

2. Experimenteller Aufbau

Der Aufbau des 2PPE-Experiments ist in Abb. 2.1 dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus einem Femtosekunden-Lasersystem und einer Ultrahochvakuum- (UHV-) Kammer, in der sich die Cu(111)-Probe, Vorrichtungen zur Präparation und Charakterisierung der Probe und zur Herstellung definierter Adsorbat-Bedeckungen, sowie das Elektronen-Flugzeit-Spektrometer befinden. Die funktionellen Untereinheiten der UHV-Kammer und die Spektrometer-Elektronik wurden in Abb. 2.1 weggelassen. Im Folgenden werden die Teile des Experiments getrennt beschrieben.

2.1. Lasersystem und optischer Aufbau

Das Femtosekunden-Lasersystem (Abb. 2.1–2.4) ist ein kommerzielles System der Firma Coherent, bestehend aus Pump-Laser (Innova 400), Oszillator (MIRA 900), regenerativem Verstärker (RegA 9000) und optisch-parametrischem Verstärker (OPA 9400). Es erzeugt durchstimmbare Pulse von ca. 60 fs Dauer (Halbwertsbreite) in einem Wellenlängenbereich von 470–740 nm,

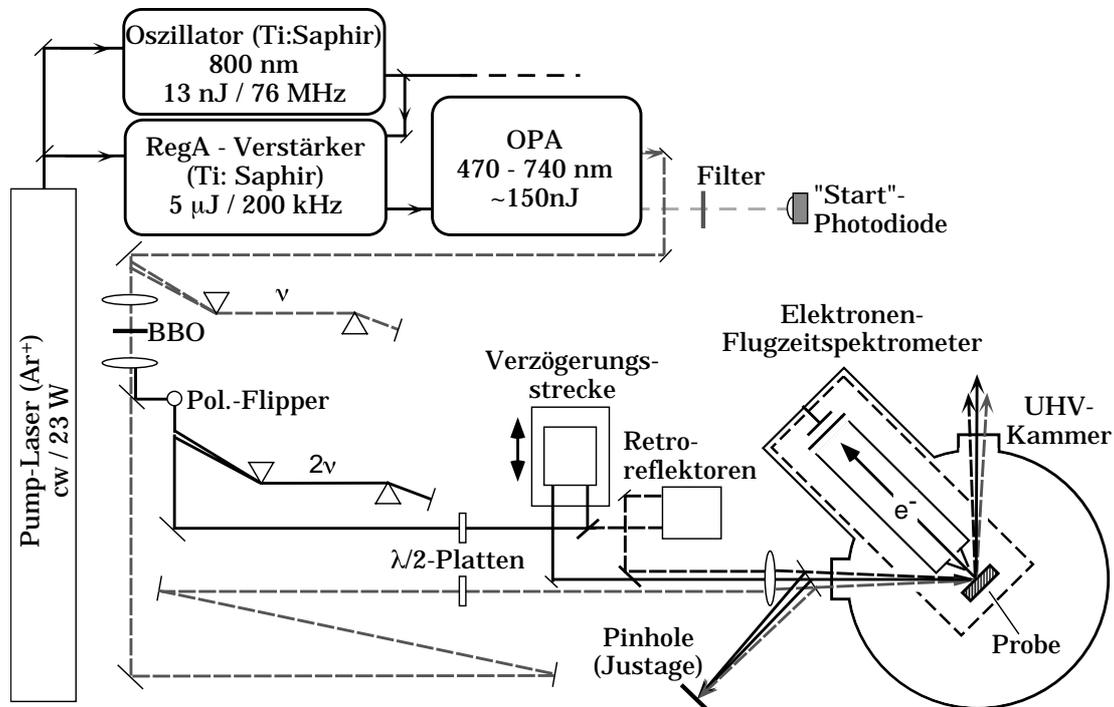


Abb. 2.1: Aufbau des 2PPE-Experiments. Das Lasersystem ist ein kommerzielles System der Firma Coherent. Die funktionellen Untereinheiten der UHV-Kammer (siehe Text) wurden weggelassen.

2.1. Lasersystem und optischer Aufbau

die zusammen mit ihrer zweiten Harmonischen für die zeitaufgelösten 2PPE-Messungen verwendet werden. Zum Pump-Laser, dem Oszillator und dem regenerativen Verstärker gehören noch elektronische Steuerungs- und Diagnose-Einheiten, Spannungsversorgungen und Kühlwasserkreisläufe, die in den Abb. 2.1–2.4 weggelassen wurden.

2.1.1. Pump-Laser Innova 400

Der Pump-Laser Innova 400 ist ein Dauerstrich- (cw, "continuous wave") Argon-Ionen-Laser, der auf mehreren Laserlinien im Sichtbaren (Wellenlängen um 500 nm) läuft und mit einer Strahlleistung von 23 W in der transversalen TEM₀₀-Mode [2.1] betrieben wird. Der Pumpstrahl wird mit einem dielektrischen Strahlteiler im Verhältnis 1:2 geteilt. 1/3 der Ausgangsleistung von 23 W wird zum Pumpen des Oszillators verwendet, 2/3 zum Pumpen des regenerativen Verstärkers.

2.1.2. Oszillator MIRA 900

Der Oszillator MIRA 900 (Abb. 2.2) ist ein passiv modengekoppelter Titan-Saphir-Laser. Der sichtbare Pumpstrahl wird durch die Rückseite eines dielektrischen Resonatorspiegels, welcher für die Pump-Wellenlängen durchlässig ist, in den Ti:Saphir-Kristall fokussiert. Das Lasermedium Ti:Saphir (Ti:Al₂O₃) ist in einem Wellenlängenbereich von 680 nm bis 1100 nm laseraktiv und hat sein Verstärkungsmaximum bei ca. 810 nm. Im Experiment wird der Oszillator bei 800–810 nm betrieben. Durch die Wahl der dielektrischen Spiegel im Resonator ($\Delta\lambda = 150$ nm) und den Einbau eines Filters aus doppelbrechendem Material ($\Delta\lambda \approx 14$ nm) wird die spektrale Breite der Pulse

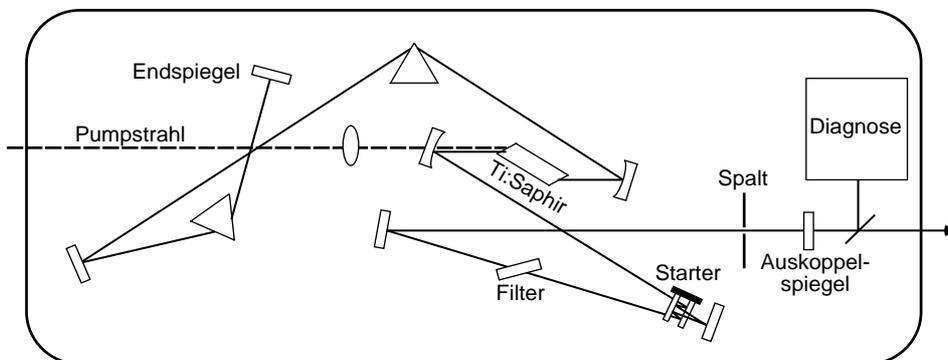


Abb. 2.2: Strahlengang im Oszillator (Fa. Coherent). Der MIRA 900 ist ein passiv modengekoppelter Ti:Saphir-Laser, der Femtosekunden-Pulse im Wellenlängenbereich um 800 nm erzeugt (siehe Text).

auf 10–14 nm eingeschränkt. Die passive Modenkopplung wird durch den optischen Kerr-Effekt erreicht (Kerr-Linsen-Modenkopplung [2.2]). Dieser beruht darauf, dass der Brechungsindex, in diesem Fall der des Ti:Saphir-Kristalls, einen nichtlinearen Anteil hat und für größere Lichtintensität größer ist. Dadurch entsteht an einer Stelle des Strahls im Resonator eine Taille, die bei höherer Lichtintensität schmaler ist. An dieser Stelle ist ein verstellbarer Spalt positioniert. Ist der Spalt ganz offen, so erfolgt dort unabhängig von der Lichtintensität keine Absorption, und der Oszillator läuft im Dauerstrich-Betrieb. Ist der Spalt jedoch halb geschlossen, so wird nur ein Teil des Strahls durchgelassen. Wegen des Tailen-Effekts ist der durchgelassene Anteil bei höherer Intensität größer. Der Spalt wirkt somit als sättigbarer Absorber [2.1], der Femtosekunden-Pulse wegen ihrer höheren Intensität gegenüber einer einzelnen Dauerstrich-Mode begünstigt und so zur Modenkopplung, also zum Pulsbetrieb, führt.

Zur Modenkopplung kommt es allerdings nur, wenn durch Intensitäts-Fluktuationen ein für den Kerr-Linsen-Effekt ausreichendes Maximum auftritt, aus dem sich ein Femtosekunden-Puls bilden kann. Deswegen ist noch ein "Starter" in den Strahlengang eingebaut, bestehend aus zwei schräg-stehenden Spiegeln, die einen Z-förmigen Strahlverlauf erzeugen. Die beiden Spiegel sind auf eine Basisplatte montiert, die durch Anlegen einer äußeren Spannung in kleine, hochfrequente Drehbewegungen versetzt wird, was eine Modulation der Resonatorlänge bewirkt und die benötigten Fluktuationen hervorruft. Nach dem Einsetzen des Pulsbetriebs wird die äußere Spannung automatisch abgeschaltet, und der Starter bleibt stehen.

Die normale Dispersion von Ti:Saphir führt dazu, dass langwelligeres Licht den Kristall schneller durchläuft. Bei der durch das Zeit-Bandbreiten-Produkt gegebenen, nicht zu vernachlässigenden spektralen Breite der Femtosekunden-Pulse würde dies ein Auseinanderlaufen der Pulse, einen sogenannten (positiven) Chirp (die Wellenlänge ist am Anfang des Pulses größer als am Ende) bewirken, wenn die Dispersion nicht kompensiert würde [2.3-5], siehe auch Abschnitt 2.1.6. Dies geschieht durch die beiden Prismen im Strahlengang, die die optische Weglänge für die langwelligeren Anteile des Puls-Spektrums vergrößern [2.6, 2.7], siehe auch Abb. 2.6.

Schließlich befindet sich im MIRA 900-Gehäuse noch eine Diagnose-Einheit aus mehreren Photodioden, in die ein kleiner Teil des ausgekoppelten Laserstrahls abgezweigt wird. Die Diagnose dient zur Justierhilfe, zur Starter-Steuerung und zur Synchronisation der akusto-optischen Bauteile im regenerativen Verstärker (siehe unten).

2.1.2. Oszillator MIRA 900

Da im Pulsbetrieb ein einziger Femtosekunden-Puls im Resonator hin- und herläuft, wird die Repetitionsrate des Oszillators durch die Resonatorlänge $l = 2 \text{ m}$ bestimmt und beträgt $c/(2l) = 76 \text{ MHz}$. Die Ausgangsleistung beträgt 1 W , was einer Pulsenergie von 13 nJ entspricht. Spektrum und zeitliches Profil der Pulse sind Gauß-förmig. Bei einer spektralen Breite von 12.5 nm beträgt die zeitliche Breite 96 fs (Halbwertsbreite) und lässt sich durch eine Prismenstrecke entsprechend Abb. 2.6 auf 85 fs komprimieren, was bis auf einen Faktor 1.1 dem Zeit-Bandbreiten-Produkt entspricht (siehe Tabelle 2.1).

2.1.3. Regenerativer Verstärker RegA 9000

Die Ausgangsleistung des regenerativen Verstärkers RegA 9000 ist in einem weiten Bereich unabhängig von der Intensität der zu verstärkenden Femtosekunden-Pulse ("seed beam"). Bei unserem Experiment wurden 30% der MIRA-Ausgangsleistung als "seed" für den regenerativen Verstärker verwendet, die durch Strahlteiler abgetrennten restlichen 70% dienten als "seed" für ein anderes Experiment bzw. zu Diagnosezwecken (Abb. 2.3). Auch im regenerativen Verstärker RegA 9000 ist das Verstärkermedium ein Ti:Saphir-Kristall, in den der Pumpstrahl ebenso wie im MIRA 900 hineinfokussiert wird. Im regenerativen Verstärker befinden sich zwei aktive Elemente in Form von akusto-optischen Modulatoren. Das eine ist ein Güteschalter ("Q-switch") aus TeO_2 , der die meiste Zeit "an" ist und den Laserbetrieb unterdrückt. Das zweite ist ein Ein-/Auskoppler ("cavity dumper") aus Quarz

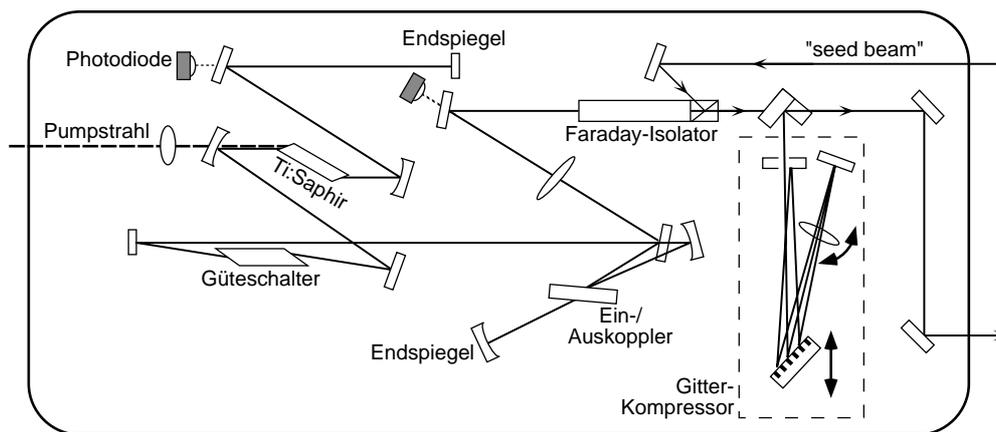


Abb. 2.3: Strahlengang im regenerativen Verstärker (Fa. Coherent). Der RegA 9000 hat zwei aktive optische Bauteile (akusto-optische Modulatoren): den Güteschalter und den Ein-/Auskoppler. Das Verstärkermedium ist wie im Oszillator ein Ti:Saphir-Kristall. Der Gitter-Kompressor, bestehend aus zwei Spiegeln, einer Linse und einem optischen Gitter, komprimiert den durch 20-30 Durchläufe durch den TeO_2 -Güteschalter auf ca. 20 ps "gechirpten" Puls auf ca. 150 fs . Die dicken Pfeile markieren die beiden Freiheitsgrade des Kompressors (siehe Text).

2.1.3. Regenerativer Verstärker RegA 9000

[2.1, 2.2, 2.4]. Der regenerative Verstärker funktioniert folgendermaßen: Der Güteschalter unterdrückt den Laserbetrieb, damit sich die Besetzungsinversion im Ti:Saphir-Kristall aufbauen ("regenerieren", daher der Name) kann. Nach ca. 5 μ s wird der Güteschalter abgeschaltet, und der Ein-/Auskoppler koppelt durch Beugung einen eingehenden Femtosekunden-Puls in den Resonator. Dort läuft der Puls 20–30 mal hin und her und wird bei jedem Durchgang durch den Ti:Saphir-Kristall verstärkt. Wenn die Besetzungsinversion "abgeräumt" ist, erreicht der Puls eine Sättigung. Er wird dann durch den Ein-/Auskoppler wieder aus dem Resonator hinausgebeugt. Anschließend wiederholt sich der Zyklus. Der Faraday-Isolator, der auf dem magneto-optischen Faraday-Effekt beruht, sorgt dafür, dass die ausgehenden verstärkten Pulse nicht denselben Weg zurück nehmen wie die eingehenden Pulse. Der regenerative Verstärker wird mit 200 kHz Repetitionsrate betrieben, d.h. nur jeder 380. eingehende Puls wird verstärkt, die anderen gehen verloren.

Da der regenerative Verstärker bereits existierende Femtosekunden-Pulse verstärkt, ist ein Auseinanderlaufen der Pulse ("chirp") hier nicht hinderlich, sondern im Gegenteil erwünscht, da die hohen Spitzen-Intensitäten sonst im Fokus den Ti:Saphir-Kristall zerstören würden. Deshalb wurde mit TeO_2 bewusst ein hoch-dispersives Material für den Güteschalter gewählt. Die verstärkten Pulse haben zunächst eine zeitliche Pulsbreite (Halbwertsbreite) von ca. 20 ps [2.8]. Durch die Gitter-Kompressionsstrecke, die in das RegA 9000-Gehäuse miteingebaut ist und für die langwelligeren Anteile des Puls-Spektrums eine größere optische Weglänge hat, werden die Pulse auf 130–170 fs (Halbwertsbreite) komprimiert. Die längere Pulsdauer im Vergleich zu den MIRA-Ausgangspulsen liegt zum Teil an einer Verschmälerung des Spektrums um ca. 2 nm durch Verstärkung und Kompression, hauptsächlich aber an höheren Ordnungen des Chirps, die durch den Kompressor nicht kompensiert werden können [2.8]. Die Ausgangsleistung nach dem Kompressor beträgt ca. 1 W, was einer Pulsenergie von 5 μ J entspricht.

