

2 Experimenteller Aufbau

Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau besteht aus zwei Hauptkomponenten; zum einen aus einer Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer, in der die Proben präpariert und vermessen werden, und zum anderen aus einem Femtosekunden-Lasersystem, welches die Lichtpulse für die zeitaufgelöste Photoemission bereitstellt. Bei der UHV-Kammer handelt es sich um eine Neukonstruktion, die ich im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen habe. Die Neuerungen dieser Kammer bestehen in der Trennung in zwei Unterkammern für Spektroskopie und Präparation sowie ein UHV-Probenmagazin zum schnellen Wechsel der Probe.

Das Lasersystem besteht im Kern aus einem kommerziellen regenerativen Ti:Saphir-Verstärker der Firma Coherent, der Pulsenergien bis $5 \mu\text{J}$ bei maximal 300 kHz Pulsrate liefert. Dies ermöglicht es, zwei optisch parametrische Verstärker gleichzeitig zu pumpen. Somit besteht die Möglichkeit, mit zwei unabhängig voneinander durchstimmbaren Laserpulsen die Photonenenergien optimal auf das zu untersuchende Material und Problem abzustimmen. Die erreichbaren Photonenenergien liegen im Bereich von $0.8 - 5.4 \text{ eV}$ sowie 6 eV bei minimalen Pulsdauern von ca. $35 - 55 \text{ fs}$.

Im Folgenden werden die wichtigsten Bestandteile des experimentellen Aufbaus beschrieben. Eine Auflistung mit genauer Bezeichnung der verwendeten Geräte findet sich in Abschnitt 5.5.2 auf Seite 153. Am Schluss des Kapitels wird ein typischer Messablauf und der Teil der Datenanalyse beschrieben, der allen Messungen gemeinsam ist.

2.1 UHV-Kammer

Abbildung 2.1 zeigt ein Schema der UHV-Kammer. Die Präparation und Charakterisierung der Proben findet im oberen Teil der UHV-Kammer statt, der sog. Präparationskammer (oben rechts). Der Basisdruck beträgt dort $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ und wird von einer Turbomolekularpumpe aufrecht erhalten. Die einzelnen Apparaturen in der Präparationskammer sind die Folgenden.

Das Heizen von Proben auf Temperaturen über 1000 K geschieht mit einer sog. Elektronenstoß-Heizung. Hierbei emittiert ein heißes Wolfram-Filament Elektronen, welche mittels einer Hochspannung auf die Probe beschleunigt werden. Ein Wolfram-Kristall kann z. B. mit einem Emissionsstrom von 160 mA und einer Hochspannung von 1 kV auf 2300 K geheizt werden. Der Abstand zwischen Filament und Probe beträgt dabei nur wenige 0.1 mm , um zu verhindern, dass die Elektronen andere Teile als die Probe treffen und aufheizen oder durch Elektronen-stimulierte Desorption Adsorbate von den Kammerwänden

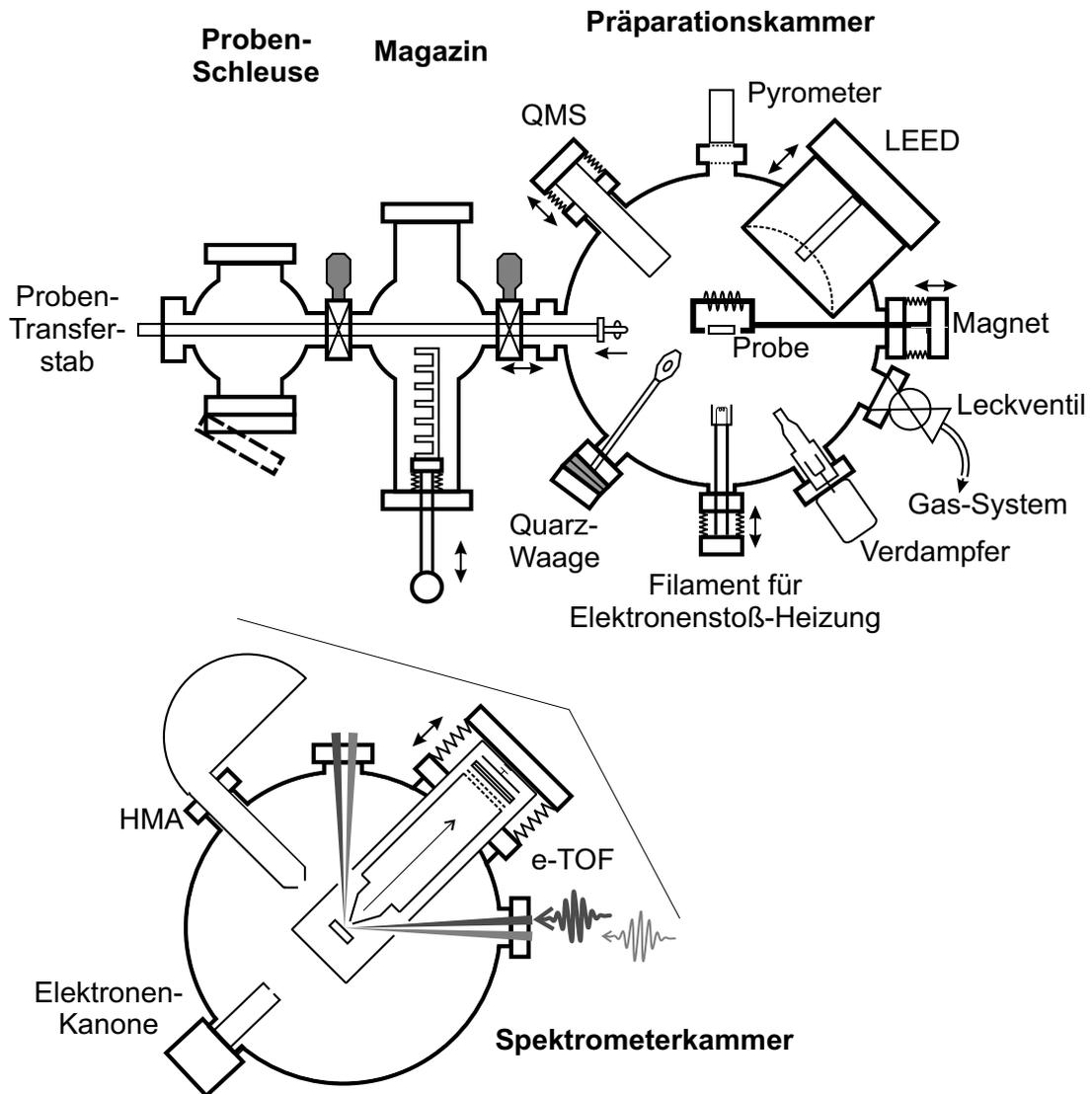


Abbildung 2.1: Die UHV-Kammer besteht aus der Präparationskammer (oben rechts) und der darunter liegenden Spektrometerkammer. Während der Präparation wird die Spektrometerkammer durch ein Schieberventil mit 10 cm Durchmesser abgetrennt. Im Magazin können Proben unter UHV-Bedingungen gelagert werden. Die Probenschleuse erlaubt das Einbringen von neuen Proben, ohne das Vakuum in den anderen Kammerteilen zu brechen.

freisetzen.¹ Mit Hochspannungen von bis zu 1500 V und Emissionsströmen bis zu 200 mA können auch höhere Temperaturen erreicht werden.

Verunreinigungen an der Oberfläche können entfernt werden, indem man durch Ionen-Ätzen die oberen Atomlagen abträgt. Hierzu wird über ein Leck-Ventil ein Edelgas in die Kammer eingelassen (typischerweise Argon), welches in der Ionen-Kanone ionisiert und zur Probe hin beschleunigt wird ($E_{\text{kin}} = 100 \dots 1000$ V). Die schnellen Edelgas-Ionen schlagen dort Atome aus der Oberfläche heraus. Die hierbei erzeugte Rauigkeit wird anschließend durch Heizen der Probe auf einer hohen Temperatur ausgeheilt. Die Temperatur wird so gewählt, dass sich die Atome an der Oberfläche durch Diffusion umlagern können.

Die kristalline Struktur einer Probe kann mit einer LEED (low energy electron diffraction)-Apparatur überprüft werden. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) dient der Aufnahme von Thermo-Desorptions-Spektren (TDS) sowie zur Analyse des Restgas-Spektrums. Gase können durch Fluten der Kammer über ein Leck-Ventil oder als kollimierter Strahl mit einem in Eigenbau [Gah04] realisierten Lochblenden-Dosierer auf der Probe adsorbiert werden. Die Temperatur der Proben kann einerseits über an der Probe befestigte Thermoelemente oder über ein Pyrometer, welches sich gegenüber der Elektronenstoßheizung befindet gemessen werden. Es kamen zwei verschiedene Pyrometer zum Einsatz: Für die Silizium-Messungen das Modell IS5 mit Temperaturbereich von $650^\circ\text{C} - 1800^\circ\text{C}$ und für die Wolfram-Messungen mit Temperaturbereich von $800^\circ\text{C} - 2500^\circ\text{C}$ (beide Firma Impac).

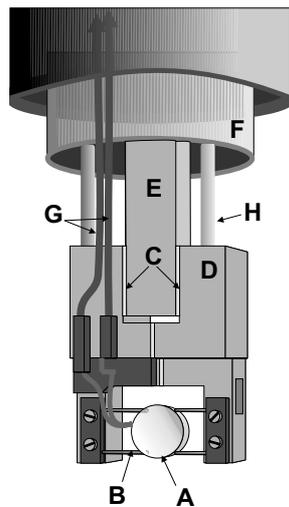
Das Aufdampfen von Metallfilmen geschieht mit zwei kommerziellen wassergekühlten Elektronenstrahl-Verdampfern (EFM3, Fa. Omikron). Diese beinhalten einen Metall-Tiegel (aus Wolfram oder Molybdän), der das zu verdampfende Material enthält und mit einem Elektronenstrahl von bis zu 100 W Leistung geheizt werden kann.

Die Aufdampfrate und die Menge des aufgedampften Materials kann mit einer kommerziellen Quarz-Waage (XTM/2, Fa. Inficon) absolut gemessen werden. Dazu wird die Quarz-Waage vor und nach dem Aufdampfen an die Aufdampfposition gefahren. Während des Aufdampfens wird sie so hinter der Probe positioniert, dass ein Teil des Atomstrahls die Quarz-Waage trifft. Auf diese Weise können Schwankungen der Aufdampfrate erkannt und kompensiert werden.

Ein UHV-Elektromagnet (Eigenbau I. Radu) erlaubt das Magnetisieren von Proben und in Kombination mit einem linear polarisierten Dioden-Laser und einem Polarisations-Detektor auch Messungen des magneto-optischen Kerr-Effekts (MOKE). Laser und Detektor werden hierbei außerhalb des Vakuums an dafür vorgesehene Fenster montiert.

Die untere Kammer (Spektrometerkammer) ist von der oberen durch ein Schieberventil mit Durchmesser 10 cm getrennt. Sie wird durch eine Ionen-Getter-Pumpe sowie eine Titan-Sublimations-Pumpe auf einem Basisdruck von $4 \cdot 10^{-11}$ mbar gehalten. Zur Analyse stehen eine Elektronen-Kanone für Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES, $E_{\text{kin}} \leq 5$ keV) mit einem entsprechenden Hemisphären-Elektronen-Analysator (HMA, $E = 0 \dots 2500$ eV) sowie das Elektronen-Flugzeitspektrometer (Time-Of-Flight-Spektrometer, e-TOF), welches

¹Bei solchen hohen Emissionsströmen arbeitet man im sog. Raumladungsbereich, wo die Elektronen sich gegenseitig durch Coulomb-Abstoßung merklich beeinflussen.



- A) Probe
- B) Tantal-Drähte
- C) Saphir-Scheiben
- D) Kupfer-Blöcke (vergoldet)
- E) Halter
- F) Kryostat
- G) Thermoelement
- H) Stromführung

Abbildung 2.2: Der Probenhalter mit schleusbarem Probenträger (unten) ist an einem kommerziellen flüssig-Helium/Stickstoff-Kryostat angeschlossen. Abbildung entnommen aus [Stä04].

für die zeitaufgelöste Photoemission verwendet wird ($E_{\text{kin}} \leq 10 \text{ eV}$, $\Delta E \approx 10 \dots 35 \text{ meV}$) bereit. Das e-TOF wird in Abschnitt 2.3 ausführlich besprochen.

Die Einkopplung und Auskopplung der Laser-Strahlen erfolgt über je ein MgF_2 -Fenster. MgF_2 hat den Vorteil einer sehr flachen Transmissionskurve im Wellenlängenbereich von 200 – 2000 nm bei einer Transmission von 96%.

Für Messungen mit Silizium muss eine große Anzahl von Proben verwendet werden, da sich die Si-Oberfläche nicht durch Hochheizen oder Ionen-Ätzen in der geforderten Qualität wiederherstellen lässt. Um nicht für jede Messung die gesamte Kammer ausheizen zu müssen, wurde der Probenhalter so konstruiert, dass sich der Teil mit der Probe („Probenträger“) ein- und auskoppeln und durch eine Probenschleuse in das UHV-System einbringen lässt. Um einen gewissen Vorrat an neuen Proben bereithalten zu können, wurde ein Probenmagazin gebaut, welches bis zu 6 Probenträger unter UHV-Bedingungen ($p < 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$) lagern kann. In diesem Magazin werden die eingeschleusten Probenträger bei 120 – 150°C über Nacht ausgeheizt, bevor sie in die Hauptkammer geschleust werden. Der Transfer der Probenträger zwischen den drei Kammern geschieht mit einer Magnet-Schiebedurchführung (Transferstab), die mit einem T-förmigen Zapfen in die Probenträger einklinken kann.

