

KONZEPTIONIERUNG UND AUFBAU EINER ANLAGE ZUR
ZEITAUFGELÖSTEN PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE UND
STUDIEN AM ORGANISCH-ANORGANISCHEN ADSORBATSYSTEM
ZINN-PHTHALOCYANIN AUF SILBER(111)

vorgelegt von
Stephan Jauernik

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Kiel, 2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Bauer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Kai Roßnagel

Tag der mündlichen Prüfung: 11.09.2018

Zum Druck genehmigt: 11.09.2018

gez. Prof. Dr. Frank Kempken

Dekanin

Meinem Urgroßvater

KURZFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Realisierung einer Anlage zur statischen und zeitaufgelösten Ein- und Zwei-Photonen-Photoelektronenspektroskopie (PES) auf dem aktuellen Stand der Technik. Dies beinhaltet alle Schritte von der Planung über den Aufbau bis hin zur Inbetriebnahme und ersten Untersuchungen an einem organisch-anorganischen Adsorbatsystem. Anstelle eines Komplettsystems wurden die einzelnen Komponenten eigens ausgewählt und kombiniert, um den Aufbau für Experimente an adsorbatbedeckten Oberflächen zu optimieren. In einem Präparationsbereich der Ultrahochvakuumanlage stehen mit Standardverfahren zur Substratreinigung sowie einem Organik-Aufdampfer und einer Quarzwaage alle Komponenten zur Verfügung, die zur Präparation von Adsorbatsystemen erforderlich sind. In der Analysekammer können mit einer hochempfindlichen LEED-Einheit und einem modernen Halbkugelanalysator die atomare und elektronische Struktur der Proben untersucht werden. Zur Systemkontrolle und Datenaufnahme wurde im Rahmen der Arbeit eine umfangreiche LABVIEW-Software entwickelt, mit der nahezu alle Komponenten des Aufbaus gesteuert werden können. Als Hauptstrahlungsquelle für die PES wurde mit zwei nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärkern ein hochmodernes Femtosekunden-Lasersystem installiert, das über den Energiebereich von 1,3 eV bis 5,9 eV nahezu lückenlos durchstimmbar ist.

Aufgrund der geringen Photonenenergien liegen auch die kinetischen Energien der Photoelektronen im Bereich von nur wenigen Elektronenvolt. In diesem Fall ist die Wechselwirkung der Photoelektronen mit magnetischen und elektrischen Restfeldern in der Analysekammer nicht vernachlässigbar und kann insbesondere winkelauflöste Messungen verfälschen. Die Lösung dieser Problematik war von besonderer Bedeutung im Zuge der Inbetriebnahme der Anlage.

Um die Leistungsfähigkeit des realisierten Aufbaus zu demonstrieren, werden statische und zeitaufgelöste 2PPE-Untersuchungen an Ag(111) vorgestellt. Diese bilden gleichzeitig die Grundlage für Studien am organisch-anorganischen Adsorbatsystem Zinn-Phthalocyanin auf Ag(111), das ein vielfältiges Phasendiagramm mit temperatur- und bedeckungsabhängigen kommensurablen und inkommensurablen Überstrukturen aufweist. Im Rahmen der Arbeit wird gezeigt, dass sich die geometrische Struktur der Adsorbatschicht nicht nur mit der Beugung niederenergetischer Elektronen, sondern ebenso durch winkelauflöste PES mit Hilfe sogenannter *Mahan Cones* charakterisieren lässt. Dabei handelt es sich um eine Photoemissionssignatur von Ag(111), die durch Beugung der Photoelektronen an der Adsorbatstruktur vervielfacht wird. Als Abschluss der Arbeit wird die Idee der zeitaufgelösten *Mahan Cone*-Spektroskopie vorgestellt. Sie verspricht Einblicke in die strukturelle Dynamik von Adsorbatschichten nach Anregung mit ultrakurzen, hochintensiven Laserpulsen.

ABSTRACT

The objective of this thesis is the realization of a state-of-the-art experimental setup for static and time-resolved one- and two-photon photoelectron spectroscopy. This includes the design and installation of the system as well as its commissioning and first studies of an organic-inorganic adsorbate system. Instead of using an off-the-shelf solution, the various components of the setup were individually selected to establish an experiment optimized for the investigation of adsorbate-covered surfaces. The ultra-high vacuum system includes on the one hand a preparation chamber with conventional substrate cleaning techniques as well as an organic evaporator and a microquartz balance. On the other hand, the setup consists of an analysis chamber equipped with a highly sensitive LEED system and a state-of-the-art hemispherical analyzer allowing for investigations of the atomic and electronic structure of the samples, respectively. Almost all devices of the setup can be controlled via a comprehensive LABVIEW software for system monitoring and data acquisition that has been developed in the course of this thesis. The main source of radiation for photoelectron spectroscopy is a state-of-the-art femtosecond lasersystem consisting of two noncollinear optical parametric amplifiers that almost completely cover the photon energy range from 1,3 eV to 5,9 eV.

Due to the low photon energies used in the present experimental setup the kinetic energies of the photoelectrons are in the order of only a few electronvolts. In this case the interaction of the electrons with residual magnetic and electric fields is not negligible and can distort angle-resolved photoelectron spectra. This was an especially challenging problem that had to be solved during the commissioning of the system.

In the framework of the present thesis, static and time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy on Ag(111) was employed to verify the performance of the experimental setup. Furthermore, these measurements built the starting point for studies of tin-phthalocyanine (SnPc) on Ag(111), an organic-anorganic adsorbate system known for its complex phase diagram exhibiting commensurate as well as incommensurate structural phases at different temperatures and coverages. It is demonstrated that the geometric structure of the SnPc adsorbate layer can not only be characterized using LEED, but similarly via so-called *Mahan Cones* that are observed in angle-resolved photoelectron spectroscopy. They arise from a photoemission signature of Ag(111) that is multiplied by diffraction processes when the photoelectrons pass the adsorbate layer. Based on these findings, the thesis concludes with an outlook on time-resolved *Mahan-Cone* spectroscopy. It is envisioned that this technique will provide insights into the structural dynamics of adsorbate systems after excitation with an ultrashort high-intensity laser pulse.

INHALTSVERZEICHNIS

Kurzfassung

Abstract

I EINLEITUNG	1
1 ÜBERBLICK UND KONZEPT	3
II AUFBAU UND INBETRIEBNAHME	9
2 FEMTOSEKUNDEN - LASERSYSTEM	11
2.1 Überblick.....	11
2.2 Funktion und Spezifikationen	15
3 UHV - SYSTEM	23
3.1 Präparation organisch-anorganischer Adsorbatsysteme	24
3.2 Analyse organisch-anorganischer Adsorbatsysteme.....	28
3.2.1 Elementspezifische Analyse: Auger-Elektronen-Spektroskopie	29
3.2.2 Strukturelle Analyse: Beugung niederenergetischer Elektronen.....	33
3.2.3 Kalibrierung der LEED-Einheit	36
3.3 Photoelektronenspektroskopie.....	37
3.3.1 Theorie der Photoemission.....	37
3.3.2 PES mit dem Halbkugelanalysator PHOIBOS 100.....	46
3.3.3 Kalibrierung des Spektrometers	50
3.3.4 Spektroskopie niederenergetischer Elektronen	55
4 SOFTWARE-ENTWICKLUNG	63
4.1 Systemüberwachung.....	63
4.2 LEED-Messprogramm.....	65
4.3 Photoemissions-Messprogramm.....	66
III PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE AM ADSORBATSYSTEM SNPC AUF AG(111)	73
5 ZINN-PHTHALOCYANIN AUF SILBER(111)	75
5.1 Das Substrat Silber(111)	75
5.2 Das Adsorbat Zinn-Phthalocyanin	79
5.3 Das Adsorbatsystem Zinn-Phthalocyanin auf Ag(111)	80
5.3.1 Geometrische Struktur und Phasendiagramm	80
5.3.2 Elektronische Struktur	84

6 DEMONSTRATION DER ZWEI-PHOTONEN-PHOTOEMISSION	87
6.1 Statische 2PPE am Ag(111)-Einkristall	87
6.2 Zeitaufgelöste 2PPE an Ag(111) - Quantenschwebungs-Spektroskopie	94
6.3 Statische 2PPE am Adsorbatsystem SnPc/Ag(111)	99
7 MAHAN CONES	103
7.1 <i>Supplemental Material</i>	104
7.2 <i>Probing long-range structural order in SnPc/Ag(111) by low-energy ARPES</i>	115
7.3 Dynamik des Phasenübergangs - Ausblick.....	124
IV SCHLUSSTEIL	129
8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	131
A TECHNISCHE ZEICHNUNGEN	135
Literaturverzeichnis	141
Danksagung	153

TEIL I

EINLEITUNG

1 ÜBERBLICK UND KONZEPT

Die zentrale Aufgabenstellung, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelt wird, ist die Konzeptionierung, der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Anlage zur Untersuchung von organisch-anorganischen Adsorbatsystemen. Typischerweise bestehen diese Systeme aus einem einkristallinen Substrat, auf das ein organischer Molekülfilm mit einer maximalen Schichtdicke von wenigen Monolagen aufgebracht wird. Die Adsorption ist folglich ein Prozess, bei dem ein Fremdstoff auf einer Oberfläche angelagert wird, und unterscheidet sich somit grundsätzlich von der Absorption, bei der die Stoffe in das Innere des Substrat-Kristalls eindringen. Von besonderem Interesse bei den zu untersuchenden Adsorbatsystemen ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat. Um diese gezielt zu analysieren, wurde ein Experiment nach den in Abbildung 1.1 veranschaulichten und im Folgenden vorgestellten Überlegungen konzipiert.

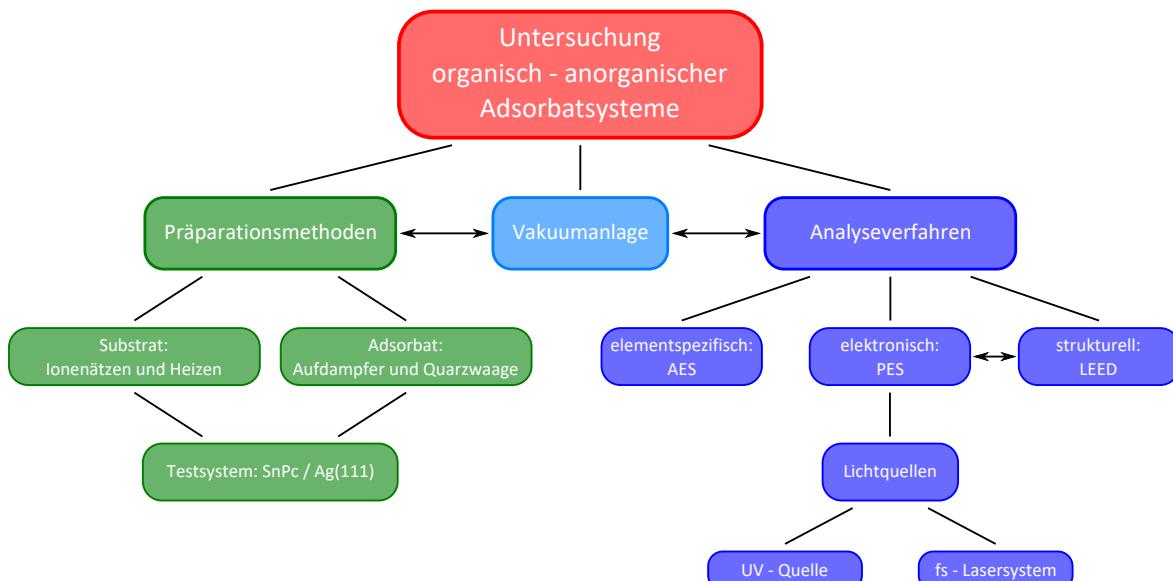


Abbildung 1.1: Konzept zur Untersuchung organisch-anorganischer Adsorbatsysteme: Die Übersicht fasst alle dafür benötigten Komponenten zusammen und dient als Basis für die Planung des Experiments.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Charakterisierung von Adsorbatsystemen ist, dass ihre Eigenschaften nicht durch unerwünschte Fremdatome verfälscht werden. Aus diesem Grund ist eine Ultrahochvakuum (kurz: UHV)-Umgebung unverzichtbar, um eine Kontamination der Oberfläche zu minimieren. Unter Normalbedingungen scheidet sich bereits innerhalb von wenigen Nanosekunden eine Lage von Fremdatomen auf einer Oberfläche ab. Bei UHV-Bedingungen mit Drücken $p \leq 1 \cdot 10^{-9}$ mbar kann diese Zeit auf $t \geq 1$ h ausgedehnt werden [1].

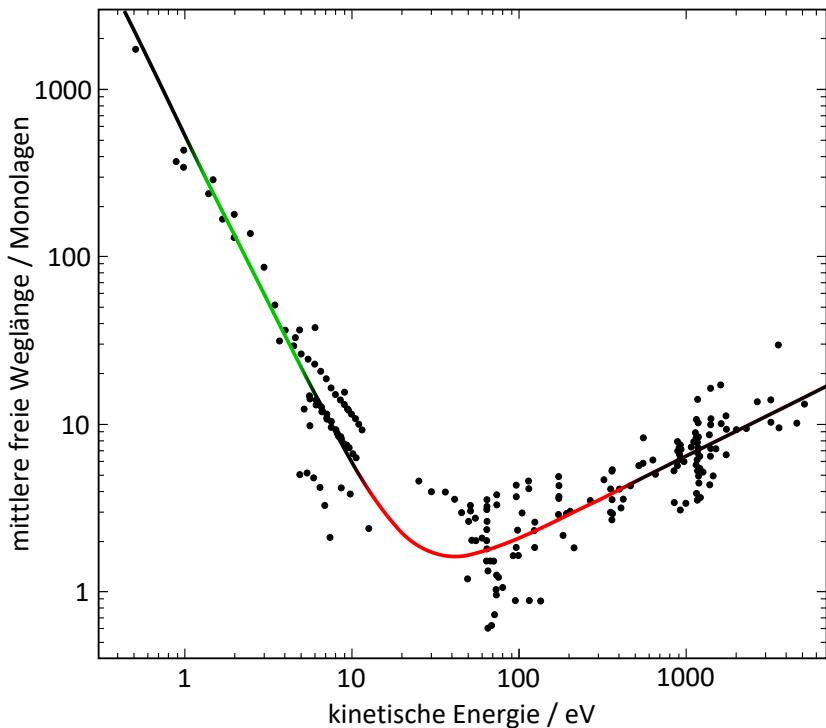


Abbildung 1.2: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie (nach [6]): Die Messpunkte beziehen sich auf verschiedenste Materialien. Es ergibt sich eine universelle Kurve mit einem Minimum bei etwa 30 eV. Der für LEED verwendete Energiebereich ist rot eingefärbt und liegt in der Umgebung des Kurvenminimums, sodass bei diesem Verfahren eine maximale Oberflächenempfindlichkeit gewährleistet ist. Bei der 2PPE sind die Elektronenenergien intrinsisch geringer. Der in dieser Arbeit zugängliche Energiebereich ist grün markiert.

Für die Herstellung von Adsorbatsystemen muss der Aufbau über Instrumente zur In situ Präparation verfügen. Dabei kommen mit dem Ionenätzen und Heizen zwei Standardverfahren zur Reinigung und Vorbereitung der einkristallinen Substrate zum Einsatz [2–4]. Anschließend kann auf das hochreine und geordnete Substrat eine Adsorbatschicht aufgedampft werden. Die Dicke des aufgebrachten Molekülfilms kann mit Hilfe einer Mikroquarzwaage kontrolliert werden [5]. Da eine Kontamination der Analysedektoren vermieden werden muss, wurden diese Techniken in einem von der Analysekammer getrennten Bereich der UHV-Anlage realisiert.

Zur Untersuchung organisch-anorganischer Adsorbatsysteme und speziell der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat werden experimentelle Methoden benötigt, deren Informationstiefe auf wenige Monolagen der Probe beschränkt ist. Die Mittel der Wahl sind in dieser Arbeit die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. *low energy electron diffraction*, kurz: LEED) zur strukturellen Charakterisierung sowie die Photoelektronenspektroskopie (kurz: PES), die Zugang zur elektronischen Struktur bietet. Die Oberflächensensitivität beider Methoden ist durch die geringe mittlere freie Weglänge λ der jeweils beteiligten Elektronen gewährleistet. Bei Propagation durch ein Material nimmt die anfängliche Intensität I_0 eines Elektronenstrahls der Energie E exponentiell mit der Eindringtiefe z ab, was mit dem

Lambert-Beerschen-Gesetz gemäß

$$I(z, E) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda(E)}\right) \quad (1.1)$$

beschrieben werden kann [7, 8]. Die mittlere freie Weglänge ist folglich ein Maß für den durchschnittlichen Weg, den ein Elektron ohne einen inelastischen Streuprozess zurücklegen kann. Aufgrund des exponentiellen Verlaufs kann die Intensität des Elektronenstrahls nach einer Strecke von 3λ als abgeklungen angenommen werden. Es stellt sich heraus, dass λ maßgeblich von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt und gleichzeitig nahezu keine Materialabhängigkeit zeigt. Dieser Zusammenhang, der in Abbildung 1.2 dargestellt ist, wird als universelle Kurve bezeichnet. Typische Elektronenenergien, die für LEED-Experimente genutzt werden, liegen im Bereich von 10 eV bis 500 eV [9, 10]. Die universelle Kurve besitzt in diesem Energiebereich - in Abbildung 1.2 rot gekennzeichnet - ihr Minimum, sodass die Informationstiefe 3λ auf wenige Monolagen beschränkt ist. Aus der geringen inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen folgt direkt eine weitere Notwendigkeit der UHV-Umgebung: Nur so kann gewährleistet werden, dass gebeugte oder photoemittierte Elektronen den zugehörigen Detektor erreichen können, ohne dass ihre Eigenschaften durch Stöße mit Fremdatomen verfälscht werden.

Als Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur kommt die PES zum Einsatz. In einer klassischen Herangehensweise werden bei der Ein-Photonen-Photoemission (kurz: 1PPE) die besetzten elektronischen Zustände untersucht, wofür die Photonenenergie größer als die Austrittsarbeit der Probe sein muss. Die photoemittierten Elektronen werden daraufhin energie- und winkelaufgelöst detektiert. Eine maximale Oberflächensensitivität wird durch den Einsatz von Lichtquellen mit einer Photonenenergie im Bereich von 30 eV erreicht. Das in dieser Arbeit konzipierte Experiment verfügt dazu über eine UV-Quelle, die kontinuierliche und sehr schmalbandige Strahlung liefert. Sie wird typischerweise mit Helium bei einer dominanten Photonenenergie von $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ betrieben.

Neben der konventionellen UV-Quelle steht für die PES im Rahmen dieser Arbeit ein hochmodernes Femtosekunden-Lasersystem zur Verfügung, welches über einen Energiebereich von 1,3 eV bis 5,9 eV nahezu lückenlos durchstimmbar ist und dabei Pulsdauern von wenigen 10 fs liefert. Es kann einerseits mit Photonenenergien oberhalb der Probenaustrittsarbeit für 1PPE-Messungen nahe der Fermienergie genutzt werden. Andererseits erlaubt es die Untersuchung der unbesetzten elektronischen Struktur mit Hilfe der Zwei-Photonen-Photoemission (kurz: 2PPE). Dabei wird ein Elektron durch ein erstes Photon in einen gebundenen Zwischenzustand angeregt, bevor es durch ein zweites Photon ausgelöst wird. Der im Vergleich zur 1PPE deutlich reduzierte Wirkungsquerschnitt dieses Prozesses muss durch höhere Lichtintensitäten ausgeglichen werden. Das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem liefert Spitzenintensitäten von bis zu 20 MW und ermöglicht damit effiziente 2PPE-Messungen. Die kontinuierliche Durchstimmbarkeit des Lasersystems erlaubt gleichzeitig eine selektive Anregung in beliebige unbesetzte Zustände. Aufgrund der geringen Photonenenergien betragen die kinetischen Energien der Photoelektronen jedoch nur wenige Elektronenvolt. Die Informationstiefe 3λ des Photoemissionssignals liegt entsprechend in der Größenordnung von zehn bis 250 Monolagen, wie der grün markierte Bereich in Abbildung 1.2 zeigt. Diese vergleichsweise hohe Informationstiefe muss bei 2PPE-Experimenten in Kauf genommen werden, da der mögliche Photonenenergiebereich für diese Experimente durch die Austrittsarbeit der Probe vorgegeben ist. Trotz dieser Einschränkung hat sich die 2PPE als Mittel der Wahl zur

Untersuchung der unbesetzten elektronischen Struktur etabliert. Im Vergleich zur inversen Photoemission, die alternativ den Zugang zu unbesetzten Zuständen ermöglicht, bietet die 2PPE eine etwa zehnfach höhere Energieauflösung und lässt sich zusätzlich vergleichsweise einfach mit konventionellen PES-Experimenten kombinieren.

Mit dem gepulsten Femtosekunden-Lasersystem, das für den Aufbau gewählt wurde, sind schließlich auch zeitaufgelöste Photoemissions-Experimente möglich. Dabei wird das System durch einen ersten Laserpuls angeregt, bevor sein Zustand nach einem gewissen Zeitversatz im Femtosekundenbereich mit einem zweiten Puls abgefragt wird. Auf diese Weise wird die Dynamik fundamentaler Prozesse im Festkörper auf ihren charakteristischen Zeitskalen zugänglich. Je nach Intensität der Anregung unterscheidet man zwischen der zeitaufgelösten 2PPE, die das Verhalten eines einzelnen Elektrons untersucht, und der zeitaufgelösten PES, bei der die Dynamik des kollektiven Systems von Interesse ist. Das hier verwendete Lasersystem kann für beide Verfahren genutzt werden.

Komplettiert wird der Aufbau zur elektronischen und strukturellen Untersuchung der Adsorbatsysteme durch eine Methode zur elementspezifischen Analyse der Proben mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (kurz: AES). Hierfür werden Elektronenenergien von 1000 eV bis 3500 eV genutzt, was auch dieses Verfahren gemäß der mittleren freien Weglänge zu einer oberflächensensitiven Methode macht.

Für erste Studien im Rahmen dieser Arbeit wurde das organisch-anorganische Adsorbatsystem Zinn-Phthalocyanin (kurz: SnPc) auf Silber(111) gewählt. Es zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur und Bedeckung ein vielfältiges Phasendiagramm mit einer gasförmigen, kommensurablen und inkommensurablen Phase [11]. Auch an der CAU Kiel wurde dem Adsorbatsystem bereits Aufmerksamkeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 677 „Funktion durch Schalten“ zuteil. Einerseits konnte in STM-Studien das Potential des SnPc als molekularer Schalter nachgewiesen werden [12]. Andererseits wurden erste laserbasierte 1PPE- und 2PPE-Experimente durchgeführt, in denen das Hauptaugenmerk auf einem photoinduzierten Schaltprozess lag [13]. Der dafür genutzte experimentelle Aufbau war in seinen Möglichkeiten allerdings eingeschränkt: Zur strukturellen Charakterisierung stand lediglich ein konventionelles LEED-System ohne Elektronenvervielfacher zur Verfügung, mit dem verwendeten Photoelektronenspektrometer war keine Winkelparalleldetektion möglich und das Titan:Saphir-Lasersystem bot nur eine eingeschränkte spektrale Durchstimmbarkeit. Das in der vorliegenden Arbeit realisierte Experiment bietet im Vergleich zur damaligen 2PPE-Anlage mehrere Vorteile: Neben den bereits erwähnten Präparationsmethoden steht eine kombinierte LEED-Auger-Einheit zur Verfügung, die aufgrund eines integrierten Elektronenvervielfachers mit Elektronenströmen von < 10 nA betrieben werden kann. Auf diese Weise können Beschädigungen der empfindlichen organischen Molekülfilme vermieden werden. Für die Photoelektronenspektroskopie wurde ein robuster Halbkugelanalysator gewählt, der die Parallelendetektion der kinetischen Energie und einer Austrittswinkelrichtung der Photoelektronen ermöglicht¹. Das hier verwendete Lasersystem ist schließlich vom nahen Infraroten bis zum nahen Ultravioletten fast lückenlos durchstimmbar. Mit diesem System konnten im Rahmen dieser Arbeit ganz neue Einblicke in die elektronische Struktur von SnPc/Ag(111) gewonnen werden.

¹Auf einen noch effizienteren Analysator zur Parallelendetektion beider Winkelrichtungen wurde bewusst verzichtet, da diese Systeme zum Zeitpunkt der Planungsarbeiten noch nicht ausreichend erprobt waren.

Da die Realisierung des experimentellen Aufbaus als ein Hauptaspekt der vorliegenden Arbeit aufzufassen ist, wird auf die gebräuchliche Einteilung in Theorie, Methodik und Ergebnisse verzichtet. Stattdessen gliedert sich die Arbeit in zwei große Teile, wobei spezielle und für das Verständnis relevante theoretische sowie instrumentelle Details an passender Stelle in Form von Einschüben behandelt werden. Im ersten Teil der Arbeit „Aufbau und Inbetriebnahme“ wird in Kapitel 2 zunächst das Femtosekunden-Lasersystem vorgestellt. In Kapitel 3 folgt ein Schwerpunkt der Arbeit, nämlich das UHV-System. Hier wird auf die einzelnen Komponenten des Anlage eingegangen und ihre Kalibrierung und Inbetriebnahme beschrieben. In diesem Zusammenhang werden jeweils auch die theoretischen Grundlagen der verschiedenen Analyseverfahren kurz erläutert. Ein besonderer Fokus liegt auf der Photoelektronenspektroskopie als Hauptanalysemethode und der Spektroskopie niederenergetischer Elektronen mit dem Halbkugelanalysator. Diese stellt aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit Restfeldern in der Analysekammer eine besondere Herausforderung dar. In Kapitel 4 werden schließlich die umfangreichen LABVIEW-Programme vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit zur Systemkontrolle, -steuerung und nicht zuletzt zur Datenaufnahme entwickelt wurden. Den zweiten großen Teil der Arbeit bildet die „Photoelektronenspektroskopie am Adsorbat- system SnPc auf Ag(111)“. In Kapitel 5 werden zunächst die Eigenschaften von SnPc/Ag(111) vorgestellt und ein Überblick über bisherige Studien an dem System gegeben, um die Experimente im Rahmen dieser Arbeit in den aktuellen Stand der Forschung einordnen zu können. In Kapitel 6 sind die statischen und zeitaufgelösten, monochromatischen und bichromatischen 2PPE-Untersuchungen zusammengestellt, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Es handelt sich dabei einerseits um Studien an Ag(111), die vor allem die Leistungsfähigkeit und das Potential des realisierten Aufbaus demonstrieren sollen. Andererseits wurden winzelaufgelöste 2PPE-Studien an SnPc/Ag(111) vorgenommen, bei denen erstmals an diesem Adsorbatsystem eine Vielzahl dispersiver Signaturen beobachtet werden konnte. Es handelt sich dabei um sogenannte *Mahan Cones*, in denen sich die geometrische Struktur der Adsorbschicht widerspiegelt. Diese wurden im Rahmen einer Veröffentlichung, die in Kapitel 7 vorgestellt wird, detailliert untersucht. Zum Abschluss der Arbeit folgt ein Ausblick auf die zeitaufgelöste *Mahan Cone*-Spektroskopie: Sie basiert auf der Idee, strukturelle Änderungen in der Adsorbschicht, die durch Absorption eines hochintensiven Laserpulses hervorgerufen werden, mit Hilfe der *Mahan Cones* zeitaufgelöst zu untersuchen.

TEIL II

AUFBAU UND INBETRIEBNAHME

2 FEMTOSEKUNDEN - LASERSYSTEM

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften und die Funktionsweise der in der Arbeit verwendeten Lasersysteme vorgestellt werden. Es handelt sich dabei um zwei nicht-kollineare optisch-parametrische Verstärker, die eine große Durchstimmbarkeit zwischen 250 nm und 950 nm bieten. Es wird zunächst ein kurzer historischer Überblick über die Entwicklung von Laserquellen seit den 1950er Jahren gegeben, um die hier verwendeten Femtosekunden-Lasersysteme einzzuordnen. Ein Einschub fasst separat die wichtigsten Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse zusammen. Darauf folgt der konkrete Aufbau der hier verwendeten Systeme ORPHEUS-N-2H und ORPHEUS-N-3H, wobei auf ihre Funktionsweise und Spezifikationen eingegangen wird. Die zugrunde liegende Physik in Form der nichtlinearen Optik - insbesondere die Prozesse des Frequenzmischens und der Weißlichterzeugung - werden in einem weiteren Einschub behandelt. Zum Abschluss des Kapitels wird der Strahlengang der Laser zur Analysekammer vorgestellt und es werden die daraus resultierenden Möglichkeiten für statische und zeitaufgelöste Photoemissionsexperimente erläutert.

2.1 ÜBERBLICK

Trotz der großen Vielfalt heutzutage kommerziell erhältlicher Laserquellen basieren alle auf dem gleichen Phänomen, nämlich der 1917 von Albert Einstein beschriebenen stimulierten Emission [14]. Diese ist Voraussetzung für die Erzeugung monochromatischer elektromagnetischer Strahlung mit hoher Kohärenz und geringer Divergenz. Die erste experimentelle Umsetzung dieser Idee im Mikrowellenbereich gelang 1954 durch Gordon, Zeiger und Townes in Form des Ammoniak-Masers [15]. Das Analogon im sichtbaren Bereich, der Laser, wurde kurze Zeit später von Townes und Schawlow vorhergesagt [16]. Die experimentelle Realisierung folgte im Jahr 1960 sowohl als gepulster Rubin-Laser² durch Maiman [17] als auch in Form des kontinuierlichen Helium-Neon-Lasers durch Javan, Bennett und Herriott [18].

Die folgenden Jahre waren geprägt von einer Reihe von Meilensteinen in der Laserentwicklung. Durch den Einsatz verschiedener aktiver Medien konnte monochromatische Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen erzeugt werden. Ein weiterer, wichtiger Schritt war 1962 die Umsetzung der Güteschaltung [19]: Im Vergleich zum Rubin-Laser, dessen Pulsbetrieb auf dem Einsatz einer Blitzlampe zum Pumpen des aktiven Mediums beruht, konnten durch gezieltere Steuerung der Resonatorgüte kürzere Pulsdauern und höhere Spitzenintensitäten erreicht werden. Dies öffnete den Zugang zur nichtlinearen Optik. Die Pulsdauern konnten 1964 durch das Verfahren der Modenkopplung weiter reduziert werden [20, 21], was bis heute eine Basis für moderne fs-Lasersysteme bildet.

Eine zusätzliche Möglichkeit, gepulste Laser zu betreiben, eröffnete sich 1962 durch die theoretische Beschreibung optisch parametrischer Oszillatoren [22], die 1965 auch experimentell realisiert werden konnten [23]. Als aktives Medium in einem Resonator kam hierbei

²Nach dem Zeit-Bandbreite-Produkt $\Delta\nu \cdot \Delta t \geq c$ folgt aus der endlichen zeitlichen Pulslänge Δt eine endliche spektrale Breite $\Delta\nu$.

Einschub I: Ultrakurze Laserpulse

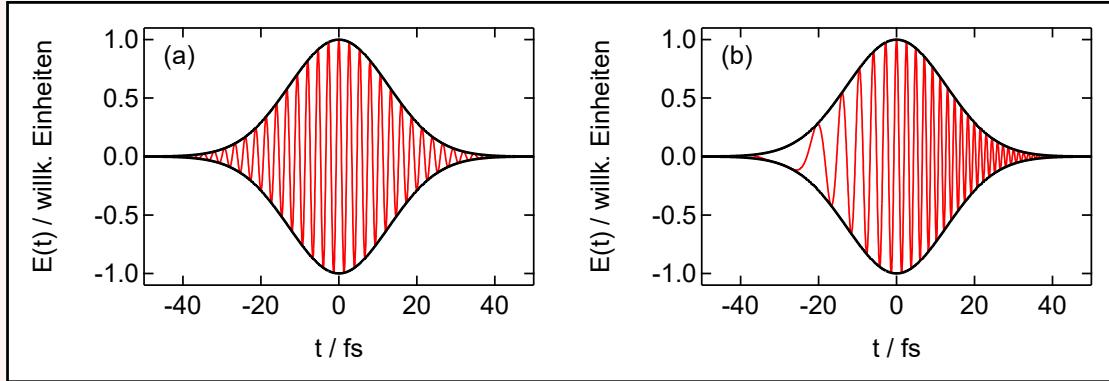


Abbildung I: Zeitlicher Verlauf des elektrischen Felds für (a) einen transformlimitierten Puls und (b) einen Laserpuls mit quadratischer Phasenmodulation.

In Abbildung I (a) ist ein ultrakurzer Laserpuls mit einer zeitlichen Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, kurz: FWHM) von $\Delta t = 30 \text{ fs}$ und einer Zentralwellenlänge von $\lambda_0 = 800 \text{ nm}$ gezeigt. Ein solches elektromagnetisches Wellenpaket kann aus der Fourierüberlagerung ebener monochromatischer Wellen eines endlichen Spektralbereiches $\Delta\nu$ zusammengesetzt werden. Innerhalb der sogenannten *slowly varying envelope approximation* kann die gezeigte zeitabhängige elektrische Feldstärke $E(t)$ eines linear polarisierten Pulses aus dem Produkt einer Einhüllenden-Funktion $A(t)$ und einer Trägerwelle $\cos(\Phi(t))$ geschrieben werden [29, 30]:

$$E(t) = A(t) \cdot \cos(\Phi(t)). \quad (\text{I.1})$$

Den Zugang zur spektralen elektrischen Feldstärke $E(\omega)$ liefert die Fourier-Transformation der zeitlichen elektrischen Feldstärke der Pulse. Die daraus resultierende Unschärferelation, die als Zeit-Bandbreite-Produkt bezeichnet wird, ergibt sich unter der Annahme einer gaußförmigen Einhüllenden zu:

$$\Delta\nu \cdot \Delta t \geq 0,441. \quad (\text{I.2})$$

Das Gleichheitszeichen gilt in Gleichung I.2 für sogenannte transformierte Pulse, also die kürzestmöglichen Pulse. Aus dem Zeit-Bandbreite-Produkt folgt damit direkt: Je kürzer die zeitliche Breite Δt eines Pulses ist, desto höher muss seine spektrale Breite $\Delta\nu$ sein. Der in Abbildung I (a) dargestellte transformierte Gaußpuls hat somit eine spektrale Breite von etwa $\Delta\lambda = 31 \text{ nm}$.

Die zeitabhängige Phase $\Phi(t)$ in Gleichung I.1 kann in einer Taylorreihe entwickelt werden:

$$\Phi(t) = \Phi_0 + \omega_0 t + \Phi_a(t). \quad (\text{I.3})$$

Der erste Term der Entwicklung Φ_0 gibt dabei die relative Phase der Trägerwelle, die mit der Frequenz ω_0 schwingt, zur Einheit an. Der zeitabhängige Phasenterm $\Phi_a(t)$, der im Falle eines transformierten Pulses verschwindet, wird als Phasenmodulation bezeichnet. Aus der zeitlichen Ableitung der Phase lässt sich die sogenannte instantane Frequenz $\omega(t)$ bestimmen:

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{d}{dt} \Phi_a(t). \quad (\text{I.4})$$

Ein quadratisch phasenmodulierter Laserpuls ($\Phi_a(t) = a \cdot t^2$), dessen instantane Frequenz sich folglich linear ändert, ist in Abbildung I (b) gezeigt. Diese Form der Phasenmodulation wird als Gruppengeschwindigkeitsdispersion bezeichnet (engl. *group velocity dispersion*, kurz: GVD) und kann aus der zweiten Ableitung des wellenlängenabhängigen Brechungsindex berechnet werden. Ein Laserpuls, der eine nicht verschwindende GVD besitzt, ist somit im Vergleich zu einem transformlimitierten Puls zeitlich verbreitert. Entwicklungsterme höherer Ordnung in $\Phi_a(t)$ können für die in dieser Arbeit verwendeten Pulsbreiten ($\Delta t \geq 30 \text{ fs}$) vernachlässigt werden.

Experimentell stehen verschiedene Techniken zur Verfügung, um der zeitlichen Verbreiterung von Laserpulsen bei der Propagation durch optische Medien entgegenzuwirken. Die spektralen Anteile der Pulse werden dabei so gegeneinander verschoben, dass die Phasenmodulation kompensiert wird. Dies kann beispielsweise mit Gitter- oder Prismenkompressoren realisiert werden [29, 30].

ein nichtlinearer Kristall zum Einsatz. Durch Anregung mit einer festen Pumpwellenlänge bei gleichzeitig hoher Intensität, die zum Treiben des nichtlinearen Prozesses benötigt wird, konnte nun durch Drehung des Kristalls und damit durch Phasenanpassung die Ausgangswellenlänge variiert werden. Da Pumplaser mit entsprechend hohen Ausgangsleistungen nur im roten Spektralbereich zur Verfügung standen, konnten durch diese Technik durchstimmbare Laser im Infraroten realisiert werden. Im sichtbaren Spektralbereich wurden durchstimmbare Farbstofflaser³ entwickelt, die je nach Farbstoff in einem bestimmten Wellenlängenbereich arbeiten [24, 25]. Gemeinsam mit den 1964 vorgestellten Argon-Ionen- [26], CO₂- [27] und Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Lasern [28] standen nun verschiedenste Werkzeuge für Forschung und Industrie zur Verfügung.

Auf dem Weg zu immer kürzeren Pulsen und höheren Pulsenenergien machte man sich ab 1982 das breite Fluoreszenzspektrum von Titan-dotiertem Saphir (kurz: Ti:Sa) zunutze [31, 32]. Aufgrund ihrer hohen Emissionsbandbreite von 670 nm bis 1070 nm wurden Ti:Sa-Oszillatoren zunächst als kontinuierliche, weit durchstimmbare Quellen genutzt. Wenig später kamen sie auch im gepulsten Modus bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm zum Einsatz. Durch die Verwendung akusto- sowie elektrooptischer Modulatoren konnten Pulse im ps-Regime erzeugt werden. Mit Hilfe der Kerrlinsen-Modenkopplung gelang die Realisierung von Sub-10-fs-Pulsen. Ti:Sa-Oszillatoren ersetzten die bisher genutzten Farbstofflaser und es war nun ein Laborwerkzeug vorhanden, um elektronische Prozesse auf ihren intrinsischen Zeitskalen zu untersuchen. Durch die Erweiterung der Lasersysteme mit verschiedenen bereits bekannten optischen Aufbauten zur Leistungsverstärkung konnte die Intensität der Strahlung weiter erhöht werden.

Der entscheidende Nachteil von Ti:Sa-Oszillatoren ist jedoch ihre relativ geringe spektrale Durchstimmbarkeit. Aufgrund des Emissionsmaximums des Ti:Sa-Kristalls bei 800 nm emittieren diese Laser die kürzestmöglichen Pulse mit dieser Zentralwellenlänge. Eine gewisse spektrale Flexibilität kann auf Kosten der Pulsdauer erreicht werden, sodass der zugängliche Spektralbereich bei einer zeitlichen Breite von etwa 100 fs auf etwa 700 nm bis 1050 nm erweitert werden kann. Eine Weiterentwicklung des Konzepts des optisch parametrischen Oszillators auf optisch parametrische Verstärker (engl. *optical parametric amplifier*, kurz:

³Der erste Farbstofflaser, der 1966 entwickelt wurde, nutzt als aktives Medium in Ethanol gelöstes Chlor-Aluminium-Phthalocyanin mit einem Emissionsmaximum bei 755 nm.

OPA) konnte hier deutliche Fortschritte erzielen. Der optisch parametrische Prozess wird dabei nicht in einer Oszillatorgeometrie betrieben. Stattdessen werden sogenannte Seed- und Pumppulse kollinear auf einen nichtlinearen Kristall fokussiert. Das dabei ablaufende Dreien-Wellen-Mischen startet dann nicht mehr aus dem parametrischen Rauschen, sondern der Phasenanpassungswinkel des Kristalls wird so gewählt, dass der Pumppuls den Seedpuls effizient verstärkt [33]. Durch Variation der Seed-Wellenlänge und des Phasenanpassungswinkels kann so ein breitbandig durchstimmbares Lasersystem realisiert werden. Kommerzielle Systeme decken damit beispielsweise einen spektralen Bereich von 210 nm bis 16 000 nm ab. Die erreichbaren Pulsdauern liegen typischerweise im Bereich der Pumppulsdauer von wenigen 100 fs.

Durch eine leichte Veränderung der Geometrie des OPAs konnten die Strahlungscharakteristika weiter verbessert werden [34, 35]. Wird die optisch parametrische Verstärkung in einer nicht-kollinearen Anordnung betrieben, lassen sich die erreichbaren Pulsdauern auf bis zu 10 fs reduzieren. Ein nicht-kollinearer OPA (engl. *noncollinear OPA*, kurz: NOPA) kann dabei, abhängig von der eingestrahlten Pumppulsenergie, Pulsennergien von einigen 100 mW erreichen und bietet sich damit als hervorragende Alternative zu Ti:Sa-basierten Lasersystemen an. NOPAs verfügen über eine vergleichbare oder sogar größere Bandbreite und decken dabei auch den mit Ti:Sa-Lasern nicht zugänglichen Bereich unterhalb von 700 nm ab. Zwei solcher Laser kommen in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz, nämlich die Systeme ORPHEUS-N-2H (kurz: 2H-NOPA) und ORPHEUS-N-3H (kurz: 3H-NOPA) der Firma LIGHT CONVERSION.

Lange Zeit stellte der für den Betrieb der NOPAs essenzielle, gepulste Pumplaser eine große Herausforderung dar. Robuste Systeme mit ausreichend hoher Pumppulsenergie und kurzer zeitlicher Pulsbreite, um im nichtlinearen NOPA-Prozess ausreichende Ausgangsleistungen für experimentelle Anwendungen zu erzielen, konnten erst in den letzten Jahren kommerzialisiert werden. Im vorliegenden Aufbau kommt das Modell PHAROS der Firma TOPAG zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um ein *Turnkey*-System bestehend aus Oszillator (diodengepumptes Yb:KGW), Verstärker, Stretcher, Pockelszelle und Kompressor, das auf der Verstärkung gechirptter Pulse beruht [36]. Mit einer Durchschnittsleistung von 10 W bei einer Repetitionsrate von 500 kHz liefert der PHAROS die nötige Pulsennergie von 20 μ J für den Betrieb der beiden NOPAs. Seine Wellenlänge beträgt dabei 1030 nm und seine zeitliche Pulsbreite 220 fs. Durch den Einsatz eines gemeinsamen Pumplasers für die beiden NOPA-Systeme ist eine Synchronisation der Ausgangspulse gewährleistet, die für zeitaufgelöste Experimente essenziell ist.

Die beiden NOPAs decken einen maximalen Wellenlängenbereich von 500 nm bis 950 nm stufenlos ab, der durch Frequenzverdopplung um den Bereich von 250 nm bis 475 nm erweitert werden kann. Dies entspricht Photonenergien von 1,3 eV bis 5,0 eV. Da typische Austrittsarbeiten zwischen 4 eV und 5 eV [37] liegen, eignen sich diese gepulsten Lichtquellen hervorragend zur Untersuchung unbesetzter Zustände in 2PPE-Experimenten. Hier sind einerseits statische, monochromatische Experimente möglich, für die lediglich ein NOPA benötigt wird. Andererseits können durch Kombination der beiden NOPAs in einem Anrege-Abfrage-Schema zeitaufgelöste, monochromatische oder bichromatische Messungen durchgeführt werden. Eine detaillierte Darstellung der verschiedenen 2PPE-Techniken folgt in Kapitel 3.3.1. Durch Frequenzvervierfachung können schließlich Photonenergien bis zu 5,9 eV erzeugt werden, sodass mit dem System auch 1PPE-Experimente zur Untersuchung der besetzten elektronischen Struktur möglich sind.

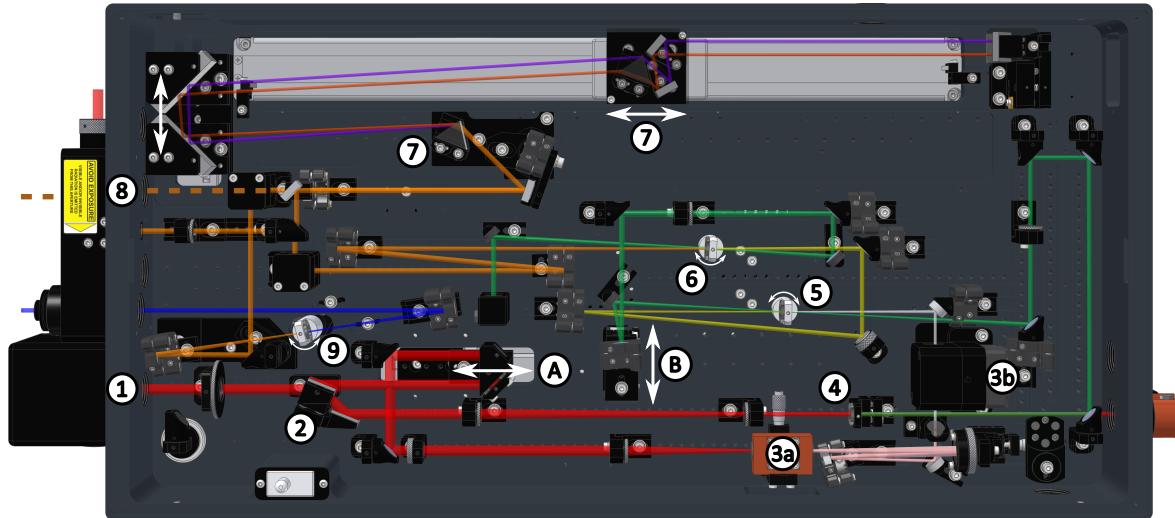


Abbildung 2.1: Aufbau des ORPHEUS-N-2H von LIGHT CONVERSION: Der Strahlengang von der Einkopplung der PHAROS-Pumppulse bis zur Auskopplung der NOPA-Pulse ist mit Hilfe verschiedener Farben und Zahlen in unterschiedliche Bereiche eingeteilt, auf die im Text ausführlicher eingegangen wird.

2.2 FUNKTION UND SPEZIFIKATIONEN

Der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten NOPAs ist in Abbildung 2.1 exemplarisch für den ORPHEUS-N-2H gezeigt. Zunächst wird die Pumpleistung des PHAROS asymmetrisch auf die beiden NOPAs aufgeteilt: Der ORPHEUS-N-3H wird mit 6,5 W gepumpt, während die restlichen 3,5 W dem ORPHEUS-N-2H zur Verfügung gestellt werden. Über den Spiegel ① wird der Pumplaser in den NOPA eingekoppelt. Innerhalb des NOPAs wird der Strahl wiederum in zwei Anteile zerlegt ②. Ein kleiner Anteil in der Größenordnung von wenigen 100 mW wird zur Erzeugung eines Weißlichtkontinuums verwendet ③. Dazu wird der Strahl auf einen Saphir-Kristall fokussiert ③a), der sich in einer mit Schutzgas gefüllten Zelle befindet, um ihn vor Verunreinigungen zu schützen. Der Weißlichtpuls wird anschließend kollimiert und mit Hilfe eines dispersiven Elements ③b) quadratisch phasenmoduliert und damit gezielt zeitlich verbreitert. Der zweite und größere Anteil der PHAROS-Pumppulse wird im Falle des ORPHEUS-N-2H frequenzverdoppelt (engl. *second harmonic generation*, kurz: SHG) bzw. beim ORPHEUS-N-3H frequenzverdreifacht (engl. *third harmonic generation*, kurz: THG) ④. Die Asymmetrie bei der Aufteilung der PHAROS-Pumpleistung auf die beiden NOPAs ist dabei so gewählt, dass nach dem SHG- bzw. THG-Prozess vergleichbare Leistungen vorliegen⁴. Die resultierenden Pulse mit den Wellenlängen $\lambda_{2H} = 515 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{3H} = 343 \text{ nm}$ werden im Folgenden als Pumppulse bezeichnet.

Sowohl das Weißlicht als auch die Pumppulse der Energie $\hbar\omega_P$ werden nun in einer ersten Verstärkerstufe auf einen nichtlinearen Kristall ⑤ geleitet, in dem ein Frequenzmischen

⁴Für die Frequenzverdopplung beim ORPHEUS-N-2H wird, wie in Abbildung 2.1 dargestellt ist, nur *ein* nichtlinearer Kristall benötigt. Im Gegensatz dazu wird beim ORPHEUS-N-3H zunächst in einem ersten Schritt die zweite Harmonische des Pumplasers erzeugt, bevor in einem weiteren nichtlinearen Kristall durch Frequenzmischen der ursprünglichen PHAROS-Pulse mit dem frequenzverdoppelten Anteil schließlich die dritte Harmonische generiert wird.

Einschub II: nichtlineare Optik

Bereits 1875 untersuchte John Kerr die Änderungen des Brechungsindexes eines optisch isotropen Mediums in Abhängigkeit von einem äußeren elektrischen Feld [38, 39]. Pockels erweiterte dieses Konzept und konnte zeigen, dass sich durch ein elektrisches Feld auch in nicht-inversionssymmetrischen Materialien eine Doppelbrechung erzeugen oder ändern lässt [40]. Noch heute sind Kerr- und Pockels-Effekt Grundlage vieler nichtlinearer optischer Komponenten. Eine systematische Untersuchung der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse wurde jedoch erst durch die Entwicklung gepulster Laser möglich, die die benötigten hohen elektrischen Feldstärken zugänglich machten. Prominentestes Beispiel hierfür ist die 1961 theoretisch beschriebene und experimentell beobachtete Erzeugung harmonischer Oberwellen eines gepulsten Rubin-Lasers bei der Wechselwirkung mit einem Quarz-Kristall [41]. Die Antwort eines Mediums auf ein elektrisches Feld \vec{E} wird durch die Polarisation \vec{P} als Summe der im Medium ausgerichteten Dipole beschrieben:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\vec{E}) \vec{E}. \quad (\text{II.1})$$

Dabei sind ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und $\chi(\vec{E})$ die im Allgemeinen von der elektrischen Feldstärke abhängige elektrische Suszeptibilität. Im Falle einer geringen Feldstärke kann von einer linearen Antwort des Mediums auf das äußere Feld ausgegangen werden. Die Elektronen in einem Medium erfahren durch dieses Feld nur eine geringe Auslenkung in einem näherungsweise harmonischen Potential, wodurch $\chi(\vec{E})$ als konstant angenommen werden kann. In diesem Modell lassen sich klassische, lineare Phänomene wie Beugung und Brechung beschreiben. Auch die bereits diskutierte Phasenmodulation ultrakurzer Laserpulse kann ohne eine Erweiterung dieses Konzepts erklärt werden.

Für die mit ultrakurzen Laserpulsen erreichbaren Spitzenintensitäten kann nicht mehr von einer Auslenkung in einem harmonischen Potential ausgegangen werden. Stattdessen wird $\chi(\vec{E})$ in einer Reihenentwicklung geschrieben als:

$$\chi(\vec{E}) = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \dots . \quad (\text{II.2})$$

Damit folgt für die hervorgerufene Polarisation in einem Medium:

$$\vec{P} = \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}}_{\text{lineare Antwort}} + \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E}}_{\chi^{(2)}\text{-Prozesse}} + \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E}}_{\chi^{(3)}\text{-Prozesse}} + \dots . \quad (\text{II.3})$$

Optische Phänomene, die auf Polarisationen höherer Ordnung zurückzuführen sind, werden als nichtlineare Prozesse bezeichnet. Abhängig von der Ordnung der Suszeptibilität wird zwischen $\chi^{(2)}$ - und $\chi^{(3)}$ -Prozessen unterschieden. In einem inversionssymmetrischen und damit isotropen Material gilt $\chi^{(2)} = 0$, sodass hier keine Effekte zweiter Ordnung auftreten. Im Folgenden werden die nichtlinearen Phänomene, die für das Verständnis der im NOPA ablaufenden optischen Prozesse von Bedeutung sind, kurz erläutert.

Frequenzmischen

Das Frequenzmischen ist ein nichtlinearer $\chi^{(2)}$ -Prozess und tritt folglich nur in nicht-inversionssymmetrischen Materialien auf. Zur Veranschaulichung betrachtet man die Wechselwirkung eines Materials mit zwei monochromatischen Wellen unterschiedlicher Frequenzen

ω_1 und ω_2 . Das zeitabhängige elektrische Feld lässt sich schreiben als:

$$E(t) = \frac{1}{2} [E_1 \cdot e^{-i\omega_1 t} + E_2 \cdot e^{-i\omega_2 t}] . \quad (\text{II.4})$$

Aus dem nichtlinearen Polarisationsterm zweiter Ordnung ($\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E}$) folgenden nun neue Frequenzkomponenten, die für den Fall $\omega_3 = 2 \cdot \omega_{1,2}$ als Erzeugung der zweiten Harmonischen, für $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ als Summenfrequenzbildung und für $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ als Differenzfrequenzbildung bezeichnet werden. Neben der Energie muss auch der Impuls erhalten bleiben, sodass je nach Prozess die Summe bzw. Differenz der Wellenvektoren verschwinden muss:

$$\Delta \vec{k} \stackrel{!}{=} 0 . \quad (\text{II.5})$$

Diese Bedingung wird auch als Phasenanpassung bezeichnet und führt dazu, dass nur einer der drei Frequenzmischprozesse effizient stattfinden kann. Sie kann nur in intrinsisch doppelbrechenden Materialien erfüllt werden, in denen sich der Brechungsindex des Mediums und damit der Wellenvektor des Lichts entlang der ordentlichen und außerordentlichen Ausbreitungsachse unterscheiden. Im vorliegenden Experiment wird als nichtlinearer Kristall ausschließlich β -Bariumborat (BBO) verwendet.

Weißlichterzeugung

Die Weißlichterzeugung beruht auf dem nichtlinearen elektrooptischen Effekt (Kerr-Effekt), wonach der Brechungsindex n eines isotropen Mediums abhängig von der eingestrahlten Intensität I ist. Unter der Annahme $\chi = n^2 - 1$ gilt näherungsweise [29]:

$$n(I) = n_0 + n_2 \cdot I \quad \text{mit} \quad n_2 \propto \chi^{(3)} . \quad (\text{II.6})$$

Durchläuft ein ultrakurzer Laserpuls ausreichend hoher Intensität ein solches Medium, ergibt sich nach einer Propagationslänge L folgende Phase $\Phi(t)$:

$$\Phi(t) = \omega_0 t - kL = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} \cdot n(I) \cdot L , \quad (\text{II.7})$$

wobei k der Betrag des Wellenvektors und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Für die instantane Frequenz (vgl. Gleichung (I.4)) folgt nun aus

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} \cdot L \cdot n_2 \cdot \frac{\partial I}{\partial t} \quad (\text{II.8})$$

eine Variation, die abhängig von der zeitlichen Änderung der Intensität $\frac{\partial I}{\partial t}$ ist. Die steigende Flanke eines Wellenpakets erzeugt somit eine Rotverschiebung, wohingegen die fallende Flanke eine Blauverschiebung der instantanen Frequenz verursacht. Das Spektrum eines ursprünglich transformlimitierten Pulses wird somit verbreitert.

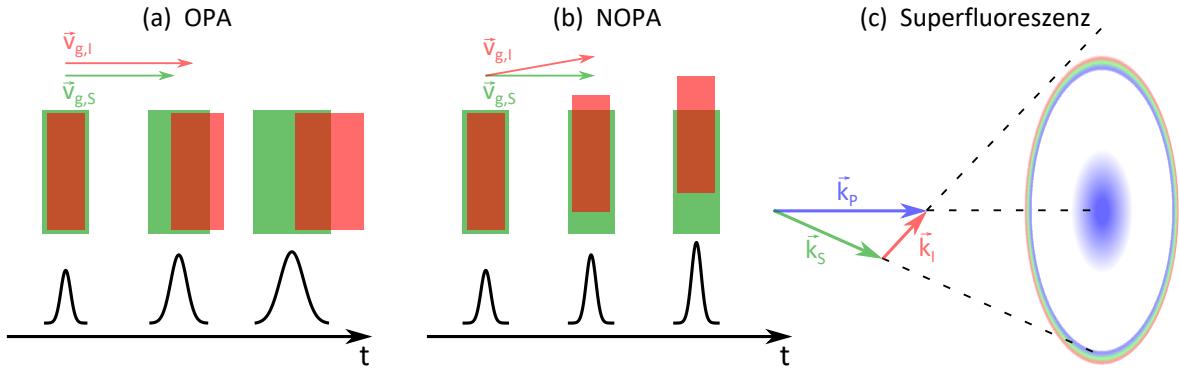


Abbildung 2.2: Ausbreitung der Signal- und Idlerpulse im (a) OPA und (b) NOPA: Durch die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten bewegt sich die Idlerwelle schneller durch den Kristall als die Signalwelle. (a) Bei einer kollinearen Geometrie bewirkt die Wechselwirkung der Wellen und ihre gegenseitige Verstärkung, dass die Signalwelle nach vorn und die Idlerwelle nach hinten zeitlich verlängert werden. (b) In einem nicht-kollinearen Aufbau kann die Gruppengeschwindigkeit der Idlerwelle in Ausbreitungsrichtung der Signalwelle angepasst werden, sodass es zu keiner zeitlichen Verbreitung der Pulse kommt. (c) Vektorielle Phasenanpassungsbedingung der drei Wellen und schematische Darstellung der Superfluoreszenz um die Ausbreitungsrichtung der Pumpwelle.

stattfindet. Nach den in Einschub II gemachten Überlegungen zu diesem $\chi^{(2)}$ -Prozess zerfällt das Pumpphoton dabei gemäß der Energieerhaltung

$$\hbar\omega_P = \hbar\omega_S + \hbar\omega_I \quad \text{mit} \quad \omega_P > \omega_S \geq \omega_I \quad (2.1)$$

in zwei niederenergetische Photonen, wobei das Photon mit der höheren Energie $\hbar\omega_S$ als Signal und das der geringeren Energie $\hbar\omega_I$ als Idler bezeichnet wird. Die Impulserhaltung II.5 muss entsprechend dieser Energiebilanz als

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_P - (\vec{k}_S + \vec{k}_I) \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.2)$$

geschrieben werden. Diese Phasenanpassung kann nur in doppelbrechenden Materialien durch Ausnutzung der unterschiedlichen ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindizes erfüllt werden. Eine zusätzliche Forderung für eine effiziente Erzeugung von Signal und Idler muss außerdem an die Gruppengeschwindigkeiten der beteiligten Wellen gestellt werden. In einem kollinearen Aufbau, in dem sich die Pumpwelle und die daraus resultierenden Idler- und Signalwellen in die gleiche Raumrichtung ausbreiten, bewegen sich diese drei Wellen aufgrund der Materialdispersion und damit aufgrund ihrer unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten auseinander. In dieser OPA-Geometrie, die in Abbildung 2.2 (a) skizziert ist, werden Signal und Idler zeitlich verbreitert und gleichzeitig mit zunehmender Propagationslänge weniger effizient erzeugt.

Um dies zu umgehen, bedarf es zusätzlich zur Impuls- und Energieerhaltung einer Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten. Da $|v_{g,I}| > |v_{g,S}|$ gilt, wird der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung von Signal und Idler so angepasst, dass die Projektion der Gruppengeschwindigkeit der Idlerwelle auf die Ausbreitungsrichtung der Signalwelle gleich groß ist.

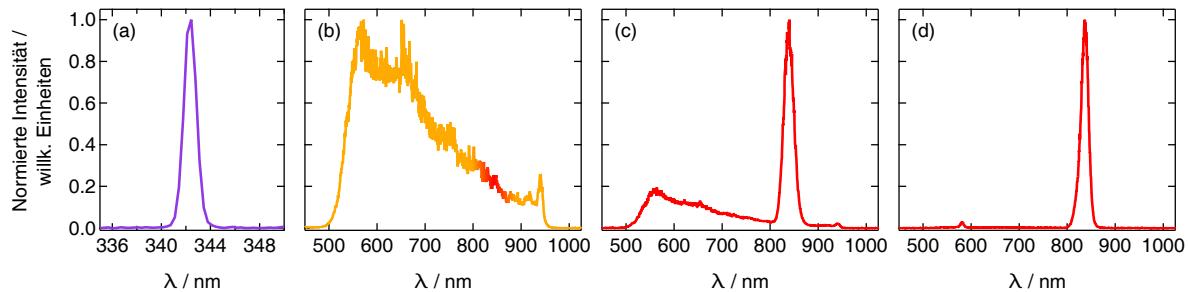


Abbildung 2.3: (a) Spektrum der frequenzverdreifachten PHAROS-Pumppulse und (b) des damit erzeugten Weißlichts im ORPHEUS-N-3H: Zur gezielten Verstärkung einer Wellenlänge von 840 nm wird der in (b) rot markierte Spektralbereich des Weißlichts in der ersten Verstärkerstufe mit dem Pumppuls zeitlich und räumlich überlagert. Dies führt zu dem in (c) gezeigten Spektrum, bei dem die Seedfrequenz gegenüber dem restlichen Weißlicht bereits um eine Größenordnung erhöht ist. Eine weitere Intensitätszunahme findet schließlich in der zweiten Verstärkerstufe statt, hinter der das in (d) gezeigte Spektrum aufgenommen wurde.

Da die transversale Ausdehnung der Pulse sehr viel größer als die longitudinale ist, ist das Auseinanderlaufen der Pulse senkrecht zur Ausbreitungsrichtung vernachlässigbar. Die Gruppengeschwindigkeitsanpassung in der nicht-kollinearen Geometrie ist in Abbildung 2.2 (b) veranschaulicht.

Für ein effizientes Frequenzmischen sind somit sowohl die Phasen- als auch die Gruppengeschwindigkeitsanpassung relevant. Da eine Bedingung nicht unabhängig von der anderen erfüllt werden kann, sind die entstehenden Frequenzen ω_S und ω_I statistisch über einen gewissen Bereich verteilt, in dem ein Kompromiss zwischen den Anpassungsbedingungen geschlossen werden kann. Bei vorgegebenem Winkel der Pumpwelle zur optischen Kristallachse stellen sich die Richtungen von Signal und Idler so ein, dass sowohl die Phasen- als auch die Gruppengeschwindigkeitsanpassung bestmöglich gewährleistet sind. Die spektralen Komponenten, für die die Anpassungsbedingungen mit ausreichend hoher Konversionseffizienz erfüllt sind, werden als Superfluoreszenz bezeichnet und können rotationssymmetrisch um die Richtung der Pumpwelle hinter dem nichtlinearen Kristall beobachtet werden. Abbildung 2.2 (c) zeigt die vektorielle Phasenanpassungsbedingung im NOPA sowie eine schematische Darstellung der Superfluoreszenz.

Um aus diesem statistischen Prozess nun eine Frequenz zu bevorzugen, wird das zu verstärkende Signal vorgegeben. Dies bezeichnet man als Säen (engl. *seed*) einer Frequenz. Der Seedpuls trägt die Frequenz der gewünschten Signalwelle ω_S . Mit festem ω_P ist folglich auch die Idlerfrequenz ω_I gemäß Gleichung 2.1 eindeutig bestimmt. Im nichtlinearen Kristall findet nun zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen Pump- und Idlerwelle statt. Offensichtlich entsteht dabei genau die Signalfrequenz $\omega_S = \omega_P - \omega_I$. Die Wechselwirkung zwischen Pump- und Signalphotonen hat ihrerseits die Erzeugung eines Idlerphotons zur Folge. Daraus folgt eine sukzessive Verstärkung der vorgegebenen Signalwelle.

Um die Durchstimmbarkeit des NOPAs zu ermöglichen, muss schließlich die Seedfrequenz geändert und die Phasenanpassung zwischen Signal-, Idler- und Pumpwelle eingestellt werden. Aus dem Spektrum des zuvor phasenmodulierten Weißlichts kann mit Hilfe der verfarbaren Spiegel (A) ein spektraler Bereich ausgewählt werden, der zeitlich mit dem Pumppuls im

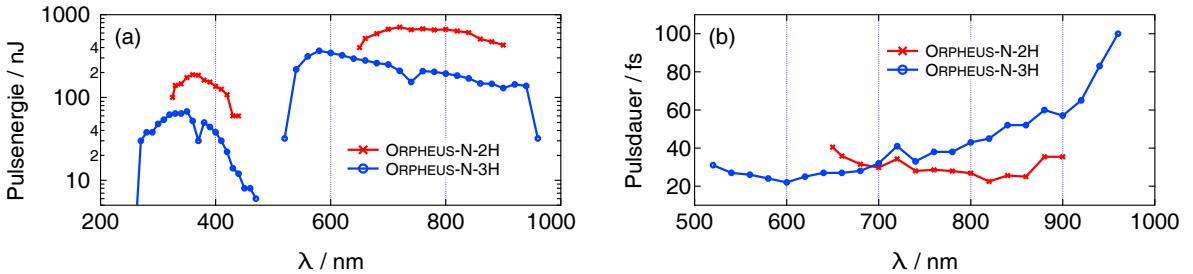


Abbildung 2.4: Spezifikationen der beiden NOPAs: (a) Pulsenergien und (b) Pulsdauern am NOPA-Ausgang in Abhängigkeit der emittierten Wellenlänge.

nichtlinearen Kristall der ersten Verstärkerstufe überlappt und verstärkt wird. Die Energie des Pumpfotons muss gemäß Gleichung 2.1 größer als die Seedenergie sein, was der Grund für die vorherige Frequenzvervielfachung der PHAROS-Pulse ist. Die Idlerpulse werden im Folgenden nicht weiter benötigt, weshalb sie innerhalb des NOPAs abgefangen werden.

In der darauffolgenden zweiten Verstärkerstufe ⑥ wird das bereits vorverstärkte Signal mit dem Pumpfotons in einem weiteren nichtlinearen Kristall überlagert. Eine zweite Verzögerungsstrecke ⑦ dient dazu, den zeitlichen Überlapp im Kristall einzustellen sowie die Effizienz des hier stattfindenden Drei-Wellen-Mischens zu maximieren. Hinter der zweiten Verstärkerstufe werden die Pulse mit Hilfe eines Prismenkompressors ⑧ zeitlich komprimiert. Sie können dann für Experimente aus dem NOPA ausgekoppelt werden ⑨ oder in Richtung einer NOPA-internen SHG-Einheit weitergeführt werden. Hier kann in einem weiteren nichtlinearen Kristall ⑩ die zweite Harmonische der Pulse erzeugt und schließlich ausgekoppelt werden. Der interne Prismenkompressor wird typischerweise so justiert, dass die Pulse in der SHG-Einheit (und damit auch am NOPA-Ausgang) eine minimale zeitliche Breite aufweisen, um eine maximale SHG-Leistung zu erreichen. Auf diese Weise werden nahezu transformlimierte Pulse mit zeitlichen Breiten von wenigen 10 fs erzeugt. Es ist jedoch zu beachten, dass die Pulse auf dem Weg zur UHV-Kammer wieder zeitlich verbreitert werden. Um auch auf der Probe kürzestmögliche Pulse und damit eine bestmögliche Zeitauflösung des Experiments zu erreichen, ist zumindest für die frequenzverdoppelten Pulse ein externer Aufbau zur GVD-Kompensation erforderlich. Ein entsprechender Pulskompressor wird derzeit in den optischen Aufbau integriert, was jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Im Fall des nicht-frequenzverdoppelten NOPA-Ausgangs kann hingegen auch der NOPA-interne Prismenkompressor zur GVD-Vorkompensation genutzt werden.

Abbildung 2.4 zeigt die Pulsenergien und zeitlichen Pulsbreiten der beiden NOPAs in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Systemen besteht, wie bereits erwähnt, in den unterschiedlichen Pumpwellenlängen in Form der zweiten bzw. dritten Harmonischen der PHAROS-Pulse. Daraus resultieren die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche und erreichbaren Pulsenergien der beiden NOPAs. Die Stärke des ORPHEUS-N-2H liegt in seinen höheren Pulsenergien von bis zu 700 nJ. Beim ORPHEUS-N-3H sind Energien von bis zu 300 nJ erreichbar, wohingegen ein größerer Wellenlängenbereich abgedeckt wird. Aus dieser Kombination ergeben sich vielfältige Anwendungen von der Untersuchung von Gleichgewichtsdynamik bis hin zur Nichtgleichgewichtsdynamik (siehe Kapitel 3.3.1).

Die Repetitionsrate der NOPA-Pulse ist durch den PHAROS-Pumplaser vorgegeben und beträgt somit 500 kHz. Sie ist in Kombination mit der Pulsenergie ein wichtiger Faktor in Be-

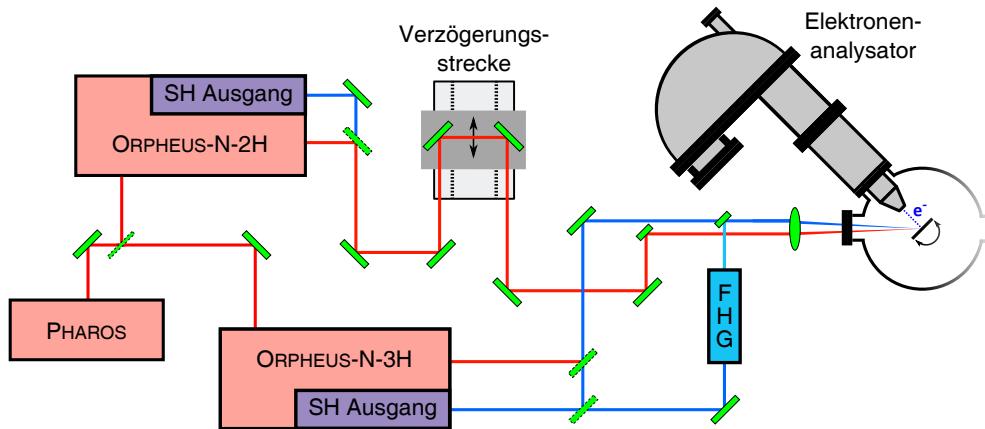


Abbildung 2.5: Strahlengang auf dem optischen Tisch: Die fundamentalen und frequenzverdoppelten Ausgänge der beiden NOPAs können für zeitaufgelöste 2PPE-Experimente beliebig miteinander kombiniert werden. Die Verzögerungsstrecke zur Variation des Zeitversatzes zwischen den beiden Pulsen ist dafür in den Strahlweg des 2H-NOPAs integriert. Zusätzlich kann der 3H-NOPA auch allein für statische 1PPE- und 2PPE-Experimente genutzt werden, indem er entweder direkt oder über eine FHG-Einheit zur Erzeugung der vierten Harmonischen in die Kammer gelenkt wird.

zug auf die Integrationszeiten, die für die Photoemissionsspektren erforderlich sind. Es ist zu beachten, dass sich die Pulsenenergien in Abbildung 2.4 auf den NOPA-Ausgang beziehen. Auf dem Weg zur UHV-Kammer lassen sich Verluste durch die endliche Reflektivität der Spiegel nicht vermeiden, können aber durch die Wahl geeigneter Spiegel gering gehalten werden. Wie in Abschnitt 7.3 noch genauer erläutert wird, lassen sich in der aktuellen Konfiguration auf der Probe Fluenzen⁵ von bis zu $2 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ erreichen. Bei einer Repetitionsrate von 500 kHz können so innerhalb weniger 10 s Photoemissionsspektren mit sehr guter Statistik aufgenommen werden.