2.1.4. Optisch-parametrischer Verstärker OPA 9400

Nach der Verstärkung beträgt die zentrale Wellenlänge der Pulse unverändert ca. 800 nm. Der optisch-parametrische Verstärker OPA 9400 dient dazu, kontinuierlich durchstimmbare Pulse in einem weiten Bereich des sichtbaren und nahen infraroten Spektrums zu erzeugen. Dies geschieht durch "passive" frequenzkonvertierende Techniken; im Gegensatz zu den vorhergehenden Stufen des Lasersystems gehört zum OPA 9400 keinerlei Elektronik.

2.1.4. Optisch-parametrischer Verstärker OPA 9400

Die vom regenerativen Verstärker verstärkten Pulse werden in den OPA 9400 geführt und dort durch einen dielektrischen Strahlteiler im Verhältnis 1:3 geteilt (Abb. 2.4). Der kleinere Anteil wird zur Weißlicht-Erzeugung verwendet. Dazu wird das Licht in eine Saphir-Scheibe fokussiert. Durch die hohe Intensität im Fokus und die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex von Saphir kommt es zu den Prozessen der Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation [2.1, 2.2, 2.4], durch die der Puls kontinuierliche spektrale Anteile von ca. 300 nm bis 1000 nm erhält. Das Spektrum des Weißlicht-Pulses hat noch immer ein starkes Maximum bei 800 nm, dem Auge erscheint der Puls jedoch weiß. Der Weißlicht-Puls hat einen starken positiven Chirp, d.h. die "roten" Anteile des Spektrums befinden sich am Anfang des Pulses, die "blauen" am Ende.

Der größere Teil des eingehenden 800 nm-Pulses wird in einem β -Bariumborat- (BBO-) Kristall frequenzverdoppelt. Sowohl der Weißlicht-Puls, als auch der frequenzverdoppelte Puls (400 nm) werden von den Resten der 800 nm-Grundwellenlänge getrennt, die beiden Pulse werden überlagert und in einen zweiten BBO-Kristall fokussiert, wo die eigentliche optisch-parametrische Verstärkung (OPA) stattfindet. Anschließend werden die Pulse wieder getrennt, getrennt reflektiert, erneut überlagert, wieder in den OPA-Kristall fokussiert, wo erneut ein OPA-Prozess stattfindet, und wieder getrennt. Trennung und Überlagerung erfolgen jeweils durch dielektrische Spiegel.

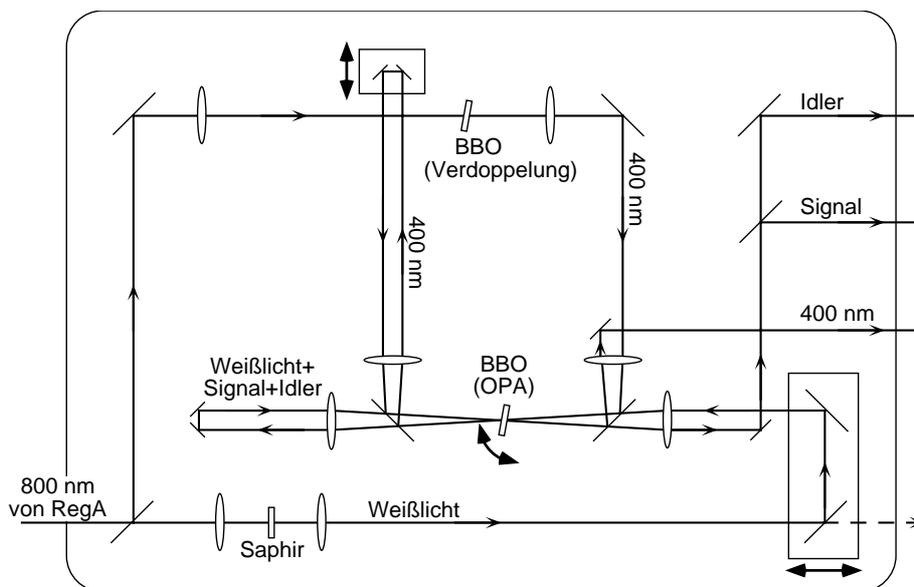


Abb. 2.4: Strahlengang im optisch-parametrischen Verstärker (Fa. Coherent). Der OPA 9400 erzeugt durch Frequenz-konvertierende Prozesse aus den 800 nm-Pulsen vom RegA zunächst Weißlicht- und frequenzverdoppelte (400 nm-) Pulse und in einem zweiten Schritt "Signal"- und "Idler"-Pulse, deren Wellenlängen durch den Winkel des OPA-Kristalls und die Position der beiden Retroreflektoren (dicke Pfeile) bestimmt werden (siehe Text).

2.1.4. Optisch-parametrischer Verstärker OPA 9400

Der OPA-Prozess ist ein iterativer Prozess der Differenzfrequenz-Erzeugung. Abhängig vom Anstellwinkel des OPA-Kristalls wird ein bestimmter Teil des Weißlicht-Spektrums verstärkt (daher der Name "parametrische Verstärkung") [2.2]. Der spektrale Anteil der Frequenz ν_{sig} erzeugt zunächst mit dem 400 nm-Licht (Frequenz $\nu_0 = c/400 \text{ nm}$) die Differenzfrequenz $\nu_{\text{Id}} = \nu_0 - \nu_{\text{sig}}$, die wiederum mit dem 400 nm-Licht die Frequenz $\nu_{\text{Sig}} = \nu_0 - \nu_{\text{Id}}$ erzeugt und so den spektralen Anteil der Frequenz ν_{sig} verstärkt. Dieser Prozess setzt sich iterativ fort, bis ein Sättigungsverhältnis zwischen ν_0 , ν_{sig} und ν_{Id} erreicht ist. Dies ist ungefähr der Fall, nachdem die Pulse den OPA-Kristall die beiden Male durchlaufen haben. Die beiden mit Mikrometerschrauben versehenen Retroreflektoren dienen dazu, den zu verstärkenden Teil des Weißlicht-Pulses bei beiden Durchläufen zeitlich genau mit dem 400 nm-Puls zu überlagern.

Wenn man die Stellung der Mikrometerschrauben und den Anstellwinkel des OPA-Kristalls ein wenig gegeneinander verstimmt, kann man erreichen, dass bei den beiden Durchgängen durch den Kristall leicht unterschiedliche Anteile des Weißlicht-Spektrums verstärkt werden. Die dadurch bewirkte höhere spektrale Breite der erzeugten Pulse führt entsprechend dem Zeit-Bandbreiten-Produkt zu einer kürzeren Pulsdauer. Auf diese Weise können bis zu 20% kürzere Pulse bei einem Leistungsverlust von ca. 30% erzielt werden [2.9].

Der optisch-parametrische Verstärker liefert Ausgangspulse der Frequenzen ν_{sig} ("signal") und ν_{Id} ("idler"), sowie die (wesentlich intensiveren) "Reste" der 800 nm- und 400 nm-Pulse. Die erzielbaren Photonenenergien sind 1.7–2.6 eV für den "Signal"-Puls und dementsprechend 0.5–1.4 eV für den "Idler"-Puls (400 nm entsprechen 3.1 eV). Für die hier besprochenen Experimente wurde, abgesehen von einem Weißlicht-Rest für das "Start"-Signal der Elektronik (siehe unten), nur der "Signal"-Puls verwendet. Das ausgehende "Signal"-Licht hat eine Leistung von 20–30 mW, was einer Pulsenergie von 0.1–0.15 μJ entspricht. Das Wellenlängen-Spektrum ist annähernd Gaußförmig, mit einer Halbwertsbreite von ca. 9 nm (gemessen bei einer Wellenlänge von 580 nm), die Pulsdauer beträgt (nach der Kompression) je nach Wellenlänge 40–70 fs (kürzere Pulse für größere Wellenlängen).

2.1.5. Abschließende Bemerkungen zum Lasersystem, weitere Strahlführung

2.1.5. Abschließende Bemerkungen zum Lasersystem, weitere Strahlführung

Die im Lasersystem verwendeten Techniken, passive Modenkopplung, regenerative Verstärkung mit Güteschaltung und Resonator-Ein- und Auskopplung, sowie die frequenzkonvertierenden Techniken der Verdopplung, Weißlichterzeugung und optisch-parametrischen Verstärkung sind Standard-Techniken der Femtosekundenpuls-Erzeugung. Der relativ aufwendige Aufbau, insbesondere die Stufe des regenerativen Verstärkers, ist erforderlich, weil die Erzeugung kontinuierlich durchstimmbarer Pulse im optisch-parametrischen Verstärker hohe Pulsenergien erfordert. Beschränkt man sich auf 2PPE mit der fundamentalen Wellenlänge (800 nm) und ihrer zweiten und dritten Harmonischen, so reicht die vom Oszillator MIRA 900 gelieferte Pulsenergie aus. Einen Überblick über das von dem verwendeten System abgedeckte Wellenlängenspektrum mit typischen Pulsenergien und -dauern gibt Abb. 2.5 [2.10].

Im gesamten optischen Aufbau werden die Strahlen aus Sicherheitsgründen auf einer fast konstanten Höhe von (11 ± 2) cm über dem Lasertisch geführt. Alle Strahlen, bis auf den 400 nm-Strahl im OPA, sind parallel zum Lasertisch polarisiert. Diese Polarisierung wird als p- (parallel-) Polarisierung

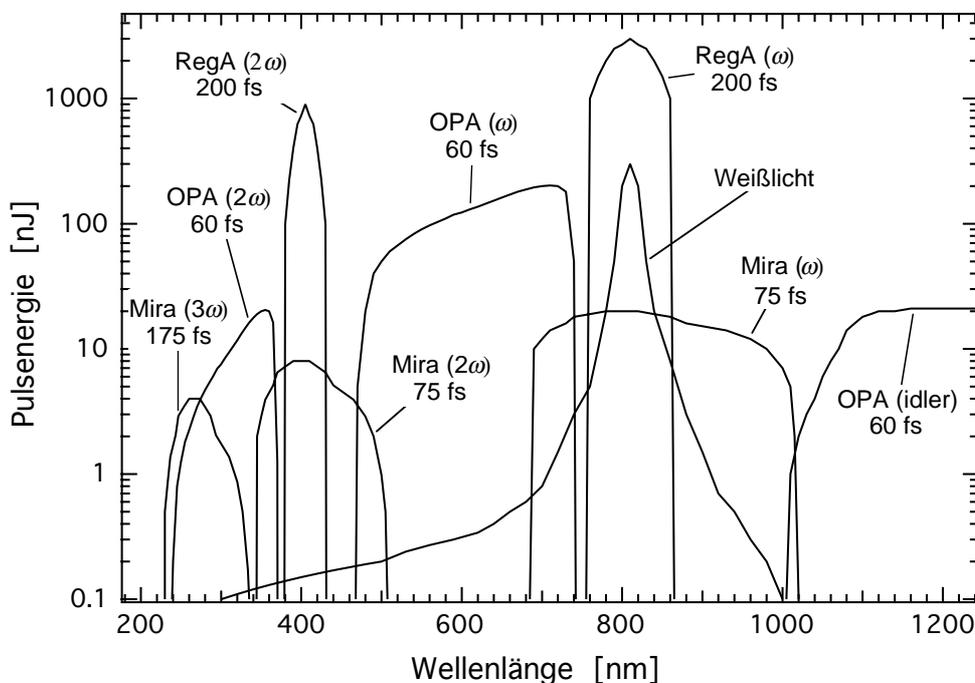


Abb. 2.5: Übersicht über das Wellenlängenspektrum, das von dem verwendeten Lasersystem abgedeckt wird (nach [2.10]) mit typischen Pulsdauern. " ω " bezeichnet die Grundwellenlänge, " 2ω " und " 3ω " Frequenz-verdoppeltes bzw. -verdreifachtes Licht.

2.1.5. Abschließende Bemerkungen zum Lasersystem, weitere Strahlführung

bezeichnet, was sich auf die Einfallsebene auf den Cu(111)-Kristall bezieht (siehe Abb. 2.1). Die um 90° gedrehte Polarisierung heißt s- (senkrecht-) Polarisierung. p-Polarisierung hat den Vorteil, dass die Ein- und Austrittsflächen der transmittierenden optischen Elemente im Brewster-Winkel zum Strahl stehen können (bei durchwegs konstanter Strahlhöhe), um Reflektionsverluste zu vermeiden. Auch in den Prismen-Kompressionsstrecken sind die Verluste so geringer. Die transmittierenden Elemente im Oszillator sind es auch, die die p-Polarisierung hervorrufen.

Die "Signal"-Ausgangspulse des OPA werden zunächst in einer Prismen-Kompressionsstrecke komprimiert, d.h. ihr positiver Chirp wird kompensiert. Das Prinzip der Prismen-Kompressionsstrecke ist in Abb. 2.6 dargestellt [2.1, 2.6, 2.7]. Prisma 1 fächert den Puls nach seinen Frequenzanteilen auf. Die "roten" Anteile werden schwächer abgelenkt und durchlaufen daher in Prisma 2 mehr optisches Material, was ihre gesamte optische Weglänge größer macht als die der "blauen" Anteile (negative Dispersion). Um die verschiedenen Frequenzanteile wieder zusammenzuführen, muss das Licht auf demselben Weg wieder durch die Prismen zurückgespiegelt werden, was noch einmal die gleiche negative Dispersion erzeugt. Eine minimale Versetzung dient dazu, das ausgehende vom eingehenden Licht trennen zu können. Die negative Dispersion der Prismenstrecke ist proportional zum Abstand zwischen den Prismen 1 und 2. Die normale Dispersion des Prismenmaterials wirkt diesem Effekt *entgegen*. Deshalb können als Möglichkeit der Feineinstellung die Prismen transversal mit Mikrometerschrauben weiter oder weniger weit in den Strahl hineinbewegt werden, um den optimalen Grad an negativer Dispersion zu erreichen (Abb. 2.6). Theoretisch könnten die beiden Freiheitsgrade (Prismenabstand und transversale Prismenposition) genutzt

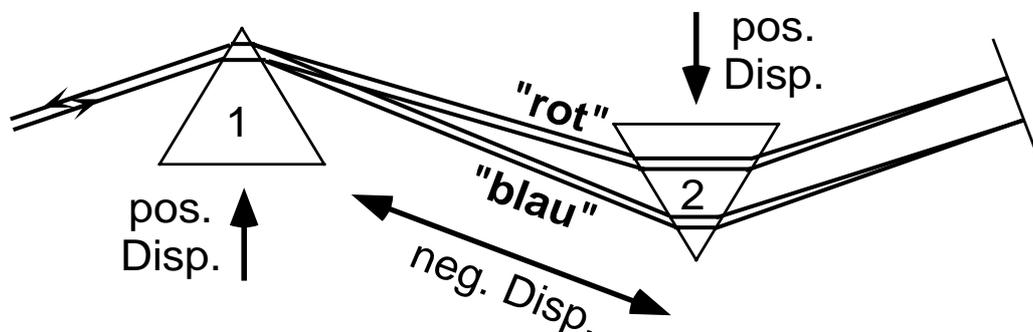


Abb. 2.6: Prismen-Kompressionsstrecke zur Kompensierung von positivem "Chirp". Die "roten" Frequenzanteile eines Femtosekunden-Pulses werden von Prisma 1 schwächer abgelenkt, durchlaufen in Prisma 2 mehr optisches Material und werden dadurch gegenüber den "blauen" Anteilen verzögert (negative Dispersion). Die normale Dispersion des Prismenmaterials wirkt diesem Effekt entgegen (siehe Text).

2.1.5. Abschließende Bemerkungen zum Lasersystem, weitere Strahlführung

werden, um auch die zweite Ordnung des Chirps zu kompensieren, davon wurde hier jedoch kein Gebrauch gemacht. Im Gegensatz dazu wird der sehr große Chirp nach dem Durchlaufen des regenerativen Verstärkers durch die Gitter-Kompressionsstrecke bis zur zweiten Ordnung kompensiert (Abb. 2.3); die beiden Freiheitsgrade sind hier der Abstand des Gitters von der Linse und der Linsen-Anstellwinkel. Dennoch verlängern die 3. und weiteren Ordnungen des Chirps in diesem Fall den Puls um ca. einen Faktor 2 gegenüber dem unverstärkten Puls.