2.1.1 Der Probenhalter

Der zentrale Bestandteil der UHV-Kammer ist der Manipulator mit Probenhalter, welcher zu Beginn dieser Arbeit von mir entwickelt wurde (Abb. 2.2). Die Neuerung im Vergleich zu einem früheren Aufbau [Hot99, Kno97] ist die Transfermöglichkeit der Probe. Der Aufbau besteht somit aus dem Kammer-fixen Probenhalter und einem transferierbaren Probenträger (Abb. 2.3, die Zahlen in runden Klammern beziehen sich im Folgenden auf diese Abbildung). Die Rahmenbedingung für den Probenhalter sind:

1. Probentemperaturen von 30 – 2500 K

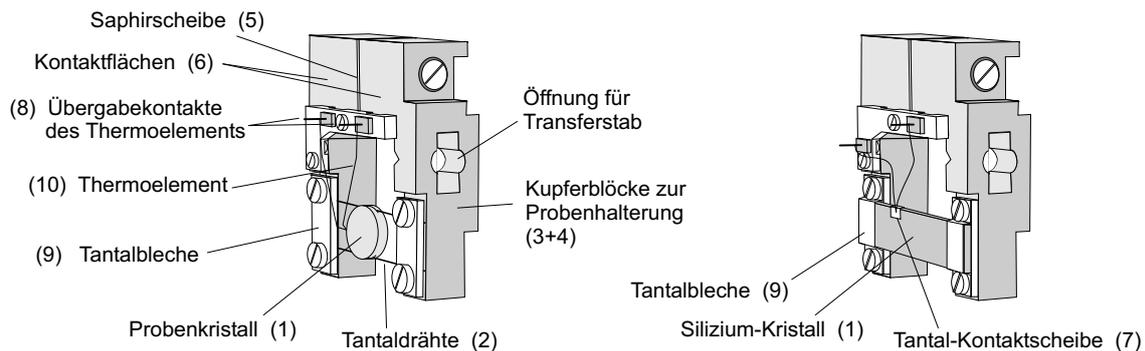


Abbildung 2.3: Der Probenträger (schleusbar), links für Metall-Kristalle, rechts für Silizium-Wafer.

2. Verwendung von ausschließlich nicht-magnetischen Materialien, um eine Beeinflussung der Elektronenbahnen im Flugzeitspektrometer auszuschließen.
3. Im Fall von Silizium-Proben die Vermeidung von Nickel-haltigen Materialien.²
4. Transfermöglichkeit der Probe inkl. Thermoelement, ohne das Vakuum zu brechen.
5. Möglichst geringe Abmessungen, um das Loch in der magnetischen Abschirmung der Flugzeitröhre möglichst klein zu halten und den Transfer durch einen CF40-Flansch (Innendurchmesser 38 mm) zu ermöglichen.
6. Die Probe muss auf ein Potential von -10 bis +1500 V gelegt werden können.
7. Für eine Stromdurchflussheizung muss durch die Probe ein Strom von bis zu 30 A ohne nennenswerte Aufheizung des Probenhalters fließen können.

Um mit einem flüssig-Helium (LHe)-Kryostaten die Probe auf 30 K zu kühlen, ist eine gute thermische Ankopplung des transferierbaren Probenträgers zum fixen Teil des Probenhalters wichtig. Aufgrund seiner hohen thermischen Leitfähigkeit fällt damit die Materialwahl auf Kupfer ($\lambda = 400 \text{ W/cm}^2$), welches vergoldet wird, um die Reflektivität für Wärmestrahlung zu erhöhen. Gute thermische Ankopplung wurde erreicht durch die Verwendung von möglichst großflächigen, polierten Kontaktflächen (6), die durch eine im UHV bedienbare Schraubvorrichtung gegeneinander gepresst werden können.

Proben müssen häufig auf eine bestimmte Temperatur geheizt werden. Dies kann auf zwei Arten bewerkstelligt werden: Die im vorigen Abschnitt beschriebene Elektronenstoß-Heizung wird zur Präparation verwendet, wenn hohe ($> 1000 \text{ K}$) Temperaturen erreicht werden müssen. Diese Heizung ist an der Kammer fest montiert.

Es gibt daher eine zweite Heizvorrichtung, die im Probenhalter integriert ist und wie folgt funktioniert. Metallkristalle werden so eingebaut, dass sie zwischen zwei Tantal-

²Nickel hat eine sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeit in Silizium und verhindert die Ausbildung der Si(111)- 7×7 -Überstruktur [Dol89], welche für das epitaktische Wachstum von Kupfer-Filmen erforderlich ist [Zha98, Ped02].

Drähte (\varnothing 0.4 mm) eingeklemmt sind (siehe Abb. 2.3). Wird durch die Drähte ein Strom von 15 – 20 A geschickt, so werden diese und damit auch der Kristall heiß. Diese sog. Stromdurchflussheizung erlaubt relativ exakte Temperaturänderungen, allerdings mit einer maximalen Heizrate von nur 2 K/s und einer maximalen erreichbaren Temperatur von ca. 1000 K. Silizium-Proben werden direkt in den Probenträger eingespannt, so dass hier der Strom direkt durch den Siliziumkristall fließt (Abb. 2.3 rechts). Proben mit einem spezifischen Widerstand von 10 Ω cm kann man so mit einem Strom von 9 A auf eine Temperatur von 1500 K heizen.

Die Notwendigkeit einer Stromdurchflussheizung hat zur Folge, dass der Probenträger in zwei voneinander elektrisch isolierte Teile, die durch eine Saphirscheibe (5) verbunden sind, unterteilt ist. Der elektrische Kontakt zwischen den beiden Hälften wird ausschließlich durch zwei Tantal- oder Wolfram-Drähte (2), die den Kristall (1) eingespannt halten, hergestellt. Die Drähte werden mit je einem Tantalblech (9) auf den Kupfer-Träger (3+4) gepresst. Bei Verwendung der Stromdurchflussheizung schickt man durch die Haltedrähte einen Strom, so dass sich diese und die Probe erwärmen. Verwendet man die Elektronenstoßheizung um höhere Temperaturen zu erreichen (> 1000 K), so wirken die Haltedrähte als thermischer Widerstand, der die Erwärmung des Probenträgers reduziert. Für den Wolfram-Probenträger wurden zusätzliche Tantal-Bleche als Strahlenschilder um die Kupferblöcke (3+4) montiert.

Zur Messung der Probentemperatur wird ein Thermoelementpaar³ von der Probe kommend auf zwei isoliert montierte Stifte aus Titan (8) gepunktet. Diese pressen beim Einkoppeln des Probenträgers an entsprechende Gegenstücke am fixen Probenhalter (Abb. 2.2). Zwei verschiedene Thermopaare wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

- Typ K (NiCr/NiAl) wurde für Silizium- und Ruthenium-Proben verwendet. Der Vorteil ist eine hohe Thermospannung (und die Verfügbarkeit von elektrischen UHV-Durchführungen gleicher Legierung). Der Nachteil ist die geringe Schmelztemperatur von ca. 1400°C [Ome00, S. Z-16], die eine Verwendung mit Wolfram-Kristallen ausschließt und die Präparation von Ruthenium erschwert. Die Nickel-Kontamination von Silizium-Proben wurde nach [Nis97] durch Verwenden einer Kontaktscheibe aus Tantal (7) vermieden.
- Typ C (W5%Re/W26%Re) wurde für Wolfram-Proben verwendet. Der entscheidende Vorteil ist seine hohe Schmelztemperatur von 3100°C [Goo02, S. 415]. Dieses Thermoelement wurde über einen elektronischen Eispunkt (Newport Omega MCJ-C) mit einem Digital-Multimeter (Keithley DMM2000) ausgelesen. Eine Eichkurve für die Thermospannung findet sich in [Sme96] und wurde bei 60 K durch Messen der thermischen Multilagen-Desorption von Xe auf W(110) und Vergleich mit [Sch93, Ber04] überprüft.

Die beiden Thermopaare liegen gleichzeitig am fixen Probenhalter bereit, so dass zum Wechsel des Thermopaars lediglich der schleubare Probenträger getauscht werden muss.

³Zwei Drähte unterschiedlicher Legierung, die über den Seebeck-Effekt [See22] eine Thermospannung im Mikrovolt-Bereich erzeugen.

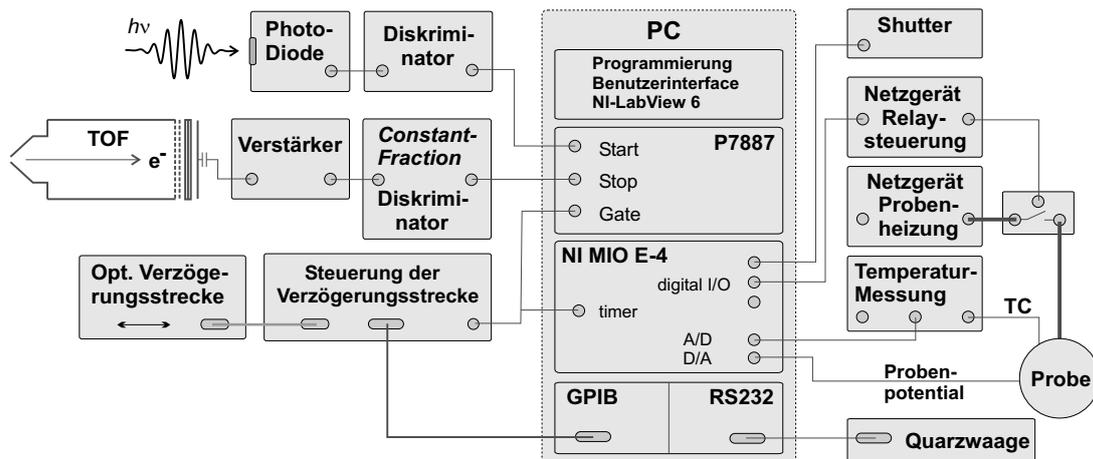


Abbildung 2.4: Schema der Elektronik zur Datenaufnahme. Nach [Gah04].

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Probenhalter wird mittlerweile in drei weiteren Experimenten der Arbeitsgruppe erfolgreich verwendet, so dass die Probenträger zwischen den Experimenten austauschbar sind und folglich Proben mit unterschiedlichen Methoden untersucht werden können.

2.2 Elektronik zur Datenaufnahme

In Abb. 2.4 ist das Schema der Elektronik zur Datenaufnahme gezeigt. Zentraler Teil ist der Messrechner (PC), von dem aus alle Messfunktionen über selbst programmierte Benutzeroberflächen, basierend auf dem kommerziellen LabVIEW-System (National Instruments, Version 6.1), gesteuert werden. Neben der Messkarte zur Flugzeitmessung (P7887) enthält der Rechner noch eine Multifunktions-Messkarte (NI MIO E-1), die 8 Analog-zu-Digital Wandler (A/D, 12 bit) und zwei Digital-zu-Analog-Wandler (D/A, 12 bit) sowie 8 digitale Ein/Ausgänge (I/O) und zwei Zähler (timer) und Pulsgeneratoren bereitstellt. Mit einer Steuer-Karte für den weit verbreiteten GPIB-Bus können diverse Messgeräte angesteuert bzw. ausgelesen werden. Über diesen GPIB-Bus wird auch die optische Verzögerungsstrecke angesteuert, die den Zeitabstand zwischen Pump- und Probepuls der Lasers einstellt (Abschnitt 2.4.5). Synchronisiert mit der Bewegung der Verzögerungsstrecke wird über ein Gate-Signal die Datenaufnahme der Flugzeitmessung aktiviert bzw. deaktiviert. Für die Messung von Referenz-Spektren können Pump- und Probe-Strahl von einer Blende (Shutter) rechnergesteuert blockiert werden. Das Potential der Probe bezüglich Erde und damit bezüglich des geerdeten Spektrometers wird über einen D/A-Ausgang und einen 1 kHz-Tiefpass festgelegt. Die Temperatur der Probe kann entweder mit einem optischen Pyrometer über die RS232-Schnittstelle oder über ein Thermoelement-Paar (TC) ausgelesen werden. Weitere Geräte (nicht gezeigt) sind die Steuerung der Auger-Elektronen-Spektroskopie (D/A und Zähler), des optischen Spektrometers (A/D), des Schrittmotor-gesteuerten Manipulators (RS232), der Quarzwaage (RS232) und des Quadrupol-Massenspektrometers (RS232).

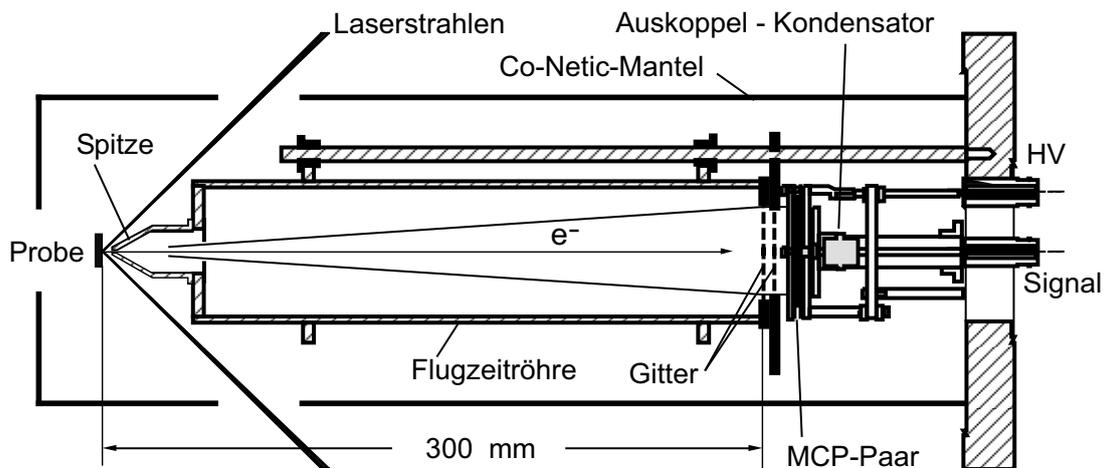


Abbildung 2.5: Das Elektronen-Flugzeitspektrometer.