Der Strahlengang auf dem optischen Tisch von den Ausgängen der beiden NOPAs zur Analysekammer ist in Abbildung 2.5 skizziert. Die Strahlwege sind so konzipiert, dass alle Ausgänge der NOPAs miteinander kombiniert werden können, um eine maximale Flexibilität hinsichtlich der möglichen Wellenlängenkombinationen für PES-Experimente zu gewährleisten. Die Laserstrahlen des fundamentalen sowie des frequenzverdoppelten Ausgangs des ORPHEUS-N-3H können über mehrere Spiegel in Richtung der Analysekammer gelenkt und dort über eine entsprechende Einheit auf die Probe fokussiert werden. Statische Spektroskopie-Untersuchungen sind damit über einen Energiebereich von 1,3 eV bis 5,0 eV möglich. Zusätzlich besteht die Option, das frequenzverdoppelte Signal des ORPHEUS-N-3H in einem weiteren nichtlinearen Kristall nochmals einer Frequenzverdopplung zu unterziehen, um insgesamt die sogenannte vierte Harmonische zu erzeugen (engl. *fourth harmonic generation*, kurz: FHG). Damit kann eine maximale Photonenergie von 5,9 eV erreicht werden, wodurch sich statische 1PPE-Experimente realisieren lassen.

Die Strahlung des ORPHEUS-N-2H wird ebenfalls zur Analysekammer geleitet und auf die

⁵Die Bezeichnung Fluenz wird in dieser Arbeit für die eingestrahlte Pulsennergie pro Fläche auf der Probe verwendet.

Probe fokussiert. Sie durchläuft dabei eine Verzögerungsstrecke, die es erlaubt, den Strahlweg der beiden NOPAs zur Probe mit einer Genauigkeit von $0,2\text{ }\mu\text{m}$ aufeinander abzustimmen. Auf diese Weise können bichromatische 2PPE-Experimente mit beliebigen Wellenlängenkombinationen der beiden NOPAs durchgeführt werden. Durch Längenvariation der Verzögerungsstrecke werden schließlich zeitaufgelöste 2PPE-Untersuchungen möglich. Die hohen erreichbaren Ausgangsleistungen des ORPHEUS-N-2H in Kombination mit der vierten Harmonischen des ORPHEUS-N-3H erlauben zusätzlich die zeitaufgelöste Untersuchung von Nicht-Gleichgewichtsdynamiken, bei denen die Relaxation des elektronischen Systems nach einer Anregung durch einen hochintensiven Laserpuls untersucht wird.

3 UHV - SYSTEM

In diesem Kapitel soll die in dieser Arbeit geplante, aufgebaute und in Betrieb genommene UHV-Anlage vorgestellt werden. Um eine maximale Flexibilität des Experiments zu gewährleisten und es an die speziellen Bedürfnisse der niederenergetischen Photoelektronenspektroskopie an Adsorbatsystemen anzupassen, wurde das System von Grund auf geplant und umgesetzt. Es soll hier zunächst ein kurzer Überblick über die Anlage gegeben werden, bevor im Anschluss ausführlicher auf die einzelnen Komponenten des Systems eingegangen wird. Dabei werden jeweils sowohl die theoretischen Grundlagen der verschiedenen Techniken als auch konkret die in diesem Aufbau verwendeten Messinstrumente vorgestellt.

Die finale Version des Experiments ist in einer gerenderten dreidimensionalen CAD-Zeichnung in Abbildung 3.1 gezeigt. Prinzipiell erstreckt sich der Aufbau über zwei Ebenen, die durch das Kammergestell und die darauf montierte Aluminiumplatte voneinander getrennt sind. In der Ebene unterhalb der Platte befinden sich die für die UHV-Erzeugung benötigten Pumpen und deren Kühlvorrichtungen sowie eine Druckluftversorgung für die Steuerung der Vakuumventile. Diese Geometrie hat den Vorteil, dass die UHV-Kammern oberhalb der Gestell-Platte innerhalb kurzer Zeit in ein hitzebeständiges Zelt gehüllt werden können, um die Anlage mit Hilfe der installierten Heizlüfter bei Temperaturen von 120 °C bis 140 °C aus-

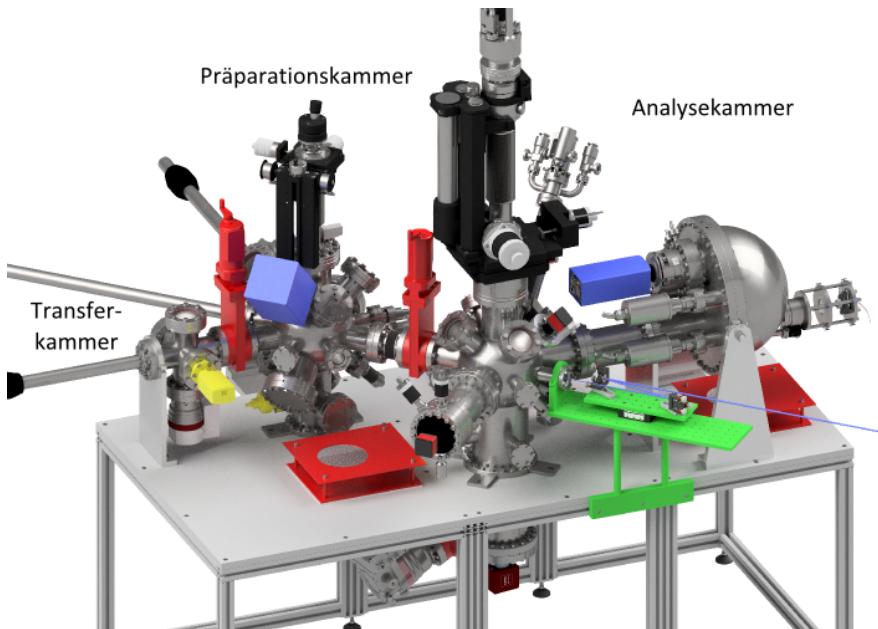


Abbildung 3.1: Übersicht des konzipierten und umgesetzten UHV-Systems: Die Anlage besteht aus insgesamt drei Teilbereichen zum Transfer, der Präparation sowie zur Analyse der Proben. Die einzelnen Teilbereiche des Experiments werden im Folgenden vorgestellt.

zuheizen. Durch dieses Standardverfahren der UHV-Technologie werden Desorptions- und Diffusionsraten der Restgasmoleküle stark erhöht, sodass die an den Kammerwänden adsorbierten Teilchen, vornehmlich H₂O-Moleküle, gelöst und damit effizient abgepumpt werden können. Durch ein Ausheizen über mindestens 48 h lassen sich die für die Präparation und Analyse notwendigen Drücke im niedrigen 10⁻¹⁰ mbar-Regime erreichen.

Einen wichtigen Teil des UHV-Systems bildet die Präparationskammer, in der verschiedene Techniken zur Probenvorbereitung realisiert wurden. Dabei handelt es sich einerseits um das Argon-Ionen-Ätzen und Heizen zur Substratpräparation und andererseits das Aufdampfen von Molekülen. Teile dieser Methoden wurden gemeinsam mit Max Gurgel in Betrieb genommen und können in dessen Masterarbeit detailliert nachgelesen werden [42], weshalb in Abschnitt 3.1 lediglich eine Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben wird. Im Anschluss an die Präparationsverfahren kommen Techniken zur elementspezifischen und strukturellen Analyse der präparierten Proben zum Einsatz, nämlich die Auger-Elektronen-Spektroskopie und die Beugung niederenergetischer Elektronen. Hierfür wird eine kombinierte LEED-Auger-Einheit genutzt, deren Funktion und Kalibrierung in Abschnitt 3.2 vorgestellt werden.

Das Herzstück des Aufbaus ist schließlich der Halbkugelanalysator PHOIBOS 100 von SPECS zur winkel- und energieaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Er wird in diesem Aufbau für die Ein- und Zwei-Photonen-Photoemission genutzt, weshalb in Abschnitt 3.3 zunächst die theoretischen Grundlagen dieser Methoden behandelt werden sollen. Des Weiteren wird auf die allgemeine Funktionsweise von Halbkugelanalysatoren eingegangen, bevor im Anschluss konkret die Eigenschaften des PHOIBOS 100, die gewählte Detektionsgeometrie und die Inbetriebnahme und Kalibrierung des Spektrometers vorgestellt werden. Die besonderen Herausforderungen, die sich bei der Spektroskopie niederenergetischer Elektronen ergeben, und die daraus resultierenden Konsequenzen für den Aufbau werden in Abschnitt 3.3.2 diskutiert.

Das UHV-System wird schließlich mit einer Transferkammer komplettiert, die als Probenschleuse zwischen Vakuum und Umgebung dient. Damit ergibt sich ein Aufbau, der insgesamt aus drei Teilkammern besteht, die durch UHV-Schieberventile voneinander getrennt sind und jeweils entsprechend den Anforderungen mit eigenständigen Pumpensystemen ausgestattet sind. Die verwendeten Proben können mit Hilfe magnetischer Transferstangen zwischen den einzelnen Bereichen der Anlage bewegt werden.

3.1 PRÄPARATION ORGANISCH-ANORGANISCHER ADSORBATSYSTEME

Der in dieser Arbeit realisierte Aufbau ist für die Untersuchung organisch-anorganischer Adsorbatsysteme optimiert und verfügt deshalb in einer Präparationskammer über alle erforderlichen Komponenten, um diese Systeme in-situ zu präparieren. Das Design der Kammer ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Zur Vakumerzeugung dient die im unteren Teil der Kammer montierte Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 300 $\frac{1}{s}$ und einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe. Nach dem Ausheizen kann mit dieser Konfiguration ein Basisdruck $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht werden. Die Druckmessung findet dabei mit Hilfe einer Kaltkathode statt. Zusätzlich ist in diesem Teil der Anlage ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse installiert, das sich als wertvolles Hilfsmittel bei der Lecksuche während der Inbetriebnahme des Aufbaus etabliert hat. Weiterhin ist an diesen Teil des Aufbaus ein Magazin angeschlossen, in dem bis zu zehn Proben unter UHV-Bedingungen gelagert werden

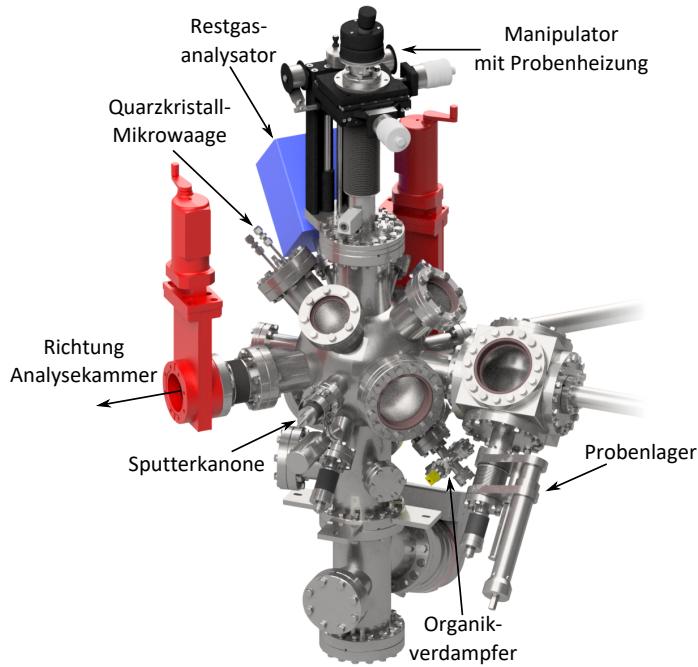


Abbildung 3.2: Übersicht der Präparationskammer: Mit Hilfe der Transferstangen kann eine Probe in den Fünf-Achsen-Manipulator eingesetzt werden. Zum Ionenätzen wird sie in Richtung der Sputterkanone gedreht und mittig im Ionenstrahl positioniert. Das Heizen ist mit Hilfe einer in den Manipulator integrierten Widerstandsheizung möglich. Für das Aufdampfen von Molekülen muss die Probe schließlich in Richtung des Organikverdampfers orientiert werden. Gegenüber dem Verdampfer ist eine Quarzkristallwaage zur Kontrolle der Aufdampfrate installiert. Des Weiteren verfügt die Kammer über einen Restgasanalysator für Lecksuchen und ein Probenmagazin zur Lagerung von bis zu zehn Proben im UHV.

können.

Die Präparationskammer verfügt über einen Fünf-Achsen-Manipulator HPT-WX der Firma VG SCIENTA. Dieser ist einerseits ein wichtiger Angelpunkt für den Transfer der Proben zwischen Hauptkammer, Magazin und Schleuse. Andererseits werden hierin die Proben für die Präparation positioniert. Der Manipulator ermöglicht neben Translationen in alle drei Raumrichtungen zwei Rotationen. Dabei handelt es sich einerseits um eine Drehung um die Manipulatorachse (senkrecht zur Probennormalen), die im Folgenden als Polardrehung bezeichnet wird. Andererseits ist eine Azimutaldrehung um die Probennormale möglich. Die fünf Freiheitsgrade des Manipulators sind essenziell, um die Probe flexibel in Richtung der verschiedenen Präparationsinstrumente auszurichten zu können.

Den ersten Schritt bei der Präparation von Adsorbatsystemen bildet die Vorbereitung des Substrats, bei dem es sich typischerweise um einen Einkristall handelt. Auch bei permanenter Lagerung im UHV bildet dieser mit der Zeit eine Adsorbatschicht, die vor dem Aufbringen von Adsorbatfilmen entfernt werden muss. Hierfür werden standardmäßig mehrere Zyklen aus Argon-Ionen-Ätzen und anschließendem Heizen durchgeführt [4]. Mit einer sogenannten Sputterkanone und einer Probenheizung verfügt die Präparationskammer über die dafür

erforderlichen Komponenten, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll.

Zum Argon-Ionen-Ätzen wird die Ionenquelle IQE 11/35 der Firma SPECS verwendet. Dabei wird Argon über ein Leckventil in die Sputterkanone eingeschlossen und ionisiert. Die Ar⁺-Ionen werden nun auf kinetische Energien von 0,1 keV bis 3,0 keV beschleunigt. Treffen diese Ionen auf die Probenoberfläche, werden die obersten Schichten des Kristalls und damit auch Verunreinigungen abgetragen. Der Ar⁺-Ionenstrom und die damit einhergehende Sputter-Rate werden über den Partialdruck des Arbeitsgases in der Ionenquelle reguliert. Abhängig vom Verunreinigungsgrad der Probe wird mit Strömen von 1 µA bis 20 µA gearbeitet. Zusätzlich wird die Sputter-Effizienz erhöht, indem die Ionen unter einem Winkel von ±65° zur Oberflächennormale auf die Probe treffen [43].

Die durch das Sputtern entstandenen Unebenheiten und Fehlstellen des Kristalls müssen anschließend ausgeheilt werden, wozu die Probe geheizt und danach langsam abgekühlt wird. Die dazu verwendete Heizung ist in den Manipulator integriert. In der ursprünglichen Version des Aufbaus war hier eine kommerzielle Elektronenstrahlheizung verbaut: Aus einem Wolframfilament werden unter Ausnutzung des glühelektrischen Effekts Elektronen emittiert, die durch Anlegen einer Hochspannung von 600 V zwischen Filament und Probenhalter auf die Rückseite des Halters beschleunigt werden. Beim Abbremsen wird ihre kinetische Energie zu großen Teilen in Wärme umgewandelt und die Probe auf diese Weise geheizt. Abhängig vom Strom, der das Filament durchfließt, können damit Probentemperaturen bis zu 1200 °C erreicht werden. Im Laufe der Zeit stellte sich jedoch heraus, dass diese Konfiguration aufgrund immer wiederkehrender Probleme - verursacht durch Kurzschlüsse zwischen dem Filament und der Probenaufnahme des Manipulators - nicht zuverlässig arbeitet. Daher wurde die Elektronenstrahlheizung durch eine weitaus robustere Widerstandsheizung ersetzt. Durch einen dünnen, mehrfach gewickelten und gegen die Umgebung elektrisch isolierten Tantaldraht hinter dem Probenhalter wird ein Strom im Bereich von 1,5 A bis 2,5 A geleitet. Bei diesem Stromfluss kommt es zu Wärmeverlusten und damit zu einem Aufheizen der Umgebung. Mit dieser Konfiguration können Probentemperaturen bis zu 700 °C erreicht werden, die über den Stromfluss mithilfe eines PID-Regelkreises gesteuert werden können.

Als Substrat des Adsorbatsystems wird in dieser Arbeit ein Silber-Einkristall des Herstellers MATECK verwendet, der in (111)-Orientierung geschnitten ist. Die Reinheit der Probe wird mit 99,999 %, die Oberflächenrauigkeit mit <0,01 µm und die Orientierungsgenauigkeit mit <0,1° angegeben [44]. Der Kristall wurde erstmals im Rahmen der Masterarbeit von Max Gurgel präpariert, wofür etwa zwanzig Sputter-Heiz-Zyklen erforderlich waren [42]. Für die tägliche Präparation des Kristalls haben sich drei bis vier Sputter-Heiz-Zyklen als optimal erwiesen. Die Sputterkanone wird dafür typischerweise mit einer kinetischen Energie von 500 eV betrieben, wobei der Ionenstrom schrittweise von 3 µA auf 1 µA reduziert wird. Die Heiz- bzw. Kühlraten werden bei jedem Präparationszyklus sukzessive verringert. Im letzten Schritt der Präparation wird typischerweise mit einer Rate von 20 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ auf eine Temperatur von 500 °C geheizt. Diese Temperatur wird für 15 min gehalten und anschließend mit einer Rate von 5 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ wiederum auf Raumtemperatur reduziert. Durch dieses langsame Abkühlen können die Störstellen in der Kristallstruktur zu einer glatten Oberfläche ausheilen [1].

Eine erfolgreiche und zufriedenstellende Präparation des Einkristalls kann durch verschiedene Techniken verifiziert werden. Die elementspezifische Zusammensetzung der Probenoberfläche kann zunächst mit Auger-Elektronen-Spektroskopie untersucht werden. Im nachfolgende Abschnitt 3.2.1 wird diese Technik kurz beschrieben und es werden typische Auger-Spektren des Ag(111)-Einkristalls in verschiedenen Präparationsstadien gezeigt. Bei einer

reinen Probenoberfläche sollten im Idealfall nur noch Auger-Übergänge auftreten, die charakteristisch für das Element Silber sind. Zur strukturellen Charakterisierung der Oberfläche dient die Beugung niederenergetischer Elektronen, die in Abschnitt 3.2.2 beschrieben wird. Eine erfolgreiche Präparation der Einkristalle zeichnet sich durch einen geringen inelastisch gestreuten Untergrund sowie möglichst scharfe elastisch gestreute Beugungsreflexe aus. Die Qualität der Präparation spiegelt sich schließlich auch in den Photoemissionsspektren wider. Das Vorhandensein sowie eine möglichst geringe energetische Breite des Shockley-Oberflächenzustands ist in 1PPE-Experimenten ein Maß für die Oberflächengüte [45]. In 2PPE-Experimenten geben zusätzlich sowohl die energetische Breite als auch die Position der Bildpotentialzustände Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit [46]. Eine kurze theoretische Beschreibung des Shockley-Oberflächenzustands folgt in Einschub V, die der Bildpotentialzustände in Einschub VI.

Ist die elementspezifische und strukturelle Oberflächenbeschaffenheit durch die entsprechenden Messungen überprüft und für gut befunden, können organische Filme auf das Substrat aufgebracht werden. Aufgrund der geringen Sublimationstemperatur organischer Moleküle wird hierfür ein Verdampfer mit entsprechend geringem und gleichzeitig präzise ansteuerbarem Temperaturbereich von 100 °C bis 600 °C eingesetzt. Der verwendete Evaporator OVD-3 der Firma VENTIOTEC verfügt über drei integrierte und separat aufheizbare Quarztiegel. Mit Hilfe eines PID-Regelkreises wird der Heizstrom gesteuert. Die Regelgröße ist dabei die mit einem Thermoelement am Tiegel gemessene Temperatur, die auf 1 °C genau kontrolliert werden kann. Zur thermischen Isolation sind die drei Tiegel des Verdampfers durch Keramiken und Abschirmbleche voneinander getrennt. Durch den autarken Betrieb der verschiedenen Tiegel können sie auch mit unterschiedlichen organischen Substanzen befüllt werden, selbst wenn deren Sublimationstemperatur variiert. Nach dem Befüllen der Tiegel und dem damit verbundenen Belüften und Ausheizen der Präparationskammer muss die Temperatur der Tiegel über mehrere Stunden sukzessive erhöht und schließlich ca. 5 h einige °C unterhalb der Sublimationstemperatur der Moleküle gehalten werden. Die kristallinen oder pulvelförmigen organischen Substanzen in den Tiegeln werden auf diese Weise gereinigt, sodass das spätere Aufdampfen bei einem möglichst geringen Arbeitsdruck von $p < 5 \cdot 10^{-10}$ mbar möglich ist.

Zur Quantifizierung der aufgedampften Molekül-Schichtdicke kommt eine Quarzkristall-Mikrowaage zum Einsatz. Kernstück dieses Ratenmonitors ist ein RC-Quarzkristall, der mit einem externen Resonator aufgrund seiner piezoelektrischen Eigenschaften zum Schwingen angeregt wird. Zur Schichtdicken-Bestimmung wird die massenabhängige Resonanzfrequenz des Kristalls ausgenutzt. Die sogenannte Sauerbrey-Gleichung [5]

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A_q \sqrt{\rho_q \mu_q}} \cdot \Delta m \quad (3.1)$$

verknüpft die Änderung Δf der Resonanzfrequenz f_0 des Schwingquarzes mit der Massenänderung Δm , die durch das Aufdampfen von Molekülen verursacht wird. Dabei ist A_q die aktive Fläche, ρ_q die Dichte und μ_q das Schermodul des Quarzkristalls. Unter der Annahme, dass die Massenänderung des Quarzes ausschließlich durch die aufgedampften Molekülschichten verursacht wird, lässt sich bei bekannter Molekülmasse, Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle und Größe der Einheitszelle die Frequenzänderung pro Monolage berechnen. Aus der zeitlichen Änderung der Frequenz folgt schließlich die Aufdampfrate, die die Anzahl deponierter Monolagen pro Zeit angibt.

Die Quarzwaage ist in der Präparationskammer am Flansch gegenüber des Organik-Verdampfers montiert. Diese Geometrie hat zur Folge, dass die Ratenmessung nicht zeitgleich mit dem Aufdampfen auf das Substrat erfolgen kann. Stattdessen wird zunächst vor dem eigentlichen Aufdampfen eine Ratenmessung vorgenommen, bis sich die gewünschte Rate möglichst konstant eingestellt hat. Dann wird der Manipulator mit dem zu bedampfenden Substrat in den Molekülstrahl gefahren und das Aufdampfen durchgeführt. Im Anschluss wird erneut mit Hilfe der Quarzwaage die Aufdampfrate überprüft. Aus den beiden gemessenen Raten und der Aufdampfzeit kann die aufgebrachte Molekülfilmdicke bestimmt werden. Unter der Annahme einer punktförmigen Verdampferquelle sowie eines kegelförmigen Molekülstrahlprofils lässt sich bei bekannter Geometrie des Aufbaus die gemessene Schichtdicke auf dem Quarzkristall in eine Schichtdicke auf der eigentlichen Probe umrechnen. Details zu dieser Umrechnung und eine Kalibrierung der Quarzkristall-Mikrowaage sind in Referenz [42] zu finden.

3.2 ANALYSE ORGANISCH-ANORGANISCHER ADSORBATSYSTEME

Im Folgenden werden die in der Anlage integrierten Analyseverfahren vorgestellt. Der Photoelektronenspektroskopie wird als Hauptmethode besondere Aufmerksamkeit zuteil. Sie wird daher im Anschluss an die Diskussion der Auger-Elektronen-Spektroskopie sowie der Beugung niederenergetischer Elektronen separat behandelt. Eine Übersicht der Analysekammer ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Im Gegensatz zu der aus Edelstahl gefertigten Präparationskammer besteht dieser Teil des Experiments aus μ -Metall, um die empfindlichen Messungen gegen äußere Magnetfelder bestmöglich abzuschirmen. Weitere, möglicherweise vorhandene Störfelder müssen speziell für niederenergetische PES-Experimente minimiert werden. Auf entsprechende Maßnahmen wird in Abschnitt 3.3.4 noch detailliert eingegangen.

Über den in Abbildung 3.3 grün dargestellten optischen Aufbau wird die verwendete Laserstrahlung in das Experiment eingekoppelt. Der Laserstrahl wird über einen ersten planaren auf einen zweiten gekrümmten Spiegel gelenkt, mit dem das Licht auf die Probe fokussiert wird. Die beiden Spiegel befinden sich auf einem in Strahlrichtung verfahrbaren Tisch, sodass der Fokus exakt auf die Probe eingestellt werden kann. Ein Aufbau zur Untersuchung der Fokussierung wurde gemeinsam mit Hermann Erk im Rahmen seiner Bachelorarbeit realisiert, auf die für Details dazu verwiesen sei [47].

Zur Vakuumherzeugung verfügt die Analysekammer neben einer Turbomolekularpumpe über eine kompakte Iongetterpumpe. Für beide Pumpen ist eine Saugleistung von $300 \frac{1}{s}$ angegeben. Die Getterpumpe wurde gewählt, um die Analysekammer und die darin verbauten empfindlichen Messinstrumente vor Beschädigungen im Falle einer unvorhergesehenen Belüftung des Experiments zu schützen. Im Falle eines Stromausfalls wird ihr Betrieb mit Hilfe einer unterbrechungsfreien Stromversorgung über ca. 15 min aufrechterhalten, wobei die Turbomolekularpumpe durch ein pneumatisches Schieber-Ventil von der Anlage getrennt wird.

Wie die Präparationskammer ist auch die Analysekammer mit einem Fünf-Achsen-Manipulator ausgestattet, der eine Translation in die drei Raumrichtungen sowie eine Polaris- und Azimutaldrehung der Probe ermöglicht. In der vorliegenden Ausführung wird er unter dem Namen OMNIAX durch die Firma VG SCIENTA vertrieben. Eine ursprünglich verbaute Elektronenstrahlheizung führte zu den gleichen Problemen, die bereits für den Präparationskammer-Manipulator beschrieben wurden, und wurde deshalb ebenfalls durch eine Widerstandsheizung ersetzt. Zusätzlich verfügt der Manipulator über die Möglichkeit, die einge-

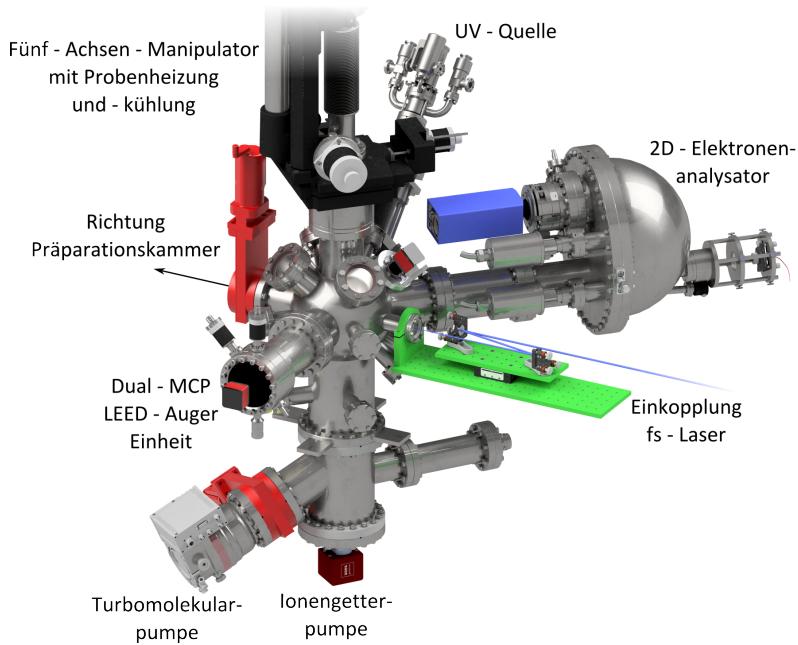


Abbildung 3.3: Übersicht der Analysekammer: Aus Richtung der Präparationskammer kann eine Probe in den Fünf-Achsen-Manipulator eingesetzt werden. Für LEED- und AES-Messungen wird sie in Richtung der LEED-Auger-Einheit ausgerichtet. Für Photoemissionsmessungen wird die Probe im Fokuspunkt des 2D-Elektronenanalysators positioniert. Die polare und azimutale Drehung der Probe bestimmt den mit dem Halbkugelanalysator messbaren Austrittswinkelbereich der Photoelektronen. Als Lichtquelle für die Photoemission dient entweder die UV-Quelle, die mit einem Linearverschieber an die Probe herangefahren werden kann, oder der fs-Laserstrahl, der durch ein UV-durchlässiges Fenster in die Kammer gelangt. Mit Hilfe einer in den Manipulator integrierten Probenheizung und -kühlung sind temperaturabhängige Messungen möglich.

setzte Probe zu kühlen. Mit flüssigem Stickstoff kann eine minimale Temperatur von 110 K erreicht werden. Durch einen Austausch der Kühlmittelzuleitung kann das System außerdem mit flüssigem Helium betrieben werden, womit Temperaturen von 40 K erreichbar sein sollen. Die entsprechenden Bauteile liegen vor, wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht verwendet.

3.2.1 ELEMENTSPEZIFISCHE ANALYSE: AUGER-ELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE

Die theoretischen Grundlagen sowie die experimentelle Umsetzung der Auger-Elektronen-Spektroskopie sollen in diesem Abschnitt zusammengefasst werden. Ausgangspunkt für die Überlegungen zum Auger-Effekt sei ein Atom, dessen zwei innere Schalen K und L voll besetzt sind, wie es in Abbildung 3.4 (a) skizziert ist. Ein Elektron des 1s-Orbitals wird nun durch eine externe Anregung mit Röntgenphotonen oder Elektronen aus dem Atom heraus-

gelöst. Zurück bleibt ein unbesetzter Zustand, der durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveaum, beispielsweise aus dem L_{II}-Niveau, aufgefüllt wird. Die dabei frei werdende Energie kann entweder in Form charakteristischer Röntgenstrahlung als Photon abgegeben werden oder im Rahmen des Auger-Prozesses auf ein weiteres gebundenes Elektron übertragen werden - exemplarisch sei hier ein Elektron des L_{III}-Orbitals involviert. Dieses Elektron besitzt dadurch eine ausreichend hohe Energie, um das Atom zu verlassen. Im Allgemeinen kann die Röntgenfluoreszenz für Elemente mit einer geringen Ordnungszahl Z und für Anregungsenergien < 2000 eV vernachlässigt werden, sodass hier der Auger-Prozess bevorzugt stattfindet [1].

Die Energie des beim Auger-Prozess emittierten Elektrons ist abhängig von den Bindungsenergien der drei beteiligten Elektronen. Im vorangegangen Beispiel ergibt sich die kinetische Energie des Auger-Elektrons zu

$$E_{kin} = E_K - E_{L_{II}} - E_{L_{III}} - \Phi_P , \quad (3.2)$$

wobei Φ_P die Austrittsarbeit des betrachteten Materials ist. Da die Energieniveaus in Gleichung 3.2 auf ein neutrales Atom bezogen sind, ist diese Energiebilanz lediglich als eine Näherung aufzufassen. Die Ionisation im ersten Auger-Schritt führt zu einer energetischen Verschiebung der Energieniveaus, sodass Gleichung 3.2 um einen Korrekturterm ergänzt werden muss. Eine derart detaillierte, quantitative Betrachtung des Auger-Prozesses ist für die Anwendungen in Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vonnöten. Relevant ist vielmehr die Tatsache, dass aus Gleichung 3.2 elementspezifische Auger-Energien folgen. Durch Vergleich mit tabellierten Auger-Energien, wie man sie beispielsweise in [48] findet, können so die in der Probe vorhandenen Elemente und eventuelle Verunreinigungen identifiziert werden.

Zur Aufnahme von Auger-Spekturen wird in dieser Arbeit die kombinierte LEED-Auger-Einheit genutzt, indem sie als Verzögerungsfeldanalysator verwendet wird (vgl. Einschub III). Die Elektronenkanone erzeugt einen primären Elektronenstrahl mit einer stufenlos einstellbaren Energie zwischen 1 keV und 3 keV, mit dem die Probe angeregt und Auger-Elektronen ausgelöst werden. Analog zum LEED-Modus passieren diese zunächst einen feldfreien Raum zwischen Probe und Gitter 1 (vgl. Abbildung 3.5). Um nun ein energieaufgelöstes Auger-Spektrum aufnehmen zu können, wird an die Gitter 2 und 3 eine variable Gegenspannung U_G angelegt. Diese kann nur von Elektronen mit Energien zwischen $E_{min} = e \cdot U_G$ und $E_{max} = \infty$ überwunden werden. Die Anzahl von Elektronen N_{int} , die in Abhängigkeit von E_{min} die Gegenspannung passieren können, ist somit ein Integral der Form

$$N_{int}(E_{min}) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} N(E) dE . \quad (3.3)$$

Die Gegenspannung U_G kann nun als Rampe durchfahren und zu jeder Energie E_{min} die integrierte Elektronenverteilung $N_{int}(E_{min})$ gemessen werden. Ein Maß für $N_{int}(E_{min})$ ist der am Leuchtschirm messbare und durch die Mikroanalplatte (engl. *micro-channel plate*, kurz: MCP) verstärkte Strom. In dieser integralen Form sind die Auger-Peaks aufgrund des hohen Untergrunds jedoch kaum erkennbar. Es ist vielmehr die Ableitung von $N_{int}(E_{min})$ von Interesse. Diese gibt die Anzahl der Elektronen pro Energieintervall an und stellt folglich das Auger-Spektrum dar. Sie wird direkt experimentell zugänglich, wenn man die Rampenspannung mit einem Wechselspannungsanteil $U_m(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t)$ moduliert. Mit der entsprechenden Gesamtspannung $U(t) = U_m(t) + U_G$ ergibt sich in einer Taylorentwicklung bis

Einschub III: Die kombinierte LEED-Auger-Einheit BDL-600-MCP2-LMX

In diesem Einschub sollen die technischen Merkmale der in dieser Arbeit verwendeten LEED-Auger-Einheit BDL-600-MCP2-LMX der Firma OCI MICROENGINEERING INC. vorgestellt werden. Anhand der Modellnummer lassen sich die Eigenarten des Geräts erkennen. BDL steht für *Back Display LEED* - der Leuchtschirm des LEEDs wird also mit einer Kamera von hinten beobachtet. Die Ausführung 600 bezieht sich auf die Größe der Einheit. In dieser kompakten Version kann es an einem CF100-Flansch des Vakuumsystems installiert werden. Die Bezeichnung MCP2 bedeutet, dass ein doppelter Elektronenvervielfacher im System integriert ist. In dieser als *Chevron-MCP* bezeichneten Konfiguration lassen sich Eingangssignale um einen Faktor von bis zu 10^7 verstärken. Dadurch kann mit einem Emissionsstrom der Elektronenkanone von wenigen 10 nA gearbeitet werden. Dies ist insbesondere für die Analyse organischer Filme relevant, die durch zu hohe Elektronenströme beschädigt würden. Der Durchmesser der aktiven Bildeinheit beträgt 72 mm. Bei einem Abstand Probe-Bildeinheit von 58,8 mm beträgt der Akzeptanzwinkel ca. $\pm 31^\circ$. Der Zusatz LMX weist auf die Option hin, dass die LEED-Auger-Einheit linear verschoben werden kann. Ein Verfahrweg von 100 mm macht es möglich, das Instrument weit von der Probe zu entfernen, um Störfelder beispielsweise während Photoemissionssmessungen zu minimieren.

Die mit einer μ -Metall-Hülle geschirmte Elektronenoptik besteht aus insgesamt vier konzentrischen Gittern. Das erste Gitter liegt dabei stets auf dem gleichen Potential wie die Probe, um zwischen Analysator und Probe einen feldfreien Raum zu erzeugen. Mit den darauffolgenden Gittern 2 und 3 wird eine Gegenspannung erzeugt. Im LEED-Modus ist diese konstant und minimal kleiner als die primäre Elektronenenergie, sodass inelastisch gestreute Elektronen abgefangen werden. Das am Leuchtschirm erzeugte Signal wird mit einer fest installierten CCD-Kamera aufgenommen. Im Vergleich zur Herstellerkonfiguration wurde die Kamera im Laufe der Arbeit ersetzt und auf diese Weise eine vierfach höhere Auflösung erzielt. Die zu untersuchende Probe kann letztlich durch Verfahren der LEED-Einheit und mit Hilfe des Probenmanipulators für die Messung ausgerichtet werden.

Für AES-Messungen wird der Aufbau als Verzögerungsfeldanalysator genutzt [49]. Als Gegenspannung an den Gittern 2 und 3 wird eine modulierte Spannungsrampe durchgefahren. Gitter 4 ist geerdet und schirmt die übrigen Gitter gegen die Bildeinheit ab. Damit lässt sich die Energieauflösung der AES-Messung um einen Faktor 100 verbessern [50]. Der am Leuchtschirm gemessene Strom ist ein Maß für die Auger-Elektronenverteilung.

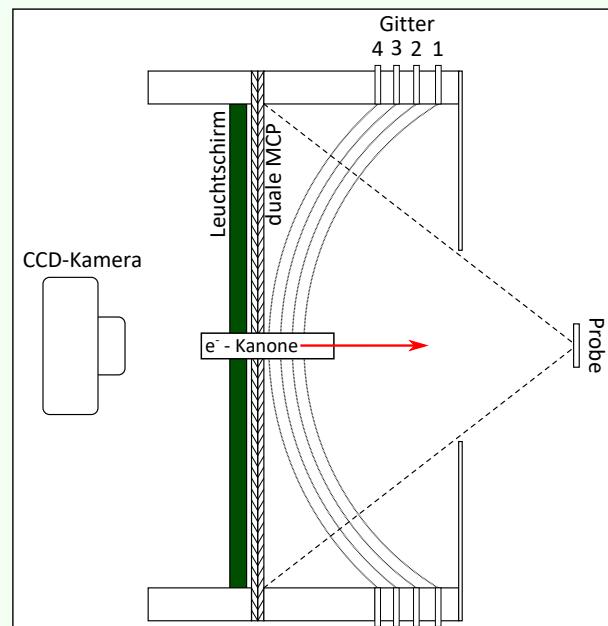


Abb. III: Schematischer Aufbau der verwendeten LEED-Auger-Einheit BDL-600-MCP2-LMX.

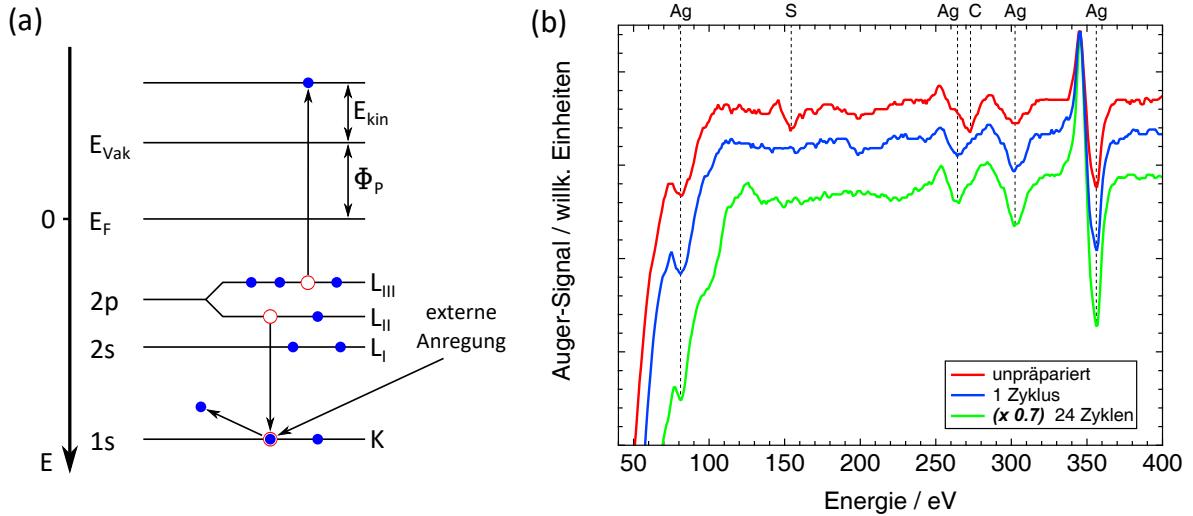


Abbildung 3.4: (a) Schematische Darstellung des Auger-Prozesses: Durch Herauslösen eines Elektrons wird in einem Rumpfniveau ein Loch erzeugt. Ein Elektron aus einem energetisch höheren Niveau nimmt den freien Platz ein. Die bei diesem strahlungslosen Übergang freiwerdende Energie wird auf ein drittes Elektron übertragen, das infolgedessen eine ausreichend hohe kinetische Energie besitzt, um die Austrittsarbeit zu überwinden und das Atom zu verlassen. (b) Differenzierte Auger-Spektren für verschiedene Präparationsstadien des Ag(111)-Substrats: Die rote Kurve zeigt den Zustand der vom Hersteller gelieferten Probe. Neben den charakteristischen Auger-Peaks des Silbersubstrats sind vorrangig Kohlenstoff- und Schwefeladsorbate auf der Oberfläche zu finden. Bereits nach einem Präparationsschritt (blaue Kurve) sind diese Fremdatome nicht mehr zu detektieren. Nach weiteren Präparationszyklen nimmt das Signal der Silber-Auger-Übergänge im Vergleich zum Untergrund weiter zu, bis sich eine Sättigung einstellt, die exemplarisch im grünen Spektrum gezeigt ist.

zur zweiten Ordnung das integrierte Auger-Spektrum der Form

$$N_{\text{int}}(eU_{\text{ges}}) \approx N_{\text{int}}(E_{\text{min}}) - N(E_{\text{min}}) \cdot eU_0 \sin(\omega t) + \frac{dN}{dE_{\text{min}}} \Big|_{E_{\text{min}}} \cdot \left(\frac{eU_0}{2} \right)^2 \cos(2\omega t) . \quad (3.4)$$

Die Amplituden der periodischen Signalanteile sind mit Hilfe der *Lock-in*-Technik messbar. Nutzt man ein Signal mit der Frequenz ω als Referenz für den *Lock-in*-Verstärker, ist das Auger-Spektrum $N(E_{\text{min}})$ zugänglich. Analog dazu kann die Ableitung des Auger-Spektrums mit einem Referenzsignal der Frequenz 2ω herausgefiltert werden. Tatsächlich wird üblicherweise diese Ableitung bei Auger-Analysen ausgewertet, da auch im eigentlichen Auger-Spektrum die Intensität der Peaks relativ gering ist.

Abbildung 3.4 (b) zeigt drei typische Auger-Spektren, die in verschiedenen Präparationsstadien des Ag(111)-Substrats aufgenommen wurden. Die rote Kurve zeigt das Auger-Spektrum des vom Hersteller mehrfach geschliffenen und polierten Einkristall ohne weitere Präparation. Neben den charakteristischen Auger-Signaturen des Silbers bei $E_{\text{kin},\text{Ag}} = 81$ eV, 267 eV, 303 eV und 359 eV sind vorrangig Schwefel- und Kohlenstoffadsorbate auf der Oberfläche zu finden. Die entsprechenden Auger-Elektronen haben eine Energie von $E_{\text{kin},\text{S}} = 153$ eV und

$E_{kin,C} = 275 \text{ eV}$. Bereits nach einem Präparationszyklus sind die Signaturen der Fremdatome verschwunden. Mit steigender Anzahl der Präparationsschritte werden die Auger-Peaks des Silbers im Vergleich zum Untergrund zunehmend deutlicher. Es konnte schließlich eine Sättigung erreicht werden, die in Form der grünen Kurve in Abbildung 3.4 (b) gezeigt ist.

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist zusammengefasst ein hervorragendes Werkzeug, um Rückschlüsse auf die elementspezifische Zusammensetzung des Substrats zu ziehen. Durch Variation der kinetischen Energie des primären Elektronenstrahls lassen sich sowohl die Oberfläche als auch der Volumenkristall gemäß der universellen Kurve in Abbildung 1.2 charakterisieren. Da für organisch-anorganische Adsorbatsysteme vor allem die Oberflächenqualität von großem Interesse ist, wurde in dieser Arbeit mit der kleinstmöglichen Anregungsenergie von $E_{kin} = 1 \text{ keV}$ gearbeitet. Im Anfangsstadium der Untersuchungen hat sich die AES als wertvolles Hilfsmittel erwiesen, um die nötigen Präparationsschritte für eine bestmögliche Entfernung von Fremdatomen zu finden. Durch wiederholte Präparation nach dem gleichen Verfahren stellte sich heraus, dass sie zu reproduzierbaren Auger-Spektren führt. Bei der täglichen Präparation des Substrats wird deshalb inzwischen auf die Auger-Analyse verzichtet. Das Hauptaugenmerk liegt stattdessen auf der atomaren Struktur der präparierten Oberfläche. Hierzu kann die AES keine Informationen liefern - es werden stattdessen Beugungsverfahren wie die Beugung niederenergetischer Elektronen benötigt, die im Folgenden vorgestellt werden soll.

3.2.2 STRUKTURELLE ANALYSE: BEUGUNG NIEDERENERGETISCHER ELEKTRONEN

Für Beugungsexperimente zur strukturellen Analyse eines periodischen Gitters werden Wellen benötigt, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterkonstanten liegt. Da typische Gitterkonstanten wenige Ångström betragen, liegt zunächst die Verwendung von Röntgenstrahlung nahe. Diese hat jedoch einen sehr geringen Rückstreuquerschnitt mit den Atomrumpfen ($1 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$) und eine entsprechend hohe Eindringtiefe im μm -Bereich [1]. Durch einen möglichst streifenden Einfall der Strahlung lässt sich die Untersuchung zwar auf die obersten Atomlagen beschränken. Derartige Aufbauten sind aber sehr aufwendig und kostspielig und kommen normalerweise nur an Synchrotronstrahlungsquellen zum Einsatz. Als Standard für den Laborbetrieb hat sich deshalb ein anderes Verfahren durchgesetzt, das auf einen Schuss ein zweidimensionales Beugungsbild liefert und instrumentell vergleichsweise einfach und kostengünstig umzusetzen ist. Dabei handelt es sich um die Beugung niederenergetischer Elektronen. Elektronen mit kinetischen Energien von 10 eV bis 500 eV besitzen De-Broglie-Wellenlängen von etwa 0,5 Å bis 4 Å und sind entsprechend für die Beugung an Kristallstrukturen bestens geeignet. Das Verfahren ist aus zwei Gründen besonders oberflächensensitiv: Einerseits ist der elastische Rückstreuquerschnitt von niederenergetischen Elektronen mit den Ionenrumpfen sehr groß (1 Å), sodass die Elektronen nur wenige Monolagen in den Kristall eindringen können [1]. Andererseits besitzen Elektronen in diesem Energiebereich sehr geringe inelastische mittlere freie Weglängen (vgl. Abbildung 1.2), sodass die elastisch gestreuten Elektronen, die das Beugungsbild erzeugen, ausschließlich aus den obersten Atomlagen stammen.

Es sollen zunächst die theoretischen Grundlagen des LEED-Prozesses kurz zusammengefasst werden. Dafür ist in Abbildung 3.5 die Entstehung eines LEED-Bilds schematisch dargestellt. Ein monochromatischer Elektronenstrahl trifft im Idealfall senkrecht auf eine

Probe, an deren Oberfläche Beugung stattfindet. In Abhängigkeit von der Primärenergie des Elektronenstrahls und der Gitterkonstante der Probe treten unter gewissen Winkeln Beugungsmaxima auf. Diese ergeben sich aus der zweidimensionalen Laue-Bedingung:

$$\vec{k}_{0\parallel} - \vec{k}'_{\parallel} \stackrel{!}{=} \vec{G}_{\parallel}, \quad (3.5)$$

wobei $\vec{k}_{0\parallel}$ und \vec{k}'_{\parallel} die Anteile des einfallenden und gebeugten Wellenvektors parallel zur Oberfläche sind. Konstruktive Interferenz tritt genau dann auf, wenn die Differenz der beiden Vektoren einem reziproken Gittervektor \vec{G}_{\parallel} des Oberflächengitters entspricht. Beim idealen 2D-Kristall besteht das reziproke Gitter aus Stäben senkrecht zur Oberfläche. Anschaulich ergeben sich die Reflexrichtungen aus der Ewald-Konstruktion, die in Abbildung 3.5 skizziert ist. Dazu wird eine Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_0|$ um einen Punkt des Oberflächengitters gelegt. Die 2D-Laue-Bedingung ist erfüllt, wenn die Ewald-Kugel einen reziproken Gitterstab schneidet. Ausgehend vom Ursprung der Ewaldkugel in Richtung des Schnittpunkts ergibt sich die Richtung \vec{k}' des gebeugten Elektronenstrahls. Aus Abbildung 3.5 wird ersichtlich, dass ab einer gewissen Größe der Ewald-Kugel (entsprechend einer Mindestenergie des primären Elektronenstrahls) stets Beugungsreflexe auftreten. Eine Änderung der Primärenergie führt zu einer Änderung der Reflexrichtungen, wobei die Reflexe mit zunehmender Elektronenenergie aufeinander zu wandern.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass eine Änderung der Primärenergie nicht nur Einfluss auf die Reflexrichtungen, sondern auch auf ihre Intensität hat. Dies resultiert aus der endlichen Eindringtiefe des Elektronenstrahls. Sie führt zu einem Einfluss der dritten Laue-Bedingung senkrecht zur Oberfläche in Form einer entsprechenden Dickenmodulation der reziproken Gitterstäbe. Aus den sogenannten $I(U)$ -Kurven lassen sich in relativ komplizierten Auswertungen Informationen über die Atompositionen in der Einheitszelle gewinnen [9, 10]. Auf dieses Verfahren soll hier jedoch nicht detaillierter eingegangen werden, da es im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Einsatz kommt.

Der Aufbau der verwendeten LEED-Einheit ist in Einschub III dargestellt. Eine Elektronenkanone⁶ erzeugt den benötigten Elektronenstrahl mit einer stufenlos einstellbaren Primärenergie zwischen 10 eV und 750 eV. Ein bestmöglich senkrechter Einfall des Strahls auf die Probe lässt sich anhand der Symmetrie des LEED-Bilds verifizieren, worauf in Kapitel 4.2 noch genauer eingegangen wird. Die gebeugten Elektronenwellen propagieren zunächst durch den feldfreien Raum zwischen Probe und Gitter 1, die beide geerdet sind. Im nächsten Schritt müssen sie ein Gegenfeld überwinden, das von den Gittern 2 und 3 erzeugt wird. Auf diese Weise können die inelastisch gestreuten Elektronen weitestgehend unterdrückt werden. Durch das Anlegen der Gegenspannung an zwei Gitter kann sichergestellt werden, dass diese nicht durch die Potentiale der benachbarten Gitter verfälscht wird [49]. Gitter 4 befindet sich schließlich wiederum auf Erdpotential und schirmt die LEED-Optik gegen die hohen Spannungen der Bildeinheit (MCP und Leuchtschirm) ab. Aufgrund des kugelsymmetrischen Aufbaus der LEED-Einheit ist es essenziell, dass sich die Probe möglichst genau im Zentrum der vier Halbkugelelektroden befindet. Dies lässt sich experimentell mit Hilfe der Gegenspannung überprüfen: Die Probe ist genau dann korrekt positioniert, wenn sich die Reflexpositionen bei Änderung der Gegenspannung an den Gittern 2 und 3 nicht ändern. Auf diese Weise lässt sich der ideale Abstand der LEED-Einheit von der Probe kalibrieren.

⁶Die Elektronenkanone verfügt über eine Elektronenlinse mit einstellbarer Wehnelt- und Fokussspannung. Auf diese Weise lässt sich der Elektronenstrom regeln und der Elektronenstrahl kann gebündelt und auf die Probe fokussiert werden. Hierbei lassen sich Spotgrößen von minimal 100 µm erreichen.

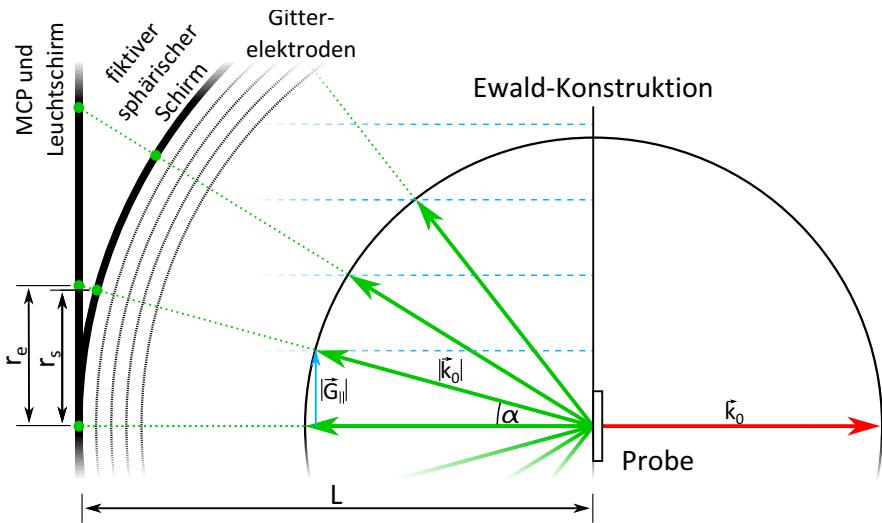


Abbildung 3.5: Entstehung eines LEED-Bildes: Ein primärer Elektronenstrahl mit Wellenvektor \vec{k}_0 (verschoben dargestellt als roter Pfeil) trifft senkrecht auf eine Probe. Es kommt zur Beugung, wobei sich die Reflexionsrichtungen (grüne Pfeile) im Rahmen einer Ewald-Konstruktion aus den Schnittpunkten der Ewald-Kugel mit den reziproken Gitterstäben der Oberfläche (blaue Linien) ergeben. Für die Aufnahme des LEED-Bildes befindet sich die Probe im Zentrum von vier konzentrischen Gitterelektroden, die u. a. mit Hilfe einer Gegenspannung inelastisch gestreute Elektronen unterdrücken. Die gebeugten Elektronen treffen schließlich auf eine ebene Bildeinheit bestehend aus einer MCP und einem Leuchtschirm. Für die Datenauswertung wird das Bild zunächst vom ebenen auf einen fiktiven sphärischen Schirm projiziert, bevor es anschließend in den reziproken Raum transformiert werden kann. Die dafür benötigten Größen sind in der Abbildung gekennzeichnet.

Eine Besonderheit des hier verwendeten Aufbaus ist schließlich seine Bildeinheit. Konventionelle LEED-Systeme verfügen über einen sphärischen Leuchtschirm, auf dem durch Fluoreszenz die Reflexe sichtbar werden. Da in dieser Arbeit mit besonders geringen primären Elektronenströmen gearbeitet werden muss, um die organischen Filme nicht zu beschädigen, wurde auf einen Detektor zurückgegriffen, der zusätzlich über eine *Chevron-MCP* zur Elektronenvervielfachung verfügt. Da solche Elektronenverstärker nur mit großem Aufwand sphärisch hergestellt werden können, besteht der hier verwendete Detektor aus einer ebenen Doppel-MCP sowie einem ebenen Phosphorschirm (vgl. Einschub III). Die damit erreichbare Verstärkung um bis zu 10^7 wird folglich durch den Bruch des kugelsymmetrischen Aufbaus erkauft. Für die Datenauswertung müssen die LEED-Bilder entsprechend erst vom ebenen Schirm auf eine Kugel projiziert werden, bevor sie in den reziproken Raum transformiert werden können. Die Zusammenhänge der Größen ergeben sich aus Abbildung 3.5 und sollen im nächsten Abschnitt kurz zusammengefasst werden. Außerdem werden für die Umrechnungen gewisse Dimensionen der LEED-Einheit benötigt, auf deren experimentelle Bestimmung ebenfalls im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

3.2.3 KALIBRIERUNG DER LEED-EINHEIT

Für die Auswertung der LEED-Bilder werden diese im ersten Schritt vom ebenen auf einen sphärischen Schirm projiziert. Die Umrechnung der Koordinaten lässt sich über eine Reflexposition als Beispieldpunkt herleiten. Der Zusammenhang der Reflexabstände vom Bildmittelpunkt - r_e beim ebenen Schirm und r_s beim sphärischen Schirm - ergibt sich nach Abbildung 3.5 zu

$$r_s = r_e \cdot \cos(\alpha) \quad (3.6)$$

mit dem Beugungswinkel α . Des Weiteren wird der Zusammenhang zwischen dem Probe-Schirm-Abstand L und der Reflexposition r_e benötigt, der sich ebenfalls aus Abbildung 3.5 zu

$$r_e = L \cdot \tan(\alpha) \quad (3.7)$$

ablesen lässt und wiederum den Beugungswinkel α enthält. Aus diesen beiden Gleichungen folgt durch Eliminieren von α die Projektion:

$$r_s = r_e \cdot \cos\left(\arctan\left(\frac{r_e}{L}\right)\right). \quad (3.8)$$

Für die Transformation in den reziproken Raum werden schließlich wie beim konventionellen LEED die Kugelsymmetrie des Schirms und der Ewald-Kugel ausgenutzt, denn es gilt:

$$\frac{r_s}{L} = \frac{|\vec{G}_{||}|}{|\vec{k}_0|} = |\vec{G}_{||}| \cdot \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_0}}, \quad (3.9)$$

mit einem reziproken Gittervektor $\vec{G}_{||}$ der Oberfläche und dem Wellenvektor \vec{k}_0 bzw. der Energie E_0 der Primärelektronen. Ersetzt man die radiale Reflexposition r_e schließlich durch einen allgemeinen Punkt auf dem Schirm (x_e, y_e) , kann dieser durch Kombination der Gleichungen 3.8 und 3.9 in eine k-Raum-Position (k_x, k_y) transformiert werden:

$$\begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_e \\ y_e \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{L} \cdot \frac{\sqrt{2mE_0}}{\hbar} \cdot \cos\left(\arctan\left(\frac{\sqrt{x_e^2 + y_e^2}}{L}\right)\right). \quad (3.10)$$

Hierfür müssen der Probe-Schirm-Abstand L und die Bildkoordinaten (x_e, y_e) bekannt sein. Für die Umrechnung dieser Koordinaten von Pixeln zu Millimeter muss entsprechend der Abbildungsmaßstab der Kamera bestimmt werden. Dieser lässt sich aus den Bildern ermitteln, wenn beispielsweise der Durchmesser der MCP bekannt ist. An dieser Stelle sei Kritik am Hersteller der LEED-Auger-Einheit erlaubt, der zu den beiden Größen - Probe-Schirm-Abstand und MCP-Durchmesser - auch nach mehrmaliger Rücksprache nur widersprüchliche Angaben machen konnte. Die Dimensionen, die in Einschub III für die verwendete LEED-Einheit angegeben sind, wurden deshalb selbst experimentell ermittelt. Dafür wurde eine LEED-Aufnahme von einer präparierten Ag(111)-Probe genutzt und die beiden Parameter so bestimmt, dass das LEED-Bild bei Transformation in den reziproken Raum nach Gleichung 3.10 die theoretische Gitterkonstante lieferte. Dies ergab einen Probe-Schirm-Abstand von $L = (58,8 \pm 1,0)$ mm und einen Umrechnungsfaktor von 0,106 mm/px bei einer Bildgröße von 1280 x 960 Pixeln⁷. Um die beiden ermittelten Parameter zu verifizieren, wurde ein

⁷Mit diesem Umrechnungsfaktor hat der sichtbare MCP-Bereich eine Größe von 72 mm.

LEED-Bild eines präparierten Cu(111)-Kristalls genutzt. Die Auswertung der Gitterkonstanten führte zu einer Abweichung von lediglich 3,9 % vom Literaturwert. Die Kalibrierung kann entsprechend als zufriedenstellend eingestuft werden.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass eine erste Kalibrierung der beiden Größen gemeinsam mit Max Gurgel im Laufe seiner Masterarbeit vorgenommen wurde [42]. Zu diesem Zeitpunkt wurde zur Aufnahme der LEED-Bilder jedoch noch eine andere Kamera verwendet. Es handelte sich dabei um das Modell FIRE-I 580B der Firma UNIBRAIN, die gemeinsam mit der LEED-Einheit ausgeliefert wurde. Sie bot mit einer Bildgröße von 640 x 480 Pixeln allerdings keine gute Auflösung. Aus diesem Grund wurde sie inzwischen durch das Modell FIRE-I 785 des gleichen Anbieters ersetzt, mit dem eine vierfach höhere Auflösung (1280 x 960 Pixel) erreicht werden kann. Dabei stellte sich heraus, dass die neue Kamera zwar mit der von OCI MICROENGINEERING INC. ausgelieferten Software zur Datenaufnahme ausgelesen werden kann, aber nur ein Teilausschnitt der LEED-Bilder in der Bildgröße der ursprünglichen Kamera dargestellt und gespeichert werden kann. Es zeigte sich außerdem, dass beide Kameras Bilder mit einer Auflösung von 12-Bit liefern können, die Hersteller-Software jedoch nur 8-Bit Informationstiefe ausnutzte. Auch bei diesem Problem gestaltete sich der Kontakt mit OCI MICROENGINEERING INC. schwierig und es war nicht möglich, eine angepasste Software-Version zu erhalten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine an die Bedürfnisse des Experiments angepasste LABVIEW-Software zur LEED-Datenaufnahme entwickelt, die in Kapitel 4.2 vorgestellt wird.

3.3 PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Die Photoelektronenspektroskopie stellt die zentrale Messmethode des Anlage dar, weshalb ihr in diesem Kapitel besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden soll. Als theoretische Aspekte werden in Abschnitt 3.3.1 zunächst die Grundlagen der Ein- und Zwei-Photonen-Photoemission behandelt, die für die Auswertung und Interpretation der Messdaten relevant sind. In Abschnitt 3.3.2 werden die Funktionsweise und die Eigenschaften des verwendeten Spektrometers, des Halbkugelanalysator PHOIBOS 100, und im darauffolgenden Abschnitt 3.3.3 dessen Kalibrierung vorgestellt. Zum Abschluss wird in Abschnitt 3.3.4 auf die besonderen Herausforderungen bei der Photoelektronenspektroskopie niederenergetischer Elektronen eingegangen.

3.3.1 THEORIE DER PHOTOEMISSION

Die Photoelektronenspektroskopie erlaubt eine direkte Untersuchung der elektronischen Bandstruktur und gehört daher zu den wichtigsten Analysemethode in der Oberflächen- und Festkörperphysik. Bereits Ende des 19. Jahrhundert wurde von Hertz und Hallwachs beobachtet, dass sich bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie das bestrahlten Material elektrisch aufladen lässt [51, 52]. Bei einer Untersuchung dieses Phänomens in einer Hochvakuum-Umgebung konnte Lenard durch Ablenkung der erzeugten Ladungsträger in einem Magnetfeld die spezifische Ladung der Teilchen bestimmen und sie schließlich als Elektronen identifizieren. Die systematische Untersuchung der Abhängigkeit des Effektes von der Frequenz und Bestrahlungsstärke stellte jedoch einen Widerspruch zum klassischen Bild des Lichts als Welle dar [53]. Der entscheidende Schritt zum Verständnis der Beobachtungen gelang Albert Einstein im Jahr 1905, der die Beschreibung des Lichts um das Photonenspiel

erweiterte [54]. Ein Elektron kann durch ein Photon im Rahmen des photoelektrischen Effekts nur aus einem Festkörper ausgelöst werden, wenn die Photonenenergie $h\nu$ größer als die Austrittsarbeit Φ des Materials ist. Man beobachtet eine maximale kinetische Energie der Elektronen von

$$E_{kin,max} = h\nu - \Phi . \quad (3.11)$$

Bezieht man die unterschiedlich starke Bindung der Elektronen im Festkörper in Form der negativ gezählten Bindungsenergie E_B mit ein, ergibt sich die Energiebilanz

$$E_{kin} = h\nu - \Phi + E_B . \quad (3.12)$$

Hierin spiegelt sich ein erstes Potential des Photoeffekts als Analysemethode wider. Durch Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen lässt sich auf ihre Bindungsenergie im Festkörper rückschließen. Voraussetzung hierfür sind jedoch eine UHV-Umgebung und geeignete Spektrometer zur energieaufgelösten Detektion der Photoelektronen. Die Anfänge der Photoelektronenspektroskopie finden sich deshalb in den 1960er Jahren. Die von Siegbahn entwickelte Methode ESCA (engl. *electron spectroscopy for chemical analysis*) nutzt die charakteristische Energie von Rumpfelektronen, um die chemische Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen [55, 56]. Aufgrund der hohen Bindungsenergien ist hierfür typischerweise Röntgenstrahlung erforderlich.

Ein weiteres Verfahren zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern stellt die Valenzbandspektroskopie dar. Zum Auslösen von Valenzelektronen genügt UV-Strahlung, es sind aber ebenso auch höhere Photonenenergien geeignet. Dabei ist zu beachten, dass die Wahl der Photonenenergie stets die kinetische Energie der Photoelektronen bestimmt und damit, resultierend aus der universellen Kurve (vgl. Kapitel 1), maßgeblichen Einfluss auf die Informationstiefe der Untersuchung hat. Die höchste Oberflächenempfindlichkeit erreicht man somit mit Photonenenergien von wenigen 10 eV. Charakteristisch für Valenzelektronen im Gegensatz zu Rumpfelektronen ist das Vorhandensein einer Dispersion $E_B(\vec{k})$, d.h. die Bindungsenergie E_B der Elektronen ist über den Wellenvektor \vec{k} richtungsabhängig. Dies kann mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (engl. *angle-resolved electron spectroscopy*, kurz: ARPES) erfasst werden. Auf geeignete Spektrometer zur energie- und winkelaufgelösten Detektion von Photoelektronen wird in Kapitel 3.3.2 genauer eingegangen.

Ein-Photonen-Photoemission im Drei-Stufen-Modell

An dieser Stelle soll ein anschauliches Modell zur quantitativen Auswertung von Photoemissionsdaten vorgestellt werden, das in dieser Arbeit zum Einsatz kommt. Es handelt sich dabei um das Drei-Stufen-Modell von Berglund und Spicer [57, 58]. Es zerlegt den Photoemissionsprozess in drei voneinander unabhängige Teilschritte. Auf die Anregung eines Elektrons im Festkörper folgt sein Transport zur Oberfläche und schließlich der Übergang des Elektrons ins Vakuum. Dabei werden jegliche Vielteilchenwechselwirkungen vernachlässigt. Auf diese Weise wird die Photoemission idealisiert zu einem Übergang zwischen zwei unendlich scharfen Bändern, deren Positionen sich auch durch das Herauslösen des Photoelektrons nicht verändern (sogenannte *sudden approximation* [59–61] und *frozen-orbital-approximation* [62]). Durch Betrachtung der Energie- und Impulserhaltung liefert das Modell einen Zusammenhang zwischen dem winkelabhängigen Photostrom und der Bandstruktur. Dies soll im Folgenden erläutert werden.

Im ersten Schritt des Drei-Stufen-Modells regt ein Photon mit Energie $h\nu$ ein Elektron von einem Anfangszustand Ψ_i mit Energie E_i in einen Endzustand Ψ_f mit Energie E_f an. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3.6 (a) skizziert. Im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung ergibt sich die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} aus Fermis Goldener Regel [59]:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | \hat{H}_{PE} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (3.13)$$

Dabei ist \hat{H}_{PE} der Anteil des Hamiltonoperators, der die Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron beschreibt. Unter gewissen Voraussetzungen vereinfacht er sich zu:

$$\hat{H}_{PE} \approx \frac{e}{m_e c} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}}, \quad (3.14)$$

mit der Elementarladung e , der Elektronenmasse m_e , der Lichtgeschwindigkeit c , dem Vektorpotential \vec{A} des Lichts und dem Elektronenimpuls \vec{p} . Diese Näherung gilt unter der Annahme reiner Ein-Photonen-Photoemission. Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass das Vektorpotential im Anregungsbereich näherungsweise konstant ist. Dies ist erfüllt, wenn die Wellenlänge des Lichts groß im Vergleich zur Informationstiefe der Photoemission ist.