Die "Signal"-Ausgangspulse des OPA haben nach der Kompression eine Halbwertsbreite von 40–70 fs, deutlich weniger als die RegA-Ausgangspulse. Dies liegt an den frequenzkonvertierenden Prozessen im OPA, die proportional zu höheren Potenzen der Intensität sind. Die "Signal"-Frequenz wird im Folgenden als Fundamentale (ν) bezeichnet. Die komprimierten fundamentalen Pulse werden in einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt (Abb. 2.1). Abhängig von der Wellenlänge hat das frequenzverdoppelte (2ν) Licht eine Leistung von 1–6 mW, d.h. eine Pulsenergie von 5–30 nJ. Das annähernd Gauß-förmige Wellenlängen-Spektrum hat eine Halbwertsbreite von ca. 2.2 nm (gemessen bei einer fundamentalen Wellenlänge von 580 nm); somit haben die ν - und die 2ν -Pulse im Frequenz-Raum fast die gleiche spektrale Breite. Die erzeugten 2ν -Pulse sind zunächst s-polarisiert. Durch einen dielektrischen Spiegel wird die zweite Harmonische von der Fundamentalen getrennt, die 2ν -Pulse werden dann durch einen sogenannten Polarisations-Flipper aus zwei übereinanderliegenden Planspiegeln auf p-Polarisation gedreht und in einer weiteren Prismen-Kompressionsstrecke komprimiert. Die beiden Prismen-Kompressionsstrecken kompensieren auch den Chirp, der durch die darauffolgenden transmittierenden Elemente (Linse, $\lambda/2$ -Platten und Eintrittsfenster der UHV-Kammer) hervorgerufen wird, um die Pulsdauern auf der Cu(111)-Probe zu minimieren.

Für die 2PPE-Experimente wird entweder die Fundamentale zusammen mit der zweiten Harmonischen oder nur die zweite Harmonische verwendet. Im ersten Fall werden die 2ν -Pulse durch eine Verzögerungsstrecke in Form eines Computer-gesteuerten Verschiebetisches (Firma PI) mit Retroreflektor variabel gegenüber den fundamentalen Pulsen verzögert. Im zweiten Fall werden die 2ν -Pulse durch einen Strahlteiler im Verhältnis 1:1 geteilt, der eine Teilstrahl wird gegenüber dem anderen variabel verzögert, und die Pulse werden durch einen zweiten Strahlteiler wieder überlagert; der Aufbau ist in diesem Fall so gestaltet, dass jeder Teilpuls genau einmal einen Strahlteiler durchläuft, damit der zu kompensierende Chirp für beide Teilpulse derselbe

2.1.5. Abschließende Bemerkungen zum Lasersystem, weitere Strahlführung

ist (Mach-Zehnder-Interferometer [2.1]). Die Pulse durchlaufen $\lambda/2$ -Platten für die jeweiligen Wellenlängen, durch die ihre Polarisationsrichtungen beliebig verändert werden können. Durch eine Linse mit 500 mm Brennweite werden sie durch ein UV-durchlässiges MgF₂-Fenster hindurch auf die Probe fokussiert, die sich in der UHV-Kammer befindet. Wird die Fundamentale zusammen mit der zweiten Harmonischen verwendet, so werden die ν - und 2ν -Pulse parallel nebeneinander auf die Linse geführt und von dieser nicht-kollinear auf denselben Punkt auf der Probe fokussiert. Der Winkel zwischen den beiden Pulsen beträgt $< 1^\circ$, die dadurch hervorgerufene Verbreiterung der gemessenen Kreuzkorrelations-Funktion kann vernachlässigt werden. In der Regel treffen die Laserstrahlen in einem Winkel von 45° zur Normalenrichtung auf die Probe, werden von dieser reflektiert und verlassen die UHV-Kammer durch ein zweites MgF₂-Fenster. Zur Justage des räumlichen Überlapps der beiden Pulse auf der Probe ist hinter der 500 mm-Linse ein Klappspiegel montiert, über den die Pulse durch eine Lochblende ("pinhole" mit 150 μm Durchmesser) fokussiert werden können, die denselben Abstand vom Klappspiegel hat wie die Probenoberfläche.

2.1.6. Charakterisierung von Femtosekunden-Pulsen

Das elektrische Feld eines Femtosekunden-Pulses an einem bestimmten Raumpunkt hat die Form

$$\vec{E}(t) = E(t - t_0) \cdot \text{Re} \left[\vec{n} \cdot \exp \left(-i \left(\omega + a_1(t - t_0) + a_2 \cdot (t - t_0)^2 + \dots \right) (t - t_0) \right) \right] \quad 2.1$$

Dabei ist \vec{n} der (möglicherweise komplexe) Einheitsvektor der Polarisation, $E(t)$ die (reelle) Einhüllende des elektrischen Feldes mit Schwerpunkt bei $t = 0$, ω die Zentralfrequenz und a_1, a_2, \dots die (reellen) Koeffizienten des Chirps erster, zweiter und höherer Ordnung. Sind a_1, a_2, \dots positiv, so handelt es sich um positiven Chirp der entsprechenden Ordnung.

Die Einhüllende $E(t)$ lässt sich meist gut durch eine Gauß-Funktion oder eine Secans Hyperbolicus-Funktion

$$\text{sech}(x) = 1/\cosh(x) = 2/(e^x + e^{-x}) \quad 2.2$$

beschreiben. Bei den hier besprochenen 2PPE-Experimenten wurden die Daten besser durch die Annahme einer sech^2 -Form der Pulsintensitäten am Ort der Probe wiedergegeben. In Tabelle 2.1 werden einige Eigenschaften der Gauß- und sech -Funktion verglichen [2.3]. Darin bezeichnet $I(t) = E^2(t)$ die Einhüllende der Intensität, $\hat{E}(\omega)$ die Fourier-Rücktransformierte von $E(t)$,

2.1.6. Charakterisierung von Femtosekunden-Pulsen

$$\hat{E}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \cdot e^{i\omega t} dt \quad 2.3$$

$\hat{I}(\omega) = \hat{E}^2(\omega)$ das Winkelfrequenz-Spektrum und $A_I(t)$ die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion

$$A_I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t') \cdot I(t' - t) dt' \quad 2.4$$

Die Faktoren sind so gewählt, dass die Intensitäts-Einhüllenden $I(t)$, und damit auch $\hat{I}(\omega)$ und $A_I(t)$, das Integral 1 haben. "FWHM" ("full width at half maximum") bezeichnet die Halbwertsbreite, "stdev" die Standard-Abweichung

Tab. 2.1: Zur Beschreibung von Femtosekunden-Pulsen: Vergleich von Secans Hyperbolicus-artiger und Gauß-Funktion (siehe Text).

	sech-Funktion	Gauß-Funktion
$E(t)$	$\frac{1}{\sqrt{2\tau}} \operatorname{sech}(t/\tau)$	$\frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sqrt{\sigma}} \exp\left[-\frac{(t/\sigma)^2}{4}\right]$
$I(t)$	$\frac{1}{2\tau} \operatorname{sech}^2(t/\tau)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \exp\left[-\frac{(t/\sigma)^2}{2}\right]$
stdev(I)	$\pi\tau/\sqrt{12} = 0.907\tau$	σ
FWHM(I)	$\ln(\sqrt{8} + 3)\tau = 1.763\tau$	$\sqrt{8\ln(2)}\sigma = 2.355\sigma$
$\hat{E}(\omega)$	$\frac{\sqrt{\pi\tau}}{2} \operatorname{sech}\left(\frac{\pi\tau\omega}{2}\right)$	$\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\sigma} \exp\left[-(\sigma\omega)^2\right]$
$\hat{I}(\omega)$	$\frac{\pi\tau}{4} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\pi\tau\omega}{2}\right)$	$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \sigma \cdot \exp\left[-2(\sigma\omega)^2\right]$
stdev(\hat{I})	$1/(\sqrt{3}\tau) = 0.577/\tau$	$1/(2\sigma) = 0.5/\sigma$
FWHM(\hat{I})	$2\ln(\sqrt{8} + 3)/(\pi\tau) = 1.122/\tau$	$\sqrt{2\ln(2)}/\sigma = 1.177/\sigma$
stdev(I) · stdev(\hat{I})	$\pi/6$	$1/2$
FWHM(I) · FWHM(\hat{I})	1.978	2.773
$A_I(t)$	$\frac{(t/\tau) \cdot \cosh(t/\tau) - \sinh(t/\tau)}{\tau \cdot \sinh^3(t/\tau)}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi} \cdot \sigma} \exp\left[-\frac{(t/\sigma)^2}{4}\right]$
FWHM(A_I)	2.720τ	$4\sqrt{\ln(2)}\sigma = 3.330\sigma$

$$\text{stdev}(f(x)) = \sqrt{\left\langle \left(x - \langle x \rangle_f \right)^2 \right\rangle_f} \quad 2.5$$

Zur Messung der zeitlichen Pulsformen werden Kreuzkorrelations-Messungen auf dem Peak des besetzten Oberflächenzustands der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche ($n = 0$, siehe Kap. 3) durchgeführt. Als Kreuzkorrelations-Messungen oder -Kurven werden 2PPE-Messungen bezeichnet, bei denen ein Fenster ("gate") auf einen Bereich des 2PPE-Spektrums, z.B. den Peak eines Oberflächenzustandes, gesetzt und die Intensität in diesem Fenster als Funktion der Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls¹ gemessen wird. Dies ist nicht zu verwechseln mit der (Intensitäts-) Kreuzkorrelations-Funktion zweier Pulse $I_1(t)$, $I_2(t)$, womit die mathematische Funktion

$$K_{I_1, I_2}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_1(t') \cdot I_2(t' - t) dt' \quad 2.6$$

bezeichnet wird². Wie in Kap. 3 erläutert, sind die einzigen erlaubten Zwischenzustände für die Zwei-Photonen-Anregung aus dem ($n = 0$)-Zustand die (diskreten) Bildladungszustände (BLZ) der Cu(111)-Oberfläche. Sofern keine der beiden Photonenenergien resonant mit dem Übergang in einen BLZ ist, geschieht die Anregung aus dem ($n = 0$)-Zustand instantan, ohne dass ein Zwischenzustand für eine endliche Zeit bevölkert wird; man spricht dann auch von Anregung über virtuelle Zwischenzustände. In diesem Fall ist die Kreuzkorrelations-Kurve auf dem ($n = 0$)-Peak identisch mit der Kreuzkorrelations-Funktion der beiden Pulse (siehe Kap. 3). Falls eine der beiden Photonenenergien resonant mit dem Übergang in einen BLZ ist, so kann durch Adsorption einer Xenon-Monolage die energetische Position des BLZ verschoben (siehe Kap. 4) und so eine instantane Anregung erreicht werden. Die Messung der zeitlichen Pulsformen durch Kreuzkorrelations-Messung auf dem ($n = 0$)-Peak hat den Vorteil, dass wirklich die für die Interpretation der Daten relevanten Pulsformen am Ort der Probe, unter Einbeziehung aller Effekte, wie etwa der Dispersion des UHV-Kammer-Fensters, gemessen werden.

¹Welcher der beiden Pulse als "Pump"- und welcher als "Probe"-Puls bezeichnet wird, ist an sich willkürlich, da die Photonen beider Pulse sowohl als Pump- als auch als Probe-Photonen wirken können; i.d.R. liegt aber eine bestimmte Bezeichnungsweise physikalisch nahe.

²Man spricht von Autokorrelations-Messungen, wenn Pump- und Probe-Puls gleich sind. Entsprechendes gilt für den Begriff "Autokorrelations-Funktion".

2.1.6. Charakterisierung von Femtosekunden-Pulsen

Die Kreuzkorrelations-Kurven auf dem ($n = 0$)-Peak lassen sich gut durch die Intensitäts-Autokorrelations-Funktion einer sech^2 -Funktion beschreiben (siehe Tabelle 2.1), etwas schlechter durch eine Gauß-Funktion. Dies mag überraschen, da sich die MIRA- und RegA-Pulse und alle Wellenlängenspektren besser durch Gauß-Funktionen beschreiben lassen, doch haben die vielen transmittierenden optischen Elemente natürlich einen schwer zu quantifizierenden Einfluss auf die Pulsform; auch ist der Unterschied zwischen der sech^2 -Autokorrelationsfunktion und einer Gauß-Funktion ziemlich klein. Im Folgenden wird stets von der Annahme ausgegangen, dass Pump- und Probe-Pulse eine sech^2 -förmige zeitliche Intensitätsverteilung mit derselben Halbwertsbreite haben. Die angegebenen Pulslängen sind die auf der Basis dieser Annahme aus den ($n = 0$)-Kreuzkorrelations-Kurven berechneten Halbwertsbreiten der zeitlichen Intensitätsverteilungen $I(t)$ (siehe Tabelle 2.1). Die Annahme, dass Pump- und Probe-Puls dieselbe Pulsform haben, erscheint gerechtfertigt angesichts der Tatsache, dass ihre gemessenen Frequenzspektren bis auf die Zentralfrequenz fast gleich sind (s.o.). Das Produkt zwischen spektraler Breite und Pulslänge liegt typischerweise um einen Faktor 1.2–1.4 über dem idealen Zeit-Bandbreiten-Produkt (siehe Tabelle 2.1).

2.2. UHV-Kammer und Probenpräparation

Wie in der Regel alle oberflächenphysikalischen Messungen, so müssen auch die hier besprochenen 2PPE-Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden. Der Grund dafür ist die rasche Kontamination der Probenoberfläche mit Restgas-Teilchen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom oder Molekül, das auf die Oberfläche auftrifft, haften bleibt (Haftkoeffizient) liegt insbesondere bei kalten Proben häufig in der Größenordnung von 1. Selbst bei einem Vakuum in der Größenordnung von 10^{-10} mbar kann deshalb innerhalb einer Stunde ein erheblicher Teil einer Monolage adsorbiert werden [2.11]. Tatsächlich stellten wir fest, dass sich die Lebensdauern der langlebigen Bildladungszustände (BLZ) auf $\text{N}_2/\text{Xe}/\text{Cu}(111)$ im Verlauf von einer Stunde nach der Präparation der jeweiligen Bedeckung merklich verringerten, was wir auf Kontamination der Oberfläche zurückführten (Abschnitt 5.2.3). (Andererseits lassen sich bei 2PPE-Messungen auf der unbedeckten $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur auch über Stunden keinerlei Veränderungen feststellen, was darauf zurückzuführen ist, dass einerseits viele Teilchen bei Raumtemperatur nicht haften, andererseits die unbedeckte Oberfläche mit ihren viel geringeren BLZ-Lebensdauern weniger empfindlich

auf einzelne Adatome und -moleküle ist.) Abgesehen von der Notwendigkeit einer definierten Probenoberfläche lassen sich Elektronen-spektroskopische Messungen wegen der geringen freien Weglänge von Elektronen in Gasen ohnehin nur im Hochvakuum durchführen, die davon gestellten Anforderungen an das Vakuum sind jedoch einige Größenordnungen geringer.

Die verwendete UHV-Kammer (Firma VAB) besteht aus Edelstahl und hat eine zylindrische Form mit einer Höhe von 0.4 m und einem Durchmesser von 0.3 m. Sie wird durch eine Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 240), kombiniert mit einem Vorpumpenstand aus einer Drag- und einer Membranpumpe (Balzers, TPC 015 und TPD 020) evakuiert. Der Kammerdruck wird von einer Penning-Messröhre (Balzers) und einem Ionisationsmanometer (Varian) gemessen und beträgt typischerweise $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Weiterhin verfügt die Kammer über eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle und eine Titan-Sublimationspumpe. Bei Einkühlung des Kryostaten (siehe unten) mit flüssigem Stickstoff oder Helium wirkt dieser ebenfalls als Kühlfalle. Der Kammerdruck kann auf diese Weise auf unter 10^{-10} mbar gesenkt werden. Die Kammer ist gegen plötzlichen Gaseinbruch über das Vorpumpensystem mit einem pneumatischen Ventil (Firma MDC) gesichert.

Die Kammer besitzt zwei Ebenen: In der unteren befinden sich ein sehr genaues Gas-Einlassventil ("Leak Valve", Varian) und ein mit einem Auger-System kombiniertes Rückansicht-LEED- ("low energy electron diffraction" – Beugung niederenergetischer Elektronen) Spektrometer (VSI ErLEED 112). In der oberen Ebene befinden sich ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 112 A), ein Nadelloch-Dosierer, zwei Fenster zum Ein- und Auslass der Laser-Strahlen und das Elektronen-Flugzeitspektrometer. Sowohl der Nadelloch-Dosierer als auch das Flugzeitspektrometer können durch Verschiebeeinheiten in die Kammer bewegt werden. Das Gassystem, zu dem das "Leak Valve" und der Nadelloch-Dosierer gehören, und das Flugzeitspektrometer werden unten noch genauer beschrieben (Abschnitte 2.3 und 2.4).