2.3 Das Elektronen-Flugzeitspektrometer

Sämtliche Messungen der Photoemission erfolgten mit einem Elektronen-Flugzeitspektrometer (Abb. 2.5) [Bal67, Bac75]. Hauptbestandteile sind die feldfreie Flugröhre auf Erdpotential mit einer Länge von 297 mm und ein Elektronen-Detektor am Ende der Flugröhre. Den Anfang der Flugröhre bildet ein Konus mit einer Eintrittsöffnung von 1.5 mm Durchmesser, welcher genau 3 mm vor dem durch den Laser beleuchteten Punkt der Probe positioniert wird, so dass die Elektronen insgesamt eine Flugstrecke von $L = 300$ mm zurücklegen müssen. Um eine konstante und homogene Austrittsarbeit des Spektrometers zu gewährleisten, sind der Eintrittskonus und die Flugzeitröhre mit einer Graphitschicht überzogen (Austrittsarbeit $\Phi_{\text{TOF}} = 4.45$ eV). Durch den Abstand zur Probe und die Größe des Elektronendetektors ergibt sich eine Winkelakzeptanz von $\pm 3.8^\circ$ für das Spektrometer.

Bei dem Detektor handelt es sich um ein Mikrokanalplatten-Paar (MCP) mit einem Durchmesser von 40 mm zwischen dessen Vorder- und Rückseite eine Spannung von 700 V anliegt [Ana91]. Ein auftreffendes Elektron löst in einem Kanal des MCP eine Elektronen-Kaskade aus, ähnlich wie in einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (Channeltron). Diese Kaskade wird als Spannungspuls über einen Auskoppelkondensator auf einen Vorverstärker (außerhalb des UHV, Verstärkungsfaktor 200, Bandbreite 350 MHz) ausgegeben. Damit das primäre Elektron eine Kaskade auslöst, wird die Vorderseite des MCP auf eine positive Hochspannung von 300 V bezüglich der Röhre gelegt. Um einen Felddurchgriff in die Flugzeitröhre zu verhindern, existiert zwischen dem Abschlussgitter der Flugzeitröhre und MCP ein zweites Gitter, das ein Potential von +15 V bezüglich der Röhre hat.

Das gesamte Spektrometer ist von einer μ -Metallabschirmung („CoNetic“) umgeben, um das Erdmagnetfeld und andere magnetische Störfelder abzuschirmen. Die Öffnungen in der Abschirmung für Probenhalter und Laserstrahlen sind möglichst klein gewählt, um einen möglichst geringen Felddurchgriff zu erreichen. Das magnetische Feld an der Probenposition wurde mit einem Gaußmeter zu kleiner als 0.01 mT bestimmt.

Die Probe ist im Spektrometer so positioniert, dass bei einem Einfallswinkel der Laserstrahlen von 45° das Spektrometer entlang der Oberflächen-Normalen steht, d. h. man misst in normaler Emission. Wenn nicht explizit erwähnt, wurden alle Messungen in dieser Arbeit in normaler Emission gemacht.

2.3.1 Messung der Flugzeit

Die kinetische Energie der Elektronen wird aus der Messung ihrer Flugzeit über die bekannte feldfreie Driftstrecke ermittelt (s. Abschn. 2.3.3). Dazu wird der zeitliche Abstand zweier elektronischer Pulse, eines Start- und eines Stop-Pulses vermessen. Der Start-Puls wird in einer schnellen Photodiode vom Laserpuls erzeugt, während der Stop-Puls am Ende der Flugröhre vom oben erwähnten MCP-Detektor erzeugt wird. Der Zeitabstand zwischen dem Registrieren des Start-Pulses in der Photodiode und dem Auftreffen des Laserpulses auf die Probe sowie etwaige Laufzeitunterschiede für Start- und Stop-Pulse in Kabeln sind für jeden Laserpuls gleich und können daher subtrahiert werden.⁴ Die beiden elektrischen Pulse werden über je einen Diskriminator auf eine *Time-To-Digital* Messkarte gegeben (Abb. 2.4). Diese Messkarte (Modell P7887, FastComTech GmbH) registriert den Zeitabstand beider Pulse durch Vergleich mit einem 4-GHz-Oszillator mit einer Genauigkeit von 0.25 ns ohne Totzeit zwischen aufeinander folgenden Ereignissen und ordnet die Flugzeiten vieler Elektronen (Multi-Hit Fähigkeit) in ein Histogramm ein (s. Abb. 2.7). Die Diskriminatoren haben die Aufgabe, der Messkarte Spannungspulse von immer gleicher Form und Amplitude zu liefern. Für die Stop-Pulse genügt ein normaler Diskriminator, da die Pulse der Photodiode bei gleichbleibender Laserleistung identische Amplituden aufweisen. Die Stop-Pulse vom MCP-Detektor haben jedoch aufgrund des zufälligen Charakters der Lawinen-Verstärkung in den Mikrokanälen stark variierende Amplituden. Deswegen wird für die Stop-Pulse ein sog. Constant-Fraction-Diskriminator benötigt, der unabhängig von der Pulshöhe immer an der gleichen relativen Position der Anstiegsflanke triggert [Cov93]. Bei diesem Diskriminator (Modell pico-Timing 9307, Ortec) handelt es sich um ein Modell mit besonders kleinem Jitter (Streuung des Triggerzeitpunkts) von nur 50 ps und einer Pulspar-Totzeit von < 10 ns.

Linearität der Flugzeitmessung

Für die Flugzeitmessung mit der P7887-Karte ist es wichtig, die genaue zeitliche Breite der Kanäle im Histogramm zu kennen. Eine identische Breite Δt aller Kanäle ergibt eine lineare Beziehung zwischen Flugzeit t und Kanalnummer n , also $t = n \cdot \Delta t$. Die Kanalbreite und die Linearität dieser Flugzeitmessung wurde mit einem sog. Delay-Generator überprüft (Modell DG535, Stanford Research Systems). Dieser geeichte Delay-Generator kann zwei Pulse mit genau definiertem zeitlichen Abstand ausgeben (Herstellerangabe: absolute Genauigkeit 600 ps bei 4 μ s Pulsabstand), die über die Diskriminatoren auf die Start- und Stop-Eingänge der P7887-Karte gegeben werden. Durch Einstellen einer Reihe von Pulsabständen und Messen der Histogramme kann die Beziehung zwischen Zeitabstand der

⁴Der Laufzeitunterschied durch Verfahren der Pump-Probe-Verzögerung liegt im Bereich von 10^{-15} s und kann gegen die Zeitaufösung der Flugzeitmessung von 10^{-10} s vernachlässigt werden.

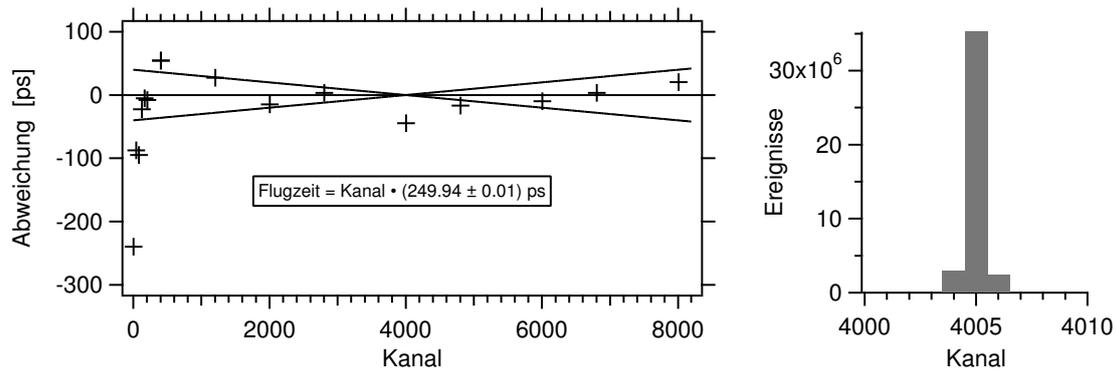


Abbildung 2.6: Linearität der P7887 Zeitskala, bestimmt mit einem hochgenauen Pulsgenerator. Rechts: Typisches Histogramm für einen Pulsabstand von 1001.000 ns. Links: Die Abweichung von der linearen Beziehung $t = n \cdot 249.94$ ps. Die gestrichelten Linien sind Grenzgeraden für eine Abweichung von ± 0.01 ps in der Kanalbreite.

Pulse und Kanalnummer hergestellt werden. Hierbei wurden die Zeitabstände immer so eingestellt, dass das Histogramm symmetrisch um einen Kanal war, siehe Abb. 2.6 rechts. Diese Zeiteinstellung war auf Abweichungen von ± 10 ps empfindlich. Die Histogramme zeigen in allen Fällen nur Ereignisse im zentralen Kanal und in den beiden benachbarten Kanälen, was ein Maß für den Jitter (260 ps) der Messanordnung ist. Eine Auswertung ergibt folgende Beziehung zwischen Zeitabstand (Flugzeit) und Kanalnummer:

$$t = (249.94 \pm 0.01) \text{ ps} + a. \quad (2.1)$$

Die Konstante $a = 19.2$ ns ist durch Laufzeitunterschiede in Kabeln und Diskriminatoren bestimmt (die Kabel wurden, soweit möglich, gleich lang gewählt). Die Abweichung von dieser linearen Beziehung ist in Abb. 2.6 links gezeigt. Die beiden gestrichelten Linien sind die Grenzgeraden für eine Abweichung von ± 0.01 ps in der Kanalbreite. Man sieht, dass die Abweichung von der Linearität der Flugzeitskala deutlich kleiner ist als eine Kanalbreite und somit vernachlässigbar. Ebenso kann die Abweichung der Kanalbreite um 60 fs vom nominellen Wert 250 ps für unsere Zwecke vernachlässigt werden.

2.3.2 Impulsantwort

Die Impulsantwort des MCP-Detektors plus Flugzeitelektronik und damit auch die Zeitauflösung der Flugzeitmessung kann durch Messen des Photonensignals⁵ bestimmt werden [Cov93], siehe Abb. 2.7 rechts. Dieses Signal entsteht durch Licht, welches von der Probe in das Spektrometer gestreut wird und im MCP über den Photoeffekt eine Elektronenlawine auslöst. Durch geeignete Wahl von Kabellängen kann man erreichen, dass dieses Signal bei positiven Flugzeiten auftaucht. Die Impulsantwort wird bestimmt durch die Form der Pulse vom MCP, insbesondere die Steigung ihrer Anstiegsflanke, durch das Rauschen auf den Pulsen, durch die Bandbreite des Vorverstärkers und der Start-Photodiode sowie

⁵Hier nutzt man, dass die Pulslänge des Lasers (55 fs) viel kürzer ist als die Antwort des MCP.

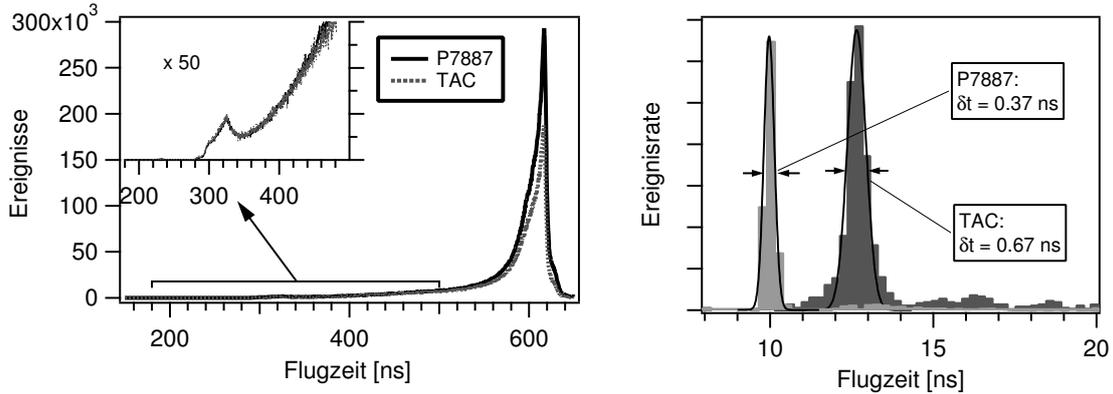


Abbildung 2.7: Vergleich zweier Photoelektronen-Flugzeitspektren eines Cu(111)-Films, aufgenommen mit der P7887 Time-To-Digital Karte und dem Time-to-Amplitude-Converter (TAC). Links: Man sieht, dass der TAC unter sonst gleichen Bedingungen eine deutlich kleinere Ereignisrate registriert (63 KHz statt 117 kHz) und dass im TAC-Spektrum bei Flugzeiten > 550 ns Intensität fehlt. Rechts: Das Photonensignal vom MCP zeigt die Impulsantwort der der Flugzeitmessung. Man sieht, dass die Zeitauflösung mit dem P7887 besser ist. Der Zeitpunkt des Photonensignals erlaubt die Bestimmung des Zeitnullpunkts der Flugzeitmessung: $t_0 = 10$ ns (P7887) bzw. 12.75 ns (TAC).

durch die Diskriminatoren. Die Impulsantwort bei Benutzung der P7887-Karte ist in Abb. 2.7 rechts als Histogramm dargestellt. Sie kann durch eine Gauß-Verteilung mit voller Halbwertsbreite von 0.37 ns beschrieben werden (schwarze Linie). Das zweite Histogramm zeigt die Impulsantwort bei Benutzung des TAC zur Flugzeitmessung (Abschn. 2.3.6). Die größere Breite von 0.67 ns zeigt, dass der TAC eine etwas schlechtere Zeitauflösung hat. Zudem ist ein Ausläufer zu längeren Flugzeiten zu sehen, der vermutlich auf Reflektionen im Signalkabel zurückzuführen ist.

