultiert aus einer Planarisierung des Moleküls nach optischer Anregung bzw. Elektroneninjektion (Polaronen).

(b) Es ist geplant, den Einfluß einer transienten optischen Anregung in OOTFs (s. Kap. 6.3) auf Innerschalen-Bindungsenergien des Substrats zu untersuchen.

sacht durch transient angeregte Valenzelektronen (transient electron screening). Dies kann sich beispielsweise durch eine Verschiebung von Innerschalenresonanzen („resonant PES“) mit anschließender Autoionisation bemerkbar machen [LIK96]. Auch mögen sich die Quanteninterferenzen zwischen Autoionisations-Elektronen und direkten Elektronen vom nichtangeregten Valenzsystem unterscheiden.

Es liegt natürlich auf der Hand, daß etwa die genannten Untersuchungen zur Femtosekunden-Dynamik heißer Elektronen etc. nicht mit zeitkorrelierten Laser-Synchrotronpuls untersucht werden können, da die Synchrotronpulsbreite im besten Falle (3. Generation von Speicherringen; s. Kap. 5.3) ~ 20 ps beträgt. Selbst in Kombination mit Femtosekunden-Laserimpulsen wird die maximale zeitliche Auflösung des Experiments durch die Synchrotronpulsbreite bestimmt sein. Die Stärke zeitkorrelierter Laser-Synchrotronexperimente - zumindest zum gegenwärtigen Zeitpunkt - liegt also sicherlich (noch) nicht in der ultimativen Zeitauflösung. Zunächst wird man sich mit dynamischen Prozessen auf der Pikosekunden-Zeitskala zufrieden geben müssen; jedoch eröffnet der Zugang innerer Schalen prinzipiell neue Informationen über das zu untersuchende System. Diese Untersuchungen auch auf der Femtosekunden-Zeitskala durchführen zu können, wird eine der großen technischen Herausforderungen der nächsten Jahre sein¹⁰.

Erfolgt die Anregung aus dem Grundzustand mit einem Synchrotronphoton und die Abfrage mit einem zeitkorrelierten Laserphoton, so können jetzt Elektronen aus Rumpfniveaus in normalerweise unbesetzte Valenzzustände angeregt werden. Der erste Schritt in einem 2C-2PPE Prozeß wird somit auf die Absorption von VUV bzw. XUV Photonen erweitert. Damit kann sowohl die absolute energetische Lage der beteiligten Zustände, als auch deren Lebensdauer (sofern sie nicht zu kurz ist) bestimmt werden. Darüber hinaus bietet sich hier prinzipiell die Möglichkeit, das Abschirmverhalten transient angeregter Valenzelektronen in Gegenwart eines Innerschalenlochs zu untersuchen. Diese Screening-Effekte sind nicht zuletzt von großer Bedeutung für ein fundamentales Verständnis der oben genannten chemischen Verschiebung der Innerschalen-Bindungsenergien [MN95]. Generell besteht die Möglichkeit, die Auswirkung einer korrelierten Laseranregung (d.h. einer „Störung“ des Valenzbereiches) auf Multielektronen-Effekte zu untersuchen.

¹⁰Das geeignete Werkzeug hierfür ist sicherlich der „Free-Electron-Laser“ (FEL), aber auch für Synchrotron Speicherringe gibt es Ideen zur Pulsverkürzung (s. Kap. 2.2.4).

Als Beispiel sei hier die Untersuchung von sog. PCI (Post Collisional Interaction)-Effekten genannt. Innerschalen Anregungsenergien in der Nähe der Austrittsarbeit (bzw. des Ionisierungspotentials) führen im extremen Fall zu einem „freien“ Elektron sehr geringer kinetischer Energie, gefolgt von einem Augerzerfall, bei dem das im Anregungsprozeß generierte Innerschalenloch wieder gefüllt wird. In diesem Fall beobachtet man, daß sich die kinetische Energie des langsamen Elektrons (des Anregungsschrittes) zu Gunsten der kinetischen Energie des Augerelektrons vermindert. Dieser als PCI bezeichnete Effekt hängt damit zusammen, daß das Schwellenelektron eine attraktive Wechselwirkung mit den zwei generierten Valenzlöchern spürt; die dabei freiwerdende Energie wird auf das Augerelektron übertragen. Bei gleichzeitiger Laseranregung der Valenzelektronen sollte sich der Effekt der PCI quantitativ variieren lassen, was beispielsweise zu einer Anziehung zwischen Schwellenelektron und Valenzlöchern, also zu einer erhöhten kinetischen Energie des Augerelektrons, führen könnte.