Die Cu(111)-Probe ist an einem Probenhalter befestigt (Abb. 2.7), der wiederum auf die Kühlfläche (Unterseite) eines Helium-Kryostaten (Firma CryoVac) montiert ist. Zum Kühlen wird Kühlflüssigkeit (Stickstoff oder Helium) mit Unterdruck durch den Kryostaten gepumpt, wodurch die Probe auf bis zu 80 K (N₂) bzw. 16 K (He) abgekühlt werden kann. Ein Kupfer-Kühlschild und ein Tantal-Blech schützen den Probenhalter vor Aufheizung durch Strahlungswärme. Die Proben temperatur wird durch ein Ni/CrNi-Thermoelement gemessen, das in eine seitliche Bohrung des Cu-Kristalls gesteckt ist.

2.2. UHV-Kammer und Probenpräparation

Die Temperatureichung bei tiefen Temperaturen geschieht durch Multilagendesorption (Ar, Kr, Xe, O₂, N₂O) und Vergleich mit den Werten aus [2.12].

Der gesamte Kryostat lässt sich durch einen Manipulator (VAB) 250 mm in vertikaler Richtung und horizontal je ± 50 mm in x- und y-Richtung bewegen, sowie über eine differenziell gepumpte Drehdurchführung frei um die vertikale Achse rotieren. Abb. 2.7 zeigt den eigentlichen Probenhalter. Der Cu(111)-Kristall ist zwischen zwei Tantaldrähten ($\varnothing = 0.2$ mm) fest eingeklemmt, die an zwei Wolframstehern ($\varnothing = 2.0$ mm) angepunktet sind, welche wiederum in zwei Kupferblöcke eingeklemmt sind. Der Kristall kann auf zwei Weisen geheizt werden: einerseits durch Widerstandsheizung, wobei ein Strom von 30–40 A durch die Kupferblöcke, die Steher und die Tantaldrähte fließt. Die Spannung von ca. 5 V fällt hauptsächlich an den dünnen Tantaldrähten ab, die sich so erwärmen und durch thermischen Kontakt den Kristall aufheizen. Andererseits kann der Kristall durch eine Filamentheizung in Form einer Glühwendel, die sich hinter dem Kristall befindet, geheizt werden. Die Glühwendel stammt aus einer Projektor-Halogenlampe (100 W, 24 V). Thermisch emittierte Elektronen können durch eine Hochspannung von bis zu 1.7 kV auf die Rückseite der Probe gelenkt werden, wodurch diese durch Elektronenstoß aufgeheizt wird. Für die Cu(111)-Probe reichte jedoch auch ohne Hochspannung die Strahlungswärme der Glühwendel aus, um die Probe auf die Höchsttemperatur von 800 K zu erwärmen.

Bei Raumtemperatur und Stickstoff-Temperatur (ca. 90 K) sind beide Heizmethoden gleichwertig, bei auf Helium-Temperatur (ca. 20 K) gekühlter Probe ist jedoch die Filamentheizung vorzuziehen, da die Widerstandsheizung dann wegen des geringen Widerstands der Tantal-Drähte sehr träge

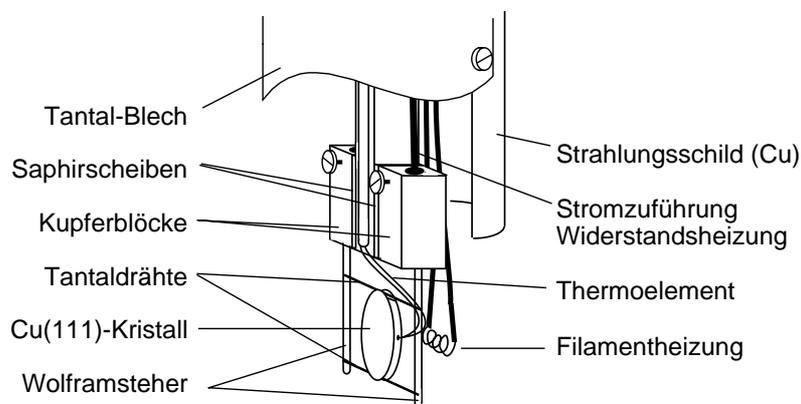


Abb. 2.7: Probenhalter (nach [2.10]). Der Cu(111)-Kristall ist durch die Saphirscheiben elektrisch gegen den Kryostaten (nicht im Bild) isoliert. Das Cu-Strahlungsschild und das Ta-Blech dienen zum Schutz gegen Strahlungswärme. Zum Heizen der Probe stehen eine Widerstands- und eine Filamentheizung zur Verfügung.

ist. Durch Steuerung der Filamentheizung über einen PID- (Proportional-Integral-Differential-) Regler und kontrolliertes Gegenheizen kann die Probentemperatur bei He-Temperatur auf ± 0.1 K konstant gehalten werden. Diese Methode der Temperatur-Stabilisierung wird während des Gas-Dosierens zur Herstellung definierter Adsorbat-Bedeckungen angewendet (siehe unten). Die Widerstandsheizung ist hierzu weniger geeignet, da sie wegen ihrer Funktionsweise und wegen des zusätzlichen Wärmereservoirs der Kupferblöcke, Steher und Tantaldrähte wesentlich träger ist. Während der 2PPE-Messungen bleiben die Widerstands- und die Filamentheizung ausgeschaltet, um störende elektrische Felder zu vermeiden. Wenn während 2PPE-Messungen eine Temperatur-Stabilisierung benötigt wird, wie bei einigen in Kap. 5 besprochenen Messungen, wird diese durch kontrolliertes Gegenheizen mit der *Kryostat*-Heizung über den PID-Regler erreicht. Die *Kryostat*-Heizung (in Abb. 2.7 nicht gezeigt) besteht aus einem Heizdraht um den Kryostaten selbst, der mit bis zu 1 A geheizt werden kann. Da diese Heizmethode noch träger ist als die Widerstandsheizung, kann die Probentemperatur durch sie nur auf ± 0.5 K stabilisiert werden.

Kupferblöcke, Steher, Tantaldrähte und Probe sind durch Saphirscheiben elektrisch vom Kryostaten isoliert. Die Saphirscheiben sind mit 0.5 mm recht dünn gewählt, da bei Kühlung der Wärmetransport von der Probe zum Kryostaten durch sie hindurch erfolgt. Der Kryostat ist elektrisch mit der Masse der UHV-Kammer verbunden, die Probe kann über die Widerstands-Heizdrähte auf beliebiges Potential gelegt werden.

Die Präparation der Probe erfolgt durch Zyklen von "Sputtern" und Heizen. Beim Sputtern werden durch eine Sputter-Quelle (Firma Specs) Ar^+ -Ionen (Argon der Qualität 5.0, Messer-Griesheim) mit ca. 700 eV und einem Fluss von ca. $2 \mu\text{A}$ auf die Probenoberfläche beschleunigt, wodurch die obersten Cu-Schichten abgetragen werden. Ein Sputter-Durchgang dauert ca. 10 min., wobei die Probe lateral bewegt wird, um eine gleichmäßige Behandlung der Oberfläche zu gewährleisten. Beim direkt anschließenden Heizen ("annealing") wird die Probe für ca. 20 min. auf 800 K erwärmt, wodurch die Oberflächen-Atome beweglich werden und die aufgerauhte Oberfläche ausheilt. Die Qualität der Oberfläche wird anhand der Schärfe der LEED-Reflexe und der 2PPE-Linie des besetzten Oberflächenzustands von Cu(111) (siehe Kap. 3) überprüft. Nach dem erstmaligen Einbau des Kristalls werden die Sputter-Heiz-Zyklen über mehrere Tage durchgeführt, bis eine gute Oberflächenqualität erreicht ist. Danach wird die Oberfläche am Beginn jedes Mess-tages routinemäßig durch ein bis zwei Zyklen nachgereinigt. Bei Messungen

2.2. UHV-Kammer und Probenpräparation

auf der unbedeckten Oberfläche oder mit inerten Gasen (Xe, N₂) wird die Oberfläche kaum in Mitleidenschaft gezogen. In diesem Fall reicht es aus, die Probe kurz aufzuheizen und so die adsorbierten Gas- oder Restgasteilchen zu desorbieren, um die ursprüngliche Probenqualität wiederherzustellen. Dagegen kann es bei Experimenten mit reaktiveren Adsorbaten (O₂, Benzol) zu chemischen Veränderungen der Oberfläche kommen, die nur durch einige Sputter-Heiz-Zyklen behoben werden können.

2.3. Gassystem

Das Gassystem ist in Abb. 2.8 skizziert. Es besteht aus Edelstahl-Leitungen mit Innendurchmessern von 4 mm und 1 mm. Die Leitungen sind untereinander und mit den Absperr-elementen (Faltenbalgventile und Drei-Wege-Hähne) durch "Swagelock"-Verbindungen und VCR-Verbindungen (Firma Cajon) verbunden. Die verwendeten Gase sind Laborgase von der Firma Messer-Griesheim der Qualität 4.0 (Xe), 5.0 (N₂) und 4.8 (O₂). Die Gase befinden sich in handelsüblichen 1-Liter-Flaschen (Druck 12 bar), die über Ventile an das Gassystem angeschlossen sind. Die genannten Gase werden für die Experimente nicht weiter gereinigt. Das flüssige Benzol (C₆H₆, Merck, pro analysi) befindet sich in einem Reagenzglas, das durch einen Glas-Metall-Übergang an das Gassystem angeschlossen ist. Es wird durch mehrere Einfrier-Abpump-Auftau-Zyklen gereinigt, wobei das Benzol im Reagenzglas durch vorsichtigen Kontakt mit flüssigem Stickstoff eingefroren und

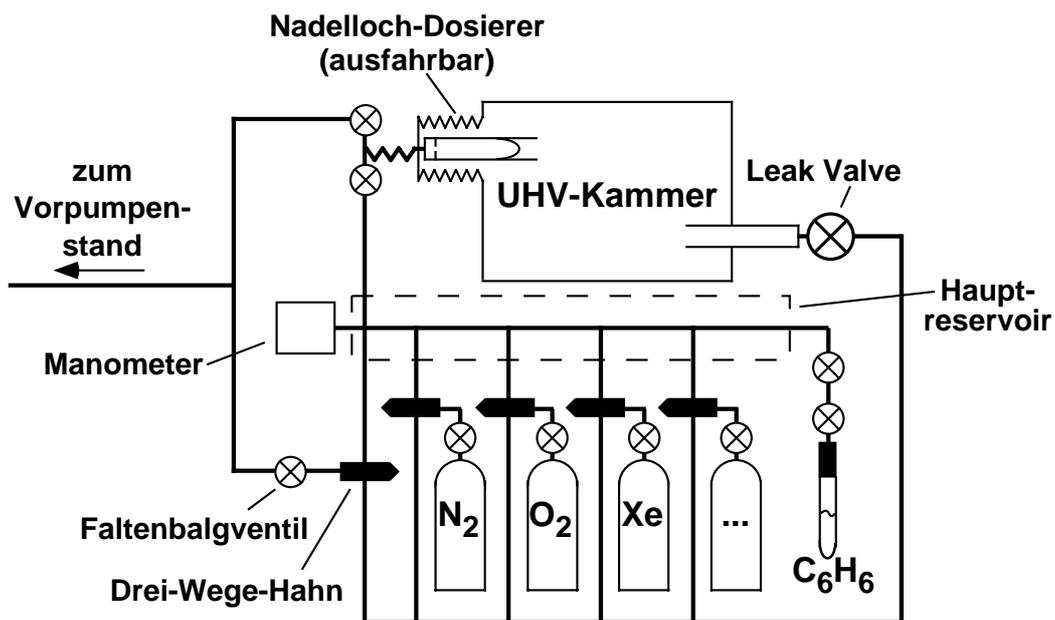


Abb. 2.8: Skizze des Gassystems (siehe Text).

anschließend langsam wieder aufgetaut wird, während die leichter flüchtigen Verunreinigungen abgepumpt werden. Gasförmiges C_6H_6 wird ebenso wie die übrigen Gase über das Gassystem dosiert, wozu der normale Dampfdruck über der Flüssigkeit bei Raumtemperatur ausreicht.

Das Gassystem kann durch den Vorpumpenstand der UHV-Kammer (s.o.) bis auf $2 \cdot 10^{-2}$ mbar abgepumpt werden. Dazu wird das Vorvakuum der Turbo-Molekularpumpe für einige Minuten vom Vorpumpenstand getrennt. Sobald das Gassystem evakuiert ist, kann es zusammen mit dem Vorvakuum der Turbo-Molekularpumpe vom Vorpumpenstand bepumpt werden. An das Hauptreservoir des Gassystems ist ein Kapazitäts-Manometer angeschlossen (Varian). Durch Füllen des Hauptreservoirs und kontrolliertes Abpumpen kann dort ein definierter Vordruck eingestellt werden. Das Gassystem wird vor dem ersten Dosieren eines Messtages einmal und beim Wechseln des Dosiergases mehrmals gespült, d.h. alle Leitungen, die mit dem Dosiergas in Berührung kommen, werden mit dem Gas gefüllt und anschließend wieder leergepumpt.

Das Dosiergas kann entweder über das "Leak Valve" oder über den Nadelloch-Dosierer in die UHV-Kammer eingelassen werden. Das "Leak Valve" ist ein sehr genaues Einlassventil, mit dem der Gasdruck in der UHV-Kammer reproduzierbar eingestellt werden kann – die Genauigkeit beträgt $\pm 10^{-10}$ mbar bei einem Gasdruck von 10^{-8} mbar. Es sitzt am äußeren Ende eines Edelstahlröhrchens von 10 mm Innendurchmesser, durch welches das Gas in die UHV-Kammer strömt. Der Nadelloch-Dosierer ist ebenfalls ein Edelstahlröhrchen von 10 mm Innendurchmesser, das über eine Loch-Blende mit einem "Nadelloch" von $5 \mu\text{m}$ Durchmesser mit einem Gasreservoir verbunden ist. Dieses Reservoir kann durch ein Ventil mit dem Hauptreservoir verbunden werden, wodurch in ersterem innerhalb von < 1 sek. ein definierter Vordruck hergestellt werden kann. Durch ein anderes Ventil kann das Reservoir des Nadelloch-Dosierers mit dem Vorpumpenstand verbunden werden, wodurch es innerhalb von < 1 sek. evakuiert wird. Das Nadelloch ist so klein, dass sich der Vordruck im Reservoir durch das ausströmende Gas innerhalb von mehr als einer Stunde nicht merklich ändert. Auf diese Weise kann durch den Nadelloch-Dosierer ein (über den Vordruck) mit $\pm 1\%$ Genauigkeit eingestellter Gasfluss in die UHV-Kammer für eine mit 1 sek. Genauigkeit festgelegte Zeit hergestellt werden. In das Röhrchen des Nadelloch-Dosierers ist ein Stück Tantal-Blech geklemmt, das verhindert, dass das durch das Nadelloch austretende Gas direkt in die Kammer strömt, und so

2.3. Gassystem

für eine weniger gerichtete Winkelverteilung des Gasflusses sorgt, die besser für eine gleichmäßige Probenbedeckung geeignet ist.

Zur Herstellung definierter Adsorbat-Bedeckungen wird die Cu(111)-Probe auf eine definierte Position vor dem "Leak Valve"-Röhrchen bzw. dem Nadelloch-Dosierer gebracht und für eine bestimmte Zeit (typischerweise ca. 1 min.) einem bestimmten Gasfluss ausgesetzt. Der Gasfluss durch den Nadelloch-Dosierer wird durch den Vordruck im Hauptreservoir (typischerweise ca. 0.5 mbar) kontrolliert, der Fluss durch das "Leak Valve" durch den Gasdruck in der UHV-Kammer (typischerweise 10^{-8} mbar während des Dosierens). Während des Dosierens durch den Nadelloch-Dosierer steigt der Kammerdruck in den 10^{-9} mbar-Bereich. Zu Beginn jedes Messtages wird die Reinheit der auf diese Weise dosierten verwendeten Gase in der UHV-Kammer durch ihr Massenspektrum, das mit dem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) aufgenommen wird, überprüft. Da hierzu ein Untergrundabzug erforderlich ist, lassen sich so lediglich Verunreinigungen ab ca. 0.1 % feststellen. Im Rahmen dieser Genauigkeit wurden bei den verwendeten Messungen keinerlei Verunreinigungen gefunden.

