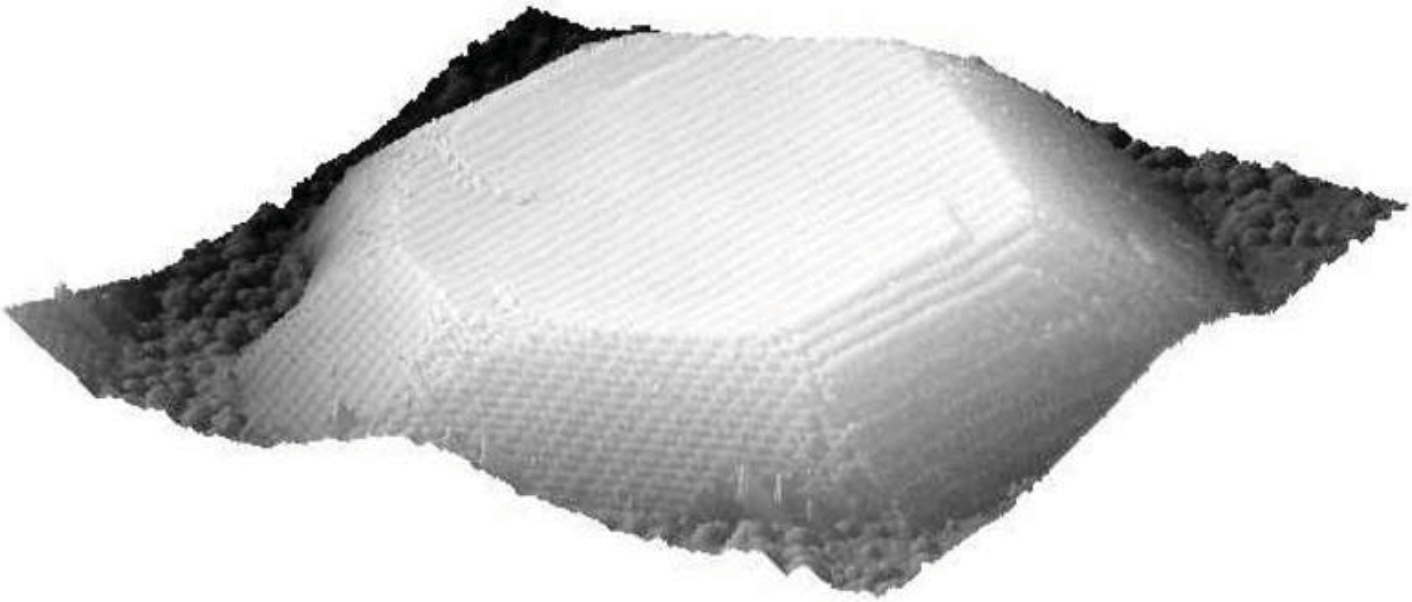
Oberflächenphysik
Band 1

Organische Moleküle auf Oberflächen: Untersuchungen mit der Methode der zeitaufgelösten Kurzpulsspektroskopie und der Rastertunnelmikroskopie

---

Markus Gabriel



Cuvillier Verlag Göttingen

Organische Moleküle auf Oberflächen: Untersuchungen mit der Methode der zeitaufgelösten Kurzpulsspektroskopie und der Rastertunnelmikroskop

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines der Doktors
der Naturwissenschaften

des Experimentellen Institutes
der Universität Essen

vorgelegt von

Markus Gabriel

Geboren am 13.12.1968

in Freiburg i. Br.

Essen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Gabriel, Markus:
Organische Moleküle auf Oberflächen: Untersuchungen mit der Methode der zeitaufgelösten Kurzpulsspektroskopie und der Rastertunnelmikroskopie / vorgelegt von Markus Gabriel. -
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2002
Zugl.: Essen, Univ., Diss., 2002
ISBN 3-89873-473-0

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 2002

Prüfungsvorsitzender: PD Dr. J. Eggers
Hauptberichterstatter: Prof. Dr. R. Möller
Mitberichter: Prof. Dr. A. Wucher

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2002
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-473-0

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 5

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN 7

2.1 Photoelektronenspektroskopie 7
2.1.1 Lasersystem 7
2.1.1.1 Titan-Saphir Laser (Ti:Sa Laser) 7
2.1.1.2 Pulserzeugung 8
2.1.1.3 Prismenkompensation 10
2.1.1.4 Frequenzverdopplung 10
2.1.2 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie 11
2.1.2.1 Photoemission 12
2.1.2.2 Zeitunabhängige 2-Photonen Photoemission (2PPE) 13
2.1.2.3 Einfarb- und Zweifarbexperimente 14
2.1.2.4 Energiebetrachtung der involvierten Elektronenzustände 16
2.1.2.5 Zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoemission (TR-2PPE) 18
2.1.2.6 Theoretische Beschreibung des 2PPE Prozesses mit dem Dichtematrix Formalismus 19
2.1.2.7 Zeitaufgelöste 2PPE mit dem Dichtematrix Formalismus 21
2.1.2.8 Fermi Liquid Theorie 23
2.1.2.9 Zusätzliche Effekte auf die Lebensdauermessung 25

2.2 Grundlagen des Rastertunnelmikroskops 27
2.2.1 Theoretische Beschreibung des Tunneleffekts 29
2.2.2 Theorie nach Tersoff und Hamann 31
2.2.3 Theoretische Betrachtungen zur atomaren Auflösung 34