2.3.3 Energiemessung

Die kinetische Energie der Photoelektronen (bezogen auf die Vakuumenergie im Spektrometer, vgl. Abb. 1.9) wird aus ihrer Flugzeit t für die bekannte Flugstrecke $L = 300$ mm mit der Beziehung $E = \frac{1}{2}mv^2$ bestimmt:

$$E_{\text{kin}}(t) = \frac{1}{2}m_e \left(\frac{L}{t - t_0} \right)^2 \quad (2.2)$$

An dieser Stelle sei noch einmal der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie E_{kin} und den Energieniveaus E in der Probe in Erinnerung gerufen (Gl. 1.35):

$$E_{\text{kin}} = E - E_{\text{F}} + h\nu - \Delta\Phi + eU_{\text{B}}. \quad (2.3)$$

Die Zeit t_0 in Gl. 2.2 ist der zunächst unbekannt konstante Laufzeitunterschied der Start- und Stop-Pulse in den Kabeln plus der Zeit, die das Licht braucht, um von der Start-Photodiode zur Probe zu gelangen. t_0 ist somit auf der Flugzeitskala der Zeitpunkt, zu

dem der Lichtpuls auf die Probe trifft.⁶ Experimentell kann t_0 auf zwei Weisen bestimmt werden: (i) Messung des Photonen-induzierten Signals (Abb. 2.7, rechts: $t_0 = 10$ ns bzw. 12.75 ns). Hierbei muss noch die Flugzeit des Lichts in der Flugzeitröhre (-1 ns) und die Elektronen-Beschleunigungsstrecke nach der Flugzeitröhre ($\approx +5.5$ ns) berücksichtigt werden. (ii) Durch Messen von mehreren Spektren für verschiedene U_B und Variation von t_0 bis die Energiespektren optimal übereinstimmen. Dabei nutzt man aus, dass t_0 in die Energie quadratisch und U_B nur linear eingeht (Gln. 2.2,2.3). Bei der Umrechnung eines Flugzeitspektrums dN/dt auf ein Energiespektrum dN/dE_{kin} muss die Intensität umskaliert werden, weil die Beziehung zwischen Energie und Flugzeit nicht linear ist [Hot99]:

$$\frac{dN}{dE_{\text{kin}}} = \frac{dN}{dt} \cdot \left| \frac{dt}{dE_{\text{kin}}} \right| = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{(t - t_0)^3}{m_e \cdot L^2} = \frac{dN}{dt} \cdot \sqrt{\frac{m_e \cdot L^2}{8}} \cdot E_{\text{kin}}^{-3/2}. \quad (2.4)$$

2.3.4 Energieauflösung

Die Energieauflösung des Flugzeitspektrometers wurde bereits in [Hot99] ausführlich diskutiert. Sie ist energieabhängig und liegt im Bereich von 10 meV (bei $E_{\text{kin}} = 0$) bis 25 meV (bei 3 eV) und setzt sich aus folgenden Fehlern zusammen:

- Länge der Flugstrecke L :
 - Der Abstand zwischen Probe und Eintrittsöffnung des TOF (nominell 3 mm) kann mit Hilfe einer CCD-Kamera und des Motor-gesteuerten Manipulators auf ± 0.1 genau eingestellt werden. In diesem Zwischenraum wird das Elektron je nach Wahl von U_B beschleunigt oder abgebremst, was zu einem systematischen Fehler in der Flugzeit führt. Um diesen Effekt klein zu halten, wird in der Regel nahezu feldfrei gearbeitet: $eU_B \approx \Delta\Phi - 50$ meV.
 - Die Länge der Flugzeitröhre ist mit einer Genauigkeit von (297 ± 0.5) mm bekannt.
 - Durch die endliche Winkelauflösung von $\pm 3.8^\circ$ und die winkelabhängige Fluglänge beträgt die effektive Fluglänge (297.3 ± 0.2) mm. Für nicht-dispergierende und negativ dispergierende Zustände ist der systematische Fehler 0.6 mm.
- Die Beschleunigungsstrecke zwischen dem Ende der Flugröhre und dem 2. Gitter führt zu einer energieabhängigen systematisch längeren Flugzeit von ≈ 4.5 ns. Die Beschleunigung vom 2. Gitter zum MCP-Detektor kann als energieunabhängig angesehen werden ($E_{\text{kin}} \ll 300$ V) und wirkt sich daher nicht auf die Energieauflösung aus. Für diese Strecke benötigen die Elektronen 1 ns.
- Das Potential der Probe:

⁶Die Variation von t_0 durch Verfahren der optischen Verzögerungsstrecke im Bereich von wenigen Pikosekunden kann vernachlässigt werden, da sie klein ist gegen die Zeitauflösung der Flugzeitelektronik (0.25 ns).

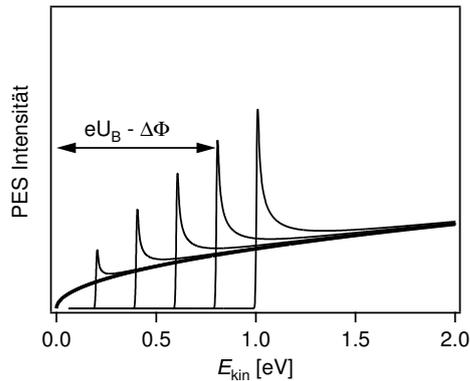


Abbildung 2.8: Transmissionsfunktion $T(E_{\text{kin}})$ des Flugzeitspektrometers für verschiedene Werte von $eU_B - \Delta\Phi$ in Schritten von 0.2 eV. Wenn die Ausgleichsspannung U_B so eingestellt ist, dass die gesamte Flugstrecke feldfrei ist $eU_B = \Delta\Phi$, gilt $T(E_{\text{kin}}) = \sqrt{E_{\text{kin}}}$ (dicke Linie). Bei größeren Absaugspannungen steigt die Empfindlichkeit für langsame Elektronen überproportional an. Aus [Gah04].

- Die Ausgleichsspannung U_B legt das Probenpotential fest und wird normalerweise über einen 12 bit D/A-Ausgang der Multifunktionskarte erzeugt. Die Quantisierung für einen Spannungsbereich von ± 5 V beträgt somit 1 LSB = 2.4 mV. Der Hersteller der Karte garantiert eine Genauigkeit von ± 0.5 LSB. Rauschen auf dieser Leitung wird durch einen Tiefpass mit einer Grenzfrequenz von 1 kHz unterdrückt. Für die hochgenauen Messungen in Kapitel 5 wurde daher die Ausgleichsspannung mit einer Batterie erzeugt.
- Sämtliche elektrischen Zuführungen zur Probe (Heiz-Leitung, Thermolemente) müssen abgeschirmt werden. Bleibt das Voltmeter für die Thermospannung angeschlossen, so verschlechtert sich die Energieauflösung um ≈ 5 meV.
- Inhomogenitäten in der Austrittsarbeit der (graphitierten) Flugzeitröhre haben elektrostatische Felder zur Folge, die die Energieauflösung beeinträchtigen. Dieser Beitrag ist unbekannt.

Die Energieauflösung des gesamten Experiments wird in der Regel dominiert von der spektralen Breite der Laserpulse ($\Delta E = 36$ meV bei 50 fs), die je nach der Zahl der beteiligten Photonen mehrfach eingehen kann.

2.3.5 Winkelauflösung und Transmissionsfunktion

Das gemessene Photoelektronenspektrum ist proportional zur Transmissionsfunktion des Flugzeitspektrometers, die bestimmt ist durch die Geometrie des Experiments und durch das eventuelle Vorhandensein eines elektrischen Feldes [Wol99]. Der einfachste Fall ist die normale Emission ohne elektrisches Feld zwischen Probe und Spektrometer-Eintrittsöffnung, d. h. wenn die Ausgleichsspannung U_B gerade der Kontaktpotentialdifferenz $\Delta\Phi$ entspricht $eU_B = \Delta\Phi$ (vgl. Abb. 1.9). In diesem Fall ist die Transmissionsfunktion durch die Zustandsdichte freier Elektronen im Vakuum gegeben. Im reziproken Raum ist die Zustandsdichte pro Volumenelement konstant, die Abhängigkeit von der kinetischen Energie ist daher die bekannte wurzelförmige Zustandsdichte eines dreidimensionalen Elektronengases:

$$T(E_{\text{kin}}) \propto \sqrt{E_{\text{kin}}}. \quad (2.5)$$

Dieser Fall ist in Abb. 2.8 als dicke Linie eingezeichnet.

Die geometrische Winkelauflösung des Flugzeitspektrometers beträgt $\alpha = \pm 3.8^\circ$. Dieser Wert gilt exakt in normaler Emission und für den feldfreien Fall. Ist dagegen die Ausgleichsspannung so eingestellt, dass Elektronen in Richtung Spektrometer beschleunigt werden, so werden die Flugbahnen derjenigen Elektronen, die nicht normal emittiert werden, in Richtung Spektrometer gebogen und die *effektive* Winkelakzeptanz ist größer. Dieser Effekt wurde in [Gah04] ausführlich untersucht, das empirische Ergebnis für die effektive Winkelakzeptanz ist der Mittelwert zwischen α und $\hat{\alpha}$ mit

$$\sin \hat{\alpha} = \sin \alpha \sqrt{\frac{E_{\text{kin}} - eU_{\text{B}}}{E_{\text{kin}}}} . \quad (2.6)$$

Die Winkelakzeptanz ist energieabhängig, wobei die langsamsten Elektronen die größte Ablenkung erfahren. Dies hat zur Folge, dass die gemessene Intensität bei kleinen kinetischen Energien überproportional groß ist. Man kann das erwartete Signal eines flachen isotropen Elektronenspektrums durch Integration der (klassischen) Bewegungsgleichungen ausrechnen und erhält damit die Transmissionsfunktion $T(E_{\text{kin}}; U_{\text{B}}, \Delta\Phi)$ des Flugzeitspektrometers, die in Abb. 2.8 für normale Emission und eine Reihe von Werten für $(eU_{\text{B}} - \Delta\Phi)$ zu sehen ist. Man sieht, dass die Transmission relativ schnell gegen die Wurzelfunktion konvergiert, wobei die größten Abweichungen bei hohen Absaugspannungen auftreten. In dieser Arbeit wurde immer mit möglichst kleinen Absaugspannungen gearbeitet, $eU_{\text{B}} - \Delta\Phi < 0.2$ eV, so dass im Wesentlichen nur die Wurzelabhängigkeit von Bedeutung ist.

Das direkt aus der Probe tretende tatsächliche Elektronenspektrum erhält man, indem man die gemessenen Spektren durch die Transmissionsfunktion teilt.

2.3.6 Flugzeitmessung mit dem TAC

Die Messungen zu Beginn dieser Arbeit an Kupfer-Filmen (Kapitel 3) wurden mit einem analogen *Time-To-Amplitude*-Konverter (TAC) zur Vermessung der Flugzeit durchgeführt [Kno97]. Erst im Laufe der Arbeit wurde die P7887-Messkarte beantragt und in Betrieb genommen. In diesem Abschnitt wird die ältere Elektronik kurz vorgestellt und anschließend gezeigt, warum sie für die Messung der Elektronendynamik nahe am Fermi-Niveau nicht geeignet ist. Der Vorteil der P7887-Messkarte ist, dass sie im Gegensatz zum TAC für einen Start-Puls viele Stop-Pulse registrieren kann (Multi-Hit Fähigkeit), so dass man nicht darauf achten muss, dass man weniger als ein Elektron pro Laserpuls im Spektrometer hat. Der analoge *Time-To-Amplitude*-Konverter wandelt die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stop-Puls in eine proportionale Spannung 0 – 10 V um, die anschließend über einen A/D-Wandler mit 12 bit Auflösung eingelesen wird. Diese Konversion benötigt etwa 3 μs , so dass man nur ein einzelnes Stop-Ereignis pro Start-Puls registrieren kann.⁷ Für den Fall, dass zwei oder mehr Elektronen in das Spektrometer eintreten, wird also nur jeweils das schnellere, d. h. das mit der höheren kinetischen Energie registriert, so

⁷Bei einer Laser-Repetitionsrate von 200 kHz beträgt der Pulsabstand 5 μs .

dass man im Elektronenspektrum bei kleinen Energien eine scheinbar geringere Intensität misst. Abbildung 2.7 illustriert diesen Effekt mit zwei Photoelektronen-Flugzeitspektren eines Cu(111)-Films, die mit der P7887-Messkarte (durchgezogene Linie) und dem TAC (gestrichelte Linie) unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen worden sind. In der Vergrößerung links oben sieht man, dass bei kurzen Flugzeiten < 500 ns beide Spektren übereinstimmen. Bei Flugzeiten ab etwa 550 ns registriert der TAC jedoch deutlich weniger Elektronen als die P7887-Messkarte, was sich auch in der integral geringeren Zählrate des TAC von 63 kHz statt 113 kHz widerspiegelt. Um diese Verfälschung der Form des Spektrums vorzubeugen, war es notwendig, die Wahrscheinlichkeit, dass mit einem Puls zwei Elektronen photoemittiert werden, zu minimieren.

Die Größenordnung des Fehlers lässt sich wie folgt abschätzen: Sei R die Repetitionsrate des Lasers und p_{1e} die Wahrscheinlichkeit, dass genau ein Elektron pro Laserpuls emittiert und detektiert wird. Dann ist die Zählrate am Detektor $R \cdot p_{1e}$. Die Wahrscheinlichkeit, dass unter diesen Bedingungen pro Laserpuls zwei Elektronen den Detektor treffen, ist $p_{2e} \leq p_{1e}^2$ und die dafür erwartete Zählrate daher kleiner als $R \cdot p_{1e}^2$, also maximal um den Faktor p_{1e} größer als die Ein-Elektronen-Zählrate. Wenn man also einen Fehler von 10% im Spektrum toleriert, muss man mit einer Ein-Elektronen-Zählrate von maximal 10% der Laser-Repetitionsrate arbeiten. Bei einer Laser-Repetitionsrate von 200 kHz war man deshalb auf eine Zählrate von 20 kHz beschränkt und musste trotzdem mit signifikanten systematischen Fehlern im Photoelektronenspektrum rechnen.