2.3.1. Thermische Desorptions-Spektroskopie, Präparation definierter Adsorbat-Bedeckungen

Definierte Adsorbat-Bedeckungen können entweder durch Anbieten einer definierten Gas-Dosis bei einer bestimmten Temperatur oder durch Herstellung einer Multilagen-Bedeckung und anschließendes kontrolliertes Heizen präpariert werden. Eine wichtige Methode zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens einer Spezies ist die thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS, auch Temperatur-kontrollierte Desorption, TPD, genannt). Dabei wird die kalte, Adsorbat-bedeckte Oberfläche vor dem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) mit einer Heizrate von etwa 1 K/sek. erwärmt und die desorbierenden Teilchen nachgewiesen. Im QMS werden die Atome und Moleküle zunächst durch Elektronenstoß ionisiert, anschließend durch ein elektrisches Quadrupolfeld nach Ladung/Masse getrennt und schließlich die Teilchen mit einem bestimmten Ladungs-Masse-Verhältnis durch einen Detektor, im Fall des verwendeten QMS ein Channeltron (eine Art Sekundär-Elektronen-Vervielfacher), nachgewiesen. Bei normaler Einstellung dominiert (bis auf wenige %) die einfache Ionisation; im Folgenden wird daher Masse/Ladung durch Masse (in atomaren Einheiten) ersetzt. Bei Molekülen kann die Ionisation auch Fragmentation bewirken, bei den verwendeten Adsorbaten

2.3.1. TDS, Präparation definierter Adsorbat-Bedeckungen

war jedoch stets das Signal des ganzen Moleküls das stärkste. Bei der TDS einer bestimmten Spezies ist das QMS-Signal in erster Ordnung proportional zur Desorptionsrate. Die QMS-Signale unterschiedlicher Spezies können jedoch nicht direkt miteinander verglichen werden, da die Ionisations- und Transmissionswahrscheinlichkeiten sich um Größenordnungen unterscheiden können. Abb. 2.9 zeigt TD-Spektren von Xe (Masse 129), N₂ (28), O₂ (32) und Benzol (C₆H₆, 78) auf Cu(111).

Die Adsorptionseigenschaften der ersten Atom- oder Molekül-Lage, die direkt mit dem Substrat in Berührung tritt, unterscheiden sich in der Regel deutlich von denen der folgenden Lagen. Insbesondere bei chemisorbierten Molekülen wie CO/Cu(111) [2.13] bildet die erste Lage häufig je nach Bedeckungsgrad verschiedene kommensurable Überstrukturen (d.h. translationssymmetrische Bedeckungen, deren Gittervektoren einfache rationale Linearkombinationen der Substrat-Gittervektoren sind). Die gesättigte Monolage, d.h. die Struktur, nach der das Wachstum der zweiten Lage beginnt, ist dann häufig eine inkommensurable dichte Packung der Adsorbat-Teilchen. Die Bedeckung (Teilchenzahl pro Fläche), die dieser Struktur entspricht, wird als 1 Monolage (ML) bezeichnet. Daneben werden geordnete Überstrukturen von ≤ 1 ML als Monolage, und beliebige Bedeckungen von ≤ 1 ML als Monolagen-Bereich bezeichnet.

Während sich die verschiedenen Monolagen-Strukturen chemisorbierter Moleküle meist deutlich in ihren Bindungsenergien unterscheiden, sind diese Unterschiede bei Physisorbaten i.d.R. sehr klein, oder es wird von Anfang an nur das Wachstum einer dichtgepackten Bedeckung beobachtet [2.14]. So adsorbiert Xenon auf Cu(111) in einer dichtgepackten Struktur, wobei diese bei > 50 K mit einer kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur übereinstimmt [2.14-16]. Bei tieferen Temperaturen nimmt die Xe-Gitterkonstante schneller ab als die des Cu-Substrats, und die Überstruktur wird inkommensurabel [2.15]. Zur Struktur der N₂- und der O₂-Monolage auf Cu(111) wurde keine Literatur gefunden. Da in den TD-Spektren von N₂ und O₂ kein Anzeichen für verschiedene Monolagen-Überstrukturen auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich auch hier um eine dichtgepackte, inkommensurable Bedeckung handelt. Die Adsorptions-Struktur von N₂ wird in Abschnitt 5.2.6 ausführlicher diskutiert.

Die zweite Adsorbat-Lage ist schwächer gebunden als die erste, d.h. sie desorbiert im TDS bei niedrigeren Temperaturen. Sie ist jedoch meist noch stärker gebunden als die dritte Lage. Die dritte und alle weiteren Lagen haben dagegen meist praktisch die gleiche Adsorptionsenergie, weshalb man ab der

2.3.1. TDS, Präparation definierter Adsorbat-Bedeckungen

dritten Lage von Multilagen spricht. Häufig koexistieren im Multilagen-Bereich Inseln mit unterschiedlicher Adsorbat-Schichtdicke [2.17]. Im TDS desorbieren meist die erste, die zweite und die Multilagen getrennt. Während die TDS-Peaks der ersten und der zweiten Lage mit wachsender Anfangsbedeckung sättigen, wächst der Multilagen-Peak proportional zur Bedeckung an.

Die in Abb. 2.9 (a)–(c) gezeigten TD-Spektren von Xe, N₂ und O₂ illustrieren dieses typische Verhalten. Die Spektren in Abb. 2.9 wurden mit unterschiedlichen QMS-Einstellungen aufgenommen, die Absolutwerte können daher nicht untereinander verglichen werden. Die Spektren der Physisorbate Xe, N₂ und O₂ sind qualitativ sehr ähnlich. Der Monolagen-Peak ist deutlich zu höheren Temperaturen vom Peak der zweiten Lage und vom Multilagen-Peak abgesetzt. Die Peaks der zweiten Lage und der Multilagen sind teilweise

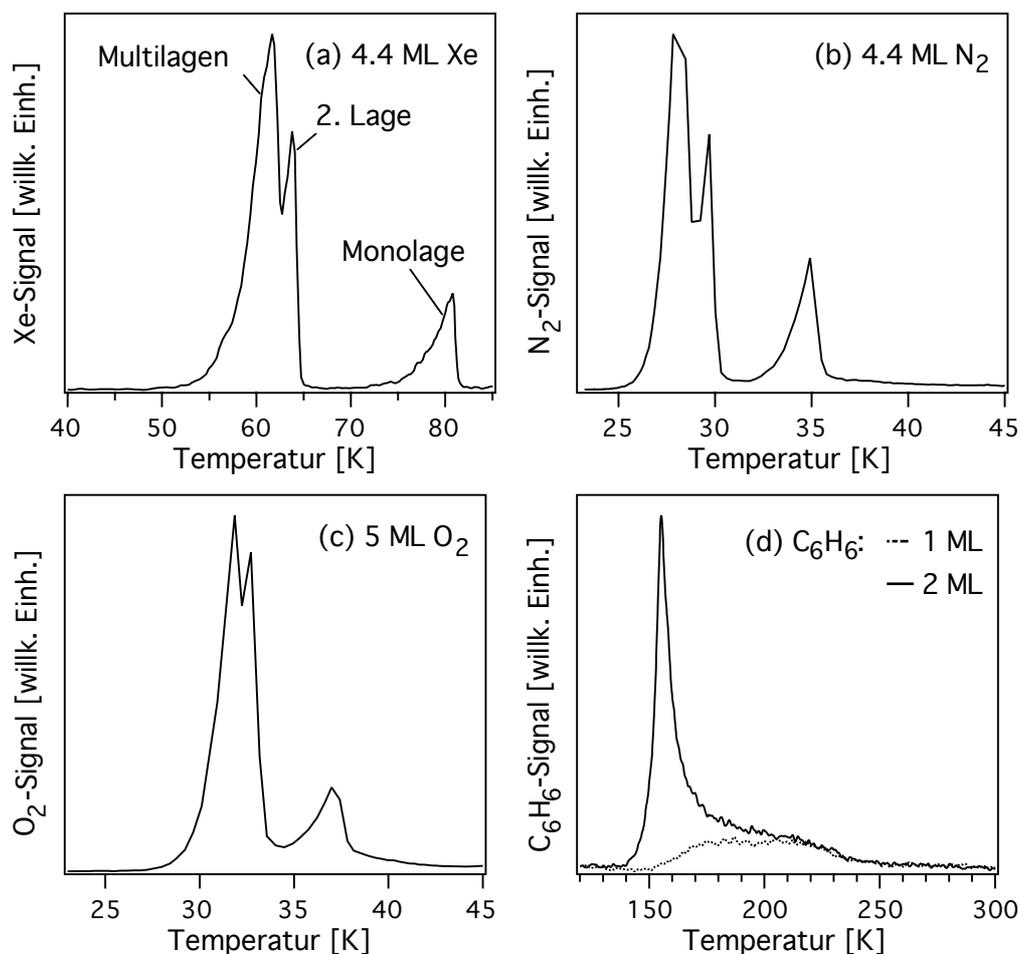


Abb. 2.9: TD-Spektren von Xe, N₂, O₂ und C₆H₆ auf Cu(111). Die Anfangsbedeckung ist jeweils angegeben. Die TD-Spektren der Physisorbate Xe, N₂ und O₂ sind qualitativ sehr ähnlich; am Beispiel des Xe-Spektrums ist die Herkunft der Peaks angegeben. Das TD-Spektrum des Chemisorbats C₆H₆ unterscheidet sich deutlich von denen der Physisorbate.

2.3.1. TDS, Präparation definierter Adsorbat-Bedeckungen

überlagert, aber noch zu unterscheiden. Xenon desorbiert bei wesentlich höheren Temperaturen als N_2 und O_2 , ist also stärker gebunden. Alle Peaks in den Spektren (a)–(c) haben eine ähnliche Form: Auf einen quasi-exponentiellen Anstieg folgt ein abrupter Abfall auf Null (die scheinbar etwas andere Form des N_2 -Multilagen-Peaks kommt von einer zu kleinen Dichte der Messpunkte). Eine leichte Abweichung zeigt sich beim O_2 -Monolagen-Peak, der einen kleinen Ausläufer zu höheren Temperaturen hat, welcher möglicherweise auf Desorption von Defekt-Stellen zurückzuführen ist. Daneben gibt es im O_2 - und im N_2 -Spektrum oberhalb der Monolagen-Desorption ein Untergrundsignal, das durch Desorption vom Probenhalter verursacht wird.

Die Form der Desorptions-Peaks wird im einfachsten Fall durch eine Polanyi-Wigner-Formel beschrieben:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \theta^m \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad 2.7$$

[2.12], wobei θ die Bedeckung in der Mono-, der zweiten oder den Multilagen ist, m die Desorptions-Ordnung, k_0 ein Vorfaktor und E die Adsorptionsenergie. So handelt es sich bei der Multilagen-Desorption von Physisorbaten um Desorption nullter Ordnung [2.12]. Die Monolagen-Desorption von Xe, N_2 und O_2 wird ebenfalls vom Arrhenius-Term in Gl. 2.7 dominiert.

Das Desorptionsverhalten von Benzol unterscheidet sich deutlich von dem der Physisorbate. Abb. 2.9(d) zeigt die TD-Spektren einer Monolage und einer Doppellage C_6H_6 . Während der Desorptions-Peak der zweiten Lage bei 150–160 K denen der Physisorbate ähnelt, erstreckt sich die Desorption der Monolage relativ gleichmäßig von 160 bis 240 K, ohne deutliches Maximum, und lässt sich nicht durch Gl. 2.7 beschreiben. Dies liegt daran, dass die Adsorptionsenergie in der Monolage mit wachsendem Bedeckungsgrad abnimmt, ein typisches Verhalten für Chemisorbate, das sich beispielsweise auch bei $CO/Cu(111)$ zeigt [2.13].

Die Präparation definierter Adsorbat-Bedeckungen muss sich an den Adsorptionseigenschaften des jeweiligen Adsorbats und der jeweiligen Bedeckung orientieren. Falls, wie im Fall der Xe-Monolage, die Desorption der gewünschten Bedeckung im TDS klar von der Desorption der höheren Lagen getrennt ist, ist es am besten, zunächst durch Anbieten einer höheren Gas-Dosis bei genügend tiefer Temperatur eine größere Bedeckung zu präparieren, und anschließend durch kontrolliertes Heizen (im Fall der Xe-Monolage bis 65 K) die höheren Lagen zu desorbieren. Die Desorption der höheren Lagen kann dabei direkt mit dem QMS verfolgt werden. Auf diese Weise ist eine homogene Probenbedeckung sichergestellt, auch wenn z.B. während der

2.3.1. TDS, Präparation definierter Adsorbat-Bedeckungen

Adsorption der Gasfluss auf die Oberfläche nicht völlig homogen ist. Im Fall von zwei oder mehr Lagen Xe, N₂ oder O₂, wie auch bei Benzol, ist die Desorption der höheren Lagen im TDS nicht klar abgesetzt, und die oben beschriebene Präparationsmethode ist nicht anwendbar. In diesem Fall wird eine definierte Bedeckung durch Anbieten einer definierten Dosis (Gasfluss x Zeit) bei einer bestimmten Temperatur erreicht. Dabei ist es günstig, eine relativ hohe Temperatur zu wählen, z.B. 56 K für die Xe-Doppellage, was die laterale Mobilität erhöht und zu einer homogenen, ausgeheilten Lage führt, und gleichzeitig das Entstehen weiterer Lagen behindert.

Im Einzelnen wurden die Adsorbatschichten für die 2PPE folgendermaßen hergestellt:

- Xe-Monolage: Dosieren von ca. 2 ML bei < 45 K, anschließend kontrolliertes Heizen auf 65 K; dabei wurde die Desorption der höheren Lagen mit dem QMS verfolgt.
- Xe-Doppellage: Anbieten einer definierten Dosis bei 56 K. Alternativ: Präparation einer Xe-Monolage (s.o.), anschließend Anbieten einer definierten Dosis bei 56 K. Die 2PPE-Spektren waren bei beiden Methoden identisch.
- > 2 ML Xe: Anbieten einer definierten Dosis bei 50 K. Alternativ: Präparation einer Xe-Doppellage (s.o.), anschließend Anbieten einer definierten Dosis bei 50 K. Die 2PPE-Spektren waren bei beiden Methoden identisch.
- N₂-Monolage: Dosieren von ca. 2 ML bei < 24 K, anschließend langsames Heizen (ca. 0.2 K/sek.) auf 30 K; dabei wurde die Desorption der höheren Lagen mit dem QMS verfolgt.
- N₂-Doppellage: Präparation einer N₂-Monolage (s.o.), anschließend Anbieten einer definierten Dosis bei 26 K.
- O₂-Monolage: Anbieten einer definierten Dosis bei 31 K.
- C₆H₆, alle Bedeckungen: Anbieten einer definierten Dosis bei 120 K.

Die 2PPE-Messungen wurden stets deutlich unterhalb der jeweiligen Desorptionstemperaturen durchgeführt, d.h. im Fall von Xe bei ≤ 30 K, im Fall von O₂ und N₂ bei ca. 20 K, im Fall von C₆H₆ bei 85 K. Nach den 2PPE-Messungen wurde die Bedeckung durch TDS überprüft.