3 VERSUCHSAUFBAU 36

3.1 Ultrahochvakuum-Anlage 36

3.2 ESCA-Lab 38
3.2.1 Analysekammer 38
3.2.2 Präparationskammer 40

3.3 Rastertunnelmikroskop (RTM) 42
3.3.1 Transfer 44
3.3.2 Schleuse 45

3.4 Laseraufbau 46

4 MOLEKÜLE 52

4.1 Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) 52

4.2 3,4,9,10-Perylentetracarboxyl-Dianhydrid (PTCDA) 54

5 PRÄPARATION VON PROBEN UND TUNNELSPITZEN 58

5.1 Tunnelspitzen 58
5.1.1 Ätzen der Spitze 58
5.1.2 Feldemission 60

5.2 Cu(110)-Oberfläche 60
5.2.1 Präparation der Cu(110)-Oberfläche 61
5.2.2 Epitaktisches Wachstum 63

6 KURZPULSMESSUNGEN 65

6.1 Durchführung der Experimente 65
6.1.1 Erweiterung des erreichbaren Energiebereichs 65
6.1.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie 67

6.2 Substrate 70
6.2.1 Präparation der Substrate 70
6.2.2 Cu(110) 71
6.2.3 Ag(111)-Kristall 73
6.2.4 Platin(111)-Kristall 75
6.2.5 GaAs 77

6.3 Moleküle 79
6.3.1 Präparation 79
6.3.2 Kupfer-Phthalocyanin (CuPC) 79
6.3.3 PTCDA 81

6.4 Ergebnis der Photoelektronenspektroskopie 85

7 RTM-ERGEBNISSE 86

7.1 Cu(110) Einkristall 86

7.2 3,4,9,10-Perylentetracarboxyl-Dianhydrid (PTCDA) 86
7.2.1 Monolage 87
7.2.1.1 Präparation 87
7.2.1.2 Übersicht der Submonolagenbedeckung 87
7.2.1.3 Deutung der beobachteten Streifen 92
7.2.1.4 Überlegungen zur Streifenbildung 97
7.2.1.5 Komplette Monolagenbedeckung 101
7.2.1.6 Ergebnis der Monolagenbedeckung 102
7.2.2 Multilage 103
7.2.2.1 Präparation 103
7.2.2.2 Übersicht der Multilagenfilme 104
7.2.2.3 Charakterisierung einer einzelnen Insel 109
7.2.2.4 Unterschiedliche Kristalle 117
7.2.2.5 Ergebnis der Multilagenbedeckung 120

8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 121

1 Einleitung

Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott, die Oberfläche vom Teufel erschaffen. Dieser Ausspruch von Pauli hat auch mehr als 40 Jahre, nachdem er geprägt wurde, nichts von seiner Bedeutung verloren. Während die Physik des Festkörpers mit der Zeit immer mehr seiner physikalischen Geheimnisse preis gab, nahm das Interesse an der Oberflächenphysik seit den 60´er Jahren stetig zu. In den letzten 10-20 Jahren erlaubten neu entwickelte Messmethoden die Oberfläche des Festkörpers genauer zu untersuchen, so dass mittlerweile die Oberflächenphysik als eigenes Fachgebiet innerhalb der Physik gilt.
Allen voran war die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer, für die sie zusammen mit der Rasterkraftmikroskopie 1986 den Nobelpreis für Physik erhalten haben, ein Meilenstein in der Erforschung der Oberfläche. Es gab zwar schon zuvor Möglichkeiten, Abbilder der Oberfläche zu erzeugen (Feldemissionsmikroskop, Elektronenmikroskop), jedoch erlaubte die Rastertunnelmikroskopie zum ersten Mal die ebene atomare Darstellung einer Oberfläche. Die fortschreitende Entwicklung der Rastertunnel-Systeme führte in den 90´er Jahren zu den ersten kommerziellen Rastertunnelanlagen. War die Forschung mit der Rastertunneltechnologie zuvor nur auf Arbeitsgruppen beschränkt, die sich solch eine Apparatur selber bauen konnten, so wurde jetzt die Verfügbarkeit auf eine Vielzahl von Forschungsgruppen ausgedehnt. Sogar an Schulen können mittlerweile Rastertunnelmikroskope im Unterricht eingesetzt werden.
Die Verbreitung der Rastertunnelanlagen in der Forschung führte zu einer Vielzahl weiterer Anwendungen. Neben den reinen topographischen Aufnahmen, die mit dem Rastertunnelmikroskop gemacht werden können, kamen weitere Methoden wie Tunnelspektroskopie bzw. Thermospannungsmessung hinzu.
Mit der Zeit stieg auch die Zahl der untersuchten Probensysteme. Während anfangs vornehmlich metallische Proben verwendet wurden, ist heute eine zunehmende Tendenz hin zu organischen Molekülen auf unterschiedlichen Substraten zu erkennen. Maßgeblich durch die Rastertunnelmikroskopie wurde in den letzten Jahren mit dem Gebiet der Nanostrukturen ein neuer Zweig in der Wissenschaft eröffnet. Im Rahmen dieses neuen Forschungsgebiets werden u.a. selbstordnende Systeme sowie die Herstellung dreidimensionaler Strukturen untersucht. Beides wird in der vorliegenden Arbeit am Beispiel von PTCDA auf Cu(110) bei verschiedenen Bedeckungen aufgezeigt.