Die Energieerhaltung bei der Anregung ist anhand der Deltafunktion in 3.13 ersichtlich, während die Impulserhaltung im Matrixelement $\langle \Psi_f | \hat{H}_{PE} | \Psi_i \rangle$ enthalten ist. Eine genauere Betrachtung des Photonenimpulses ergibt, dass dieser im optischen und UV-Bereich gegenüber typischen Elektronenimpulsen vernachlässigt werden kann⁸. Aufgrund der Periodizität der Bandstruktur kann sich der Elektronenimpuls bei der Anregung trotzdem um einen reziproken Gittervektor \vec{G} ändern ($\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$), ohne dass dadurch die Energieerhaltung verletzt wird. Diese Tatsache ist insbesondere für die Entstehung von *Mahan Cones* relevant und wird in Kapitel 7 detailliert behandelt.

Aus der Abhängigkeit des Matrixelements von den beteiligten Zuständen Ψ_i und Ψ_f , dem Vektorpotential \vec{A} des Lichts und dem Elektronenimpuls \vec{p} folgt, dass der Photoemissionsprozess auch wesentlich von der Anregungs- und Detektionsgeometrie abhängig ist. Die Polarisation des Lichts und die Ausrichtung der Probe beeinflussen die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} und damit den messbaren Photostrom. Dieses Phänomen wird unter dem Begriff der Matrixelementeffekte zusammengefasst. Ein schönes Beispiel hierfür ist der sp-Übergang von Ag(111), der mit der hier verwendeten Detektionsgeometrie eine starke Intensitätsasymmetrie aufweist. Dies wird in Kapitel 7 noch genauer betrachtet.

Im zweiten Schritt des Drei-Stufen-Modells bewegt sich das Elektron zur Oberfläche. In der Realität kommt es dabei durch inelastische Streuung zu Energieverlusten und Impulsänderungen, was im Photoemissionsspektrum in Form eines kontinuierlichen Sekundärelektronenuntergrunds sichtbar wird. Aus der universellen Kurve (vgl. Abbildung 1.2) ergibt sich ein Maß für die Strecke, die ein Photoelektron in Abhängigkeit von seiner kinetischen Energie ohne eine Wechselwirkung zurücklegen kann. Daraus resultiert eine gewisse Ausdringtiefe, die die Photoelektronen mit hoher Wahrscheinlichkeit ohne einen inelastischen Streuprozess überwinden können. In der folgenden Betrachtung sollen lediglich diese ungestreuten Elektronen berücksichtigt werden.

⁸In der vorliegenden Arbeit wird bei der laserbasierten Photoemission eine maximale Energie von 5,9 eV verwendet, was einem Photonenimpuls von $0,003 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht. Auch beim Einsatz der UV-Quelle mit Helium und einer Energie von 21,2 eV beträgt der Photonenimpuls lediglich $0,01 \text{ \AA}^{-1}$. Im Vergleich dazu verfügt ein freies Elektron mit einer Energie von nur 1 eV bereits über einen Elektronenimpulses von etwa $0,5 \text{ \AA}^{-1}$.

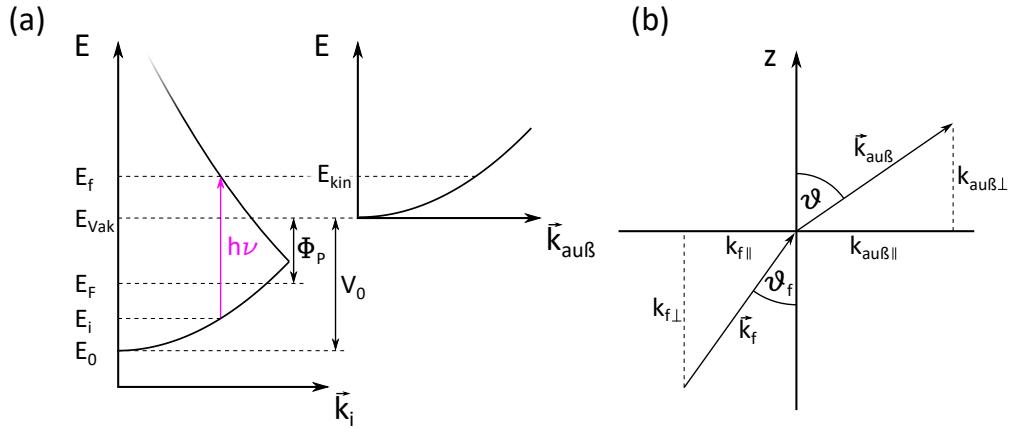


Abbildung 3.6: Photoemissionsprozess im Drei-Stufen-Modell: (a) Ein Photon mit Energie $h\nu$ regt ein Elektron im Kristall von einem besetzten Zustand E_i in einen unbesetzten Zustand E_f an. Unter Vernachlässigung inelastischer Streuprozesse bleibt die Energie des angeregten Elektrons unverändert. Nur Elektronen mit Endzustandsenergien E_f oberhalb des Vakuumniveaus E_{Vak} können den Kristall schließlich mit einer kinetischen Energie E_{kin} verlassen. (b) Brechung der Elektronenwellen beim Übergang vom Kristall ins Vakuum: Aufgrund der Translationssymmetrie des Kristalls bleibt die Parallelkomponente des Wellenvektors erhalten, während der Symmetriebrechung in senkrechter Richtung zu einer Energie- und Impulsreduktion führt.

Den letzten Schritt des Drei-Stufen-Modells bildet der Übergang des Elektrons ins Vakuum. Dieser ist nur möglich, wenn die Endzustandsenergie E_f im Kristall oberhalb des Vakuumniveaus E_{Vak} liegt und das Elektron somit die Austrittsarbeit Φ_P der Probe überwinden kann. Ein entsprechendes Energiediagramm ist in Abbildung 3.6 (a) dargestellt. Für eine möglichst einfache quantitative Beschreibung wird angenommen, dass es sich bei den Endzuständen $E_{kin}(\vec{k}_{au\beta})$ im Vakuum um freie Elektronenzustände mit der Dispersion

$$E_{kin}(\vec{k}_{au\beta}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}_{au\beta}^2}{2m_e} \quad (3.15)$$

handelt. Gleichzeitig werden auch die Elektronenzustände vor dem Oberflächendurchtritt als quasi-frei angenommen und mit einer Freien-Elektronen-Parabel beschrieben, die gegenüber dem Vakuumniveau lediglich um das sogenannte innere Potential V_0 abgesenkt ist. Anschaulich handelt es sich bei V_0 somit um eine Potentialstufe, die das Elektron für den Oberflächendurchtritt überwinden muss. Dafür muss der Anteil von E_f senkrecht zur Oberfläche größer als V_0 sein. Es ergibt sich ein endlicher Photoemissionshorizont, der im Anschluss noch quantitativ formuliert wird.

Betrachtet man analog zur Energieerhaltung die Impulserhaltung beim Oberflächendurchtritt, wird ersichtlich, dass es zu einer Brechung kommt. Die Wellenvektorkomponente senkrecht zur Oberfläche wird entsprechend der Energieänderung zum Überwinden der Potentialstufe V_0 kleiner. Gleichzeitig bleibt die Komponente parallel zur Oberfläche aufgrund der Translationssymmetrie des Kristalls bis auf einen reziproken Gittervektor \vec{G}_{\parallel} erhalten. Dies ist in Abbildung 3.6 (b) skizziert. Der Polarwinkel ϑ_f innerhalb des Kristalls ist dabei stets kleiner als der Austrittswinkel ϑ . Aus der Emissionsrichtung des Photoelektrons in Kugelkoordinaten (φ, ϑ) , wie sie in Abbildung 3.7 veranschaulicht ist, und den oben angenommenen

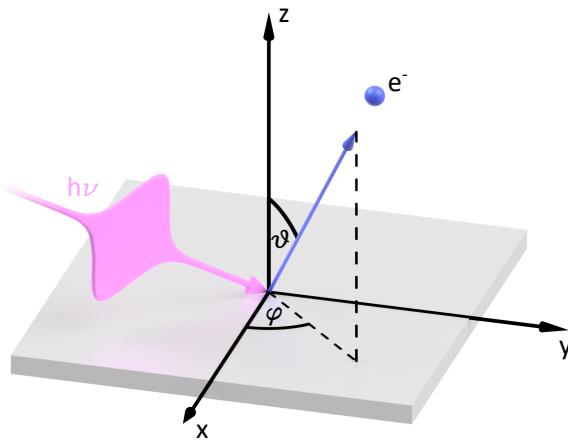


Abbildung 3.7: Die Emissionsrichtung eines Photoelektrons wird in Kugelkoordinaten ϑ und φ gemessen. In Kombination mit der kinetischen Energie des Elektrons lässt sich sein Wellenvektor \vec{k} bestimmen.

Dispersionsrelationen ergeben sich somit folgende Ausdrücke für die Parallel- und Senkrechtkomponente des Wellenvektors:

$$\vec{k}_{f\parallel} = \vec{k}_{\parallel au\beta} = \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \cdot \sin \vartheta \cdot \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

$$k_{f\perp} \approx \sqrt{k_{f\perp au\beta}^2 + \frac{2m_e V_0}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{kin} \cdot \cos^2 \vartheta + V_0)} . \quad (3.17)$$

Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen kann aus den Eigenschaften der ausgelösten Photoelektronen ($E_{kin}, \varphi, \vartheta$) auf ihren Impuls $\hbar \vec{k}_f$ vor dem Oberflächendurchtritt und somit - bis auf einen reziproken Gittervektor \vec{G} - auf ihren ursprünglichen Impuls $\hbar \vec{k}_i$ rückgeschlossen werden. Aus der Energieerhaltung 3.12 folgt gleichzeitig die Bindungsenergie E_B der Elektronen im Festkörper. Interpretiert man die Maxima im Photostrom als Bandpositionen, kann so die Bandstruktur $E_B(\vec{k}_i)$ rekonstruiert werden.

Abschließend soll das Zustandekommen des endlichen Photoemissionshorizonts kurz erläutert werden. Für den Oberflächendurchtritt muss der senkrechte Energieanteil im Kristall $E_{f,\perp}$ größer sein als die Potentialstufe V_0 . Mit Hilfe der Zusammenhänge $V_0 = E_{Vak} - E_0$ und $E_{f,\perp} = (E_f - E_0) \cos \theta_f$, die sich aus den Abbildungen 3.6 (a) und (b) ergeben, gilt somit:

$$\cos^2 \vartheta_f \geq \frac{E_{Vak} - E_0}{E_f - E_0} . \quad (3.18)$$

Zu jeder Endzustandsenergie E_f existiert folglich ein maximaler Winkel ϑ_f innerhalb des Kristalls, bis zu dem der Oberflächendurchtritt möglich ist. Durch einige Umformungen, die wiederum aus Abbildung 3.6 folgen, lässt sich Gleichung 3.18 überführen in:

$$\sin^2 \vartheta_f \leq \frac{E_f - E_{Vak}}{E_f - E_0} = \frac{E_{kin}}{E_{kin} + V_0} . \quad (3.19)$$

Dies entspricht genau der k_{\parallel} -Erhaltung beim Oberflächendurchtritt mit $\vartheta_{max} = 90^\circ$ und somit dem Grenzfall der Totalreflexion bei der Brechung des Wellenvektors an der Oberfläche [62]. Aus Gleichung 3.19 ist ersichtlich, dass sich der maximale Austrittswinkel $\vartheta_{f,max}$ und damit der detektierbare k_{\parallel} -Bereich mit zunehmender kinetischer Energie der Photoelektronen vergrößert. Diese ergibt sich wiederum aus der Wahl der Photonenenergie. Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit werden mit einer vergleichsweise geringen, maximalen Photonenenergie von 5,9 eV durchgeführt, bei der sich der endliche Photoemissionshorizont bemerkbar macht. Dies wird sich in Abschnitt 5.1 am Beispiel von Ag(111) zeigen.

Zwei-Photonen-Photoemission

Die ersten Beobachtungen des Photoeffekts und Einsteins Erklärung beziehen sich auf die Ein-Photonen-Photoemission. Es wurde zunächst angenommen, dass die Photonenenergie größer als die Austrittsarbeit sein muss, um ein Elektron aus einem besetzten Zustand unterhalb der Fermienergie in einen ungebundenen Zustand oberhalb der Vakuumenergie anzuregen, wie es in Abbildung 3.8 (a) skizziert ist. Die Energiebilanz dieses Prozesses ist durch Gleichung 3.12 gegeben. Die Anzahl der emittierten Elektronen kann im Rahmen der Fowler-DuBridge-Theorie angegeben werden [63, 64], wobei die Photoemissionsstromdichte \vec{J} proportional zur Intensität I der anregenden Strahlung ist.

Ist die Photonenenergie kleiner als die Austrittsarbeit, ist die Photoemission durch Absorption mehrerer Photonen trotzdem möglich. Bei diesem nichtlinearen Prozess spricht man allgemein von der Multi-Photonen-Photoemission (nPPE). Prominentestes Beispiel hierfür ist die 2PPE, bei der ein Elektron folglich durch die Absorption zweier Photonen emittiert wird. Der monochromatische 2PPE-Prozess ist in Abbildung 3.8 (b) veranschaulicht. Im Gegensatz zur 1PPE ist zusätzlich ein gebundener, unbesetzter Zwischenzustand E_{int} am Photoemissionsprozess beteiligt, in den ein Elektron durch Absorption eines ersten Photons angeregt wird. Durch die Aufnahme der Energie des zweiten Photons kann das Elektron die Vakuumenergie überwinden und den Festkörper verlassen. Hierin liegt die Stärke der 2PPE: Sie erlaubt den Zugang zur unbesetzten elektronischen Struktur zwischen Fermi- und Vakuumenergie. Typische Systeme, die mit Hilfe der 2PPE untersucht werden, sind Bildpotentialzustände [65–67] (siehe Abschnitt 6.1 Einschub VI) und Grenzflächenzustände [68, 69], die sich in organisch-anorganischen Adsorbatsystemen ausbilden. Über die Energieerhaltung können die Energien von Anfangs- und Zwischenzustand des Prozesses bestimmt werden:

$$E_{kin} = 2h\nu - \Phi + E_i = h\nu - \Phi + E_{int}. \quad (3.20)$$

Die 2PPE wurde bereits 1931 von Maria Göppert-Mayer theoretisch beschrieben [70]. Eine Verallgemeinerung der Fowler-DuBridge-Theorie durch Bechtel et al. [71] zeigt, dass die Photoemissionsstromdichte mit der Ordnung n des Prozesses skaliert:

$$|\vec{J}_n(\vec{r}, t)| = b_n \cdot I^n(\vec{r}, t), \quad (3.21)$$

wobei b_n als Maß für die Wahrscheinlichkeit des Prozesses zu interpretieren ist und im Falle der 2PPE durch die Nichtlinearität im Vergleich zur konventionellen 1PPE um etwa eine Größenordnung reduziert ist [72]. Zu beachten ist zusätzlich, dass die Photoemissionsstromdichte auch maßgeblich von der elektronischen Struktur des Materials abhängig ist, sodass die Wahrscheinlichkeit eines $(n+1)$ -Prozesses die des Prozesses n -ter Ordnung übersteigen kann [73,

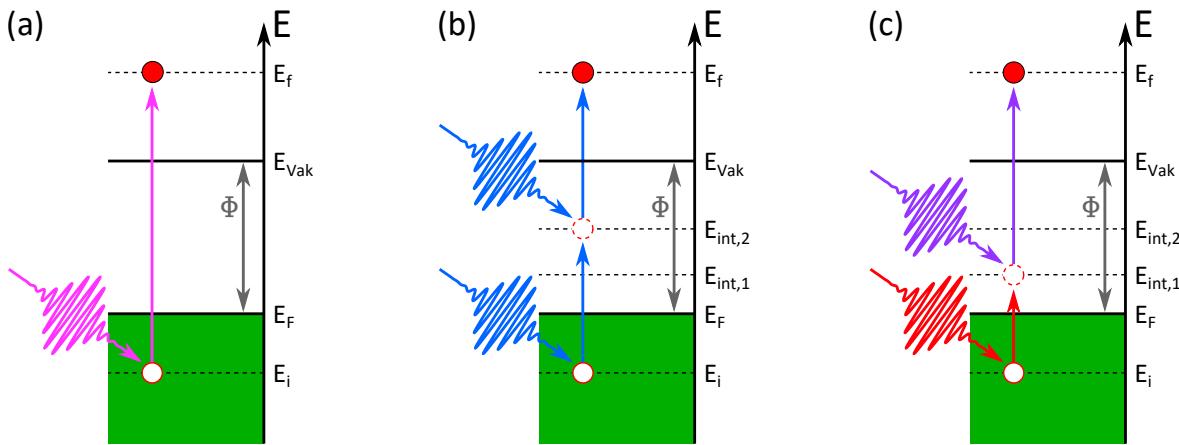


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der möglichen statischen Photoemissionsprozesse: (a) Im Falle der 1PPE erfolgt eine Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Anfangszustand E_i unterhalb der Fermienergie E_F in einen Endzustand E_f oberhalb der Vakuumenergie E_{Vak} . (b) Zur Untersuchung der unbesetzten, gebundenen elektronischen Struktur wird die in (b) dargestellte 2PPE genutzt. Ein Elektron wird durch ein erstes Photon in einen Zwischenzustand angeregt. Durch Absorption eines weiteren Photons kann das Elektron die Austrittsarbeit Φ der Probe überwinden. Die bichromatische 2PPE ist in (c) dargestellt. Ausgewählte Zwischenzustände können durch Anpassung der am 2PPE-Prozess beteiligten Photonenenergien selektiv untersucht werden.

74]. Ein nPPE-Vorgang kann prinzipiell mit einer kontinuierlichen Lichtquelle initiiert werden, wenn der energetische Abstand der beteiligten Zustände der Photonenenergie entspricht. Aufgrund der kurzen Lebensdauer von wenigen 10 fs in Zwischenzuständen [75, 76] und der endlichen Anregungswahrscheinlichkeit kann ein messbarer Photoelektronenstrom jedoch nur mit sehr hohen Durchschnittsleistungen erreicht werden, die beim Einsatz kontinuierlicher Lichtquellen auch für Metalle jenseits der Zerstörschwelle liegen. Durch die Verwendung gepulster Lichtquellen können die erforderlichen Spitzenintensitäten hingegen bei moderaten Durchschnittsleistungen erreicht werden. Damit konnten die ersten 2PPE-Experimente im Jahr 1964 von Teich et al. durchgeführt werden [77]. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lasersystem erlaubt durch seine Flexibilität hinsichtlich der erreichbaren Spitzenleistungen nPPE-Messungen in verschiedenen Modi durchzuführen. Die Besonderheiten der hauptsächlich genutzten mono- und bichromatischen 2PPE werden im Folgenden kurz diskutiert.

Bei der monochromatischen 2PPE sind Anregungs- und Abfrageenergie gleich und die Energie des Zwischenzustands ist damit eindeutig bestimmt, wie Abbildung 3.8 (b) veranschaulicht. Um den Einfluss der drei beteiligten Zustände zu identifizieren, werden typischerweise photonenergieabhängige Messungen durchgeführt. Aus dem energetischen Schiebungsverhalten der Signaturen im Spektrum kann so bestimmt werden, ob ein fester Anfangs-, Zwischen- oder Endzustand zugrunde liegt. Wie in Abbildung 3.9 illustriert ist, verschiebt sich die Signatur eines festen Anfangszustands um die Summe aus Anregungs- und Abfrageenergie, während die Signatur eines festen Zwischenzustands mit der Änderung der Abfrageenergie schiebt. Liegt hingegen ein fester Endzustand vor, bleibt die Energie der Signatur unabhängig von der Photonenenergie konstant. Bei Vorhandensein einer k_\perp -Dispersion ist bei

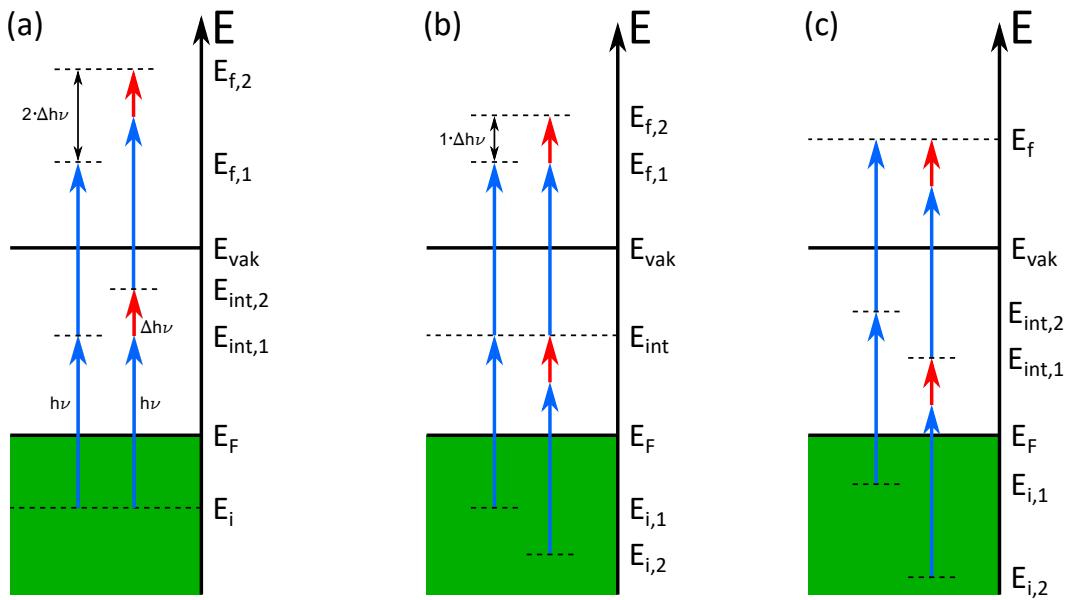


Abbildung 3.9: Verschiebungsverhalten des 2PPE-Signals in Abhängigkeit vom Charakter des zugrunde liegenden Zustands: (a) Wird unabhängig von der Photonenergie ein fester Anfangszustand abgefragt, führt eine Photonenergieänderung um $\Delta h\nu$ zu einer Änderung der Endzustandsenergie um $2 \cdot \Delta h\nu$. Entsprechend verschiebt sich die zugehörige Signatur im 2PPE-Spektrum um $2 \cdot \Delta h\nu$. (b) Ist der Zwischenzustand fest, spiegelt sich eine Photonenergieänderung $\Delta h\nu$ in einer Signaturverschiebung um $1 \cdot \Delta h\nu$ wider. (c) Bei einem festen Endzustand bleibt die Energie der Signatur unabhängig von der Photonenergie konstant.

der Interpretation des Verschiebungsverhaltens allerdings Vorsicht geboten. Ein prominentes Beispiel hierfür ist der sp-Übergang von Ag(111) [78], wie sich in Kapitel 6.1 zeigen wird.

Die Untersuchung resonanter Anregungen zwischen gewissen Anfangs- und Zwischenzuständen ist mit monochromatischer 2PPE nicht beliebig möglich. Die Photonenergie ist in diesem Fall durch die Energiedifferenz vorgegeben, ein zweites gleichartiges Photon reicht aber zum Überwinden der Vakuumenergie nicht unbedingt aus. Dieses Problem kann mit Hilfe der bichromatischen 2PPE umgangen werden. In diesem Fall werden unterschiedliche Anregungs- und Abfrageenergien genutzt, wie Abbildung 3.8 (c) skizziert. Im Vergleich zu einem monochromatischen Experiment stellt ein bichromatischer Aufbau experimentell eine größere Herausforderung dar, da mit zwei separaten Strahlen gearbeitet wird, die auf der Probe räumlich und zeitlich in Deckung gebracht werden müssen. Durch den Einbau einer Verzögerungsstrecke in einen der beiden Strahlwege sind damit direkt die Voraussetzungen für zeitaufgelöste Experimente geschaffen, auf die im folgenden Abschnitt genauer eingegangen wird.

Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Zur Untersuchung der Dynamik angeregter Ladungsträger wird die Photoelektronenspektroskopie in einem Anrege-Abfrage-Schema durchgeführt. Die elektronische Anregung der Probe erfolgt durch einen ersten Laserpuls. Mit einem zweiten Puls wird die Antwort des Systems

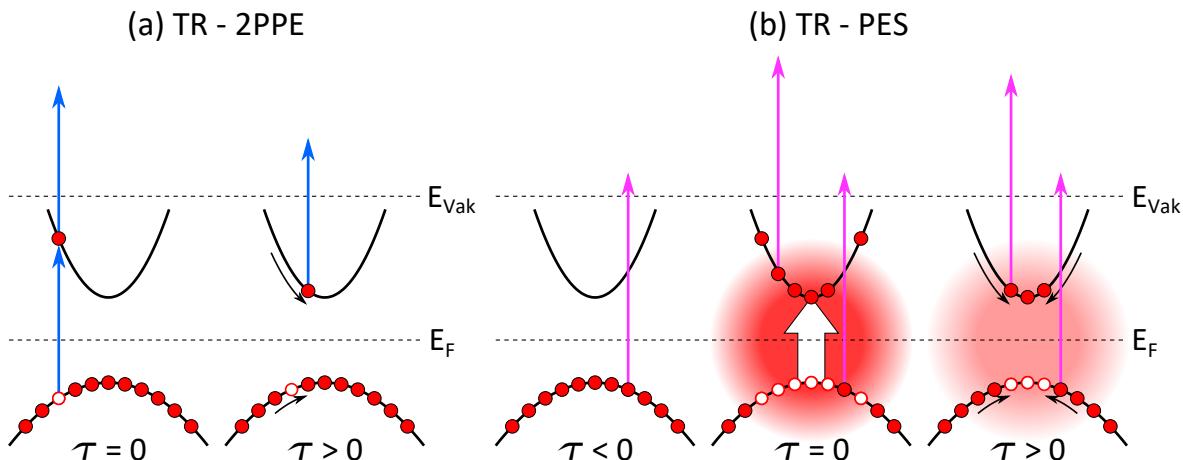


Abbildung 3.10: Photoelektronenspektroskopie im Anrege-Abfrage-Schema: (a) Bei der TR-2PPE ist die Anregungsintensität so gering, dass nur wenige Elektronen - hier beispielhaft eines - durch den ersten Puls in einen unbesetzten Zustand gebracht werden. Seine Relaxation wird mit einem zweiten Puls zeitversetzt abgefragt. (b) Bei der TR-PES werden durch einen hochintensiven Pumppulse viele Elektronen zeitgleich in unbesetzte Zustände angeregt. Mit dem Abfragepuls wird die Dynamik des Ensembles infolge der Anregung untersucht.

abgefragt [75]. Durch Variation des Zeitversatzes τ zwischen Anrege- und Abfragepuls kann die Dynamik der Ladungsträger verfolgt werden. Abhängig von den verwendeten Fluenzen und Abfrageenergien unterscheidet man, wie in Abbildung 3.10 dargestellt, zwischen der zeitaufgelösten 2PPE (engl. *time-resolved 2PPE*, kurz: TR-2PPE) und der zeitaufgelösten PES (kurz: TR-PES).

Mit Hilfe der TR-2PPE wird die Dynamik angeregter Ladungsträger bei kleinen Anregungsdichten (10^{-3} Elektronen pro Einheitszelle [79]) untersucht [80]. Die dafür verwendeten Fluenzen betragen typischerweise wenige $1 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$. Das Prinzip ist in Abbildung 3.10 (a) veranschaulicht: Ein erster Puls regt ein einzelnes Elektron von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand an, wobei seine Intensität nicht ausreicht, um das Elektron in einem 2PPE-Prozess direkt zu emittieren. Erst durch die Absorption des Abfragepulses kann das Elektron die Austrittsarbeit überwinden. Der Relaxationsprozess wird durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit kalten Ladungsträgern unterhalb der Fermienergie dominiert. Aufgrund der geringen Fluenz können Aufheizprozesse und die Streuung der angeregten Ladungsträger untereinander vernachlässigt werden [81]. In typischen TR-2PPE Experimenten wird die Lebensdauer angeregter Elektronen in Bildladungszuständen [82, 83] sowie in Adsorbatresonanzen [84–86] untersucht.

Im Gegensatz zur TR-2PPE wird bei der TR-PES ein Anregungspuls mit einer Fluenz im Bereich von $100 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$ bis einigen $1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ verwendet, sodass deutlich höhere Anregungsdichten erreicht werden (etwa 1 Elektron pro Einheitszelle). Wie Abbildung 3.10 (b) illustriert, werden viele Elektronen zeitgleich angeregt. Ihre Wechselwirkung untereinander ist nicht mehr vernachlässigbar, sodass anstelle der Relaxation eines einzelnen Elektrons hier die Dynamik des Ensembles zugänglich wird. Das Verhalten des Systems wird zeitaufgelöst in einem konventionellen 1PPE-Prozess abgefragt, sodass die Elektronendynamik sowohl in der besetzten als auch in der unbesetzten elektronischen Struktur beobachtet werden kann. Als

Abfragepuls werden beispielsweise die vierte Harmonische eines fs-Lasersystems [87], die gepulste Strahlung eines freien Elektronenlasers [88, 89] oder höhere Harmonische eines fs-Verstärkersystems [90, 91] genutzt. Durch die hohe Intensität der Anregungspulse wird die TR-PES für gewöhnlich dazu eingesetzt, ultraschnelle Dynamiken in Festkörpern jenseits des thermodynamischen Gleichgewichts zu untersuchen [92–95].

Der Vorteil des in dieser Arbeit verwendeten Lasersystems besteht darin, dass mit ihm beide Techniken durchgeführt werden können. Durch Abschwächen der beiden NOPA-Ausgänge auf wenige $\frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$ sind mono- und bichromatische TR-2PPE-Experimente mit nahezu beliebigen Wellenlängenkombinationen zwischen 250 nm bis 950 nm möglich. Gleichzeitig kann der 2H-NOPA ohne Abschwächung Intensitäten in der Größenordnung von $1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ liefern, sodass in Kombination mit einer mit dem 3H-NOPA erzeugten, vierten Harmonischen ebenso TR-PES-Experimente realisierbar sind.

3.3.2 PES MIT DEM HALBKUGELANALYSATOR PHOIBOS 100

Seit den Anfängen der PES in den 1960er Jahren wurden die Elektronenanalysatoren stetig weiterentwickelt und auf diese Weise Effizienz und Energieauflösung optimiert [49]. Für die Messung der kinetischen Energien von Elektronen werden dabei zwei unterschiedliche Ansätze genutzt. Flugzeitspektrometer basieren auf der Idee, aus der Zeit, die zwischen dem Auslösen eines Elektrons aus der Probe und seinem Auftreffen am Detektor vergeht, auf die Geschwindigkeit und somit die kinetische Energie des Elektrons rückzuschließen [96]. Sie können damit nur in Kombination mit gepulsten Lichtquellen verwendet werden. Im Gegensatz dazu gibt es die elektrostatischen Spektrometer, die Elektronen mit Hilfe elektrischer Felder nach ihrer kinetischen Energie selektieren. Dies kann in verschiedenen Geometrien realisiert werden, beginnend bei einfachen Plattenkondensatoren über Zylinder- und Kugelsegmentspektrometer bis hin zu Halbkugelanalysatoren. Die unterschiedlichen Ansätze unterscheiden sich dabei in Energieauflösung und Transmission [49, 62].

Für die winkelaufgelöste PES haben sich heutzutage Halbkugelanalysatoren mit Eintrittslinsen als leistungsstärkste elektrostatische Spektrometer durchgesetzt. Sie ermöglichen in Kombination mit einem 2D-Detektor eine effiziente Paralleldetektion von Elektronenenergie und Austrittswinkel aus der Probe [97]. Ihre einzige Einschränkung liegt darin, dass nur ein eindimensionaler Ausschnitt der Austrittswinkelverteilung zugänglich ist. Für eine Abbildung des oberflächenprojizierten zweidimensionalen reziproken Raums ist deshalb eine Drehung der Probe oder ein Verfahren des Analysators erforderlich. Seit Kurzem ist eine neue Generation von Halbkugelanalysatoren kommerziell erhältlich, mit der die zweidimensionale Austrittswinkelverteilung erfasst werden kann⁹. Hierfür ist die Eintrittslinse um eine elektrostatische Ablenkeinheit erweitert, die die zweite Winkelrichtung zugänglich macht. Diese neuen Systeme lagen jedoch außerhalb des finanziellen Rahmens für den vorliegenden Aufbau. Außerdem gab es zum Zeitpunkt der Bestellung noch keine ausreichenden Erfahrungen zu ihrer Handhabung und Zuverlässigkeit. Aus diesen Gründen wurde mit dem PHOIBOS 100 von SPECS ein herkömmlicher Halbkugelanalysator gewählt. Seine Funktionsweise und Spezifikationen sind in Einschub IV zusammengefasst. Im Folgenden werden die Detektionsgeometrie zur Photoelektronenspektroskopie, die Inbetriebnahme und Kalibrierung des PHOIBOS 100 sowie die besonderen Herausforderungen bei der Spektroskopie niederenergetischer Elektronen behandelt.

⁹Es handelt sich dabei um die Modelle DA30 von SCIENTA OMICRON und PHOIBOS SAL von SPECS.

Einschub IV: Der Halbkugelanalysator PHOIBOS 100

Beim PHOIBOS 100 handelt es sich um einen herkömmlichen Halbkugelanalysator mit Eintrittslinse, wie er in Abbildung IV skizziert ist. Die Elektronen durchlaufen zunächst ein zylindersymmetrisches Linsensystem, das zwei Aufgaben erfüllt: Einerseits kann es in verschiedenen Modi betrieben werden, die vom Hersteller kalibriert sind und die Photoelektronen nach Austrittswinkel oder -ort sortiert auf den Eintrittsspalt des darauffolgenden Halbkugelkondensators abbilden. Beim PHOIBOS 100 stehen vier verschiedene Winkelabbildungsmodi zur Verfügung. Die maximale Winkelauflösung bietet der *High Angular Dispersion*-Modus mit einem Akzeptanzbereich von $\pm 3^\circ$. Größere Winkelbereiche lassen sich mit dem *Medium Angular Dispersion*-Modus ($\pm 4^\circ$) und dem *Low Angular Dispersion*-Modus ($\pm 7^\circ$) erfassen. Der größtmögliche Winkelbereich von $\pm 13^\circ$ kann schließlich mit dem *Wide Angle Mode* untersucht werden. Zusätzlich kann zwischen verschiedenen Ortsabbildungsmodi gewählt werden. Im Rahmen dieser Arbeit kommt davon der *High Magnification 2*-Modus zum Einsatz, der sich als wertvolles Hilfsmittel zur Fokuspunktjustage erwiesen hat (vgl. Abschnitt 3.3.3). Andererseits findet in der Eintrittslinse aufgrund einer Potentialdifferenz V_0 zwischen Probe und Eintrittsspalt ebene des Halbkugelanalysators eine Energieretardierung statt. Auf diese Weise wird das Spektrum so verschoben, dass Elektronen mit der gewünschten Mittenenergie E_{cent} auf die sogenannte Passenergie E_{pass} beschleunigt werden:

$$E_{pass} = E_{cent} + eV_0 . \quad (\text{IV.1})$$

Mit Hilfe eines Eintrittsspalts vor dem Halbkugelkondensator wird aus der radialsymmetrischen Elektronenverteilung nach Durchlaufen der Eintrittslinse ein eindimensionaler Schnitt herausgegriffen, der in den Kondensator eintreten kann. Dort herrscht ein radiales Potential $V(r)$, das so gewählt ist, dass Elektronen mit der Passenergie den Analysator auf der Mittenbahn mit Radius r_0 und Potential V_0 durchqueren. Aus diesem Potentialverlauf ergibt sich näherungsweise folgende Abbildungsfunktion des Halbkugelanalysators [99]:

$$\frac{r_a - r_0}{r_0} = 2 \cdot \frac{E_{ret} - E_{pass}}{E_{pass}} - 2 \cdot \alpha_0^2 - \frac{r_e - r_0}{r_0} . \quad (\text{IV.2})$$

Dabei sind r_e und r_a die Radien der Elektronenbahn in der Eintritts- und Austrittsspaltebene, der Winkel α_0 beschreibt die Abweichung vom senkrechten Eintritt in den Analysator und E_{ret} ist die retardierte Elektronenenergie, mit der die Elektronen in den Analysator eintreten. Aus dem ersten Term in Gleichung IV.2 wird ersichtlich, dass der radiale Auftreffpunkt

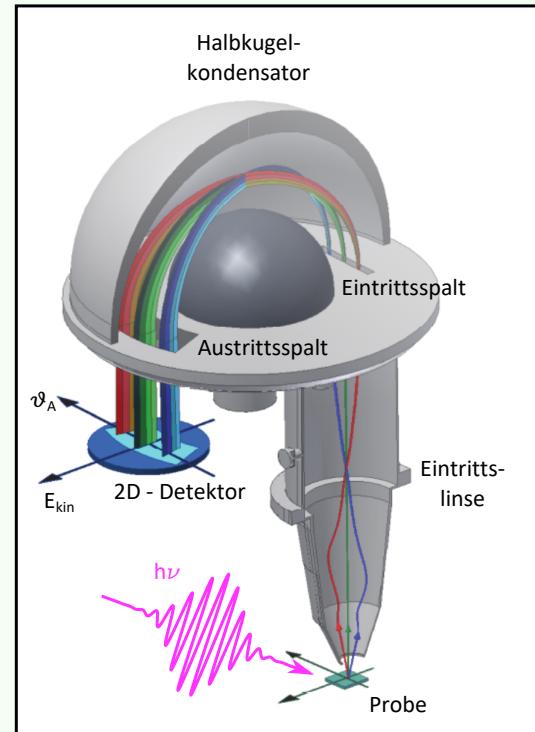


Abb. IV: Schematischer Aufbau eines hemisphärischen Elektronenanalysators (nach [98]).

am Austrittsspalt linear von der retardierten kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Aufgrund der endlichen Größe des Austrittspalts, die beim PHOIBOS 100 $39\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ beträgt, kann ein endlicher Energiebereich von $E_{cent} \pm 0,1 \cdot E_{pass}$ simultan detektiert werden. Es ist jedoch zu beachten, dass der α_0^2 -Term in der Abbildungsfunktion bei einer Abweichung vom senkrechten Eintritt in radialer Richtung zu einer asymmetrischen Abbildung führt, sodass in der energiedispersiven Richtung lediglich ein Fokus 1. Ordnung vorliegt.

Der letzte Term in Gleichung IV.2 bewirkt, dass senkrecht zur energiedispersiven Richtung die Elektronenverteilung aus der Eintrittsspalt ebene lediglich invertiert auf den Austrittsspalt abgebildet wird. Hier liegt folglich ein idealer Fokus vor. Ein Eintrittsspalt mit Krümmungsradius r_0 behält bei der Abbildung seine Krümmung bei, sodass gleiche Energien auf Kreisausschnitte abgebildet werden. Der PHOIBOS 100 verfügt stattdessen über Eintrittspalte mit Krümmungsradien $r_0/2$. Sie haben den Vorteil, dass sie näherungsweise zu geraden Äquieneingelinien in der Austrittsspalt ebene führen, was die Datenauswertung vereinfacht [100].

Am Austrittsspalt des Analysators ist beim Betrieb in winkelabbildenden Modi mit der Intensitätsverteilung $I(E, \vartheta_A)$ direkt eine Art Bandstruktur sichtbar, die mit einem Detektor aufgenommen werden kann. Die Detektionseinheit besteht beim PHOIBOS 100 aus einer *Chevron-MCP*, in der die Photoelektronen mit einer Spannung von maximal 1550 V vervielfacht werden, bevor sie mit einer Spannung von 2500 V auf einen Phosphorschirm beschleunigt werden. Das Detektorbild wird schließlich mit einer SENSICAM QE von PCO aufgenommen. Die Vergrößerung des Objektivs ist dabei mit $M = 4,5$ so gewählt, dass der Austrittsspalt das Kamerabild von 1376×1040 Pixeln bestmöglich ausfüllt. Um die zentrierte Ausrichtung der CCD-Kamera zu überprüfen, verfügt der PHOIBOS 100 über einen speziellen Austrittsspalt mit fünf äquidistanten, parallelen Öffnungen à $0,3\text{ mm} \times 20\text{ mm}$.

Die Energieauflösung des Halbkugelanalysators folgt aus der Halbwertsbreite seiner Abbildungsfunktion [101]:

$$\Delta E \approx E_{pass} \cdot \left(\frac{s}{2r_0} + \frac{\alpha_{max}^2}{4} \right) \leq 1.5 \cdot E_{pass} \cdot \frac{s}{2r_0}. \quad (\text{IV.3})$$

Sie lässt sich durch die Wahl der Passenergie und der Eintrittsspaltbreite s beeinflussen und ist von beiden Größen linear abhängig. Beim PHOIBOS 100 stehen sechs verschiedene Eintrittspalte mit Breiten zwischen $0,1\text{ mm}$ und 7 mm zur Verfügung^a. In die Energieauflösung ΔE geht mit α_{max} des Weiteren die maximale Abweichung vom senkrechten Eintritt ein, die vom verwendeten Modus der Eintrittslinse und der Retardierung E_{cent}/E_{pass} abhängig ist [99]. Der Term beträgt typischerweise maximal $0.5 \cdot E_{pass} \cdot \frac{s}{2r_0}$, woraus sich die obere Grenze für ΔE ergibt [102].

Aus Gleichung IV.3 wird ein entscheidender Vorteil der Energieretardierung ersichtlich: Im Gegensatz zu Spektrometern ohne Retardierung, bei denen die relative Energieauflösung $\Delta E/E$ konstant ist, ist die Auflösung in diesem Fall unabhängig von der ursprünglichen Elektronenenergie E [49]. Durch Variation von V_0 bei konstantem E_{pass} kann somit ein beliebiger Energiebereich mit konstanter Energieauflösung ΔE spektroskopiert werden. Die Herausforderung besteht darin, dass das Abbildungsverhalten der Eintrittslinse trotz der unterschiedlichen Retardierung möglichst unverändert bleiben sollte [49].

^aZusätzlich verfügt der PHOIBOS 100 für Justagezwecke über zwei kreisförmige Eintrittsspalte mit Durchmessern von 1 mm und 3 mm .

Detektionsgeometrie

Mit dem Halbkugelanalysator ist ein eindimensionaler Ausschnitt des reziproken Raums zugänglich, der sich aus der Ausrichtung der Probe in Bezug auf den Eintrittsspalt des Analysators ergibt. Diese Detektionsgeometrie ist in Abbildung 3.11 skizziert. Dargestellt sind die einfallende Strahlung und die Eintrittslinse des Analysators, die einen Winkel von 45° einschließen. Die Probe ist in Form einer hexagonalen Brillouinzone, wie sie im Fall von Ag(111) vorliegt, gezeigt. Der Eintrittsspalt des Analysators ist horizontal ausgerichtet und auf die Brillouinzone projiziert. Diese Projektion kennzeichnet den zugänglichen Bereich des reziproken Raums. Der mitgemessene Winkel der Photoelektronen entspricht folglich ihrem Polarwinkel ϑ (vgl. Abbildung 3.7).

Mit Hilfe der zwei Rotationsfreiheitsgrade des Manipulators kann die Probe gedreht und der Messbereich auf diese Weise relativ zur Brillouinzone verschoben werden. Durch eine Polardrehung um die Manipulatorachse, die senkrecht zum Eintrittsspalt des Analysators ausgerichtet ist, ändert sich der erfassbare Polarwinkelbereich. Dies entspricht in der Brillouinzone einer Verschiebung des Schnitts parallel zum Spalt, wie sie mit den Pfeilen in Abbildung 3.11 angedeutet ist. Eine Azimutaldrehung um die Achse parallel zur Eintrittslinse, die im Idealfall einer unverkippten Probe mit der Probenormalen übereinstimmt, rotiert hingegen Brillouinzone und Messbereich gegeneinander. Auf diese Weise können unterschiedliche Richtungen in der Brillouinzone untersucht werden.

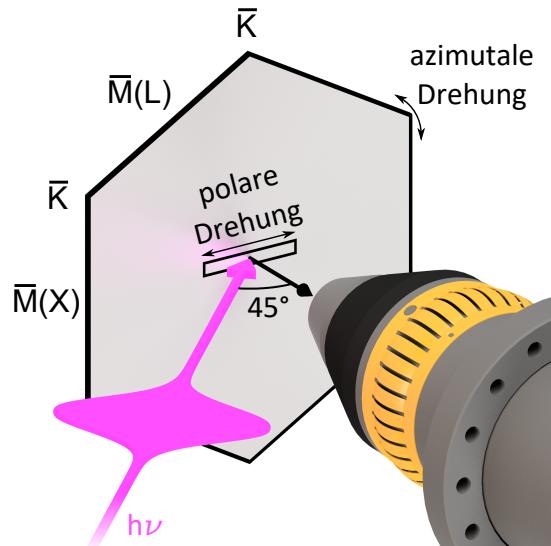


Abbildung 3.11: Darstellung der Detektionsgeometrie im reziproken Raum am Beispiel der hexagonalen Brillouinzone von Ag(111): Mit dem Eintrittsspalt des Analysators, dessen Projektion auf die Brillouinzone gezeigt ist, kann ein endlicher Schnitt im reziproken Raum simultan erfasst werden. Durch Probendrehung werden der Schnitt und die Brillouinzone relativ zueinander verschoben. Eine Polardrehung macht unterschiedliche Polarwinkelbereiche zugänglich, während die Azimutaldrehung die Ausrichtung des Schnitts in der Brillouinzone bestimmt.

Über Gleichung 3.16 können aus den kinetischen Energien¹⁰, den mitgemessenen Polarwinkeln ϑ und dem Azimutwinkel φ die Wellenvektoren $k_{||}$ der Photoelektronen berechnet werden. Für den Fall, dass die Probennormale in Analysatorrichtung ausgerichtet ist, wird ein symmetrischer Schnitt um die Normalenrichtung erfasst. Der zugehörige $k_{||}$ -Bereich ergibt sich aus dem maximalen Akzeptanzwinkel $\pm\vartheta_{max}$ des Winkelabbildungsmodus und der kinetischen Energie E_{kin} über

$$k_{||max} = \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \cdot \sin \vartheta_{max}. \quad (3.22)$$

Für eine Untersuchung von Ag(111) im *Wide Angle Mode* mit der maximalen Photonenergie des Lasersystems von 5,9 eV ergibt sich $k_{||max} = \pm 0,13 \text{ \AA}^{-1}$. Dies entspricht nur einem recht kleinen Ausschnitt der hexagonalen Oberflächen-Brillouinzone. Der weiter außen liegende $k_{||}$ -Bereiche wird durch eine Polardrehung des Manipulators zugänglich, indem ein asymmetrischer Bereich um die Probennormale erfasst wird. Dabei ist zu beachten, dass der detektierbare $k_{||}$ -Bereich stets durch den endlichen Photoemissionshorizont beschränkt bleibt (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Eine Untersuchung des kompletten zweidimensionalen $k_{||}$ -Raums ist mit dem vorliegenden Aufbau nur durch eine kleinschrittige Azimutdrehung der Probe mit Hilfe des Manipulators möglich. Diese ist sehr zeitaufwendig, typischerweise aber nicht erforderlich. Stattdessen sind oftmals nur ausgewählte Azimutwinkel entsprechend den Hochsymmetrierichtungen der Probe von Interesse. Für die Einstellung dieser Richtungen ist die LEED-Einheit sehr hilfreich: Anhand des Beugungsbildes kann die Probe sehr genau ($\pm 0,5^\circ$) ausgerichtet werden. Da LEED-Einheit und Halbkugelanalysator beide an der Analysekammer montiert sind, muss die Probe für den Wechsel zwischen den beiden Methoden lediglich um 135° in Polarrichtung gedreht werden, wobei die Azimutaleinstellung entsprechend der gewünschten Hochsymmetrierichtung erhalten bleibt.

3.3.3 KALIBRIERUNG DES SPEKTROMETERS

Verfahren zur Fokuspunktjustage

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Verfahren zur täglichen Fokuspunktjustage entwickelt. Um Abbildungsfehler der Eintrittslinse zu minimieren, müssen sich die Probenoberfläche und der Laserspot im Fokuspunkt des Linsensystems befinden. Der Analysator ist so montiert, dass dieser Punkt in der Kammermitte liegt. Die Probe wird deshalb im ersten Schritt mit Hilfe zweier Justagelaser, deren Strahlen sich im Kammermittelpunkt schneiden, positioniert. Zur Spotjustage wird anschließend der ortsabbildende *High Magnification 2*-Modus genutzt. Im zugehörigen Detektorbild sieht man einen Streifen parallel zur energiedispersiven Richtung, wie es in Abbildung 3.12 anhand von Beispelspektren an Ag(111) veranschaulicht ist. Der Fall (a) zeigt die optimale Justage, bei der der Streifen mittig in ortsdispersiver Richtung liegt und maximale Intensität besitzt. Das zugehörige Spektrum im winkelauflösten *Wide*

¹⁰Es ist zu berücksichtigen, dass sich die gemessene kinetische Energie auf das Vakuumniveau des Analysators bezieht. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe und Analysator (Φ_P und Φ_A) unterscheiden sich die kinetischen Energien auf Proben- und Analysatorseite ($E_{kin,P}$ und $E_{kin,A}$). In Gleichung 3.16 muss die kinetische Energie auf der Probenseite eingesetzt werden, die sich aus der Energieerhaltung $E_{kin,P} = E_{kin,A} + \Phi_A - \Phi_P$ ergibt.

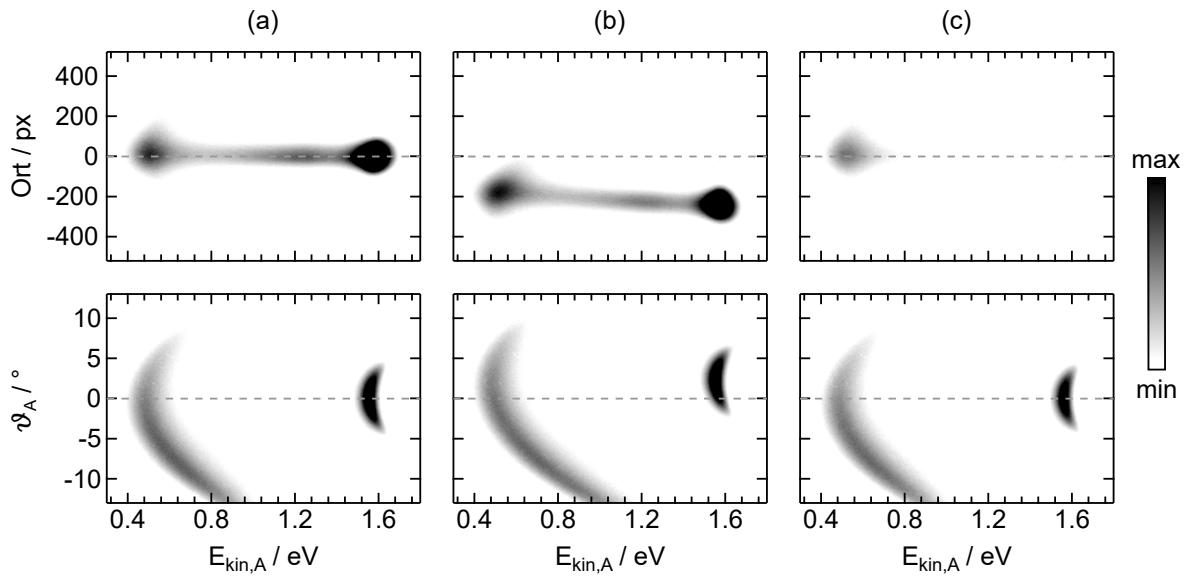


Abbildung 3.12: Veranschaulichung der Fokuspunktjustage am Beispiel von Ag(111) mit $h\nu = 5,9 \text{ eV}$: (a) Bei der optimalen Justage ist im *High Magnification 2*-Modus ein mittiger Streifen mit maximaler Intensität sichtbar. Das zugehörige Spektrum im *Wide Angle Mode* ist symmetrisch um $\vartheta_A = 0^\circ$. (b) Eine Abweichung des Spots vom Fokuspunkt in die orts- bzw. winkeldispersiven Richtungen äußert sich in entsprechenden Verschiebungen der Signaturen in den Spektren. (c) Weicht der Spot senkrecht zur orts- bzw. winkeldispersiven Richtung vom Fokuspunkt ab, ist in beiden Modi die Intensität reduziert, aber es sind (bei moderater Dejustage) keine Formänderungen oder Verschiebungen in den Spektren zu beobachten.

Angle Mode ist in diesem Fall symmetrisch¹¹. Bewegt man den Laserspot in die ortsdispersive Richtung über die Probe, spiegelt sich dies im *High Magnification 2*-Modus direkt in einem Schieben des Streifens im Detektorbild wider. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.12 (b) gezeigt. Hier wird ersichtlich, dass eine Dejustage des Spots in dieser Richtung auch die Winkelabbildung beeinflusst: Die Bänder sind im *Wide Angle Mode* in die winkeldispersiven Richtungen verschoben, wie es sonst bei einer Polardrehung der Probe zu beobachten ist. Eine Spotverschiebung in die zweite, dazu senkrechte Richtung kann nicht direkt abgebildet werden. Hier wird stattdessen die Gesamtzählrate des Detektorbilds zur Justage ausgenutzt und im *High Magnification 2*-Modus maximiert. Abbildung 3.12 (c) zeigt den zugehörigen dejustierten Fall: Die Gesamtintensitäten sind in beiden Modi im Vergleich zu den Spektren in (a) reduziert, es treten im *Wide Angle Mode* im Gegensatz zum Fall (b) aber keine Bandverschiebungen auf.

Mit Hilfe des letzten Spiegels vor der Analysekammer, der den Laserstrahl in Richtung Probe lenkt, kann die Fokuspunktjustage täglich ohne großen Zeitaufwand durchgeführt werden.

¹¹Die Intensitätsasymmetrie des sp-Übergangs ist auf Matrixelementeffekte zurückzuführen.

Spulenstrom I_{coil}

Um den Einfluss von Restmagnetfeldern nicht nur in der Analysekammer, sondern auch im Halbkugelanalysator zu minimieren, ist die äußere Hemisphäre des PHOIBOS 100 mit einer Spule zur Erzeugung eines Ausgleichsfelds ausgestattet. Für die Kompensation werden Spulenströme in der Größenordnung von $\pm 10 \text{ mA}$ benötigt [101]. Der von SPECS vorgeschlagene Wert wurde im Rahmen dieser Arbeit überprüft, um die bestmögliche Einstellung für die vorliegende Laborumgebung zu ermitteln. Eine optimale Kompensation ist dann erreicht, wenn Elektronen, die mittig durch den Eintrittsspalt in den Halbkugelkondensator eintreten, für alle Energien auch mittig auf den Austrittsspalt abgebildet werden. Im Detektorbild ist dann ein mittiger Streifen parallel zur energiedispersiven Richtung sichtbar. Um den Spulenstrom zu kalibrieren, wird ein kreisförmiger Eintrittsspalt verwendet und Mitten- und Passenergie werden so gewählt, dass ein möglichst durchgehender Streifen vorhanden ist. Schließlich wird der Wert von I_{coil} bestimmt, mit dem der Streifen für alle typischerweise verwendeten Passenergien ungekrümmt und mittig im Detektorbild bleibt. Diese Kalibrierung führte für den Passenergierbereich von 5 eV bis 15 eV zu einem Spulenstrom von -6 mA .

FD-Parameter

Die Potentiale der beiden Halbkugelektroden, die für eine bestimmte Kombination aus E_{cent} und E_{pass} nötig sind, ergeben sich aus dem radialen Potentialverlauf $V(r)$ des Halbkugelanalysators

$$V(r) = \frac{2E_{pass}}{e} \cdot \left(\frac{r_0}{r} - 1 \right) + V_0 \quad (3.23)$$

mit den Elektrodenradien $r = r_{inn}$ und $r = r_{au\beta}$. Sie lassen sich unter Annahme der idealen Radien berechnen, die im Fall des PHOIBOS 100 $r_{inn} = 0.75r_0$ und $r_{au\beta} = 1.25r_0$ betragen. In der Realität gibt es allerdings durch herstellungsbedingte mechanische Toleranzen minimale Abweichungen der Elektrodenradien von den theoretischen Werten, die zu Abbildungsfehlern in der energiedispersiven Richtung führen. Dies lässt sich mit Hilfe der sogenannten FD-Parameter (engl. *focus displacement*) korrigieren [103].

Durch Kombination der Gleichungen IV.1 und 3.23 können die Potentiale der inneren und äußeren Hemisphäre geschrieben werden als:

$$e \cdot V(r_{inn}) = E_{pass} \cdot \frac{(2+g)}{(2-g)} - E_{cent} \quad (3.24)$$

$$e \cdot V(r_{au\beta}) = E_{pass} \cdot \frac{(2-g)}{(2+g)} - E_{cent} \quad (3.25)$$

$$\text{mit } g = \frac{r_{au\beta} - r_{inn}}{r_0} \quad (3.26)$$

wobei g als *relative gap* bezeichnet wird. Die FD-Parameter werden nun genutzt, um ein effektives *relative gap* der Form $g_{eff} = g + FD$ zu erzeugen. In den Gleichungen 3.24 und 3.25 wird dieser korrigierte Wert anstelle von g genutzt. Die Korrektur wird einerseits für die beiden Halbkugeln mit einem Parameter FD1 und andererseits für die beiden Jostplatten¹²

¹²Die Jostplatten befinden sich in der Eintrittsspaltebene und ihre Potentiale können separat von denen der beiden Halbkugelektroden eingestellt werden. Sie dienen zur Unterdrückung von Randfeldeffekten.

mit einem Parameter FD2 vorgenommen. Für gewöhnlich werden für beide Parameter die gleichen Werte verwendet.

Zur Bestimmung der Parameter wird eine dominante spektrale Signatur ausgenutzt, deren energetische Position sich eindeutig bestimmen lässt. Als Mittenenergie des Spektrums wird die Energie der Signatur gewählt, sodass die zugehörigen Elektronen gerade auf die Passenergie retardiert und mittig auf den Austrittsspalt abgebildet werden. Beginnend bei kleiner Passenergie wird diese sukzessive erhöht. Führt dies zu einer Energieverschiebung der Signatur, ist die Energieabbildung noch nicht korrekt und die FD-Parameter müssen angepasst werden. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis bei einer Änderung der Passenergie keine energetische Verschiebung mehr zu beobachten ist. Für den hier vorgestellten Aufbau wurden die Parameter zu $FD1 = FD2 = 0.0032$ bestimmt.

Energieauflösung

Wie in Abschnitt 3.3.4 noch genauer erläutert wird, wurden alle Messungen für diese Arbeit mit einer Vorspannung (engl. *bias voltage*) von -10 V zwischen Probe und Analysator durchgeführt. Um den Einfluss dieses Vorgehens auf die Energieauflösung zu überprüfen, wurde die im Aufbau erreichbare Auflösung experimentell bestimmt. Damit die Vergleichbarkeit mit den später vorgestellten PES-Messungen am Adsorbatsystem SnPc/Ag(111) gewährleistet ist, wurde für die Kalibrierung der Energieauflösung die vierte Harmonische des ORPHEUS-N-3H genutzt. Ihre spektrale Breite beträgt $\Delta\lambda_{FHG} = 1,15$ nm bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda_{FHG} = 210$ nm, woraus sich eine energetische Halbwertsbreite von $\Delta E_{FHG} = 32$ meV ergibt. Mit dieser Lichtquelle wurde die energetische Breite der Fermikante eines polykristallinen Silberkristalls untersucht. Bei bekannter Temperatur und spektraler Breite der Lichtquelle kann so die Energieauflösung $\Delta E(s, E_{pass})$ des Spektrometers bestimmt werden.

Exemplarisch sind in Abbildung 3.13 zwei Spektren bei unterschiedlichen Eintrittsspaltbreiten gegenübergestellt, die beide mit einer Passenergie von $E_{pass} = 10$ eV aufgenommen wurden. Die aus diesen Spektren extrahierten Energieverteilungskurven (engl. *energy distribution curve*, kurz: EDC) sind im unteren Teil der Abbildung als rote Kurven gezeigt und

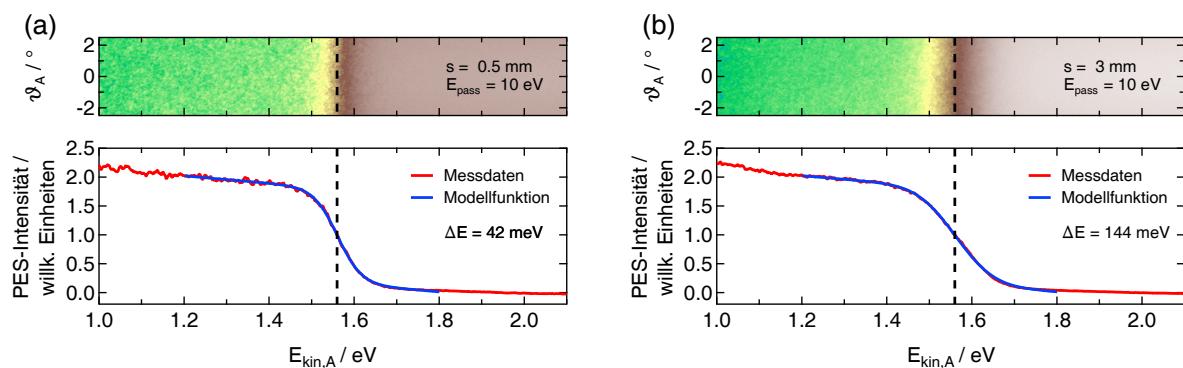


Abbildung 3.13: Fermikante von polykristallinem Silber und zugehörige Energieverteilungskurve bei zwei verschiedenen Eintrittsspaltbreiten s des Halbkugelanalysators. Die Passenergie beträgt in beiden Fällen 10 eV. Die Messdaten (rot) sind mit der im Text beschriebenen Modellfunktion (blau) genähert, woraus sich die jeweils angegebenen Werte ΔE für die Energieauflösung des Analysators ergeben.

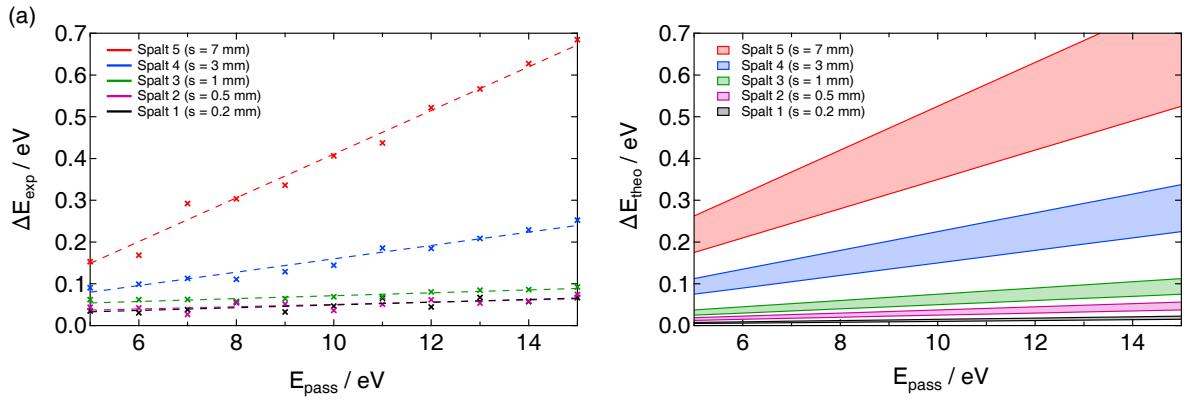


Abbildung 3.14: Energieauflösung des PHOIBOS 100 in Abhängigkeit von der Eintrittsspaltenbreite und der Passenergie durch (a) experimentelle Bestimmung an polykristallinem Silber und (b) theoretische Berechnung nach Gleichung IV.3. Die experimentell ermittelten Werte bei konstanter Spaltbreite sind jeweils durch Geraden genähert. Für die drei größeren Eintrittsspalte liegen die Verläufe innerhalb des theoretisch erwarteten Bereichs. Bei kleineren Spaltbreiten kommt es durch die endliche Bandbreite des Lasers zu Abweichungen.

ergeben sich durch Integration über den Winkelbereich von $\pm 0,5^\circ$ um die Normalenrichtung. Als Fit-Modell wurde die Faltung einer Fermiverteilung bei 300 K mit der Abbildungsfunktion des Spektrometers und der Einhüllenden des Laserpulses verwendet, wobei die beiden letzteren als gaußförmig angenommen wurden. Als weiterer Fit-Parameter geht ein linearer Untergrund in das Modell ein. Die resultierenden Näherungen sind im unteren Teil von Abbildung 3.13 als blaue Kurven eingezeichnet.

Typische Passenergien, die in dieser Arbeit verwendet werden, betragen 5 eV bis 15 eV. Für diesen Energiebereich wurden für fünf verschiedene Spaltbreiten zwischen 0,2 mm und 7 mm jeweils Spektren der Fermikante aufgenommen und die Energieauflösung des Spektrometers mit dem vorgestellten Fit-Modell bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.14 (a) zusammengefasst. Der Verlauf bei konstanter Spaltbreite ist jeweils durch eine Gerade genähert. Zum Vergleich sind in Abbildung 3.14 (b) die nach Gleichung IV.3 berechneten, theoretisch erreichbaren Energieauflösungen gezeigt. Die endlichen Bereiche ergeben sich aus der Unsicherheit des α_{\max} -Terms.

Für Spaltbreiten von 1 mm bis 7 mm liegen die experimentellen Kurven innerhalb der theoretischen Bereiche. Bei den beiden kleinsten Spalten hängt die experimentelle Energieauflösung zwar auch linear von der Passenergie ab, jedoch lässt sich eine minimale Auflösung von etwa 30 meV auch bei Verkleinerung der Spaltbreite nicht unterschreiten. Dies ist auf die Faltung mit der spektralen Breite des Laserpulses von 32 meV zurückzuführen. Für die beiden kleinsten Eintrittsspalte liegt die theoretische Energieauflösung des Spektrometers deutlich unterhalb der Laserhalbwertsbreite. In diesem Fall wird die Faltung vom Beitrag des Laserpulses dominiert, sodass der vergleichsweise geringe Beitrag des Spektrometers nicht aufgelöst werden kann¹³.

¹³Für die kleinste Spaltbreite von $s = 0,2$ mm beträgt die theoretische Energieauflösung des Spektrometers bei einer Passenergie von 15 eV beispielsweise 15 meV. Daraus ergibt sich für die Faltung eine Breite von lediglich 35 meV, die sich somit nur um 3 meV vom Beitrag des Lasers unterscheidet.

Die Messungen konnten somit zeigen, dass die Energieauflösung des Spektrometers den theoretischen Erwartungen entspricht. Bei der Auswahl der Spaltbreite und Passenergie sollte jedoch stets berücksichtigt werden, dass die Gesamtauflösung durch die endliche Bandbreite der Laserpulse begrenzt bleibt. Aus diesem Grund wurden alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit mit einer Eintrittsspaltbreite von 0,5 mm durchgeführt.

3.3.4 SPEKTROSKOPIE NIEDERENERGETISCHER ELEKTRONEN

Eine besondere Herausforderung der niederenergetischen Elektronenspektroskopie ergibt sich aus der geringen kinetischen Energie der Photoelektronen. Bei der in dieser Arbeit durchgeführten laserbasierten PES liegt sie im Bereich von 0 eV bis 5 eV, abhängig von der verwendeten Photonenenergie und Austrittsarbeit der Probe. In diesem Energiebereich sind Elektronen besonders anfällig für Störfelder, wie sich durch eine Abschätzung zeigen lässt. Wie in Abbildung 3.15 (a) veranschaulicht, wird ein Elektron betrachtet, das aus einer Probe emittiert wird und sich parallel zur Probennormale in Richtung Analysator bewegt (z-Richtung). Durch ein konstantes magnetisches Feld B_x , das senkrecht zur Ausbreitungsrichtung orientiert sei (x-Richtung), wirkt eine Lorentzkraft auf das Elektron und lenkt es in y-Richtung ab. Die Ablenkung Δs_y kann abgeschätzt werden zu

$$\Delta s_y = \frac{e \cdot s_z^2}{\sqrt{8m_e}} \cdot \frac{B_x}{\sqrt{E_{kin}}} , \quad (3.27)$$

wobei s_z der Abstand zwischen Probe und Eintrittslinse des Analysators ist und beim vorliegenden Aufbau 4 cm beträgt. In Abbildung 3.15 (b) ist die Ablenkung der Elektronen beim Erreichen der Eintrittslinse in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für verschiedene magnetische Feldstärken gezeigt. Unabhängig von der Magnetfeldstärke nimmt die Ablenkung bei Verkleinerung der Elektronenenergie zu. Für eine exemplarische Elektronenenergie von 0,5 eV¹⁴ ist für ein Magnetfeld in der Größenordnung des Erdmagnetfelds von 50 µT¹⁵ eine Ablenkung von bis zu 17 mm möglich. Dies würde zu einer starken Verfälschung der Elektronentrajektorien führen und eine korrekte winkelaufgelöste Messung unmöglich machen.

Bei der Planung des Aufbaus wurden deshalb alle Maßnahmen ergriffen, um Störfelder innerhalb der UHV-Anlage so gering wie möglich zu halten. In Kooperation mit SPECS wurde die Analysekammer als μ -Metallkammer konzipiert, um ein Eindringen von Magnetfeldern durch die Vakuumflansche zu minimieren. Des Weiteren verfügt der Analysator über eine μ -Metall-Manschette sowie über Helmholtz-Spulen zur Kompensation von Magnetfeldern innerhalb der Halbkugeln. Die kombinierte AES-LEED-Optik sowie die UV-Quelle können durch eine lineare Translation aus der Analysekammer herausgefahren werden. Der Manipulator wurde außerdem in einer speziellen nicht-magnetischen Ausführung gefertigt. Die komplette Anlage befindet sich schließlich in einem ausreichend großen Abstand zum magnetischen Lasertisch [104].