Für das Messen der Elektronendynamik, insbesondere für die quantitative Bestimmung der Temperatur einer Fermi-Dirac-Verteilung, ist es aber extrem wichtig, dass die Verzerrungen der Photoelektronenspektren möglichst klein bleiben. Kleine Abweichungen vom echten Spektrum können ein nicht-thermisches Spektrum vorgaukeln, obwohl gar keines vorliegt, oder umgekehrt. Aus diesem Grund war die Erweiterung der Messelektronik auf die Detektion von Mehrfach-Ereignissen für die vorliegende Arbeit essentiell.

2.4 Verstärktes Femtosekunden-Lasersystem

Zentraler Bestandteil des Lasersystems (Abb. 2.9) ist ein regenerativer Ti:Saphir Verstärker (RegA), der von einem Ti:Saphir Oszillator (Mira) mit Pulsen versorgt wird. Der Verstärker erzeugt Pulse von 55 fs Dauer (volle Halbwertsbreite, FWHM) bei Photonenenergien von 1.50 – 1.60 eV mit einer Energie von 5 μ J pro Puls. Der Laserkristall wird von einem Dauerstrich (cw)-Nd:YVO₄-Pumplaser (VERDI-V10) mit einer Leistung von 10 W bei 532 nm gepumpt. Die *Seed*-Pulse, welche verstärkt werden sollen, werden von einem Ti:Saphir-Oszillator erzeugt, der von einem 5 W Festkörper-Laser (VERDI-V5) gepumpt wird.

Bevor die 40 fs kurzen Oszillator-Pulse den Verstärker erreichen, werden sie in einem Gitter-*Stretcher* auf mehrere Pikosekunden gedehnt, damit die verstärkten Pulse nicht die Zerstörschwelle der Optiken im regenerativen Verstärker überschreiten. Anschließend werden die verstärkten Pulse in einem Gitter-Kompressor auf 55 fs rekomprimiert. Diese Art der Verstärkung nennt man „chirped pulse amplification“ [Str85].

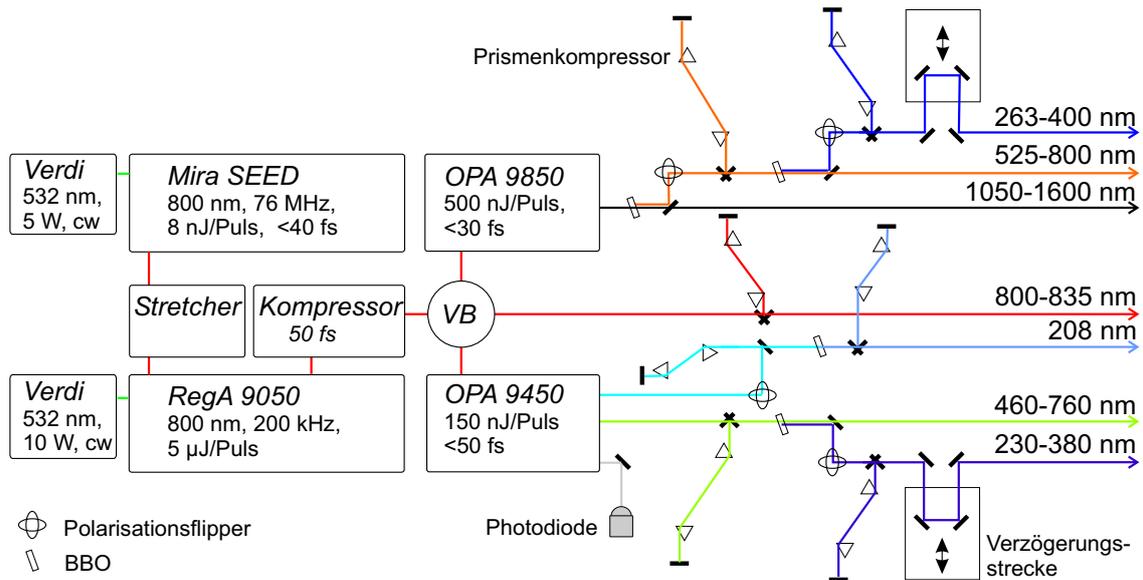


Abbildung 2.9: Schema des Femtosekunden-Lasersystems. Die Verteilerbox (VB) enthält Klappspiegel, die den 800 nm Strahl zu verschiedenen „Verbrauchern“ umleiten. Nach [Gah04].

Die Pulse können danach in einer Verteiler-Box (VB) mit Hilfe von klappbaren Spiegeln und Strahlteilern je nach Anwendung auf die verschiedenen Bereiche des Laser-Tisches geleitet werden. Zur Verfügung stehen zwei optische parametrische Verstärker (OPAs), einer für sichtbare Pulse (Coherent OPA9450, 1.65 – 2.70 eV) und einer für infrarote Pulse (Coherent OPA9850, 0.78 – 1.18 eV). Zusätzlich kann der Verstärker-Strahl direkt als Pumpstrahl und für die Frequenz-Vervierfachung in zwei aufeinanderfolgenden BBO-Kristallen verwendet werden.

2.4.1 Oszillator

Der Oszillator (Abb. 2.10) hat die Aufgabe kurze Pulse im Femtosekundenbereich zu liefern, die anschließend verstärkt werden. Er besteht aus einem Ti:Saphir-Kristall ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$), der als Laser-Medium in einem Resonator (Endspiegel M1 und M7) platziert ist. Kurze Pulse erhält man, indem man Licht in einem breiten Frequenzbereich phasenstarr koppelt (sog. *Modenkopplung*), so dass sich in festen Zeitabständen durch konstruktive Interferenz ein Lichtpuls ausbildet, während in der dazwischen liegenden Zeit die Interferenz destruktiv ist. Die Breite des Frequenzbereichs $\Delta\nu$ legt dabei die minimal mögliche Pulslänge Δt über das Fourier-Limit (für Pulse mit Gauß-förmiger Einhüllenden)

$$\Delta\nu\Delta t \geq \frac{2 \ln 2}{\pi} \approx 0.441 \quad (2.7)$$

fest, d. h. um möglichst kurze Pulse zu bekommen, muss der Laser ein möglichst breitbandiges Verstärkungsprofil haben. Ein typisches Spektrum des Oszillators ist in Abb. 2.11 zu sehen. Die Modenkopplung wird dadurch realisiert, dass man im Resonator für den cw-

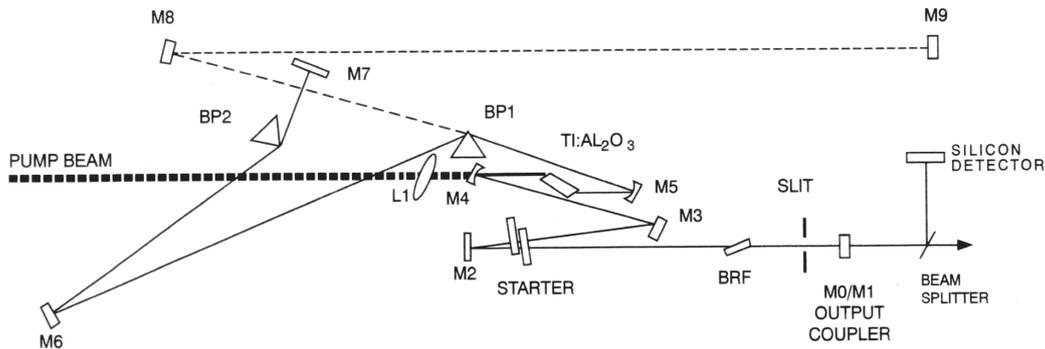


Abbildung 2.10: Schema des Oszillators. Nach [Coh99b].

Betrieb Verluste einführt. Dazu nutzt man den Kerr-Effekt aus. Er besteht darin, dass für hohe Lichtintensitäten insbesondere in Ti:Saphir der Brechungsindex intensitätsabhängig wird

$$n(I) = n_0 + n_2 \cdot I. \quad (2.8)$$

Ein positiver Koeffizient n_2 bewirkt, dass im Zentrum des Pulsprofils ein höherer Brechungsindex wirksam ist und somit wie eine Linse wirkt. Ein intensiver Lichtpuls erzeugt auf diese Weise seine eigene Kerr-Linse, während im cw-Betrieb das Licht zeitlich gleich verteilt ist und daher keine große instantane Intensität erreicht wird. Man führt nun Verluste für den cw-Betrieb dadurch ein, dass man in den Fokus der Kerr-Linse einen Spalt stellt. Während im Pulsbetrieb das Licht den Spalt ungehindert passiert, wird im cw-Betrieb ein Teil blockiert. Diese Art der Modenkopplung wird als *Kerr-Lens-Modelocking*, *KLM* bezeichnet [Kel91]. Auf diese Weise können Pulse im Bereich von 5 fs produziert werden [Ell01].

Beim Durchlaufen des Laserkristalls laufen die Frequenzkomponenten eines kurzen Pulses wegen der Dispersion im Kristall auseinander und der Puls wird dadurch länger. Damit der Kerr-Linsen-Effekt bestehen bleibt, muss der Puls bei jedem Durchlauf rekomprimiert werden. Dies geschieht durch ein Prismenpaar (BP1, BP2) im Resonator, das eine negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion einführt. Läuft einmal im Resonator ein kurzer Puls um, wird er auf Kosten aller längeren Pulse verstärkt, wobei die Pulsdauer nach unten durch die Bandbreite des Lasers limitiert ist. In unserem Oszillator wird die Bandbreite durch einen doppelbrechenden Filter (BRF) auf ca. 35 nm beschränkt, da der Verstärker ein breiteres Spektrum ohnehin nicht verstärken würde. Durch den Filter gewinnt man zusätzlich die Möglichkeit, die Zentralwellenlänge im Bereich von 750 - 850 nm durchzustimmen.

Da der Resonator eine optische Länge von 197 cm hat, verlässt am teildurchlässigen Spiegel M1 ein Pulszug mit einer Repetitionsrate von 76 MHz den Oszillator. Diese kurzen Pulse werden im *Stretcher* auf 250 ps gedehnt und dann in den Verstärker eingekoppelt.

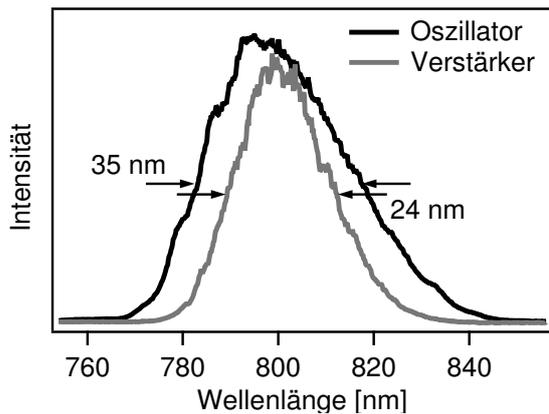


Abbildung 2.11: Laserspektren des Oszillators und des regenerativen Verstärkers. Die Bandbreiten von 35 nm und 24 nm erlauben Bandbreiten-limitierte Pulslängen von 27 fs und 40 fs. Aus [Gah04].

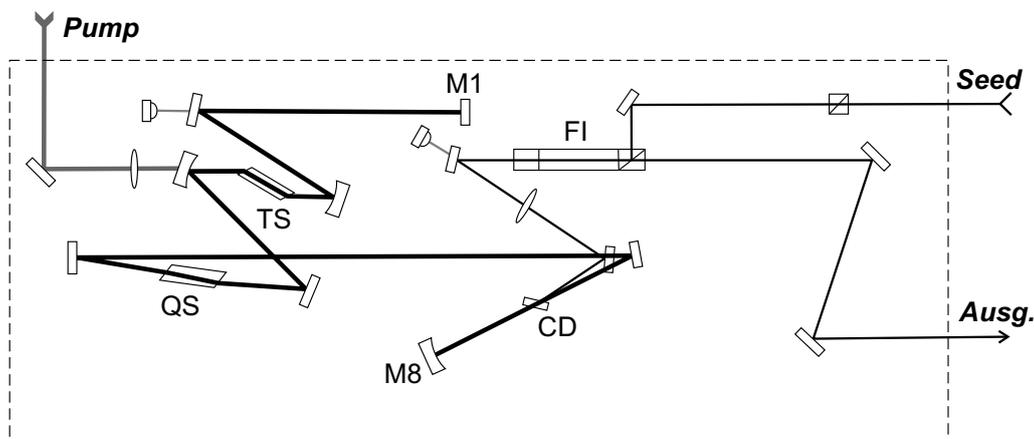


Abbildung 2.12: Schema des regenerativen Verstärkers. Nach [Coh99a].