In Kap. 5 wird die 2PPE an den Hetero-Schichtsystemen O₂/Xe/Cu(111) und N₂/Xe/Cu(111) vorgestellt. Bei diesen kommt es durch die Einführung

2.3.1. TDS, Präparation definierter Adsorbat-Bedeckungen

der Xe-Zwischenlage zu unbesetzten elektronischen Zuständen mit neuartigen Eigenschaften. Abb. 2.10 zeigt die TD-Spektren von 2–3 ML N_2 bzw. O_2 auf der Xe-Monolage bzw. -Doppellage auf Cu(111). Die Xe- und die N_2 - bzw. O_2 -Spektren wurden jeweils simultan aufgenommen, wobei das QMS mit einer Frequenz von 5–6 Hz zwischen den Massen 129 und 28 bzw. 32 hin- und hergeschaltet wurde. Da Xenon bei allen Bedeckungsgraden wesentlich stärker an die Oberfläche gebunden ist als N_2 und O_2 , wie aus den Spektren in Abb. 2.9 zu sehen ist, bilden die Moleküle Lagen *auf* dem adsorbierten Xe und vermischen sich nicht mit den Xe-Schichten (s.u.). N_2 und O_2 adsorbieren auf Xe ähnlich wie auf Cu(111), die Bindungsenergien sind jedoch niedriger, was man daran erkennt, dass die Monolagen bei etwa 2 K niedrigeren Temperaturen desorbieren. Auch sind die Peaks der zweiten Lagen völlig mit den Multilagen-Peaks verschmolzen. Die Multilagen-Desorption von N_2 und O_2 verhält sich, wie erwartet, auf Xe genauso wie auf Cu(111). Interessant ist,

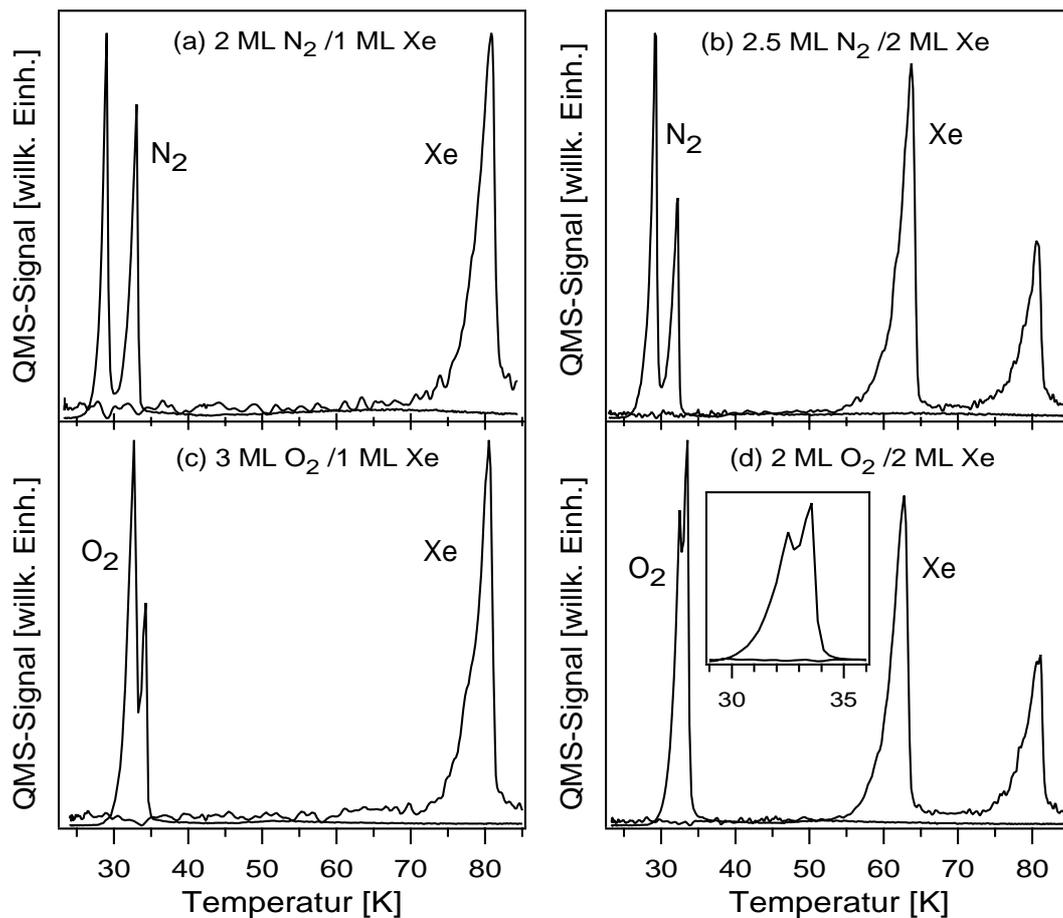


Abb. 2.10: TD-Spektren von physisorbierten Hetero-Schichtsystemen: 2–3 ML N_2 (a, b) bzw. O_2 (c, d) auf 1 ML (a, c) bzw. 2 ML (b, d) Xe auf Cu(111). Die Spektren in den einzelnen Unterabbildungen wurden jeweils simultan aufgenommen. Das Inset in (d) zeigt eine Vergrößerung des Temperaturbereichs, in dem die O_2 -Lagen desorbieren.

2.3.1. TDS, Präparation definierter Adsorbat-Bedeckungen

dass sowohl die O₂- als auch die N₂-Monolage von der Xe-Doppellage bei ca. 1 K niedrigerer Temperatur desorbiert als von der Xe-Monolage, die Moleküle also stärker an die erste Xe-Lage binden als an die zweite. Der Grund ist vermutlich, dass die erste Xe-Lage erheblich polarisiert ist: Die Austrittsarbeit von Cu(111) verringert sich durch Adsorption einer Xe-Monolage um 0.5 eV (siehe Kap. 4), durch die Adsorption einer zweiten Xe-Lage lediglich um weitere 0.05 eV.

Dass die Intensitäten der Xe-Monolagen-Peaks in Abb. 2.10(b,d) höher sind als die der Peaks der zweiten Lage, liegt daran, dass die Heizraten hier nicht völlig konstant waren; tatsächlich ist die Zahl der Xe-Atome in der ersten und der zweiten Lage gleich. Darauf, dass die N₂- bzw. O₂-Lagen sich nicht mit den Xe-Lagen vermischen, deutet die Tatsache, dass bei der Desorption der N₂- bzw. O₂-Lagen keinerlei Xe-Desorption auftritt. Ebenso tritt nach der Desorption der N₂- bzw. O₂-Monolage keine weitere N₂- bzw. O₂-Desorption auf. Die leichte Erhöhung des N₂- oder O₂-Signals etwa in Abb. 2.10(a) im Bereich um 65 K ist ein Untergrundsignal, das durch Desorption vom Probenhalter hervorgerufen wird. Ein weiterer Hinweis darauf, dass die Lagen sich nicht vermischen, ist, dass nach Desorption der Moleküle durch Heizen auf 40 K das 2PPE-Spektrum der Xe-Monolage bzw. -Doppellage gleich ist wie bei direkter Präparation der entsprechenden Xe-Bedeckung.

Bei der Präparation der Hetero-Schichtsysteme wird zuerst die Xe-Bedeckung präpariert, wie oben beschrieben. Bei der anschließenden Präparation der Molekül-Lagen wurde folgendermaßen vorgegangen:

- N₂-Monolage: Dosieren von ca. 2 ML N₂ bei < 25 K, anschließend langsames Heizen (ca. 0.2 K/sek.) auf 27 K; dabei wurde die Desorption der höheren Lagen mit dem QMS verfolgt.
- N₂-Doppellage: Anbieten einer definierten Dosis bei 23 K.

Im Fall von O₂ sind die Desorptions-Peaks der Monolage und der Doppellage auf Xe nicht klar genug getrennt, um die O₂-Monolage genauso wie die N₂-Monolage zu präparieren. Daher:

- O₂-Monolage: Anbieten einer definierten Dosis bei 30 K.
- > 1 ML O₂: Anbieten einer definierten Dosis bei 28 K.

Bei der Präparation der Hetero-Schichtsysteme wurde das Xenon durch das "Leak Valve" und N₂ bzw. O₂ durch den Nadelloch-Dosierer dosiert

(siehe Abschnitt 2.3), um Zeitverluste durch Spülen der Gasleitungen zu vermeiden. Auch hier wurde die Bedeckung nach den 2PPE-Messungen durch TDS überprüft.

2.4. Elektronen-Flugzeitspektrometer, Datenerfassung

Abb. 2.11 zeigt den Aufbau des Elektronen-Flugzeitspektrometers [2.9]. Es besteht hauptsächlich aus einer Flugzeitröhre aus Aluminium, deren Inneres eine feldfreie Driftstrecke darstellt. Die Flugzeitröhre ist von außen und innen graphitiert, um Streufelder durch Austrittsarbeits-Schwankungen des Materials zu minimieren. Die Eintrittsöffnung für die Elektronen hat einen Durchmesser von 1.5 mm und befindet sich in der Mitte der zylindrischen Spitze. Die Entfernung zur Cu(111)-Probe beträgt während der 2PPE-Messungen 3 mm. Der Laserstrahl bzw. die beiden Laserstrahlen werden auf denselben Punkt gegenüber der Eintrittsöffnung fokussiert (dies geschieht in der Praxis durch Maximierung des 2PPE-Signals als Funktion der Strahlpositionen). In den meisten Fällen steht die Probenoberfläche senkrecht zur Spektrometerachse, und die in Normalenrichtung emittierten Elektronen werden nachgewiesen. In diesem Fall wird das Laserlicht, das in einem Winkel von 45° zur Spektrometerachse einfällt, durch das Austrittsfenster aus der UHV-Kammer hinausgespiegelt (siehe Abb. 2.1). Die Probe kann jedoch auch um einen Winkel von ca. $\pm 20^\circ$ um die vertikale Achse gedreht werden. Gegen elektromagnetische Störfelder sind Flugzeitröhre und Probe von einem Co-Netic-Mantel umgeben. Außerhalb der 2PPE-Messungen wird das Spektrometer mitsamt dem Co-Netic-Mantel an den Rand der UHV-Kammer zurückgefahren.

Die feldfreie Driftstrecke in der Flugzeitröhre ist 297 mm lang. An ihrem Ende durchqueren die Elektronen zwei Gitter und werden auf einem kurzen

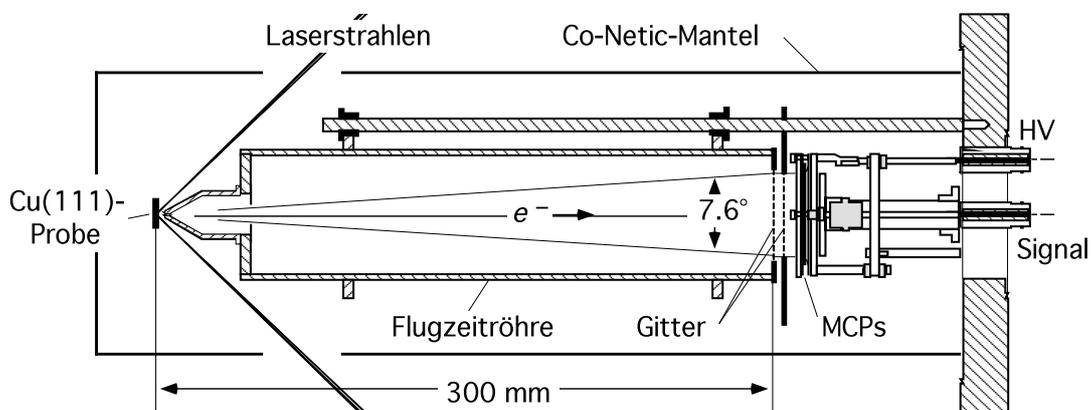


Abb. 2.11: Elektronen-Flugzeitspektrometer (nach [2.9]).

2.4. Elektronen-Flugzeitspektrometer, Datenerfassung

Stück von ca. 15 mm mit einer Spannung von 300 V auf zwei hintereinanderliegende Mikro-Kanalplatten (MCPs) beschleunigt. Die durch ein Elektron in den MCPs ausgelöste Elektronenkaskade wird (noch in der UHV-Kammer) vom Anodenteller über einen Kondensator ausgekoppelt, durch einen Vorverstärker (EG&G Ortec, VT120) verstärkt und auf den Eingang eines schnellen Constant-Fraction-Diskriminators (EG&G Ortec, 9307) gegeben. Die komplette Datenaufnahme-Elektronik der 2PPE-Messungen ist in Abb. 2.12 dargestellt. Das Diskriminator-Ausgangssignal (NIM-Puls) dient als "Stop"-Signal eines Zeit-zu-Amplitude-Wandlers (TAC, EG&G Ortec, 567).

Das zeitliche Referenzsignal wird durch einen Weißlicht-Rest vom optisch-parametrischen Verstärker, aus dem der 800 nm-Anteil herausgefiltert wird, in einer schnellen Photodiode erzeugt (Abb. 2.1). Der Diodenpuls wird in einem Vorverstärker (EG&G Ortec, VT120) verstärkt und auf den Eingang eines Diskriminators (EG&G Ortec, 436) gegeben, dessen NIM-Ausgangssignal als "Start"-Puls des TAC dient. Der TAC erzeugt ein TTL-Triggersignal und ein SCA-Ausgangssignal, dessen Amplitude proportional zur Zeitdifferenz zwischen Start- und Stop-Signal ist. Das SCA-Signal wird auf einen Analog/Digital- (A/D-) Wandler gegeben, das TTL-Signal wird elektronisch verzögert und zum "Triggern" (Auslösen) der A/D-Wandlung verwendet. Weitere TTL-Signale des TAC dienen zum Inkrementieren eines Zählers und zum Ansteuern eines Lautsprechers über ein "rate meter" (EG&G Ortec, 449), welcher als akustisches Hilfsmittel bei der Justage der Optik dient.

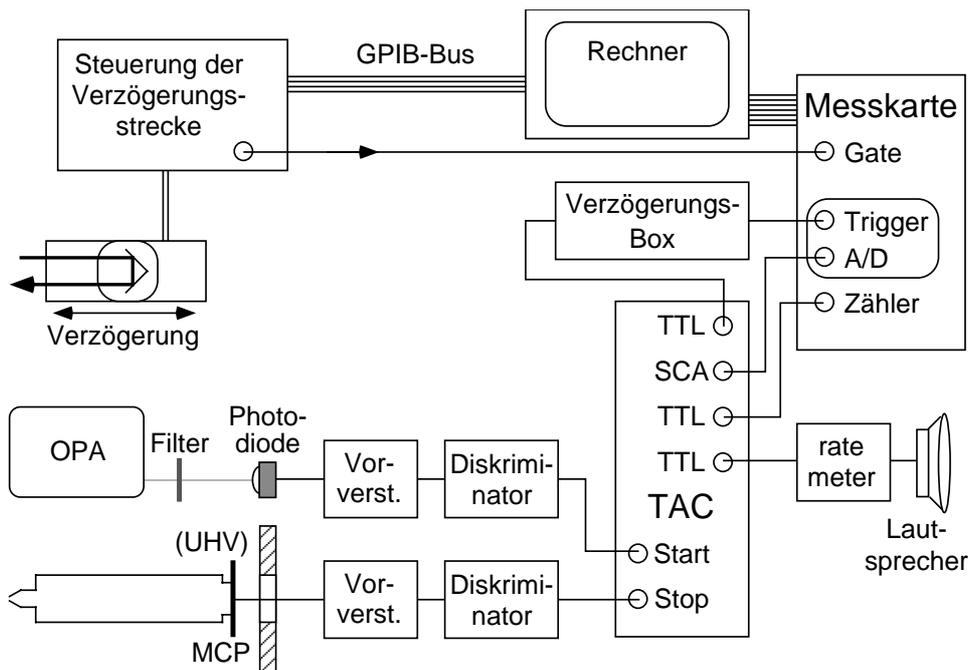


Abb. 2.12: Datenaufnahme-Elektronik der Elektronen-Flugzeit-Messung.

2.4. Elektronen-Flugzeitspektrometer, Datenerfassung

Der A/D-Wandler und der Zähler befinden sich auf einer multifunktionalen Messkarte (National Instruments MIO 16-H) in einem Macintosh-Rechner. Die Messkarte wird auch zur Thermo-Desorptions-Spektroskopie und anderen Messungen verwendet, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Weiterhin verfügt der Rechner über eine GPIB-Karte zum Datentransfer über GPIB-Bus (auch IEEE-Bus genannt). Auf diesem Wege wird hauptsächlich die Verzögerungsstrecke (PI, siehe Abb. 2.1) angesteuert. Die Steuerungseinheit der Verzögerungsstrecke hat einen Analogausgang, der bei einigen Messungen dazu verwendet wird, ein Fenster ("Gate") für den Zähler oder die A/D-Wandlung zu erzeugen. Die Programme für die Steuerung und Datenaufnahme werden in der Programmiersprache "Labview" (National Instruments) geschrieben. Die weitere Datenauswertung geschieht ebenfalls auf Macintosh-Rechnern mit dem Analyseprogramm "Igor" (WaveMetrics).

Der TAC kann nur einen Stop-Puls pro Start-Puls umwandeln, daher werden die schnellen (höherenergetischen) Elektronen, deren Signale den TAC früher erreichen, mit etwas höherer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen als die niederenergetischen Elektronen. Damit dadurch keine nennenswerte Verzerrung der gemessenen Spektren auftritt, wird die Intensität der Laser-Pulse so niedrig gehalten, dass die Elektronen-Nachweisrate stets kleiner als 10% der Puls-Repetitionsrate von 200 kHz ist.

Der TAC wandelt Zeitdifferenzen von 0–1000 ns in proportionale Spannungswerte von 0–10 V um, denen wiederum vom A/D-Wandler 4096 Digitalwerte zugeordnet werden, was einer Kanalbreite von ca. 0.24 ns entspricht. Dazu kommt die Zeitauflösung der Diskriminatoren. Die beiden verstärkten Eingangssignale von der Photodiode und den MCPs haben jeweils eine Anstiegszeit von 1.5 ns. Die Pulshöhe des Photodioden-Signals ist praktisch konstant, deshalb genügt für dieses Signal ein einfacherer Diskriminator mit einer konstanten Schwelle. Dagegen hat das MCP-Signal eine breite Pulshöhenverteilung. Für ein präzises Zeitsignal ist deshalb ein Constant-Fraction-Diskriminator erforderlich; der verbleibende "walk" (zeitliche Abhängigkeit des Ausgangssignals von der Amplitude des Eingangssignals) beträgt maximal ± 50 ps. Alles in allem ist die Zeitauflösung besser als 0.5 ns (mittlerer Fehler). In Abschnitt 2.4.3 wird näher auf die Energieauflösung der Elektronen-Flugzeit-Messung eingegangen.