Neben den ortsaufgelösten Aufnahmen der Oberfläche durch die Rastertunnelmikroskopie stellt die Bestimmung von photochemischen Prozessen an Oberflächen durch gepulste Lasersysteme eine weitere neuartige Messmethode dar.
Erst mit der Erzeugung ultrakurzer Laserpulse konnten im Vergleich zu kontinuierlich betriebenen Lasern genügend hohe Laserleistungen erreicht werden, die für die photochemischen Experimente nötig sind. So können die gepulsten Lasersysteme zur Untersuchung der Ablation (Schmelzvorgang und Kraterbildung an der Oberfläche), der Desorption und auch zur Photoelektronenspektroskopie verwendet werden. Durch die Möglichkeit, die Photoelektronen in Abhängigkeit von der zeitlichen Anregung aufzunehmen, kann darüber hinaus auch die Dynamik der Prozesse an Oberflächen untersucht werden. Für die Entwicklung der Kurzpulslaserspektroskopie und seinen Arbeiten auf dem Gebiet der Photochemie wurde AH. Zewail 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Die vorliegende Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen Messmethoden an denselben Probensystemen durchgeführt. Aus diesem Grund teilt sich die Arbeit in die zwei Themenbereiche: Laserspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie.
Für die Laserspektroskopie wurde ein Ultrakurzzeitlaser aufgebaut bzw. modifiziert, so dass Experimente zu den Lebensdauern angeregter elektronischer Zustände möglich wurden. Die

Modifikation des Lasersystems und der Aufnahme der Photoelektronen im Vakuum sowie erste Ergebnisse können im Folgenden präsentiert werden.
Im weiteren wird der Aufbau bzw. die Modifikation einer Vakuumanlage mit einem ursprünglich von Möller et al. entwickelten Rastertunnelmikroskop dargestellt. Die Bauweise des Mikroskops ist auf geringe Ströme ausgerichtet, so dass neben Bedeckungen im Monolagenbereich auch dickere Multilagenfilme untersucht werden können. Dies wurde für die Untersuchungen von PTCDA auf Cu(110) ausgenutzt.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Zu Beginn werden die theoretischen Grundlagen für das Kurzpuls-Lasersystem, die Photoelektronenspektroskopie sowie die Rastertunnelmikroskopie in Kapitel zwei behandelt.

Im dritten Kapitel wird der experimentelle Versuchsaufbau dargestellt. Dabei werden die verwendeten Komponenten des Lasersystems, der Vakuumanlage und des Rastertunnelmikroskops ausführlich beschrieben.

Die charakteristischen Eigenschaften der beiden Moleküle Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) und 3,4,9,10-Perylentetracarboxyl-Dianhydid (PTCDA), mit denen die Experimente durchgeführt wurden, werden in Kapitel vier beschrieben.

Auf die Herstellung von Tunnelspitzen und die allgemeine Präparation von Molekülfilmen wird in Kapitel fünf näher eingegangen.

Anschließend folgen mit Kapitel sechs und sieben die experimentellen Ergebnisse der 2-Photonen-Photoelektronenspektroskopie und der Rastertunnelmikroskopie.

Das achte Kapitel fasst die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick für zukünftige interessante Experimente, die sich aus den vorgestellten Daten ergeben.

2 Theoretische Grundlagen

Für die Durchführung der Experimente in dieser Arbeit wurden zwei Messmethoden der Oberflächenphysik verwendet. Während die Photoelektronenspektroskopie Informationen über die elektronische Struktur der Proben liefert, können mit der Rastertunnelmikroskopie die Oberflächenstrukturen der Probe im Ortsraum dargestellt werden.
Aufgrund der unterschiedlichen theoretischen Grundlagen beider verwendeter Methoden ist dieses Kapitel zweigeteilt. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Photoelektronenspektroskopie und der speziellen Anregung in den vorliegenden Experimenten. Im zweiten Teil wird die Theorie der Rastertunnelmikroskopie dargestellt.

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Methode der zeitaufgelösten 2-Photonen Photoemission erlaubt es, Informationen über das zeitliche Verhalten der Elektronen an Oberflächen zu erhalten. Dabei kann nicht nur die Dynamik von Substrat-Zuständen, sondern auch deren Veränderung durch die Wechselwirkung mit Adsorbaten untersucht werden.
Zur Anregung der Photoelektronen wurde ein Kurzpuls-Lasersystem aufgebaut und optimiert, mit dem Pulse bis zu 15 fs Länge erzeugt werden können. Mit Hilfe dieses Ultrakurzzeitlasers fanden sowohl zeitaufgelöste (engl. time resolved: TR-2PPE) als auch zeitunabhängige (2PPE) 2-Photonen Photoemissionsmessungen statt. Zur Darstellung der theoretischen Grundlagen wird nach einer kurzen Einführung in das Lasersystem auf die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie, insbesondere der 2-Photonen Photoemission eingegangen.