Zur Kontrolle des Restmagnetfeldes innerhalb der Anlage wurde eine empfindliche Hall-Sonde von SPECS genutzt. Es zeigte sich, dass durch die getroffenen Maßnahmen das magnetische Restfeld gegenüber dem Erdmagnetfeld zwar deutlich reduziert, aber nicht komplett

¹⁴In dieser Größenordnung liegt die Energie der Photoelektronen des sp-Übergangs von Ag(111), wenn wie in dieser Arbeit eine Photonenenergie von 5,9 eV verwendet wird.

¹⁵In der Präparationskammer beträgt das Restfeld durch verschiedene magnetische UHV-Komponenten sogar etwa 80 µT.

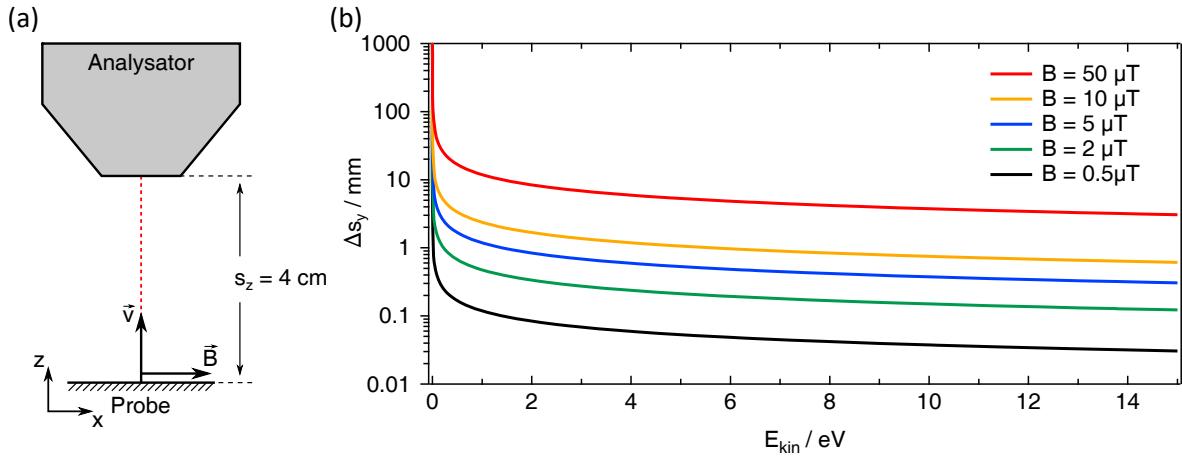


Abbildung 3.15: Einfluss von Magnetfeldern auf niederenergetische Elektronen: (a) Zur Abschätzung wird ein Photoelektron betrachtet, das mit einer Geschwindigkeit \vec{v} in z -Richtung aus der Probe emittiert wird. Auf der Strecke s_z , die es bis zur Eintrittslinse des Analysators zurücklegen muss, ist es einem Restmagnetfeld \vec{B} in x -Richtung ausgesetzt und wird durch die Lorentzkraft in y -Richtung abgelenkt. Das Feld wird senkrecht zur Austrittsrichtung angenommen, um die maximale Ablenkung abzuschätzen. (b) Ablenkung Δs_y an der Eintrittslinse in Abhängigkeit von der kinetischen Energie des Elektrons für verschiedene Magnetfeldstärken.

eliminiert werden konnte. Abhängig von der Sondenposition in der Analysekammer wurde ein Feld von $0,5 \mu\text{T}$ bis $2 \mu\text{T}$ detektiert. Die zugehörige maximale Ablenkung der Elektronen bei Magnetfeldern in dieser Größenordnung ist in Form der grünen und schwarzen Kurve in Abbildung 3.15 (b) gezeigt. Für das zuvor betrachtete, exemplarische Elektron mit $0,5 \text{ eV}$ beträgt die Ablenkung in diesem Fall nur noch maximal 1 mm .

Trotz des minimierten Einflusses von Störfeldern treten bei der PES mit geringen Photonenenergien weitere Herausforderungen auf. Als Beispiel zeigt Abbildung 3.16 (a) ein Spektrum von Ag(111), das mit einer Photonenenergie von $5,9 \text{ eV}$ im *Wide Angle Mode* aufgenommen wurde. Die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Probe und Analysator wurde in diesem Fall mit Hilfe einer Vorspannung von $0,25 \text{ eV}$ ausgeglichen. Auf diese Weise wurde zusätzlich zum magnetischen auch das elektrische Feld, das auf die Photoelektronen wirkt, minimiert. Es ist zu beobachten, dass das Spektrum auf der niederenergetischen Seite sehr spitz zusammenläuft. Die mit dem Halbkugelanalysator aufgenommenen Spektren sind normalerweise eher trapezförmig. Nach Auskunft von SPECS ist die ungewöhnliche Spektrenform sehr wahrscheinlich durch Abbildungsfehler der Eintrittslinse verursacht, da der verwendete Winkelabbildungsmodus für Retardierungen $E_{\text{cent}}/E_{\text{pass}} \geq 0.2$ ausgelegt ist [102]. In diesem Fall beträgt die Retardierung jedoch nur 0.075 und eine quantitative Auswertung des Spektrums ist nicht möglich, da keine Parametersätze für die Zuordnung einer Winkelachse vorliegen.

Als Alternative bietet sich der *Low Angular Dispersion*-Modus an, der auch für kleinere Retardierungen geeignet ist. Das entsprechende Spektrum ist in 3.16 (b) gezeigt. Der Nachteil dieses Modus liegt allerdings in dem vergleichsweise kleinen Winkelbereich von $\pm 7^\circ$, der gleichzeitig detektiert werden kann¹⁶. Der gemessene Ausschnitt des sp-Bandübergangs ist

¹⁶Für die maximale kinetische Energie von $1,4 \text{ eV}$ folgt nach Gleichung 3.22 ein maximaler k_{\parallel} -Bereich von

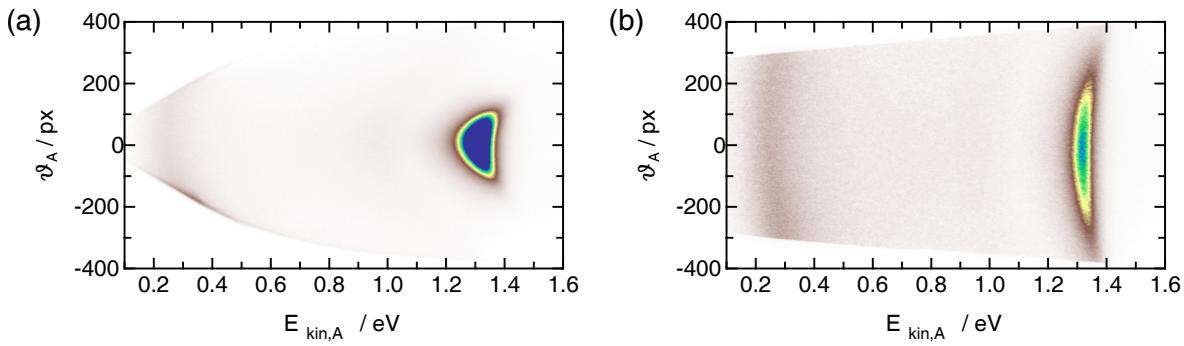


Abbildung 3.16: Photoelektronenspektren von Ag(111) mit $h\nu = 5,9 \text{ eV}$ im feldfreien Fall:

(a) Bei Verwendung des *Wide Angle Mode* treten Abbildungsfehler im niederenergetischen Bereich auf, da der Modus für die vorliegende geringe Retardierung nicht ausgelegt ist. (b) Der *Low Angular Dispersion*-Modus ist zwar für sehr kleine Elektronenenergien geeignet, sein Winkelbereich ist mit $\pm 7^\circ$ aber nur etwa halb so groß wie der des *Wide Angle Mode*.

so klein, dass eine Auswertung der Banddispersion sehr fehlerbehaftet ist. Zusätzlich ist es auch für die geplante *Mahan Cone*-Spektroskopie (vgl. Kapitel 7) von Vorteil, einen möglichst großen Wellenvektorbereich und entsprechend viele *Cones* gleichzeitig detektieren zu können.

Ein etabliertes Verfahren, um den Einfluss von Störfeldern zu reduzieren und gleichzeitig den detektierbaren Wellenvektorbereich zu vergrößern, ist das Vorspannen der Probe mit einer *Bias*-Spannung. Dabei wird das Potential der Probe negativ im Vergleich zum Analysator gewählt, um die Elektronen in Richtung der Eintrittslinse zu beschleunigen. Durch die damit verbundene sukzessive Zunahme der Elektronenenergie werden Verfälschungen durch Störfelder reduziert.

Bei der Auswertung von Photoelektronenspektren, die mit einer Vorspannung aufgenommen wurden, muss der Einfluss dieser Spannung auf die kinetische Energie der Elektronen und ihren mitgemessenen Winkel berücksichtigt werden. Die Energiebilanz aus Gleichung 3.12 muss für die analysatorseitigen Größen $E_{kin,A}$ und Φ_A um die *Bias*-Spannung U_B ergänzt werden:

$$E_{kin,A} = h\nu - \Phi_A + E_B - U_B. \quad (3.28)$$

Die Bestimmung des Wellenvektors $\vec{k}_{||}$ bei Vorhandensein einer Vorspannung ist deutlich komplexer. Nach der Beschleunigung weicht der Winkel, unter dem das Elektron in die Eintrittslinse gelangt, von seinem Austrittswinkel aus der Probe ab. Um die Änderung zu quantifizieren und korrekt auf den Wellenvektor zum Zeitpunkt der Emission rückschließen zu können, ist eigentlich eine genaue Kenntnis des elektrischen Feldverlaufs zwischen Probe und Eintrittslinse erforderlich. Hierfür können lediglich Näherungen genutzt werden. Ein entsprechendes Modell wurde von Hengsberger et al. vorgestellt [105]. Es nimmt die Probe und die Vorderseite der Eintrittslinse als unendlich ausgedehnte Ebenen an, um den Feldverlauf möglichst einfach beschreiben zu können. Das Modell liefert einen Zusammenhang zwischen dem Austrittswinkel aus der Probe und dem Eintrittswinkel in die Linse in Abhängigkeit von der kinetischen Energie und der Vorspannung. Dabei schließt es auch eine beliebige Polardrehung der Probe mit ein.

nur $\pm 0,07 \text{ \AA}^{-1}$.

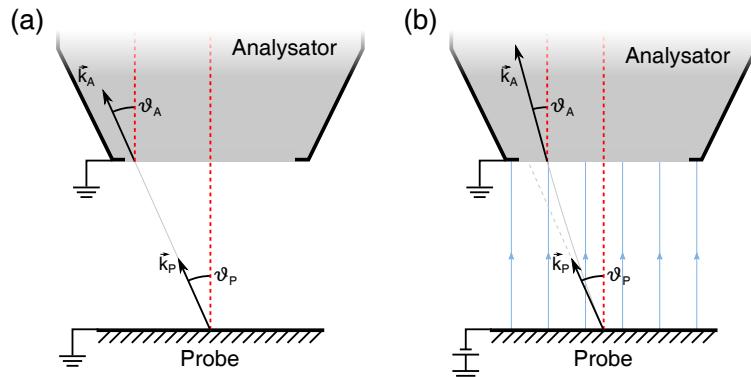


Abbildung 3.17: Elektronentrajektorien zwischen Probe und Eintrittslinse des Analysators für (a) den feldfreien Fall und (b) bei Vorhandensein einer Vorspannung. Im ersten Fall ist die Trajektorie eine Gerade und das Elektron erreicht die Linse mit dem gleichen Wellenvektor unter dem gleichen Winkel wie es die Probe verlassen hat. Im zweiten Fall ist ein elektrisches Feld vorhanden, das in einfachster Näherung in Form senkrechter Feldlinien zwischen Probe und Analysator angenommen wird. Die Flugbahn des Elektrons wird dadurch gekrümmt und es erreicht die Linse in geringerem Abstand zur Mitte als zuvor. Durch die Beschleunigung nimmt lediglich der Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche zu, sodass der Eintrittswinkel in die Linse kleiner ist als der Austrittswinkel aus der Probe.

Die Gültigkeit des Modells wurde in mehreren Studien belegt [106–108]. Sein großer Nachteil liegt allerdings darin, dass es auf eine eindimensionale Winkeldetektion ausgelegt ist. Es kann nur auf die Elektronen angewandt werden, die mittig in die Eintrittslinse eintreten. Die Parallelendetektion des Halbkugelanalysators wird damit aufgegeben und für eine winkelauflöste Messung wird eine Polardrehung der Probe erforderlich. Um die Dispersion eines einzelnen Bands möglichst genau zu bestimmen, ist dieser Aufwand gerechtfertigt. Soll hingegen, wie im Fall der *Mahan Cone*-Spektroskopie, ein Überblick über einen großen Bereich der Bandstruktur gewonnen werden, ist dieses Vorgehen nicht praktikabel.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen der Arbeit ein Modell entwickelt, das den Einfluss einer Vorspannung für den Fall der Winkelparallelendetektion beschreibt. Abbildung 3.17 vergleicht den feldfreien Fall in (a) mit dem Vorhandensein einer Vorspannung in (b). Ohne elektrisches Feld entspricht der Eintrittswinkel in die Linse genau dem Austrittswinkel aus der Probe und der Wellenvektor des Elektrons bleibt unverändert. Durch das Anlegen einer Spannung werden die beiden Größen modifiziert. Für eine möglichst einfache Beschreibung werden Probe und Vorderseite der Eintrittslinse wie im Modell von Hengsberger als unendlich große Ebenen angenommen. Eine Polardrehung der Probe ist aufgrund der Parallelendetektion eines großen Austrittswinkelbereichs nicht erforderlich¹⁷. Es wird daher vorausgesetzt, dass die Probenormale in Richtung der Eintrittslinse zeigt. Entsprechend verlaufen die elektrischen Feldlinien komplett senkrecht zwischen Probe und Analysator, wie es in Abbildung 3.17 (b) skizziert ist. Dies führt im Modell zu einer ausschließlich senkrechten Beschleunigung der

¹⁷Mit der in dieser Arbeit typischerweise verwendeten Vorspannung von $U_B = -10\text{ V}$ folgt für die Untersuchung von Ag(111) im *Wide Angle Mode* mit einer Photonenergie von $h\nu = 5,9\text{ eV}$ ein maximaler Wellenvektor von $k_{||max} = \pm 0,39\text{ \AA}^{-1}$. Gegenüber der nicht vorgespannten Probe kann der gleichzeitig detektierbare Bereich der Oberflächen-Brillouinzone damit verdreifacht werden.

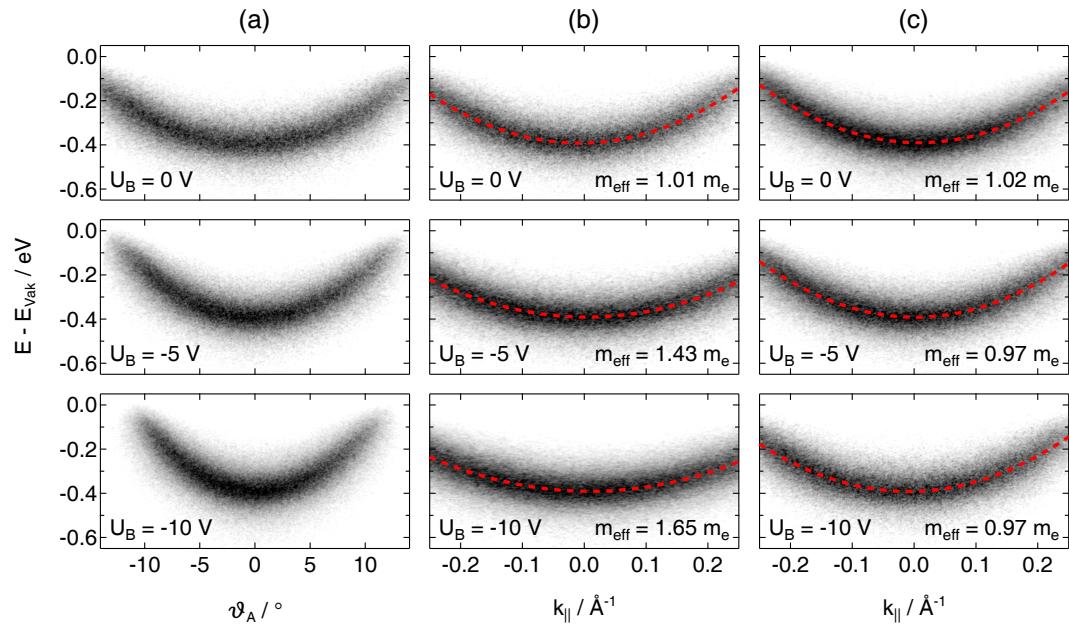


Abbildung 3.18: 2PPE-Spektren des ersten Bildpotentialzustands von Cu(001) mit $h\nu = 4,5\text{ eV}$ bei drei verschiedenen Vorspannungen: (a) Die Rohdaten in Abhängigkeit vom mitgemessenen Winkel ϑ_A weisen erwartungsgemäß unterschiedliche Krümmungen auf. (b) Unter der Annahme, dass die Vorspannung komplett senkrecht zur Probenoberfläche wirkt, wurde die Winkelachse nach Gleichung 3.29 in eine k_{\parallel} -Achse überführt. Das Modell führt weiterhin zu vorspannungsabhängigen effektiven Massen. (c) Unter der Annahme, dass ein konstanter prozentualer Anteil der Vorspannung parallel zur Oberfläche wirkt, wurde die k_{\parallel} -Achse nach Gleichung 3.30 mit $k = 0,4$ berechnet. In diesem Fall ist die effektive Masse nahezu unabhängig von der Vorspannung.

Photoelektronen, bei der sich ihr Wellenvektor parallel zur Oberfläche nicht ändert. Unter dieser Annahme lässt sich ausgehend von Gleichung 3.16 ein Zusammenhang zwischen dem Austrittswinkel aus der Probe und dem Eintrittswinkel in die Linse angeben:

$$|\vec{k}_{\parallel}| = \frac{\sqrt{2m_e E_{kin,P}}}{\hbar} \cdot \sin \vartheta_P = \frac{\sqrt{2m_e E_{kin,A}}}{\hbar} \cdot \sin \vartheta_A, \quad (3.29)$$

wobei die Indizes P und A die proben- und analysatorseitigen Größen kennzeichnen. Der Wellenvektor $|\vec{k}_{\parallel}|$ lässt sich damit aus den messbaren Größen $E_{kin,A}$ und ϑ_A direkt berechnen. Die Beschleunigung bewirkt, dass der Winkel ϑ_A an der Linse stets kleiner ist als der Austrittswinkel ϑ_P aus der Probe. Da der simultan messbare Winkelbereich durch den verwendeten Modus festgelegt ist und sich auf den Winkel ϑ_A bezieht, kann mit zunehmender Vorspannung folglich ein immer größerer Emissionswinkelbereich erfasst werden. Abbildung 3.17 (b) zeigt exemplarisch eine Elektronentrajektorie unter dem Einfluss einer Vorspannung. Hier werden die Erhaltung von \vec{k}_{\parallel} und die Winkelmodifikation mit $\vartheta_A < \vartheta_P$ ersichtlich.

Um die Gültigkeit des Modells zu prüfen, wurden vorspannungsabhängige 2PPE-Messungen am ersten Bildpotentialzustand von Cu(001) durchgeführt¹⁸. Dabei ergab sich, dass die effek-

¹⁸Ag(111) stellte sich für diese Untersuchung als eher ungeeignet heraus. Die Dispersion des Oberflächenzu-

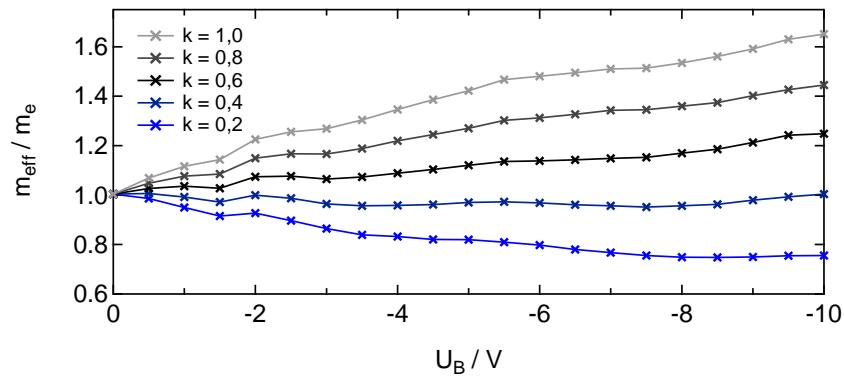


Abbildung 3.19: Effektive Masse des ersten Bildpotentialzustands von Cu(001) in Abhängigkeit von der effektiven Vorspannung $k \cdot U_B$: Im Fall $k = 1$ wirkt die Vorspannung vollständig senkrecht zur Oberfläche, wie es das einfachste Modell nach Gleichung 3.29 annimmt. In diesem Fall bleibt die effektive Masse von der Vorspannung abhängig. Nutzt man hingegen eine effektive Vorspannung von $0,4 \cdot U_B$ für die Berechnung von k_{\parallel} , erhält man unabhängig von der *Bias*-Spannung die korrekte effektive Masse von etwa $1 m_e$.

tive Masse des Zustands nach Anwendung von Gleichung 3.29 von der Vorspannung abhängig bleibt. Dies ist in Abbildung 3.18 für drei verschiedene Vorspannungen gezeigt, wobei die Rohdaten in (a) den nach Gleichung 3.29 entzerrten Spektren in (b) gegenübergestellt sind. Ohne Vorspannung ergibt sich eine korrekte effektive Masse von etwa $1 m_e$ [109–111], während mit -5 V bzw. -10 V Vorspannung die Massen auf $1,42 m_e$ bzw. $1,65 m_e$ überschätzt werden.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das Modell modifiziert. Anstelle einer komplett senkrechten Beschleunigung wird nun angenommen, dass auch eine Änderung des Wellenvektors parallel zur Oberfläche auftritt. Dies wird mit Hilfe einer effektiven *Bias*-Spannung $k \cdot U_B$ beschrieben:

$$|\vec{k}_{\parallel}| = \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \cdot \sqrt{h\nu - \Phi_A + E_B - k \cdot U_B} \cdot \sin \vartheta_A. \quad (3.30)$$

Ziel ist es, den Faktor k so zu bestimmen, dass der Bildpotentialzustand unabhängig von der Vorspannung eine konstante effektive Masse von etwa $1 m_e$ besitzt. Dies entspricht anschaulich dem Fall, dass ein konstanter relativer Anteil der *Bias*-Spannung parallel zur Oberfläche wirkt. Um das Modell zu prüfen, wurde es auf eine 2PPE-Spektrenserie von Cu(001) mit Vorspannungen von 0 eV bis 10 eV angewandt und der Faktor k im Bereich $0,1$ bis 1 variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.19 zusammengestellt. Es ist ersichtlich, dass der Faktor $k = 0,4$ das korrekte Verhalten beschreibt. Drei ausgewählte Spektren, die nach Gleichung 3.30 mit diesem Faktor ausgewertet wurden, sind in Abbildung 3.18 mit ihren zugehörigen effektiven Massen gezeigt.

Die vorangestellten Überlegungen und Auswertungen demonstrieren, dass eine quantitative Auswertung von Banddispersionen bei Verwendung einer Vorspannung prinzipiell möglich ist, wenn ein Band mit bekannter effektiver Masse zur Kalibrierung ausgenutzt wird. Im Fall

stands lässt sich aufgrund seiner Nähe zur Fermienergie nur sehr fehlerbehaftet auswerten. Die effektive Masse des sp-Übergangs ist von der Photonenergie abhängig und es lagen keine Referenzwerte vor.

von Ag(111), das in dieser Arbeit untersucht wird, hat es sich als praktikabel herausgestellt, vom Modell der komplett senkrechten Beschleunigung auszugehen und die zusätzliche Korrektur anhand der Dispersion des Oberflächenzustands vorzunehmen. Es ist schließlich zu bedenken, dass bei vielen Untersuchungen, wie auch im Rahmen dieser Arbeit, weniger die absolute Banddispersion, sondern vielmehr ihre Änderung unter bestimmten Bedingungen von Interesse ist. In diesem Fall spielen eventuelle systematische Fehler bei der quantitativen Bestimmung der Dispersion eine untergeordnete Rolle.

4 SOFTWARE-ENTWICKLUNG

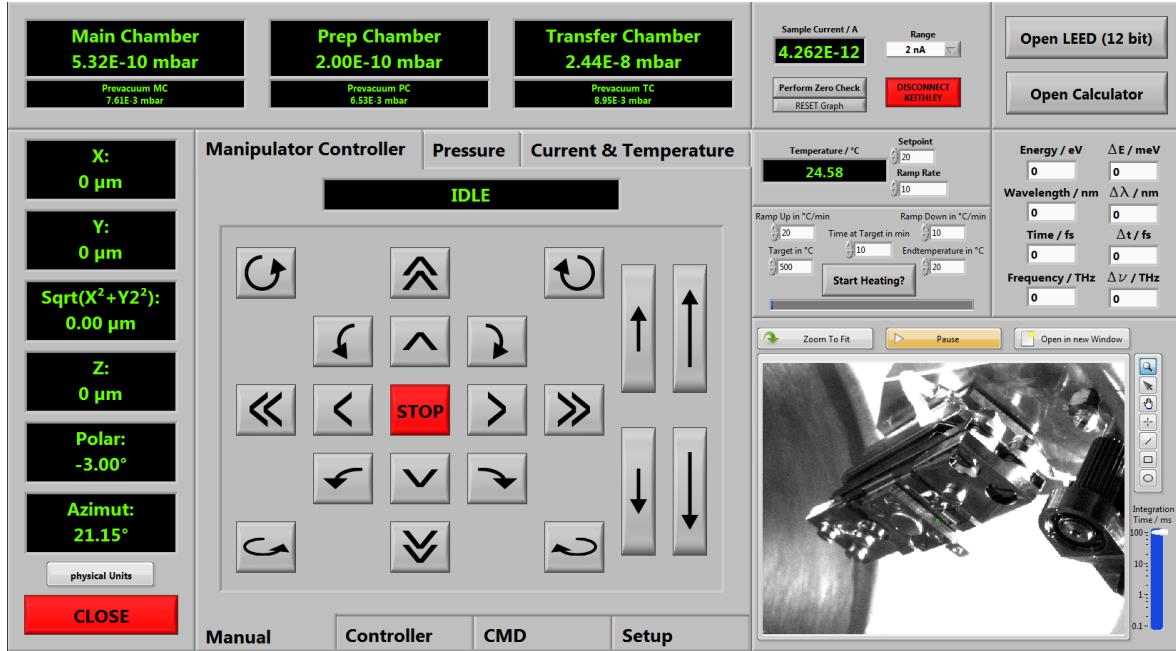
In diesem Kapitel werden die im Rahmen der Arbeit erstellten Programme zur Systemkontrolle und -steuerung sowie zur Datenaufnahme vorgestellt. Sie ermöglichen eine intuitive Bedienung bei gleichzeitig großem Funktionsumfang, sodass in zukünftigen Arbeiten an dieser Anlage das Hauptaugenmerk auf physikalische Fragestellungen gelegt werden kann. Die Umsetzung der Programme erfolgte mit Hilfe der grafischen Programmiersprache LABVIEW von NATIONAL INSTRUMENTS, die speziell für die Mess-, Regelungs- und Automatisierungs-technik ausgelegt ist. Sie unterteilt die Programme in einen grafischen Programmcode (*block diagram*) und eine Benutzerschnittstelle (*front panel*). Datenströme können durch das grafische Fluss-Modell im *block diagram* verfolgt werden, sodass die Programmcodes für spätere Benutzer leicht nachzuvollziehen sind und bei Bedarf erweitert werden können. Die Bedienoberflächen sind gleichzeitig übersichtlich gestaltet und ermöglichen es, verschiedene Prozesse parallel zu steuern und Daten aufzunehmen. Der aktuelle Stand der Software zur Systemüberwachung, LEED-Datenaufnahme und Steuerung des Photoemissionsexperiments soll im Folgenden zusammengefasst werden.

4.1 SYSTEMÜBERWACHUNG

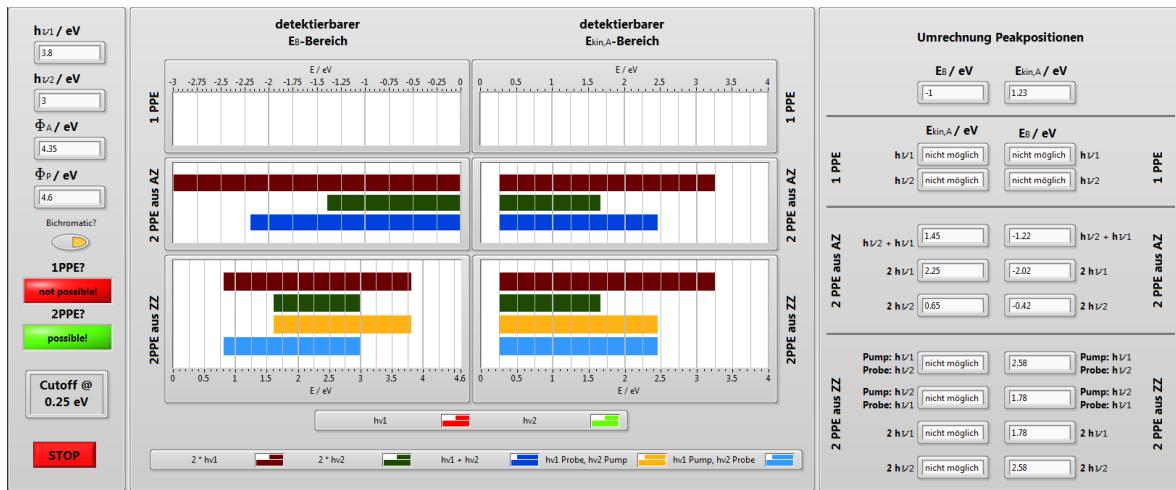
Zur Überwachung der UHV-Anlage dient ein Programm namens *2PPE-Monitor*, dessen Benutzeroberfläche in Abbildung 4.1 (a) gezeigt ist. Zusammengefasst können folgende Teile des Experiments mit diesem Programm kontrolliert werden:

- Die Translationen und Rotationen des Analysekammer-Manipulators werden mit Schrittmotoren durchgeführt, deren Controller mit Hilfe des Programms angesteuert werden. Der Manipulator kann dabei auf verschiedene Arten verfahren werden, nämlich durch Eingabe spezifischer Fahrbefehle (Tab *CMD*), mit Hilfe eines an den PC angeschlossenen Joysticks (Tab *Controller*) oder durch Ausführen fester Translations- bzw. Rotations-schritte (Tab *Manual*). Abbildung 4.1 (a) zeigt die Benutzeroberfläche für den letzten Fall. Die Schrittweiten können schließlich im Tab *Setup* variiert werden.
- Die UHV-Druckmessungen der drei Teilkammern der Anlage sowie die zugehörigen Vordruckmessungen werden permanent ausgelesen, grafisch angezeigt (Tab *Pressure*) und automatisch in einer Log-Datei gespeichert.
- An den Manipulatoren der Analyse- und Präparationskammer können Strom- und Temperaturmessungen durchgeführt werden. Zur Strommessung dient ein Piko-Ampermeter der Firma KEITHLEY, das Ströme von minimal 10 pA detektieren kann. Die Temperaturmessung erfolgt durch einen PID-Regler von EUROTHERM, mit dem gleichzeitig die in den Manipulatoren verbauten Heizungen angesteuert werden. Im Tab *Current and Temperature* werden beide Verläufe grafisch mitgeschrieben. Außerdem ist es mög-lich, im Programm einen Heizzyklus zur Probenpräparation in Form von Heiz- und Kühlampen vorzugeben, der dann automatisch ausgeführt werden kann.

(a) 2PPE-Monitor



(b) 2PPE-Calculator

**Abbildung 4.1:** Benutzeroberflächen des *2PPE-Monitors* und des *2PPE-Calculators*:

- (a) Der *2PPE-Monitor* dient zur Überwachung der UHV-Druckmessungen, der Probenstemperatur und des Probenstroms sowie zur Steuerung des Analysakammer-Manipulators. (b) Mit dem *2PPE-Calculator* können in Abhängigkeit von den Photonenenergien und Austrittsarbeiten die Anfangs-, Zwischen- und Endzustandsenergien von 2PPE-Signaturen ineinander umgerechnet werden.

- An der Analysekammer ist eine Kamera zur Aufnahme des Proben-Manipulators installiert, deren Bild kontinuierlich ausgelesen und angezeigt wird. Sie wird beispielsweise genutzt, um die Proben bestmöglich in den Schnittpunkt zweier Justagelaser zu bringen, der den Fokuspunkt der Eintrittslinse des Halbkugelanalysators markiert.
- Zur schnellen Umrechnung von Lasereigenschaften wie Wellenlängen, Photonenergien, spektralen und zeitlichen Pulsbreiten sind im Programm entsprechende Eingabefelder integriert. Zusätzlich steht ein sogenannter *2PPE-Calculator* zur Verfügung, der in Abbildung 4.1 (b) gezeigt ist. Nach Eingabe der verwendeten Wellenlängen und der Austrittsarbeiten von Probe und Analysator illustriert er den damit zugänglichen Anfangs- und Zwischenzustandsbereich. Außerdem besteht die Möglichkeit, für die kinetische Energie einer 2PPE-Signatur die zugehörigen Anfangs- und Zwischenzustandsenergien zu berechnen.
- Schließlich kann über das Programm die LEED-Software aufgerufen werden, die im Folgenden beschrieben wird.

4.2 LEED-MESSPROGRAMM

Die Benutzeroberfläche des Programms zur LEED-Datenaufnahme ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Im Fokus steht das Kamerabild, das den Leuchtschirm der LEED-Optik zeigt. Über das Bedienelement *Grab* wird die Aufnahme mit einer frei wählbaren Integrationszeit gestartet und kontinuierlich aktualisiert. Als Beispiel ist in Abbildung 4.2 ein Beugungsbild der Ag(111)-Oberfläche zu sehen. Es ist in den für Phosphorleuchtschirme gewohnten Falschfarben dargestellt. Die obere und unter Grenzen der Farbskala können über die Bedienelemente *Low Cutoff* und *High Cutoff* angepasst werden. Da die Kamera eine Informationstiefe von 12 bit besitzt, können die Grenzen zwischen 0 und 4095 skaliert werden.

Von besonderer Bedeutung für LEED-Aufnahmen, die quantitativ ausgewertet werden sollen, ist die Ausrichtung der Probennormalen parallel zur Detektorachse. Der korrekte Abstand der Probe zum Detektor wird zunächst unter Ausnutzung der Radialsymmetrie der LEED-Optik durch Variation der Gegenspannung eingestellt (vgl. Abschnitt 3.2.2). Zur Justage der Polar- und Azimutaldrehung der Probe dient ein sogenanntes *Alignment Tool*, das mit einem zugehörigen Bedienelement ein- und ausgeblendet werden kann. Es handelt sich dabei um das in Abbildung 4.2 rot dargestellte Fadenkreuz. Mit *X Center*, *Y Center* und *Radius*¹⁹ können die Position und Größe des Fadenkreuzes angepasst werden. Ist es exakt auf die äußeren Kanten der MCP eingestellt, so markiert seine Mitte die Detektorachse. Im nächsten Schritt werden gegenüberliegende Beugungsreflexe paarweise ausgewählt. Sie werden zusammen mit ihren horizontalen und vertikalen Profilen in den Anzeigeelementen auf der rechten Programmseite dargestellt. Sobald vier Reflexe ausgewählt wurden, werden ihre Maxima durch blaue Linien paarweise miteinander verbunden, wie es in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Der Schnittpunkt der Verbindungslien markiert den (00)-Reflex, der in der verwendeten Geometrie durch die Elektronenkanone verdeckt ist. Mit Hilfe der Polar- und Azimutaldrehung wird schließlich die Mitte des Fadenkreuzes mit dem Schnittpunkt der Verbindungslien in Deckung gebracht, um die Probe optimal auszurichten. Die Verbindungslien der

¹⁹Die äußere Form kann über das Bedienelement *Rectangle/Circle* umgestellt werden. *Radius* bezieht sich dabei auf den Kreis. Ist als Kantenform *Rectangle* ausgewählt, ergibt sich die Kantenlänge aus $2 \cdot \text{Radius}$.

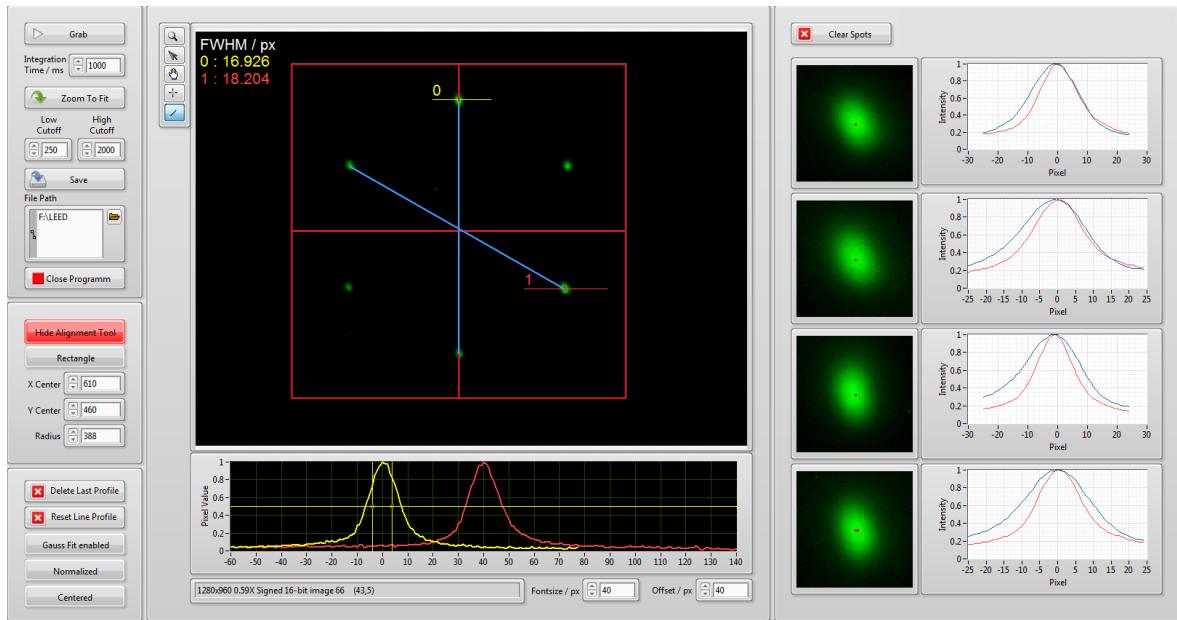


Abbildung 4.2: Benutzeroberfläche der LEED-Software: Im Mittelpunkt steht das Kamerabild mit einem überlagerten Fadenkreuz. Dieses kann, in Kombination mit Verbindungslien zwischen gegenüberliegenden Reflexen, zur Probenausrichtung genutzt werden. Von den Beugungsreflexen lassen sich Intensitätsprofile in beliebiger Orientierung erstellen, deren Halbwertsbreiten durch Gaußfits ermittelt und ständig aktualisiert werden.

Reflexe werden dabei mit jedem neuen Kamerabild aktualisiert, sodass in einem Live-Modus gearbeitet werden kann.

Zusätzlich bietet das Programm die Möglichkeit, Linienprofile in beliebiger Orientierung aus dem Rohbild zu erzeugen. Im Beispiel sind zwei Linienprofile von verschiedenen Beugungsreflexen gezeigt, die im unteren Graphen auf eins normiert und farbkodiert dargestellt sind. Es besteht außerdem die Möglichkeit, die Linienprofile durch Gaußkurven zu nähern, deren Halbwertsbreiten im Hauptfenster angezeigt werden. Durch Variation der Parameter der Elektronenkanone und der LEED-Optik²⁰ kann somit in Echtzeit das Verhalten der Beugungsreflexe beobachtet werden und ein kontrastreiches Bild mit möglichst scharfen Reflexen eingestellt werden. Eine zufriedenstellende Aufnahme kann schließlich zur Weiterverarbeitung gespeichert werden.

4.3 PHOTOEMISSIONS-MESSPROGRAMM

Der Halbkugelanalysator PHOIBOS 100 wird vom Hersteller SPECS mit mehreren Programmen ausgeliefert. Die Software *Joggler* dient zur Steuerung des Spektrometers und wird in Kombination mit dem Programm *CCD-Acquire* verwendet, das die Photoemissionsspektren aus der CCD-Kamera ausliest. Alternativ gibt es Komplettprogramme namens *SpecsLab 2*

²⁰Die Parameter lassen sich nicht mit dem Programm ändern, sondern werden über den vom Hersteller mitgelieferten Controller eingestellt.

und die neueste Version *SpecsLab Prodigy*, die unter anderem die Funktionen des *Jugglers* und *CCD-Acquire* vereinen²¹. Die von SPECS zur Verfügung gestellte Software eignet sich hervorragend zur Datenaufnahme von statischen Photoemissionsspektren und wurde im Anfangsstadium der Arbeit eingesetzt.

Beim Übergang zu zeitaufgelösten Photoemissionssmessungen war es jedoch nötig, zusätzlich zum Analysator auch einen Verschiebetisch und damit den Zeitversatz zwischen den verwendeten Laserpulsen zu steuern. Zwar stand für diese Aufgabenstellung ein Messprogramm zur Verfügung, welches bereits im Jahr 2006 von Martin Wiesenmayer im Rahmen seiner Diplomarbeit erstellt wurde [112]. Die Vielzahl von Änderungen, die im Laufe der Zeit durch verschiedenste Benutzer vorgenommen wurden, machten den grafischen Programmcode jedoch extrem unübersichtlich. Durch zusätzliche Änderungen im Kommunikationsprotokoll der anzusteuernden Geräte war der Aufwand zur Anpassung der Software nicht zu rechtferigen. Weiterhin beschränkte sich das Programm auf die Ansteuerung des Verschiebetisches und das Auslesen der Kamera während zeitaufgelöster Messungen. Für die Einstellung des Spektrometers war weiterhin die Software *Joggler* erforderlich und für statische Messungen war *CCD-Acquire* zu bevorzugen. Allerdings führte die Kombination der drei Programme bisweilen zu Programmabstürzen unbekannter Ursache.

Aus diesen Gründen wurde im Laufe dieser Arbeit ein komplett neues Messprogramm erstellt²². Die hervorragende Funktionalität der von SPECS bereitgestellten Software zur Datenaufnahme und Spektrometersteuerung sollte dabei in einem Programm um die Möglichkeit ergänzt werden, zeitaufgelöste Messungen durchzuführen. Die Benutzeroberfläche des unter diesen Gesichtspunkten realisierten Programms ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Im Folgenden soll sein Funktionsumfang kurz vorgestellt werden.

Nach dem Programmstart wird zunächst der Verfahrtisch initialisiert. Dafür wird seine Position mit Hilfe eines seiner beiden Endschalter referenziert. Im vorliegenden Aufbau kommt das Modell M-511.DD von PHYSIK INSTRUMENTE (PI) mit einer Schrittgenauigkeit von 0,1 µm zum Einsatz²³. Nach erfolgreicher Initialisierung wird in der Benutzeroberfläche der Status *Stage connected* angezeigt. Im nächsten Schritt wird durch Betätigen der Schaltfläche *Connect/Disconnect Phoibos & CCD* die Verbindung zum Spektrometer und zur Bildeinheit hergestellt. Auch hier wird eine erfolgreiche Initialisierung im Statusfenster angezeigt. Im Bedienfeld *Joggler* können die gewünschten Potentiale des Analysators und Detektors (vgl. Einschub IV und Abschnitt 3.3.3) vorgegeben und durch *Apply* angelegt werden. Außerdem kann der Modus der Eintrittslinse aus einer Liste ausgewählt werden. Eine Sicherheitsvorkehrung ist in Form des Schalters *Pull Back* realisiert: Durch Betätigung dieser Taste werden die Spannungen der Bildeinheit instantan auf Null gesetzt, sodass bei zu hohen Zählraten, die die MCP oder den Leuchtschirm zerstören könnten, keine Elektronenvervielfachung in der Bildeinheit mehr stattfindet.

Damit sind alle Vorbereitungen getroffen, um mit der Datenaufnahme zu beginnen. Für

²¹Die Software *SpecsLab Prodigy* ist prinzipiell dazu ausgelegt, Komplettsysteme von SPECS zu steuern. Sie beinhaltet neben der Spektrometersteuerung noch weitere Funktionen wie die Manipulatorsteuerung und das Auslesen von Drücken, die im vorliegenden Experiment im Programm *2PPE-Monitor* implementiert sind.

²²Diese Software wird als 2PPE-Messprogramm bezeichnet, wobei das Akronym 2PPE in diesem Fall für **2 (P)fleißige Physiker Experimentieren** steht.

²³Für die Initialisierung wird lediglich die Seriennummer des Verfahrtisches benötigt, die in einer Konfigurationsdatei hinterlegt ist. Beim Austausch des Verfahrtisches gegen ein anderes Modell der Firma PI oder beim Einsatz des Programms an einem anderen experimentellen Aufbau muss lediglich diese Nummer geändert werden. Die übrigen Einstellungen werden automatisch vorgenommen.

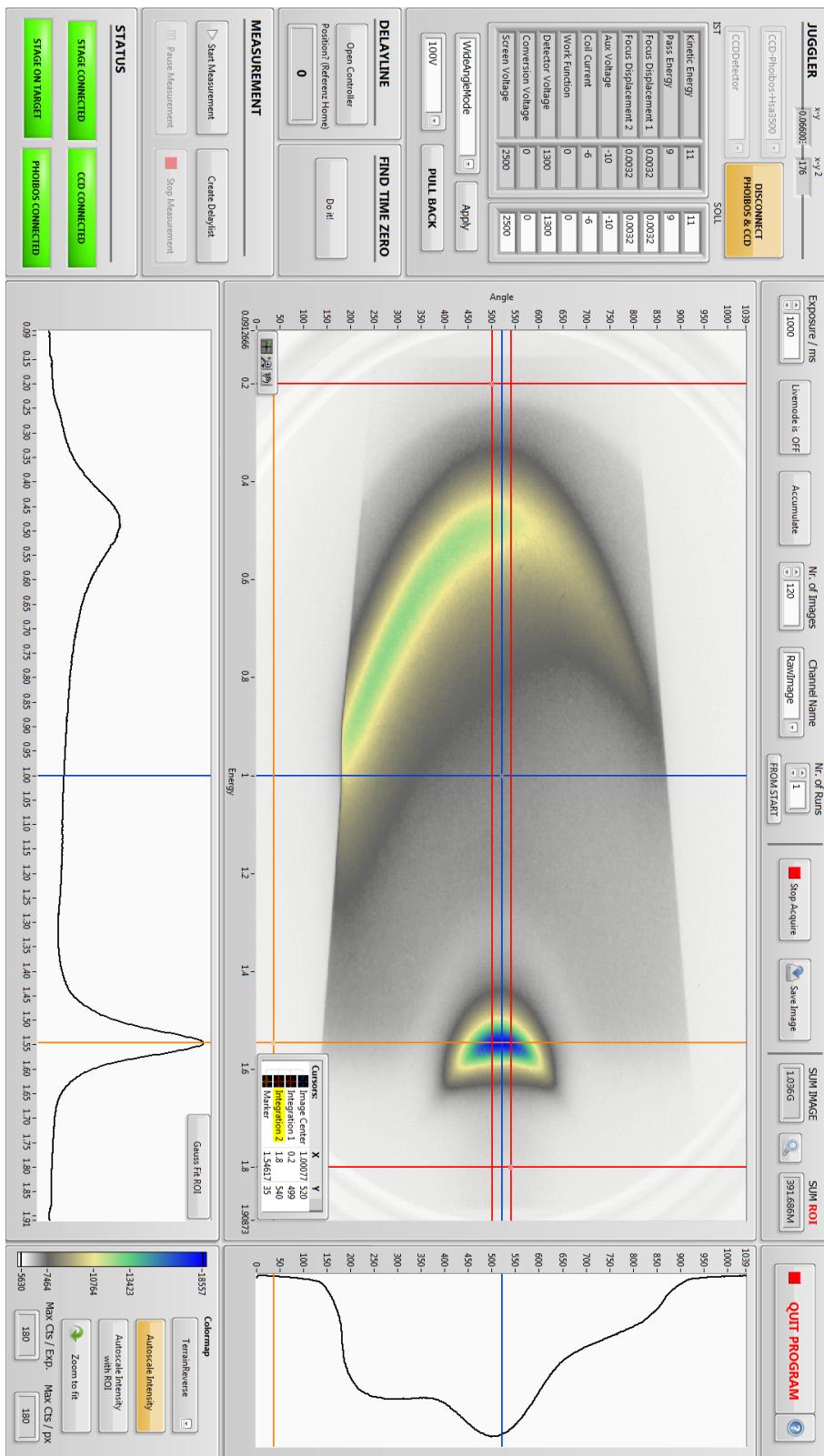


Abbildung 4.3: Benutzeroberfläche des 2PPE-Messprogramms zur Steuerung des Spektrometers, der Detektoreinheit und des Verfahrtisches für zeitaufgelöste Messungen. Für Details sei auf den Text verwiesen.

gewöhnlich wird zunächst die Fokuspunktjustage durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.3.3). Durch die Arbeit in einem Livemode (Schalter *Livemode*) kann der Zeitaufwand dafür gering gehalten werden, indem mit der Kamera kontinuierlich Detektorbilder mit einer eingestellten, frei wählbaren Belichtungszeit (Eingabefeld *Exposure/ms*) aufgenommen werden. Im Livemode wird typischerweise eine Zeit von 1000 ms verwendet. Das Detektorbild wird im Hauptanzeigefenster in einer Falschfarben-Darstellung angezeigt. Dabei stellt die horizontale Achse die energiedispersiven Richtung dar, die entsprechend der verwendeten Mitten- und Passenergie in eV skaliert ist. Die vertikale Achse entspricht je nach Modus der winkel- bzw. ortsdispersiven Richtung. Da die angezeigten Bilder weder entzerrt noch k-transformiert sind, ist diese Achse lediglich in Pixeln dargestellt. Die Farbskala kann in der unteren rechten Ecke der Benutzeroberfläche variiert und automatisch oder manuell skaliert werden.

Im Hauptanzeigefenster, in dem das Detektorbild zu sehen ist, stehen verschiedene Positionsmarker in Form von Fadenkreuzen zur Verfügung. Das in Abbildung 4.3 blau dargestellte Fadenkreuz markiert exakt die Bildmitte und dient zur Ausrichtung der CCD-Kamera. Der von den zwei roten Fadenkreuzen eingeschlossene Bereich wird als *Region of Interest* (kurz: ROI) bezeichnet. Er ist speziell für zeitaufgelöste Messungen relevant, da für diesen Bereich bereits während der Messung der transiente Intensitätsverlauf angezeigt wird. Gleichzeitig dienen die roten Linien als Begrenzung der Bereiche, von denen unterhalb bzw. rechts des Detektorbilds Energie- bzw. Winkelverteilungskurven erstellt werden. Mit den orangefarbenen Linien können schließlich Signaturen im Detektorbild oder den Profilen markiert werden, um deren Position exakt abzulesen.

Hauptanzeige, Energie- und Winkelverteilungskurven werden mit jedem Detektorbild aktualisiert. Neben dem Livemode ist mit dem Schalter *Accumulate* das Aufsummieren mehrerer Bilder möglich, deren Anzahl im Bedienfeld *Nr. of Images* eingegeben wird. Die so aufgenommenen Daten können nun in einer ASCII-Datei gespeichert werden, wobei zusätzlich zur 2D-Intensitätsverteilung die Parameter des Detektors und der Kamera im Kopf der Datei hinterlegt werden, um sie für spätere Auswertungen automatisch auslesen zu können.

Die bisher vorgestellten Programmfunctionen dienen der statischen PES. Für zeitaufgelöste Messungen ist zusätzlich die Steuerung des Verfahrtisches nötig. Das Anfahren einer beliebigen Position ist mit Hilfe des *Controllers* möglich, der sich im Bedienfeld *Delayline* aufrufen und in einem externen Fenster öffnen lässt. Auf diese Weise kann das Detektorbild im Hauptanzeigefenster während des Verfahrens des Tisches direkt beobachtet werden. Der *Controller* ermöglicht es, den Tisch entweder auf eine absolute Position zu fahren oder in festen, frei wählbaren Schritten zu bewegen. Außerdem kann die Referenz-Nullposition, zu der alle anderen Positionen relativ angegeben werden, beliebig gesetzt werden. Zusätzlich verfügt der *Controller* über verschiedene Anzeigeelemente, die die aktuelle Position und den Status des Verfahrtisches angeben.

Für zeitaufgelöste Messungen müssen die beteiligten Laserpulse sowohl räumlich als auch zeitlich auf der Probe in Deckung sein. Die räumliche Überlagerung kann durch das in Abschnitt 3.3.3 vorgestellte Verfahren zur Fokuspunktjustage sichergestellt werden. Um die zeitliche Überlagerung zu verifizieren, wurden mehrere Optionen im Programm implementiert. Die erste Variante ist speziell für TR-2PPE-Messungen entwickelt und in den *Controller* integriert, da dieses Verfahren nicht auf das Photoemissionssignal des Detektors angewiesen ist. Stattdessen wird dabei der Photostrom am Manipulator in Abhängigkeit von der Position des Verfahrtisches gemessen. Aufgrund des nichtlinearen 2PPE-Prozesses kommt es bei der räumlichen und zeitlichen Überlagerung der beiden Laserpulse auf der Probe zu einem deutlichen

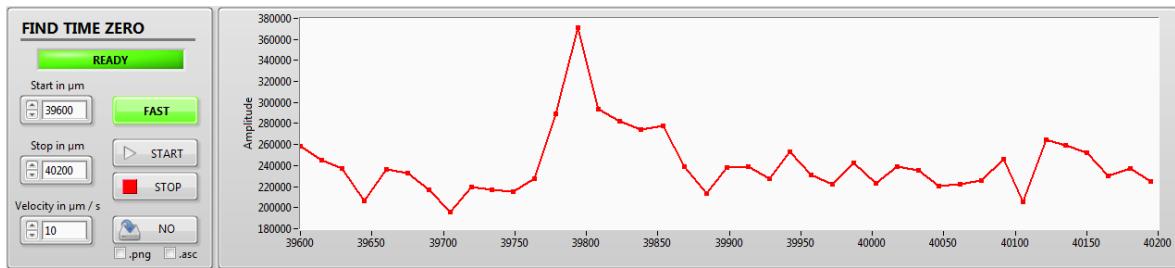


Abbildung 4.4: Suche des Zeitnullpunkts im Fall der TR-PES: Im Detektorbild wird ein Bereich oberhalb der Fermienergie gewählt (hier nicht dargestellt), dessen integrierte Intensität in Abhängigkeit von der Position des Verfahrtisches mitgeschrieben wird. In diesem Beispiel konnte der Zeitnullpunkt bei einer Verfahrtisch-Position von etwa $39\text{ 800 }\mu\text{m}$ gefunden werden.

Anstieg des Photostroms. In einem automatisierten Vorgehen wird der Verfahrtisch über einen frei wählbaren Bereich mit konstanter Geschwindigkeit bewegt und der Photostrom währenddessen mit einer Rate von zwei Werten pro Sekunde ausgelesen. Beide Größen werden grafisch gegeneinander dargestellt. So kann die Position der Verfahrbühne, bei der die beiden Pulse zeitlich in Deckung sind, anhand der Signalüberhöhung im Photostrom identifiziert werden. Sie wird dann üblicherweise als neuer Referenzpunkt (*Home*) des Verfahrtisches gesetzt, sodass im Folgenden alle Positionen relativ zum sogenannten Zeitnullpunkt angegeben werden können. Bei zeitlichen Pulsbreiten von etwa $\Delta t = 30\text{ fs}$ kann die Verfahrgeschwindigkeit des Tisches auf bis zu $25\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ gesetzt werden, um die gesuchte Signalüberhöhung zu erkennen. Die komplette Verfahrbühne mit einer Länge von 102 mm kann somit in etwa 1 h abgesucht werden. Da im täglichen Messbetrieb die Nullpunktposition näherungsweise bekannt ist, reicht es üblicherweise aus, einen Bereich von $\pm 5\text{ mm}$ abzufahren, sodass der Zeitnullpunkt durch dieses Verfahren in weniger als 10 min gefunden werden kann.

Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Verfahrtischposition, bei der die Laserpulse zeitlich überlagern, ist für TR-PES-Messungen konzipiert. Im Gegensatz zur TR-2PPE kann bei diesem Verfahren der Photostrom nicht als Indiz für den Zeitnullpunkt dienen. Grund dafür ist, dass schon der Abfragepuls allein ein 1PPE-Signal und damit einen Photostrom erzeugt, der sich bei zeitgleichem Auftreffen des Pump pulses nicht messbar ändert. Stattdessen muss das integrierte Photoemissionssignal in einem Bereich oberhalb der Fermienergie in Abhängigkeit von der Verfahrtischposition beobachtet werden. Eine entsprechende Automatisierung ist in der Benutzeroberfläche des Hauptprogramms implementiert und lässt sich im Bedienfenster *FIND TIME ZERO* über den Schalter *Do it!* aufrufen. Im Bereich der Benutzeroberfläche, in dem üblicherweise die Energieverteilungskurve angezeigt wird, öffnet sich das in Abbildung 4.4 gezeigte Fenster. Analog zur Suche des Zeitnullpunkts im Fall der TR-2PPE wird der Verfahrtisch in einem frei wählbaren Bereich mit konstanter Geschwindigkeit bewegt. Dabei wird die Photoemissionszählrate des Bereichs integriert, der als ROI ausgewählt ist, und grafisch gegen die zugehörige Verfahrtischposition aufgetragen. Typischerweise genügt eine Belichtungszeit von 1000 ms pro Zeitversatz, um die Signalzunahme im Zeitnullpunkt identifizieren zu können. Aufgrund der damit verbundenen, geringeren Abtastfrequenz im Vergleich zum Photostromverfahren empfiehlt es sich, eine Verfahrgeschwindigkeit von $10\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ nicht zu überschreiten. So kann innerhalb weniger 10 min bei ungefährer Kenntnis der korrekten Position der Zeitnullpunkt gefunden werden.

Sobald die räumliche und zeitliche Überlagerung der Laserpulse auf der Probe sichergestellt sind, kann eine zeitaufgelöste Messung gestartet werden. Dafür muss eine sogenannte Delayliste angelegt werden: Durch Betätigen der Taste *Create Delaylist* im Hauptprogramm öffnet sich ein externes Fenster, in dem die anzufahrenden Positionen in μm bzw. Zeitversätze in fs eingegeben werden können. Bevor die Messung gestartet wird, müssen außerdem die Belichtungszeit und die Anzahl der aufzunehmenden Bilder pro Zeitversatz in den entsprechenden Feldern eingegeben werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, mehrere aufeinander folgende Durchläufe (*Nr. of Runs*) in einer Messung durchzuführen. Damit können eventuelle Schwankungen der Laserintensität gemittelt werden. Sind alle Parameter eingestellt, kann die Messung durch *Start Measurement* begonnen werden. Die Positionen der Delayliste werden sukzessive angefahren und jeweils ein Spektrum entsprechend der Einstellungen aufgenommen und gespeichert. Die Winkelverteilungskurve ist währenddessen ausgeblendet und es wird stattdessen der Fortschritt der aktuellen Messung angezeigt. Anstelle der Energieverteilungskurve wird gleichzeitig der transiente Intensitätsverlauf des aktuellen Durchlaufs dargestellt, der sich wie zuvor auf die ROI bezieht.

Zusammengefasst wurde im Laufe dieser Arbeit eine umfangreiche und leistungsstarke LABVIEW-Software entwickelt, mit der sich nahezu alle Komponenten des experimentellen Aufbaus steuern bzw. kontrollieren lassen. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem Photoemissions-Messprogramm, das mit einem großen Funktionsumfang realisiert wurde. Im Gegensatz zu den teilweise von den Herstellern mitgelieferten Programmen ist diese Software an die speziellen Gegebenheiten der Anlage angepasst. Sie vereint die Steuerung verschiedener Komponenten, was beispielsweise im Fall des Halbkugelanalysators und des Verfahrtisches für zeitaufgelöste PES-Messungen auch zwingend erforderlich ist.

TEIL III

PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE AM ADSORBATSYSTEM SnPC AUF Ag(111)

5 ZINN-PHTHALOCYANIN AUF SILBER(111)

In diesem Kapitel wird das organisch-anorganische Adsorbatsystem Zinn-Phthalocyanin auf Silber(111) vorgestellt, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wird. Es wird zunächst separat auf die Eigenschaften des Substrats und des Moleküls eingegangen. Bei Ag(111) stehen die atomare und elektronische Struktur im Fokus, wobei auch das Vorhandensein eines Shockley-Oberflächenzustands erklärt wird. Für das SnPc-Molekül werden dessen nicht-planarer Aufbau und die daraus resultierenden Besonderheiten vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt schließlich auf den Eigenschaften des Adsorbatsystems SnPc/Ag(111). Einerseits geht es um das vielfältige Phasendiagramm, das in Abhängigkeit von der Temperatur und Bedeckung aus einer gasförmigen, kommensurablen sowie incommensurablen Phase besteht. Andererseits ist die elektronische Struktur und insbesondere die energetische Lage der Molekülorbitale von Interesse. Das Ziel dieses Kapitels ist, die bisherigen experimentellen und theoretischen Studien an SnPc/Ag(111) zusammenzufassen, um die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente in den aktuellen Stand der Forschung einordnen zu können.

5.1 DAS SUBSTRAT SILBER(111)

Als Substrat wird in dieser Arbeit ein Silber-Einkristall verwendet, der in (111)-Orientierung geschnitten ist. Das Edelmetall Silber besitzt die Elektronenkonfiguration $[Kr]4d^{10}5s^1$ und kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (engl. *face centered cubic*, kurz: fcc). Die Gitterkonstante beträgt dabei $a_{Ag} = 4,085 \text{ \AA}$ [113]. In Abbildung 5.1(a) ist die kubische Einheitszelle mit einem Schnitt in (111)-Richtung dargestellt. Eine fcc-Struktur weist in dieser Orientierung eine dreizählige Rotations- sowie eine zweifache Spiegelsymmetrie auf. Trotz des Bruches der Kristallsymmetrie an der Oberfläche ist Ag(111) stabil gegen Rekonstruktionen [114].

Abbildung 5.1(b) zeigt die dreidimensionale Volumen-Brillouinzone des fcc-Kristalls mit ausgewählten Hochsymmetriepunkten sowie die zweidimensionale Projektion auf die (111)-Oberfläche. Die dreizählige Rotationssymmetrie ist hier anhand der nicht-äquivalenten Hochsymmetriepunkte \bar{M} erkennbar. Sie ergeben sich aus der Projektion der Volumen-Hochsymmetriepunkte L und X auf die Oberfläche und werden als $\bar{M}(L)$ und $\bar{M}(X)$ bezeichnet. In Kapitel 7 wird sich zeigen, dass sich die dreizählige Rotationssymmetrie von Ag(111) auch in winkelaufgelösten Photoemissionsdaten widerspiegelt.

Eine typische LEED-Aufnahme der in dieser Arbeit verwendeten und in mehreren Zyklen gesäuberten Ag(111)-Probe ist in Abbildung 5.2 (a) gezeigt. Sie zeichnet sich durch einen geringen inelastisch gestreuten Untergrund und scharfe Beugungsreflexe aus. Die Aufnahme erfolgte bei Raumtemperatur mit einer kinetischen Energie des primären Elektronenstrahls von 118 eV. Die Lage der Oberflächen-Brillouinzone ist eingezeichnet. Die Intensitäten der sechs Reflexe sind bei der verwendeten Elektronenenergie gleich, sodass die Struktur zunächst sechszählig erscheint. Bei Variation der Energie zeigt sich aber, dass entsprechend der Rotationssymmetrie nur jeweils drei Reflexe gleiche I(U)-Kurven aufweisen (vgl. Abschnitt 3.2.2).

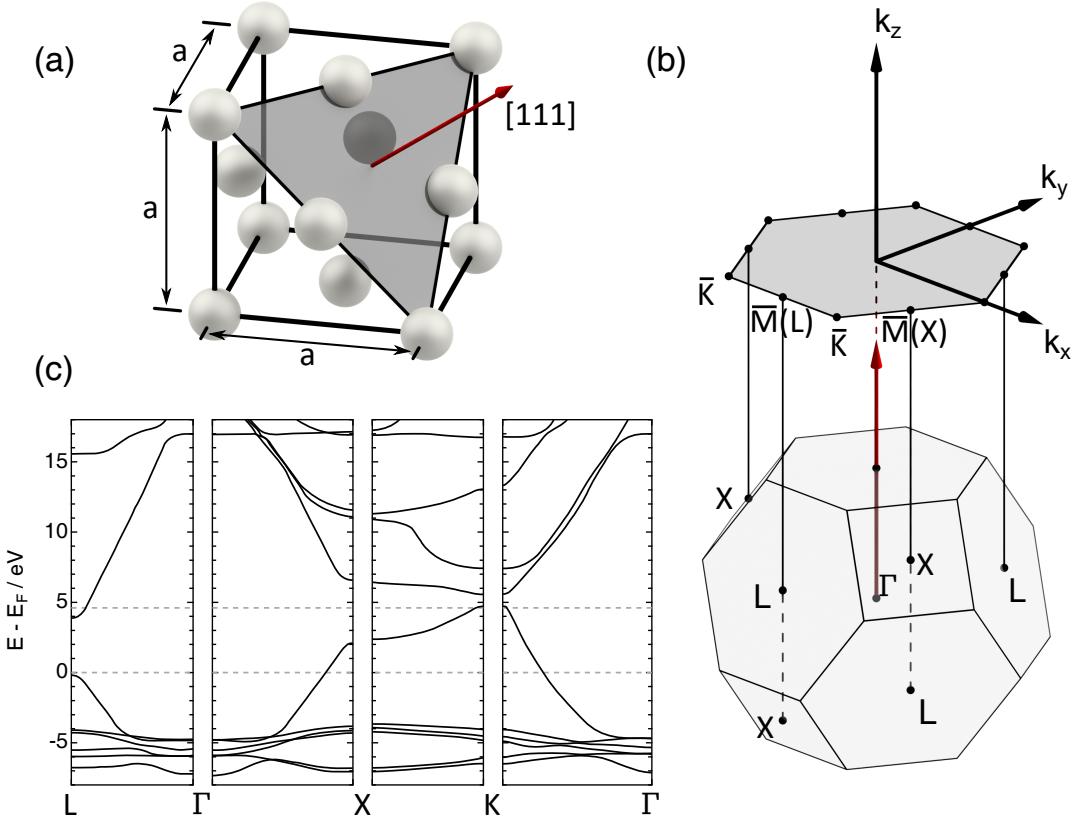


Abbildung 5.1: Geometrische und elektronische Struktur von Silber: (a) Die atomare Struktur lässt sich mit einer fcc-Einheitszelle mit Gitterkonstante a beschreiben. Die Ebene veranschaulicht den Schnitt in (111)-Richtung. (b) Volumen-Brillouinzone der fcc-Struktur und ihre Oberflächenprojektion in (111)-Richtung: Für beide Zellen sind die Bezeichnungen der wichtigsten Hochsymmetriepunkte angegeben. (c) Berechnete Bandstruktur von Silber aus Referenz [115]: In der Umgebung der Fermienergie finden sich die schwach dispersiven d-Bänder und ein näherungsweise parabelförmiges sp-Band.

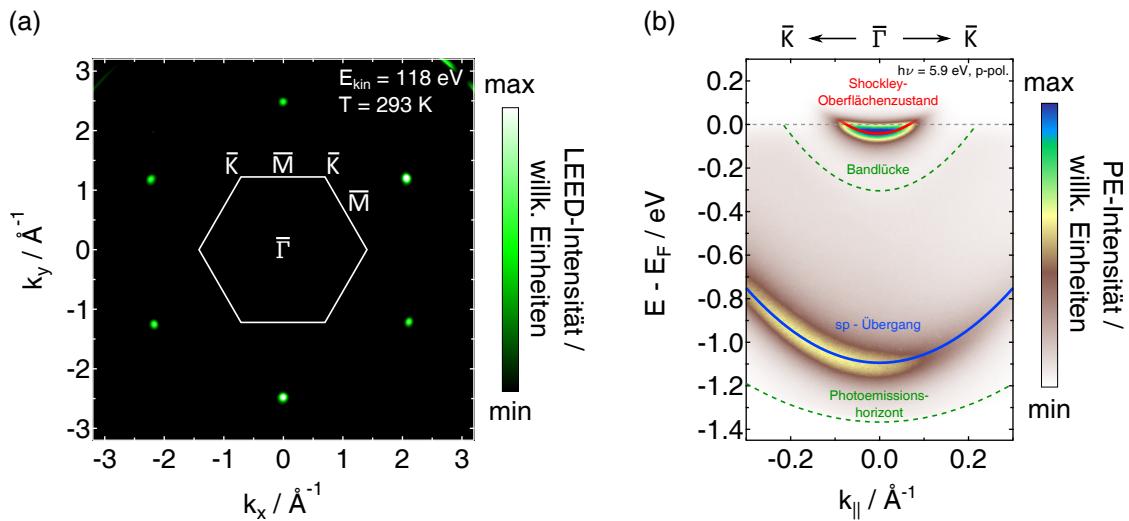


Abbildung 5.2: (a) LEED-Aufnahme von Ag(111) und hexagonale Oberflächen-Brillouinzone: Die Struktur erscheint mit der verwendeten Elektronenenergie sechszählig. Erst bei Variation der Energie zeigt sich in den I(U)-Kurven die dreizählige Rotationssymmetrie. (b) Winkelauflöste Photoemissionsspektrum von Ag(111) in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung: Bei den Bändern handelt es sich um den sp-Übergang und den Shockley-Oberflächenzustand. Letzterer befindet sich in der Bandlücke des oberflächenprojizierten sp-Bands. Auf der niederenergetischen Seite ist das Spektrum durch den endlichen Photoemissionshorizont begrenzt.