2.4.2 Regenerativer Verstärker

Der Regenerative Verstärker (Abb. 2.12) verstärkt die *Seed*-Pulse des Oszillators durch stimulierte Emission in einem Ti:Saphir-Kristall (TiSa), der sich in einem Resonator mit Endspiegeln M1 und M8 befindet. Die Einkopplung des *Seed*-Pulses erfolgt im sog. *cavity dumper* (CD) durch Beugung an einer akustischen Welle in einem Quarz-Kristall (SiO₂). Anschließend durchläuft der Puls mehrmals den Resonator, wobei er bei jeder Passage durch den Laserkristall Inversion abräumt und dadurch verstärkt wird. Nach 25 - 30 Durchläufen ist die Verstärkung soweit abgesunken, dass sie gerade die Verluste kompensiert und der Puls wird durch den CD ausgekoppelt. Danach wird die Güte des Resonators mit dem sog. *Q-switch* (QS) verschlechtert (wiederum durch Beugung an einer akustischen Welle in einem SiO₂-Kristall), so dass sich durch das kontinuierliche Pumpen des Laserkristalls die Inversion wieder regeneriert (daher der Name). Da die Lebensdauer im oberen Laserniveau von Ti:Saphir ca. 3.2 μ s beträgt [Mou92], liegen die Regenerationszeiten in diesem Zeitbereich und daher die Repetitionsraten im Bereich von 100 kHz. Die Steuerelektronik des Verstärkers erlaubt es, die Zeitpunkte für Ein- und Auskopplung durch den Cavity-Dumper zu wählen, so dass die Repetitionsrate des Verstärkers im Bereich

von 50 bis 300 kHz durchstimmbare ist. In dieser Arbeit wurde meistens bei 200 kHz gearbeitet, da dies einen guten Kompromiss darstellt zwischen Pulsenergie (höher bei kleinen Repetitionsraten) und Zählrate (größer bei hohen Repetitionsraten).

2.4.3 Optisch Parametrische Verstärker

Optisch parametrische Verstärker dienen zur Erzeugung von in der Photonenenergie kontinuierlich durchstimmbaren Laserpuls. Dabei wird in einem nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung ein Pump-Photon in ein sog. *Signal*- und ein *Idler*-Photon aufgespalten, $h\nu_{\text{pump}} = h\nu_{\text{Signal}} + h\nu_{\text{Idler}}$ (wobei sowohl Pump- also auch Signal-Photonen eingestrahlt werden müssen). Voraussetzung dafür ist, dass die entsprechende Tensorkomponente der dielektrischen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ möglichst groß ist. Dies ist in den verwendeten β -BaB₂O₄ (BBO) Kristallen der Fall.

In einem realen Aufbau werden ein intensiver Pump-Strahl sowie ein schwacher Signal-Strahl auf den BBO-Kristall kollinear eingestrahlt, wobei die Intensität des Pump-Strahls abnimmt und die des Signal-Strahls zunimmt sowie ein Idler-Strahl zusätzlich erzeugt wird. Die Wellenlänge des Signal-Strahls und die Kristallausrichtung müssen hierbei zueinander passen. Die einzustrahlenden Signal-Pulse werden aus einem sog. Weißlicht-Puls extrahiert. Um das Weißlicht zu erzeugen, wird ein Teil (25 %) des eingestrahnten 800 nm Lichts abgespalten und auf eine 3 mm dicke Saphir-Scheibe fokussiert. Dort entstehen durch Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation neue Frequenzen, die sich vom UV (ca. 460 nm) bis ins Infrarot erstrecken. Der Weißlichtpuls ist zeitlich dispersiert, wobei die ansteigende Flanke die roten und die fallende Flanke die blauen Frequenzen enthält. Die gewünschte Signal-Wellenlänge wird nun dadurch ausgewählt, dass man mit einer Verzögerungsstrecke den entsprechenden Teil des Weißlichtspektrums zeitlich mit dem Pump-Puls überlagert. Als Pump-Puls werden die restlichen 75 % des 800 nm Lichts verwendet (im OPA 9450 werden diese zuvor noch in einem BBO-Kristall auf 400 nm verdoppelt).

2.4.4 Frequenzvervierfachung

Für Messungen mit Proben hoher Austrittsarbeit wurde eine Vervierfachung der Fundamental-Photonenenergie von 1.5 eV auf 6.0 eV in Form von zwei hintereinander geschalteten Verdopplungsstufen aufgebaut. In BBO divergiert der Phasenanpassungswinkel bei 205 nm Wellenlänge [Kat86]. Aus diesem Grund muss mit einer etwas größeren Wellenlänge (210 nm $\hat{=}$ 6 eV) gearbeitet werden. Der Oszillator und der Verstärker müssen dafür auf ca. 840 nm eingestellt werden. Für die erste Verdopplung auf 420 nm wird der Aufbau im VIS-OPA genutzt, wobei der OPA-BBO Kristall aus dem Strahlengang genommen wird. Nach Kompression in einem Prismenkompressor wird in einem speziell für diesen Fall gefertigten BBO (Typ I, $\theta = 75.9^\circ$, $\phi = 0^\circ$, $d = 0.05$ mm) auf 210 nm nochmals verdoppelt und anschließend in einem zweiten Prismenkompressor rekomprimiert. Der intensive 420 nm Strahl wird in der zweiten Prismenstufe mit einer Blende blockiert. Die Konversionseffizienz der zweiten Stufe ist $< 10^{-3}$, reicht jedoch für die Experimente völlig aus, um Zählraten von mehreren 100 kHz zu erreichen, da in direkter Photoemission ($h\nu > \Phi$) gearbeitet wird.

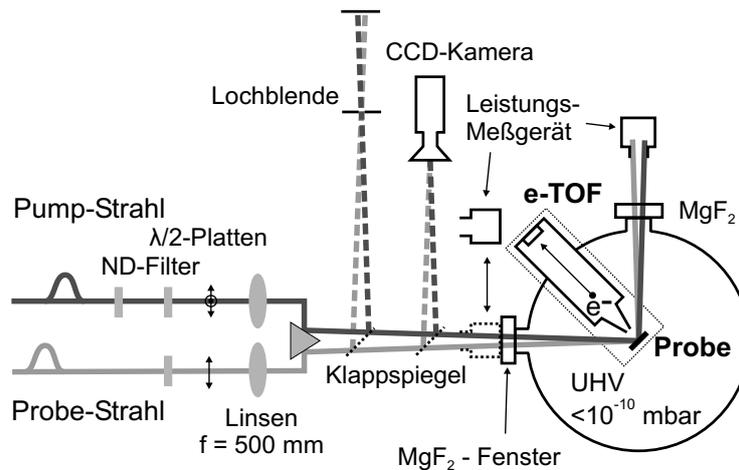


Abbildung 2.13: Einkopplung der Laserpulse in die Vakuum-Kammer.

2.4.5 Optische Verzögerungsstrecke

Für die zeitaufgelöste Photoemission muss einer der beiden Strahlen gegen den anderen verzögert werden. Dafür wird die optische Weglänge des einen Strahls durch Verfahren eines Spiegelpaars auf einem Schlitten verändert. In dieser Arbeit wurde dafür eine kommerzielle Schrittmotor-gesteuerte Verzögerungsstrecke mit einem Fahrweg von 10 cm und einer Positionier-Wiederholgenauigkeit von $0.1 \mu\text{m} \hat{=} 0.67 \text{ fs}$ verwendet.

2.4.6 Optische Spektrometer

Die optischen Spektren der Laserpulse wurden vor jedem Experiment mit einem Gitterspektrometer vermessen, um die Photonenenergie und Bandbreite der Pulse zu charakterisieren. Das Laserlicht wurde mit einer Glasfaser in das Spektrometer eingekoppelt, um den Laserstrahl schnell an verschiedenen Punkten des Aufbaus abgreifen zu können. Für die 6 eV Pulse wurde ein weiterer Gitter-Monochromator (LOT-Oriel MS206i) verwendet, da die Glasfaser des ersten Spektrometers für diese Wellenlänge nicht transparent ist.

2.4.7 Einkopplung in die Vakuum-Kammer

Für die Photoemissions-Messung müssen Pump- und Probe-Strahl auf die Probe direkt vor der Eintrittsöffnung des Flugzeitspektrometers fokussiert werden. Dies geschieht durch zwei separate Linsen für Pump- und Probe-Strahl. Dadurch lässt sich die Größe der Foki getrennt einstellen, was aus folgenden Gründen wichtig ist: Um quantitative Aussagen über die Elektronendynamik machen zu können, muss man die Anregungsdichte⁸ kennen. Damit diese wohldefiniert ist, sollte die mit dem Probe-Strahl abgefragte Region möglichst homogen gepumpt sein. Das erreicht man, indem man den Durchmesser d_{Probe} des Probe-

⁸Absorbierte Energie pro Oberfläche bzw. Volumen

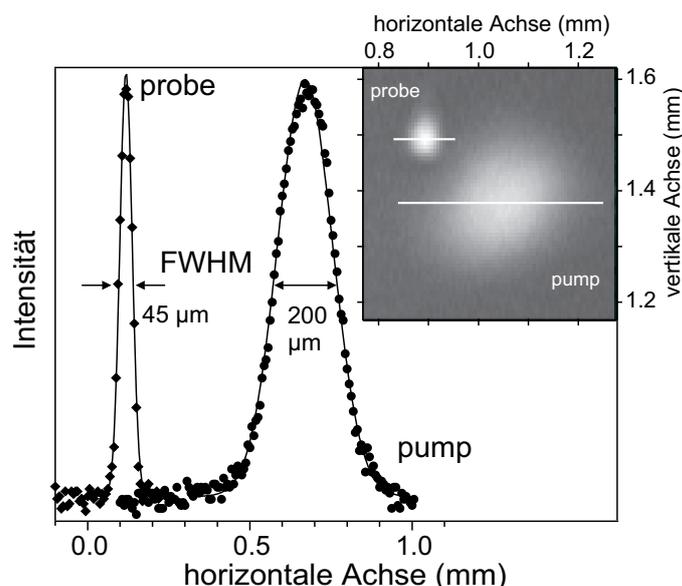


Abbildung 2.14: Normierte Intensitätsverteilung von Pump- und Probestrahl (●) gemessen mit einer CCD-Kamera (Bild oben rechts), vgl. Abb. 2.13. Die durchgezogenen Linien stellen jeweils eine Gauß-Kurve dar. Die Strahlen wurden für diese Abbildung gegeneinander verschoben.

Strahls deutlich kleiner als den Durchmesser d_{Pump} des Pump-Strahls wählt und beide im Maximum überlappt. Damit beide Strahlen einen möglichst kleinen Winkel zueinander haben, werden sie wie in Abb. 2.13 gezeigt von einem Metall-beschichtetem Prisma in die Kammer reflektiert. Die Seite für den UV-Strahl ist Aluminium-beschichtet, während die andere Seite für IR- und sichtbare Pulse mit Silber beschichtet ist. Um den Fokuspunkt vor dem Spektrometer vor einer Messung schnell zu finden, ist direkt vor dem Fenster zur UHV-Kammer ein Klapp-Spiegel positioniert, der den Fokuspunkt auf eine Position auf dem optischen Tisch außerhalb der Vakuum-Kammer abbildet. Dort ist eine Lochblende mit 100 μm Durchmesser positioniert, auf die beide Laserstrahlen justiert werden. Zur Durchführung der Photoemissions-Messung klappt man den Spiegel weg und die Strahlen treffen die Probe genau vor dem Spektrometer.⁹

2.4.8 Strahlprofilanalyse

Die Vermessung der Strahlprofile am Fokuspunkt geschieht über einen weiteren Klapp-Spiegel, der den Messpunkt auf der Probe auf den Detektor-Chip einer CCD-Kamera abbildet (Abb. 2.13). Die Kamera (Imaging Source DMK 21F04) hat quadratische Pixel mit einer Rasterung von 5,6 μm und einer Dynamik von 8 bit, so dass Größe und Intensitätsverteilung der Laserstrahlen quantitativ bestimmt werden können. Hierzu wird vom Pump- und Probe-Strahl ein Bild aufgenommen (Abb. 2.14, oben rechts). Anschließend können die Strahldurchmesser d_{Pump} und d_{Probe} bestimmt werden, indem man durch diese

⁹Der Klapp-Spiegel und die Lochblende müssen natürlich einmal vorher auf diese Position justiert werden.

Intensitätsverteilungen horizontale und vertikale Schnitte (weiße Linie) legt und an diese Strahlprofile (●) eine Gauß-Verteilung anpasst (schwarze Linie).

Um die in der Probe absorbierte Pump-Leistung P_{abs} zu ermitteln, wird der in die Kammer ein- (P_{vor}) und austretende (P_{nach}) Strahl mit einem Leistungsmessgerät vermessen. Unter Berücksichtigung der Transmission $T_{\text{MgF}_2} = 0.94$ der Ein- und Austrittsfenster ergibt sich für P_{abs} :

$$P_{\text{abs}} = P_{\text{vor}}(1 - R)T_{\text{MgF}_2} \cos \alpha \quad (2.9)$$

$$R = P_{\text{nach}} / (T_{\text{MgF}_2}^2 P_{\text{vor}}). \quad (2.10)$$

Hierbei ist α der Einfallswinkel des Laserstrahls auf die Probe und R die Reflektivität der Probe. Aus dem Durchmesser von Pump-Strahl d_{Pump} und Probe-Strahl d_{Probe} (jeweils Halbwertsbreite) sowie der absorbierten Leistung P_{abs} und der bekannten Laser-Repetitionsrate f_{Laser} kann die absorbierte Fluenz F_{abs} , d. h. die absorbierte Energie pro Laserpuls und Fläche wie folgt berechnet werden:

$$F_{\text{abs}} = \frac{P_{\text{abs}}}{\pi f_{\text{Laser}}(d_{\text{Probe}}^2 + d_{\text{Pump}}^2)}. \quad (2.11)$$

Diese Formel berücksichtigt, dass das Pump-Profil mit dem Profil des Probe-Strahls gewichtet in das Photoemissionssignal eingeht.