Ein weiteres Resonanzphänomen, dessen Verhalten in Gegenwart einer Laser-Valenzanregung interessant erscheint, ist die gleichzeitige Beobachtung normaler Augerelektronen und sog. Auger-Raman-Elektronen nach resonanter Anregung in einen Adsorbatzustand oberhalb der Substrat-Fermienergie [KSC98]. Dann kann nämlich anhand des Verschwindens des „Raman-Beitrags“ der Ladungstransfer, d.h. das Tunneln des angeregten Elektrons in das Substrat identifiziert werden¹¹. Man kann sich nun vorstellen, diesen Ladungstransfer bzw. den kohärenten Anteil der Anregung durch zeitkorrelierte Laseranregung zu modifizieren. An dieser Stelle soll jedoch betont werden, daß gerade die zuletzt skizzierten Experimente zunächst rein qualitativen Charakter besitzen, in dem Sinne, daß Änderungen in Anwesenheit der zeitkorrelierten Laseranregung identifiziert werden sollen (also ohne Zeitverzögerung), um an dieser Stelle ein prinzipielles Verständnis der komplexen Multielektronen-Prozesse zu erlangen.

¹¹Die Beobachtung solcher Phänomene wird erst durch die hohe Energieauflösung und die hohen Photonenflüsse an Synchrotrons der 3. Generation möglich (s. Kap. 5.3), wie es auch an der MBI-Beamline bei BESSY II der Fall sein wird. In dem konkreten Fall ist die Anregungsenergie so präzise, daß die Wechselwirkungszeit des Photons vergleichbar oder größer als die Lebensdauer des resonanten Zustands ist [DTM95, KNW96].

2.2.3 Technische Aspekte der Kombination von Laser- und Synchrotronpulsen

Im Kapitel 2.2 haben wir die Grundidee der 2C-2PPE skizziert, ohne jedoch die verschiedenen technischen Aspekte beleuchtet zu haben. Im folgenden werden einige spezielle Fragen zu Pump-Probe Experimenten mit kombinierter Laser- und Synchrotronstrahlung behandelt. Es wird auf die grundsätzlichen Schwierigkeiten eingegangen, die sich aus der Synchronisation unabhängiger Lichtquellen mit unterschiedlichen Repetitionsraten ergeben.

Gerade bei der Untersuchung schneller Prozesse ist es nötig, geeignet kurze Pulsdauern verfügbar zu haben. Daher wurde dieses Feld bisher fast ausschließlich von Kurzpulslasern abgedeckt. Hier kann man - wie in 2.2 erläutert - eine zweite Farbe durch Erzeugung von höheren Harmonischen in einem der Strahlarme generieren. Damit stehen zwei Lichtpulse unterschiedlicher Wellenlänge mit zueinander fester Zeitbeziehung zur Verfügung. D.h. beide Pulse sind „naturgemäß“ zeitkorreliert. Der starren Zeitkorrelation stehen allerdings auch einige Einschränkungen gegenüber, die die Erzeugung höherer Harmonischer mit sich bringt. Da die Harmonischenerzeugung in diskreten Schritten geschieht, ist eine Durchstimmbarkeit der Wellenlänge nur sehr eingeschränkt möglich. Außerdem nimmt die Intensität zu höheren Photonenenergien aufgrund der geringen Konversionseffizienz der einzelnen Prozesse stark ab. Somit ist es nicht möglich, z.B. die Bindungsenergien des C_{1s} - und O_{1s} -Niveaus (~ 285 eV bzw. ~ 540 eV) zu erreichen. Verwendet man zwei „unabhängige“ Lichtquellen, so sind zwar die Wellenlängen frei wählbar, jedoch ist eine feste Zeitkorrelation der Lichtpulse dann nicht mehr gegeben. Insbesondere mag sich eine zusätzliche Schwierigkeit daraus ergeben, daß eine oder beide Quellen einen gewissen zeitlichen Jitter aufweisen. (Als Jitter wird hier die Abweichung von der idealen periodischen Zeitstruktur bezeichnet.) Für solche Fälle sind also sehr hohe Anforderungen zu stellen an eine brauchbare, d.h. mit hoher Präzision arbeitende, Synchronisation.

Letztere Punkte treffen allesamt auf das hier beschriebene Experiment kombinierter Laser- und Synchrotronanregung zu. Der Laserjitter ist i. allg. zu vernachlässigen. Die Synchrotronpulse jittern jedoch beachtlich relativ zu ihrer Sollposition, die durch einen Quarzreferenzoszillator präzise vorgegeben wird. Bei einer Synchronisation auf diesen Referenzoszillator ist das Jittern der Synchrotronpulse als Abweichung von einer

idealen Synchronisation intrinsisch stets vorhanden. Da nämlich die Elektronenbunche untereinander wechselwirken, besitzt der Zug von im Speicherring umlaufenden Synchrotronbunchen eine komplexe Eigendynamik. Die Messung dieses Jitters wird in Kapitel 4.9.1 genauer beschrieben.