Eine berechnete elektronische Volumenbandstruktur von Silber ist in Abbildung 5.1(c) dargestellt [115]. Der Valenzbandbereich besteht einerseits aus fünf schwach dispersiven d-Bändern, die mit dem vorliegenden Aufbau aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Bindungsenergie nur mit der UV-Quelle zugänglich sind. Andererseits liegt in der Umgebung der Fermienergie das stark dispersive sp-Band, das auch mit niederenergetischer PES untersucht werden kann. Es zeigt eine näherungsweise parabelförmige Dispersion und kann deshalb in der Näherung quasi-freier Elektronen beschrieben werden. Durch Projektion der Bandstruktur in ΓL -Richtung auf die (111)-Oberfläche erhält man die Oberflächenbandstruktur. Aufgrund der Aufspaltung des sp-Bandes am Brillouin-Zonenrand ergibt sich eine projizierte Bandlücke, die sich bei Ag(111) von etwa 300 meV unterhalb bis etwa 4 eV oberhalb der Fermienergie erstreckt. Innerhalb dieser Bandlücke bildet sich wie bei allen Edelmetallen ein Shockley-Oberflächenzustand aus [116]. Da dieser Zustand für viele der durchgeführten Messungen als Referenz dient, sind seine wichtigsten Eigenschaften in Einschub V zusammengefasst.

In Abbildung 5.2 (b) ist schließlich ein typisches 1PPE-Spektrum des verwendeten Ein-kristalls gezeigt. Es wurde in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung bei Raumtemperatur mit p-polarisiertem Licht und einer Photonenenergie von 5,9 eV aufgenommen. Die Dispersionen des Oberflächenzustands sowie des sp-Übergangs sind durch die rote und blaue Kurve verdeutlicht. Zusätzlich sind die projizierte Bandlücke und der endliche Photoemissionshorizont gekennzeichnet. Der sp-Übergang wird detailliert in den Kapiteln 6 und 7 behandelt. Dabei wird sich herausstellen, dass es sich um einen resonanten Intraband-Übergang handelt, der sich als *Mahan Cone* erster Ordnung beschreiben lässt.

Aufgrund der guten Verfügbarkeit von hochreinen und -geordneten Silber-Einkristallen in

Einschub V: Oberflächenzustände

Oberflächen- und Bildpotentialzustände (siehe Einschub VI) sind zwei besondere Arten von elektronischen Zuständen, die nur an Oberflächen auftreten können. Ihre Existenz folgt aus dem Symmetriebruch an der Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum.

Die sogenannten Shockley-Oberflächenzustände ergeben sich als Lösungen der Schrödinger-Gleichung für quasi-freie Elektronen [116]. Dafür nutzt man ein gitterperiodisches Potential im Kristallinnern, das über eine Potentialstufe an der Oberfläche an einen konstanten Wert im Vakuum anschließt. Als Lösungen im Kristall ergeben sich Blochwellen, während die Wellenfunktion außerhalb des Kristalls exponentiell Richtung Vakuum abnimmt. Diese beiden Teillösungen müssen an der Oberfläche stetig und differenzierbar kombiniert werden. Für reelle Wellenvektoren führt dies zu den gewohnten Volumenzuständen: Blochwellen mit konstanter Amplitude, die außerhalb des Kristalls exponentiell abklingen (Abb. V(a)). Zusätzlich sind auch komplexe Wellenvektoren möglich [122]. Sie bewirken eine exponentielle Änderung der Amplitude der Wellenfunktion und sind in einem unendlich ausgedehnten Kristall nicht realisierbar, da ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\propto \Psi^2$ nicht normierbar wäre. Durch das Vorhandensein der Oberfläche lässt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit trotz des exponentiellen Anstiegs begrenzen, wenn dieser in Richtung der Oberfläche auftritt (Abb. V(b)). Auf diese Weise ergeben sich an der Oberfläche lokalisierte Zustände, deren Energien aufgrund ihres komplexen Wellenvektors in den Volumenbandlücken liegen [123]. Es besteht aber auch die Möglichkeit der energetischen Entartung von Oberflächen- und Volumenzuständen. In diesem Fall spricht man von einer Oberflächenresonanz, deren Wellenfunktion zunächst exponentiell in Richtung des Kristallinnern abfällt und sich dann an einen Volumenzustand mit konstanter Amplitude anschließt (Abb. V(c)). Ein alternativer Ansatz für die Beschreibung von Oberflächenzuständen geht vom *Tight Binding*-Modell aus. In diesem Fall werden die Lösungen als Tamm-Oberflächenzustände bezeichnet [124].

Die energetische Breite des Shockley-Oberflächenzustands sowie seine spektrale Intensität hängen stark von der strukturellen Ordnung und einer eventuellen Kontamination der Oberfläche ab [45]. Dementsprechend kann die Präparation eines Einkristalls anhand der spektralen Signatur des Oberflächenzustands bewertet werden. Aus seiner temperaturabhängigen energetischen Position lässt sich zudem die Oberflächentemperatur bestimmen [125].

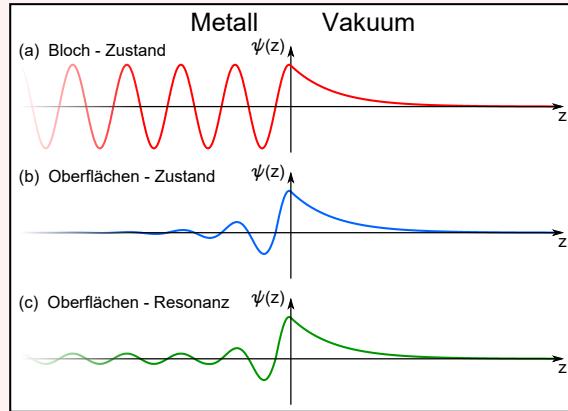


Abb. V: Vergleich der Wellenfunktionen von (a) Bloch-Zuständen, (b) Shockley-Oberflächenzuständen und (c) Oberflächen-Resonanzen.

verschiedenen Orientierungen, ihrer vergleichsweise einfachen Präparation sowie ihrer wohlverstandenen elektronischen und geometrischen Struktur werden sie häufig als Substrat für organisch-anorganische Adsorbatsysteme genutzt [68, 69, 117–121].

5.2 DAS ADSORBAT ZINN-PHTHALOCYANIN

Bereits 1907 wurde bei einer Untersuchung der Wirkung eines Essigsäurederivats auf Phthalimid ein Nebenprodukt gefunden, das zunächst nur als *blaue Substanz* bezeichnet wurde [126]. Später, im Jahr 1927, wurde über die Synthese eines ähnlichen Stoffes berichtet, der sich durch seine farbliche Brillanz auszeichnete [127]. Die eher zufällige Entdeckung dieses stabilen und wasserunlöslichen Pigments erregte das Interesse der chemischen Industrie, sodass in der Folge von Linstead et al. die Struktur des als Phthalocyanin (kurz: Pc) bekannten Moleküls und die Synthese der verschiedenen Derivate genauer untersucht wurden [128–131]. Hierdurch konnte - in Übereinstimmung mit Röntgenbeugungsexperimenten an Pc-Einkristallen [132–134] - der Aufbau des Pc-Moleküls bestimmt werden. Es besteht aus vier Isoindol-artigen Molekülen, die kreuzförmig angeordnet sind. Im Vergleich zum Isoindol C_8H_7N fehlen pro Einheit drei Wasserstoffatome. Zwei von ihnen sind durch Stickstoffatome ersetzt, über die die vier Teilgruppen miteinander verbunden sind. An der Stelle des dritten Wasserstoffatoms befindet sich schließlich das Zentralatom bzw. eine funktionelle Gruppe R des Pc-Moleküls, dessen Summenformel sich damit als $C_{32}H_{16}N_8R$ angeben lässt. Bei den ersten Beobachtungen des Pc-Moleküls handelte es sich um die sogenannte metallfreie Version, in deren Zentrum sich zwei Wasserstoffatome befinden. Inzwischen sind über 60 verschiedene Pc-Derivate bekannt, deren unterschiedliche Eigenschaften in Referenz [135] ausführlich behandelt werden.

In dieser Arbeit wird das in Abbildung 5.3 dargestellte SnPc-Molekül untersucht. Das Zen-

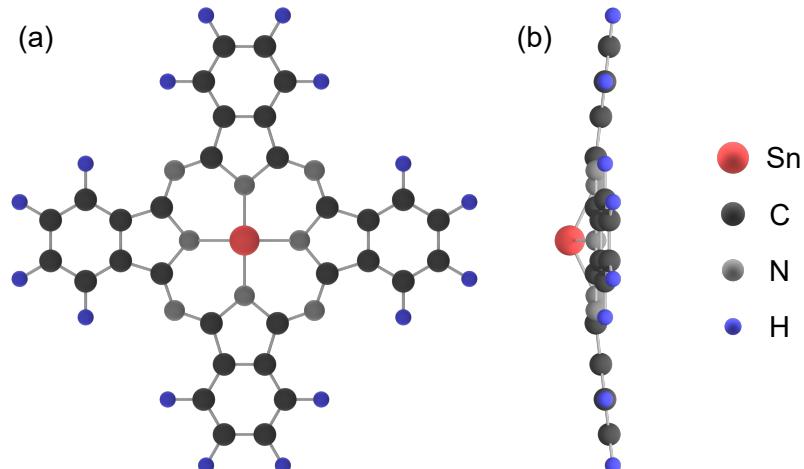


Abbildung 5.3: Aufbau des freien Phthalocyanin-Moleküls am Beispiel von SnPc nach DFT-Rechnungen von Day et al. [136]: (a) Vier Isoindol-artige Moleküle sind über Stickstoffatome kreuzförmig miteinander verbunden. In ihrem Zentrum befindet sich ein Zentralatom oder eine funktionelle Gruppe, in diesem Fall ein Sn(II)-Atom. (b) In der Seitenansicht zeigt sich der nicht-planare Aufbau des SnPc-Moleküls, der sich aus der Größe des Sn(II)-Atom ergibt.

tralatom Sn liegt in der Oxidationsstufe +2 vor und wird deshalb in manchen Arbeiten auch als Sn^{2+} -Zentralion bezeichnet. Das Molekül ist insgesamt jedoch neutral, da das Pc-Gerüst die Oxidationsstufe -2 aufweist. Im Gegensatz zu anderen Pc-Molekülen, wie beispielsweise dem metallfreien H_2Pc oder CuPc, weist es eine nicht-planare Struktur auf, wie die Seitenansicht der Verbindung in Abbildung 5.3 (b) zeigt. Die ersten Hinweise auf diesen als federballartig beschriebenen Aufbau wurden bereits 1970 in Röntgendiffraktion-Messungen an SnPc-Kristallen gefunden [137]. Die Ursache der nicht-planaren Geometrie liegt im Sn(II)-Zentralatom begründet, das aufgrund seiner Größe keinen Platz im Pc-Molekülgerüst findet. Die experimentell ermittelte Molekülgeometrie konnte schließlich durch Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (kurz: DFT) für das freie SnPc-Molekül bestätigt werden [136].

Zur experimentellen Analyse von SnPc werden für gewöhnlich geordnete organisch-anorganische Adsorbatsysteme präpariert. Dabei kommen Edelmetalle wie Kupfer und Gold [138–140] sowie hochorientiertes, pyrolytisches Graphit [141] als Substrate zum Einsatz. Am intensivsten ist jedoch das Adsorbatsystem SnPc/Ag(111) untersucht worden. Aufgrund der vielfältigen physikalischen Effekte, die das System in Abhängigkeit von seiner geometrischen und elektronischen Struktur zeigt, und der gleichzeitig wohlverstandenen Präparation stellt diese Molekül-Substrat-Kombination ein hervorragendes Testsystem für die in dieser Arbeit realisierte Anlage dar.

5.3 DAS ADSORBATSYSTEM ZINN-PHTHALOCYANIN AUF AG(111)

5.3.1 GEOMETRISCHE STRUKTUR UND PHASENDIAGRAMM

Bei der Adsorption des SnPc-Moleküls auf Ag(111) ist das Pc-Gerüst stets parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Aufgrund der nicht-planaren Geometrie kann sich das Zentralatom folglich entweder auf der Substrat- oder auf der Vakuumseite befinden, was erstmals mit Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, kurz: STM) beobachtet werden konnte [142, 143]. Diese beiden Orientierungen werden als *Sn-down* und *Sn-up* bezeichnet. Durch die Spektroskopie stehender Röntgenwellen bei senkrechtem Einfall (engl. *normal incidence X-Ray standing waves*, kurz: NIXSW) konnten die zwei Adsorptionskonfigurationen bestätigt werden [144, 145]. Die ermittelten Adsorptionshöhen ließen auf eine starke Kopplung zwischen Molekül und Substrat schließen, die durch eine Chemisorption erklärt wurde. Weitere systematische Experimente zur bedeckungs- und temperaturabhängigen Adsorptionsgeometrie des Moleküls in Form von STM-Messungen und hochauflösenden LEED-Experimenten zur Intensitätsprofilanalyse (engl. *spot profile analysis LEED*, kurz: SPA-LEED) lieferten ein komplexes Phasendiagramm für Bedeckungen zwischen 0,1 ML und 1,0 ML²⁴ [11], das in Abbildung 5.4 (e) dargestellt ist. Charakteristische LEED-Bilder der verschiedenen Phasen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgenommen wurden, sind in den Abbildungen 5.4 (a) bis (d) gezeigt. Zum Vergleich ist eine Bildhälfte jeweils mit dem zugehörigen simulierten Beugungsbild überlagert. Diese wurden mit Hilfe der Software LEEDPAT [147] aus den in der Referenzliteratur angegebenen Überstrukturmatrizen erstellt [11, 142, 144]. Alle Phasen konnten in hervorragender Übereinstimmung mit der Referenzliteratur reproduziert werden.

²⁴Für die Präparation von 1,0 ML SnPc auf Ag(111) wird zunächst ein Film mit einer Schichtdicke von mehr als einer Monolage aufgedampft. Durch anschließendes Heizen der Probe auf 250 °C desorbieren alle Moleküle oberhalb der ersten Monolage [11]. Bei einer Bedeckung von 1,0 ML stehen 25 Ag-Substratatome einem SnPc-Molekül gegenüber [146].

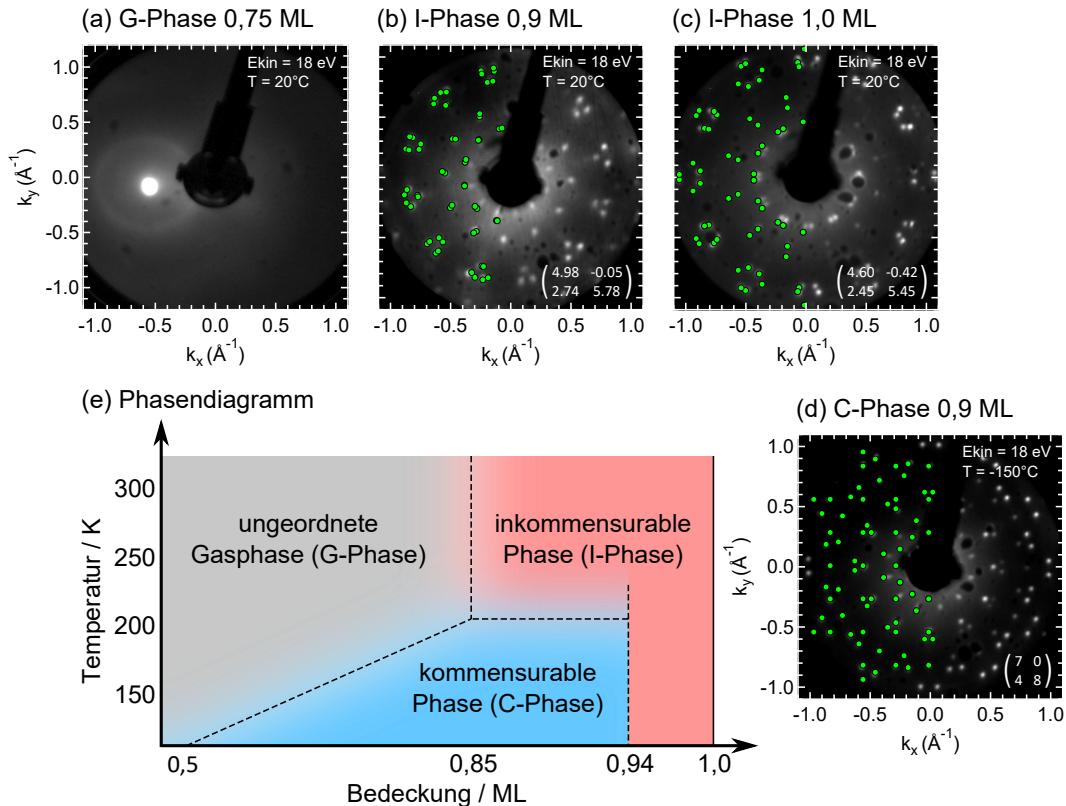


Abbildung 5.4: Phasendiagramm von SnPc/Ag(111): (a)-(c) LEED-Aufnahmen bei Raumtemperatur in der Gasphase mit einer Bedeckung von 0,75 ML sowie in der inkommensurablen Phase mit Bedeckungen von 0,9 ML bzw. 1,0 ML. (d) LEED-Bild der kommensurablen Phase bei -150°C und 0,9 ML. Alle Aufnahmen sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden und in einer Bildhälfte mit simulierten Beugungsbildern überlagert, die sich aus den jeweiligen Überstrukturmatrizen aus der Referenzliteratur ergeben. (e) Phasendiagramm von SnPc/Ag(111), das von Stadler et al. erstellt wurde und das Auftreten der drei verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von Bedeckung und Temperatur veranschaulicht [11].

Bei Bedeckungen kleiner als 0,85 ML bildet sich bei Raumtemperatur eine ungeordnete, gasartige Phase aus. Die Moleküle zeigen in dieser G-Phase eine repulsive intermolekulare Wechselwirkung und maximieren somit ihren Abstand, kondensieren jedoch nicht auf geordneten Adsorptionsplätzen. Aus thermodynamischer Sicht entspricht dieses Verhalten einer Maximierung der Entropie [11]. In LEED-Experimenten zeichnet sich diese Phase durch zwei Ringe um den (00)-Reflex aus: Der Durchmesser des äußeren Kreises bleibt unabhängig von der Bedeckung konstant und repräsentiert die intramolekularen Abstände. Im Gegensatz dazu wird der innere Ring mit zunehmender Bedeckung größer, da sich hierin die intermolekularen Abstände widerspiegeln, die sich mit zunehmender Bedeckung verringern. In Abbildung 5.4 (a) ist eine typische LEED-Aufnahme der G-Phase dargestellt. Die Probe wurde dafür so gedreht, dass der (00)-Beugungsreflex nicht von der Elektronenkanone verdeckt wird. Der diffuse Ring um diesen Reflex ist dem intermolekularen Abstand zuzuordnen. Lediglich der äußere Ring kann mit der verwendeten LEED-Optik nicht detektiert werden, da seine Inten-

sität im Vergleich zum (00)-Reflex zu gering ist.

Wird die Bedeckung bei Raumtemperatur weiter erhöht, nimmt die zur Verfügung stehende Fläche pro Molekül ab, sodass ab einer Gesamtbedeckung von etwa 0,85 ML keine freie Bewegung der Moleküle mehr möglich ist. Stattdessen findet eine Kondensation der Moleküle in einer inkommensurablen Überstruktur statt. In LEED-Messungen äußert sich dieser Übergang durch das Auftreten scharfer Beugungsreflexe, die aus den zuvor beschriebenen Ringen entstehen. Ab einer Gesamtbedeckung von 0,9 ML sind die Ringe der G-Phase komplett verschwunden und nur noch die Beugungsreflexe der inkommensurablen Phase zu beobachten. Durch die weiterhin vorhandene repulsive Wechselwirkung der Moleküle untereinander wird die freie Fläche pro Molekül mit zunehmender Bedeckung sukzessive reduziert. Dies hat im Bedeckungsbereich von 0,9 ML bis 1,0 ML zur Folge, dass sich die Überstruktur kontinuierlich ändert. Exemplarisch sind in Abbildung 5.4 (b) und (c) zwei LEED-Aufnahmen der inkommensurablen Phase bei Bedeckungen von 0,9 ML und 1,0 ML gezeigt. Die beobachtete Überstruktur stimmt sehr gut mit dem erwarteten bedeckungsabhängigen Verhalten dieser I-Phase überein.

Für Bedeckungen zwischen 0,5 ML und 0,94 ML wird bei tiefen Temperaturen schließlich eine kommensurable Überstruktur gefunden. Diese C-Phase zeichnet sich dadurch aus, dass die Wechselwirkung zwischen den Molekülen nicht mehr repulsiv ist. Stattdessen führt eine attraktive Kraft dazu, dass sich unabhängig von der globalen Bedeckung Inseln mit einer konstanten lokalen Dichte bilden, die einer Bedeckung von 0,94 ML entspricht [148]. Wird diese lokale Bedeckung jedoch global überschritten, können die Moleküle auch bei tiefen Temperaturen ihre bevorzugten kommensurablen Adsorptionsplätze nicht mehr einnehmen und das Gesamtsystem geht wieder in die I-Phase über. Temperatur- und bedeckungsabhängig zeigen die Moleküle also eine repulsive oder attraktive Wechselwirkung. Besonders hervorzuheben ist dabei der temperaturabhängige Übergang zwischen der geordneten C- und I-Phase bei einer Bedeckung von etwa 0,9 ML. Abbildung 5.4 (d) zeigt eine LEED-Aufnahme der kommensurablen Phase bei dieser Bedeckung. Basierend auf dem Phasendiagramm kann die kommensurable Phase auch bei geringeren Bedeckungen durch Abkühlen der G-Phase erreicht werden, was im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls experimentell verifiziert werden konnte.

Die Ursache für den Übergang zwischen attraktiver und repulsiver Wechselwirkung wird kontrovers diskutiert und ist noch nicht eindeutig entschlüsselt. Bei STM-Untersuchungen, die intrinsisch bei wenigen Kelvin stattfinden, wurde beispielsweise das Schichtwachstum im Sub-Monolagen-Bereich untersucht [146]. Hier zeigte sich, dass bei einer Schichtdicke von 0,2 ML etwa 70% der Moleküle in der energetisch günstigeren *Sn-down*-Konfiguration vorliegen [149] und sich zu Molekülketten anordnen. Die übrigen 30% befinden sich in *Sn-up*-Orientierung und sind zufällig auf der Oberfläche verteilt. Als Grund für dieses Verhalten wird ein Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene diskutiert, das aus der nicht-planaren Geometrie des Moleküls folgt. Bei *Sn-up*-Ausrichtung führt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung letztlich zu einer Abstoßung der Moleküle. Im Falle der *Sn-down*-Moleküle ist das Dipolmoment durch einen Ladungstransfer in das Substrat soweit reduziert, dass eine Anziehung der Moleküle auftritt. Eine Begründung für die attraktive Wechselwirkung kann dieses Modell jedoch nicht liefern.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der intermolekularen Wechselwirkung wurde erstmals bei der Beschreibung des komplexen Phasendiagramms angegeben [11] und später durch fundierte DFT-Rechnungen zur Molekül-Substrat-Wechselwirkung unterstützt [150]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Adsorption eines *Sn-down*-Moleküls zu einem als *Donation-*

Effekt bezeichneten Ladungstransfer von etwa 1 e vom Molekül in das Substrat führt. Das am Sn(II)-Atom lokalisierte, zweithöchste besetzte Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, kurz: HOMO), das als HOMO-1 bezeichnet wird, ist senkrecht zur Molekülebene orientiert. Auf diese Weise überlappt es mit den sp- und d-Orbitalen des Silbersubstrats, was zu einer starken Chemisorption führt. Die Elektronen, die bei dieser kovalenten Bindung in das Substrat transferiert werden, stammen jedoch hauptsächlich aus dem Pc-Molekülgerüst. Dadurch wird die Zustandsdichte des Pc-Moleküls energetisch verschoben. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, kurz: LUMO) wird so weit in Richtung der Fermienergie abgesenkt, dass es teilweise besetzt werden kann und daher als F-LUMO bezeichnet wird (engl. *former LUMO*). Die dafür nötigen Elektronen werden vom Substrat bereitgestellt, weshalb dieser Effekt *Back-Donation* genannt wird. Das Auftreten der repulsiven Wechselwirkung wird damit erklärt, dass in der G-Phase zunächst eine Maximierung des intermolekularen Abstands zu einer Maximierung der Entropie führt. Bei Raumtemperatur, speziell bei einer geschlossenen Monolage, wird angenommen, dass alle Moleküle in der *Sn-down*-Konfiguration adsorbiert sind. Durch den Ladungstransfer in das Substrat konkurrieren benachbarte Moleküle um den *Donation*-Effekt, was schließlich zu einer Abstoßung führt. In der kommensurablen Tieftemperatur-Phase wird übereinstimmend beobachtet [142, 144, 145], dass sich die Einheitszelle aus je einem *Sn-up*- und einem *Sn-down*-Molekül zusammensetzt. Die dafür gemessenen Adsorptionshöhen können in DFT-Rechnungen nur reproduziert werden, wenn zusätzlich zur chemischen Bindung auch eine van der Waals-Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat berücksichtigt wird [151]. Tatsächlich kann ein *Sn-up*-orientiertes Molekül keine chemische Bindung zum Substrat eingehen, da die Molekülorbitale nicht ausreichend mit den Substratorbitalen überlappen. *Sn-up*-Moleküle sind folglich nur schwach durch Physisorption an die Oberfläche gebunden, sodass kein Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat stattfindet. Somit tritt nur bei jedem zweiten Molekül, nämlich den *Sn-down*-Molekülen, ein *Donation/Backdonation*-Effekt auf und die repulsive Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist reduziert. Damit können sie in den energetisch günstigeren kommensurablen Adsorptionsplätzen kondensieren. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird in diesem Modell als Ursache für das Inselwachstum ausgeschlossen. Als Argument dafür dient das CuPc-Molekül, das ein ähnlich komplexes Phasendiagramm wie SnPc zeigt [152]. Aufgrund seiner planaren Geometrie kann dies jedoch nicht mit einem Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene erklärt werden [11].

Obwohl beide Modelle in sich plausibel erscheinen, sind sie bei genauerer Betrachtung nicht miteinander vereinbar. In den Ansatz der Dipol-Dipol-Wechselwirkung geht zwar die nicht vorhandene Hybridisierung im Fall des *Sn-up*-Moleküls als Grund für die reduzierte Anziehungskraft ein, jedoch wird speziell für die *Sn-down*-Konfiguration der Ladungstransfer und die Konkurrenz der benachbarten Moleküle vernachlässigt. Dass eine Akkumulation von Ladungen unterhalb des Moleküls stattfindet und sich infolgedessen ein F-LUMO ausbildet, wurde jedoch auch experimentell bestätigt [12, 153]. Außerdem gilt es kritisch zu hinterfragen, ob das Verhalten, das bei einer Bedeckung von 0,2 ML und einer Temperatur von 7 K beobachtet wird, auch für langreichweitig geordnete kommensurable Phasen gültig ist.

Im Bild des *Donation/Backdonation*-Effekts wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung komplett ausgeschlossen, obwohl die vorangestellten Studien diesen Schluss nicht zulassen. Außerdem stellt sich die Frage, inwieweit die Anordnung der Moleküle bei einer geschlossenen Monolage mit der im Sub-Monolagen-Bereich vergleichbar ist, da das Vorgehen bei der Präparation sehr unterschiedlich ist. Eine geschlossene Monolage wird in dieser Arbeit stets durch

Aufdampfen eines Multilagenfilms und anschließendes Heizen der Probe auf 290 °C präpariert. Auf diese Weise desorbieren die Moleküle oberhalb der ersten Monolage, da sie vom Substrat entkoppelt sind und lediglich durch eine schwache Physisorption an die erste geschlossene Monolage gebunden sind [146]. Es wird vermutet, dass das Heizen gleichzeitig zu einer Orientierungsänderung der Moleküle in der ersten Monolage führt, bei der die physisorbierten *Sn-up*-Moleküle [151] die *Sn-down*-Konfiguration einnehmen [146]. Im Gegensatz dazu wird ein Sub-Monolagen-Film durch sukzessives Aufdampfen hergestellt, wobei die Schichtdicke mit einer Mikroquarzwaage überwacht wird und durch Vergleich mit Referenzdaten wie LEED-Aufnahmen verifiziert werden kann. Ein anschließendes Heizen des Adsorbatsystems und damit verbundene Orientierungsänderungen zur *Sn-down*-Konfiguration der Moleküle entfallen damit. Die Annahme von Stadler et al., dass eine inkommensurale Phase grundsätzlich nur aus *Sn-down* orientierten Molekülen besteht [11], ist folglich nicht allgemein korrekt. Dies bestätigen auch STM-Experimente, die im Rahmen des SFB 677 durchgeführt wurden: Hierbei wurde gezeigt, dass ein irreversibles Schalten einzelner Moleküle innerhalb der ersten Monolage von *Sn-up* nach *Sn-down* möglich ist [12, 154]. Folglich liegen bei einer Präparation ohne anschließendes Heizen sowohl *Sn-up*- als auch *Sn-down*-Moleküle vor. Da die Argumentationen von Stadler et al. zum *Donation/Backdonation*-Effekt jedoch auf der Annahme reiner *Sn-down*-Filme beruhen, ist ihre Anwendbarkeit zur Erklärung der unterschiedlichen Wechselwirkungen eingeschränkt.

Auch wenn der Übergang zwischen attraktiver und repulsiver Wechselwirkung noch nicht komplett entschlüsselt ist, lässt sich trotzdem festhalten, dass sich im komplexen Phasendiagramm von SnPc auf Ag(111) sowohl die intermolekulare als auch die substratvermittelte Wechselwirkung des Adsorbatsystems widerspiegeln. Durch verschiedene äußere Parameter kann das Gleichgewicht zwischen den auftretenden Kräften zugunsten des einen oder des anderen Effekts verschoben werden, was sich in der Vielfalt der beobachteten Strukturen äußert. Da alle Phasen bereits experimentell und theoretisch untersucht worden sind, ist die Kombination von SnPc und Ag(111) hervorragend als Referenzsystem für die hier in Betrieb genommene Anlage geeignet. Gleichzeitig bietet die Breite der zu beobachtenden Effekte genügend experimentelle Freiheiten, um die Wechselwirkung eines organischen Adsorbats mit einem anorganischen Substrat weiterführend zu studieren. Die Tatsache, dass reversibel durch Temperaturänderung zwischen einer repulsiven und attraktiven Wechselwirkung und damit verbunden zwischen zwei verschiedenen geordneten Überstrukturen geschaltet werden kann, macht SnPc auf Ag(111) zu einem außergewöhnlichen Vertreter der Klasse der organisch-anorganischen Adsorbatsysteme. In Kapitel 7 wird dieser strukturelle Phasenübergang mit LEED und PES detailliert untersucht.

5.3.2 ELEKTRONISCHE STRUKTUR

In der Beschreibung der geometrischen Struktur des Adsorbatsystems wurden bereits verschiedene Molekülorbitale erwähnt. Speziell bei Experimenten, die das Potential des SnPc-Moleküls als Schalter ausnutzen [12], spielt die Lage der besetzten und unbesetzten Molekülorbitale eine entscheidende Rolle. Das irreversible Schalten eines *Sn-up*-Moleküls innerhalb der ersten Monolage wird damit erklärt, dass das zweifach positive Sn(II)-Atom vorübergehend oxidiert wird. Das dabei entstehende Sn(III)-Atom kann aufgrund seiner geringeren Ausdehnung die Molekülebene durchqueren und am Substrat rekombinieren. Auf diese Weise geht das Molekül von der *Sn-up*- in die *Sn-down*-Konfiguration über [12]. Zur Initiierung dieses

Schaltprozesses wird eine Tunnelspannung von mindestens -2 V benötigt, so dass davon ausgegangen wird, dass eine Loch-Injektion in ein besetztes Molekülorbital (HOMO-1) der treibende Mechanismus ist. Ein reversibler Schaltprozess kann nur erreicht werden, wenn die Moleküle vom Substrat entkoppelt sind. Dazu muss ein Molekülfilm mit einer Schichtdicke von 1 ML bis 2 ML auf das Substrat aufgebracht werden. Die Moleküle der zweiten Monolage sind dann lediglich auf der ersten Lage physisorbiert. In diesem Fall ist ein Rückschalten von der *Sn-down-* in die *Sn-up-* Konfiguration möglich, indem ein Elektron in ein unbesetztes Molekülorbital (LUMO+1) der zweiten Monolage injiziert wird [12].

Basierend auf diesen Messungen wurde die elektronische Struktur des Adsorbatsystems intensiv untersucht. Neben Studien mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie [12, 157] (engl. *scanning tunneling spectroscopy*, kurz: STS), die wie die 2PPE Zugang zur besetzten und unbesetzten elektronischen Struktur bietet, wurden die besetzten Molekülorbitale auch mit ultravioletter Photoemissionsspektroskopie (UPS) untersucht [153–155]. Die energetischen Positionen der Zustände, die in der Umgebung der Fermienergie gefunden wurden, sind in Abbildung 5.5 zusammengefasst. Es handelt sich dabei um drei besetzte und drei unbesetzte Molekülorbitale in der Umgebung von etwa $\pm 2,5\text{ eV}$ um die Fermienergie. Die endlichen Bereiche, über die sich die Orbitale in Abbildung 5.5 erstrecken, ergeben sich aus den leicht unterschiedlichen Energien, bei denen die Zustände in den verschiedenen Studien beobachtet wurden. Die Lage des HOMO-1 und des LUMO+1 ist dabei sehr gut mit den in den Schalt-Experimenten vorgeschlagenen Molekülorbitalen vereinbar. Zusätzlich zu den Molekürorbitalen wurde in der UPS-Studie von Greif et al. [153] ein besetzter Grenzflächenzustand bei einer Energie von $E - E_F = -0,4\text{ eV}$ beobachtet. Während der Shockley-Oberflächenzustand von Ag(111) im Adsorbatsystem verschwunden ist, findet sich schließlich weiterhin ein erster Bildpotentialzustand etwa $3,5\text{ eV}$ oberhalb der Fermienergie. Seine Position ist bedeckungsabhängig, was im Rahmen dieser Arbeit für drei verschiedene Bedeckungen von 0,9 ML, 1,0 ML und 2,0 ML ermittelt wurde.

Die Möglichkeit, einzelne SnPc-Moleküle von der *Sn-up-* in die *Sn-down-*Konfiguration zu schalten, wurde in der Dissertation von Nils Heinemann erneut aufgegriffen [13]. Die Idee dabei war, das für den Schaltprozess notwendige Loch nicht mit einer STM-Spitze, sondern

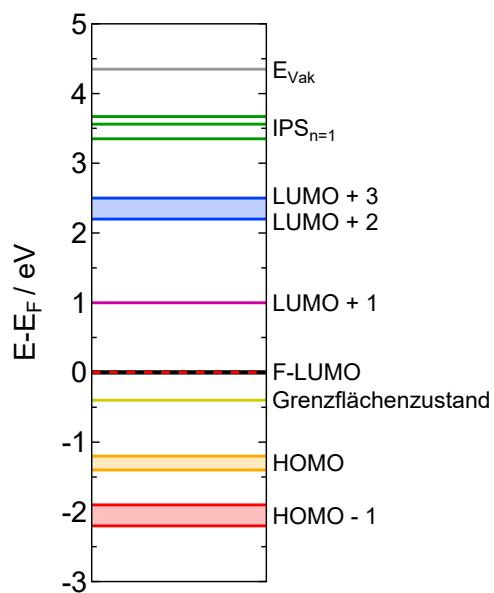


Abb. 5.5: Energetische Lage der elektronischen Zustände im Adsorbatsystem SnPc/Ag(111): Die Energien der Molekülorbitale sind aus verschiedenen STS- und UPS-Studien zusammengestellt [12, 153–156] und erstrecken sich deshalb teilweise über endliche Energiebereiche. Zusätzlich sind ein besetzter Grenzflächenzustand knapp unterhalb der Fermienergie und ein erster Bildpotentialzustand vorhanden, dessen energetische Position bedeckungsabhängig ist.

durch die Emission eines Photoelektrons zu erzeugen. Mit Hilfe eines Ti:Sa-Lasersystems war es zusätzlich möglich, die unbesetzte elektronische Struktur von SnPc/Ag(111) erstmals mit statischer und zeitaufgelöster 2PPE zu untersuchen. Mit dem verwendeten Photoelektronenspektrometer war jedoch keine Winkelparallel detektion möglich, sodass die Studien auf die Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punkts beschränkt blieben.

Ein stabiles Photoschalten an einer Probe in der Gasphase mit 0,7 ML konnte im Rahmen der Dissertation von Nils Heinemann nicht nachgewiesen werden. Mit Hilfe der 2PPE konnten allerdings - insbesondere bei einer Bedeckung von 1,0 ML - eine Vielzahl an Zuständen in der Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punkts beobachtet werden. Durch Vergleich mit den STS-Studien von Wang et al. wurden diese dem HOMO-1, HOMO, F-LUMO sowie dem LUMO+1 zugeordnet. Zusätzlich traten drei zuvor unbekannte Zustände auf, die als Grenzflächenzustände interpretiert wurden [13]. Das Verschiebungsverhalten der Zustände in Abhängigkeit von der Photonenergie wurde jedoch nicht untersucht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Photoemissionsstudien an SnPc/Ag(111) vertieft. Einerseits bietet das hier verwendete Lasersystem eine deutlich größere spektrale Flexibilität als der damals genutzte Ti:Sa-Laser, sodass das Verschieben der Zustände über einen weiten Photonenergiebereich untersucht werden konnte. Andererseits wurden mit dem hier verwendeten Halbkugelanalysator erstmals winkelaufgelöste 1PPE- und 2PPE-Experimente an SnPc/Ag(111) durchgeführt. Dies führte zu interessanten Erkenntnissen, die teilweise mit einer Neuinterpretation der Messdaten von Nils Heinemann verbunden sind. Die Ergebnisse werden in den Kapiteln 6.3 und 7 vorgestellt.

6 DEMONSTRATION DER ZWEI-PHOTONEN-PHOTOEMISSION

In diesem Kapitel soll die Leistungsfähigkeit des realisierten Aufbaus für die Zwei-Photonen-Photoemission demonstriert werden. Als Modellsystem kommt dafür Ag(111) zum Einsatz, da seine elektronische Struktur eine Vielfalt statischer und dynamischer Phänomene zeigt, die bereits ausführlich untersucht und größtenteils verstanden sind [66, 78, 158–160]. Eine besondere Stärke des experimentellen Aufbaus liegt in der weiten Durchstimmbarkeit des Lasersystems, die zunächst eindrucksvoll am Beispiel statischer, monochromatischer 2PPE illustriert wird. In diesem Zusammenhang lassen sich der sp-Übergang, der Shockley-Oberflächenzustand sowie mehrere Bildpotentialzustände bzw. -resonanzen von Ag(111) in Übereinstimmung mit der Literatur identifizieren. Im nächsten Schritt werden bichromatische und schließlich zeitaufgelöste 2PPE-Messungen an Ag(111) vorgestellt. Auf diese Weise kann die unterschiedliche Relaxationsdynamik der verschiedenen Zustände nachgewiesen werden. Besonders interessant ist dabei die Dynamik der Bildpotentialresonanzen $n \geq 3$. Diese zeigen sogenannte Quantenoszillationen, die im Rahmen der Messungen beobachtet werden konnten. Sie lassen sich nur durch sorgfältige Anpassung der Anregungsenergie nachweisen, wobei die kontinuierliche Durchstimmbarkeit des Lasersystems exemplarisch zur Anwendung kommt. Auf eine detaillierte quantitative Auswertung der Relaxationsdynamiken soll an dieser Stelle weitgehend verzichtet werden, da sie sich bereits in anderen Arbeiten findet [46, 75, 161, 162]. Die vorgestellten Ergebnisse sollen vielmehr qualitativ das Potential des Aufbaus verdeutlichen und nicht zuletzt die Expertise widerspiegeln, die im Umgang mit dem Experiment gesammelt werden konnte. Abschließend werden erste winkelaufgelöste 2PPE-Messungen am Adsorbat-System SnPc/Ag(111) präsentiert. Beim Vergleich der Daten mit 2PPE-Messungen von Nils Heinemann [13], der lediglich die Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punkts von SnPc/Ag(111) untersuchen konnte, ergeben sich interessante Neuinterpretationen.

6.1 STATISCHE 2PPE AM AG(111)-EINKRISTALL

Die 2PPE-Spektroskopie mit einem weit durchstimmmbaren Lasersystem ermöglicht einen umfassenden Einblick in die unbesetzte elektronische Struktur zwischen der Fermi- und Vakuumenergie. Dabei können nicht nur die energetischen Positionen der beteiligten Anfangs- und Zwischenzustände bestimmt werden. Durch Variation der Photonenenergie lassen sich ebenso Resonanzen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen ermitteln. Zusätzlich lässt das Verschiebungsverhalten der spektralen Signaturen in Abhängigkeit von der Photonenenergie Rückschlüsse auf den Charakter der beteiligten Zustände zu (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Um das Potential des experimentellen Aufbaus für dieses Verfahren zu demonstrieren, werden im Folgenden die Ergebnisse monochromatischer statischer 2PPE an Ag(111) vorgestellt. Dabei wurde die Photonenenergie im Bereich von 3,0 eV bis 4,5 eV mit einer Schrittweite von 0,1 eV variiert. Die obere Grenze der Anregungsenergie ergibt sich aus der Austrittsarbeit von

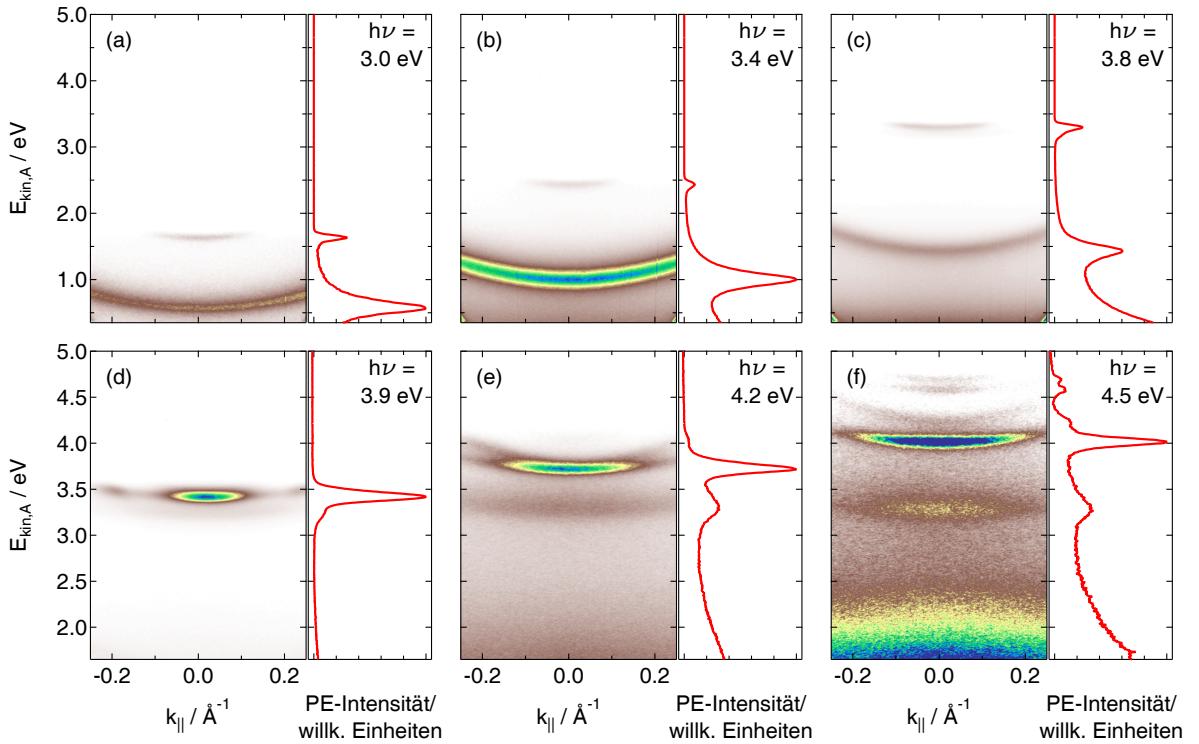


Abbildung 6.1: Statische monochromatische 2PPE an Ag(111): Die Daten sind bei Raumtemperatur mit einer *Bias*-Spannung von -10 V in $\overline{\Gamma}\overline{K}$ -Richtung aufgenommen. Abhängig von der verwendeten Anregungsenergie variiert die energetische Halbwertsbreite der Laserpulse zwischen 45 meV und 65 meV . Die Energieauflösung des Analyseators beträgt für die Spektren (a)-(c) 75 meV , für (d)-(f) 44 meV . Mit zunehmender Photonenergie $h\nu$ zwischen $3,0\text{ eV}$ und $4,5\text{ eV}$ steigt die Anzahl der Signaturen im Spektrum. Die zugehörigen Anfangs- und Zwischenzustände, die diese Signaturen erzeugen, gehen aus Abbildung 6.2 hervor und werden im Text detailliert diskutiert.

Ag(111) mit $\phi_P = 4,6\text{ eV}$, bei deren Überschreitung das 2PPE-Signal aufgrund der einsetzenden 1PPE überdeckt wird. Als untere Grenze wäre der 2PPE-Prozess bis zu Anregungsenergie von etwa $2,3\text{ eV}$ möglich. Unterhalb von $3,0\text{ eV}$ lassen sich aus den Daten jedoch keine zusätzlichen Informationen gewinnen.

Statische monochromatische Untersuchungen mit variabler Photonenergie gehören zu den Standardverfahren der 2PPE [78, 163–165]. Sie decken jedoch meist nur kleine Anregungsenergiebereiche ab, da beispielsweise Oszillator-basierte Lasersysteme nur eine vergleichsweise geringe Durchstimmbarkeit bieten. So beschränken sich 2PPE-Studien an Ag(111) nach unserer Kenntnis einerseits auf Photonenergien im Bereich um 3 eV ²⁵ [78, 159] und andererseits auf die Verwendung von etwa $4,5\text{ eV}$ zur Untersuchung von Bildpotentialresonanzen [46]. Die Besonderheit der hier vorgestellten Daten liegt folglich in dem weiten Photonenergiebereich von insgesamt $1,5\text{ eV}$, über den die Messungen mit Hilfe des 3H-NOPAs durchgeführt wurden.

In Abbildung 6.1 ist eine Auswahl von sechs 2PPE-Spektren mit unterschiedlichen Anregungsenergien zusammengestellt. Zusätzlich sind jeweils die Energieverteilungskurven darge-

²⁵Dies entspricht gerade dem typischen frequenzverdoppelten Signal von Ti:Sa-Oszillatoren.

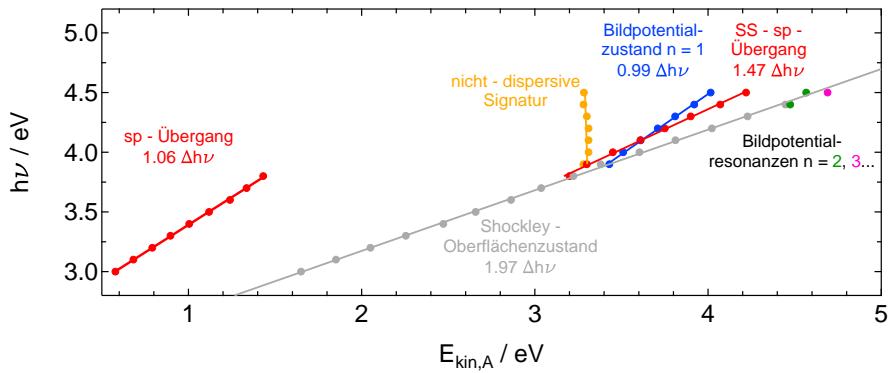


Abbildung 6.2: Gemessene kinetische Energien der 2PPE-Signaturen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt von Ag(111) in Abhängigkeit von der Photonenergie: In dieser Darstellung kann das Verschiebungsverhalten der Signaturen direkt abgelesen werden. Die beteiligten Zustände und die durch einen linearen Fit ermittelten Verschiebungen sind jeweils angegeben. Der Shockley-Oberflächenzustand sowie der Bildpotentialzustand $n = 1$ zeigen mit Steigungen von näherungsweise $2 \cdot \Delta h\nu$ bzw. $1 \cdot \Delta h\nu$ das typische Verhalten eines festen Anfangs- bzw. Zwischenzustands. Bei Übergängen, an denen das sp-Band beteiligt ist, wird die Verschiebung durch dessen k_{\perp} -Dispersion modifiziert. Zusätzlich ist eine nicht-dispersive Signatur zu beobachten, deren Ursache noch umstritten ist.

stellt, die durch Integration über einen $k_{||}$ -Bereich von $\pm 0,025 \text{ \AA}^{-1}$ symmetrisch um $\bar{\Gamma}$ extrahiert wurden. Im Photonenergiebereich von 3,0 eV bis 3,8 eV wird das 2PPE-Signal durch die Signaturen des Shockley-Oberflächenzustands und des sp-Übergangs dominiert (Abbildung 6.1 (a)-(c)). Dabei nimmt das spektrale Gewicht des sp-Übergangs im Vergleich zum Oberflächenzustand mit zunehmender Anregungsenergie sukzessive ab. Gleichzeitig wird in der Energieverteilungskurve bei $h\nu = 3,8 \text{ eV}$ eine Asymmetrie in der Signatur des Oberflächenzustands erkennbar. Bei einer weiteren Erhöhung der Photonenergie um lediglich 0,1 eV auf 3,9 eV (Abbildung 6.1 (d)) wird dieses Verhalten weiter verstärkt: Der sp-Übergang ist hier nicht mehr zu sehen²⁶, während die Schulter auf der niederenergetischen Seite des Oberflächenzustands deutlicher wird. Für Anregungsenergien oberhalb von 3,9 eV (Abbildung 6.1 (e) und (f)) wird schließlich erkennbar, dass es sich bei der Schulter um mindestens eine weitere Signatur handelt, die ein anderes Schiebungsverhalten als der Oberflächenzustand aufweist. Zusätzlich tauchen weitere Zustände auf der höherenergetischen Seite des Spektrums auf. Sie sind dem ersten Bildpotentialzustand sowie den Bildpotentialresonanzen $n = 2$ und $n \geq 3$ zuzuordnen, die aufgrund ihrer Lage in der Nähe der Vakuumenergie nur mit sehr hohen Anregungsenergien zugänglich sind.

Zur Analyse der am 2PPE-Prozess beteiligten Zustände und zur Demonstration des in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Verschiebungsverhaltens wurden die Energieverteilungskurven für alle aufgenommenen Spektren quantitativ ausgewertet. Die energetischen Positionen der spektralen Signaturen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie sind in Abbildung 6.2 in

²⁶Es ist zu beachten, dass für die Aufnahme der Spektren (d)-(f) ein etwas kleinerer Energiebereich mit einer minimalen kinetischen Energie von 1,5 eV gewählt wurde. Nichtsdestotrotz umfasst dieser - insbesondere für $k_{||} > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ - die theoretische Position des sp-Übergangs und zeigt damit das Verschwinden dieser Signatur.

der für 2PPE-Messungen typischen Darstellung zusammengefasst. Die Steigung einer linearen Näherung der Datenpunkte gibt jeweils das Verschiebungsverhalten wieder und ist für die verschiedenen Zustände im Diagramm angegeben.

Der klassische Fall eines festen Anfangszustands kann am Beispiel des Shockley-Oberflächenzustands beobachtet werden. Seine energetische Position in Abhängigkeit von der Photonenenergie ist in Abbildung 6.2 in grau dargestellt. Wie zu erwarten verschiebt sich diese Signatur mit etwa $2 \cdot \Delta h\nu$. Im Gegensatz dazu steht der in rot dargestellte sp-Übergang, der bei Photonenenergien zwischen 3,0 eV und 3,8 eV detektierbar ist. Er weist eine Steigung von $1,06 \cdot \Delta h\nu$ auf, was nach den Überlegungen aus Abschnitt 3.3.1 einem konstanten Zwischenzustand zuzuordnen wäre. Tatsächlich spiegelt sich in diesem Verhalten jedoch die k_{\perp} -Dispersion des sp-Bands wider [78]. Wie in Kapitel 7 noch detailliert erläutert wird, lässt sich das sp-Band im Rahmen des Modells quasi-freier Elektronen beschreiben. Sowohl der besetzte als auch der unbesetzte Teil des Bands zeigt eine starke Dispersion senkrecht zur Oberfläche. Dies führt dazu, dass bei einem festen k_{\parallel} - wie beispielsweise die nahe Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punkts, auf die sich Abbildung 6.2 bezieht - ein resonanter Übergang vom besetzten in den unbesetzten Teil des sp-Bands für verschiedene Photonenenergien bei unterschiedlichen k_{\perp} stattfindet. Der Anfangszustand ändert sich somit in Abhängigkeit von der Anregungsenergie und der sp-Übergang weist deshalb ein modifiziertes Verschiebungsverhalten auf.

Wie bereits erwähnt kann der sp-Übergang ab einer Photonenenergie von 3,9 eV nicht mehr beobachtet werden. Die Ursache für sein Verschwinden ließ sich im Rahmen dieser Arbeit nicht klären. Einerseits könnten Matrixelement-Effekte dafür verantwortlich sein. Andererseits erscheint es möglich, dass stattdessen ab einer Photonenenergie von 3,9 eV ein anderer Übergang stark bevorzugt wird. Dabei könnte es sich um den in Abbildung 6.2 ebenfalls rot dargestellten und als SS-sp gekennzeichneten Übergang handeln, der kurz zuvor ab einer Photonenenergie von 3,8 eV einsetzt. In der Literatur wurde dieser in einer bichromatischen 2PPE-Studie als nicht-resonanter Übergang zwischen dem unteren und oberen sp-Band interpretiert [46]. Sein Verschiebungsverhalten von $1,47 \cdot \Delta h\nu$, das im Rahmen dieser Arbeit ermittelt werden konnte, deutet jedoch vielmehr auf eine rezonante Anregung aus dem besetzten Shockley-Oberflächenzustand in das unbesetzte sp-Band hin. Diese Vermutung ergibt sich aus der Tatsache, dass der sp-Übergang aufgrund seiner k_{\perp} -Dispersion eine Verschiebung von etwa $1 \cdot \Delta h\nu$ anstelle des theoretisch erwarteten Werts von $2 \cdot \Delta h\nu$ aufweist. Unter der Annahme, dass sowohl der untere als auch der obere Teil des sp-Bands jeweils etwa $0.5 \cdot \Delta h\nu$ zu der Abweichung von der Theorie beitragen (vgl. Abbildung 5.1 (c) und Kapitel 7), sollte ein Übergang von einem Zustand ohne k_{\perp} -Dispersion - wie dem Shockley-Oberflächenzustand - in das obere sp-Band eine Verschiebung von etwa $1,5 \cdot \Delta h\nu$ zeigen. Diese Zuordnung ist schließlich auch mit der energetischen Position des Übergangs im $h\nu(E_{kin})$ -Diagramm vereinbar.

Die Lehrbuch-Vertreter unbesetzter Zustände können ab einer Photonenenergie von etwa 4,0 eV beobachtet werden. Ab dieser Energie werden aus der besetzten elektronischen Struktur des Silbers Elektronen in Bildpotentialzustände bzw. -resonanzen angeregt. Als erstes tritt der Bildpotentialzustand $n = 1$ bei einer Anregungsenergie von 3,8 eV auf. Er befindet sich anfangs in Resonanz mit dem Oberflächenzustand (vgl. Abbildung 6.1 (d)). Bei Erhöhung der Photonenenergie überlagert er als nächstes mit dem SS-sp-Übergang. Erst mit der höchsten Anregungsenergie von 4,5 eV kann er schließlich eindeutig von der SS-sp-Signatur getrennt werden (vgl. Abbildung 3.9 (f)). Seine energetische Position ändert sich mit einer Steigung von etwa $1 \cdot \Delta h\nu$, wie es für feste unbesetzte Zustände zu erwarten ist. Für Photonenenergien

Einschub VI: Bildpotentialzustände

Bildpotentialzustände entstehen, wenn sich eine Ladung - typischerweise ein Elektron - vor einer Metalloberfläche befindet. Das Elektron muss dafür in einen angeregten, aber gebundenen Zustand zwischen Fermi- und Vakuumenergie gebracht werden, was im Rahmen der 2PPE möglich ist. Aufgrund der Beweglichkeit der Elektronen im Metall entsteht eine entgegengesetzt gleich große Bildladung an der Oberfläche und ein elektrisches Feld zwischen den beiden Ladungen [65, 166]. Dies lässt sich mit einem eindimensionalen Coulombpotential außerhalb des Kristalls beschreiben (Abb. VI (b) und (c)), das sich mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche dem Vakuumniveau E_{Vak} annähert. Als Lösung der Schrödingergleichung ergibt sich analog zum Wasserstoffatom eine modifizierte Rydberg-Serie möglicher Zustände mit

$$E_n = E_{Vak} - \frac{0,85 \text{ eV}}{(a + n)^2}. \quad (\text{VI.1})$$

a ist dabei der sogenannte Quantendefekt und von der Phase der Wellenfunktion abhängig [167, 168]. Die Energie E_n nähert sich mit zunehmender Ordnung n dem Vakuumniveau an. Elektronen in höheren Bildpotentialzuständen sind entsprechend weniger stark gebunden, was sich auch in ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\propto \Psi^2$ widerspiegelt, deren Maximum mit wachsendem n weiter von der Oberfläche entfernt liegt (Abb. VI (b) und (c)). Analog zu den Oberflächenzuständen müssen sich die resultierenden Wellenfunktionen stetig und differenzierbar an die im Kristall anschließen. Je nachdem, ob ihre Energie innerhalb der Bandlücke liegt oder mit einem Volumenzustand entartet ist, kommt es dabei zu einem exponentiellen Abfall oder zu einer Resonanz. Im Fall von Ag(111) handelt es sich bei $n = 1$ um einen Bildpotentialzustand, bei $n \geq 2$ um Bildpotentialresonanzen (siehe Abb. VI (a)). Die Wellenfunktion innerhalb des Kristalls zeigt eine Schwebung, die sich aus dem Wellenvektor des Elektrons im Vakuum und der Gitterperiodizität ergibt [46].

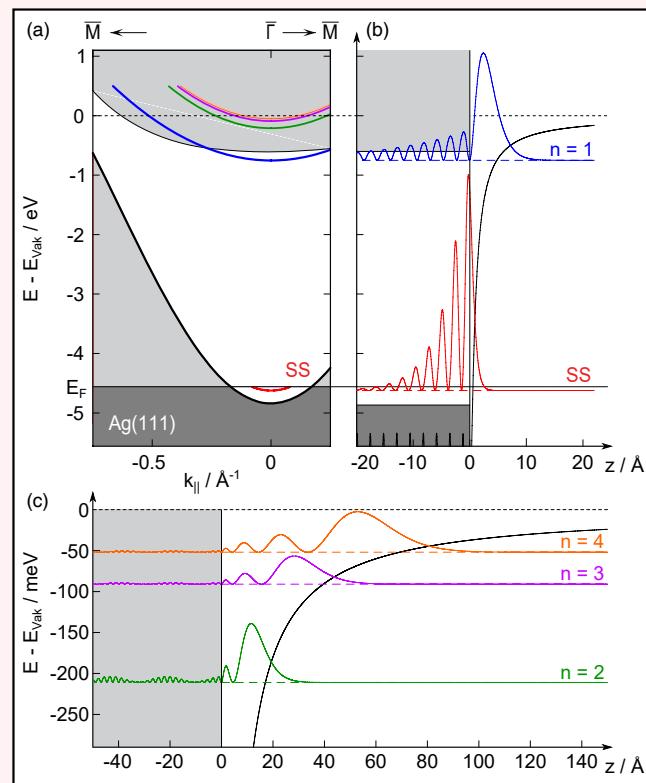


Abb. VI: (a) Lage der Bildpotentialzustände bzw. -resonanzen und des Shockley-Oberflächenzustands in der oberflächenprojizierten Bandstruktur von Ag(111), (b) Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Zustände innerhalb der Bandlücke, (c) Aufenthaltswahrscheinlichkeit der mit Volumenzuständen entarteten Bildpotentialresonanzen $n = 2$, $n = 3$ und $n = 4$ nahe der Vakuumenergie (aus [46]).

ab 4,2 eV werden letztendlich die Bildpotentialresonanzen $n = 2$ und $n \geq 3$ nachweisbar. Für eine Auswertung ihres Schiebungsverhaltens liegen zu wenig Messpunkte vor. Sie werden jedoch eine entscheidende Rolle bei den späteren zeitaufgelösten Messungen spielen.

Eine weitere Besonderheit ist die in Abbildung 6.2 in gelb dargestellte Signatur, die ab einer Photonenenergie von 3,9 eV auftritt. Sie ändert ihre energetische Position bei weiterer Erhöhung der Photonenenergie nicht, sondern ist bei einer konstanten kinetischen Energie von etwa 3,2 eV zu beobachten. Dieses Verhalten wäre mit der Anregung in einen festen Endzustand vereinbar. Die wohlverstandene und ausgiebig untersuchte elektronische Struktur von Silber lässt diesen Schluss jedoch nicht zu, da in der Literatur von einem solchen Zustand in (111)-Richtung nicht berichtet wird. Stattdessen wird als Ursache ein Effekt vorgeschlagen, der als *energy pooling* bezeichnet wird [66]. Dabei werden zwei Elektronen in einen unbesetzten Zustand, im Falle von Ag(111) in den ersten Bildpotentialzustand, angeregt. Beide Elektronen relaxieren zunächst in einen energetisch niedrigeren Zustand. Ein Stoß der beiden Elektronen untereinander führt anschließend in einem Auger-ähnlichen Prozess zur Relaxation des einen Elektrons in den Grundzustand. Die dabei frei werdende Energie wird auf das andere Elektron übertragen, sodass dieses den Kristall verlassen kann. Diese Erklärung für das Auftreten der nicht-dispersiven Signatur stammt aus den Anfängen der 2PPE-Spektroskopie. Sie kann zwar die energetische Lage der 2PPE-Signatur gut wiedergeben, wurde jedoch nur in wenigen Arbeiten und ausschließlich für Ag(111) diskutiert [66, 111]. Warum dieser Vorgang in anderen intensiv studierten Materialien mit ähnlicher elektronischer Struktur wie Kupfer oder Gold nicht beobachtet wird, bleibt offen. Eine alternative Erklärung für die Entstehung der nicht-dispersiven Signatur, die aktuell diskutiert aber noch nicht veröffentlicht wurde, ist eine Elektronenemission, die durch ein Volumenplasmon induziert wird [169]. Diese Vermutung ergibt sich aus dem charakteristischen Auftreten der Signatur ab einer Anregungsenergie von 3,9 eV, die der Volumen-Plasmafrequenz von Silber entspricht.

Zu beurteilen, welcher der vorgeschlagenen Mechanismen die physikalische Natur des nicht-dispersiven Zustands korrekt beschreibt, ist nicht Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Das Phänomen zeigt jedoch, dass auch bei bewährten Modellsystemen wie Ag(111) stets neue interessante Fragestellungen adressiert werden können. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit Hilfe der statischen monochromatischen 2PPE-Spektroskopie an Ag(111) die Leistungsfähigkeit des experimentellen Aufbaus demonstriert werden konnte.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse einer bichromatischen 2PPE-Untersuchung an Ag(111) vorgestellt werden. Der Einsatz zweier unabhängig voneinander durchstimmbarer NOPA-Systeme ermöglicht es, zwei beliebige Photonenenergien miteinander zu kombinieren. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber Oszillator-basierten Systemen, bei denen für bichromatische 2PPE-Experimente meist Frequenzvielfache kombiniert werden [76, 80, 166]. Die Anregungsenergie für bichromatische Messungen wird typischerweise so gewählt, dass sie einer Resonanz zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Zustands entspricht. Im vorliegenden Fall wird eine Anregung vom Shockley-Oberflächenzustand in die Bildpotentialresonanzen höherer Ordnung angestrebt. Auf diese Weise kann in späteren zeitaufgelösten Messungen das Phänomen der Quantenoszillationen (vgl. Abschnitt 6.2) beobachtet werden. Da der Oberflächenzustand nur wenige 10 meV von der Fermienergie und die Bildpotentialresonanzen nur wenige 10 meV von der Vakuumenergie entfernt liegen, muss die Anregungsenergie sehr sorgfältig gewählt werden. Sie muss mit etwa 4,5 eV in der Größenordnung der Austrittsarbeit von $\phi_P = 4,6$ eV liegen und gleichzeitig soweit von dieser entfernt sein,

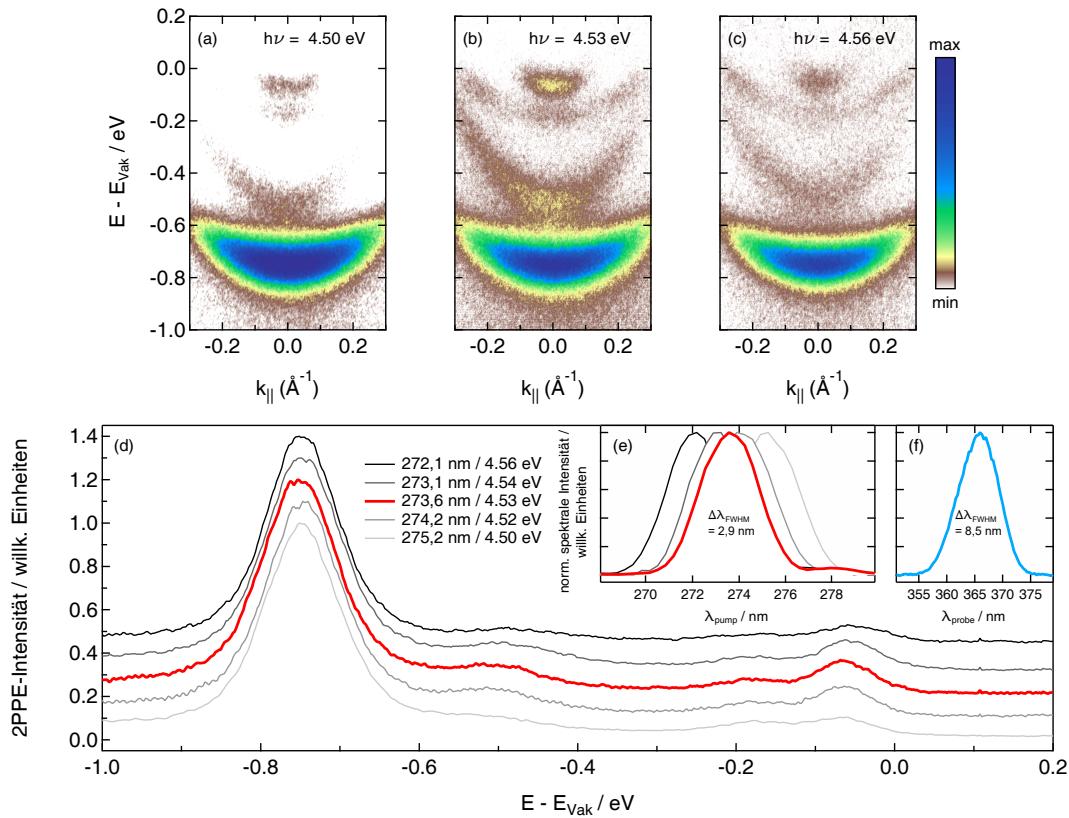


Abbildung 6.3: Statische bichromatische 2PPE an Ag(111): Die Daten sind bei Raumtemperatur mit einer *Bias*-Spannung von -10 V in $\overline{\Gamma}K$ -Richtung aufgenommen. Die energetische Halbwertsbreite des Anregeimpulses beträgt 50 meV , die des Abfrageimpulses 78 meV . Die Energieauflösung des Analysators ist $37,5\text{ meV}$. (a)-(c) Minimale Änderungen der Anregungsenergie zwischen $4,50\text{ eV}$ und $4,56\text{ eV}$ bei einer konstanten Abfrageenergie von $3,39\text{ eV}$ führen zu deutlichen Änderungen in den relativen 2PPE-Intensitäten der verschiedenen Signaturen. Die Bildpotentialresonanzen $n \geq 3$ bei etwa $E - E_{\text{Vak}} = 70\text{ meV}$ können mit $h\nu = 4,53\text{ eV}$ am besten angeregt werden. (d) EDCs am $\overline{\Gamma}$ -Punkt für fünf verschiedene Anregungsenergien: Auch hier ist zu erkennen, dass die relative 2PPE-Intensität der Bildpotentialresonanzen für $h\nu = 4,53\text{ eV}$ am höchsten ist. (e)-(f) Spektren der verschiedenen Anregungspulse bzw. des Abfrageimpulses mit den jeweiligen Halbwertsbreiten FWHM.

dass das 1PPE-Signal noch nicht dominiert. Als Abfrageenergie wurden $3,39\text{ eV}$ gewählt, da bei dieser Kombination die 2PPE-Signale der einzelnen Laserpulse gut voneinander getrennt sind (vgl. Abbildung 6.2). Der Einsatz gepulster Lichtquellen bei der bichromatischen 2PPE setzt eine räumliche und zeitliche Überlagerung der beiden Laserpulse auf der Probe voraus. Zur Einstellung des räumlichen Überlapps wurden beide Pulse nach dem in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Verfahren auf den Fokuspunkt des Analysators justiert. Die zeitliche Überlagerung lässt sich mit Hilfe des Verschiebeträges in einem der beiden Strahlwege präzise einstellen, sodass gleichzeitig die Voraussetzungen für zeitaufgelöste Experimente geschaffen sind.