Die Empfindlichkeit des CCD-Chips (Sony ICX098BL) ist so hoch, dass zur Messung der Profile immer eine Reihe von optischen Filtern (Newport Omega, neutral density, Metall-beschichtete Quarzplatten) in den Strahlengang gestellt werden müssen, um eine Übersättigung bzw. Zerstörung des CCD-Chips zu verhindern. Diese Filter, die für die Photoemissions-Messung wieder entfernt werden müssen, stellen eine Fehlerquelle bezüglich der relativen Position von Pump- und Probe-Strahl dar, da eine jeweils unterschiedliche Zahl von Filtern verwendet werden muss. Aus diesem Grund wird der Überlapp von Pump und Probe durch Maximieren der Pump-induzierten Änderung des Photoemissions-Signals eingestellt. Eine durch nichtlineare Effekte im Filtersubstrat (z. B. Selbstfokussierung) hervorgerufene Änderung des Strahlprofils (insbesondere für den intensiven Pumpstrahl) sollte vernachlässigbar sein, da es sich um Reflektions- und nicht Absorptions-Filter handelt und die Filter an eine Stelle mit großem Strahldurchmesser (3 – 5 mm) positioniert sind.

2.5 Allgemeine Gesichtspunkte

Für die Messungen der Elektronenverteilung, die mit Rechnungen des 2TM quantitativ verglichen werden sollen, muss man die gesamte Elektronenverteilung bis unterhalb der Fermi-Niveaus messen, d. h. in direkter Photoemission. Daraus folgt, dass man Photonenenergien größer als die Austrittsarbeit, also 4 – 5 eV, braucht (vgl. Tab. 1.1). Um das Metall signifikant anzuregen, braucht man einen intensiven Pump-Puls, was man auf zweierlei Weise erreichen kann: Entweder man benutzt einen Oszillator mit Repetitionsraten im Bereich mehrerer 10 MHz und Pulsenergien um 10 nJ, muss dann aber mit einer

kurzbrennweitigen Linse stark fokussieren, was nicht ohne weiteres in einer UHV-Kammer möglich ist¹⁰, oder aber man benutzt, wie in der vorliegenden Arbeit, einen Verstärker mit Repetitionsraten von mehreren 100 kHz und Pulsenergien von mehreren Mikrojoule und hat zusätzlich die Möglichkeit, mit einem OPA die Photonenenergie zu variieren.

Das Verstärkersystem mit einer variablen Puls-Repetitionsrate von 50 – 300 kHz ist besonders geeignet für die Verwendung in der 2PPE mit einer Flugzeitröhre als Elektronendetektor. Der Grund dafür ist, dass für eine Flugröhre mit einer praktikablen Länge von 30 cm die Flugzeiten von niederenergetischen Elektronen (≈ 0.1 eV) gerade im Bereich von $1 - 2 \mu\text{s}$, d. h. des zeitlichen Abstands der Laserpulse, liegen. Gleichzeitig erreicht man mit einer elektronisch gerade noch beherrschbaren Zeitauflösung von 250 ps eine Energieauflösung von ca. 10 meV und damit das Niveau guter Elektronen-Analysatoren.

Der Vorteil eines Flugzeitspektrometers gegenüber einem Elektronen-Analysator ist wiederum, dass das Flugzeitspektrometer jedes eintreffende Elektron detektiert, während im Analysator nur die Elektronen mit der aktuellen Analysatorenergie detektiert werden.

2.6 Messablauf

In diesem Abschnitt wird der typische Messablauf beschrieben. Nachdem die Probe präpariert und die Laserstrahlen eingestellt sind, wird zur Pulscharakterisierung jeweils ein optisches Spektrum von Pump- und Probe-Strahl aufgenommen. Die Größe der Foki auf der Probe wird mit Linsen eingestellt und mit der CCD-Kamera überprüft. Die Intensität der Laserstrahlen wird durch Einbringen von optischen Filtern eingestellt und direkt vor der Kammer mit einem optischen Leistungsmessgerät (Melles Griot) absolut gemessen. Um die in der Probe absorbierte Leistung zu ermitteln, wird das von der Probe reflektierte Licht ebenfalls mit demselben Leistungsmessgerät gemessen. Aus Größe der Foki und der absorbierten Leistung wird die absorbierte Fluenz, d. h. die absorbierte Energie pro Laserpuls und Fläche nach Gleichung 2.11 bestimmt.

Durch Variation der Laserleistung wird überprüft, dass keine Raumladungseffekte auftreten (Abschnitt 1.5.7). Sollte das der Fall sein, muss entweder die Intensität des Laserstrahls verringert oder der Fokus vergrößert werden. Als Kriterium dient die Position der Fermi-Kante, die sich um weniger als 5 mV verschieben darf.

Die Länge der Laserpulse wird mit 2PPE durch Analyse der Kreuzkorrelation von kurzlebigen elektronischen Zuständen bestimmt und durch Anpassen der Prismen-Kompressionsstrecken minimiert. Die Bestimmung der Pulslänge mit der 2PPE hat gegenüber optischen Methoden auf dem Lasertisch den Vorteil, dass die Pulslänge am Ort der Probe gemessen wird und eventuelle Dispersion in Linsen und Fenstern der UHV-Kammer automatisch mit berücksichtigt wird.

Vor Beginn der zeitaufgelösten Spektroskopie wird die Probentemperatur durch Messen der Thermospannung bestimmt. Während der 2PPE-Messung ist dies nicht möglich, da

¹⁰Außerdem sind Raumladungseffekte bei kleinen Foki stärker ausgeprägt (vgl. Abschn. 1.5.7).

bereits das Einstecken des Messkabels die Energieauflösung der TOF-Spektren verschlechtert.¹¹

Nach Auswahl eines geeigneten Messpunktes auf der Probe läuft die eigentliche zeitaufgelöste Messung, die komplett rechnergesteuert ist, wie folgt ab: Über einen D/A-Ausgang legt der Rechner die Probe auf das gewünschte Potential. Für jeden gewünschten Wert der Pump-Probe-Verzögerung wird ein Flugzeitspektrum für eine wählbare Messdauer aufgenommen. Dabei wird mit dem Gate-Signal (Abb. 2.4) sichergestellt, dass die Messung nur stattfindet, wenn die Verzögerungsstrecke steht. Die zuvor ausgewählten Verzögerungswerte werden der Reihe nach angefahren, und zwar immer in derselben Richtung, um mechanisches Spiel zu eliminieren. Der Durchlauf der Verzögerungswerte wird 20 bis 100 mal wiederholt und die Spektren aufsummiert, bis die gewünschte Messstatistik erreicht ist. Typische Elektronen-Zählraten waren 50 bis 200 kHz, bei höheren Werten werden die Spektren durch Raumladungseffekte im Vakuum verzerrt.

Typischerweise dauert eine solche Messung ein bis zwei Stunden. Die Aufteilung der Messung auf mehrere Durchläufe hat den Vorteil, dass über das niederfrequente Intensitätsrauschen des Lasers gemittelt wird.¹² Typische Parameter waren 1 s Messdauer pro Spektrum und Durchlauf bei 10 bis 20 Durchläufen, bis zu 200 ms Messdauer bei 100 Durchläufen. Letztes stellt ein praktisches Limit dar, da die Fahrzeit der Verzögerungsstrecke ca. 100 ms beträgt und deshalb bei noch kürzeren Messdauern das Verhältnis von Messdauer zu Fahrzeit zu ungünstig wird.

Nach jedem Durchlauf kann optional durch Blockieren eines Strahls jeweils ein Spektrum nur mit Pump- oder nur mit Probe-Strahl aufgenommen werden. Dies ist notwendig für den späteren Untergrundabzug, denn bei hohen Pump-Fluenzen kann durch Mehrphotonen-Photoemission ein signifikanter Teil des Spektrums nur vom Pump-Strahl herrühren (vgl. Abschn. 2.7.1, Abb. 2.16). Da dieser Anteil nicht von der Pump-Probe-Verzögerung abhängig ist, ist er in der Regel uninteressant und wird subtrahiert. Gleiches gilt in der 2PPE auch für den Probe-Strahl; hier können durchaus auch 2-Photonen-Prozesse auftreten. Für die zeitaufgelöste Photoemission, d. h. wenn $h\nu_{\text{Probe}} > \Phi$, muss man die Intensität des Probe-Strahls so weit reduzieren, dass kein 2-Photonen-Signal sichtbar ist.

Ist die 2PPE-Messung abgeschlossen, wird nochmals mit dem optischen Leistungsmesser die Pump-Leistung überprüft sowie die Proben temperatur durch Messung der Thermospannung.

2.7 Datenanalyse

Eine Messung zur zeitaufgelösten Photoemission umfasst einen Datensatz, der aus Photoelektronenspektren bei verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten besteht. Abbildung 2.15 illustriert einen solchen Datensatz am Beispiel von 1 BL D₂O/Ru(0001) und

¹¹ Vermutlich ist das auf eine Modulation des Probenpotentials zurückzuführen, denn das Thermoelement ist elektrisch leitend mit der Probe verbunden und wirkt als Antenne für hochfrequente Störstrahlung.

¹² Testmessungen haben gezeigt, dass die Rauschleistung einen $1/f$ -Verlauf hat, d. h. zu niedrigen Frequenzen steigt die Rauschleistung stark an.

die Möglichkeiten der Auswertung. Die Photonenenergien für Pump ($h\nu_1$) und Probe-Puls ($h\nu_2$) sowie die absorbierte Pump-Fluenz (F_{abs}) sind in der Abbildung angegeben. Oben links ist in Falschfarbendarstellung die Photoelektronenausbeute (PES-Intensität, normiert auf 1 bei $E - E_{\text{F}} = -0.1$ eV) gegen die Zwischenzustandsenergie $E - E_{\text{F}}$ (horizontale Achse) und Pump-Probe-Verzögerung (vertikale Achse) aufgetragen. Die Energieachse wird dabei gemäß Gl. 1.35 aus der kinetischen Energie der Photoelektronen berechnet und die Flugzeitspektren gemäß Gl. 2.4 in Energiespektren umgerechnet. Die Intensitätsskala der Falschfarbendarstellung ist so gewählt ($\times 10$), dass man die optisch angeregten „heißen“ Elektronen bei $E > E_{\text{F}}$ gut erkennen kann. Dadurch erscheint der Bereich bei $E \leq E_{\text{F}}$ weiß (maximale Intensität). Diesen Datensatz kann man auf zwei Arten analysieren, indem man Schnitte (weiße gestrichelte Linien) durch das „Photoelektronen-Gebirge“ legt:

- waagerechte Schnitte liefern ein Photoelektronenspektrum bei der entsprechenden Pump-Probe-Verzögerung. Eine Auswahl ist im unteren Teil der Abbildung halb-logarithmisch dargestellt. Das zugehörige Energieschema ist in Abb. 1.10 zu sehen. Die Spektren lassen sich im Sinne der Photoemission einer optisch angeregten Probe interpretieren. Eine hohe Intensität unterhalb des Fermi-Niveaus $E - E_{\text{F}} < 0$ kennzeichnet besetzte Zustände. Ist die Probe im thermischen Gleichgewicht ($\Delta t = -0.5$ ps), fällt die Intensität gemäß einer Fermi-Dirac-Verteilung (Gl. 1.4) exponentiell mit zunehmendem Abstand vom Fermi-Niveau. Das entspricht in halblogarithmischer Darstellung einer Geraden¹³ mit Steigung $1/k_{\text{B}}T$. Die Nicht-Gleichgewichtsverteilungen für Verzögerungszeiten $0 \leq \Delta t \leq 0.4$ ps fallen durch (mindestens) einen Knick im Photoelektronenspektrum auf.
- Die zweite Möglichkeit der Auswertung sind vertikale Schnitte, entsprechend einer Pump-Probe-Kreuzkorrelation in einem bestimmten Energiefenster. Beispiele sind im rechten Teil der Abbildung zu sehen. Die schwarze Kurve ist ein Schnitt bei $E - E_{\text{F}} = 0.2$ eV und zeigt den Populations-Aufbau und -Zerfall von niederenergetischen heißen Elektronen. Die rote Kurve ist ein Schnitt bei $E - E_{\text{F}} = 1.0$ eV im Bereich der normalerweise unbesetzten d-Bänder von Ruthenium (vgl. Bandstruktur in Abb. 4.2 auf S. 79). Die blaue Kurve (10-fach vergrößert) schneidet ist ein Schnitt bei $E - E_{\text{F}} = 1.4$ eV und zeigt die hochenergetischen heißen Elektronen, deren Populationsdynamik deutlich schneller ist als bei niederen Energien (schwarze Kurve).

Wenn man die Spektren quantitativ analysieren möchte, muss man die endliche Spektrometerauflösung ($\approx 10 - 15$ meV) und die spektrale Breite des Probe-Pulses (≈ 35 meV) berücksichtigen. Beide Beiträge können durch eine Gaußsche Verbreiterung der Spektren mit Halbwertsbreite Γ berücksichtigt werden. Hat man ein Metall mit Zustandsdichte $D(E)$, so erwartet man bei einer Temperatur T ein Spektrum

$$I \propto D(E) \cdot f(E; \mu, T), \quad (2.12)$$

¹³Die leichte Abweichung von einer Geraden ist durch die endliche Energieauflösung des Experiments bedingt.