2.4.1. Energiemessung mit dem Elektronen-Flugzeitspektrometer

2.4.1. Energiemessung mit dem Elektronen-Flugzeitspektrometer

Mit dem Flugzeitspektrometer werden die aus der Cu(111)-Oberfläche emittierten Elektronen Energie- und Winkel aufgelöst nachgewiesen. Die Energiemessung erfolgt durch Messung der Flugzeit, die ein Elektron nach Auftreffen der Laserpulse braucht, um die 3 mm zur Spektrometeröffnung und die 297 mm der feldfreien Driftstrecke in der Flugzeitröhre zu durchqueren und ein Signal in den MCPs auszulösen. Das Auftreffen der beiden Laserpulse kann für die Flugzeitmessung als instantan angesehen werden, da die Pulslängen von einigen 10 fs und die Pump-Probe-Verzögerungszeiten von maximal wenigen ps gegenüber der Zeitauflösung der Elektronik (s.o.) vernachlässigt werden können.

In Abb. 2.13 ist der Verlauf des Potentials dargestellt, das auf ein Elektron zwischen der Cu(111)-Oberfläche und der Flugzeitröhre wirkt (dicke Linie). Im Oberflächen-nahen Bereich vor der Probe (einige 10 Å) variiert das Potential sehr rasch. Dieses Potential im Oberflächen-nahen Bereich ist es, das die elektronischen Oberflächenzustände hervorruft, um deren Spektroskopie und

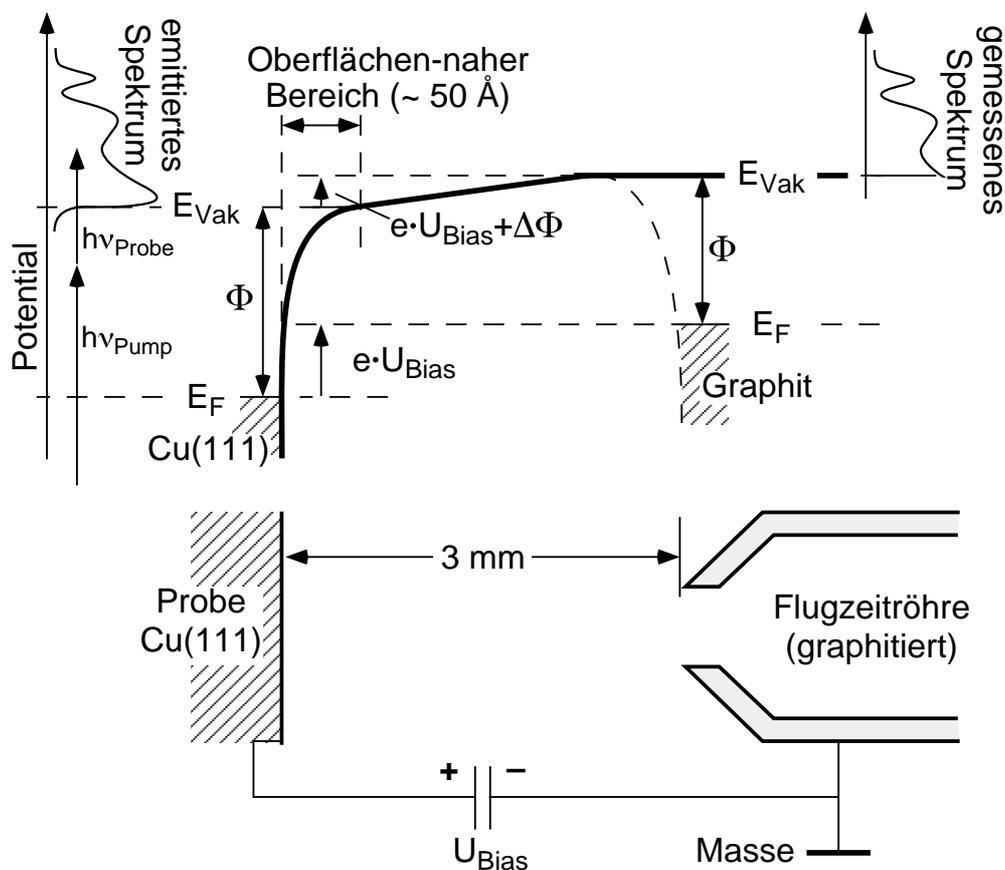


Abb. 2.13: Potentialverlauf zwischen Probe und Flugzeit-Spektrometer (siehe Text).

2.4.1. Energiemessung mit dem Elektronen-Flugzeitspektrometer

Dynamik es in dieser Arbeit geht. Der genaue Potentialverlauf im Oberflächen-nahen Bereich hängt von dem Zustand der Oberfläche ab, insbesondere von der Anwesenheit von Adsorbaten. In jedem Fall nähert sich das Potential im Abstand von einigen 10 Å von der Oberfläche asymptotisch einem konstanten Wert, der Vakuum-Energie E_{Vak} an. Die Differenz zwischen E_{Vak} und der Fermi-Energie E_{F} wird als Austrittsarbeit (Φ) bezeichnet. E_{Vak} bzw. Φ hängen wiederum vom Zustand der Oberfläche ab – so ist für die unbedeckte Cu(111)-Oberfläche $\Phi = 4.9$ eV, bei Adsorption einer Xe-Monolage verringert sich Φ dagegen um 0.5 eV. Die makroskopischen Felder zwischen der Probe und dem Spektrometer sind so schwach, dass sie im Oberflächen-nahen Bereich vernachlässigt werden können. Emittiert werden diejenigen Elektronen, die durch ein Pump- und ein Probe-Photon auf eine Energie $> E_{\text{Vak}}$ gehoben werden. Das emittierte Spektrum geht von einer minimalen Energie E_{Vak} bis zu einer maximalen Energie $E_{\text{F}} + h\nu_{\text{Pump}} + h\nu_{\text{Probe}}$. Die niederenergetische Kante des Spektrums bei E_{Vak} wird auch als sekundäre Kante bezeichnet. Aus der Breite des emittierten Spektrums und den Photonenenergien kann demnach die Austrittsarbeit bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist, dass auch alle in Richtung des Spektrometers emittierten Elektronen dieses erreichen. Dies wiederum hängt vom makroskopischen Potentialverlauf zwischen der Probe und dem Spektrometer ab.

Da die Flugzeitröhre graphitisiert ist, hat das Potential in ihrem Inneren den konstanten Wert der Vakuumenergie von Graphit. In diesem Fall handelt es sich um aufgesprühtes Graphit mit einer Austrittsarbeit von ca. 4.45 eV. Die Flugzeitröhre ist mit der Masse der UHV-Kammer verbunden, die Probe kann auf ein beliebiges Potential U_{Bias} gelegt werden. Wird die Probe ebenfalls auf Masse gelegt ($U_{\text{Bias}} = 0$), so gleichen sich die Fermi-Niveaus der Probe und des Graphits an; anderenfalls ist die Differenz zwischen der Fermi-Energie des Graphits und der der Probe gleich $e \cdot U_{\text{Bias}}$, wobei e die Elementarladung ist. Die Differenz der Vakuum-Energien ist demnach

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{\text{Vak}} &= E_{\text{Vak}}(\text{Spektrometer}) - E_{\text{Vak}}(\text{Probenoberfläche}) \\
 &= e \cdot U_{\text{Bias}} + \Phi(\text{Graphit}) - \Phi(\text{Probenoberfläche}) \\
 &= e \cdot U_{\text{Bias}} + \Delta\Phi
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

Nur wenn $\Delta E_{\text{Vak}} \leq 0$ gilt, erreichen alle in Richtung des Spektrometers emittierten Elektronen das Spektrometer. Ist $\Delta E_{\text{Vak}} \geq 0$, dann wird nur der Teil des emittierten Spektrums oberhalb von ΔE_{Vak} nachgewiesen, der Rest wird abgeschnitten, wie in Abb. 2.13 angedeutet. Ist dagegen $\Delta E_{\text{Vak}} > 0$, so wird das emittierte Spektrum energetisch nach oben geschoben (in Abb. 2.13 nicht

2.4.1. Energiemessung mit dem Elektronen-Flugzeitspektrometer

gezeigt). Die sekundäre Kante erscheint dann bei positiven kinetischen Energien, und aus der Breite des Spektrums lässt sich die Austrittsarbeit der Probe bestimmen.

Der genaue Potentialverlauf zwischen der Probe (außerhalb des Oberflächen-nahen Bereichs) und dem Spektrometer hängt von der Geometrie der Spektrometer-Spitze ab und ist in der Regel nicht, wie in Abb. 2.13 dargestellt, linear. Die Beschleunigung, die ein Elektron auf den 3 mm zwischen der Probe und dem Spektrometer erfährt, bedeutet eine gewisse Unsicherheit in der Umrechnung von Flugzeit auf Energie. Die einfachste Variante ist, anzunehmen, dass die gesamte Beschleunigung am Anfang der 3 mm geschieht, das Elektron also die 3 mm bis zum Spektrometer, ebenso wie die Flugzeitröhre, mit einer konstanten Geschwindigkeit durchquert. Aufwendigere Algorithmen, etwa die Annahme einer konstanten Beschleunigung zwischen Probe und Spektrometer, brachten keine relevante Verbesserung (das Maß für die Qualität eines Algorithmus war, wie gut sich bei verschiedenen U_{Bias} -Werten gemessene Energiespektren überlagern ließen). Daher wurde die einfachste Variante der Flugzeit-Energie-Umrechnung verwendet. Die kinetische Energie eines Elektrons im Spektrometer (deren Nullpunkt die Vakuumenergie des Graphits ist) ergibt sich aus der Flugzeit t demnach zu

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_e \cdot l^2}{2 \cdot (t - t_0)^2} \quad 2.9$$

wobei m_e die Elektronenmasse, $l = 300$ mm die gesamte Flugstrecke von der Probenoberfläche bis zum Ende der Flugzeitröhre (siehe Abb. 2.11) und t_0 der Nullpunkt der Flugzeitmessung ist, welcher dem Auftreffen der Laserpulse auf der Probe entspricht. Um t_0 zu bestimmen, werden Spektren bei verschiedenen U_{Bias} -Werten gemessen und t_0 variiert, bis die Energiespektren optimal übereinstimmen. Bei der Umrechnung vom gemessenen Elektronen-Flugzeit-spektrum dN/dt auf das Energiespektrum dN/dE_{kin} muss auch die Höhe des Spektrums entsprechend umskaliert werden:

$$\frac{dN}{dE_{\text{kin}}} = \frac{dN}{dt} \cdot \left| \frac{dt}{dE_{\text{kin}}} \right| = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{(t - t_0)^3}{m_e \cdot l^2} = \frac{dN}{dt} \cdot \sqrt{\frac{m_e \cdot l^2}{8}} \cdot E_{\text{kin}}^{-3/2} \quad 2.10$$

2.4.2. Winkel-aufgelöste 2PPE, Parallelimpuls-Messung

Das Spektrometer weist Elektronen innerhalb eines Konus von 7.6° Öffnungswinkel nach (Abb. 2.11). Unter verschiedenen Winkeln emittierte Elektronen werden gemessen, indem die Probe um ihre vertikale Achse gedreht wird. Aus dem Emissionswinkel und der kinetischen Energie der Elektronen lässt sich ihr Impuls parallel zur Probenoberfläche bzw. der entsprechende Wellenvektor $k_{||}$ bestimmen. Da die Cu(111)-Oberfläche translationssymmetrisch in den Parallel-Richtungen ist, ist $k_{||}$ auf der unbedeckten Oberfläche eine Erhaltungsgröße. Die Adsorption von inkommensurablen Adsorbatschichten stört zwar die Translations-Symmetrie, doch ist in den hier besprochenen Systemen $k_{||}$ dennoch eine "gute Quantenzahl", was sich in der experimentellen Tatsache äußert, dass alle untersuchten Oberflächenzustände eine wohldefinierte Dispersion haben. Dass in diesen Fällen Inkommensurabilität die $k_{||}$ -Erhaltung nicht nennenswert stört, liegt zum Einen daran, dass die Adsorbatschichten mit Ausnahme von Benzol in guter Näherung als dielektrisches Kontinuum betrachtet werden können, wie in Kap. 4 besprochen, zum Anderen daran, dass die Oberflächenzustände vorwiegend bei kleinen $k_{||}$ untersucht wurden, wohingegen die Adsorbat-Gitterstruktur sich vor allem in der Nähe der entsprechenden Brioullin-Zonen-Grenzen auswirkt.

Der Impuls der Pump- und Probe-Photonen kann vernachlässigt werden, so dass $k_{||}$ auch im 2PPE-Prozess erhalten bleibt (abgesehen von Streuprozessen an Defekten, Phononen oder anderen Elektronen). Damit der Parallelimpuls der Elektronen auch auf dem Weg von der Probe zum Spektrometer nicht verändert wird, müssen elektrische Felder parallel zur Oberfläche dort vermieden werden. Wenn die Spektrometerachse senkrecht zur Oberfläche steht (Messung bei $k_{||} = 0$), ist dies aus Symmetriegründen gewährleistet. Anderenfalls muss die Probe auf ein Potential $U_{\text{Bias}} = -\Delta\Phi/e$ gelegt werden, um die Kontaktpotential-Differenz zum Spektrometer abzugleichen ($\Delta E_{\text{Vak}} = 0$, siehe Gl. 2.8) und die Strecke zwischen Probe und Spektrometer in erster Näherung feldfrei zu halten. Es gilt dann:

$$\begin{aligned} k_{||} &= \sin(\alpha) \cdot \frac{\sqrt{2 m_e E_{\text{kin}}}}{\hbar} = \sin(\alpha) \cdot \sqrt{\frac{E_{\text{kin}}}{\text{Ry}}} \cdot a_0^{-1} \\ &= 0.51231 \cdot \sin(\alpha) \cdot \sqrt{E_{\text{kin}}[\text{eV}]} \text{ \AA}^{-1} \end{aligned} \tag{2.11}$$

wobei $\text{Ry} = 13.6058 \text{ eV}$ die Rydberg-Konstante, $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$ den Bohr-Radius und α den Detektionswinkel (Winkel zwischen Spektrometerachse und Oberflächen-Normale) bezeichnen. Die Dispersion $E(k_{||})$ eines Oberflä-

2.4.2. Winkel-aufgelöste 2PPE, Parallelimpuls-Messung

chenzustands bei kleinen k_{\parallel} wird durch seine effektive Masse m_{eff} bei $k_{\parallel} = 0$ charakterisiert:

$$m_{\text{eff}}(k_{\parallel} = 0) := \hbar^2 / \left(\left. \frac{d^2 E}{dk_{\parallel}^2} \right|_{k_{\parallel}=0} \right) \quad 2.12$$

Bei den untersuchten Systemen ist aus Symmetriegründen bei $k_{\parallel} = 0$ die Dispersion in alle Parallel-Richtungen gleich, m_{eff} also eine skalare Größe. Im Folgenden wird die Schreibweise $m_{\text{eff}} := m_{\text{eff}}(k_{\parallel} = 0)$ verwendet. Zur Bestimmung von m_{eff} wird die Dispersionskurve im Bereich um $k_{\parallel} = 0$ durch eine Parabel

$$E(k_{\parallel} = 0) = E_0 + b \cdot k_{\parallel}^2 \quad 2.13$$

angenähert. Es gilt dann

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2b} = \frac{Ry \cdot a_0^2}{b} \cdot m_e = \frac{3.8100}{b[\text{eV} \cdot \text{\AA}^2]} \cdot m_e \quad 2.14$$

2.4.3. Energie-Auflösung des Flugzeitspektrometers

Bei dem Fehler der Energiebestimmung muss man zwischen dem *systematischen* Fehler, der zu einer einheitlichen Verfälschung aller gemessenen Energien führt, und dem *statistischen* Fehler, der die gemessenen Energien der einzelnen Elektronen in statistisch verteilter Weise verfälscht, unterscheiden. Der systematische Fehler bestimmt die Genauigkeit, mit der die Bindungsenergien der elektronischen Zustände ermittelt werden können. Der statistische Fehler führt zu einer Vergrößerung der gemessenen Linienbreiten und bestimmt, wann zwei Peaks im Spektrum noch getrennt werden können.

Die Hauptquellen für den *systematischen* Fehler sind der Abstand der Probe von der Spektrometeröffnung, der Fehler der Flugstrecke in der Flugzeitröhre und die Beschleunigung der Elektronen zwischen Probe und Spektrometer. Der Abstand der Probe von der Spektrometeröffnung (nominell 3 mm), wird nach Augenmaß mit einer Genauigkeit von etwa 0.5 mm (mittlerer Fehler) eingestellt. Der Fehler der Flugstrecke rührt aus dem endlichen Spektrometer-Öffnungswinkel von 7.6° her (siehe Abb. 2.11). Über den Öffnungswinkel gemittelt beträgt die mittlere Flugstrecke in der Flugzeitröhre 297.3 mm mit einer Standardabweichung von 0.2 mm. Die Auswirkung auf die Energieauflösung hängt von dem untersuchten Zustand ab. Handelt es sich

2.4.3. Energie-Auflösung des Flugzeitspektrometers

beispielsweise um einen Oberflächenzustand mit $m_{\text{eff}} = m_e$ und steht die Spektrometerachse senkrecht zur Oberfläche, so wird die Winkelabhängigkeit der Flugstrecke durch die Dispersion ausgeglichen, und es resultiert kein (systematischer oder statistischer) Fehler der Energiebestimmung. Untersucht man dagegen einen nicht-dispergierenden Zustand ($m_{\text{eff}} = \infty$), so entspricht die größere mittlere Flugstrecke einem *systematischen* Fehler von 0.3 mm, und die Standardabweichung einem *statistischen* Fehler von 0.2 mm. In diesem Fall beträgt der gesamte systematische Fehler der Flugstrecke also $\sqrt{0.5^2 + 0.3^2}$ mm = 0.6 mm, was einem systematischen Fehler von 0.4% in der Energieauflösung entspricht.