Aus den stark unterschiedlichen Repetitionsfrequenzen der Synchrotronstrahlung im Multibunch (500 MHz) und Singlebunch (4,8 MHz bei BESSY I bzw. 1,25 MHz bei BESSY II) ergibt sich der Wunsch, ein Lasersystem mit jeweils angepaßter Repetitionsfrequenz einzusetzen. Technisch ist dies möglich. Mit einem „Cavity-gedumpten“ Laser läßt sich eine Frequenz von 4 bzw. 1,25 MHz verwirklichen. Dabei läuft ein Puls mehrfach im Resonator um und wird verstärkt, bis er durch ein entsprechendes Element (Pockelszelle oder akusto-optischer Modulator) herausgeschaltet wird. Siehe z.B. [RUP93]; dort werden mit einem Ti:Sa-Lasersystem 50 fs Pulse mit einer Pulsenergie von 100 nJ bei einer Repetitionsrate von 950 kHz verwirklicht. Eine hohe Repetitionsrate von 500 MHz (das entspricht einer Resonatorlänge von 30 cm) ist prinzipiell mit einem Kerrlinsen-modengekoppelten Laser (vgl. Kap. 4.1.1) möglich. So ist in [RF94] ein Ti:Sa-Laser beschrieben, der bei 100 fs Pulse mit einer Pulsenergie von 0,4 nJ bei einer Repetitionsfrequenz von 1 GHz liefert.

Generell muß allerdings berücksichtigt werden, daß in einem Pump-Probe Experiment das Signal in erster Näherung proportional zur Pulsenergie ist. Folgendes einfaches Rechenbeispiel soll dies verdeutlichen. Es wird näherungsweise angenommen, daß die gemittelte Ausgangsleistung für ein Laseraktives Material (z.B. Ti:Sa in den oben genannten Beispielen) etwa konstant ist. (Natürlich ist die Zerstörschwelle bei kurzen Pulsen niedriger, aber hier wird in erster Näherung nur die thermische Belastung des Materials betrachtet.) Damit verhalten sich die Pulsenergien umgekehrt proportional zur Repetitionsfrequenz. Der Einfachheit halber sei hier davon ausgegangen, daß Pump- und Probepuls jeweils die gleiche Repetitionsfrequenz und Energie besitzen und der Grund- sowie der transient angeregte Zustand Ψ_0 und Ψ_1 denselben Ionisationsquerschnitt besitzen (s. Abb. 2.7).

E_i bezeichnet die Pulsenergie eines Pump- und Probepulses. Vereinfacht wird hier für beide identische Energie angenommen. Dann gilt mit der Pulswiederholfrequenz f :

$$f \cdot E_i = const. \quad (2.20)$$

Wir betrachten die Anzahl N_1 der pro Pumpimpuls vom Grundzustand Ψ_0 mit Besetzung

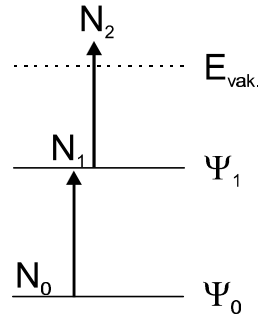


Abbildung 2.7: Betrachtung für eine Paar von Pump- und Probepuls mit Energie E_i . N_0 bzw. N_1 bezeichnet die Besetzung der Zustände Ψ_0 und Ψ_1 . N_2 bezeichnet die im Pump-Probe-Experiment photoemittierten Elektronen.

N_0 in das Niveau Ψ_1 angeregten Elektronen:

$$N_1 = N_0 \cdot E_i \quad (2.21)$$

Vom Probepuls werden dann eine Anzahl an Elektronen N_2 über das Vakuumniveau photoemittiert:

$$N_2 = N_1 \cdot E_i \quad (2.22)$$

$$\text{d.h. } N_2 = N_0 \cdot E_i^2 \quad (2.23)$$

Die pro Sekunde in einem Pump-Probe-Experiment photoemittierten Elektronen sind dann:

$$f \cdot N_2 = f \cdot N_0 \cdot E_i^2 = N_0 \cdot \text{const.} \cdot E_i \quad (2.24)$$

Das bedeutet, daß die Anzahl der in einem Pump-Probe-Experiment pro Sekunde emittierten Elektronen proportional der Einzelpulsenergie E_i ist.