2.1.1 Lasersystem

Ein Aufbau, mit dem schon seit einigen Jahren kurze Pulse erzeugen werden können, wird mit einem Titan-Saphir Laser realisiert. Mit solch einem Lasersystem können kurze Laserpulse im Femtosekundenbereich mit sehr hohen Ausgangsleistungen und großer Stabilität erzeugt werden. Diese Vorteile haben den Titan-Saphir Laser zu einer vielseitig verwendeten Lichtquelle werden lassen.
Die genaue Darstellung des Aufbaus des Titan-Saphir Lasers ist in der Diplomarbeit Gabriel [1] beschrieben. Zum besseren Verständnis soll jedoch im folgenden eine kurze Beschreibung der wichtigsten Prinzipien des Laseraufbaus und der Erzeugung von Laserpulsen gegeben werden:

- Titan-Saphir Laser
- Pulserzeugung
  - Kerr-Lens-Modelocking
  - Sättigbarer Absorber
- Prismenkompensation
- Frequenzverdopplung

2.1.1.1 Titan-Saphir Laser (Ti:Sa Laser)

Das Kernstück eines Titan-Spahir Lasers besteht aus einem Saphirkristall (Al_2O_3), der mit einer schwachen Dotierung (0,05 bis 0,2 %) Ti_2O_3 versehen ist. Diese Dotierung bestimmt über das $3d^1$-Elektron des Ti^{3+}-Ions die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften des Lasers.

Aufgrund des breiten Absorptionsspektrums des Ti:Sa-Kristalls (Abbildung 2.1a) von ca. 450 bis 600 nm mit einem Absorptionsmaximum von ca. 500 nm, eignet sich ein Ar^+-Laser im Multiline-Modus mit seinen Emissionslinien bestens zum Pumpen des Laserkristalls. Das Emissionsspektrum (Abbildung 2.1b) weist demgegenüber eine Breite von ca. 650 bis 950 nm auf, wobei das Fluoreszenzmaximum bei 800 nm zu finden ist. Das breite Emissionsspektrum erlaubt es, die zentrale Wellenlänge des Laser innerhalb gewisser Grenzen abzustimmen und so unterschiedliche Photonenenergien für die Anregung zu erhalten.

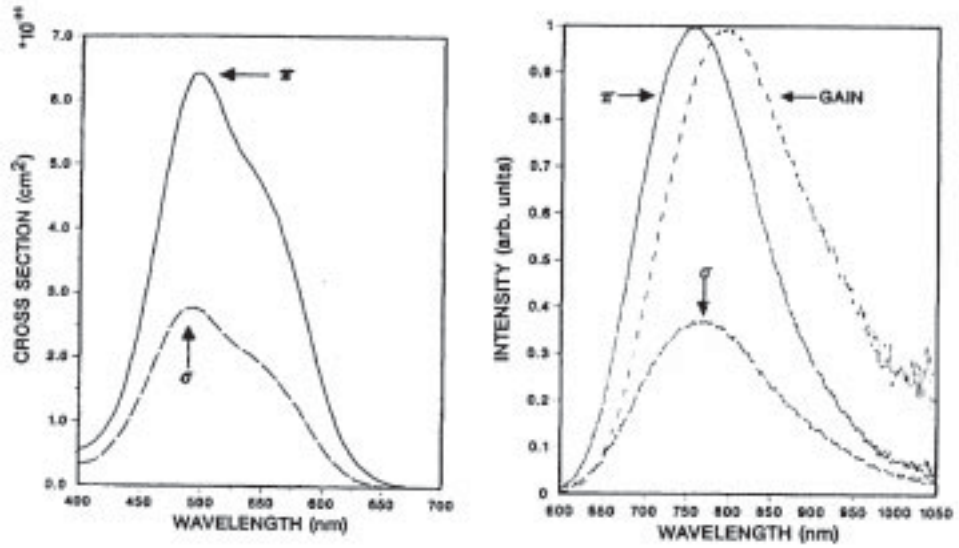


Abbildung 2.1: a) Absorptions- und b) Emissionsspektrum eines Titan-Saphir Kristalls [2]

Bei der Anregung der Laserniveaus durch den Argon-Ionen-Laser wird der Titan-Saphir Kristall nicht unerheblich erwärmt. Durch diese Temperaturzunahme reduziert sich der Wirkungsgrad [3], so dass es notwendig ist, den Titan-Saphir-Kristall ständig mit einer Wasserkühlung auf unter 18° C zu halten. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Kristalls ermöglicht dabei den Wärmetransport aus dem erwärmten Volumen.

2.1.1.2 Pulserzeugung

Im Vergleich zum cw-Betrieb (engl.: continous wave = kontinuierliche Lasertätigkeit) eines Lasers wird beim Pulsmodus durch die induzierte Emission eine fast vollständige Entleerung des angeregten Laserniveaus erreicht. Bis eine erneute Emission stattfinden kann, muss eine gewisse Zeit verstreichen, in der die betreffenden Laserniveaus wieder besetzt werden. Erreicht man eine Synchronisierung der induzierten Emissionen, überlagern sich die Lasermoden und erzeugen scharfe Intensitätsmaxima. Diese Synchronisation der Resonatormoden wird auch als Modenkopplung (engl.: mode-locking) bezeichnet.
Die Kopplung der ausgebildeten Resonatormoden kann auf unterschiedliche Weise erreicht werden. Bei den möglichen Kopplungsmechanismen handelt es sich um die aktive bzw. passive Modensynchronisation, das synchrone Pumpen und das Kerr-Lens-Modelocking. Im folgenden sollen kurz das Kerr-Lens-Modelocking und die passive Modensynchronisation (am Beispiel des sättigbaren Absorbers) dargestellt werden, da sie für den verwendeten Laseraufbau von entscheidender Bedeutung sind. Für eine ausführliche Darstellung der oben genannten Methoden zur Modensynchronisation sei auf die Diplomarbeit Gabriel [1] verwiesen.