Für die im Anschluss geplante Quantenschwebungsspektroskopie muss eine gleichzeitige

Anregung in mehrere der eng benachbarten Bildpotentialresonanzen erfolgen. Einerseits muss der Anregungspuls dafür über eine ausreichende spektrale Breite verfügen, was mit 50 meV erfüllt ist. Andererseits muss seine Mittenenergie optimiert werden. Für diesen Zweck wurde bei konstanter Energie des Abfragepulses die Anregungsenergie von 4,50 eV bis 4,56 eV in fünf Schritten variiert. Ziel war dabei die Maximierung des Signals der Bildpotentialresonanzen $n \geq 3$. Abbildung 6.3 zeigt drei 2PPE-Spektren mit unterschiedlichen Anregungsenergien im Zeitnullpunkt. Die Energieachse gibt dabei die Zwischenzustandenergie relativ zur Vakuumenergie an, wie es für Bildpotentialzustände üblich ist. Alle Spektren zeigen den Bildpotentialzustand $n = 1$ bei $E - E_{Vak} = -750$ meV, den SS-sp-Übergang bei $E - E_{Vak} = -520$ meV, die Bildpotentialresonanz $n = 2$ bei $E - E_{Vak} = -180$ meV sowie die Bildpotentialresonanzen $n \geq 3$ bei etwa $E - E_{Vak} = -70$ meV. Zur Vergleichbarkeit sind die Spektren auf die maximale Intensität des ersten Bildpotentialzustands normiert.

Mit einer Anregungsenergie von 4,50 eV (Abbildung 6.3 (a)) können zwar alle Signaturen klar voneinander unterschieden werden, das spektrale Gewicht der Bildpotentialresonanzen $n \geq 3$ ist jedoch sehr gering. Eine deutliche Erhöhung ihrer Intensität ist in Abbildung 6.3 (b) zu erkennen, bei der die Anregungsenergie auf 4,53 eV erhöht wurde. Dies spricht dafür, dass mit dieser Photonenergie in Kombination mit der spektralen Breite des Laserpulses resonant vom Oberflächenzustand in die höheren Bildpotentialresonanzen angeregt werden kann. Zwar sollte bei einer weiteren Erhöhung der Pumpenergie auf 4,56 eV (Abbildung 6.3 (c)) die Resonanz noch besser getroffen werden können, jedoch führt die spektrale Breite des Pulses dazu, dass neben der gewünschten bichromatischen 2PPE auch 1PPE möglich wird, die das Signal zu Untergrund-Verhältnis deutlich verschlechtert. Der deutlich wahrscheinlichere 1PPE-Prozess bewirkt gleichzeitig einen hohen Photostrom, der durch Raumladungseffekte die Energieauflösung reduziert. Eine Anregungsenergie von 4,53 eV stellt folglich die beste Wahl dar. Dies bestätigen auch die Energieverteilungskurven (integriert über $\pm 0,025 \text{ Å}^{-1}$ symmetrisch um $\bar{\Gamma}$), die in Abbildung 6.3 (d) für alle fünf untersuchten Anregungsenergien zusammengestellt sind. In der rot dargestellten Kurve für $h\nu = 4,53$ eV ist die relative 2PPE-Intensität der Bildpotentialresonanzen am größten.

6.2 ZEITAUFGELÖSTE 2PPE AN AG(111) - QUANTENSCHWEBUNGS-SPEKTROSKOPIE

Mit der im vorherigen Abschnitt optimierten Anregungsenergie von 4,53 eV wurden als nächstes zeitaufgelöste bichromatische 2PPE-Experimente durchgeführt. Dabei wurde die bisherige Abfrageenergie von 3,39 eV beibehalten. Anhand der vier verschiedenen Übergänge, die mit dieser Energiekombination angesprochen werden können, lässt sich das Messverfahren der zeitaufgelösten 2PPE hervorragend demonstrieren, da die Signaturen sowohl qualitativ als auch quantitativ unterschiedliche Dynamiken zeigen. Für die Messungen wurde der Zeitver- satz zwischen Pump- und Abfragepuls mit einer Schrittweite von 5 fs²⁷ im Bereich von –200 fs bis 1000 fs variiert und jeweils ein Photoemissionsspektrum über 15 s aufgenommen. Um eventuelle Schwankungen der Laserintensität abzufangen, wurden zwanzig derartige Messreihen

²⁷Zum Nachweis von Quantenoszillationen in der transienten 2PPE-Intensität der Bildpotentialresonanzen muss die Abtastfrequenz nach dem Abtasttheorem größer als die doppelte Oszillationsfrequenz sein. Aus den Energieabständen der Bildpotentialresonanzen von wenigen 10 meV resultieren nach Gleichung VII.5 für die Quantenoszillationen Frequenzen im THz-Bereich. Die Abtastung mit einer Schrittweite von 5 fs entspricht einer Frequenz von $2 \cdot 10^{14}$ Hz, sodass alle Quantenoszillationen prinzipiell auflösbar sind.

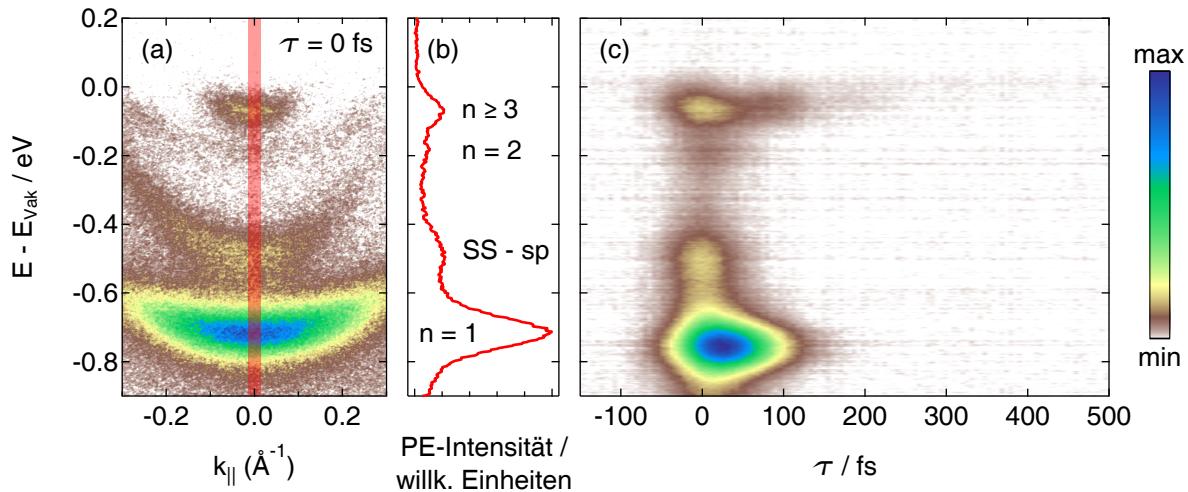


Abbildung 6.4: Zeitaufgelöste bichromatische 2PPE an Ag(111) mit $h\nu_{\text{Pump}} = 4,53 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{Probe}} = 3,39 \text{ eV}$: Die Daten sind bei Raumtemperatur mit einer *Bias*-Spannung von -10 V in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung aufgenommen. Die energetische Halbwertsbreite des Anregepulses beträgt 50 meV , die des Abfragepulses 78 meV . Die Energieauflösung des Analysators ist $37,5 \text{ meV}$. (a) 2PPE-Spektrum am Zeitnullpunkt, das sich aus der Summe von zwanzig Einzelspektren ergibt, die in Zeitabständen von etwa 1 h über jeweils 15 s aufgenommen wurden. (b) EDC des Bereichs $\bar{\Gamma} \pm 0,025 \text{ \AA}^{-1}$, der im Spektrum (a) rot gekennzeichnet ist. (c) EDCs um $\bar{\Gamma}$ in Abhängigkeit vom Zeitversatz τ zwischen Anrege- und Abfragepuls. Die Farbskala gibt die 2PPE-Intensität an.

durchgeführt, sodass sich insgesamt eine Integrationszeit von 5 min pro Zeitversatz ergab. Für die Datenauswertung wurden jeweils alle zum gleichen Zeitversatz gehörigen Spektren aufsummiert.

Abbildung 6.4 (a) zeigt zunächst das Photoemissionsspektrum am zeitlichen Nullpunkt. Die spektralen Signaturen können klar getrennt werden und wurden bereits im vorherigen Abschnitt - in Richtung zunehmender Energie - als Bildpotentialzustand $n = 1$, SS-sp-Übergang, Bildpotentialresonanz $n = 2$ und Überlagerung der eng benachbarten höheren Bildpotentialresonanzen $n \geq 3$ identifiziert.

In Abbildung 6.4 (b) ist die zum Spektrum (a) gehörige EDC um $\bar{\Gamma}$ gezeigt (integriert über $\pm 0,025 \text{ \AA}^{-1}$). Entsprechende EDCs wurden für jeden Zeitversatz gebildet und sind in Abbildung 6.3 (c) zusammengestellt. Dabei ist die 2PPE-Intensität in Abhängigkeit vom Zeitversatz der Pulse und der Zwischenzustandsenergie - wie zuvor mit der Vakuumenergie als Referenz - in einer Falschfarbendarstellung aufgetragen. Für negative Zeitversätze erreicht der Abfragepuls die Probe vor dem Pumppuls, für positive Zeitversätze ist die Reihenfolge entsprechend umgekehrt. Es ist direkt ersichtlich, dass sich die vier Übergänge in Abhängigkeit vom Zeitversatz unterschiedlich verhalten. Die erhöhte 2PPE-Intensität, die die vorübergehende Besetzung der Zwischenzustände widerspiegelt, erreicht ihr Maximum zu verschiedenen Zeitpunkten und bleibt unterschiedlich lange erhalten, was auf verschiedene Lebensdauern der angeregten Elektronen hindeutet.

Um dies genauer zu untersuchen, zeigt Abbildung 6.5 (a) den Verlauf der transienten 2PPE-Intensität im Energiebereich der verschiedenen Zustände. Es handelt sich folglich um Schnitte

Einschub VII: Quantenschwebungsspektroskopie

Die energetischen Abstände der Bildpotentialresonanzen höherer Ordnung betragen lediglich wenige 10 meV (vgl. Gleichung VI.1). Daraus ergeben sich zwei Konsequenzen: Einerseits liegen diese Abstände unterhalb der experimentell realisierbaren Energieauflösung, sodass die Bildpotentialresonanzen $n \geq 3$ nicht voneinander getrennt spektroskopiert werden können (vgl. Abbildung 6.3 (d)). Andererseits werden aufgrund der endlichen spektralen Breite der Laserpulse mehrere Bildpotentialresonanzen gleichzeitig angeregt. Die kohärente Anregung dieser energetisch nahen, jedoch trotzdem separierten unbesetzten Zustände führt zu einer Interferenz ihrer Wellenfunktionen. Dieses Phänomen bezeichnet man als Quantenschwebung, die im zeitaufgelösten 2PPE-Signal beobachtet werden kann [46, 82, 171].

Unter der einfachen Annahme einer kohärenten Anregung in zwei Energiezustände $|n\rangle$ und $|n+1\rangle$ können die zeitabhängigen Wellenfunktionen als

$$\psi_n(t) = |n\rangle \exp(-i\omega_n t) \quad (\text{VII.1})$$

$$\psi_{n+1}(t) = |n+1\rangle \exp(-i\omega_{n+1} t) \quad (\text{VII.2})$$

geschrieben werden [82]. Die in einem zeitaufgelösten 2PPE-Experiment gemessene, transiente Intensität $I(t)$ ergibt sich unter der Annahme, dass die Kohärenz zwischen den beiden Zuständen erhalten bleibt, zu:

$$I(t) \propto |a_n(t)\psi_n(t) + a_{n+1}(t)\psi_{n+1}(t)|^2 \quad (\text{VII.3})$$

$$\propto a_n^2 + a_{n+1}^2 + 2a_n a_{n+1} \cos(\omega_{n,n+1} t), \quad (\text{VII.4})$$

wobei $a_n(t)$ und $a_{n+1}(t)$ die exponentielle Abnahme der Intensität beschreiben und $\omega_{n,n+1}$ die Schwebungsfrequenz darstellt. Mit $\nu_{n,n+1} = \omega_{n,n+1}/(2\pi)$ folgt daraus:

$$\nu_{n,n+1} = \frac{E_{n+1} - E_n}{h}. \quad (\text{VII.5})$$

Die Schwebungsfrequenz verhält sich proportional zum Abstand der beteiligten Energieniveaus und nimmt deshalb in Richtung höherer Bildpotentialresonanzen aufgrund der immer geringeren Energieniveaudistanzen ab. Durch eine Auswertung der Quantenschwungen im Rahmen des Dichtematrixformalismus können die relativen Abstände der Bildpotentialresonanzen, ihre inelastischen Lebensdauern sowie ihre Dephasierungszeiten bestimmt werden [172].

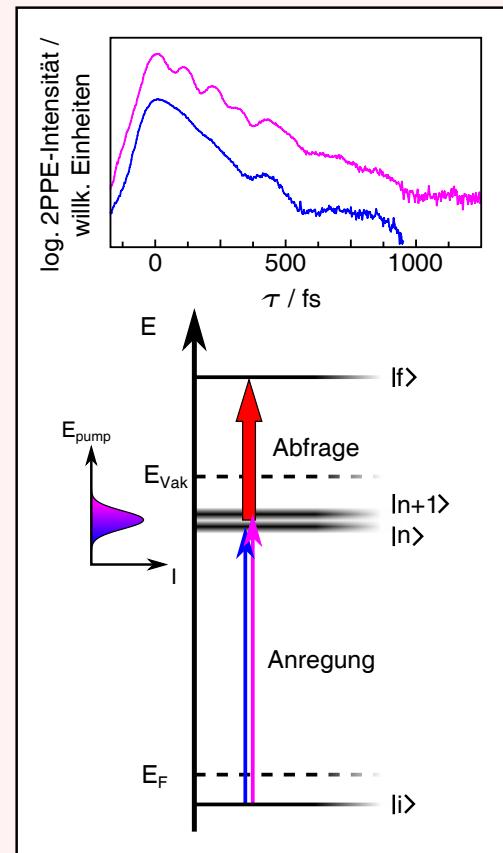


Abb. VII: Prinzip der Quantenschwingungsspektroskopie: Eine kohärente Anregung in mehrere Bildpotentialresonanzen führt zu Oszillationen in der transientes 2PPE-Intensität (Messdaten entnommen aus [46]).

der Darstellung 6.4 (c) bei ausgewählten Energien. Die geringste zeitliche Breite weist der SS-sp-Übergang bei -520 meV auf, der in Abbildung 6.5 (a) rot gestrichelt dargestellt ist. Seine Form ist symmetrisch, was für eine im Vergleich zur Zeitauflösung geringe Lebensdauer spricht. Diese Beobachtung ist sehr gut mit Landaus Theorie der Fermiflüssigkeiten vereinbar. Sie sagt für die Anregung in Metallen voraus, dass die Lebensdauer τ_{e-e} bei Elektron-Elektron-Streuung mit zunehmender Energie E des angeregten Zustands oberhalb der Fermienergie E_F quadratisch abnimmt [170]:

$$\tau_{e-e} \propto n^{5/6} \left(\frac{1}{E - E_F} \right)^2, \quad (6.1)$$

wobei n die Elektronendichte des Metalls darstellt. Ursache für die kürzeren Lebendauern in höherenergetischen Zuständen ist der größere Phasenraum, der für Streuprozesse zur Verfügung steht. Experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Metallen bestätigen das Modell und liefern für Silber bei einer höchsten untersuchten Energie von 3 eV oberhalb E_F eine Lebensdauer von lediglich 3 fs [72, 173]. In der vorliegenden Arbeit wird das unbesetzte sp-Band aus dem Shockley-Oberflächenzustand angeregt, sodass der Abstand zur Fermienergie etwa der Pumpenergie von $4,53\text{ eV}$ entspricht und eine noch kürzere Lebensdauer zu erwarten ist. Diese kann aus den Messdaten nicht ausgewertet werden, da sie deutlich unterhalb der Zeitauflösung des Experiments liegt, die durch die Kreuzkorrelation der beiden Laserpulse gegeben ist. Dies hat umgekehrt den Vorteil, dass die Transiente des SS-sp-Übergangs im Wesentlichen die Kreuzkorrelation zwischen dem Anrege- und Abfragepuls darstellt und damit zur Bestimmung der Zeitauflösung genutzt werden kann. Für zeitlich gaußförmige Laserpulse ist auch deren Faltung eine Gaußfunktion, deren zeitliche Halbwertsbreite Δt_{ges} sich über

$$\Delta t_{\text{ges}} = \sqrt{\Delta t_{\text{Pump}}^2 + \Delta t_{\text{Probe}}^2} \quad (6.2)$$

aus den Breiten der Einzelpulse ergibt. Eine Näherung der experimentellen Daten ergibt eine Halbwertsbreite und damit eine Zeitauflösung von $70,1\text{ fs}$. Unter der Annahme gleich langer Anrege- und Abfragepulse entspricht dies Einzelpulsbreiten von $49,6\text{ fs}$.

Die Dynamik des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$ bei -750 meV und der Bildpotentialresonanz $n = 2$ bei -180 meV unterscheiden sich grundlegend von der des SS-sp-Übergangs, wie in den Abbildungen 6.4 (c) und 6.5 (a) ersichtlich ist. Einerseits erreichen sie ihre maximale 2PPE-Intensität erst zeitverzögert und andererseits bleibt die Intensität über einen längeren Zeitraum erhalten. Ursache dafür ist die endliche Lebensdauer der angeregten Elektronen in diesen Zuständen. Um diese korrekt zu bestimmen, muss eine relativ aufwendige Auswertung im Rahmen des Dichtematrixformalismus erfolgen [72]. Eine solche Studie wurde beispielsweise von Hertel et al. an Cu(111) durchgeführt [174]. Es müssen alle Wechselwirkungen zwischen den drei am 2PPE-Prozess beteiligten Zuständen und insbesondere auch deren Kohärenz untereinander, die durch den anregenden Laserpuls induziert wird, berücksichtigt werden, um die Lebensdauern und Dephasierungszeiten der verschiedenen Zustände zu bestimmen. Eine derartige Auswertung soll jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

Ein besonders interessantes Verhalten zeigen schließlich die höheren Bildpotentialresonanzen $n \geq 3$. Durch die kohärente Anregung mehrerer Zustände kommt es zu sogenannten Quantenschwebungen, bei denen die transiente 2PPE-Intensität oszilliert. Die physikalischen Grundlagen dieses Phänomens sind in Einschub VII zusammengefasst. Bereits in Abbildung 6.4 (c) sind die Intensitätsoszillationen zu erkennen. In Abbildung 6.5 (a) ist die transiente 2PPE-Intensität bei den theoretischen Energien der Bildpotentialresonanzen $n = 3$ bis $n = 7$

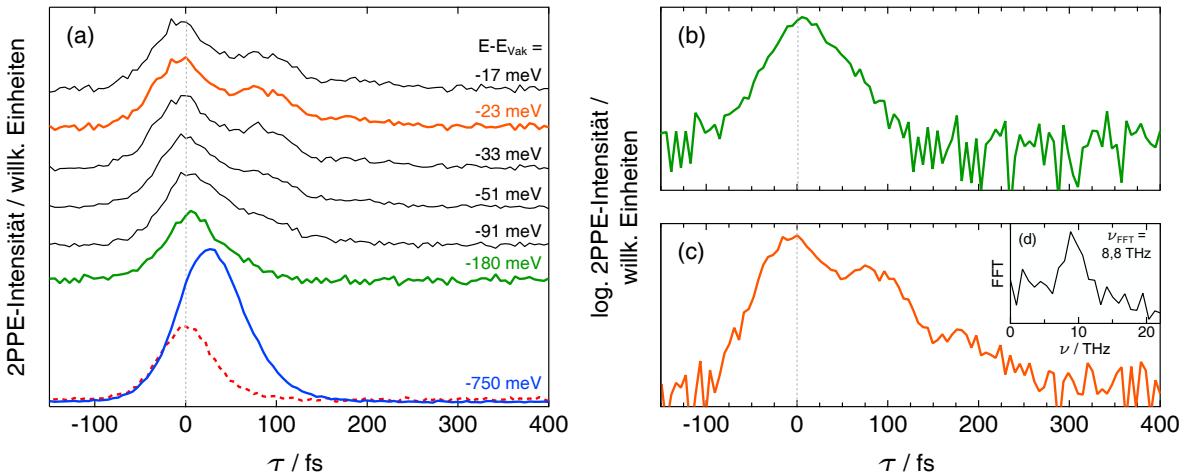


Abbildung 6.5: Zeitaufgelöste bichromatische 2PPE an Ag(111) mit $h\nu_{\text{Pump}} = 4,53 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{Probe}} = 3,39 \text{ eV}$: (a) Die verschiedenen Zustände zeigen qualitativ unterschiedliche Verläufe der transienten 2PPE-Intensität. Die inelastische Lebensdauer beim sp-Übergang (rot gestrichelt) ist so gering, dass sich hier die Kreuzkorrelation der beiden Laserpulse widerspiegelt. Der Bildpotentialzustand $n = 1$ (blau) und die Bildpotentialresonanz $n = 2$ (grün) erreichen ihre maximale 2PPE-Intensität im Vergleich zum sp-Übergang zeitverzögert, was aus der endlichen Lebensdauer der angeregten Elektronen in diesen Zuständen resultiert. Die restlichen, höheren Bildpotentialresonanzen zeigen Quantenoszillationen, da sie aufgrund ihrer geringen Energieabstände kohärent angeregt werden. Eine logarithmische Darstellung der transienten 2PPE-Intensität der Zustände (b) $n = 2$ und (c) $n = 6$ verdeutlicht das Verhalten. (d) Eine beispielhafte Fourieranalyse für die Bildpotentialresonanz $n = 6$ liefert eine Oszillationsfrequenz von 8,8 THz.

gezeigt. Die Abbildungen 6.5 (b) und (c) veranschaulichen zusätzlich den Intensitätsverlauf der Zustände $n = 2$ und $n = 6$ in einer logarithmischen Darstellung. Diese verdeutlicht, dass der Zustand $n = 2$ - in Übereinstimmung mit seinem recht großen Abstand zu den benachbarten Zuständen - keine Oszillation zeigt, während beim Zustand $n = 6$ zwei Oszillationsperioden zu beobachten sind. Diese werden von der exponentiellen Intensitätsabnahme aufgrund der endlichen inelastischen Lebensdauer überlagert. Nach Abzug eines exponentiellen Untergrunds ergibt eine Fourieranalyse das in Abbildung 6.5 (d) gezeigte Spektrum. Es tritt ein eindeutiger Peak bei einer Frequenz von 8,8 THz auf, die nach Gleichung VII.5 der kohärenten Anregung in zwei Niveaus mit einem Energieabstand von 36 meV entspricht. Fourieranalysen für die übrigen höheren Bildpotentialresonanzen $n \geq 3$ führen zum gleichen Ergebnis. Die Energie von 36 meV entspricht näherungsweise dem theoretischen Abstand der Bildpotentialresonanzen $n = 3$ und $n = 4$ von 41 meV [46, 161], sodass hier eine kohärente Anregung dieser beiden Zustände vorzuliegen scheint.

Im Vergleich zur Quantenschwebungsspektroskopie an Ag(111) von Marks et al. konnten im Rahmen dieser Arbeit die höheren Quantenoszillationen nicht beobachtet werden. Hierfür sind mehrere Ursachen denkbar. Die Anregungsenergie wurde zwar sorgfältig ausgewählt, sie ist jedoch 0,15 eV geringer als bei der Vergleichsstudie [46]. In der vorliegenden Arbeit wurde bewusst auf eine höhere Energie verzichtet, da einerseits mit der gewählten Energie

die resonante Anregung optimal erschien (vgl. Abbildung 6.3) und andererseits bei Erhöhung der Anregungsenergie durch Einsetzen der 1PPE der Photostrom einen Wert überschritt, ab dem erfahrungsgemäß erste Raumladungseffekte einsetzen²⁸. Die Abweichungen bei den Quantenschwebungen könnten also einerseits auf die unterschiedlichen Anregungsenergien zurückzuführen sein. Andererseits ist auch ein Einfluss der Probenalterung denkbar. Marks et al. verwendeten für ihre Messungen ein Ti:Sa-Lasersystem mit einer Repetitionsrate von 80 MHz [46]. Das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem besitzt mit 500 kHz eine deutlich geringere Repetitionsrate, was mit entsprechend längeren Integrationszeiten bei der Datenaufnahme einhergeht. Die hier vorgestellten Messdaten wurden über einen Zeitraum von etwa 24 h aufsummiert, die Messdauer von Marks et al. ist nicht bekannt. Es erscheint jedoch plausibel, dass während der Datenaufnahme eine gewisse Probenalterung stattgefunden hat. Da insbesondere Bildpotentialzustände stark von der Oberflächenqualität abhängig sind und auf die Bildung einer Adsorbatschicht mit energetischen Verschiebungen reagieren [46], kann auch dies zu Veränderungen der Quantenschwebungen geführt haben.

Zusammengefasst konnte bei der zeitaufgelösten bichromatischen 2PPE an Ag(111) eine Vielfalt unterschiedlicher Dynamiken beobachtet werden. Dies war nicht zuletzt aufgrund der kontinuierlichen und voneinander unabhängigen Durchstimmbarkeit der beiden NOPAs möglich. Auf diese Weise konnte die Pumpenergie für eine gewünschte rezonante Anregung optimiert und die Abfrageenergie gleichzeitig so gewählt werden, dass die zu untersuchende Dynamik sich energetisch nicht mit statischen 2PPE-Signalen der Einzelpulse überlagert bzw. von diesen verdeckt wird.

6.3 STATISCHE 2PPE AM ADSORBATSYSTEM SnPc/AG(111)

Nachdem in den vorherigen Abschnitten verschiedenen 2PPE-Experimente an Ag(111) diskutiert wurden, sollen im abschließenden Teil dieses Kapitels Messungen am Adsorbatsystem SnPc/Ag(111) vorgestellt werden. Dafür wurde eine geschlossene Monolage SnPc durch Aufdampfen eines Multilagenfilms und anschließendes Heizen der Probe präpariert, wobei die resultierende Bedeckung von 1,0 ML durch LEED-Messungen verifiziert wurde. Mit einer Photonenergie von 5,9 eV wurde ein Spektrum des niederenergetischen Photoemissions-Cutoffs aufgenommen und die Austrittsarbeit des Adsorbatsystems zu $\phi_{SnPc/Ag111} = 4,35 \text{ eV}$ bestimmt. Anschließend wurden statische monochromatische 2PPE-Messungen durchgeführt, für die die Photonenergie zwischen 3,1 eV und 4,2 eV mit einer Schrittweite von $\Delta E = 0,1 \text{ eV}$ variiert wurde. In der Umgebung der Fermienergie sind Signaturen mir geringer Intensität vorhanden. Aufgrund des Photoemissionsuntergrunds, der zu kleineren Energien stark zunimmt, sind diese Signaturen bei Aufnahme des kompletten Energiebereichs in einem Spektrum nicht auflösbar. Aus diesem Grund wurden die 2PPE-Spektren in zwei Teilen mit unterschiedlichen Detektorspannungen aufgenommen.

Es soll als erstes die Umgebung der Fermienergie betrachtet werden. Abbildung 6.6 (a) zeigt EDCs am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, die über $\pm 0,025 \text{ \AA}^{-1}$ integriert sind. Ab einer Photonenergie von 3,4 eV tritt eine Signatur auf, deren Abstand zur Fermienergie sich mit zunehmender Photonenergie vergrößert. Sie zeigt ein Verschiebungsverhalten von etwa $1 \cdot \Delta h\nu$, was für einen festen Zwischenzustand spricht. Gleichzeitig ändert sich ihre relative 2PPE-Intensität im Vergleich

²⁸Marks et al. extrahieren aus ihren Daten eine Austrittsarbeit von 4,68 eV [172], die im Vergleich zu anderen Studien an Ag(111) erhöht ist. Diese Abweichung deutet auf Raumladungsverschiebungen durch einen hohen 1PPE-Photostrom hin.

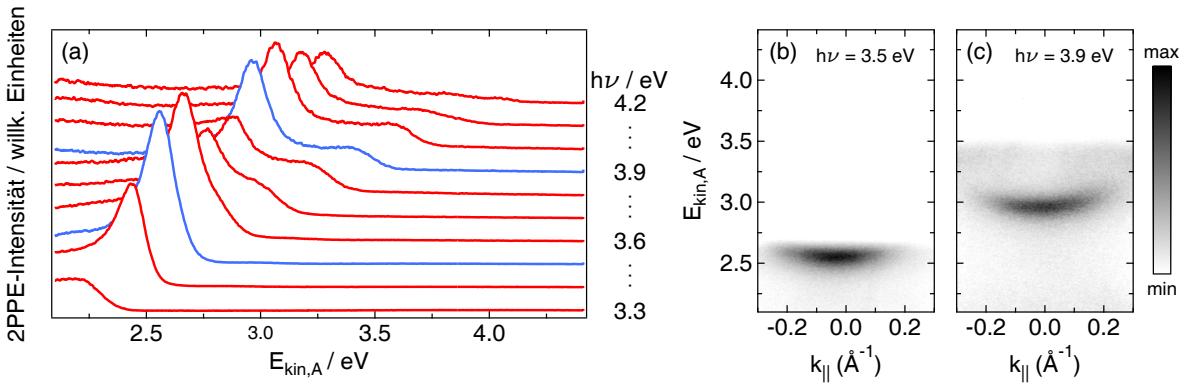


Abbildung 6.6: Statische monochromatische 2PPE an SnPc/Ag(111) im Bereich der Fermienergie: Die Daten sind bei Raumtemperatur mit einer *Bias*-Spannung von -10 V in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung aufgenommen. Abhängig von der verwendeten Anregungsenergie variiert die energetische Halbwertsbreite der Laserpulse von 45 meV bis 65 meV, wobei die Energieauflösung des Analysators konstant 30 meV beträgt. (a) EDCs am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, die das Verschiebungsverhalten des ersten Bildpotentialzustands zeigen. Für die blau dargestellten EDCs mit Photonenenergien von $3,5$ eV und $3,9$ eV sind die zugehörigen 2PPE-Spektren in (b) und (c) dargestellt.

zum Untergrund. Besonders ausgeprägt ist die Signatur bei Photonenenergien von $3,5$ eV und $3,9$ eV, für die die zugehörigen 2PPE-Spektren in Abbildung 6.6 (b) und (c) gezeigt sind. Hier ist ersichtlich, dass die Signatur eine Dispersion aufweist und es sich damit nicht um ein Molekülorbital handeln kann [175]. Eine Auswertung der energetischen Position ergibt $E - E_{Vak} = -0,94$ eV. In Kombination mit dem Verschiebungsverhalten und der Dispersion weist alles darauf hin, dass es sich um den ersten Bildpotentialzustand handelt. Dieser ist im Vergleich zu Silber um etwa $0,19$ eV verschoben, was mit einem abweichenden Quantendefekt erklärt werden kann und typisch für adsorbatbedeckte Metalloberflächen ist [176].

Die erhöhte 2PPE-Intensität bei Photonenenergien von $3,5$ eV und $3,9$ eV deutet auf rezonante Anregungen hin. Die zugehörigen Anfangszustände ergeben sich aus der Energiebilanz der 2PPE (vgl. Gleichung 3.20) zu $E - E_F = 0$ eV bzw. $E - E_F = -0,8$ eV. Basierend auf dem Energiediagramm in Abbildung 5.5 handelt es sich im ersten Fall um das F-LUMO, das bereits in verschiedenen Studien als teilweise gefülltes Molekülorbital an der Fermienergie nachgewiesen wurde [150, 153–155]. Im Gegensatz dazu ist bei einer Bindungsenergie von $-0,8$ eV bislang kein Anfangszustand bekannt. Möglicherweise handelt es sich um den Grenzflächenzustand, der von Greif et al. bei einer Energie von $E - E_{Vak} = -0,4$ eV beobachtet wurde [153]. Die energetische Abweichung um $0,4$ eV könnte auf die abweichende Bedeckung zurückzuführen sein, die in den Studien von Greif et al. nur $0,9$ ML betrug. Um diese Hypothese zu überprüfen, bedarf es jedoch weiterer Messungen, die nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind. Unabhängig von der Photonenenergie und den damit verbundenen resonanten Übergängen ist die 2PPE-Intensität des ersten Bildpotentialzustands im Vergleich zu den übrigen Signaturen so gering, dass sie nur bei separater Betrachtung dieses Energiebereichs nachweisbar ist und in den 2PPE-Studien von Nils Heinemann nicht beobachtet wurde [13].

Die 2PPE-Spektren des niederenergetischen Bereichs knapp oberhalb des Photoemissions-Cutoff bis zu einer kinetischen Energie von $2,2$ eV sind in Abbildung 6.7 zusammengestellt. Abbildung (a) zeigt die EDCs in der Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punkts. Das Signal wird vom Unter-

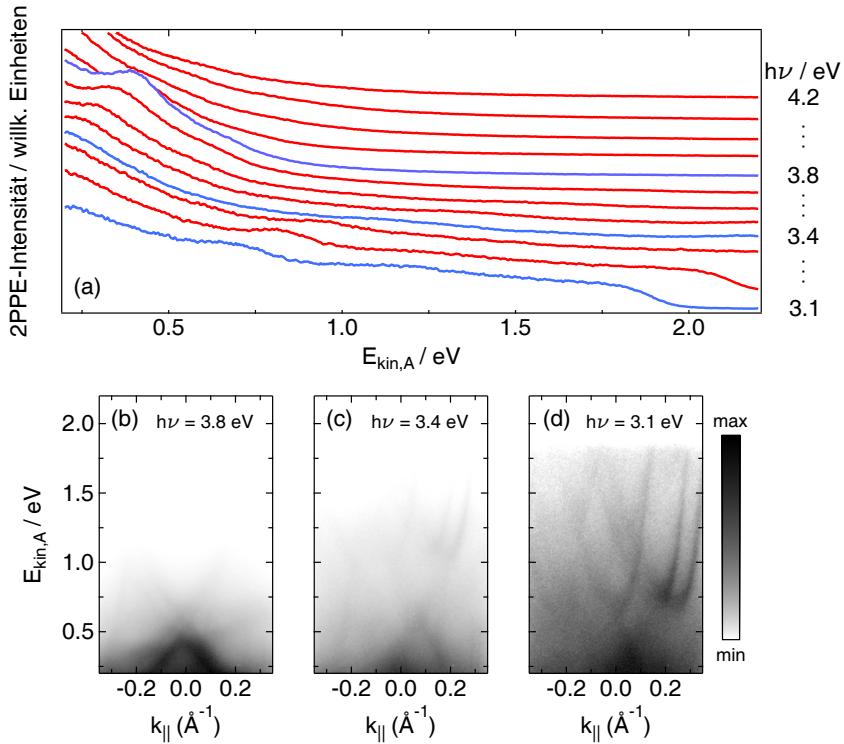


Abbildung 6.7: Statische monochromatische 2PPE an SnPc/Ag(111) im niedrigerenergetischen Bereich: Die Daten sind bei Raumtemperatur mit einer *Bias*-Spannung von -10 V in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung aufgenommen. Abhängig von der verwendeten Anregungsenergie variiert die energetische Halbwertsbreite der Laserpulse von 45 meV bis 65 meV , wobei die Energieauflösung des Analysators konstant 30 meV beträgt. (a) In den EDCs am $\bar{\Gamma}$ -Punkt lassen sich mehrere Signaturen erkennen, deren Intensität im Vergleich zum Photoemissionsuntergrund gering ist. Ausgewählte 2PPE-Spektren bei Photonenenergien von (b) 3.1 eV , (c) 3.4 eV und (d) 3.8 eV zeigen eine Vielzahl stark dispersiver Strukturen, die für die Signaturen in den EDCs am $\bar{\Gamma}$ -Punkt verantwortlich sind.

grund dominiert, es lassen sich jedoch mehrere schwache Signaturen erkennen, was sich mit den 2PPE-Studien von Nils Heinemann deckt. Die Signaturen wurden seinerzeit verschiedenen Molekülorbitalen zugeordnet, wobei einige auch als zuvor unbekannte Grenzflächenzustände interpretiert wurden [13]. Mit den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen, winkelauflösten Daten ergibt sich jedoch ein ganz neues Bild. Die Abbildungen 6.7 (b) bis (d) zeigen die 2PPE-Spektren bei Photonenenergien von 3.8 eV , 3.4 eV und 3.1 eV . In den Spektren ist eine Vielzahl von Signaturen zu beobachten, bei denen es sich aufgrund ihrer starken Dispersion nicht um Molekülorbitale handeln kann [175]. Ihre Anzahl, Form und Position ist stark von der Photonenenergie abhängig. Sie schneiden dabei die Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punkts bei unterschiedlichen Energien und rufen so die Signaturen in den EDCs hervor, bei denen es sich folglich nicht wie bisher angenommen um Molekülorbitale handelt. Im folgenden Kapitel wird sich zeigen, dass die stark dispersiven Strukturen - die sogenannten *Mahan Cones* - aus dem sp-Übergang von Ag(111) resultieren und Zugang zur geometrischen Struktur der Adsorbatschicht bieten.

7 MAHAN CONES

In Kapitel 6 wurde bereits auf den sp-Übergang von Ag(111) eingegangen, bei dem es sich um einen resonanten Übergang zwischen dem besetzten und unbesetzten Teil des sp-Bands handelt. Er zeigte bei der 2PPE-Spektroskopie ein ungewöhnliches Schiebungsverhalten in Abhängigkeit von der Photonenenergie, das auf die k_{\perp} -Dispersion des sp-Bands zurückgeführt wurde. In diesem Kapitel soll demonstriert werden, dass es sich beim sp-Übergang um eine charakteristische Photoemissionssignatur handelt, mit der die geometrische Struktur von Adsorbatsystemen untersucht werden kann.

Aufgrund seiner parabelartigen Dispersion (vgl. Abbildung 5.1 (c)) lässt sich das sp-Band von Ag(111) im Rahmen der Näherung quasi-freier Elektronen beschreiben. In dieses Modell gehen die Gitterkonstante a_{Ag} und die effektive Masse m_{eff} des Bands als Parameter ein. Beträgt man die Photoemission als eine Anregung innerhalb des sp-Bands, für die das Photon die Energie und das Gitter den Impuls liefern, lässt sich die Dispersion des sp-Übergangs in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ berechnen. Die Bandlücken an der Brillouinzenengrenze werden dabei vernachlässigt. Das beschriebene Modell wurde erstmal im Jahr 1970 von G. D. Mahan vorgestellt [177]. Aus diesem Grund und angesichts seiner parabelartigen Dispersion wird der sp-Intrabandübergang auch als *Mahan Cone* erster Ordnung bezeichnet.

Bei Vorhandensein einer Überstruktur an der Oberfläche, wie es bei einem Adsorbatsystem der Fall ist, werden die *Mahan Cones* erster Ordnung durch Umklapp-Prozesse vervielfacht. Genau dieses Phänomen wurde in Kapitel 6.3 bei der 2PPE an SnPc/Ag(111) beobachtet. Es kommt beim Oberflächendurchtritt analog zum LEED-Prozess zu einer Beugung der Photoelektronen. Die resultierenden *Mahan Cones* zweiter Ordnung tragen dadurch Informationen über die geometrische Struktur der Adsorbatschicht. Damit spiegeln sie auch strukturelle Änderungen der Überstruktur, wie sie bei Phasenübergängen auftreten, wider.

In diesem Kapitel wird eine im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichung vorgestellt, die sich mit der *Mahan Cone*-Entstehung im Adsorbatsystem SnPc/Ag(111) beschäftigt. Im *Supplemental Material* der Publikation wird zunächst das Modell zur Beschreibung von *Mahan Cones* erster und zweiter Ordnung erläutert und seine Anwendung auf das System SnPc/Ag(111) beschrieben. Auf diese Weise können die experimentell beobachteten Signaturen in den Photoelektronenspektren durch Vergleich mit Simulationen eindeutig als *Mahan Cones* identifiziert werden. Der Schwerpunkt der Veröffentlichung liegt auf der Analogie von LEED und *Mahan Cone*-Spektroskopie. Es wird gezeigt, dass beide Methoden geeignet sind, um temperaturabhängige Phasenübergänge der Adsorbatschicht quantitativ zu untersuchen. Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass die *Mahan Cone*-Spektroskopie im Rahmen eines zeitaufgelösten Photoemissionsexperiments, in dem ein hochintensiver Pump-pulse Temperaturänderungen in der Adsorbatschicht hervorruft, Einblicke in die strukturelle Dynamik des Systems verspricht. Diese Experimente befinden sich derzeit in der Planung, wobei erste Abschätzungen im Rahmen eines Zwei-Temperatur-Modells zum Abschluss des Kapitels in Abschnitt 7.3 vorgestellt werden.

**Supplemental Material for:
"Probing long-range structural order in SnPc/Ag(111)
by umklapp process assisted low-energy ARPES"**

Stephan Jauernik,¹ Petra Hein,¹ Max Gurgel,¹ Julian Falke,¹ and Michael Bauer¹

¹*Institut für Experimentelle und Angewandte Physik,*

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, D-24098 Kiel, Germany

(Dated: June 2, 2018)

I. MAHAN CONE FORMATION

Primary and secondary Mahan cones are signatures in photoemission that have first been described by G.D. Mahan in 1970 [1]. For a quantitative description of their formation, the photoemission process is considered in a three-step model [2, 3]. Therefore, it is separated into three independent steps: an optical excitation inside the crystal followed by the transport of the excited electron to the surface and its escape into the vacuum. The formation of primary Mahan cones occurs already in the first step and results from resonant intraband transitions. By neglecting inelastic scattering, the dispersion of the excited electrons remains unchanged during their transport through the crystal. However, it is finally changed when they pass the surface. In this step, not only the dispersion of a primary Mahan cone is varied. In the presence of a surface superstructure, secondary Mahan cones can arise from surface umklapp processes. In the following, the dispersion of primary and secondary Mahan cones outside the crystal is deduced within a nearly-free electron model. The general considerations are based on [1]. Here, we present how we applied the model to simulate photoemission from SnPc adsorbed on Ag(111).

A. Primary Mahan Cones

The formation of primary Mahan cones during an optical excitation inside a crystal is illustrated in Figs. S.1 and S.2. Starting with the empty lattice approximation in one dimension (Fig. S.1) the band dispersion $E(\vec{k})$ is given by free-electron parabola located at

reciprocal lattice vectors \vec{G} :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{G})^2}{2m_{\text{eff}}}, \quad (\text{S.1})$$

with the reduced Planck constant \hbar and the electron effective mass m_{eff} . The presence of a lattice results in a periodic repetition of the parabola and is essential for photoemission. An optical transition initiated by the absorption of a photon with energy $h\nu$ is only possible if the lattice can deliver the missing momentum in terms of a reciprocal lattice vector \vec{G} to fulfill energy and momentum conservation:

$$E_f = E_i + h\nu \quad (\text{S.2})$$

$$\hbar\vec{k}_f = \hbar\vec{k}_i + \hbar\vec{G} \quad (\text{S.3})$$

with energies E_i and E_f and momenta $\hbar\vec{k}_i$ and $\hbar\vec{k}_f$ of the initial and final state, respectively. As the momentum of a photon in the UV regime is very small compared to the momenta $\hbar\vec{k}_{i,f}$ of the electron and the reciprocal lattice vector \vec{G} , it can be neglected in Eq. S.3. In a reduced zone scheme (first Brillouin zone in Fig. S.1), the absorption corresponds to a vertical transition. Especially in this representation, it can easily be seen that for a given reciprocal lattice vector \vec{G} and a fixed photon energy $h\nu$ a transition is only possible at *one* momentum $\pm\hbar\vec{k}_{i,f}$.

In Fig. S.2 the model is extended to three dimensions. In this case, iso-energy surfaces given by the free-electron dispersion correspond to spheres that are periodically repeated at reciprocal lattice vectors \vec{G} . An optical transition is possible, if a final state sphere with radius $|\vec{k}_f| = \sqrt{\frac{2m_{\text{eff}}E_f}{\hbar^2}}$ intersects an initial state sphere with radius $|\vec{k}_i| = \sqrt{\frac{2m_{\text{eff}}E_i}{\hbar^2}}$ that is shifted by a reciprocal lattice vector \vec{G} . On the circle of intersection, energy and momentum conservation (Eqs. S.2 and S.3) are fulfilled. In contrast to one dimension, for a given photon energy $h\nu$ a transition is possible for different initial momenta $\hbar|\vec{k}_i|$ resulting in different final momenta $\hbar|\vec{k}_f|$. The final state vectors with $|\vec{k}_f| = \text{const.}$ build cones around the reciprocal lattice vector \vec{G} with opening angles θ_f as illustrated in Fig. S.2. While \vec{k}_f and θ_f differ, the projection $\vec{k}_f \cdot \vec{G} = |\vec{k}_f| \cdot |\vec{G}| \cdot \cos \theta_f$ is fixed for a given $h\nu$. This can be seen from combining Eqs. S.1-S.3 [1]:

$$\frac{\hbar^2}{m}\vec{k}_f \cdot \vec{G} = h\nu + E_G := \Lambda, \quad (\text{S.4})$$

with $E_G = \frac{\hbar^2\vec{G}^2}{2m_{\text{eff}}}$. In total, all possible transitions build a primary Mahan cone around \vec{G}

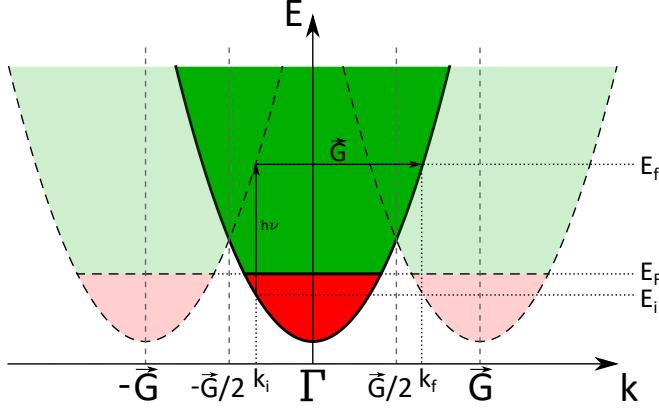


FIG. S.1. Periodic zone scheme of a one-dimensional electron gas in the empty lattice approximation: An optical excitation with a photon energy $h\nu$ from an initial state $E_i(k_i)$ to a final state $E_f(k_f)$ is only possible if the lattice delivers a reciprocal lattice vector \vec{G} to ensure momentum conservation. In the first Brillouin zone around Γ (corresponding to the reduced zone scheme) the scenario can be seen as a vertical transition.

with a parabolic dispersion:

$$E_f = \frac{\hbar^2 \vec{k}_f^2}{2m_{\text{eff}}} = \frac{\Lambda^2}{4E_G} \frac{1}{\cos^2 \Theta_f} = \frac{\Lambda^2}{4E_G} + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_{\text{eff}}}, \quad (\text{S.5})$$

with k_x and k_y in a plane perpendicular to \vec{G} as illustrated in Fig. S.2. Equation S.5 describes a primary Mahan cone *inside* the crystal. However, in a photoemission experiment the electrons are detected outside the crystal. Therefore, they have to overcome a surface potential barrier quantified by the inner potential V_0 . This results in a change of their energy as well as their wave vector perpendicular to the surface, while their wave vector parallel to the surface remains the same. Assuming quasi-free electrons inside and free electrons outside the crystal, the free-electron parabola inside the crystal are simply reduced by $-V_0$ with respect to vacuum level. Consequently, energy and momentum conservation are:

$$E = E_f - V_0 \quad (\text{S.6})$$

$$\vec{k}_{||} = \vec{k}_{f||} \quad (\text{S.7})$$

$$\vec{k}_{\perp} = \sqrt{\vec{k}_{f\perp}^2 - \frac{2m_{\text{eff}}V_0}{\hbar^2}} \quad (\text{S.8})$$

with $(E_f, \vec{k}_{f||}, \vec{k}_{f\perp})$ and $(E, \vec{k}_{||}, \vec{k}_{\perp})$ being the energies and wave vectors inside and outside the crystal, respectively.

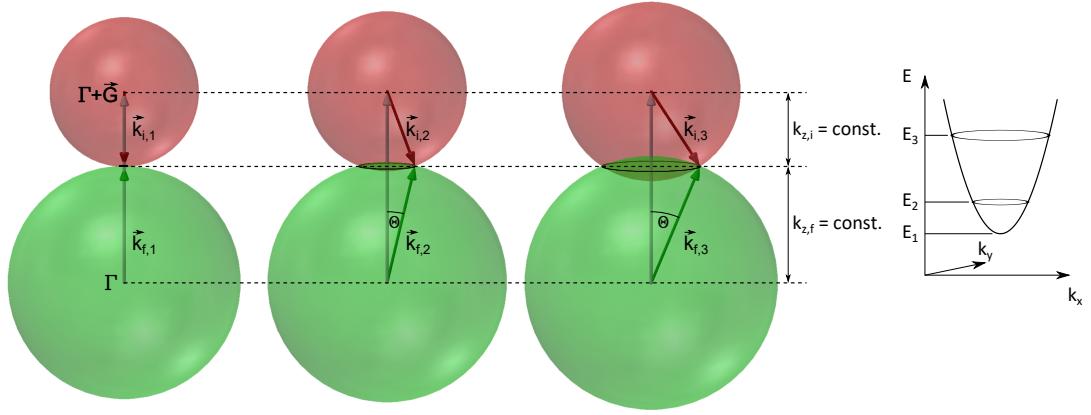


FIG. S.2. Mahan cone formation in a three-dimensional empty lattice approximation: Initial and final state spheres located at $\Gamma + \vec{G}$ and Γ , respectively, can intersect for different combinations of initial and final state wavevectors \vec{k}_i and \vec{k}_f . This is exemplarily shown for three different cases illustrating that the projections $k_{z,i}$ and $k_{z,f}$ are fixed and their sum equals $|\vec{G}|$. The rings of intersection finally form a parabolic primary Mahan cone around \vec{G} .

Combining Eq. S.1-S.8, one gets the dispersion of a primary Mahan cone around \vec{G} outside the crystal [1]:

$$E(\vartheta, \varphi) = \frac{\Lambda^2}{4D^2} \left[\sqrt{E_\perp} \sqrt{\cos^2 \vartheta - \frac{4V_0 D}{\Lambda^2}} - \sqrt{E_\parallel} \sin \vartheta \cos (\varphi(\vec{G}_\parallel) - \varphi) \right]^2 \quad (\text{S.9})$$

$$D = E_\perp \cos^2 \vartheta - E_\parallel \sin^2 \vartheta \cos^2 (\varphi(\vec{G}_\parallel) - \varphi)$$

$$E_\parallel = \frac{\hbar^2 \vec{G}_\parallel^2}{2m_{\text{eff}}}$$

$$E_\perp = \frac{\hbar^2 \vec{G}_\perp^2}{2m_{\text{eff}}}$$

The band dispersion in Eq. S.9 is given as a function of the emission angles (φ, ϑ) of the photoelectron in spherical coordinates. These are linked to the wavevector \vec{k}_\parallel outside the crystal via

$$\vec{k}_\parallel = \frac{\sqrt{2m_{\text{eff}} E}}{\hbar^2} \cdot \sin \vartheta \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix}. \quad (\text{S.10})$$

The shape of $E(\vartheta, \varphi)$ depends on the orientation of the lattice vector \vec{G} with respect to the surface ($\vec{G} = \vec{G}_\parallel + \vec{G}_\perp$). For a lattice vector perpendicular to the surface ($\vec{G}_\parallel = 0$), Eq. S.9

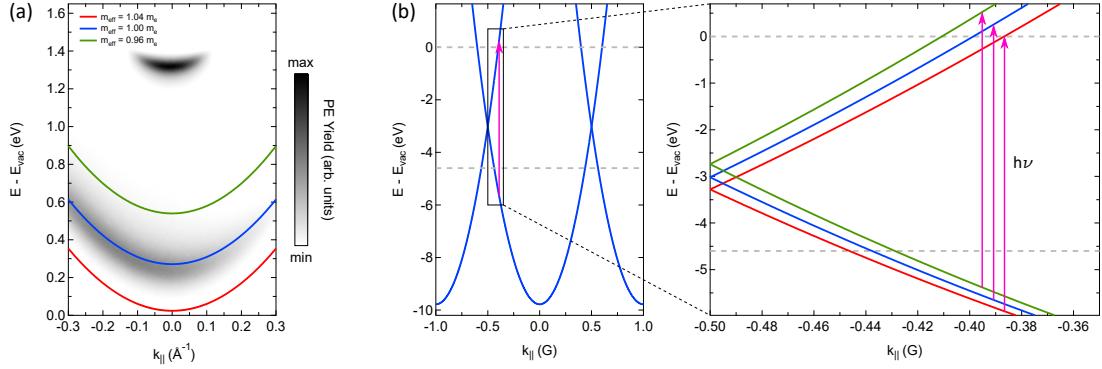


FIG. S.3. Influence of the effective mass m_{eff} on the primary L_0 Mahan cone dispersion; (a) ARPE intensity map of pristine Ag(111) recorded with a photon energy of $h\nu = 5.9 \text{ eV}$ in comparison to simulated Mahan cones for a fixed inner potential of $V_0 = 9.78 \text{ eV}$ and three different effective masses $0.96 m_e$, $1.00 m_e$ and $1.04 m_e$. Even small changes of m_{eff} lead to a significant shift of the Mahan cone. (b) Empty lattice approximation of a one-dimensional electron gas illustrating the origin of the band shifts in (a). The dashed lines at -4.6 eV and 0 eV represent the Fermi and vacuum level, respectively. For a fixed inner potential ($V_0 = 9.78 \text{ eV}$) and photon energy ($h\nu = 5.9 \text{ eV}$) the transition occurs at different wave vectors and energies. The smaller the band curvature (corresponding to higher effective mass), the smaller the final state energy of the transition. These energies correspond to the Mahan cone band minima in (a).

simplifies to:

$$E(\vartheta) = \frac{1}{\cos^2 \vartheta} \cdot \left(\frac{\Lambda^2}{4E_{\perp}} - V_0 \right). \quad (\text{S.11})$$

Consequently, the iso-energy surfaces are circles and (similarly to Eq. S.5) cuts through the Mahan cones are parabolic.

This model is used to describe the resonant sp-band transition of Ag(111) – referred to as primary L_0 cone – in Fig. 3 in the main text. It is located around \vec{G}_{TL} perpendicular to the surface with $|\vec{G}_{\text{TL}}| = 2\sqrt{3}\pi/a$ (with a being the cubic lattice constant of the face-centered cubic (fcc) structure). Combining Eqs. S.10 and S.11 and using $h\nu = 5.9 \text{ eV}$, $a_{\text{Ag}} = 4.085 \text{ \AA}$ and $m_{\text{eff}} = 1 m_e$, a fit to the experimental data yields $V_0 = 9.78 \text{ eV}$ in agreement with reference literature [4, 5]. The influence of the inner potential on the Mahan cone dispersion can be directly seen in Eq. S.11: the cone shifts linearly with V_0 . At the same time, the effective mass not only affects the curvature but the band position as well. Altogether, it

turns out that the choice of m_{eff} is essential as the simulations are very sensitive to small changes of this parameter. This is exemplarily shown in Fig. S.3 (a) for three different effective masses of $0.96 m_e$, $1.00 m_e$ and $1.04 m_e$ at a fixed inner potential of $V_0 = 9.78 \text{ eV}$. While the curvature of the three Mahan cones is nearly the same, they are clearly shifted with respect to each other by approximately 0.3 eV . This results in different combinations of V_0 and m_{eff} being appropriate fits to the data. One of the two parameters has to be fixed – in our case m_{eff} to $1.00 m_e$ – to be able to determine the second parameter.

A different illustration of the influence of the effective mass on the primary Mahan cone formation is shown in Fig. S.3 (b). Here, the empty lattice approximation of a one-dimensional electron gas is compared for the three effective masses $0.96 m_e$, $1.00 m_e$ and $1.04 m_e$ at fixed $V_0 = 9.78 \text{ eV}$ and $h\nu = 5.9 \text{ eV}$. Depending on the effective mass, the transition occurs at different wave vectors and energies. The final state energies in this one-dimensional illustration correspond to the Mahan cone band minima in Fig. S.3 (a). For the chosen values of V_0 and $h\nu$, transitions are only possible for effective masses smaller than $1.04 m_e$, otherwise the final states lie below the vacuum level and are not accessible via photoemission.

As can be seen from the band structure of silver in Fig. S.4, there is actually a slight anisotropy of the sp band. Furthermore, the model does not include band modifications caused by hybridization and gap openings at the borders of the Brillouin zone. The green arrow in Fig. S.4 illustrates the transition corresponding to the primary L_0 cone at $h\nu = 5.9 \text{ eV}$. Note that all electrons in this cone exhibit the *same* wave vector component in $\Gamma - L$ direction as the projections of $\vec{k}_{i,f}$ on \vec{G} are constant (Eq. S.4, Fig. S.2) and \vec{G} is aligned perpendicular to the surface. It can be seen, that the transition occurs near the border of the Brillouin zone where the dispersion may already be modified by the gap opening. Consequently, modeling the data in a free-electron approximation with constant effective mass is a simplification. This has to be considered when comparing experimental data and simulations, especially in the case of secondary Mahan cones discussed in section IB.

Additionally to the primary L_0 cone, there are further primary Mahan cones located at reciprocal lattice vectors that are not perpendicular to the surface. Their surface projections result in oval-shaped iso-energy surfaces and asymmetric band dispersions $E(\vartheta, \varphi)$. Examples are cones around the equivalent $\Gamma - L$ directions $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$, and $[\bar{1}11]$ (labelled as L_1 - L_3 cones in the main text). Although the transitions are possible with a photon energy of

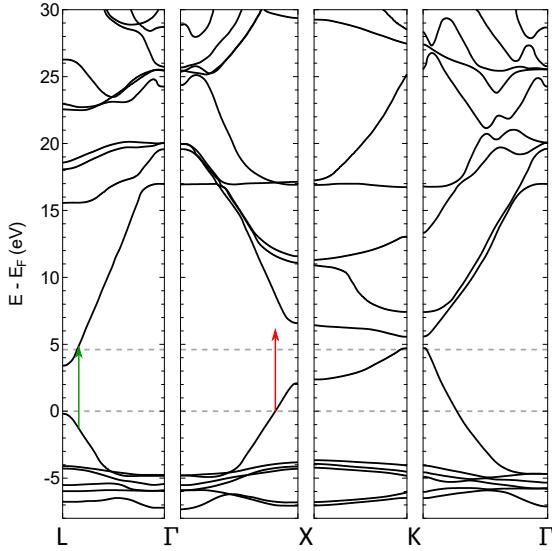


FIG. S.4. Calculated bulk band structure of silver extracted from reference [6]: The dashed lines at 0 eV and 4.6 eV represent the Fermi and vacuum level, respectively. Due to hybridization and gap openings at the borders of the Brillouin zone, the band dispersion differs to some extent from a simple free-electron parabola. The green arrow indicates the transition resulting in the formation of the primary L_0 cone at $h\nu = 5.9$ eV. The red arrow illustrates that transitions in $\Gamma - X$ direction from initial states below the Fermi energy to final states above the vacuum level are not possible with a photon energy of 5.9 eV.

5.9 eV, the corresponding electrons do not have enough energy perpendicular to the surface to overcome the potential barrier V_0 and therefore these primary cones cannot be detected in photoemission. Furthermore, there are three equivalent $\Gamma - X$ directions [100], [010], and [001]. However, in this case the photon energy of 5.9 eV is not high enough for a transition from an initial state below the Fermi energy to a final state above the vacuum level, as can be seen from the red arrow in fig. S.4 [7].

B. Secondary Mahan Cones

In the presence of a surface superstructure, the electrons of a primary Mahan cone can be elastically scattered when they pass the surface. This corresponds to a change of their momentum parallel to the surface by a reciprocal lattice vector $\vec{G}_{S\parallel}$ of the superstructure.

Depending on the available vectors $\vec{G}_{S\parallel}$, a multitude of secondary Mahan cones can arise from one single primary cone. Based on energy and momentum conservation, their dispersion outside the crystal is [1]:

$$\begin{aligned} E(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{D^2} \left[B \sin \vartheta - \sqrt{B^2 \sin^2 \vartheta + D \left(\lambda^2 - E_\perp V_0 + E_\perp E'_\parallel \right)} \right]^2 & (\text{S.12}) \\ \lambda &= \frac{1}{2} \Lambda + \sqrt{E_\parallel E'_\parallel} \cos \left(\varphi(\vec{G}_\parallel) - \varphi(\vec{G}_{S\parallel}) \right) \\ B &= \lambda \sqrt{E_\parallel} \cos \left(\varphi(\vec{G}_\parallel) - \varphi \right) + E_\perp \sqrt{E'_\parallel} \cos \left(\varphi(\vec{G}_{S\parallel}) - \varphi \right) \\ E'_\parallel &= \frac{\hbar^2 \vec{G}_{S\parallel}^2}{2m} \end{aligned}$$

with Λ , D , E_\parallel and E_\perp as already defined in Eq. S.9. For the limiting case of $\vec{G}_{S\parallel} = 0$, Eq. S.12 simplifies to Eq. S.9.

With our photoemission setup, we are able to measure cuts $E(\vartheta)$ at fixed azimuthal angles φ . To simulate the corresponding Mahan cone spectra, we define the parameters as sketched in Fig. S.5. First of all, the orientation of the surface Brillouin zone is chosen in agreement with reference [8]. Consequently, the superstructure matrices from [8] can be used to calculate the reciprocal lattice vectors $\vec{G}_{S\parallel}$. There are six different adsorption domains, each of them described by a coverage-dependent superstructure matrix corresponding to two reciprocal basis vectors $(\vec{b}_{S1}, \vec{b}_{S2})$. For the calculation of $\vec{G}_{S\parallel}$, we combine only reciprocal basis vectors of the *same* superstructure domain to linear combinations $\vec{G}_{S\parallel} = m \cdot \vec{b}_{S1} + n \cdot \vec{b}_{S2}$ (with $m, n \in \mathbb{Z}$). Every single $\vec{G}_{S\parallel}$ produces a secondary Mahan cone. Its dispersion $E(\vartheta, \varphi)$ not only depends on the length of $\vec{G}_{S\parallel}$, but also on its azimuthal orientation $\varphi(\vec{G}_{S\parallel})$ as shown in Fig. S.5. At the same time, also the orientation $\varphi(\vec{G}_\parallel)$ of the surface-projected lattice vector producing the primary cone as well as the orientation φ of the probed direction influence the symmetry of the secondary Mahan cone pattern. As illustrated in Fig. S.5, we define the equivalent off-normal $\Gamma - L$ directions to be located at azimuthal angles of 30° , 150° und 270° . Their surface projections $|\vec{G}_\parallel|$ results from $|\vec{G}_{TL}| = 2\sqrt{3}\pi/a$ and their polar angle of 70.53° with respect to the surface normal. Finally, for the probed directions φ we focus on the high symmetry directions $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ ($\varphi = 0^\circ$) and $\bar{M}(X) - \bar{\Gamma} - \bar{M}(L)$ ($\varphi = 30^\circ$).

Based on these considerations, the spectra in Figs. 4(b) and 4(d) in the main text were simulated for a comparison with the experimental data in Figs. 4(a) and 4(c). For the

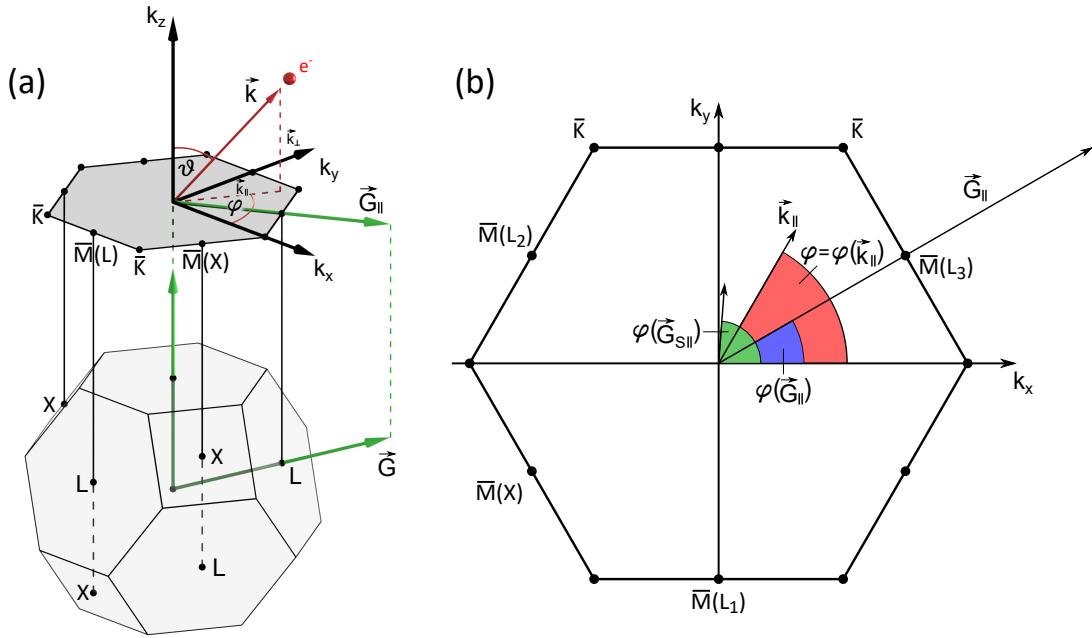


FIG. S.5. Brillouin zone of silver illustrating the definition of parameters in Eq. S.12; (a) fcc bulk Brillouin zone and hexagonal (111) surface Brillouin zone. The surface projections of the bulk high symmetry points L and X correspond to the surface high symmetry points $\bar{M}(L)$ and $\bar{M}(X)$, respectively. (b) Plan view of the surface Brillouin zone with exemplary vectors \vec{G}_{\parallel} , $\vec{G}_{S\parallel}$, and \vec{k}_{\parallel} and their azimuthal angles $\varphi(\vec{G}_{\parallel})$, $\varphi(\vec{G}_{S\parallel})$, and $\varphi(\vec{k}_{\parallel})$.

parameters $h\nu$, a_{Ag} , m_{eff} and V_0 , we chose the same values as for the simulation of the primary L_0 cone. Due to the elastic scattering at the surface superstructure, secondary cones arising from the off-normal primary $L_1 - L_3$ cones become accessible that are otherwise located outside the photoemission horizon. Their oval shape can nicely be seen when calculating an iso-energy surface of Eq. S.12 as shown in Fig. 6 for $E - E_{\text{vac}} = 0.5 \text{ eV}$. For symmetry reasons, some of the secondary cones are equivalent as is discussed in detail in Section III B in the main text.

**II. EFFECT OF A SAMPLE BIAS ON THE ARPES SIGNAL: TWO-PHOTON
PHOTOEMISSION FROM CU(100)**

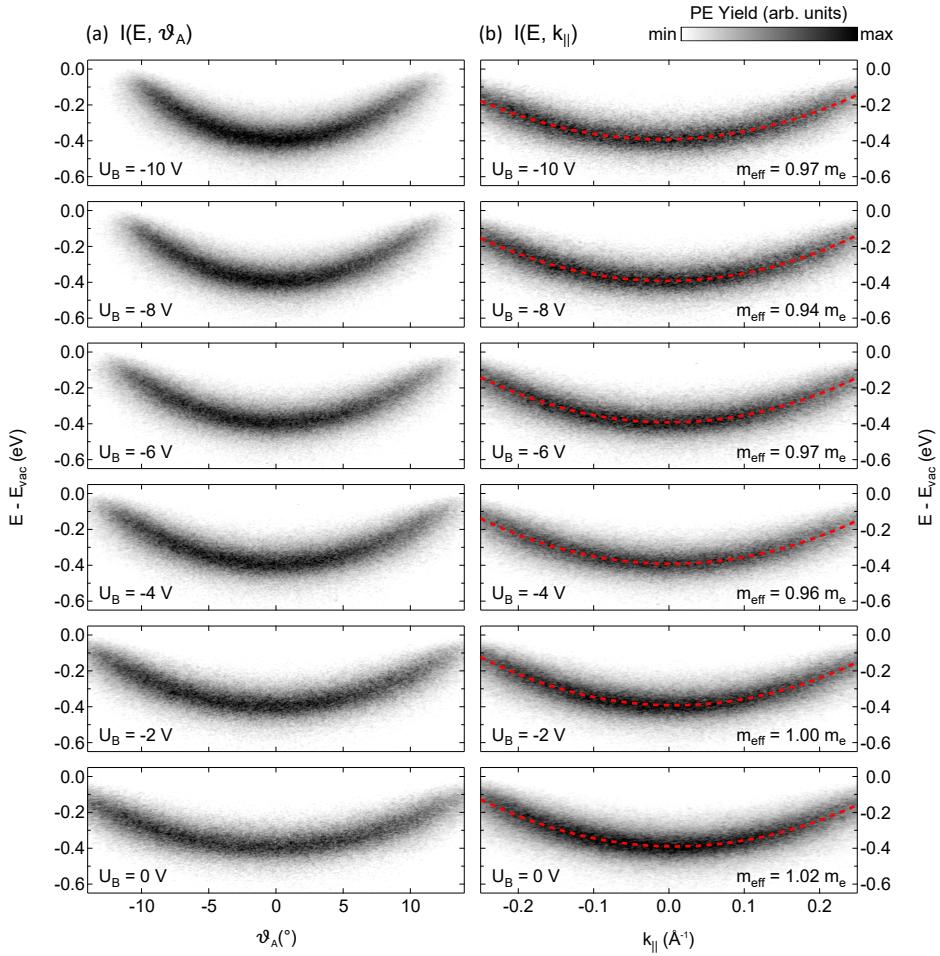


FIG. S.6. Two-photon ARPES intensity maps of the $n = 1$ image potential state of Cu(100) (for reference see also data published in [9–11]) recorded at different sample bias voltages U_B ; the experiments were performed in the monochromatic two-photon photoemission mode using a photon energy of $h\nu = 4.5$ eV. (a) Two-photon photoemission yield as function of $E - E_{vac}$ and analyzer detection angle ϑ_A ; (b) Two-photon photoemission yield as function of $E - E_{vac}$ and parallel electron momentum k_{\parallel} ; k_{\parallel} was determined under consideration of the applied sample bias. Dashed lines correspond to parabolic fits to the experimental data. The effective masses m_{eff} deduced from these fits are indicated.