Das heißt, man wird eher eine niedrige Repetitionsrate in Verbindung mit einer hohen Pumpenergie bevorzugen. Dies natürlich nur in sinnvollen Grenzen, so daß eine Sättigung des angeregten Zustandes oder Zerstörung der Probe nicht eintritt. Der Singlebunch-Modus, in dem ein einzelner, stärker¹² gefüllter Bunch im Speicherring umläuft, wird also für kombinierte Laser-Synchrotron Pump-Probe-Experimente bevorzugt sein.

¹²Im Vergleich zum Multibunch-Modus.

Es sind daneben aber auch Experimente denkbar, in denen lange Relaxationszeiten - bis maximal der Synchrotronrepetitionsrate im Singlebunch von 800 ns bei BESSY II - von Bedeutung sind, ohne besonders hohe Pulsenergien bei der Anregung zu benötigen. In einem solchen Fall kann mit einem Pulspicker gearbeitet werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Ti:Sa-Laser mit ca. 80 MHz Repetitionsfrequenz würde dann bei BESSY II jedoch nur ein Bruchteil von $\frac{1}{60}$ (bzw. $\frac{1}{16}$ bei BESSY I) der zur Verfügung stehenden Laserenergie genutzt. Für das in Kap. 6.1.2 beschriebene Experiment an Halbleiteroberflächen hätte ein Pulspicker die Beobachtung der Dynamik der Oberflächenphotospannung von einem Zeitraum von 13 ns - der Periodendauer der Laser-Pumpimpulse - bis auf die Bunchumlaufzeit von 208 ns erhöhen können (s. Kap. 4.5).

2.2.4 Alternative Techniken zur Erzeugung ultrakurzer VUV/XUV¹³-Pulse: Überblick und Ausblick

Wir werden in Kapitel 4.9 zeigen, daß bei BESSY I eine Genauigkeit von 18 ps (relativ zum Masterszillator) erreicht worden ist. D.h. wir können bei BESSY II kombinierte Laser-Synchrotronexperimente mit einer zeitlichen Auflösung von ca. 30-40 ps durchführen. (Das ergibt sich aus den Eigenschaften der Regelung und aus der erwarteten Pulsbreite von ca. 30 ps für BESSY II.) Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, besteht selbst mit Synchrotronpulslängen in der Größenordnung von einigen 10 ps, wie sie an Speicherringen der 3. Generation erreicht werden, noch eine erhebliche Einschränkung der zu untersuchenden Prozesse hinsichtlich der Zeitskala auf der sie ablaufen. Die Entwicklung von Quellen zur Erzeugung von fs-Pulsen im XUV/VUV stellt daher eine entscheidende Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten dar. Im folgenden soll ein Überblick gegeben werden über die in den nächsten Jahren zu erwartenden Entwicklungen zu kurzen Pulsen im VUV/XUV. Dazu gibt es unterschiedliche Ansätze. So wird zum einen versucht, die Photonenenergie der Laserpulse durch Generation von höheren Harmonischen zu erhöhen. Zum anderen wird versucht Femtosekunden-

¹³VUV - „Vakuum Ultra Violet“ bezeichnet den Spektralbereich von ~ 200 nm bis ca. 50 nm (entsprechend 6 bis 25 eV).

XUV - „X-Ray Ultra Violet“ bezeichnet den Spektralbereich unterhalb 50 nm (entsprechend > 25 eV). (Die Grenzen sind nicht exakt festgelegt.)

pulse mit Synchrotronstrahlung zu erzeugen. Mit dem „Free Electron Laser“ (FEL) schließlich wird versucht, ebenfalls kurze Pulse (sub-ps) mit hoher Spitzenleistung im XUV zu erzeugen.

Gerade im Bereich der 2C-2PPE ist die Wellenlängenkonversion eine häufig angewendete Technik. Durch die Verwendung von nichtlinearen Kristallen - z.B. LBO (Lithium-Triborat) oder BBO (Beta-Barium-Borat) - wird typischerweise eine minimale Wellenlänge von ~ 190 nm erreicht. Unterhalb von 160 nm ist LBO nicht transparent (BBO: 200 nm), so daß für kleinere Wellenlängen die Harmonischenerzeugung im Gasjet verwendet wird (s. z.B. [BL93]). Damit werden Photonenenergien bis zu 460 eV erreicht [CRW97]. Eine Anwendung findet sich zum Beispiel in [HS89] (vgl. auch Kap. 6.1.3). Hier wird in einem Pump-Probe Experiment als Probepuls ein frequenzverdoppelter Dye-Laserpuls (1,78 eV, 850 fs) zur Erzeugung der sechsten Harmonischen (10,72 eV) durch einen Xe-Gasjet geleitet. Ein prinzipieller Nachteil der Frequenzverdopplung von Laserstrahlung liegt in der stark abnehmenden Intensität zu höheren Harmonischen sowie der fehlenden Möglichkeit, die Photonenenergie kontinuierlich und über größere Bereiche abzustimmen.