2.1.1.2.1 Kerr-Lens-Modelocking (KLM)

Die Wirkungsweise des Kerr-Lens-Modelockings (KLM) basiert auf der Nichtlinearität des verwendeten Laserkristalls. Durch die hohe Laserleistung im Pulsbetrieb, kann der nichtlineare Brechungsindex n_2 des Titan-Saphir Kristalls nicht vernachlässigt werden. Es

kommt zu einem Selbstfokussierungseffekt des Titan-Saphir Laserstrahls im Kristall, der einen leistungsabhängigen Strahlradius erzeugt (Abbildung 2.2).

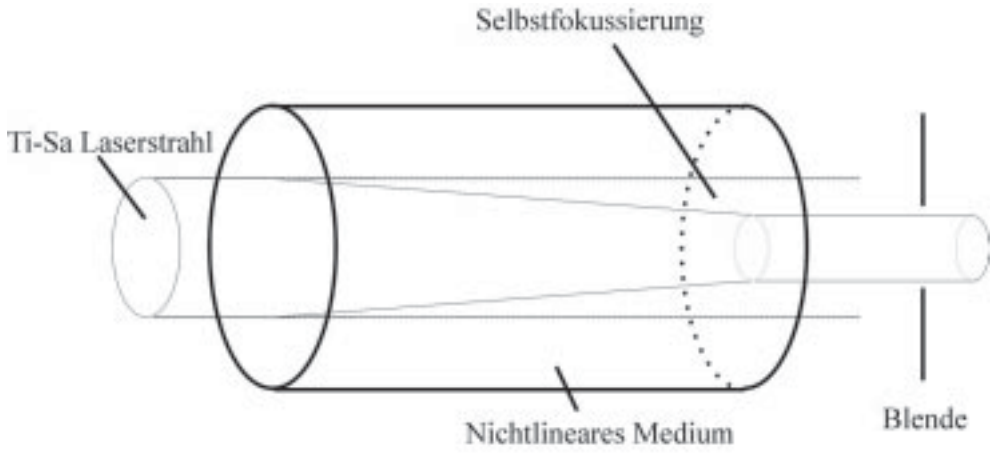


Abbildung 2.2: Ausbildung einer Strahltaille im Laserkristall aufgrund des Selbstfokussierungseffekts

Dieser Strahlradius ist kleiner als der beim cw-Betrieb der Lasers [4], jedoch größer als der Strahldurchmesser des anregenden Ar^+-Laserstrahls (Abbildung 2.3 links). Aufgrund der kleineren Strahltaille der $Ti\text{-}Sa_{Puls}$ Anregung führt das zu einer größeren Photonendichte und zu einem effektiveren Abräumen der durch den Ar^+-Laser erreichten Besetzungsinversion. Das Resultat ist eine größere Verstärkung des modensynchronisierten Zustandes.

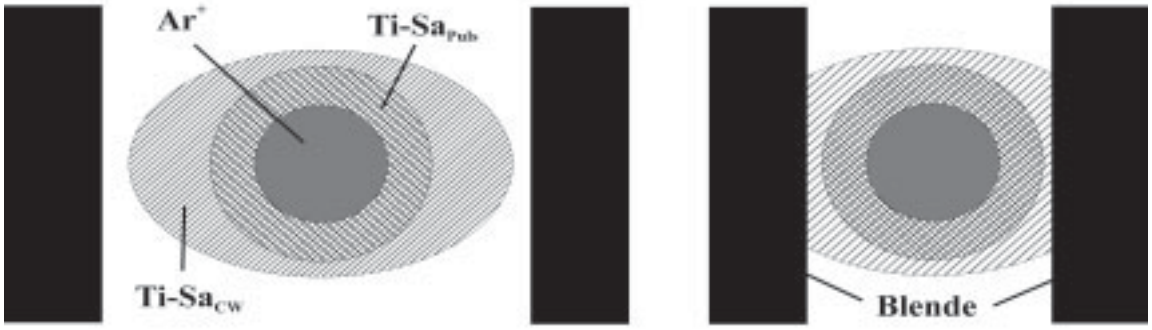


Abbildung 2.3: Unterschiedliche Bereiche der Anregung im Titan-Saphir Kristall; a) Im Zentrum ist die starke Fokussierung des Ar^+-Lasers dargestellt. Deutlich ist der geringere Querschnitt des Kerr-Lens-Modelockings im Vergleich zum cw-Betrieb des Lasers zu erkennen. b) Durch Erhöhung des Verlusts für den cw-Betrieb mit Hilfe von Blenden dominiert das KLM als anregender Prozess

Trotz der effektiveren Wirkungsweise des KLM Prozess dominiert die Ausbildung des cw-Modus im Resonator. Um dem KLM-Betrieb einen Vorteil zu verschaffen, muss der Verlust für den cw-Betrieb so weit erhöht werden, dass sich die Anregung im Strahlquerschnitt als die effektivere Lasertätigkeit herausstellt. Dies kann dadurch geschehen, dass Blenden diesen Verlust künstlich erzeugen, indem sie den Bereich im Kristall abdecken, der für den cw-Betrieb erforderlich ist (Abbildung 2.3b).

Bei Verwendung des KLM ist zu beachten, dass der Pulsmodus nicht selbststartend ist. Zum Übergang vom cw- in den Pulsbetrieb ist eine Leistungsfluktuation im Resonator notwendig. Diese "Störung" kann beispielsweise durch leichtes Klopfen auf einen der Endspiegel erreicht werden. Nach dem Starten und einer optimalen Einstellung kann anschließend mit dem KLM eine stabile Modensynchronisation über Stunden beobachtet werden.