-
- [1] G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **2**, 4334 (1970).
 - [2] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136** (1964), 10.1103/PhysRev.136.A1030.
 - [3] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).
 - [4] H. Wern, R. Courths, G. Leschik, and S. Hüfner, *Z. Phys. B Con. Mat.* **60**, 293 (1985).
 - [5] S. C. Wu, H. Li, J. Sokolov, J. Quinn, Y. S. Li, and F. Jona, *J. Phys. Condens. Mat.* **1**, 7471 (1989).
 - [6] H. Eckardt, L. Fritzsche, and J. Noffke, *J. Phys. F Met. Phys.* **14**, 97 (1984).
 - [7] E. Hansen, T. Miller, and T. Chiang, *Phys. Rev. B* **55**, 1871 (1997).
 - [8] C. Stadler, S. Hansen, I. Kröger, C. Kumpf, and E. Umbach, *Nat. Phys.* **5**, 153 (2009).
 - [9] W. Steinmann, *Appl. Phys. A* **49**, 365 (1989).
 - [10] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himp sel, H. J. Riess, W. Steinmann, and N. V. Smith, *Phys. Rev. B* **35**, 975 (1987).
 - [11] W. Jacob, V. Dose, U. Kolac, T. Fauster, and A. Goldmann, *Z. Phys. B Con. Mat.* **63**, 459 (1986).

Probing long-range structural order in SnPc/Ag(111) by umklapp process assisted low-energy angle-resolved photoelectron spectroscopy

Stephan Jauernik,* Petra Hein, Max Gurgel, Julian Falke, and Michael Bauer

Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, D-24098 Kiel, Germany

(Received 22 November 2017; revised manuscript received 16 February 2018; published 12 March 2018)

Laser-based angle-resolved photoelectron spectroscopy is performed on tin-phthalocyanine (SnPc) adsorbed on silver Ag(111). Upon adsorption of SnPc, strongly dispersing bands are observed which are identified as secondary Mahan cones formed by surface umklapp processes acting on photoelectrons from the silver substrate as they transit through the ordered adsorbate layer. We show that the photoemission data carry quantitative structural information on the adsorbate layer similar to what can be obtained from a conventional low-energy electron diffraction (LEED) study. More specifically, we compare photoemission data and LEED data probing an incommensurate-to-commensurate structural phase transition of the adsorbate layer. Based on our results we propose that Mahan-cone spectroscopy operated in a pump-probe configuration can be used in the future to probe structural dynamics at surfaces with a temporal resolution in the sub-100-fs regime.

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.125413

I. INTRODUCTION

The relevance of surface umklapp processes in photoemission has been emphasized in numerous studies [1–8]. These types of processes can provide information on a part of the bulk electronic structure which is otherwise hidden beyond the photoemission horizon [3]. Additionally, the umklapp processes intrinsically imprint information on the long-range order of the surface layer onto the photoemission signal and can, therefore, potentially complement other surface sensitive diffraction techniques such as low-energy electron diffraction (LEED) and x-ray photoelectron diffraction [2]. Also, the presence of a periodic bulk lattice can substantially affect the photoemission process, particularly at low excitation energies, as excitation channels in the valence electronic structure that are forbidden in a free-space scenario can open up [9]. In the photoemission spectrum these photoexcitation pathways appear as so-called primary Mahan cones or, if modified by a surface umklapp process, secondary Mahan cones [10]. Recently, the formation of Mahan cones has attracted some interest, partly due to the increased application of laser-based near-ultraviolet harmonic sources in photoemission experiments [11,12]. The most prominent example of a primary Mahan cone is a resonant *sp*-intraband transition observed in low-energy photoemission experiments on silver and copper [13–15]. Secondary Mahan cones have been observed, for instance, after adsorption of a monolayer of Zn-phthalocyanine on Ag(110) [4] and for a Bi-covered Cu(111) surface [5]. Notably, these types of experiments are often performed using pulsed femtosecond laser sources potentially offering the capability of studying ultrafast structural processes on the ultimate time scales intrinsic to the lattice degrees of freedom.

In the present work we present an angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) study of SnPc adsorbed

on Ag(111) using the fourth harmonic of the near-infrared output of a femtosecond laser system. Past studies reported a complex structural phase diagram of the SnPc overlayer, which is schematically illustrated in Fig. 1(a). At low coverages the overlayer forms a disordered gas phase, whereas at coverages close to a monolayer (ML) a low-temperature commensurate phase (C-phase) and a high-temperature incommensurate phase (I-phase) are observed [16]. In the latter case repulsive interaction among the molecules results in a continuous adjustment of the overlayer structure as the coverage is increased. The system attracted additionally interest owing to the nonplanar geometry of SnPc [see Fig. 1(b)] [17], resulting in conformationally different adsorption geometries of the molecules [18,19]. It was shown that a controlled transformation (switching) of individual molecules from the tin-up to the tin-down configuration is possible by local electron or hole injection using an STM tip [20].

The ARPES data presented in this work show a multitude of strongly dispersing bands in the commensurate as well as in the incommensurate phase that are absent from the pristine

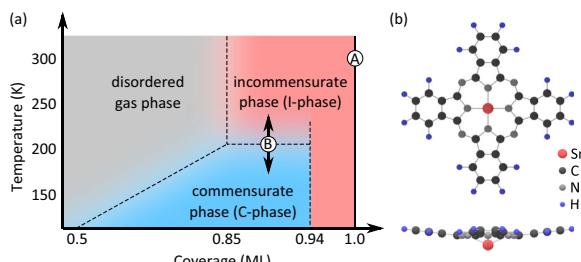


FIG. 1. (a) Structural phase diagram of SnPc/Ag(111) as a function of the temperature and coverage in the submonolayer regime; point A and path B mark the coverages and temperatures for which LEED and PES measurements were performed in the present study. (b) Molecular structure of SnPc: top view and side view.

*jauernik@physik.uni-kiel.de

Ag(111) surface. Based on a comparison with simulations describing the Ag valence electronic structure in a nearly free electron approximation, we are able to assign these features to cuts through specific secondary Mahan cones resulting from the diffraction of photoexcited electrons in the bulk as they transit the ordered adsorbate layer. The temperature dependence of the ARPES signal is affected by thermally activated vibrational motion of the SnPc molecules and, furthermore, allows monitoring of the first-order phase transition from the incommensurate to the commensurate phase. In fact, we show that the quality of the low-energy photoelectron diffraction data is competitive with that of diffraction data recorded in a conventional LEED configuration. As the present photoemission study was conducted with femtosecond laser pulses we envision that in a pump-probe configuration the spectroscopy of Mahan cones will in the future enable one to probe structural dynamics of surfaces with unprecedented time resolution, providing at the same time information on the nonequilibrium dynamics of potentially involved photoexcited carriers. By this means time-resolved Mahan-cone spectroscopy can complement other time-resolved electron diffraction techniques, which are often intrinsically limited in their time resolution by space charge broadening due to Coulomb interaction among the probing electrons [21,22].

II. EXPERIMENT

A scheme of the experimental setup, consisting of a tunable femtosecond laser system and an ultrahigh vacuum chamber, is shown in Fig. 2(a). Sub-50-fs laser pulses are delivered from two noncollinear optical parametric amplifiers (NOPAs; Orpheus-N-2H and -N-3H; Light Conversion) which are pumped by the second and third harmonics of a chirped pulsed amplifier (Pharos; TOPAG; 1030 nm, 220 fs, 500 kHz), respectively. The system output can be tuned continuously over a wavelength range from 500 to 950 nm (Orpheus-N-3H) and from 650 to 900 nm (Orpheus-N-2H). Internal second harmonic generation stages in both NOPA systems (SH output) allow extending this range up to 250 nm. Pulse energies and durations as a function of the wavelength as delivered by the laser system are shown in Fig. 2(b). ARPES spectra presented in this work were recorded at a wavelength of 210 nm (5.9 eV) generated by external frequency doubling of the 420-nm second harmonic output of one of the NOPA systems. The polarization of the laser light was adjusted with a zero-order $\lambda/2$ -wave plate. As shown in Fig. 2(a), the optical setup is prepared for performing time-resolved bichromatic experiments by independently combining the various outputs of the two NOPAs.

Photoelectrons are collected using a hemispherical energy analyzer (Phoibos 100; SPECS) which allows for simultaneous detection of the kinetic energy and the emission angle of electrons emitted from the sample onto a plane determined by the orientation of the analyzer entrance slit. More specifically, the experiments presented here were performed in a geometry as illustrated in Fig. 2(c), with the sample surface normal being aligned parallel to the analyzer lens axis. Azimuthal rotation of the sample allowed access to the high-symmetry directions $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ and $\bar{M}(X)-\bar{\Gamma}-\bar{M}(L)$ of the Ag(111) surface. The energy and angular resolution of the analyzer used in this

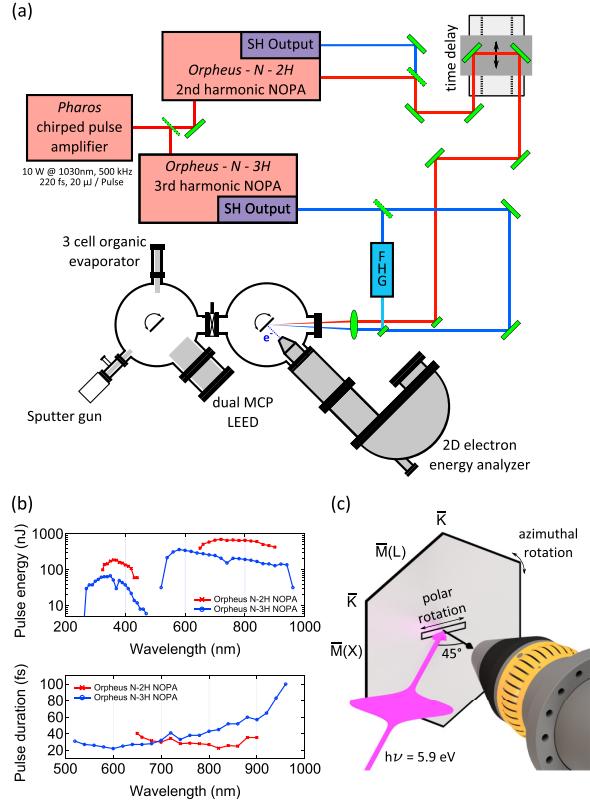


FIG. 2. (a) Scheme of the laser-based ARPES setup prepared for performing time-resolved experiments; laser-light is provided by two independent NOPA systems which are pumped by a chirped pulse amplifier. For the experiments presented here 210-nm light was used generated in a fourth harmonic generation unit (FHG). Photoelectrons are analyzed using a hemispherical 2D electron energy analyzer for simultaneous detection of the energy and momentum. The ultrahigh vacuum system is additionally equipped with a LEED unit and a standard surface preparation chamber. (b) Key specifications of the laser system: pulse energy and pulse duration of the fundamental and second harmonic output of the two NOPA systems. (c) Schematic of the ARPES geometry in reciprocal space: the rectangle marks the region of the Brillouin zone which can be detected simultaneously for orientation of the surface normal being parallel to the analyzer lens axis. Azimuthal rotation of the sample allows for the selection of different cuts through the surface Brillouin zone.

work were 42 meV and 0.4° , respectively. To reduce the effects of stray fields and enlarge the angular range that can be detected simultaneously, the sample was biased by a voltage of -10 V with respect to the analyzer entrance. In the case of a homogeneous and linearly increasing electrical field between sample and analyzer, the parallel momenta $\hbar k_{\parallel}$ of the photoelectrons are conserved in spite of the acceleration [23]. For the experimental setup used in the present study the effect of a sample bias on the ARPES signal was checked for voltages of up to -10 V in a two-photon photoemission experiment from the $n = 1$ image potential state of a Cu(100) surface [24].

The ultrahigh vacuum chamber is, furthermore, equipped with standard surface preparation and analysis units, including sputtering, heating, and cooling facilities, a three-cell organic evaporator (OVD-3; Vintotec), a microquartz balance, and a LEED/Auger system with a dual-microchannel plate detector (BDL600IR MCP2; OCI Vacuum).

For experiments a Ag(111) single crystal (MaTecK) was prepared by several cycles of argon-ion sputtering (with an energy of 500 eV at incident angles of $\pm 65^\circ$ for 15 min, respectively) and annealing to 800 K [25] until sharp LEED spots and a narrow photoemission bandwidth (<50 meV) of the Ag(111) Shockley surface state were observed [26].

SnPc molecules were deposited on the Ag(111) surface at room temperature at a rate of 0.1 ML per minute and at a base pressure below 2×10^{-10} mbar. The evaporation rate was checked with a microquartz balance before and after deposition. A coverage of 0.9 ML was achieved by successive evaporation and quantitative analysis of the LEED pattern under consideration of reference data [16]. This procedure allows the reproducible preparation of a SnPc coverage with an accuracy of $\approx \pm 0.05$ ML. For the preparation of a coverage of 1.0 ML, a film thickness of >1.0 ML was evaporated, followed by the removal of the excess coverage by annealing of the sample to 523 K for 10 min [27].

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Pristine Ag(111)

Figure 3 shows an ARPES intensity map recorded at a photon energy of 5.9 eV. Two bands are visible in the photoemission spectrum, which we associate with the Ag(111)

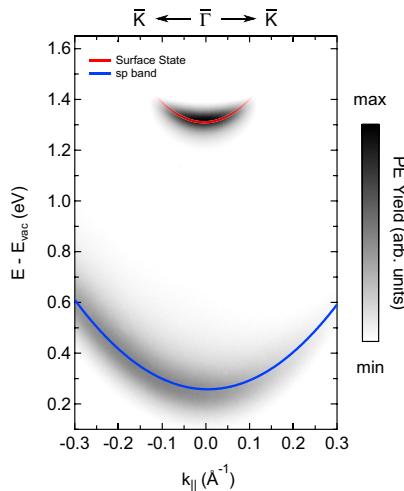


FIG. 3. ARPES intensity map of pristine Ag(111) recorded at 293 K in the $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ direction using p -polarized laser light ($h\nu = 5.9$ eV). Final-state energies are given with respect to the vacuum level E_{vac} . Positive momenta correspond to electrons emitted towards the incident laser. Red and blue lines are fits to the dispersion of the Shockley surface state and the sp intraband transition (primary Mahan cone L_0), respectively.

Shockley surface state [28] and a resonant sp -band transition [14,15], respectively. In the notation introduced below we refer the sp -band transition to the primary Mahan cone L_0 . A fit to the dispersion of the surface state yields an effective mass of $m_{\text{eff},s} = 0.45m_e$ with m_e being the mass of the electron. This value is in very good agreement with reference literature [26,28].

The effective mass of the sp -band transition is $m_{\text{eff},sp} = 1m_e$ in agreement with prior work [29]. It implies a reasonable description of this spectral signature within a nearly free electron approximation which is used below for the quantitative description of spectral modifications observed for adsorption of SnPc molecules.

The asymmetry in the angular photoemission distribution of the sp -band transition originates from the broken symmetry in the detection geometry with respect to the incident laser beam and the electron emission angles captured by the analyzer [see Fig. 2(c)]: the photocurrent scales with the scalar product of the vector potential \vec{A} of the incident laser and the photoelectron momentum $\hbar\vec{k}$ [30,31]; i.e., a decrease in the photoemission yield is expected for electron emission towards the incident laser beam (positive momentum values), in agreement with our data.

B. 1.0ML SnPc on Ag(111)

Figures 4(a) and 4(c) show ARPES intensity maps for 1.0 ML SnPc/Ag(111) recorded with s -polarized light along $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ and $\bar{M}(L)-\bar{\Gamma}-\bar{M}(X)$, respectively. The adsorption of the SnPc overlayer results in the formation of a multitude of bands in the spectra. Due to their strong dispersion we exclude the possibility that molecular orbitals of SnPc are the origin of these bands. Furthermore, the energies of the bands do not match the binding energies of molecular orbitals for SnPc on Ag(111) as reported in STS [32,33] and PES [34,35] studies. Instead, we show in the following that these bands correspond to secondary Mahan cones resulting from umklapp-scattering processes acting on primary Mahan cones of the Ag(111) substrate in the presence of the adsorbed SnPc superstructure.

The formation of primary Mahan cones in a photoemission process can most intuitively be understood starting from the band structure model of a solid in the empty lattice approximation in one dimension [5,10] (details are also given in [36]). Here, a direct optical transition at a given photon energy $h\nu$ from an initial state with momentum \vec{k}_i and energy E_i to a final state with energy $E_f = E_i + h\nu$ and momentum \vec{k}_f is only possible if the lattice can deliver the missing momentum in terms of a reciprocal lattice vector $\vec{G} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. This model can easily be extended to three dimensions: In this case, possible initial states at energy E_i form isoenergy surfaces in momentum space which, in a nearly free electron approximation, are spheres with a radius $\sqrt{2m_{\text{eff}}E/\hbar}$ that are centered with respect to the reciprocal lattice points. Possible direct optical transitions at a given photon energy $h\nu$ correspond here to rings where the initial-state spheres shifted by a reciprocal lattice vector \vec{G} intersect the final-state sphere centered at Γ . The final states $E_f(\vec{k}_f)$ that are populated from the energy continuum of initial states form a so-called primary Mahan cone around the reciprocal lattice vector \vec{G} . The dispersion of the Mahan cone as probed in a photoemission

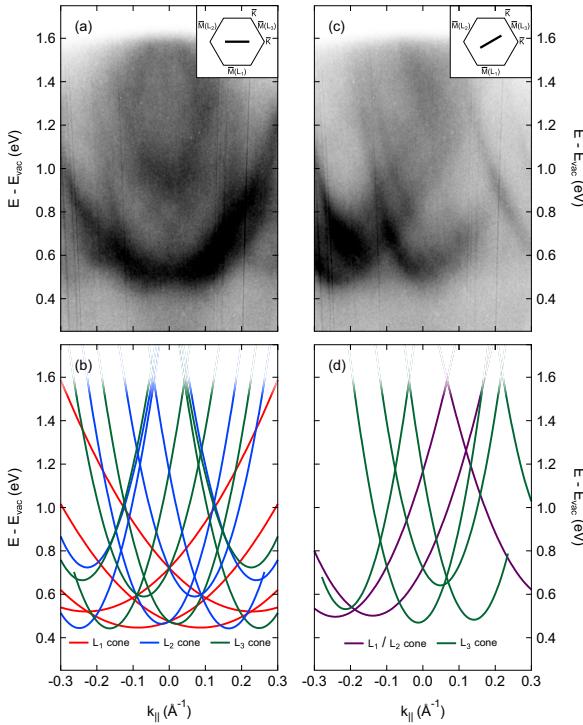


FIG. 4. Mahan cone formation for 1.0 ML SnPc on Ag(111). (a) ARPES intensity map and (b) calculated secondary Mahan cones in the $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ direction (see inset); cones originating from the three off-normal $\Gamma-L$ directions are depicted in different colors. (c) ARPES intensity map and (d) calculated secondary Mahan cones in the $\bar{M}(L)-\bar{\Gamma}-\bar{M}(X)$ direction; ARPES data were recorded at 293 K using s -polarized laser light ($h\nu = 5.9$ eV). Final-state energies are given with respect to the vacuum level E_{vac} . Note that the different maximum energies in comparison to pristine Ag(111) in Fig. 3 result from a change in the work function of about 250 meV caused by the adsorption of SnPc.

experiment is given by $E_f(\vec{k}_f)$ and is in the nearly free electron approximation parabolic. A prominent example of a primary Mahan cone is the resonant sp -band transition of Ag(111) mentioned above. The ARPES intensity distribution in Fig. 3 corresponds to a cut through the Mahan cone perpendicular to the relevant lattice vector \vec{G} pointing in the $\Gamma-L$ direction. As for a photon energy of $h\nu = 5.9$ eV electron states far inside the bulk Brillouin zone of silver are probed, the mapped dispersion can be well described by a free electron parabola.

In the presence of a two-dimensional surface superstructure, the photoelectrons of a primary Mahan cone can take up additional momentum via surface umklapp processes, resulting in the formation of secondary Mahan cones. While the parallel momentum can be changed by a reciprocal vector $\vec{G}_{S\parallel}$ of the surface superstructure, the perpendicular momentum must at the same time be altered to ensure energy conservation. This can result in the photoemission of electrons that would not have enough energy to overcome the surface potential barrier without the scattering at the surface. From a primary Mahan cone a multitude of secondary cones can be formed, as the

superstructure can contribute different lattice vectors $\vec{G}_{S\parallel}$ to the scattering process.

For interpretation of the ARPES data in Figs. 4(a) and 4(c) the energy-momentum distribution of the detected photoelectrons is simulated for SnPc on Ag(111) under consideration of Mahan processes using a model presented in Ref. [10]. Details of the simulations are discussed in [36]. Four primary Mahan cones must be included in the simulation: the cone centered along the [111] surface normal direction (L_0 cone) and—for the calculation of secondary cones—three off-normal primary cones arising from the equivalent $\Gamma-L$ directions $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, and $[\bar{1}1\bar{1}]$ [denoted L_1 , L_2 , and L_3 cones, corresponding to the three $\bar{M}(L)$ points indicated in the inset in Fig. 4(a)]. The reciprocal lattice vectors \vec{G}_{111} of the equivalent $\Gamma-L$ directions are the shortest to be found in a face-centered cubic structure ($|\vec{G}_{111}| = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot \pi/a$, with a being the lattice constant). It turns out that all secondary cones arising from primary cones centered along larger reciprocal lattice vectors (for example, in the $\Gamma-X$ direction with $|\vec{G}_{100}| = 4 \cdot \pi/a$) exhibit kinetic energies that are not accessible with the used photon energy of 5.9 eV. The superstructure of 1.0 ML SnPc on Ag(111) yields six adsorption domains. Each of them is spanned by two reciprocal basic vectors which can be calculated from the superstructure matrices given in Ref. [16]. Any vector $\vec{G}_{S\parallel}$ causing the formation of a secondary Mahan cone can be represented by any linear combination of reciprocal basic vectors of the same domain. As the Brillouin zone of the SnPc superstructure is small compared to that of the silver substrate, the resulting secondary cones lie very close to each other. Due to the symmetry properties of the substrate and superstructure, some of the secondary cones turn out to be equivalent: The twofold mirror symmetry of the substrate reduces the effective number of differing superstructure domains by a factor of 2. Additionally, the threefold rotational symmetry of the substrate affects the Mahan cone spectra, as discussed later.

To account for the resonant sp transition of pristine Ag(111), we simulated the primary L_0 Mahan cone using a photon energy of $h\nu = 5.9$ eV, a lattice constant of $a_{\text{Ag}} = 4.085 \text{ \AA}$ [37], and an electron effective mass of $m_{\text{eff},sp} = 1m_e$. The inner potential V_0 , which is defined as the free electron band minimum E_0 with respect to the vacuum energy E_{vac} , is used as a free parameter in the Mahan cone calculation. A fit to the data results in an inner potential of $V_0 = 9.78$ eV, in good agreement with other work [38,39]. This model as well as the nearly free electron approximation presented before result in the same parabolic band dispersion and match the experimental data very well (see blue line in Fig. 3).

Due to matrix element effects in the photoemission process, the primary L_0 cone dominates the ARPES spectrum for excitation with p -polarized light [14] and strongly conceals secondary cones. For comparison with the simulations the ARPES intensity maps of the SnPc-covered Ag(111) surface shown in Figs. 4(a) and 4(c) were recorded with s -polarized light. In this case, the primary L_0 cone and the resultant secondary cones are not visible and can be omitted in the simulation. As the typical SnPc domain size ($\approx 500 \text{ \AA}^2$ [16]) is very small compared to the laser spot size at the sample surface ($\approx 4 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$), all six adsorption domains contribute to the ARPES signal and must be included in the calculation. Cuts of

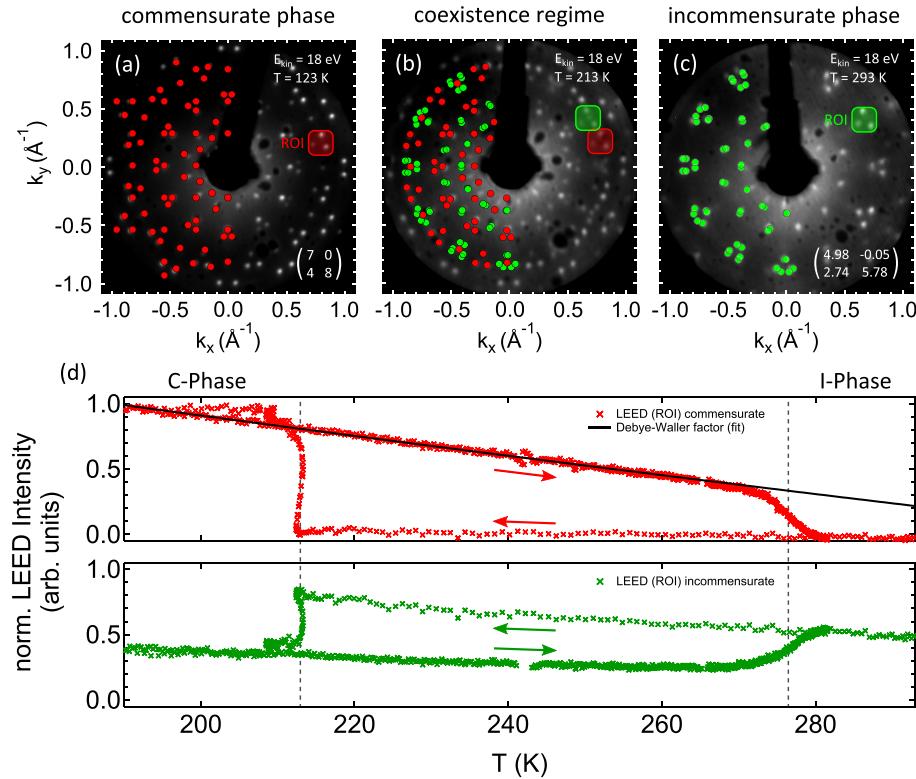


FIG. 5. Structural phase transition of 0.9 ML SnPc on Ag(111) investigated with LEED. (a)–(c) LEED images recorded at 123 K (commensurate phase), 213 K (at the phase transition), and 293 K (incommensurate phase); red and green points represent calculated LEED spots of the commensurate and incommensurate phase, respectively, according to the indicated superstructure matrices taken from [16]. Data were recorded at incident electron energy $E_{\text{kin}} = 18$ eV. LEED images in (a)–(c) are corrected for an azimuthal sample rotation observed during the temperature scan. (d) Temperature dependence of LEED spot intensities representing the commensurate phase (red x's) and incommensurate phase (green x's). Representative spot groups selected for this analysis are correspondingly labeled ROI in (a)–(c). Intensity curves in (d) result from averaging over all equivalent spot groups. Data are referenced with respect to the minimum intensity level of the commensurate phase (zero level) and the maximum intensity observed in this phase at $T = 170$ K. Arrows indicate the direction of the respective temperature scan. The black line is the fit of a Debye-Waller factor to the data in the commensurate phase and during sample heat-up.

the simulation results along the $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ and $\bar{M}(X)-\bar{\Gamma}-\bar{M}(L)$ directions are shown for comparison with the ARPES data in Figs. 4(b) and 4(d), respectively. For clarity, only bands which can clearly be identified in the experimental data are shown. Furthermore, the calculated cones are color-coded with respect to the primary cone (L_1 , L_2 , or L_3) they originate from. The comparison with the experimental data show that all three $\Gamma-L$ directions contribute to the photoemission signal.

The ARPES intensity distributions as well as the calculated Mahan cone cuts exhibit different symmetries with respect to $\bar{\Gamma}$ depending on the probed direction, $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ or $\bar{M}(X)-\bar{\Gamma}-\bar{M}(L)$. This difference is caused by the threefold rotational symmetry of the Ag(111) substrate: whereas the six \bar{K} points of the Ag(111) surface are equivalent [see Fig. 2(c)], the \bar{M} points can result from a surface projection of the L or the X point of the three-dimensional Brillouin zone. Hence, only the pattern formed by the Mahan cone cuts along $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ is symmetric with respect to $\bar{\Gamma}$ [Figs. 4(a) and 4(b)]. Furthermore, the detection cut in momentum space as indicated in the inset in Fig. 4(a) implies a mirror symmetry of L_2 and L_3

secondary cones with respect to each other, in agreement with the results of experiment and simulation. Along $\bar{\Gamma}-\bar{M}$, the symmetry of the Mahan cone cuts with respect to $\bar{\Gamma}$ is lost [Figs. 4(c) and 4(d)]. In this case, one expects the projections along L_1 and L_2 to be identical, suggesting that the secondary cones from these two primary cones lie on top of each other. Once again, experiment and simulation confirm this conclusion.

Based on the qualitative agreement, the structures can be clearly identified as secondary Mahan cones. However, there are some quantitative deviations between experimental data and simulations. We attribute these to the simplified description within the free electron approximation. Details are discussed in [36].

C. 0.9 ML SnPc on Ag(111)

At a coverage of 0.9 ML the room-temperature phase of the SnPc overlayer exhibits an incommensurate superstructure. Upon cooling the sample below 220 K the system undergoes

a structural transition into a commensurate phase, which is not observed for a coverage of 1.0 ML. The phase transition is accompanied by a change in the molecular interaction from repulsive to attractive, resulting in the formation of islands with a local coverage of 0.94 ML [16]. The transition from incommensurate to commensurate phase can be directly observed as distinct changes in the LEED pattern and, as shown below, also in changes in the Mahan cone pattern mapped in the photoemission experiment.

LEED results from a temperature scan of 0.9 ML SnPc on Ag(111) are summarized in Fig. 5. Starting at room temperature, the sample was cooled down below 180 K and then heated up again to room temperature. Figures 5(a)–5(c) show LEED images recorded in the commensurate phase of the SnPc overlayer [123 K; Fig. 5(a)], at/near the transition temperature [213 K; Fig. 5(b)], and in the incommensurate phase [293 K; Fig. 5(c)]. For comparison, simulated LEED patterns under consideration of the corresponding superstructure matrices [16] are included in the images and show a very good agreement with the experimental data. This becomes particularly evident in the LEED image recorded near the transition temperature where both superstructures are superimposed.

Figure 5(d) shows LEED spot intensities as a function of temperature as observed for incommensurate (green x's) and commensurate phase (red x's). For the quantitative analysis equivalent spot groups in the LEED patterns characteristic for the respective phases were selected. The red and green regions of interest (ROI) in Figs. 5(a) and 5(c), respectively, show representatives of these spot groups. In the coexistence regime shown in Fig. 5(b) the ROIs of both phases are indicated. The temperature-dependent intensities in Fig. 5(d), finally, result from an averaging over all equivalent spot groups present in the LEED pattern. Both traces show a distinct hysteresis indicative of a first-order phase transition as expected for a structural phase transition: upon cooling the phase transition occurs at 213 K; upon heating it occurs at 275 K. At the same time, the slopes of the intensity traces at the phase transitions clearly differ, with the slopes during cooldown being significantly steeper.

The temperature dependence of the LEED spot intensities within a structural phase arises from thermal motion of the atoms in the adsorbate layer. For a quantitative analysis we assumed that the temperature dependence follows the Debye-Waller factor $B = \exp(-\frac{\Delta k^2}{\Theta_D} \cdot T)$, with Δk being the momentum transfer in the diffraction process and Θ_D the Debye temperature of the adsorbed SnPc layer. Due to multiple phonon scattering processes contributing to the LEED signal at low electron kinetic energies, such an analysis has only limited quantitative significance [40]. However, as we show below, it allows for a direct comparison of the LEED data with the photoemission results. The solid black line in Fig. 5(d) is a fit of the Debye-Waller factor to the experimental data with $\Delta k = 4 \cdot G_{S\parallel}$ as evaluated from the LEED data, yielding a value of $\Theta_D \approx 8$ K. In contrast to the commensurate phase, the Debye-Waller factor of the incommensurate phase cannot be determined from the LEED data for two reasons. On the one hand, there is an extra spot of the commensurate phase located within the ROI of the incommensurate phase. This additional spot is also the reason for the slope during the cooldown being different from 0. On the other hand, the six spots within the

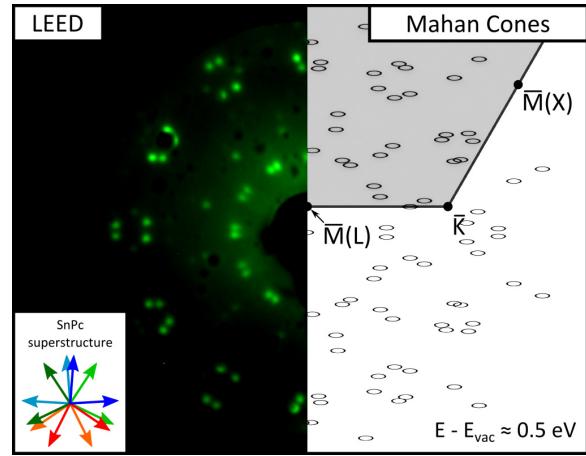


FIG. 6. Correlation between LEED pattern and secondary Mahan cone pattern: LEED image of the incommensurate phase (left) in comparison to a calculated secondary Mahan cone pattern formed from equienergy surfaces (right). An intermediate energy value of $E - E_{\text{vac}} = 0.5$ eV was chosen for calculations of the equienergy surfaces, as the results at this energy illustrate, at the same time, the correspondence between Mahan cone signal and LEED pattern as well as the conelike character of the Mahan pattern. The gray shaded area indicates the position of the surface-projected first Brillouin zone with respect to the Mahan cone pattern. \bar{K} is located outside the image centered slightly above the top border. Inset: Orientations of the six adsorption domains.

ROI belong to two different orders of diffraction (second and third orders); i.e., Δk is not uniquely defined.

As the formation of the Mahan cones arises from elastic scattering of photoemitted electrons by the SnPc superstructure, information equivalent to the LEED results should also be encoded in temperature-dependent ARPES spectra. The equivalence of LEED and Mahan-cone spectroscopy is illustrated in Fig. 6 for the incommensurate phase of SnPc/Ag(111). The LEED pattern coincides with the (calculated) equienergy surfaces of the secondary Mahan cones at one of the three $\bar{M}(L)$ points. Similarly to the differences in the LEED patterns for the incommensurate and the commensurate phase we therefore expect also significant changes in the Mahan cone spectra as the system undergoes the phase transition.

ARPES intensity maps of 0.9 ML SnPc/Ag(111) recorded in the commensurate phase (115 K) and in the incommensurate phase (293 K) are shown in Figs. 7(a) and 7(b). In contrast to Figs. 4(a) and 4(c) for these experiments we used p -polarized light in order to enhance the signal from the primary L_0 cone. This reference was utilized to compensate for temperature-dependent shifts in the angular distribution of the photoemission spectra. The shifts arise from a rotation of the sample, which is most likely caused by thermal strain acting on the sample manipulator during cooldown and heat-up. The different polarization is responsible for the significantly reduced number of visible Mahan cones in the incommensurate phase compared to that in the spectra for 1.0 ML SnPc/Ag(111) in Fig. 4. The structural changes going along with the phase transition can clearly be discerned in the photoemission data. Besides the

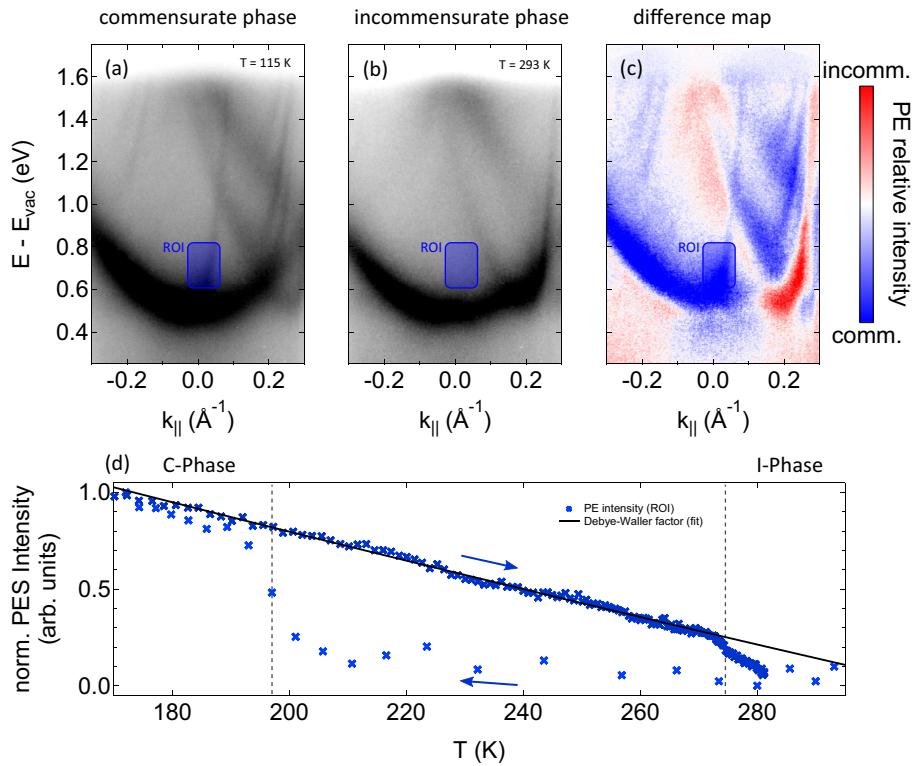


FIG. 7. Structural phase transition of 0.9 ML SnPc on Ag(111) investigated with photoemission along $\bar{M}(X)-\bar{\Gamma}-\bar{M}(L)$. Selected ARPES intensity maps of (a) the commensurate (115 K) and (b) the incommensurate (293 K) phases. (c) Difference intensity map generated from (a) and (b) illustrating the spectral changes going along with the phase transition. (d) Photoemission intensity as a function of the temperature from the ROI highlighted in (a)–(c). The region covers a secondary Mahan cone which is only visible in the commensurate phase. Data are referenced with respect to the minimum intensity level (zero level) and the maximum intensity observed at $T = 170$ K.

energy-momentum shifts of the main features, also new Mahan cone bands appear as the commensurate phase is formed. These changes are best seen in a difference intensity map generated from the two spectra as shown in Fig. 7(c). Here, red (blue) regions indicate a decrease (increase) in the photoemission intensity as the SnPc overlayer undergoes the phase transition from the incommensurate to the commensurate phase.

The result of a quantitative analysis of the temperature dependence of the photoemission intensity maps is shown in Fig. 7(d). The graph displays the integral photoemission signal as a function of the sample temperature from the selected ROI shown in Fig. 7(a) covering a Mahan cone band visible only in the commensurate phase. The result of this analysis is in quite good agreement with the temperature-dependent data from the LEED spot analysis presented in Fig. 5(d). The ARPES data qualitatively reproduce hysteresis loop and transition temperatures. We associate the difference in the transition temperature between LEED and ARPES data during cooldown with slight differences in the actual SnPc coverage due to the experimental limitations in the reproducible preparation of a sample coverage. The broad transition regime observed for the ARPES data during cooldown results from the high cooling rates (≈ 1 K/s) in combination with the limited time resolution available in the ARPES experiments, which require acquisition

times of ≈ 30 s. High-quality LEED images, in contrast, could be recorded with an exposure time of ≈ 1 s. Furthermore, the Debye-Waller analysis matches the results of the LEED scan very well: For the fit to the ARPES data the Debye temperature was fixed to a value $\Theta_D = 8$ K as determined from the analysis of the LEED data and the momentum transfer Δk was set as the free fit parameter. The fit yields $\Delta k = 4 \cdot G_{S\parallel}$, i.e., in the experiment a secondary Mahan cone of fourth order is probed, in agreement with the result of the simulations.

IV. OUTLOOK AND CONCLUSION

Summing up our findings, the conspicuous band structure observed in the ARPES data on SnPc/Ag(111) can be associated with secondary Mahan cones resulting from the diffraction of electrons photoexcited in the silver substrate by the adsorbate superstructure. Furthermore, the analysis of the ARPES data yields results quantitatively similar to those obtained in a LEED study, potentially providing detailed insights into the structural properties of the adsorbate layer as probed in reciprocal space. Notably and in contrast to the presented LEED experiments, the diffraction pattern observed in ARPES is formed from the diffraction of electron pulses generated by femtosecond laser pulses. This particular detail of the

present experiment opens up new and fascinating perspectives for the study of structural dynamics in adsorbate-surface systems. Time-resolved electron diffraction using pulsed electron sources has emerged over the last decade as a key instrument in studying ultrafast structural dynamics in solids and their surfaces [41]. Different approaches have been presented in the past, including time-resolved electron diffraction operated in transmission [42], reflection [43], and LEED [44] geometry. One of the main problems in the operation of these types of experiments, substantially limiting the achievable temporal resolution, arises from the repulsive Coulomb interaction among the electrons, resulting in the temporal spreading of an electron pulse as it propagates from the electron source to the sample. Strategies to compensate for or overcome this problem include the use of relativistic electrons [45], the implementation of electron pulse compression units [46], and an effective reduction of the distance between electron source and sample [47]. The experimental configuration available in the present study is the ultimate limit of what can be achieved for the latter scenario. The electron source, i.e., the silver substrate, is placed in the direct vicinity of the structure to be probed, i.e., at an atomic distance from the adsorbate overlayer. Hence, the electron pulse as it is diffracted by the adsorbate superstructure is virtually not spread by Coulomb interaction and is therefore still expected to carry the temporal profile as imprinted by the excitation laser pulse. A cross-correlation measurement performed on a graphite sample using the time-resolved ARPES configuration of the experiment shown in Fig. 2(a) yields a pulse width of 70 fs (FWHM) for the 210-nm laser pulse, providing an estimate of the temporal width of the diffracted electron pulse. Operated in a pump-probe configuration we therefore envision the realization of time-resolved electron diffraction experiments routinely providing a sub-100-fs temporal resolution. Additionally, the capabilities of time-resolved ARPES will provide insights not only into ultrafast structural dynamics but also, at the same time, into dynamics associated with electronic excitations generated upon absorption of the pump pulse [48,49]. For SnPc/Ag(111), the analysis of transient changes in the Mahan cone signal probed in such an experiment will allow, in the first instance, monitoring in real time of the temperature rise of the adsorbate layer in response to optical excitation. The time scale for this process will critically depend on how the adsorbate layer

couples to the substrate. A fast response, on the time scale of a few hundred femtoseconds, is characteristic for an electronic-driven process [50,51]. Such a scenario could involve, for instance, resonant electron transfer processes where a hot carrier population generated in the substrate by absorption of the pump pulse couples to electronic states of the adsorbate. Also, the dynamics of these initiating electronic processes are potentially observable in the time-resolved ARPES data [49]. For a phonon-driven heat-up of the adsorbate layer we expect, in contrast, characteristic response times in the picosecond regime [52]. At sufficiently high pump fluences it might even become possible to monitor the dynamics associated with a laser-induced structural phase transition between commensurate and incommensurate phase provided that excitation conditions under which the adsorbate layer is not irreversibly destroyed can be realized. In a preliminary experiment, we illuminated the SnPc/Ag(111) sample for 2 h with 60-fs pump pulses (800 nm) at a fluence of $\approx 1 \text{ mJ cm}^{-2}$, a value which is of the order of what is typically used for studies of transient structural phase transitions in bulk solids [42]. Inspection of the sample with ARPES and LEED before and after illumination showed no indication of a permanent structural destruction of the adsorbate layer.

In the present example, primary Mahan cone formation in silver acts as a characteristic signature required for distinct spectral discrimination of the diffraction pattern, potentially limiting the proposed approach to a restricted number of systems. However, the observation of primary Mahan cones in low-energy photoemission has been reported for other substrate systems [5,53]. Furthermore, we expect that also other types of valence electronic spectral signatures can give rise to a diffraction pattern from a surface superstructure. Notably, also, other time-resolved electron diffraction techniques are subject to constraints limiting their application to certain sample systems and problems.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Mirko Cinchetti (University of Dortmund) for helpful discussion. This work was funded by the German Research Foundation (DFG) through the Collaborative Research Center 677 Function by Switching.

S.J. and P.H. contributed equally to this work.

-
- [1] J. Anderson and G. J. Lapeyre, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 376 (1976).
 - [2] D. Westphal and A. Goldmann, *Surface Sci.* **126**, 253 (1983).
 - [3] O. Rader and A. M. Shikin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 256802 (2004).
 - [4] F. C. Bocquet, L. Giovanelli, P. Amsalem, L. Petaccia, D. Topwal, S. Gorovikov, M. Abel, N. Koch, L. Porte, A. Goldoni, and J. M. Themlin, *Phys. Rev. B* **84**, 241407(R) (2011).
 - [5] A. Winkelmann, A. A. Ünal, C. Tusche, M. Ellguth, C. T. Chiang, and J. Kirschner, *New J. Phys.* **14**, 083027 (2012).
 - [6] G. Paolucci, K. Prince, B. Hayden, P. Davie, and A. Bradshaw, *Solid State Commun.* **52**, 937 (1984).
 - [7] K. Desinger, W. Altmann, and V. Dose, *Surface Sci.* **201**, L491 (1988).
 - [8] C. G. Larsson, J. Paul, and L. Walldén, *Phys. Scripta* **T4**, 44 (1983).
 - [9] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, 3rd ed. (Springer, Berlin, 1995).
 - [10] G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **2**, 4334 (1970).
 - [11] J. D. Koralek, J. F. Douglas, N. C. Plumb, J. D. Griffith, S. T. Cundiff, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, and D. Dessau, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 053905 (2007).
 - [12] Z. Yong, G.-L. Wang, C.-M. Li, Q.-J. Peng, D.-F. Cui, Z.-Y. Xu, X.-Y. Wang, Y. Zhu, C.-T. Chen, G.-D. Liu, X.-L. Dong, and X.-J. Zhou, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 963 (2008).

- [13] T. Miller, W. E. McMahon, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1167 (1996).
- [14] S. Pawlik, R. Burgermeister, M. Bauer, and M. Aeschlimann, *Surface Sci.* **402**, 556 (1998).
- [15] A. Winkelmann, V. Sametoglu, J. Zhao, A. Kubo, and H. Petek, *Phys. Rev. B* **76**, 195428 (2007).
- [16] C. Stadler, S. Hansen, I. Kröger, C. Kumpf, and E. Umbach, *Nat. Phys.* **5**, 153 (2009).
- [17] P. Day, Z. Wang, and R. Pachter, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **455**, 33 (1998).
- [18] M. Lackinger and M. Hietschold, *Surface Sci.* **520**, L619 (2002).
- [19] C. Stadler, S. Hansen, F. Pollinger, C. Kumpf, E. Umbach, T. L. Lee, and J. Zegenhagen, *Phys. Rev. B* **74**, 035404 (2006).
- [20] W. Yongfeng, J. Kröger, R. Berndt, and W. A. Hofer, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3639 (2009).
- [21] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller, *J. Appl. Phys.* **92**, 1643 (2002).
- [22] Z. Tao, H. Zhang, P. M. Duxbury, M. Berz, and C. Y. Ruan, *J. Appl. Phys.* **111**, 044316 (2012).
- [23] M. Hengsberger, F. Baumberger, H. J. Neff, T. Greber, and J. Osterwalder, *Phys. Rev. B* **77**, 085425 (2008).
- [24] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.97.125413> for ARPES data of Cu(100) recorded at different sample bias voltages (Sec. II).
- [25] R. Musket, W. McLean, C. Colmenares, D. Makowiecki, and W. Siekhaus, *Appl. Surface Sci.* **10**, 143 (1982).
- [26] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann, *Surface Sci.* **336**, 113 (1995).
- [27] R. A. J. Woolley, C. P. Martin, G. Miller, V. R. Dhanak, and P. J. Moriarty, *Surface Sci.* **601**, 1231 (2007).
- [28] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, *Phys. Rev. B* **63**, 115415 (2001).
- [29] A. Samsavar, T. Miller, and T. C. Chiang, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 1141 (1990).
- [30] P. Puschnig and D. Lüftner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **200**, 193 (2015).
- [31] S. Hüfner, R. Claessen, F. Reinert, T. Straub, V. Strocov, and P. Steiner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, 191 (1999).
- [32] M. Toader and M. Hietschold, *J. Phys. Chem. C* **115**, 3099 (2011).
- [33] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt, and W. Hofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 1261 (2009).
- [34] M. Häming, C. Scheuermann, A. Schöll, F. Reinert, and E. Umbach, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **174**, 59 (2009).
- [35] M. Häming, M. Greif, C. Sauer, A. Schöll, and F. Reinert, *Phys. Rev. B* **82**, 235432 (2010).
- [36] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.97.125413> for a detailed description of the Mahan cone simulations (Sec. I).
- [37] L. G. Liu and W. A. Bassett, *J. Appl. Phys.* **44**, 1475 (1973).
- [38] H. Wern, R. Courths, G. Leschik, and S. Hüfner, *Z. Phys. B Condens. Matter* **60**, 293 (1985).
- [39] S. C. Wu, H. Li, J. Sokolov, J. Quinn, Y. S. Li, and F. Jona, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 7471 (1989).
- [40] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction—Experiment, Theory and Surface Structure Determination* (Springer, Berlin, 1986).
- [41] G. Sciaiani and R. J. D. Miller, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096101 (2011).
- [42] M. Eichberger, H. Schäfer, M. Krumova, M. Beyer, J. Demsar, H. Berger, G. Moriena, G. Sciaiani, and R. J. D. Miller, *Nature* **468**, 799 (2010).
- [43] T. Frigge, B. Hafke, T. Witte, B. Krenzer, C. Streubühr, A. Samad Syed, V. Mikšić Trontl, I. Avigo, P. Zhou, M. Ligges, D. von der Linde, U. Bovensiepen, M. Horn-von Hoegen, S. Wippermann, A. Lücke, S. Sanna, U. Gerstmann, and W. G. Schmidt, *Nature* **544**, 207 (2017).
- [44] M. Gulde, S. Schweda, G. Storeck, M. Maiti, H. K. Yu, A. M. Wodtke, S. Schafer, and C. Ropers, *Science* **345**, 200 (2014).
- [45] J. B. Hastings, F. M. Rudakov, D. H. Dowell, J. F. Schmerge, J. Cardoza, J. Castro, S. Giermann, H. Loos, and P. M. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 184109 (2006).
- [46] R. P. Chatelain, V. R. Morrison, C. Godbout, and B. J. Siwick, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 081901 (2015).
- [47] G. Storeck, S. Vogelgesang, M. Sivis, S. Schäfer, and C. Ropers, *Struct. Dynam.* **4**, 044024 (2017).
- [48] W. S. Fann, R. Storz, H. W. Tom, and J. K. Bokor, *Phys. Rev. B* **46**, 13592 (1992).
- [49] U. Bovensiepen, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 083201 (2007).
- [50] F. Budde, T. F. Heinz, M. M. T. Loy, J. A. Misewich, F. De Rougemont, and H. Zacharias, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3024 (1991).
- [51] J. A. Prybyla, H. W. K. Tom, and G. D. Aumiller, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 503 (1992).
- [52] T. A. Germer, J. C. Stephenson, E. J. Heilweil, and R. R. Cavanagh, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3327 (1993).
- [53] M. Traum and N. Smith, *Surface Sci.* **53**, 121 (1975).

7.3 DYNAMIK DES PHASENÜBERGANGS - AUSBLICK

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich Temperaturänderungen des Adsorbatsystems SnPc/Ag(111) sowohl in den LEED-Bildern als auch in den Photoemissionsspektren klar widerspiegeln. In zukünftigen Experimenten soll die Temperatur des Systems nicht durch direktes Kühlen oder Heizen, sondern durch die Absorption eines optischen Pumppulses beeinflusst werden. Durch Beibehalten der vierten Harmonischen als Abfragepuls kann so in einem zeitaufgelösten Photoemissionsexperiment die Reaktion des Adsorbatsystems auf die optische Anregung untersucht werden.

Prinzipiell ist zu erwarten, dass nach Absorption eines Pumppulses durch das elektronische System und dessen darauffolgender Thermalisierung die Energie über Elektron-Phonon-Streuung an das phononische System weitergegeben wird [79]. Auf diese Weise kommt es zu einer Temperaturerhöhung des Gitters, die sich in den *Mahan Cones* widerspiegelt, wenn sie ausreichend groß ist. Im Folgenden soll abgeschätzt werden, welche Temperaturänderungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Fluenz des Pumppulses zu erwarten sind.

Der zeitliche Temperaturverlauf eines Systems nach Anregung mit einem ultrakurzen Laserpuls lässt sich mit einem Zwei-Temperatur-Modell simulieren [178–180]. Dafür werden das elektronische System und das Gitter separat mit unterschiedlichen Temperaturen beschrieben. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen wird mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g quantifiziert. Ein Laserpuls in Form eines Quellterms $S(t)$ regt das elektronische System an und bewirkt so eine Erhöhung seiner Temperatur T_e , während die Gittertemperatur T_g zunächst konstant bleibt. Durch Anregung von Phononen wird die Energie von den Elektronen an das Gitter übertragen, sodass T_e sinkt und gleichzeitig T_g zunimmt. Dieser Vorgang kann mit folgendem Differentialgleichungssystem beschrieben werden:

$$\begin{aligned} C_e \cdot \frac{\partial T_e}{\partial t} &= S(t) - g \cdot (T_e - T_g) \\ C_g \cdot \frac{\partial T_g}{\partial t} &= g \cdot (T_g - T_e) \end{aligned} \quad (7.1)$$

mit den Wärmekapazitäten C_e und C_g der Elektronen und des Gitters. Der Ansatz stellt die einfachste Betrachtung dar, bei der sowohl ballistischer Transport²⁹ als auch thermische Diffusion³⁰ der angeregten Elektronen aus dem abgefragten Volumen heraus vernachlässigt werden. Auf diese Weise ergibt sich eine obere Grenze für die Gittertemperatur, die durch die Absorption des jeweiligen Pumppulses erreicht werden kann. Das Modell setzt zudem voraus, dass beide Teilsysteme intern thermalisiert sind und ihnen eine Temperatur zugeordnet werden kann. Die Thermalisierungszeit liegt in der Größenordnung von einigen 100 fs und

²⁹Der ballistische Transport findet mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung der Fermi-Geschwindigkeit von $1 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ statt und ist durch inelastische Stöße auf eine mittlere freie Weglänge in der Größenordnung von 100 nm begrenzt [181]. Er kann in erster Näherung durch eine Erhöhung der Eindringtiefe des Pumppulses in das Material quantitativ berücksichtigt werden [182].

³⁰Thermische Diffusion wird durch den Temperaturgradienten zwischen dem angeregten Volumen und der restlichen Probe hervorgerufen. Sie führt zu einer zusätzlichen Ortsabhängigkeit im Differentialgleichungssystem und bewirkt in Kombination mit dem ballistischen Transport, dass sich schlussendlich wieder ein globales Temperaturreichgewicht einstellen kann. Der Prozess wird dominant durch die Elektronen hervorgerufen, da die Wärmeleitfähigkeit proportional zur mittleren quadratischen Teilchengeschwindigkeit ist und diese für Elektronen typischerweise drei Größenordnung höher als für Phononen ist [181]. Die Diffusion kann deshalb in der Differentialgleichung der Elektronen in Form eines Terms $\frac{\partial}{\partial z} (\kappa_e \frac{\partial}{\partial z} T_e)$ mit der elektronischen Wärmeleitfähigkeit κ_e modelliert werden [180].

ist beispielsweise maßgeblich von der absorbierten Fluenz abhängig, wobei höhere Fluenzen zu einer schnelleren Thermalisierung führen [182–185]. Solange die interne Thermalisierung nicht abgeschlossen ist, kann das Modell die Temperaturverläufe von Elektronen und Gitter nicht korrekt beschreiben. Die maximale Endtemperatur des Gitters, die hier insbesondere von Interesse ist, bleibt davon aber unberührt.

Der Quellterm zur Beschreibung des Laserpulses wird in folgender Form angesetzt [186]:

$$S(t) = (1 - R_{SnPc}) \cdot (1 - R_{Ag}) \cdot I(t) \cdot \exp(-\Delta z \cdot \alpha) \cdot \frac{1}{\Delta z} \quad (7.2)$$

mit den Reflektivitäten R_{SnPc} und R_{Ag} von SnPc und Silber, der Eindringtiefe Δz und dem Absorptionskoeffizienten α , die allesamt von der Wellenlänge des Pumppulses abhängen. Als Abschätzung für die Eindringtiefe wird $\Delta z = \frac{1}{\alpha}$ verwendet. $I(t)$ beschreibt den als gaußförmig angenommenen zeitlichen Verlauf der Laserintensität

$$I(t) = 0,5 \cdot \frac{E_{Puls}}{A_{Spot}} \cdot \frac{2}{\Delta t} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{4 \cdot \ln 2 \cdot t^2}{\Delta t^2}\right), \quad (7.3)$$

mit der Pulsergie E_{Puls} , der Spotgröße A_{Spot} auf der Probe und der zeitlichen Breite Δt des Pumppulses, die wiederum allesamt wellenlängenabhängig sind. Für die Spotgröße und die Zeitbreite werden jeweils die Halbwertsbreiten genutzt. Die Vorfaktoren stellen die Normierung auf eine Fluenz von $\frac{E_{Puls}}{A_{Spot}}$ sicher. Der Faktor 0,5 bewirkt, dass angepasst an die Definition der Spotgröße nur die Intensität innerhalb der räumlichen Halbwertsbreite berücksichtigt wird.

Die spezifische elektronische Wärmekapazität C_e ergibt sich aus der Elektronentemperatur und der elektronischen Wärmekapazität γ zu [189]

$$C_e = \gamma \cdot T_e, \quad (7.4)$$

während die phononische Wärmekapazität im Debye-Modell als

$$C_g = 9n k_B \frac{T_g^3}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D} \frac{x^4 \cdot \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \quad (7.5)$$

angesetzt wird [181]. Dabei sind n die Atomdichte, k_B die Boltzmann-Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur. Die temperaturabhängige Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g kann

el. Wärmekapazität γ JK $^{-2}$ m $^{-3}$	Atomdichte n Atome m $^{-3}$	Debye-Temp. Θ_D K	Kopplungsparam. λ o. E.
62,71 (Ref. [181])	$5,86 \cdot 10^{28}$ (Ref. [181])	225 (Ref. [187])	0,12 (Ref. [188])

Tabelle 7.1: Im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells verwendete Konstanten für die elektronische Wärmekapazität γ , Atomdichte n , Debye-Temperatur Θ_D sowie den Kopplungsparameter λ mit den entsprechenden Referenzen.

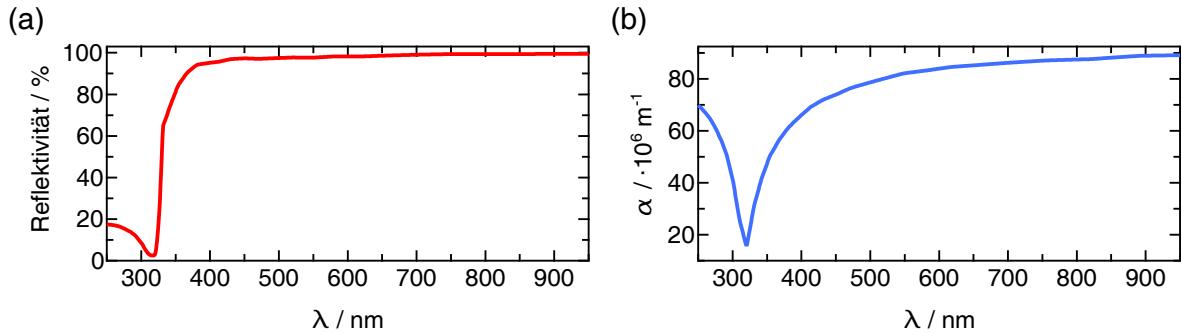


Abbildung 7.1: (a) Wellenlängenabhängige Reflektivität und (b) Absorptionskoeffizient von Silber bei einem konstanten Einfallswinkel der Strahlung von 45° und p-Polarisation. Zur Berechnung der dargestellten Verläufe wurde der wellenlängenabhängige komplexe Brechungsindex $n(\lambda)$ aus Referenz [193] verwendet.

schließlich für $(T_e - T_g) \ll T_g$ genähert werden als

$$g = \frac{3\gamma\lambda k_B \Theta_D^2}{\pi\hbar} \left(\frac{\Theta_D}{T_g} \right)^2 \int_0^1 \frac{x^5 \cdot \exp\left(x \frac{\Theta_D}{T_g}\right)}{\left(\exp\left(x \frac{\Theta_D}{T_g}\right) - 1\right)^2} dx \quad (7.6)$$

mit dem dimensionslosen Kopplungsparameter λ und den restlichen Größen wie zuvor definiert [186].

Mit den Definitionen 7.2 bis 7.6 kann das Differentialgleichungssystem 7.1 gelöst werden. Als Starttemperatur wird $T_e = T_g = 180 \text{ K}$ angenommen. Diese Temperatur ist experimentell durch Kühlen erreichbar und das System befindet sich damit in der kammensurablen Phase, sodass bei ausreichender Temperaturerhöhung prinzipiell ein Übergang in die inkammensurable Phase möglich ist. Die für die Simulation verwendeten Parameter sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Zu den optischen Eigenschaften von SnPc gibt es nur wenige Studien, die sich auf unterschiedliche Substrate und häufig nicht genau spezifizierte Schichtdicken beziehen [138, 190–192]. Die Reflektivität liegt in der Größenordnung von 15 % bis 30 % [191, 192]. Für den Absorptionskoeffizienten findet man Werte im Bereich von $\alpha \approx 5 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{cm}}$ [191], woraus sich eine Eindringtiefe von $\frac{1}{\alpha} \approx 200 \text{ nm}$ ergibt. Angesichts der Filmdicke von etwa 3 Å bei einer Monolage SnPc [11, 151] erscheint die Absorption im SnPc-Film der hier untersuchten Proben vernachlässigbar. Relevant sind vielmehr die Reflektivität und der Absorptionskoeffizient von Silber, deren Verläufe in Abhängigkeit von der Wellenlänge in Abbildung 7.1 gezeigt sind. Je geringer die Reflektivität, desto größer ist die Absorption und damit die zu erwartende Temperaturerhöhung. Mit dem 2H-NOPA, der für die Anregung zur Verfügung steht, kann entsprechend bei seiner minimalen Wellenlänge von 325 nm die größte Temperaturänderung erreicht werden.

Die modellierten Temperaturverläufe des elektronischen und phononischen Systems sind in Abbildung 7.2 (a) und (b) für $\lambda = 325 \text{ nm}$ bei drei verschiedenen Fluenzen dargestellt. Mit dem derzeitigen Aufbau sind Anregungen mit $1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ (grüne Kurve) bis $2 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ (orange farbene Kurve) realisierbar, die in der Simulation zu Temperaturerhöhungen auf 192 K bzw. 204 K führen. Eine noch stärkere Anregung in der Größenordnung von $3 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ (rote Kurve) ließe sich durch Umbauten wie eine stärkere Fokussierung zur Verkleinerung der Spotgröße auf der Probe erreichen. In diesem Fall sagt das Modell eine maximale Gittertemperatur von

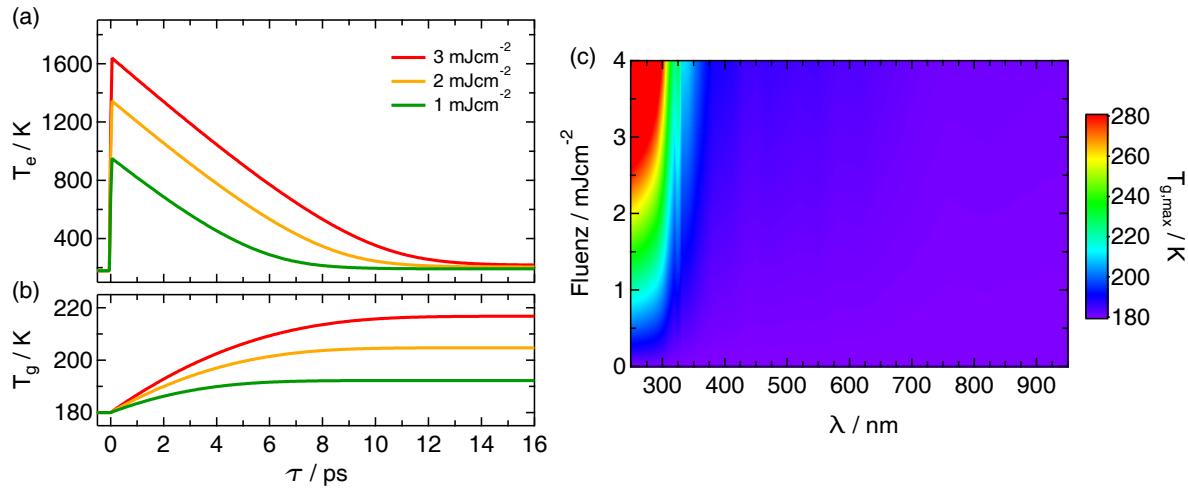


Abbildung 7.2: Mit dem Zwei-Temperatur-Modell simulierte Verläufe (a) der elektronischen Temperatur und (b) der Gittertemperatur nach Anregung mit einem Laserpuls mit 325 nm bei drei verschiedenen Fluenzen: Nach Auftreffen des Laserpulses zum Zeitpunkt $\tau = 0$ kommt es zunächst zu einem Anstieg der elektronischen Temperatur um einige 100 K. Innerhalb weniger Pikosekunden wird die Energie durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung an das Gitter weitergegeben und bewirkt hier eine Temperaturerhöhung um wenige 10 K. (c) Maximal erreichbare transiente Gittertemperatur in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Pumppulses und der Fluenz in Falschfarbendarstellung.

216 K voraus. Aufgrund der Hysterese des Phasenübergang (vgl. Abschnitt 7.2) würde diese Temperaturänderung zwar nicht für einen Übergang in die incommensurable Phase genügen, sollte aber eine nachweisbare Änderung in der Photoemissionsintensität der *Mahan Cones* bewirken (vgl. Abbildung 7 der Veröffentlichung). Dies wäre bereits ausreichend, um die Zeitskalen der strukturellen Dynamik der Adsorbatschicht zu untersuchen.

Es stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen eine Temperaturerhöhung auf etwa 280 K und damit der Übergang in die incommensurable Phase erreicht werden kann. Die Antwort darauf gibt Abbildung 7.2 (c), die die berechnete maximale Gittertemperatur in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Fluenz in einer Falschfarbendarstellung zeigt. Wie bereits erwartet spiegeln sich hier die wellenlängenabhängigen Verläufe der Reflektivität und des Absorptionskoeffizienten wider. So kommt es oberhalb von etwa 400 nm aufgrund der Reflektivität von mindestens 95 % zu keiner merklichen Temperaturänderung. Darunter nimmt die Reflektivität stark ab und die maximal erreichbare Temperatur entsprechend zu. Seine minimale Reflektivität besitzt Silber bei etwa 320 nm und damit etwas unterhalb der minimalen kalibrierten Wellenlänge des 2H-NOPA von 325 nm. Das System besitzt jedoch das Potential, die Wellenlänge noch um einige nm zu verringern. Dies ist zwar mit Einbußen in der Ausgangsleistung und damit in der Fluenz verbunden, könnte aber in Kombination mit der verringerten Reflektivität insgesamt zu einer größeren Temperaturänderung führen.

Letztendlich kann nur experimentell geklärt werden, welche Anregungswellenlänge zu den größten Temperaturänderungen führt und welche absoluten maximalen Temperaturen tatsächlich erreichbar sind. Dies war im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich. Die Abschätzungen mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells konnten jedoch zeigen,

dass die Experimente im Wellenlängenbereich um 325 nm durchgeführt werden sollten und dabei Temperaturerhöhungen zu erwarten sind, die sich in der Photoemissionsintensität der *Mahan Cones* widerspiegeln und damit Zugang zur strukturellen Dynamik der Adsorbat-schicht erlauben.

TEIL IV

SCHLUSSTEIL

8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde die Realisierung einer Anlage zur statischen und zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie demonstriert, die speziell für Untersuchungen an organisch-anorganischen Adsorbatsystemen ausgelegt ist. Das System wurde von Grund auf geplant, umgesetzt und schließlich erfolgreich in Betrieb genommen. Der erste Teil der Arbeit widmete sich diesem umfangreichen Unterfangen. Zunächst wurde das verwendete hochmoderne Lasersystem vorgestellt, das aus dem Pumplaser PHAROS und den beiden NOPAs ORPHEUS-N-2H und ORPHEUS-N-3H besteht. Die Stärke dieser Kombination ist ihre weite, voneinander unabhängige Durchstimmbarkeit bei gleichzeitig hoher Pulsennergie und Repetitionsrate. Mit diesen Spezifikationen schließt das Lasersystem die Lücke zwischen herkömmlichen Oszillatoren mit vergleichsweise niedrigen Pulsenenergien bei sehr hohen Repetitionsraten und Femtosekunden-Verstärkersystemen mit zwar deutlich höheren Spitzenintensitäten, jedoch relativ niedrigen Wiederholungsraten [79].