Ein anderer Ansatz ist die Erzeugung von fs-Synchrotronpulsen, bei dem die Wechselwirkung eines fs-Laserpulses mit dem im Speicherring umlaufenden Elektronenbunch genutzt wird. Bei dieser erstmals von Zholents et al. [ZZ96] beschriebenen Methode wird im Undulator (der Wechselwirkungszone zwischen Elektronen und Licht) ein fs-Laserpuls mit dem Elektronenbunch synchron eingestrahlt. Dabei wird nun ein Bruchteil der Elektronen des Bunches energetisch moduliert, nämlich nur ein Bruchteil entsprechend der Ausdehnung des Laserpulses. Die Modulation in dieser „dünnen Scheibe“ von Elektronen kann aufgrund des hohen elektrischen Feldes, welches in einem ultrakurzen Laserpuls herrscht, mehrere Größenordnungen über der normalen Energiefluktuation in einem Bunch liegen. Die energetische Modulation der Elektronen kann dann z.B. an einem Dipolmagneten in eine transversale Auslenkung umgesetzt werden. Entsprechend der unterschiedlichen Energien werden die modulierten Elektronen in einem anderen Winkel abstrahlen als die übrigen Elektronen des Bunches. Mit einer Blende kann schließlich die „Untergrundstrahlung“ der nichtmodulierten Elektronen abgeblockt werden und, man erhält einen Synchrotronpuls mit Pulslängen ähnlich der des zur Wechselwirkung genutzten Laserpulses. Ein erster erfolgreicher Test dieser Methode erfolgte an der „Advanced Light Source“ (ALS) in Berkeley [SBG98]. Eine

Anwendung dieser Methode an BESSY II ist beschrieben worden [Kah97]. Erste Tests dazu sollen am Speicherring „DELTA“ der Universität Dortmund durchgeführt werden [KMW98].

Eine weitere Möglichkeit der Erzeugung kurzer Pulse im Pikosekunden- oder Subpikosekundenbereich bietet der „Free Elektron Laser“ (FEL) (für eine Einführung s. [Wil92]). Vom Aufbau her ist ein FEL ein Elektronen-Linearbeschleuniger, an dessen Ende sich ein Undulator befindet. Im Unterschied zum Undulator in einem Synchrotronspeicherring sind hier die Parameter jedoch so gewählt, daß die Wechselwirkung zwischen Elektronenbunch und erzeugtem Licht wesentlich stärker ist. Da die Elektronen keine Zerstörschwelle (wie andere Lasermedien) besitzen, lassen sich mit FELs sehr hohe Pulsintensitäten erreichen. Im Wellenlängenbereich $\lambda \geq 200$ nm, in dem bereits eine Reihe von FEL betrieben werden, ist es möglich, einen Laseroszillator aufzubauen¹⁴, da es für diese Wellenlänge Spiegel für senkrechte Reflektion gibt. Dies ist nicht der Fall für den VUV und Röntgenbereich. In diesem Wellenlängenbereich wird der FEL daher als „single-pass“ Laserverstärker betrieben. Das zugrunde liegende Prinzip ist die Verstärkung der spontanen Emission, die aus dem Rauschen heraus startet. Dies wird als SASE FEL (Self-Amplified Spontaneous Emission FEL) bezeichnet [KS80, DKS82]. Projekte zur Realisierung eines FEL im VUV/XUV-Bereich befinden sich derzeit im Aufbau - unter anderem an der NSLS (Brookhaven) [BZ95] und bei DESY in Hamburg [DES95, Roß96]. Der bei DESY aufgebaute SASE FEL erreicht eine Pulslänge von 200 fs, die Repetitionsrate ist mit 10 Hz sehr gering [FSS97]. Mit hohen Pulsenergien und Pulslängen um 100 fs sind FELs das ideale Instrument für Pump-Probe Experimente im XUV. Allerdings befinden sich derzeit alle Free Electron Laser für den XUV/VUV-Spektralbereich noch in der Erprobung; einen geregelten Nutzerbetrieb wie bei Synchrotronspeicherringen gibt es noch nicht.

¹⁴Die Repetitionsrate der Elektronenbunche durch den Undulator muß dabei natürlich der Frequenz des Laseroszillators angepaßt sein.