2.1.1.2.2 Sättigbarer Absorber

Eine weitere Methode zur Erzeugung von Laserpulsen im vorliegenden Laseraufbau stellt die Verwendung eines sättigbaren Absorbers im Resonator dar.
Die Pulserzeugung basiert dabei auf der leistungsabhängigen Reflexion eines Laserstrahls im Resonator aufgrund nichtlinearer Sättigung in einem Halbleiterelement. Erst bei Erreichen einer bestimmten Schwellenintensität wirkt der Halbleiter wie ein Reflektor. So erfährt der intensivste Anteil der Lasermoden die geringste Absorption und damit die größte Nettoverstärkung im Resonator.
Diese passive Modensynchronisation mit nichtlinearen Medien im Resonator hat den Vorteil, dass sie selbststartend in die Modensynchronisation und somit ins Pulsen kommt. Trotzdem ist ihre Verwendung mit einigen Nachteilen verbunden. Durch den speziellen Aufbau des Absorbers kann die zentrale Wellenlänge des Lasers nur in einem relativ kleinen Bereich variiert werden. Weitere Änderungen der Wellenlängen und somit Variationen der Photonenenergien sind nur noch durch Frequenzvervielfachung möglich. Weiterhin ist die Leistung, die bei der Verwendung eines sättigbaren Absorbers ausgekoppelt werden kann begrenzt. Aufgrund der Absorption der Laserleistung durch das Halbleiterelement kann es bei erhöhter intra cavity Leistung zu einer irreparablen Beschädigung des Absorbers kommen. Für hohe Ausgangsleistungen sind sättigbare Absorber deshalb nur bedingt verwendbar.

2.1.1.3 Prismenkompensation

Jeder Durchgang eines Pulses durch ein optisches Medium hat eine Verbreiterung des Pulses zur Folge. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen Laufzeiten der spektralen Anteile des Pulses. Es kommt zu einer positiven Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GGD). Mit einer Umkehr des Prozesses kann man das Auseinanderlaufen des Pulses kompensieren. Notwendig ist hierbei das Hinzufügen einer negativen GGD. Alleine durch das Einbringen von optischen Materials in den Strahlengang lässt sich dieser Effekt nicht erzeugen. Weitet man jedoch den Strahl so auf, dass die verschiedenen spektralen Anteile des Pulses unterschiedlich lange Strecken zurückzulegen haben, so kann dadurch eine negative GGD im Strahlverlauf erzeugt werden.

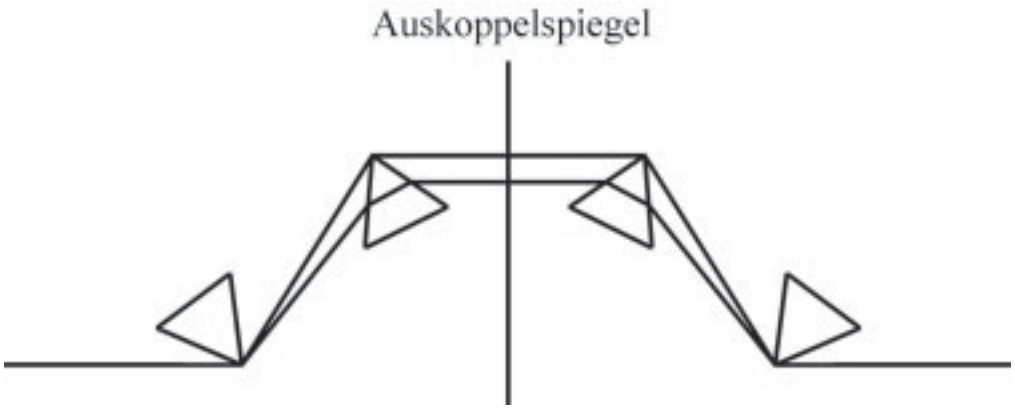


Abbildung 2.4: Strahlverlauf innerhalb einer 4-Prismenkompensation mit Auskoppelspiegel

2.1.1.4 Frequenzverdopplung

Bei der Photoelektronenspektroskopie wirken sich sowohl die Leistungsdichte des anregenden Lasers, als auch die Energie der verwendeten Photonen auf die Anzahl der erzeugten Photoelektronen aus. Durch die Verwendung von Laserpulsen wird die Leistungsdichte der Anregung im Vergleich zum cw-betriebenen Laser deutlich erhöht. Dies schlägt sich jedoch nicht in einer erhöhten Anregungswahrscheinlichkeit nieder, sondern steigert lediglich die absolute Zahl der Photoelektronen. Eine Erhöhung der Anregungswahrscheinlichkeit ist nur durch die Verwendung von Laserquellen höherer Frequenz und damit größerer Energie pro

Photon möglich. Eine Frequenzverdopplung würde aufgrund der Abhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit von der Photonenfrequenz ($I \sim \omega^2$) eine 4-fache Photonenintensität bei ansonsten gleicher Laserleistung ergeben.
Die Erzeugung des frequenzverdoppelten Laserstrahls basiert auf der Wechselwirkung des Lasers mit einem nichtlinearen Medium. Dieses nichtlineare Medium kann sowohl aus Festkörpern, aber auch aus Gasgemischen bestehen und erfordert individuelle Phasenanpassungsbedingungen zur effektiven Frequenzverdopplung. Eine ausführliche Darstellung der verschiedenartigen Methoden zur Frequenzvervielfachung ist in der Diplomarbeit Gabriel [1] zu finden.