Der Schwerpunkt des Aufbaus lag auf dem UHV-System, das anschließend detailliert beschrieben wurde. Ausgehend von einer Übersicht der Anlage wurden die verfügbaren Präparationsverfahren für organisch-anorganische Adsorbatsysteme vorgestellt. Für ihre strukturelle und elementspezifische Analyse wurde eine kombinierte LEED-Auger-Einheit in Betrieb genommen, deren Eigenschaften und Kalibrierung diskutiert wurden. Der experimentelle Fokus lag schließlich auf der Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung der elektronischen Struktur. In diesem Zusammenhang wurde zunächst in die wichtigsten theoretischen Grundlagen dieser umfangreichen Technik eingeführt, bevor detailliert auf den verwendeten Halbkugelanalysator PHOIBOS 100 eingegangen wurde. Um das Potential des Spektrometers auszuschöpfen, wurde eine umfangreiche Kalibrierung vorgenommen und ein Verfahren zur täglichen Justage des Aufbaus entwickelt. Dabei gab es die speziellen Herausforderungen der Spektroskopie niederenergetischen Elektronen zu bewältigen, bei der durch Wechselwirkung der Photoelektronen mit Restfeldern insbesondere bei der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie Abbildungsfehler auftreten. In diesem Zusammenhang erwies sich die Verwendung einer Vorspannung zwischen Probe und Analysator als hilfreich. Diese modifizierte zwar ebenfalls die gemessene Winkelverteilung, es wurde jedoch im Rahmen der Arbeit ein Modell zur Berücksichtigung der Vorspannung bei der Datenauswertung vorgestellt. Die Entwicklung einer umfangreichen Software zur Überwachung, Steuerung und Datenaufnahme vervollständigte den experimentellen Aufbau.

Das vielfältige Potential des Experiments, das sich aus der Kombination des verwendeten Lasersystems mit der UHV-Anlage ergibt, wurde durch Studien am Adsorbatsystem SnPc auf Ag(111) demonstriert. Durch statische monochromatische 2PPE am Ag(111)-Substrat konnte zunächst eindrucksvoll gezeigt werden, dass mit Hilfe der spektralen Durchstimmbarkeit der NOPAs ein großer Bereich der unbesetzten elektronischen Struktur zugänglich wird. Der Einsatz derartiger Lasersysteme ermöglicht auch bei bereits detailliert untersuchten Systemen wie Ag(111) neue Einblicke. Durch Erweiterung der 2PPE auf bichromatische Messungen lässt sich der zugängliche Energiebereich zwischen Fermi- und Vakuumenergie

nochmals vergrößern, wie im Rahmen dieser Arbeit durch Untersuchungen an den Bildpotentialresonanzen von Ag(111) gezeigt wurde. Damit sind gleichzeitig die Voraussetzungen für zeitaufgelöste bichromatische Experimente geschaffen, die mit dem vorliegenden Aufbau mit nahezu beliebigen Photonenenergie-Kombinationen möglich sind. Exemplarisch wurde in dieser Arbeit eine TR-2PPE-Untersuchung an Ag(111) vorgestellt, bei der eine Vielzahl unterschiedlicher Dynamiken beobachtet werden konnte - angefangen bei der Kreuzkorrelation der Laserpulse, über Lebensdauerverbreiterungen der Bildpotentialzustände bis hin zu Quantenschwebungen der Bildpotentialresonanzen. Die kontinuierliche und unabhängige Durchstimmbarkeit der beiden NOPAs war bei diesem Experiment von zentraler Bedeutung, um resonante Übergänge gezielt anzuregen und gleichzeitig statische und dynamische Photoemissionssignale energetisch voneinander zu trennen.

Am Adsorbatsystem SnPc/Ag(111) wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals winkelauflöste Photoemissionsexperimente durchgeführt. Sowohl bei statischen 2PPE-Messungen mit variabler Photonenennergie als auch bei 1PPE-Messungen mit $h\nu = 5,9\text{ eV}$ wurde eine Vielzahl stark dispersiver Signaturen in den winkelauflösten Spektren beobachtet. Diese konnten als *Mahan Cones* identifiziert und auf den sogenannten sp-Übergang von Ag(111) zurückgeführt werden, der durch Beugung der Photoelektronen an der periodischen Adsorbatschicht vervielfacht wird. Die *Mahan Cones* enthalten dadurch Informationen über die geometrische Struktur des SnPc-Films, was durch Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen des sp-Bands von Ag(111) im Modell des quasi-freien Elektronengases nachgewiesen werden konnte. In temperaturabhängigen Messungen wurde demonstriert, dass sich geometrische Änderungen der Adsorbatschicht bis hin zu einem Phasenübergang zwischen einer kommensurablen und inkommensurablen Überstruktur nicht nur durch LEED, sondern ebenso durch 1PPE anhand der *Mahan Cones* verfolgen lassen.

Zum Abschluss der Arbeit wurde ein Ausblick auf die zeitaufgelöste *Mahan Cone*-Spektroskopie gegeben. Dabei soll ein hochintensiver Laserpuls eine transiente Temperatur- und Strukturänderung in der SnPc-Schicht induzieren, die sich in den *Mahan Cones* widerspiegeln sollte und entsprechend mit einem zweiten Laserpuls abgefragt werden kann. Durch Variation des Zeitversatzes zwischen den beiden Pulsen lässt sich die strukturelle Dynamik verfolgen und anhand ihrer Zeitskala auf zugrunde liegende elektronische oder phononische Prozesse rückschließen. Das Experiment stellt einen Grenzfall der zeitaufgelösten Elektronenbeugung mit einem minimalen Abstand zwischen Elektronenquelle und Probe dar. Der kurze Weg hat den Vorteil, dass die zeitliche Verbreiterung der Elektronenpulse durch Coulomb-Wechselwirkung minimiert wird. Im Bestfall ist somit eine Zeitauflösung in der Größenordnung der zeitlichen Breite der Laserpulse zu erwarten. Diese beträgt im vorliegenden Experiment mit den verwendeten 210 nm-Pulsen etwa 70 fs und liegt damit unterhalb der derzeit erreichbaren Auflösung von einigen 100 fs bei der konventionellen Elektronenbeugung [194]. Im Rahmen eines Zwei-Temperatur-Modells wurde in dieser Arbeit bereits abgeschätzt, dass Pumppulse im Wellenlängenbereich um 325 nm mit Fluenzen von wenigen $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ erforderlich sind, um eine transiente Erhöhung der Gittertemperatur von einigen 10 K zu erreichen. Es ist geplant, diese Abschätzungen in naher Zukunft experimentell zu überprüfen. Hierfür soll zunächst die Fluenz bei etwa 325 nm maximiert werden, indem einerseits eine stärkere Fokussierung der Laserpulse auf die Probe vorgenommen wird. Andererseits soll für die Erzeugung der 325 nm-Pulse nicht die NOPA-interne Einheit zur Frequenzverdopplung, sondern ein separater Aufbau genutzt werden, um größtmögliche Pulsennergien zu erzielen. Nach diesen Optimierungen gilt es zunächst mit Hilfe von LEED und 1PPE zu verifizieren, dass die hochintensiven Pumppulse

die Adsorbatschicht nicht zerstören. Danach kann schließlich die zeitaufgelöste *Mahan Cone-Spektroskopie* durchgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist ein experimenteller Aufbau entstanden, der in seinem aktuellen Stadium den zu Beginn des Projekts gestellten Anforderungen in allen Punkten gerecht wird. Gleichwohl kann eine solch komplexe Anlage nie als abgeschlossen angesehen werden, da ständige Verbesserungen der Analysemethoden und verwendeten Lichtquellen auch eine Weiterentwicklung des Experiments erfordern. Zusätzlich gilt es auch bereits etablierte Konzepte, die aktuell noch nicht oder nur teilweise im Aufbau implementiert sind, in naher Zukunft zu integrieren. Ein Beispiel dafür ist ein optischer Aufbau zur zeitlichen Kompression der Laserpulse, um eine bestmögliche Zeitauflösung zu erreichen. Typischerweise kommen dafür Prismenkompressoren zum Einsatz, mit deren Hilfe die verschiedenen spektralen Komponenten eines ultrakurzen Laserpulses so gegeneinander verschoben werden, dass die im sichtbaren Spektralbereich stets positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion bei Materialdurchgängen kompensiert werden kann [29, 30]. Die besondere Herausforderung hierbei ist die weite Durchstimmbarkeit der NOPAs, die zur Folge hat, dass sich die Geometrie des Prismenkompressors in Abhängigkeit von der Mittenwellenlänge der Laserpulse kontinuierlich ändern muss³¹. Daher wird ein ebenfalls durchstimmbarer Kompressor benötigt, der möglichst einfach an die Ausgangswellenlänge des jeweiligen NOPAs angepasst werden kann. Dieser Aufbau ist Gegenstand aktueller Weiterentwicklungen am Lasersystem.

Langfristig ist geplant, den optischen Aufbau um die Erzeugung Hoher Harmonischer (engl. *high harmonic generation*, kurz: HHG) zu erweitern und damit den zugänglichen Photonenenergiebereich zu vergrößern. Zur experimentellen Realisierung des HHG-Prozesses wird ein Laserpuls typischerweise in eine mit Edelgas gefüllte Kapillare fokussiert [195]. Die theoretische Beschreibung der HHG erfolgt im Rahmen eines semi-klassischen Drei-Schritt-Modells [196, 197]. Dabei kommt es im ersten Schritt zur Tunnelionisation der Edelgasmoleküle, danach zur Beschleunigung der Elektronen im elektromagnetischen Feld des Laserpulses und schließlich zur Rekombination der Ladungsträger. Da sich dieser Prozess mit der Periodizität des treibenden Laserfelds wiederholt, ergibt sich aus der Fourier-Transformation ein diskretes Frequenzspektrum. Durch den Einsatz eines Monochromators können gezielt einzelne Harmonische aus diesem Spektrum für Experimente herausgegriffen werden. Um die für den HHG-Prozess nötigen Spitzenintensitäten von mindestens $10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ zu erzielen, wurden zunächst Femtosekunden-Verstärkersysteme genutzt, die die entsprechend hohen Ausgangsleistungen jedoch nur bei vergleichsweise geringen Repetitionsraten von einigen kHz erreichen können. Durch stetige Optimierungen der experimentellen Konzepte und Aufbauten ist es inzwischen gelungen, sowohl herkömmliche Verstärkersysteme mit deutlich höheren Repetitionsraten [198, 199] als auch Pumplaser wie den hier verwendeten PHAROS zur Erzeugung Hoher Harmonischer zu nutzen [200, 201]. Der zugängliche Energiebereich für TR-PES-Experimente könnte somit deutlich erweitert werden, wenn ein Teil der PHAROS-Ausgangsleistung weiterhin zum Betrieb eines NOPAs und der übrige Teil für die HHG genutzt wird.

Eine zusätzliche Möglichkeit für eine instrumentelle Weiterentwicklung der Anlage betrifft schließlich das Photoelektronenspekrometer. Der derzeit verwendete Halbkugelanalysator PHOIBOS 100 ist auf die Paralleldetektion einer Austrittswinkelrichtung beschränkt. Die

³¹Bei den in Abschnitt 6.2 vorgestellten Experimenten mit einer Zeitauflösung von etwa $\Delta t = 70 \text{ fs}$ wurden feste Prismenkompressoren genutzt, die eigens für diese Messung aufgebaut wurden.

neueste Generation von Analysatoren kann hingegen die zweidimensionale Austrittswinkelverteilung simultan erfassen. Es handelt sich dabei um verschiedene Ansätze wie Flugzeit-Spektrometer, Kombinationen aus zwei Halbkugelkondensatoren sowie konventionelle Halbkugelanalysatoren mit modifizierter Eintrittslinse. Für eine langfristige Erweiterung auf eine zweidimensionale Winkelparalleldetektion erscheint insbesondere die letztgenannte Option und damit eine Aufrüstung zu einem PHOIBOS SAL interessant, da sie mit den geringsten Änderungen am experimentellen Aufbau verbunden ist.

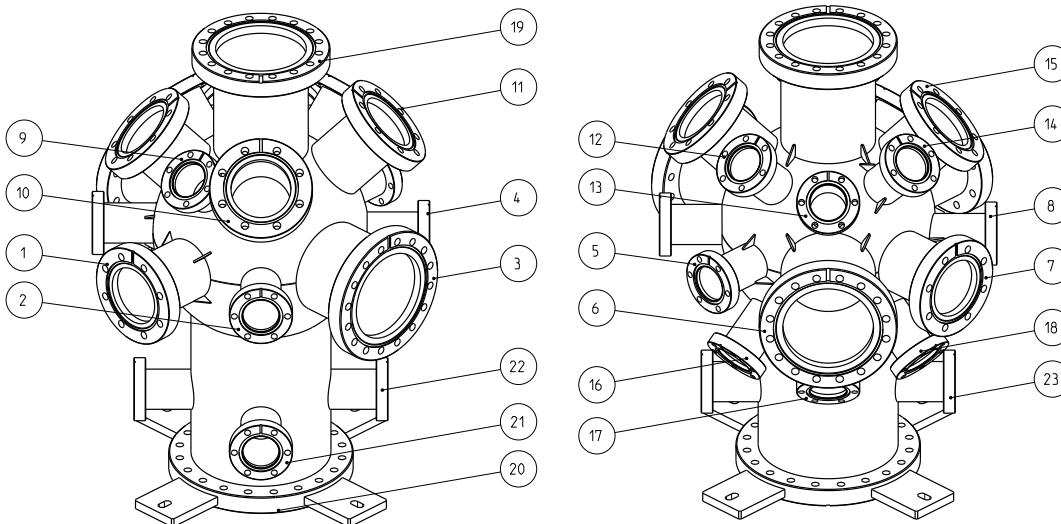
A TECHNISCHE ZEICHNUNGEN

Im Folgenden sind die technischen Zeichnungen der Analyse- und Präparationskammer zusammengestellt, die in Zusammenarbeit mit den Firmen SPECS und KURT LESKER erstellt wurden. Zusätzlich existiert in digitaler Form ein dreidimensionales CAD-Modell vom aktuellen Stand der kompletten Anlage (vgl. Kapitel 3). Basierend auf diesen Zeichnungen können zukünftige Nutzer einen Überblick über die Geometrie des Aufbaus bekommen, sodass Erweiterungen und Umbauarbeiten jederzeit detailliert und präzise geplant werden können.

1	2	3	4	5	6	7	8
A		No.	Size	Inner Diam.	Portlength	Rot. Angle	Incl. Angle
		1	DN63 CF-ISO	66.0	200.0	135.0	90.0
		2	DN40 CF-ISO	40.0	186.0	180.0	90.0
		3	DN100 CF-ISO	100.0	200.0	225.0	90.0
		4	DN40 CF-ISO	40.0	186.0	270.0	90.0
		5	DN40 CF-ISO	40.0	186.0	315.0	90.0
		6	DN100 CF-ISO	99.0	230.0	0.0	90.0
		7	DN63 CF-ISO	66.0	200.0	45.0	90.0
		8	DN40 CF-ISO	40.0	186.0	90.0	90.0
		9	DN40 CF-ISO	40.0	160.0	135.0	45.0
		10	DN63 CF-ISO	66.0	186.0	180.0	45.0
		11	DN63 CF-ISO	66.0	200.0	270.0	45.0
		12	DN40 CF-ISO	40.0	186.0	315.0	45.0
		13	DN40 CF-ISO	40.0	186.0	0.0	52.5
		14	DN40 CF-ISO	40.0	186.0	45.0	45.0
		15	DN63 CF-ISO	66.0	186.0	90.0	45.0
		16	DN40 CF-ISO	40.0	186.0	315.0	127.5
		17	DN40 CF-ISO	40.0	200.0	0.0	127.5
		18	DN40 CF-ISO	40.0	186.0	45.0	127.5
		19	DN100 CF-ISO	99.0	235.0	0.0	0.0
		20	DN160 CF-ISO	150.0	300.0	0.0	180.0
		21	DN40 CF-ISO	40.0	140.0	180.0	90.0
		22	DN40 CF-ISO	40.0	140.0	270.0	90.0
		23	DN40 CF-ISO	40.0	140.0	90.0	90.0

Remarks:

- Transfer
- Spare Port
- Spare Port
- Spare Port
- Laser input
- Analyzer
- Laser output
- Slit
- Viewport
- Viewport
- Spare Port
- Spare Port
- Sample Alignment
- UV-Source
- Viewport
- Spare Port
- Sample Alignment
- Electron gun
- Manipulator
- Pumps
- Spare Port
- Pressure Measurement
- RGA



Preliminary Drawing Version 01

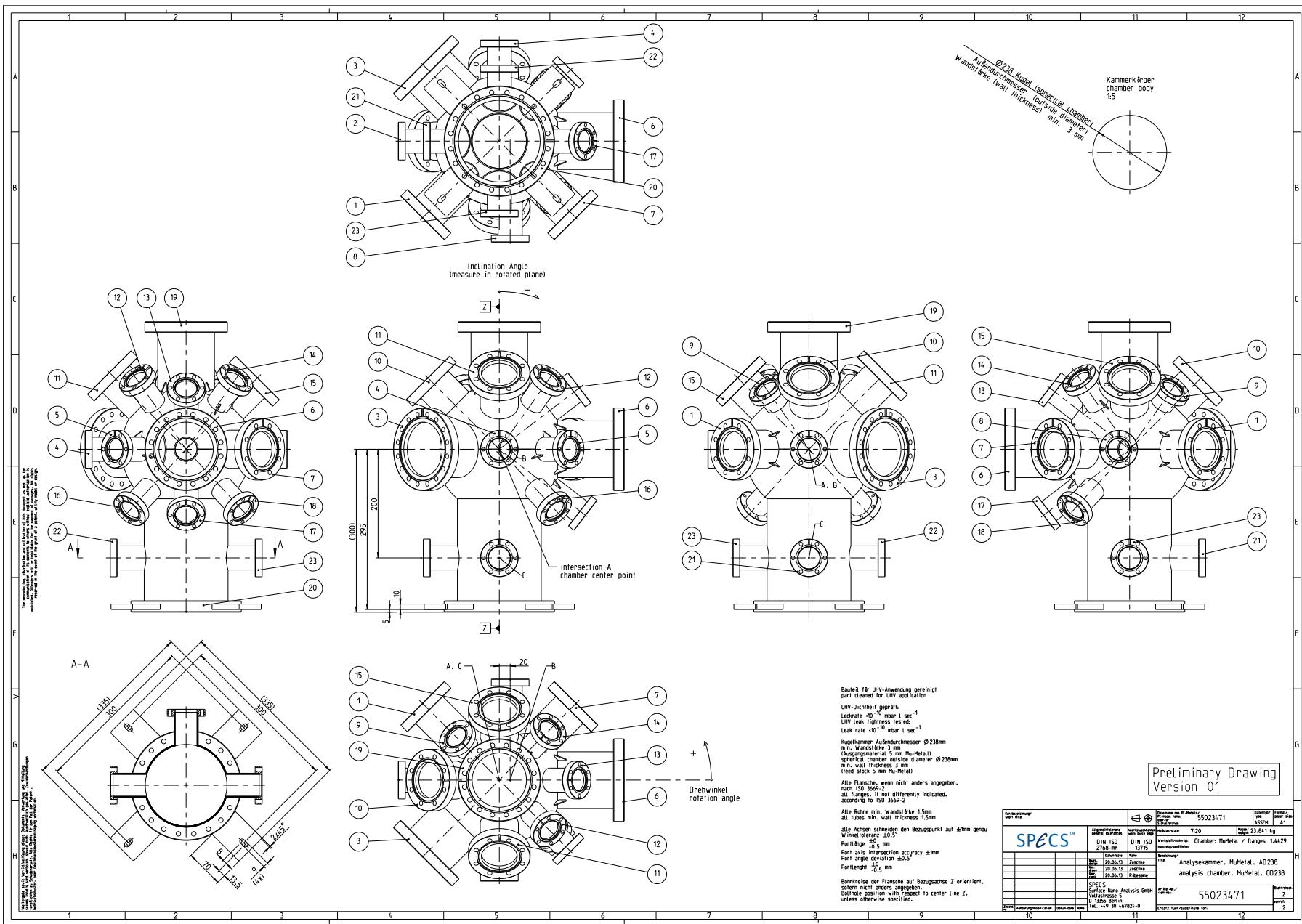
Bolt hole position with respect to center line Z, unless otherwise specified.

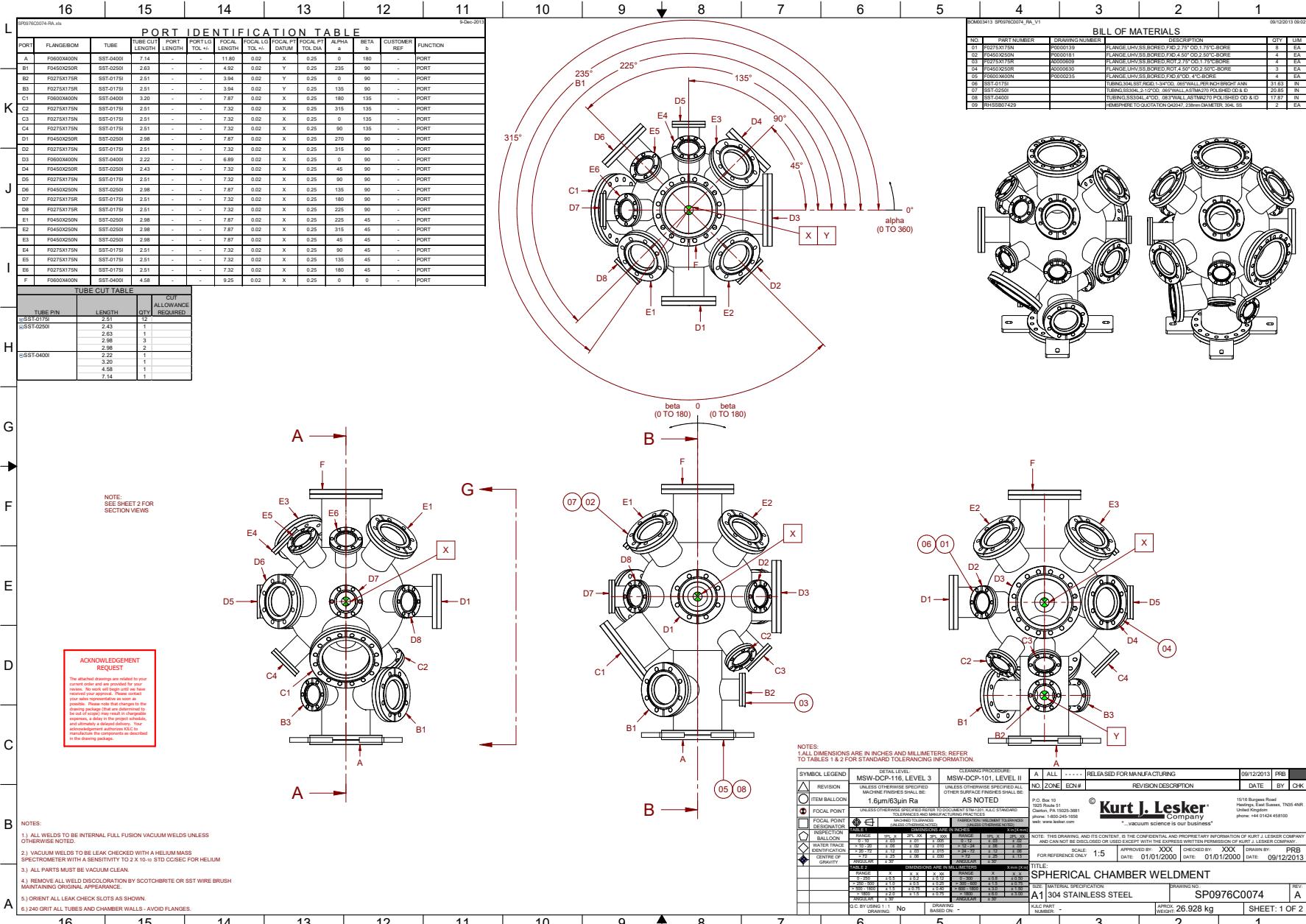
Port: 6, 12 ID = 99 ± 0.5

Kurzbezeichnung/ Short title	Allgemeine Toleranzen/ general tolerances	Datenblatt des PE-Modells/ Data sheet of the PE model
	DIN ISO 2768-MK	DIN ISO 13715
SPECS™		Blattnummer/ sheet no.
		55023471
		Blattanzahl/ number of sheets
		3:10
		Wertstoff/Material: Chamber: MuMetal / flanges: 1.4429
		Bezeichnung/ title
		Analysekammer, MuMetal, AD238
		analysis chamber, MuMetal, OD238
		Änderungs-Nr./ change no.
		55023471
		Änderungs-Datum/ change date
		01.07.2013
		Zuletzt Änderung/modification
		Spezifikation/ specification
		Surface Nano Analysis GmbH
		Tiergartenstrasse 5
		D-13355 Berlin
		Tel. +49 30 467824-0
		Ersatz für/substitute for:
		2

Technische Zeichnung: Analysekammer

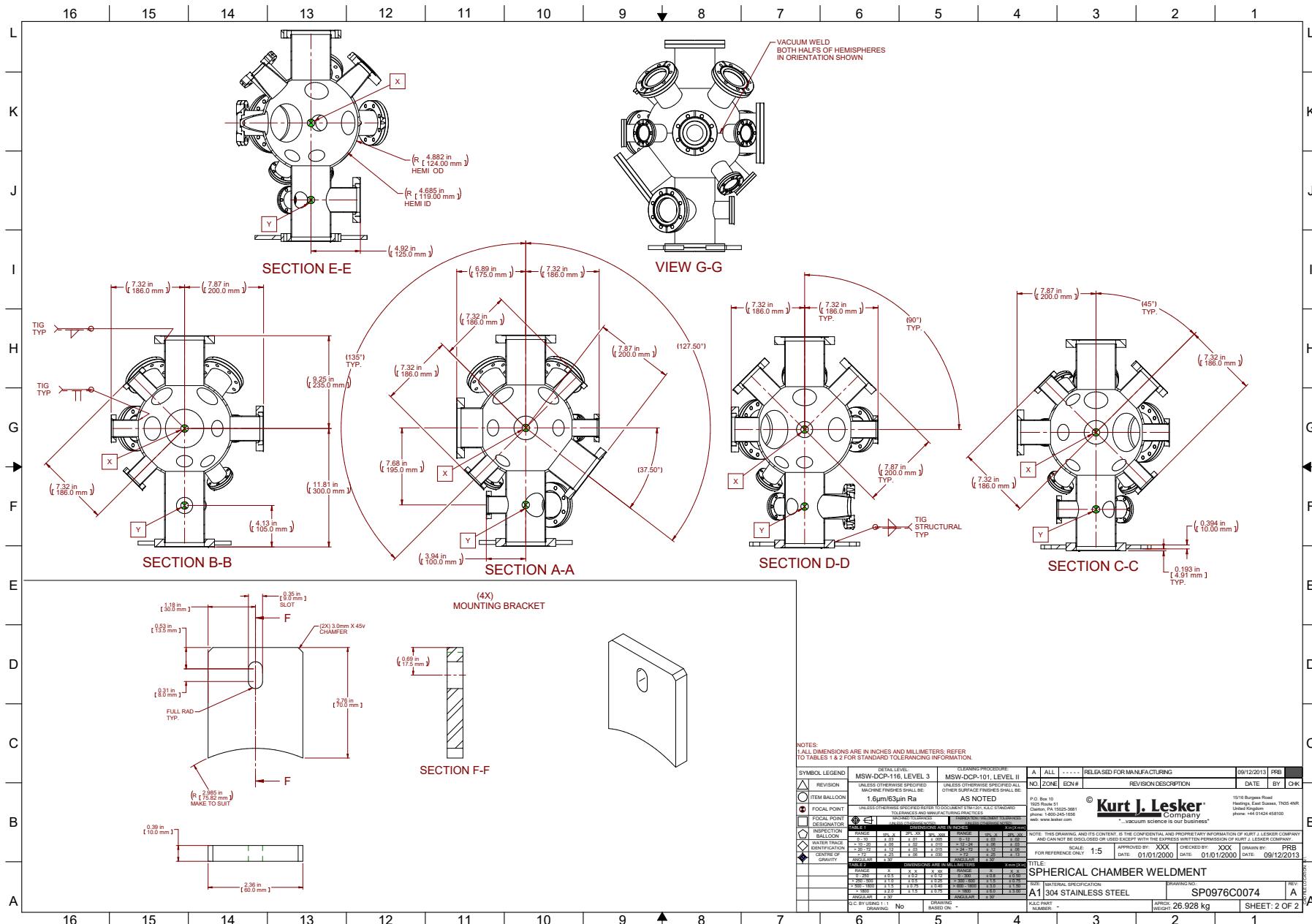
137





Technische Zeichnung: Präparationskammer

1
১



LITERATUR

- [1] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zотов und M. Katayama, *Surface Science - An Introduction* (Springer, Berlin Heidelberg, 2003).
- [2] P. Sigmund, „Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact“, Nucl. Instrum. Meth. B **27**, 1 (1987).
- [3] M. P. Soriaga, „Ultra-high vacuum techniques in the study of single-crystal electrode surfaces“, Prog. Surf. Sci. **39**, 325 (1992).
- [4] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki und W. J. Siekhaus, „Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review“, Appl. Surf. Sci. **10**, 143 (1982).
- [5] G. Sauerbrey, „Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung“, Z. Phys. **155**, 206 (1959).
- [6] M. P. Seah und W. A. Dench, „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [7] J. H. Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae* (Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, Augsburg, 1760).
- [8] A. Beer, „Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten“, Ann. Phys. **162**, 78 (1852).
- [9] K. Heinz, K. Müller, T. Engel und K.-H. Rieder, *Structural Studies of Surfaces* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982).
- [10] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg und C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination* (Springer, Berlin Heidelberg, 1986).
- [11] C. Stadler, S. Hansen, I. Kröger, C. Kumpf und E. Umbach, „Tuning intermolecular interaction in long-range-ordered submonolayer organic films“, Nat. Phys. **5**, 153 (2009).
- [12] W. Yongfeng, J. Kröger, R. Berndt und W. A. Hofer, „Pushing and pulling a Sn Ion through an adsorbed phthalocyanine molecule“, J. Am. Chem. Soc. **131**, 3639 (2009).
- [13] N. Heinemann, „Photoelektronenspektroskopie selbstorganisierter Adsorbatschichten aus molekularen Schaltern auf Edelmetalloberfläche“, Doktorarbeit (Christian-Albrecht-Universität zu Kiel, 2012).
- [14] A. Einstein, „Zur Quantentheorie der Strahlung“, Phys. Z. **18**, 121 (1917).
- [15] J. P. Gordon, H. J. Zeiger und C. H. Townes, „Molecular microwave oscillator and new hyperfine structure in the microwave spectrum of NH₃“, Phys. Rev. **95**, 282 (1954).
- [16] A. L. Schawlow und C. H. Townes, „Infrared and optical masers“, Phys. Rev. **112**, 1940 (1958).

- [17] T. H. Maiman, „Stimulated optical radiation in ruby“, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [18] A. Javan, W. R. Bennett Jr. und D. R. Herriott, „Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture“, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 106 (1961).
- [19] F. J. McClung und R. W. Hellwarth, „Giant optical pulsations from ruby“, *Appl. Opt.* **1**, 103 (1962).
- [20] L. E. Hargrove, R. L. Fork und M. A. Pollack, „Locking of He-Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation“, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 4 (1964).
- [21] R. L. Fork, L. E. Hargrove und M. A. Pollack, „Population pulsations and lifetimes in He-Ne lasers“, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 5 (1964).
- [22] N. M. Kroll, „Parametric amplification in spatially extended media and application to the design of tuneable oscillators at optical frequencies“, *Phys. Rev.* **127**, 1207 (1962).
- [23] J. A. Giordmaine und R. C. Miller, „Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO₃ at optical frequencies“, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 973 (1965).
- [24] P. P. Sorokin und J. R. Lankard, „Stimulated emission observed from an organic dye, Chloro-aluminum Phthalocyanine“, *IBM J. Res. Dev.* **10**, 162 (1966).
- [25] B. H. Soffer und B. B. McFarland, „Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers“, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 266 (1967).
- [26] W. B. Bridges, „Laser oscillation in singly ionized argon in the visible spectrum“, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 128 (1964).
- [27] C. K. N. Patel, „Continuous-wave laser action on vibrational-rotational transistions of CO₂“, *Phys. Rev.* **136**, A1187 (1964).
- [28] J. E. Geusic, H. M. Marcos und L. G. Van Uitert, „Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets“, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 182 (1964).
- [29] F. Träger, *Handbook of Lasers and Optics*, 2. Aufl. (Springer, Berlin Heidelberg, 2012).
- [30] J.-C. Diels und W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, 2. Aufl. (Elsevier, London, 2006).
- [31] P. Moulton, „Ti-doped sapphire: tunable solid-state laser“, *Optics News* **8**, 9 (1982).
- [32] P. Moulton, „Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃“, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 125 (1986).
- [33] R. Baumgartner und R. Byer, „Optical parametric amplification“, *IEEE J. Quantum Elect.* **15**, 432 (1979).
- [34] A. Shirakawa, I. Sakane, M. Takasaka und T. Kobayashi, „Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification“, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2268 (1999).
- [35] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein und W. Zinth, „Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR“, *Appl. Phys. B* **71**, 457 (2000).
- [36] D. Strickland und G. Mourou, „Compression of amplified chirped optical pulses“, *Opt. Commun.* **56**, 219 (1985).

- [37] V. S. Fomenko und G. V. Samsonov, *Handbook of Thermionic Properties - Electronic Work Functions and Richardson Constants of Elements and Compounds* (Plenum Press Data Division, New York, 1966).
- [38] J. Kerr, „A new relation between electricity and light: Dielectrified media birefringent“, Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag. **50**, 337 (1875).
- [39] J. Kerr, „A new relation between electricity and light: Dielectrified media birefringent (Second paper)“, Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag. **50**, 446 (1875).
- [40] F. C. A. Pockels, *Lehrbuch der Kristalloptik* (B.G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1906).
- [41] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters und G. Weinreich, „Generation of optical harmonics“, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).
- [42] M. Gurgel, „Zinn-Phthalocyanin auf Silber (111)“, Masterarbeit (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2016).
- [43] R. Behrisch und W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment - Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies* (Springer, Berlin Heidelberg, 2007).
- [44] Datenblatt des Ag(111) Kristalls von MaTeck, Jülich, 2015.
- [45] T. Fauster, H. Petek und M. Wolf, „Surface States and Adsorbat-Induced Electronic Structure“, in *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces: Fundamentals* (Wiley-VCH Verlag, Berlin, 2012).
- [46] M. Marks, C. H. Schwalb, K. Schubert, J. Gündde und U. Höfer, „Quantum-beat spectroscopy of image-potential resonances“, Phys. Rev. B **84**, 245402 (2011).
- [47] H. Erk, „Aufbau und Test eines Laser-Profilometers“, Bachelorarbeit (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2016).
- [48] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Rich und R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy - A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*, 2. Aufl. (Physical Electronics Industries, Eden Prairie, Minnesota, 1978).
- [49] H. Ibach, *Electron Spectroscopy for Surface Analysis* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 1977).
- [50] P. W. Palmberg, „Optimization of Auger electron spectroscopy in LEED systems“, Appl. Phys. Lett. **13**, 183 (1968).
- [51] H. Hertz, „Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung“, Ann. Phys. **267**, 983 (1887).
- [52] W. Hallwachs, „Über den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper“, Ann. Phys. **269**, 301 (1888).
- [53] P. Lenard, „Über die lichtelektrische Wirkung“, Ann. Phys. **313**, 149 (1902).
- [54] A. Einstein, „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“, Ann. Phys. **322**, 132 (1905).
- [55] A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, R. Nordberg, C. Nordling und K. Siegbahn, „Electron spectroscopy and chemical binding“, Nature **210**, 4 (1966).

- [56] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, J. Lingren und B. Lindberg, *ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy* (Nova acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, Uppsala, 1967).
- [57] C. N. Berglund und W. E. Spicer, „Photoemission studies of copper and silver: Theory“, Phys. Rev. **136**, A1030 (1964).
- [58] C. N. Berglund und W. E. Spicer, „Photoemission studies of copper and silver: Experiment“, Phys. Rev. **136**, A1044 (1964).
- [59] A. Damascelli, „Probing the electronic structure of complex systems by ARPES“, Phys. Scr. **T109**, 61 (2004).
- [60] L. Hedin, J. Michiels und J. Inglesfield, „Transition from the adiabatic to the sudden limit in core-electron photoemission“, Phys. Rev. B **58**, 15565 (1998).
- [61] L. Hedin und J. D. Lee, „Sudden approximation in photoemission and beyond“, J. Elect. Spect. Rel. Phenom. **124**, 289 (2002).
- [62] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications*, 3. Aufl. (Springer, Berlin Heidelberg, 2003).
- [63] R. H. Fowler, „The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures“, Phys. Rev. **38**, 45 (1931).
- [64] L. A. DuBridge, „Theory of the energy distribution of photoelectrons“, Phys. Rev. **43**, 727 (1933).
- [65] P. M. Echenique und J. B. Pendry, „The existence and detection of Rydberg states at surfaces“, J. Phys. C: Solid State Phys. **11**, 2065 (1978).
- [66] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess und W. Steinmann, „Two-photon photoemission via image-potential states“, Phys. Rev. Lett. **55**, 300 (1985).
- [67] W. Steinmann, „Spectroscopy of image states by two-photon photoemission“, Prog. Surf. Sci. **42**, 89 (1993).
- [68] C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach und U. Höfer, „Electron lifetime in a Shockley-type metal-organic interface state“, Phys. Rev. Lett. **101**, 146801 (2008).
- [69] M. Marks, A. Schöll und U. Höfer, „Formation of metal-organic interface states studied with 2PPE“, J. Elect. Spect. Rel. Phenom. **195**, 263 (2014).
- [70] M. Göppert-Mayer, „Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen“, Ann. Phys. **401**, 273 (1931).
- [71] J. H. Bechtel, W. Lee Smith und N. Bloembergen, „Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses“, Phys. Rev. B **15**, 4557 (1977).
- [72] M. Bauer, „Real-time Investigations of the Lifetime of Electronic Excitations at Clean and Adsorbate-covered Metal Surfaces“, Doktorarbeit (Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 1997).
- [73] F. Bisio, M. Nývlt, J. Franta, H. Petek und J. Kirschner, „Mechanisms of high-order perturbative photoemission from Cu(001)“, Phys. Rev. Lett. **96**, 087601 (2006).

- [74] A. Winkelmann, „Nichtlineare Photoemission an Metalloberflächen unter Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung“, Habilitationsschrift (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2012).
- [75] R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley und T. W. Capehart, „Femtosecond studies of image-potential dynamics in metals“, Phys. Rev. Lett. **61**, 2596 (1988).
- [76] S. Schuppler, N. Fischer, T. Fauster und W. Steinmann, „Bichromatic two-photon photoemission spectroscopy of image potential states on Ag(100)“, Appl. Phys. A **51**, 322 (1990).
- [77] M. C. Teich, J. M. Schroeer und G. J. Wolga, „Double-quantum photoelectric emission from sodium metal“, Phys. Rev. Lett. **13**, 611 (1964).
- [78] S. Pawlik, R. Burgermeister, M. Bauer und M. Aeschlimann, „Direct transition in the system Ag (111) studied by one- and two-photon photoemission“, Surf. Sci. **402–404**, 556 (1998).
- [79] M. Bauer, A. Marienfeld und M. Aeschlimann, „Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission“, Prog. Surf. Sci. **90**, 319 (2015).
- [80] M. Weinelt, „Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces“, J. Phys. Condens. Mat. **14**, R1099 (2002).
- [81] E. Knoesel, A. Hotzel und M. Wolf, „Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects“, Phys. Rev. B **57**, 12812 (1998).
- [82] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer und T. Fauster, „Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces“, Science **277**, 1480 (1997).
- [83] P. Szymanski, S. Garrett-Roe und C. B. Harris, „Time- and angle-resolved two-photon photoemission studies of electron localization and solvation at interfaces“, Prog. Surf. Sci. **78**, 1 (2005).
- [84] E. Knoesel, T. Hertel, M. Wolf und G. Ertl, „Femtosecond dynamics of electronic excitations of adsorbates studied by two-photon photoemission pulse correlation: CO/Cu(111)“, Chem. Phys. Lett. **240**, 409 (1995).
- [85] M. Bauer, S. Pawlik und M. Aeschlimann, „Resonance lifetime and energy of an excited Cs state on Cu(111)“, Phys. Rev. B **55**, 10040 (1997).
- [86] S. Ogawa, H. Nagano und H. Petek, „Phase and energy relaxation in an antibonding surface state: Cs/Cu(111)“, Phys. Rev. Lett. **82**, 1931 (1999).
- [87] U. Bovensiepen, „Coherent and incoherent excitations of the Gd(0001) surface on ultrafast timescales“, J. Phys. Condens. Mat. **19**, 1 (2007).
- [88] T. Gießel, D. Bröcker, P. Schmidt und W. Widdra, „Time-resolving and energy-dispersive photoelectron detector for combined laser and synchrotron radiation experiments“, Rev. Sci. Instrum. **74**, 4620 (2003).

- [89] A. L. Cavalieri, D. M. Fritz, S. H. Lee, P. M. Bucksbaum, D. A. Reis, J. Rudati, D. M. Mills, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson, C. C. Kao, D. P. Siddons, D. P. Lowney, A. G. Macphee, D. Weinstein, R. W. Falcone, R. Pahl, J. Als-Nielsen, C. Blome, S. Düsterer, R. Ischebeck, H. Schlarb, H. Schulte-Schrepping, T. Tschentscher, J. Schneider, O. Hignette, F. Sette, K. Sokolowski-Tinten, H. N. Chapman, R. W. Lee, T. N. Hansen, O. Synnergren, J. Larsson, S. Techert, J. Sheppard, J. S. Wark, M. Bergh, C. Caleman, G. Huldt, D. Van Der Spoel, N. Timneanu, J. Hajdu, R. A. Akre, E. Bong, P. Emma, P. Krejcik, J. Arthur, S. Brennan, K. J. Gaffney, A. M. Lindenberg, K. Luening und J. B. Hastings, „Clocking femtosecond x rays“, Phys. Rev. Lett. **94**, 114801 (2005).
- [90] S. Mathias, M. Bauer, M. Aeschlimann, L. Miaja - Avila, H. C. Kapteyn und M. M. Murnane, „Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy at Surfaces Using Femtosecond XUV Pulses“, in *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces: Current Developments* (Wiley-VCH Verlag, Berlin, 2010).
- [91] M. Bauer, „Femtosecond ultraviolet photoelectron spectroscopy of ultra-fast surface processes“, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R253 (2005).
- [92] M. Bauer, C. Lei, K. Read, R. Tobey, J. Gland, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn, „Direct observation of surface chemistry using ultrafast soft-X-ray pulses“, Phys. Rev. Lett. **87**, 025501 (2001).
- [93] F. Schmitt, P. S. Kirchmann, U. Bovensiepen, R. G. Moore, L. Rettig, M. Krenz, J.-H. Chu, N. Ru, L. Perfetti, D. H. Lu, M. Wolf, I. R. Fisher und Z.-X. Shen, „Transient electronic structure and melting of a charge density wave in TbTe₃“, Science **321**, 1649 (2008).
- [94] T. Rohwer, S. Hellmann, M. Wiesenmayer, C. Sohrt, A. Stange, B. Slomski, A. Carr, Y. Liu, L. M. Avila, M. Källsignne, S. Mathias, L. Kipp, K. Rossnagel und M. Bauer, „Collapse of long-range charge order tracked by time-resolved photoemission at high momenta“, Nature **471**, 490 (2011).
- [95] I. Gierz, J. C. Petersen, M. Mitrano, C. Cacho, I. C. E. Turcu, E. Springate, A. Stöhr, A. Köhler, U. Starke und A. Cavalleri, „Snapshots of non-equilibrium Dirac carrier distributions in graphene“, Nat. Mater. **12**, 1119 (2013).
- [96] R. Z. Bachrach, F. C. Brown und S. B. M. Hagström, „Photoelectron spectroscopy by time-of-flight technique using synchrotron radiation“, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 309 (1975).
- [97] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg, „A very high resolution electron spectrometer“, J. Elect. Spect. Rel. Phenom. **70**, 117 (1994).
- [98] K. Rossnagel, „On the Electronic Structure of Layered Transition-Metal Compounds“, Habilitationsschrift (Christian-Albrecht-Universität zu Kiel, 2009).
- [99] H. D. Polaschegg, „Spherical analyzer with pre-retardation“, Appl. Phys. **4**, 63 (1974).
- [100] F. Hadjarab und J. L. Erskine, „Image properties of the hemispherical analyzer applied to multichannel energy detection“, J. Elect. Spect. Rel. Phenom. **36**, 227 (1985).
- [101] *Phoibos 100/150 Hemispherical Energy Analyzer Series*, 4. Aufl. (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, 2012).

- [102] Persönliche Mitteilung von Sven Mähl im März 2018, SPECS Surface Nano Analysis GmbH.
- [103] *Technical Note: Analyser Focus Plane* (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, 2015).
- [104] S. Mathias, „Spektroskopie niederenergetischer Photoelektronen mit einem neuartigen hemisphärischen 2D-Elektronenanalysator“, Diplomarbeit (Technische Universität Kaiserslautern, 2004).
- [105] M. Hengsberger, F. Baumberger, H. J. Neff, T. Greber und J. Osterwalder, „Photoemission momentum mapping and wave function analysis of surface and bulk states on flat Cu(111) and stepped Cu(443) surfaces: A two-photon photoemission study“, Phys. Rev. B **77**, 085425 (2008).
- [106] S. Jakobs, A. Ruffing, D. Jungkenn, M. Cinchetti, S. Mathias und M. Aeschlimann, „Spin structure of Rashba-split electronic states of Bi overlayers on Cu(111)“, J. Elect. Spectr. Rel. Phenom. **201**, 47 (2015).
- [107] M. B. Yilmaz, J. I. Dadap, K. R. Knox, N. Zaki, Z. Hao, P. D. Johnson und R. M. Osgood Jr., „Photoemission band mapping with a tunable femtosecond source using nonequilibrium absorption resonances“, J. Vac. Sci. Technol. A **30**, 041403 (2012).
- [108] W. L. Chan, J. Tritsch, A. Dolocan, M. Ligges, L. Miaja-Avila und X.-Y. Zhu, „Communication: Momentum-resolved quantum interference in optically excited surface states“, J. Chem. Phys. **135**, 031101 (2011).
- [109] W. Jacob, V. Dose, U. Kolac, T. Fauster und A. Goldmann, „Bulk, surface and thermal effects in inverse photoemission spectra from Cu(100), Cu(110) and Cu(111)“, Z. Phys. B: Cond. Mat. **63**, 459 (1986).
- [110] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpel, H. J. Riess, W. Steinmann und N. V. Smith, „Effective mass of image-potential states“, Phys. Rev. B **35**, 975 (1987).
- [111] W. Steinmann, „Spectroscopy of image-potential states by two-photon photoemission“, Appl. Phys. A **49**, 365 (1989).
- [112] M. Wiesenmayer, „Adsorption von Cäsium auf Quantentrogssystemen - Spektroskopie und Zerfallsdynamik“, Diplomarbeit (Technische Universität Kaiserslautern, 2006).
- [113] L. G. Liu und W. A. Bassett, „Compression of Ag and phase transformation of NaCl“, J. Appl. Phys. **44**, 1475 (1973).
- [114] E. A. Soares, V. B. Nascimento, V. E. De Carvalho, C. M. C. De Castilho, A. V. De Carvalho, R. Toomes und D. P. Woodruff, „Structure determination of Ag(111) by low-energy electron diffraction“, Surf. Sci. **419**, 89 (1999).
- [115] H. Eckardt, L. Fritzsche und J. Noffke, „Self-consistent relativistic band structure of the noble metals“, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 97 (1984).
- [116] W. Shockley, „On the surface states associated with a periodic potential“, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
- [117] S. Sachs, C. H. Schwalb, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach und U. Höffer, „Electronic structure at the perylene-tetracarboxylic acid dianhydride/Ag(111) interface studied with two-photon photoelectron spectroscopy“, J. Chem. Phys. **131**, 144701 (2009).

- [118] K. M. Andrews und T. P. Pearl, „Modification of Ag(111) surface electronic structure via weak molecular adsorption of adenine measured with low temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **132**, 214701 (2010).
- [119] F. C. Bocquet, L. Giovanelli, P. Amsalem, L. Petaccia, D. Topwal, S. Gorovikov, M. Abel, N. Koch, L. Porte, A. Goldoni und J.-M. Themlin, „Final-state diffraction effects in angle-resolved photoemission at an organic-metal interface“, *Phys. Rev. B* **84**, 241407(R) (2011).
- [120] B. Stadtmüller, T. Sueyoshi, G. Kichin, I. Kröger, S. Soubatch, R. Temirov, F. S. Tautz und C. Kumpf, „Commensurate registry and chemisorption at a hetero-organic interface“, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 106103 (2012).
- [121] N. L. Zaitsev, I. A. Nechaev, P. M. Echenique und E. V. Chulkov, „Transformation of the Ag(111) surface state due to molecule-surface interaction with ordered organic molecular monolayers“, *Phys. Rev. B* **85**, 115301 (2012).
- [122] M.-C. Desjonquieres und D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1996).
- [123] T. Fauster, L. Hammer, K. Heinz und M. A. Schneider, *Oberflächenphysik - Grundlagen und Methoden* (Oldenbourg, München, 2013).
- [124] I. Tamm, „Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen“, *Z. Phys.* **76**, 849 (1932).
- [125] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister und A. Goldmann, „Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag (111) and Au(111)“, *Surf. Sci.* **336**, 113 (1995).
- [126] A. Braun und J. Tcherniac, „Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid“, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **40**, 2709 (1907).
- [127] H. de Diesbach und E. von der Weid, „Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine“, *Helv. Chim. Acta* **10**, 886 (1927).
- [128] R. P. Linstead, „Phthalocyanines Part I - A new type of synthetic colouring matters“, *J. Chem. Soc.*, 1016 (1934).
- [129] G. T. Byrne, R. P. Linstead und A. R. Lowe, „Phthalocyanines Part II - The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide“, *J. Chem. Soc.*, 1017 (1934).
- [130] C. E. Dent und R. P. Linstead, „Phthalocyanines Part IV - Copper phthalocyanines“, *J. Chem. Soc.*, 1027 (1934).
- [131] C. E. Dent, R. P. Linstead und A. R. Lowe, „Phthalocyanines Part VI - The structure of the phthalocyanines“, *J. Chem. Soc.*, 1033 (1934).
- [132] J. M. Robertson, „An X-ray study of the structure of the phthalocyanines Part I - The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds“, *J. Chem. Soc.*, 615 (1935).
- [133] J. M. Robertson, „An X-ray study of the phthalocyanines Part II - Quantitative structure determination of the metal-free compound“, *J. Chem. Soc.*, 1195 (1936).
- [134] J. M. Robertson und I. Woodward, „An X-ray study of the phthalocyanines Part III - Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine“, *J. Chem. Soc.*, 219 (1937).

- [135] N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [136] P. N. Day, Z. Wang und R. Pachter, „Calculation of the structure and absorption spectra of phthalocyanines in the gas-phase and in solution“, J. Mol. Struc.: THEOCHEM **455**, 33 (1998).
- [137] M. K. Friedel, B. F. Hoskins, R. L. Martin und S. A. Mason, „A new metal(II) phthalocyanine structure: X-ray and Mössbauer studies of the triclinic tin(II) phthalocyanine“, J. Chem. Soc. D, 400 (1970).
- [138] M. Gruenewald, K. Wachter, M. Meissner, M. Kozlik, R. Forker und T. Fritz, „Optical and electronic interaction at metal-organic and organic-organic interfaces of ultra-thin layers of PTCDA and SnPc on noble metal surfaces“, Org. Electron. **14**, 2177 (2013).
- [139] Y. Zhang, Y. Wang, J.-T. Lü, M. Brandbyge und R. Berndt, „Mechanochemistry Induced Using Force Exerted by a Functionalized Microscope Tip“, Angew. Chem. Int. Edit. **56**, 11769 (2017).
- [140] K. Buchmann, N. Hauptmann, A. S. Foster und R. Berndt, „Submolecular resolution in scanning probe images of Sn-phthalocyanines on Cu(100) using metal tips“, J. Phys.: Condens. Mat. **29**, 394004 (2017).
- [141] K. Walzer und M. Hietschold, „STM and STS investigation of ultrathin tin phthalocyanine layers adsorbed on HOPG(0001) and Au(111)“, Surf. Sci. **471**, 1 (2001).
- [142] M. Lackinger und M. Hietschold, „Determining adsorption geometry of individual tin-phthalocyanine molecules on Ag(111) – a STM study at submonolayer coverage“, Surf. Sci. **520**, L619 (2002).
- [143] M. Lackinger, „Untersuchung organischer Adsorbate auf kristallinen Substraten mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop“, Doktorarbeit (Technischen Universität Chemnitz, 2003).
- [144] C. Stadler, S. Hansen, F. Pollinger, C. Kumpf, E. Umbach, T.-L. Lee und J. Zegenhagen, „Structural investigation of the adsorption of SnPc on Ag(111) using normal-incidence x-ray standing waves“, Phys. Rev. B **74**, 1 (2006).
- [145] R. A. J. Woolley, C. P. Martin, G. Miller, V. R. Dhanak und P. J. Moriarty, „Adsorbed molecular shuttlecocks: An NIXSW study of Sn phthalocyanine on Ag(111) using Auger electron detection“, Surf. Sci. **601**, 1231 (2007).
- [146] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt und W. Hofer, „Structural and electronic properties of ultrathin tin-phthalocyanine films on Ag(111) at the single-molecule level“, Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 1261 (2009).
- [147] K. Hermann und M. Van Hove, *LEEDpat - A simulation software for experimental LEED patterns*.
- [148] C. Kleimann, „Adsorption of (hetero-)organic Phthalocyanine and PTCDA thin films on Ag(111)“, Doktorarbeit (RWTH Aachen, 2013).
- [149] H.-l. Fan, S.-l. Lei, J. Huang und Q.-x. Li, „First-principles study of single tin-phthalocyanine molecule on Ag(111) surface“, Chin. J. Chem. Phys. **23**, 565 (2010).
- [150] J. D. Baran, J. A. Larsson, R. A. J. Woolley, Y. Cong, P. J. Moriarty, A. A. Cafolla, K. Schulte und V. R. Dhanak, „Theoretical and experimental comparison of SnPc, PbPc, and CoPc adsorption on Ag(111)“, Phys. Rev. B **81**, 075413 (2010).

- [151] J. D. Baran und J. A. Larsson, „Structure and energetics of shuttlecock-shaped tin-phthalocyanine on Ag(111): A density functional study employing dispersion correction“, *J. Phys. Chem. C* **116**, 9487 (2012).
- [152] I. Kröger, „Adsorption von Phthalocyaninen auf Edelmetalloberflächen“, Doktorarbeit (Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2010).
- [153] M. Greif, L. Castiglioni, A. P. Seitsonen, S. Roth, J. Osterwalder und M. Hengsberger, „Photoelectron diffraction in the x-ray and ultraviolet regime: Sn-phthalocyanine on Ag(111)“, *Phys. Rev. B* **87**, 085429 (2013).
- [154] M. Häming, C. Scheuermann, A. Schöll, F. Reinert und E. Umbach, „Coverage dependent organic-metal interaction studied by high-resolution core level spectroscopy: SnPc (sub)monolayers on Ag(111)“, *J. Elect. Spectr. Rel. Phenom.* **174**, 59 (2009).
- [155] M. Häming, M. Greif, C. Sauer, A. Schöll und F. Reinert, „Electronic structure of ultrathin heteromolecular organic-metal interfaces: SnPc/PTCDA/Ag(111) and SnPc/Ag(111)“, *Phys. Rev. B* **82**, 1 (2010).
- [156] M. Toader und M. Hietschold, „Tuning the energy level alignment at the SnPc/Ag(111) interface using an STM tip“, *J. Phys. Chem. C* **115**, 3099 (2011).
- [157] M. Toader und M. Hietschold, „SnPc on Ag(111): A scanning tunneling microscopy study at the submolecular level“, *J. Phys. Chem. C* **115**, 12494 (2011).
- [158] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm und S. Hüfner, „Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy“, *Phys. Rev. B* **63**, 115415 (2001).
- [159] A. Winkelmann, V. Sametoglu, J. Zhao, A. Kubo und H. Petek, „Angle-dependent study of a direct optical transition in the sp bands of Ag(111) by one- and two-photon photoemission“, *Phys. Rev. B* **76**, 195428 (2007).
- [160] N. Pontius, V. Sametoglu und H. Petek, „Simulation of two-photon photoemission from the bulk sp-bands of Ag(111)“, *Phys. Rev. B* **72**, 115105 (2005).
- [161] A. G. Borisov, E. V. Chulkov und P. M. Echenique, „Lifetimes of the image-state resonances at metal surfaces“, *Phys. Rev. B* **73**, 073402 (2006).
- [162] X. Cui, C. Wang, A. Argondizzo, S. Garrett-Roe, B. Gumhalter und H. Petek, „Transient excitons at metal surfaces“, *Nat. Phys.* **10**, 505 (2014).
- [163] W. Wallauer und T. Fauster, „Two-photon excitation processes and linewidths of surface and image states on Cu(111)“, *Surf. Sci.* **374**, 44 (1997).
- [164] D. Velic, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, „Electronic states of the C₆H₆/Cu(111) system: Energetics, femtosecond dynamics, and adsorption morphology“, *J. Chem. Phys.* **109**, 9155 (1998).
- [165] H. Ueba und T. Mii, „Theory of energy- and time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces - influence of pulse duration and excitation condition“, *Appl. Phys. A* **71**, 537 (2000).
- [166] T. Fauster und W. Steinmann, „Spectroscopy of image states by two-photon photoemission“, in *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research - Photonic Probes of Surfaces*, Bd. 2, hrsg. von P. Halevi (Elsevier, Amsterdam, 1995) Kap. 8, S. 347–411.

- [167] E. G. McRae, „Electronic surface resonances of crystals“, Rev. Mod. Phys. **51**, 541 (1979).
- [168] N. V. Smith, „Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps“, Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985).
- [169] Persönliche Mitteilung von Prof. Hrvoje Petek (University of Pittsburgh Department of Physics and Astronomy) im Rahmen eines *Discussion Workshop* im April 2018 an der Universität Duisburg-Essen.
- [170] D. Pines und P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids, Vol. 1: Normal Fermi Liquids* (W. A. Benjamin, New York, 1966).
- [171] T. Fauster, M. Weinelt und U. Höfer, „Quasi-elastic scattering of electrons in image-potential states“, Prog. Surf. Sci. **82**, 224 (2007).
- [172] M. Marks, „Über die Dynamik von Elektronen auf Silber-Einkristalloberflächen, an metall-organischen Grenzschichten und in PTCDA-Monolagen“, Doktorarbeit (Philipps-Universität Marburg, 2012).
- [173] M. Wolf und M. Aeschlimann, „Femtosekunden-Dynamik in Metallen - das kurze Leben heißer Elektronen“, Phys. Bl. **54**, 145 (1998).
- [174] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl, „Ultrafast electron dynamics at Cu(111): Response of an electron gas to optical excitation“, Phys. Rev. Lett. **76**, 535 (1996).
- [175] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner, Stuttgart, 1991).
- [176] W. Berthold, P. Feulner und U. Höfer, „Decoupling of image-potential states by Ar mono- and multilayers“, Chem. Phys. Lett. **358**, 502 (2002).
- [177] G. D. Mahan, „Theory of photoemission in simple metals“, Phys. Rev. B **2**, 4334 (1970).
- [178] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz und L. V. Tanatarow, „Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice“, J. Exp. Theor. Phys. **4**, 173 (1957).
- [179] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich und T. L. Perel'man, „Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses“, J. Exp. Theor. Phys.. Phys. **39**, 375 (1974).
- [180] S. I. Anisimov und B. Rethfeld, „Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal“, Proc. SPIE **3093**, 192 (1997).
- [181] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Aufl. (Oldenbourg, 1993).
- [182] M. Bonn, D. N. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S. S. Wellershoff und J. Hohlfeld, „Ultrafast electron dynamics at metal surfaces: Competition between electron-phonon coupling and hot-electron transport“, Phys. Rev. B **61**, 1101 (2000).
- [183] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom und J. Bokor, „Electron thermalization in gold“, Phys. Rev. B **46**, 13592 (1992).
- [184] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom und J. Bokor, „Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films“, Phys. Rev. Lett. **68**, 2834 (1992).
- [185] C.-K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. P. Ippen und J. G. Fujimoto, „Femtosecond investigation of electron thermalization in gold“, Phys. Rev. B **48**, 12365(R) (1993).

- [186] S. Funk, „Ultraschnelle Reaktionsdynamik an Oberflächen: Desorption und Oxidation von CO auf Ru(001) induziert durch Femtosekunden-Laserpulse“, Doktorarbeit (Freie Universität Berlin, 1999).
- [187] Z. Lin, L. V. Zhigilei und V. Celli, „Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium“, Phys. Rev. B. **77**, 075133 (2008).
- [188] P. B. Allen, „Empirical electron-phonon λ values from resistivity of cubic metallic elements“, Phys. Rev. B **36**, 2920(R) (1987).
- [189] J. R. Hook und H. E. Hall, *Solid State Physics*, 2. Aufl. (Wiley, Chichester, 1996).
- [190] M. Yamashita, F. Inui, K. Irokawa, A. Morinaga, T. Tako, A. Mito und H. Moriwaki, „Nonlinear optical properties of tin - phthalocyanine thin films“, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 883 (1998).
- [191] M. M. El-Nahass, A. A. Atta, E. A. A. El-Shazly, A. S. Faidah und A. A. Hendi, „Influence of γ -irradiation on the optical properties of nanocrystalline tin phthalocyanine thin films“, Mater. Chem. Phys. **117**, 390 (2009).
- [192] A. Wajiki, T. Tako, A. Morinaga und M. Yamashita, „Orientation of tin-phthalocyanine film on rubbing substrates“, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **316**, 161 (2006).
- [193] P. B. Johnson und R. W. Christy, „Optical constants of the noble metals“, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).
- [194] T. Frigge, B. Hafke, T. Witte, B. Krenzer, C. Streubühr, A. Samad Syed, V. Mikšić Trontl, I. Avigo, P. Zhou, M. Ligges, D. von der Linde, U. Bovensiepen, M. Horn-von Hoegen, S. Wippermann, A. Lücke, S. Sanna, U. Gerstmann und W. G. Schmidt, „Optically excited structural transition in atomic wires on surfaces at the quantum limit“, Nature **544**, 207 (2017).
- [195] R. Haight, „Electron dynamics at surfaces“, Surf. Sci. Rep. **21**, 275 (1995).
- [196] K. C. Kulander, K. J. Schafer und J. L. Krause, „Dynamics of Short-Pulse Excitation, Ionization and Harmonic Conversion“, in *Super-Intense Laser-Atom Physics*, hrsg. von B. Piraux, A. L'Huillier und K. Rzążewski (Springer US, Boston, MA, 1993), S. 95–110.
- [197] P. B. Corkum, „Plasma perspective on strong field multiphoton ionization“, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
- [198] F. Lindner, W. Stremme, M. G. Schätzel, F. Grasbon, G. G. Paulus, H. Walther, R. Hartmann und L. Strüder, „High-order harmonic generation at a repetition rate of 100 kHz“, Phys. Rev. A **68**, 013814 (2003).
- [199] L. Waldecker, R. Bertoni, H. Hübener, T. Brumme, T. Vasileiadis, D. Zahn, A. Rubio und R. Ernstorfer, „Momentum-resolved view of electron-phonon coupling in multi-layer WSe₂“, Phys. Rev. Lett. **119**, 036803 (2017).
- [200] C. M. Heyl, J. Gündde, A. Lhuillier und U. Höfer, „High-order harmonic generation with μ J laser pulses at high repetition rates“, J. Phys. B. At. Mol. Opt. **45**, 074020 (2012).
- [201] C. T. Chiang, M. Huth, A. Triützschler, M. Kiel, F. O. Schumann, J. Kirschner und W. Widdra, „Boosting laboratory photoelectron spectroscopy by megahertz high-order harmonics“, New J. Phys. **17**, 013035 (2015).

DANKSAGUNG

Zu guter Letzt möchte ich mich bei jenen bedanken, ohne deren Unterstützung das vorgestellte Projekt und diese Arbeit in der vorliegenden Form nicht umsetzbar gewesen wären.

Bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Michael Bauer** bedanke ich mich für die ausgesprochen gute Betreuung meiner Dissertation und die anspruchsvolle Aufgabenstellung. Nur das stets entgegengebrachte Vertrauen sowie der Rat und die Tat in technischen, physikalischen aber auch zwischenmenschlichen Fragestellungen in Kombination mit der Freiheit, eigene Ideen zu entwickeln und zu verwirklichen, konnten das Experiment zu dem werden lassen, was es bereits heute ist.

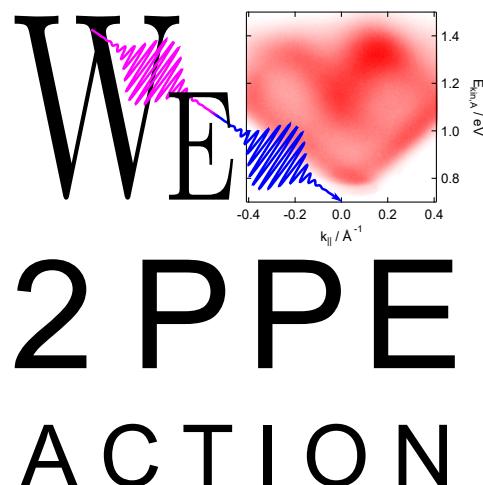
Prof. Dr. Mirko Cinchetti von der TU Dortmund danke ich für hilfreiche Diskussionen, die uns auf den Weg der *Mahan Cones* geführt haben.

Meiner lieben Laborpartnerin und Leidensgenossin **Petra Hein** danke ich, die letzten Jahre gemeinsam bestritten zu haben. Durch deinen unermüdlichen Einsatz sowie die grenzenlose Begeisterung für Theorie und Experiment hast du in kürzester Zeit das Kunststück vollbracht, meinen Photoemissionsaufbau zu **unserem Labor** werden zu lassen. Durch die unzähligen physikalischen und persönlichen Diskussionen, Korrekturen und Hilfestellungen hast du *entscheidend* zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Für die großartige Zusammenarbeit und Ergänzung, die in unserer gemeinsamen Veröffentlichung gemündet ist, möchte ich mich ausdrücklich bedanken.

Für seinen Einsatz bei der Inbetriebnahme der Präparationskammer danke ich meinem Masterstudenten **Max Gurgel**. Durch deine Sorgfalt und gewissenhafte Arbeit hast du die Präparation des Adsorbatsystems für mich zu einem *Turnkey*-Vorgehen werden lassen. Dem neuesten Mitstreiter im 2PPE-Team **Hermann Erk** danke ich für seinen tatkräftigen Einsatz in den letzten Monaten, den Geheimnissen des ORPHEUS-N-3H auf die Spur zu kommen, und die Hilfe bei den letzten Messungen dieser Arbeit. Meinem zweiten Masterstudenten **Julian Falke** danke ich für die Unterstützung bei den ersten Messungen an der Tieftemperatur-Phase des Adsorbatsystems.

Der **gesamten Arbeitsgruppe** möchte ich für den gemeinsamen Weg durch die letzten Jahre danken. Den alten Hasen **Dr. Oleksiy Andreyev**, **Dr. Nils Heinemann** und **Dr. Martin Wiesenmayer** gilt mein Dank für die Führung bei meinen ersten Schritten. Der nächsten Generation um **Dr. Till Leißner** und **Dr. Christoph Lemke** danke ich, Teil ihres Teams im *Kleinen Labor* gewesen zu sein. Von euch allen habe ich viel gelernt!

Spezieller Dank gilt meinen Bürokollegen der letzten Jahren. Der lieben **Dr. Ankatrin**



Stange danke ich für ihre großherzige Art, die stets für eine unvergleichliche Büroatmosphäre gesorgt hat. Meinem guten Freund **Alwin Klick** danke ich für die gemeinsame letzte Etappe unserer Doktorarbeiten und die vielen Freitage, an denen es gar nicht früh genug 16:00 Uhr sein konnte. Auch der kleinen **Holly** sei für ihre Aufmunterungen gedankt.

Joost Jakobs, Kai Hansen, Hans-Joachim Neumann und der **technischen Abteilung der CAU** danke ich für die Unterstützung bei den vielen großen und kleinen technischen Projekten, die beim Aufbau des Experiments zu bewältigen waren. Besonderer Dank gilt weiterhin dem gesamten Team der **zentralen Werkstatt**, die mir bei verschiedenen Konstruktionen stets hilfsbereit zur Seite standen und den ein oder anderen Expressauftrag erledigt haben. Für die Überwindung aller bürokratischen Hindernisse danke ich **Monika Seeger**. Bei der Vielzahl an Bestellungen, vornehmlich unter der Kostenart *sonstiger Laborbedarf*, war die **gemeinsame Verwaltung** eine große Unterstützung. **Erwin Brix** sei in diesem Zusammenhang für seine stets verlässliche Arbeit gedankt.

Schließlich möchte ich mich bei **meiner Familie** bedanken, die mir ohne jede Gegenforderung ermöglicht hat, den für mich richtigen Weg zu finden, und mir dabei bedingungslosen Rückhalt in jeder Situation gegeben hat.

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich die vorliegende Arbeit nach Inhalt und Form selbstständig (abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer) unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Diese Arbeit wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche habe ich nicht unternommen.

Kiel,

Stephan Jauernik