Der systematische Fehler, der aus der vereinfachten Behandlung der Beschleunigung zwischen Probe und Spektrometer in Gl. 2.9 herrührt, äußert sich darin, dass die sekundären Kanten von Spektren, die mit verschiedenen U_{Bias} gemessen werden, nicht genau übereinstimmen; die Abweichung beträgt etwa 30 meV bei einem U_{Bias} -Unterschied von 1 V. Um diesen Fehler möglichst klein zu halten, wird bei Spektroskopie in Normalenrichtung U_{Bias} i.d.R. so eingestellt, dass ΔE_{Vak} (Gl. 2.8) negative Werte von wenigen 100 meV hat, so dass die sekundäre Kante vollständig im Spektrum erscheint, ohne dass die Felder zwischen Probe und Spektrometer zu groß werden. Der mittlere systematische Fehler der Lage der sekundären Kante wird auf 10 meV geschätzt, bei höheren kinetischen Energien ist er kleiner.

Der gesamte mittlere systematische Fehler der Energiebestimmung beträgt nach dem Gaußschen Fehler-Fortpflanzungs-Gesetz somit etwa

$$\Delta E_{\text{syst}} E_{\text{kin}} [\text{meV}] \approx \sqrt{100 + 16 \cdot (E_{\text{kin}} [\text{eV}])^2} \quad 2.15$$

Im Folgenden wird unter der Energieauflösung des Spektrometers ΔE_{kin} der mittlere *statistische* Fehler verstanden. Nach Gl. 2.9 gilt

$$\Delta E_{\text{kin}} = \sqrt{\left(\frac{2 \Delta t}{t - t_0}\right)^2 + \left(\frac{2 \Delta l}{l}\right)^2} \cdot E_{\text{kin}} = \sqrt{\frac{8 E_{\text{kin}}}{m_e \cdot l^2} (\Delta t)^2 + \left(\frac{2 \Delta l}{l}\right)^2} \cdot E_{\text{kin}} \quad 2.16$$

Wie besprochen, beträgt der mittlere statistische Fehler der Flugstrecke für einen nicht-dispergierenden Zustand $\Delta l = 0.2$ mm. Der Fehler der Zeitbestimmung beträgt $\Delta t \approx 0.5$ ns (s.o.). Erwartet wird somit

$$\Delta E_{\text{kin}} [\text{meV}] = \sqrt{3.9 \cdot E_{\text{kin}} [\text{eV}] + 1.8 \cdot E_{\text{kin}} [\text{eV}]} \quad 2.17$$

Für eine Gauß-förmige Verteilung ist die Halbwertsbreite 2.36x der mittlere Fehler (siehe Tabelle 2.1). Eine experimentelle Bestimmung anhand der Breite

2.4.3. Energie-Auflösung des Flugzeitspektrometers

der gemessenen Fermi-Kante [2.9] ergab (nach quadratischem Abzug der spektralen Breite der Laserpulse) eine Halbwertsbreite der Energieauflösung von 13, 15, 20, 24 und 32 meV bei $E_{\text{kin}} = 0.7, 1.2, 2.2, 3.2$ und 4.3 eV. Der Wert bei $E_{\text{kin}} = 3.2$ eV stimmt gut mit Gl. 2.17 überein, der Anstieg mit E_{kin} verläuft jedoch langsamer als erwartet. Offenbar ist die Zeitauflösung etwas besser als 0.5 ns, während bei niedrigeren kinetischen Energien ein E_{kin} -unabhängiger Fehler von etwa 13 meV (Halbwertsbreite) hinzukommt; eine mögliche Quelle sind Inhomogenitäten des Potentials innerhalb der Flugzeitröhre. Der Fehler der Flugstrecke kann dagegen vernachlässigt werden. Eine realistische Formel für die Halbwertsbreite der Energieauflösung ist somit

$$\Delta_{\text{FWHM}} E_{\text{kin}} [\text{meV}] \approx \sqrt{170 + 12 \cdot (E_{\text{kin}} [\text{eV}])^3} \quad 2.18$$

Da ΔE_{kin} mit E_{kin} ansteigt, kann die Energieauflösung verbessert werden, indem die Elektronen durch Anlegen einer positiven Spannung U_{Bias} an die Probe abgebremst werden. In der Regel wird die Verbreiterung der gemessenen 2PPE-Peaks jedoch weniger durch die Energieauflösung des Spektrometers als durch die spektrale Breite der Laserpulse (typischerweise 30 meV) bestimmt.

2.4.4. Winkel- und k_{\parallel} -Auflösung des Flugzeitspektrometers

Die k_{\parallel} -Auflösung (mittlerer statistischer Fehler) des Spektrometers wird durch den Spektrometer-Öffnungswinkel von 7.6° bestimmt. Aus Gl. 2.11 ergibt sich, dass die k_{\parallel} -Auflösung proportional zu $\sqrt{E_{\text{kin}}}$ ist. Bei Spektroskopie in Normalenrichtung kann daher neben der Energie- auch die k_{\parallel} -Auflösung durch Anlegen einer positiven Spannung U_{Bias} an die Probe verbessert werden.

Neben der kinetischen Energie hängt die k_{\parallel} -Auflösung auch von dem Detektionswinkel α ab. Der vom Spektrometer abgedeckte Raumwinkelbereich soll anhand der Skizze in Abb. 2.14 quantifiziert werden. Das ungestrichene Koordinatensystem (x,y,z) bzw. (r,θ,ϕ) stellt das Koordinatensystem der Probe dar (z -Richtung = Normalen-Richtung), das gestrichene Koordinatensystem das des Spektrometers (z' -Richtung = Spektrometer-Achse). Der graugetönte Raumwinkelbereich wird vom Spektrometer abgedeckt. Es gilt auf der Einheitskugel ($r = 1$)

2.4.4. Winkel- und $k_{||}$ -Auflösung des Flugzeitspektrometers

$$\begin{aligned}
 x &= \sin(\theta) \cdot \cos(\phi), & y &= \sin(\theta) \cdot \sin(\phi), & z &= \cos(\theta) \\
 x' &= \sin(\theta') \cdot \cos(\phi'), & y' &= \sin(\theta') \cdot \sin(\phi'), & z' &= \cos(\theta') \\
 x' &= x \cdot \cos(\alpha) - z \cdot \sin(\alpha), & y' &= y, & z' &= x \cdot \sin(\alpha) + z \cdot \cos(\alpha)
 \end{aligned}
 \tag{2.19(a)}$$

woraus folgt

$$\theta' = \arccos(z') = \arccos[\sin(\theta) \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(\alpha) + \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha)]
 \tag{2.19(b)}$$

Sei nun $0 \leq \alpha \leq \pi$. Ein Raumwinkelring vom Radius β ($0 \leq \beta \leq \pi$) um die Oberflächen-Normale wird ganz vom Detektor abgedeckt, wenn gilt

$$\beta \leq \zeta - \alpha
 \tag{2.20(a)}$$

und teilweise abgedeckt, wenn gilt

$$|\beta - \alpha| < \zeta
 \tag{2.20(b)}$$

wobei ζ den halben Spektrometer-Öffnungswinkel bezeichnet ($0 \leq \zeta < \pi$). In letzterem Fall wird der Raumwinkelring bis zum Azimuthwinkel ϕ_r abgedeckt; aus Gl. 2.19(b) folgt

$$\begin{aligned}
 \zeta &= \arccos[\sin(\beta) \cdot \cos(\phi_r) \cdot \sin(\alpha) + \cos(\beta) \cdot \cos(\alpha)] \\
 \Rightarrow \phi_r &= \arccos\left[\frac{\cos(\zeta) - \cos(\beta) \cdot \cos(\alpha)}{\sin(\beta) \cdot \sin(\alpha)}\right]
 \end{aligned}
 \tag{2.21}$$

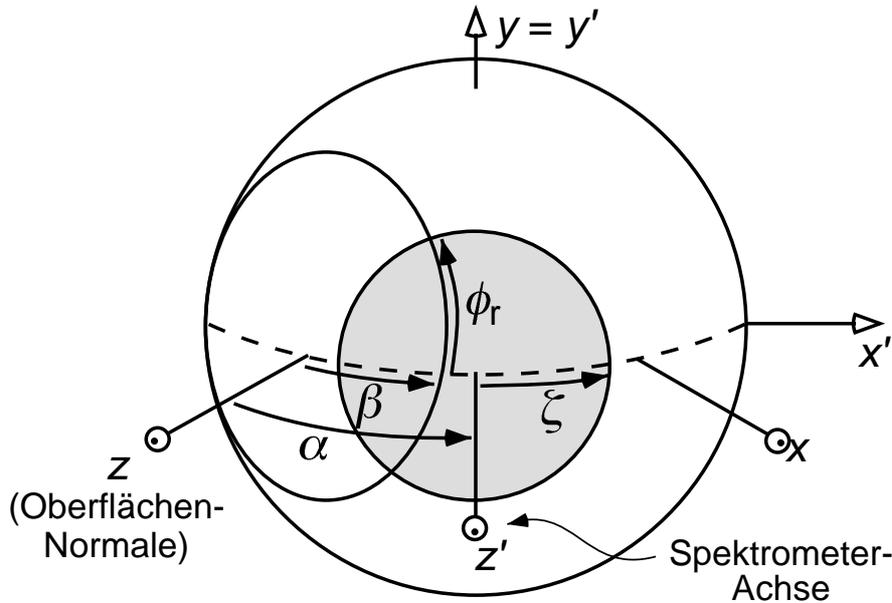


Abb. 2.14: Zur Berechnung der Raumwinkel-Abdeckung des Spektrometers (s. Text): Einheitskugel; das ungestrichene Koordinatensystem gehört zur Probe (z -Achse = Oberflächen-Normale), das gestrichene zum Spektrometer (z' -Achse = Spektrometerachse). Das Spektrometer deckt den graugetönten Raumwinkelbereich ab (nicht maßstabsgetreu). Ein Raumwinkelring vom Radius β wird vom Spektrometer bis zum Azimuthwinkel ϕ_r abgedeckt.

2.4.4. Winkel- und $k_{||}$ -Auflösung des Flugzeitspektrometers

Der Detektor deckt demnach einen Anteil r des Raumwinkelrings ab, mit

$$\begin{aligned}
 r &= 0 && \text{für } |\beta - \alpha| \geq \zeta \\
 r &= \frac{\phi_r}{\pi} = \frac{\arccos\left[\frac{\cos(\zeta) - \cos(\beta) \cdot \cos(\alpha)}{\sin(\beta) \cdot \sin(\alpha)}\right]}{\pi} && \text{für } |\beta - \alpha| < \zeta \\
 r &= 1 && \text{für } \beta \leq \zeta - \alpha
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Als Beispiel zeigt Abb. 2.15 die $k_{||}$ -Abdeckung des Spektrometers für einen Peak mit $E_{\text{kin}}(k_{||} = 0) = 2 \text{ eV}$ und $m_{\text{eff}} = m_e$ bei verschiedenen nominellen $k_{||}$; r ist entsprechend Gl. 2.22 definiert; die nominellen $k_{||}$ (vertikale Striche) entsprechen den Winkeln α der Spektrometerachse, die Abszissen-Werte den Winkeln β in Abb. 2.14.

2.4.5. Wahl des Probenpotentials U_{Bias}

Abschließend soll noch einmal die Wahl des Probenpotentials U_{Bias} (siehe Abb. 2.13) für verschiedene 2PPE-Messungen zusammengefasst werden:

- Zur Bestimmung des Nullpunkts t_0 der Flugzeitmessung (Gl. 2.9): Messungen bei $U_{\text{Bias}} = -1 \text{ V}, -0.5 \text{ V}, \dots, 1 \text{ V}$; t_0 wird so lange variiert, bis die Energiespektren optimal übereinstimmen.
- Messung des gesamten Spektrums (einschl. der sekundären Kante) in Normalenrichtung bei möglichst geringem systematischem Fehler:

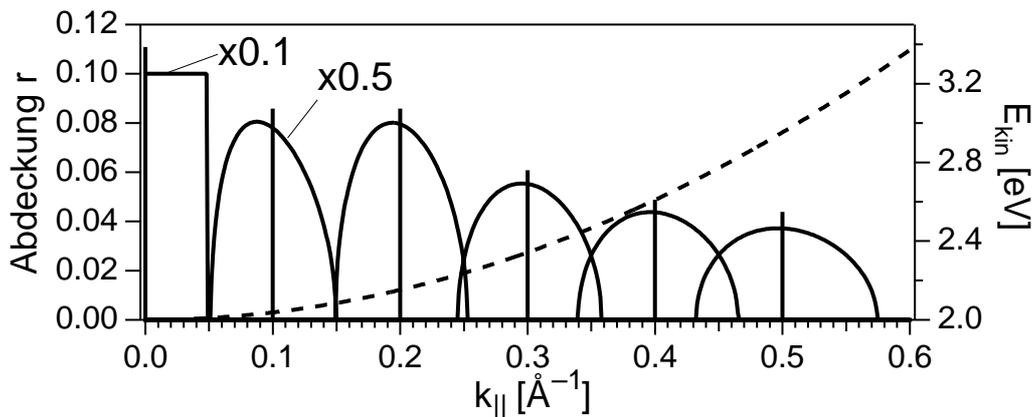


Abb. 2.15: $k_{||}$ -Abdeckung des Spektrometers für einen Peak mit $E_{\text{kin}}(k_{||} = 0) = 2 \text{ eV}$, $m_{\text{eff}} = m_e$; r ist der Anteil eines Rings vom Radius $k_{||}$ in der zweidimensionalen Bandstruktur des Peaks, der vom Spektrometer abgedeckt wird (nach Gl. 2.22); die vertikalen Linien kennzeichnen die nominellen $k_{||}$ -Werte (entsprechen dem Winkel α der Spektrometerachse) der jeweiligen Kurven. Die gestrichelte Linie zeigt die Dispersion des Peaks (E_{kin} als Funktion von $k_{||}$).

$$U_{\text{Bias}} = -\Delta\Phi/e - (100-500) \text{ mV.}$$

- Messung des hochenergetischen Teils des Spektrums in Normalenrichtung mit verbesserter Energie- und k_{\parallel} -Auflösung: $U_{\text{Bias}} > -\Delta\Phi/e$.
- Messungen außerhalb der Normalenrichtung ($k_{\parallel} \neq 0$): $U_{\text{Bias}} = -\Delta\Phi/e$ (Abgleich der Kontaktpotential-Differenz zwischen Probe und Spektrometer).

Literatur

- [2.1] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1998).
- [2.2] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering* (Springer, Berlin, 1996).
- [2.3] J. C. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael und F. Simoni, *Appl. Optics* 24 (1985) 1270.
- [2.4] J.-C. Diels und W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [2.5] J. D. Simon, *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989) 3597.
- [2.6] F. Salin und A. Brun, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4736.
- [2.7] M. Nakazawa, T. Nakashima, H. Kubota und S. Seikai, *J. Opt. Soc. Am. B* 5 (1988) 215.
- [2.8] Unterlagen zum RegA 9000-Schulungskurs (Coherent, Inc., Santa Clara, CA, 1996).
- [2.9] E. Knoesel, Dissertation, Freie Universität Berlin (1997).
- [2.10] T. Hertel, Dissertation, Freie Universität Berlin (1995).
- [2.11] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985).
- [2.12] H. Schlichting und D. Menzel, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993) 2013.
- [2.13] W. Kirstein, B. Kruger und F. Thieme, *Surf. Sci.* 176 (1986) 505.
- [2.14] M. A. Chesters, M. Hussain und J. Pritchard, *Surf. Sci.* 35 (1973) 161.
- [2.15] J. Jupille, J.-J. Ehrhardt, D. Fargues und A. Cassuto, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 89 (1990) 323.
- [2.16] T. Seyller, M. Caragiu, R. D. Diehl, P. Kaukasoina und M. Lindroos, *Chem. Phys. Lett.* 291 (1998) 567.
- [2.17] J. D. McNeill, R. L. Lingle Jr., R. E. Jordan, D. F. Padowitz und C. B. Harris, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 3883.