2.1.2 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Ausgangspunkt für die Experimente mit Photoelektronen ist der Photoeffekt, der zunächst 1888 von Hallwachs beobachtet wurde und für dessen theoretische Deutung Einstein 1905 den Nobelpreis für Physik erhielt. Bei diesem Effekt werden aus einer Probe durch die Anregung mit Licht Elektronen befreit. Im einfachsten Fall findet dabei eine Anregung des Elektrons aus einem elektronischen Zustand der Probe durch ein einzelnes Photon in einen Zustand oberhalb der Vakuumenergie statt (Abbildung 2.5a). Durch den energieaufgelösten Nachweis der emittierten Elektronen kann dann auf die Bindungsenergie E_B der Elektronen geschlossen werden.
Bei der konventionellen Photoelektronenemission führt die thermische Verbreiterung der elektronischen Ausgangszustände zu einem erhöhten Beitrag des Untergrunds zum Messsignal. Auswertung und Interpretation werden daher zusätzlich erschwert. Die Verwendung eines zweistufigen Anregungsprozesses, wie z.B. der Anregung durch die 2-Photonen Photoemission (2PPE), ermöglicht die Anregung der Elektronen über einen Zwischenzustand und vermindert dadurch die Ausbildung eines Untergrunds deutlich.
Mit der zeitunabhängigen 2PPE wird ein statisches Bild der elektronischen Zustände der Probe betrachtet. Dabei erhält man Informationen nicht nur über die besetzten, sondern auch über die unbesetzten elektronischen Zustände im Valenzband. Die zeitaufgelöste 2-Photonen Photoemissionsspektroskopie (TR-2PPE) ermöglicht es darüber hinaus, dynamische Vorgänge angeregter elektronischer Zustände zu untersuchen. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Messung mit 2PPE können so die dynamischen Vorgänge in den angeregten elektronischen Zuständen interpretiert werden. Beide Methoden sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Eine ausführliche Darstellung dazu bieten Fauster et al. [5] bzw. Wolf [6].

2.1.2.1 Photoemission

Unter dem Begriff der Photoemission sind verschiedene Vorgänge in Verbindung mit der Betrachtung der Bindungsenergien von Elektronen zusammengefasst. Durch unterschiedliche Anregungs- und Nachweismethoden unterteilen sich diese Vorgänge weiter in diverse Messmethoden.

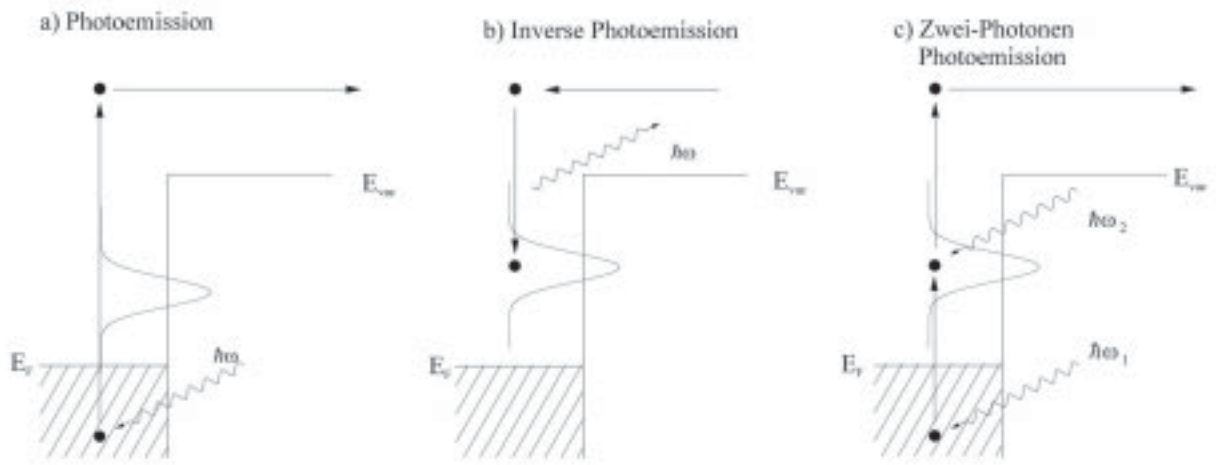


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von a) Photoemission, b) Inverser Photoemission, c) 2-Photonen Photoemission

Wie schon eingangs erwähnt, bildet der Photoeffekt die Grundlage für die Photoemission. Dabei regt ein Photon der Energie $\hbar\omega$ ein Elektron aus dem Grundzustand über die Fermienergie E_F direkt ins Vakuum an (Abbildung 2.5a). Das so frei werdende Elektron besitzt nach der Anregung die kinetische Energie $E_{kin.}$ Durch diese konventionelle Photoemission können die besetzten elektronischen Zustände von Festkörpern vermessen werden. Als Messmethode kommt dabei überwiegend die UV-angeregte Photoemission (UPS) zum Einsatz.

Bei der inversen Photoemission (IPES) verläuft der Prozess quasi umgekehrt. Ein Elektron mit bekannter Energie E_{kin} geht in einen gebundenen Zustand über (Abbildung 2.5b). Im Unterschied zur Photoemission erfolgt der Übergang zu einem unbesetzten elektronischen Zustand. Die dabei frei werdende Energie wird abgestrahlt und kann nachgewiesen werden. Die inverse Photoemissionsspektroskopie liefert so als Ergänzung zu den besetzten Zuständen den Bereich der unbesetzten Zustände über dem Ferminiveau. Verglichen mit der Photoemission ist die Energieauflösung dieser Methode jedoch auf einige hundert meV beschränkt. Diese geringere Nachweisempfindlichkeit ist hauptsächlich auf die thermische Energieverteilung des einfallenden Elektronen-Strahls und die begrenzte Auflösung der Photonendetektoren zurückzuführen [7].