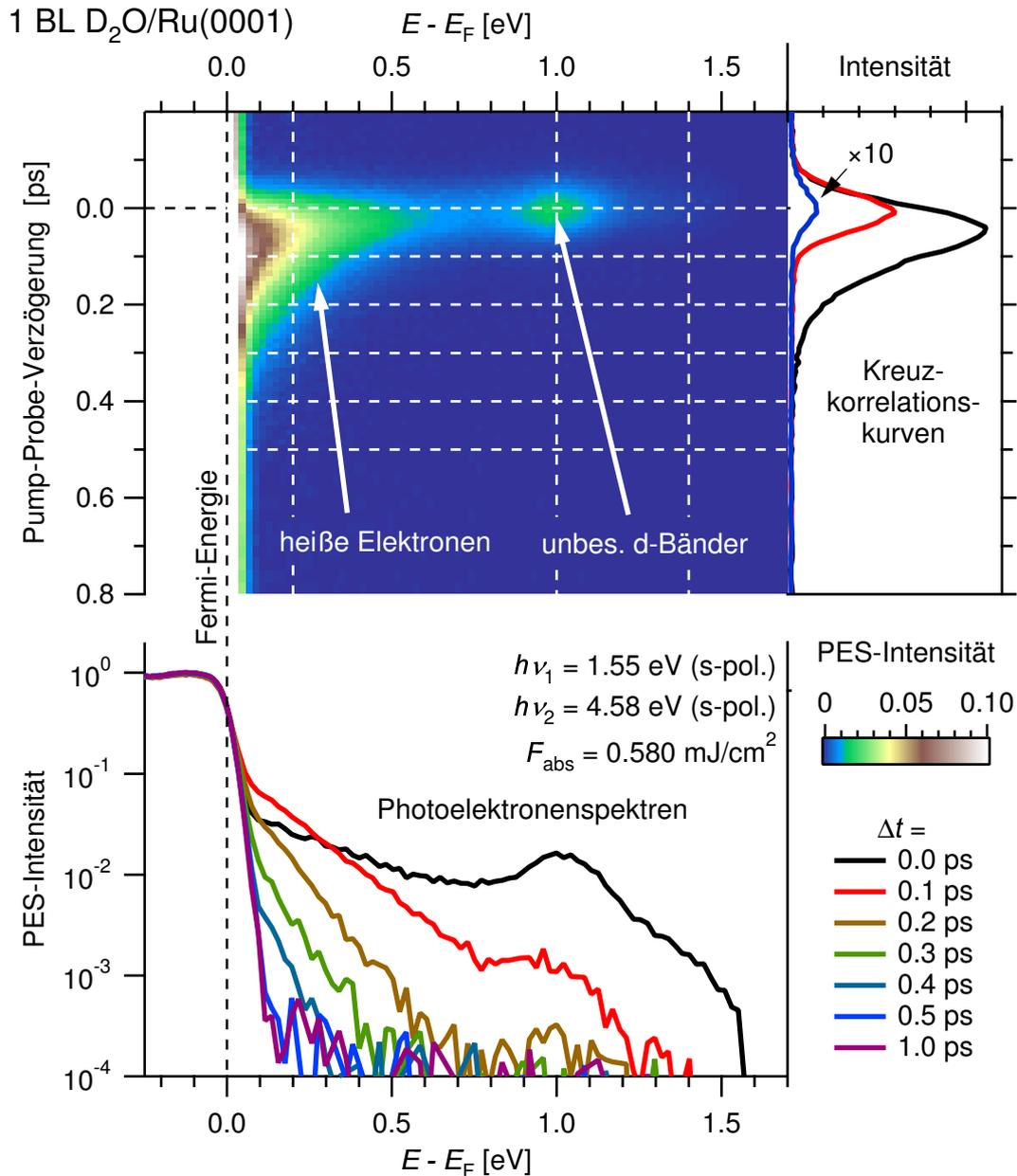


Abbildung 2.15: Schema der Datenanalyse der zeitaufgelösten Photoemission am Beispiel von 1 BL D₂O/Ru(0001) für eine Pump-Photonenenergie $h\nu_1 = 1.55$ eV (siehe Kapitel 4). Links oben ist die Photoelektronenausbeute (PES-Intensität, normiert auf 1) in Falschfarbendarstellung gegen Energie (horizontale Achse) und Pump-Probe-Verzögerung (vertikale Achse) aufgetragen. Horizontale Schnitte (gestrichelte weiße Linien) entsprechen Photoelektronenspektren bei bestimmten Verzögerungszeiten. Diese sind im unteren Teil halblogarithmisch dargestellt. Vertikale Schnitte entsprechen Kreuzkorrelationskurven bei bestimmten Energien, diese sind im rechten Teil zu sehen. Die Photoelektronenspektren zeigen bei $E - E_F > 0.1$ eV, im Bereich normalerweise unbesetzter Zustände, eine transiente Population optisch angeregter Elektronen. Deren zeitlicher Verlauf wird energieabhängig mit den Kreuzkorrelationskurven studiert.

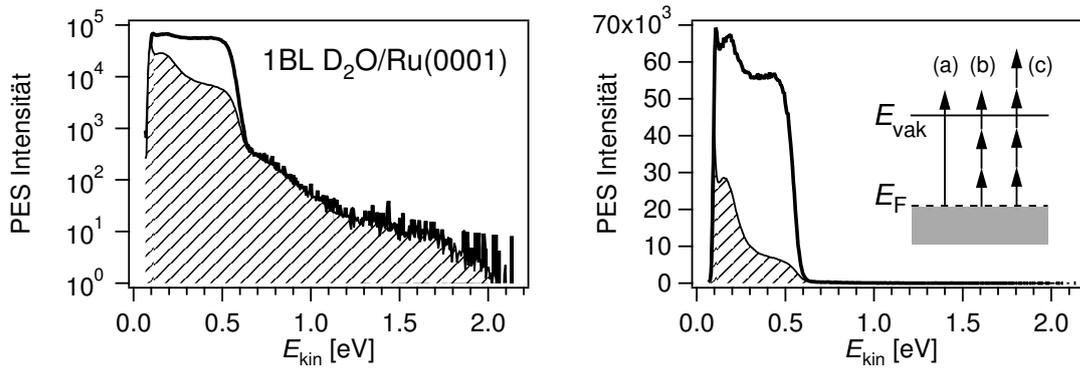


Abbildung 2.16: Untergrundabzug in der zeitaufgelösten Photoemission am Beispiel eines Photoelektronenspektrums von 1 BL D₂O/Ru(0001) mit Photonenenergien von $h\nu_1 = 4.58$ eV und $h\nu_2 = 1.55$ eV in logarithmischer (links) und linearer (rechts) Intensitätsskala. Die durchgezogene Linie zeigt das Gesamtsignal für eine negative Pump-Probe-Verzögerung. Das durch den Pump-Puls $h\nu_2$ verursachte Signal wurde separat gemessen und ist schraffiert dargestellt. In der logarithmischen Darstellung (links) kann man das Signal (a) der direkten Photoemission durch den Probe-Puls $h\nu_1$ von den Beiträgen (b) des 3-Photonen-Prozesses (bis $E_{\text{kin}} = 0.6$ eV) und (c) des 4-Photonen-Prozesses ($E_{\text{kin}} > 0.6$ eV) unterscheiden.

sofern die Matrixelemente nicht Energie- oder Temperatur-abhängig sind, vergleiche Gl. 1.40. Hier ist $f(E; \mu, T)$ die Fermi-Dirac-Funktion mit dem chemischen Potential μ . Das tatsächlich gemessene Spektrum erhält man durch Falten mit der Instrumentfunktion $\text{Gauß}(\Gamma)$:

$$I \propto [D(E) \cdot f(E; \mu, T)] * \text{Gauß}(E, \Gamma). \quad (2.13)$$

Das Symbol $*$ steht für das Faltungsintegral bezüglich E und $\text{Gauß}(E, \Gamma)$ ist die Gaußsche Kurve mit Halbwertsbreite Γ , normiert auf eine Fläche von 1.

2.7.1 Untergrundabzug

Bei hohen Pump-Intensitäten enthalten die Spektren typischerweise auch ein Signal, dass von Mehr-Photonen-Photoemission durch den intensiven Pump-Puls verursacht wird. Jedes zusätzlich absorbierte Photon erzeugt dabei eine Replika der Elektronenverteilung mit verringerter Intensität, so dass das Multi-Photonenspektrum eine Reihe von Stufen mit Abstand $h\nu$ hat [Lug94, Ret02]. Abbildung 2.16 links zeigt die Stufe zwischen 3- und 4-Photonen-Prozessen bei $E_{\text{kin}} = 0.6$ eV (schraffierte Fläche). Dieser Beitrag ist unabhängig von der Pump-Probe-Verzögerung und wird vor der weiteren Auswertung der Spektren subtrahiert. Die Messung dieses Beitrags erfolgt durch Blockieren des Probe-Strahls. Abbildung 2.16 zeigt beide Beiträge am Beispiel einer Messung an Ru(0001) mit Photonenenergien von $h\nu_1 = 4.58$ eV und $h\nu_2 = 1.55$ eV (Pump-Puls). Die durchgezogene Linie zeigt das Gesamtsignal für eine negative Pump-Probe-Verzögerung. Das durch den Pump-Puls $h\nu_2$ verursachte Signal ist schraffiert dargestellt. In der logarithmischen Darstellung (links) sieht man die Beiträge durch den 3-Photonen-Prozess (bis $E_{\text{kin}} = 0.6$ eV) und den 4-Photonen-Prozess ($E_{\text{kin}} > 0.6$ eV). Das Schema im rechten Teil der Abbildung

zeigt den Photoemission-Prozess durch $h\nu_1$, sowie den 3- und 4-Photonen-Prozess durch den intensiven $h\nu_2$ -Puls.

2.7.2 Bestimmung der Energiedichte

Der Energieinhalt einer Elektronenverteilung

$$N(E) = f(E, T) D(E) \quad (2.14)$$

in einem Festkörper mit Zustandsdichte $D(E)$ und Verteilungsfunktion $f(E, T)$ ist durch

$$U_{\text{el}} = \int_0^{\infty} dE N(E) \cdot E \quad (2.15)$$

gegeben, wobei sich das Integral vom Bandboden bis ∞ erstreckt. Das Photoelektronenspektrum $I_{\text{PES}}(E)$ ist nach Gl. 1.40 gegeben durch

$$I_{\text{PES}}(E_{\text{kin}}) = T(E_{\text{kin}}) M_{\text{if}} D(E_i) D(E_i + h\nu) \int_0^{\infty} dz f(E_i) e^{-z/\lambda_{\text{PES}}}. \quad (2.16)$$

Hierbei wurde bereits ein Energie- und Wellenvektor-unabhängiges Übergangsmatrixelement M_{if} für die optische Anregung vom Anfangs- in den Endzustand angenommen. Die endliche Austrittstiefe λ_{PES} der Photoelektronen ist durch den Exponentialfaktor berücksichtigt (im Einstufenbild der Photoemission steckt dieser Faktor in der zum Volumen hin abfallenden Endzustands-Wellenfunktion). Das Signal $I(E)$ ist zudem noch abhängig von der Dichte der Endzustände $D(E + h\nu)$ und einer Transmissionsfunktion $T(E)$, die die Austrittswahrscheinlichkeit für Photoelektronen von der Probe ins Vakuum und die Transmissionsfunktion des Spektrometers beinhaltet.¹⁴ Für die Endzustände kann normalerweise eine parabolische Dispersion (quasi-) freier Elektronen angenommen werden, so dass die entsprechende Zustandsdichte eine wurzelartige Energieabhängigkeit hat [Sch03]. Da die Endzustände mehrere eV über dem Bandboden liegen, ist diese Energieabhängigkeit sehr schwach.¹⁵ Die Zustandsdichte im Spektrometer, d. h. im Vakuum, kann als konstant pro Phasenraumvolumen angenommen werden. Somit ist $T \propto \sqrt{E_{\text{kin}}}$ (vgl. Abschn. 2.3.5). Davon abgesehen ist die Transmissionsfunktion und Nachweiswahrscheinlichkeit des Flugzeitspektrometers Energie-unabhängig.

Sofern das Photoelektronenspektrum bezüglich der Transmissionsfunktion $T(E)$ korrigiert ist $I'(E) = I(E) \cdot T^{-1}(E)$, kann Gleichung 2.16 näherungsweise geschrieben werden

$$I_{\text{PES}}(E) = a \lambda_{\text{PES}} f(E, T) D(E), \quad (2.17)$$

und hat bereits nahezu die Form von Gl. 2.14. Der Faktor $f(E)$ in Gl. 2.16 wurde hierbei vor das Integral gezogen, d. h. seine Ortsabhängigkeit vernachlässigt. Das z -Integral

¹⁴Der Faktor $D(E) \cdot D(E + h\nu)$ wird oft als JDOS(E), *Joint Density of States*, bezeichnet.

¹⁵Für Zustände 10 eV über dem Bandboden ist die Variation in einem Intervall von 1 eV etwa 5%.

hat dann den Wert λ_{PES} . Diese Näherung ist gerechtfertigt, da die optische Eindringtiefe $\delta \approx 15$ nm der Pumpstrahlung in der Regel die Austrittstiefe $\lambda_{\text{PES}} \approx 1.5$ nm der Photoelektronen um eine Größenordnung übersteigt. Werte hierzu finden sich in Tabelle 1.1.

Damit ein quantitativer Vergleich mit Simulationsrechnungen möglich ist, muss der Proportionalitätsfaktor a bestimmt werden. Da die eingehenden Größen, wie Matrixelement und die Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers, nur wenig bekannt sind, wird a bestimmt, indem man Gl. 2.17 bei einer Energie $E_1 < E_F$, bei der die Verteilungsfunktion $f(E)$ bekannt ist, auswertet [Mer02]. Die Zustandsdichte $D(E_1)$ entnimmt man der Literatur. Die Konstante a hat dann den Wert

$$a = \frac{I_{\text{PES}}(E_1)}{\lambda_{\text{PES}} D(E_1)}. \quad (2.18)$$

Voraussetzung dafür ist allerdings, dass man in direkter Photoemission, d. h. $h\nu > \Phi$, misst, da oberhalb von E_F der Wert von $f(E)$ nicht genau genug bekannt ist.

Die Energiedichte U_{el} kann somit nach Gl. 2.15 mit Hilfe von Gl. 2.17 und 2.18 berechnet werden:

$$U_{\text{el}} = \frac{1}{a\lambda_{\text{PES}}} \int_0^{\infty} I_{\text{PES}}(E) \cdot E \, dE = \frac{\lambda_{\text{PES}} D(E_1)}{I_{\text{PES}}(E_1)} \int_0^{\infty} I_{\text{PES}}(E) \cdot E \, dE. \quad (2.19)$$