In der 2-Photonen-Photoelektronenemission (2PPE) regt zunächst ein Photon der Energie $\hbar\omega$ das Elektron in einen Zwischenzustand an, bevor es durch ein weiteres Photon (der gleichen oder einer anderen Energie) ins Vakuum gelangt (Abbildung 2.5c). Diese resonante 2PPE-Spektroskopie ist eine Alternative zu IPES und ermöglicht daher ebenfalls die Untersuchung der elektronischen Zustände oberhalb der Fermienergie, allerdings mit einer sehr viel höheren Energieauflösung.

Zu Unterscheiden ist, dass bei der Erzeugung der Photoelektronen durch eine reine 2-Photonenabsorption das Elektron aus den gebundenen Zuständen gleichzeitig die Energien

aus beiden Photonen absorpiert. Im Gegensatz dazu erfolgt bei der 2-Photonen-Photoemission die Anregung über einen resonaten Zwischenzustand. Das Elektron absorbiert demnach die Energien beider Photonen getrennt voneinander.

2.1.2.2 Zeitunabhängige 2-Photonen Photoemission (2PPE)

Als Anregungsquelle für die 2PPE wird ein Laserstrahl mit sehr schmaler Bandbreite verwendet. In Verbindung mit der Energie-Auflösung der Elektronen-Analysatoren können die Valenzbandzustände bis auf wenige meV bestimmt werden. So konnte mit dieser Technik die Rydberg-Reihe spektroskopiert werden, die von der Bildladung eines Elektrons auf der Oberfläche eines Einkristalls induziert wird [8,9].

Bei der 2PPE-Spektroskopie werden in einem 2-stufigen Anregungsprozess Elektronen aus bindenden Zuständen ins Vakuum angeregt (Abbildung 2.5c). Durch den Einsatz eines gepulsten Lasers kann gegenüber einem im cw-Modus arbeitenden Laser eine größere Leistung zur Anregung der Photoelektronen verwendet werden. Mit dieser gepulsten Laserleistung kann die Anzahl der erzeugten Photoelektronen deutlich gesteigert werden.

Der 2-stufige Anregungsprozess startet damit, dass ein Elektron im Zustand $|i\rangle$ durch ein Photon mit der Energie $\hbar\omega_1$ $(h\nu_1)$ von seinem Zustand unterhalb des Ferminiveaus auf einen Zwischenzustand $|k\rangle$ angeregt wird. Durch die Absorption eines zweiten Photons $\hbar\omega_2$ $(h\nu_2)$ geht das Elektron vom Zwischenzustand $|k\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ oberhalb der Vakuumenergie E_{Vac} über. Aus der kinetischen Energie E_{kin} der Elektronen kann dann anhand der bekannten Anregungsenergien der beiden Photonen auf die drei beteiligten elektronischen Zustände geschlossen werden.

Für eine erste theoretische Beschreibung des kohärenten zeitunabhängigen 2-Photnen-Übergangs lässt sich das Modell einer 2-Photonen-Absorption verwenden [10]. Dabei wird die Anregung eines Elektrons aus dem Ausgangszustand über einen virtuellen Zwischenzustand in den Endzustand beschrieben. Nach der Störungstheorie zweiter Ordnung ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit W_{fi} eines Zustands von $|\Psi_i\rangle$ nach $|\Psi_f\rangle$ durch die gleichzeitige Absorption zweier Photonen $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ mit den Intensitäten I_1 und I_2 innerhalb der Dipolnäherung als:

$$W_{if} \propto \frac{\gamma_{if} I_1 I_2}{\left(\omega_{if} - \omega_i - \omega_1 - \omega_2\right)^2 + \left(\gamma_{if}/2\right)^2} \left| \sum_k \frac{\mu_{ki}\mu_{fk}}{(\omega_k - \omega_i - \omega_1)} + \frac{\mu_{ki}\mu_{fk}}{(\omega_k - \omega_i - \omega_2)} \right|^2 \qquad i \neq f \tag{2.1}$$

mit I_1, I_2 : Intensitäten der anregenden Photonenfelder

$\hbar\omega_i$, $\hbar\omega_k$, $\hbar\omega_f$: Energien der beteiligten Zustände

γ_{if} : homogene Linienbreite des Übergangs mit der Mittenfrequenz ω_{if}

$\mu_{ij} = \langle \Psi_i | \vec{r} | \Psi_j \rangle$: Dipolmoment des Übergangs

Da gleichzeitig zwei Photonen absorbiert werden müssen, ist die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zu den Intensitäten I_1 und I_2.

Der zweite Teil der Gleichung gibt die Wahrscheinlichkeit für den Zweiphotonen-Übergang als Quadrat einer Summe von Einphotonen-Übergängen an. Anschaulich kann der 2-Photonen-Übergang als (nicht unbedingt resonanter) Zweistufenprozess $|i\rangle \rightarrow |k\rangle \rightarrow |f\rangle$ dargestellt werden, wobei über alle von $|i\rangle$ aus erreichbaren Zwischenzustände $|k\rangle$ summiert