

**Attosekunden-zeitaufgelöste Streaking-  
Spektroskopie an dem Schichtkristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   
und an den unterschiedlichen Oberflächen  
des nicht-zentrosymmetrischen  
Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

*doctor rerum naturalium*

**Dr. rer. nat.**

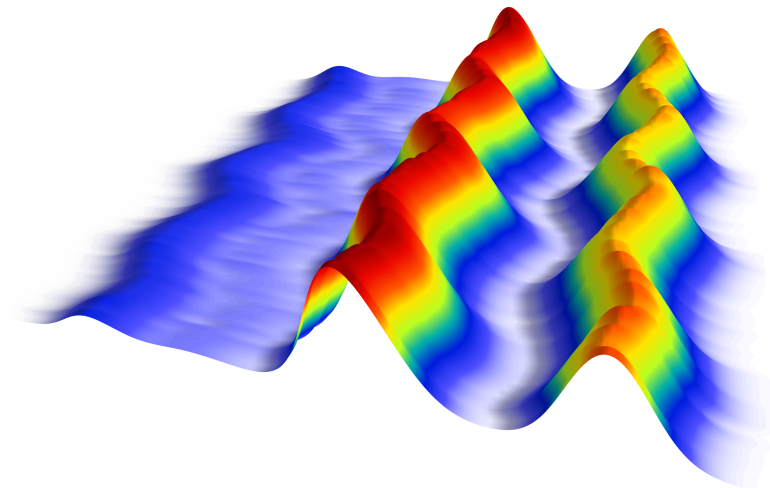
an der Fakultät für Physik

der Universität Bielefeld

vorgelegt von

**Sergej Neb**

Bielefeld, Juli 2017





“If a man will begin with certainties, he shall end in doubts;

but if he will be content to begin with doubts,

he shall end in certainties.”

Francis Bacon (1561-1626)



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1 Erzeugung Hoher Harmonischer . . . . .	5
1.1.1 EUV-Chirp . . . . .	8
1.2 Erzeugung isolierter as-Pulse . . . . .	9
1.3 as-Streaking-Methode . . . . .	12
1.3.1 Einfluss der Carrier-Envelope-Phase . . . . .	16
1.3.2 Einfluss eines EUV-Chirps . . . . .	17
1.4 as-Streaking an Festkörperoberflächen . . . . .	19
<b>2 Experimenteller Aufbau</b>	<b>25</b>
2.1 fs-Lasersystem . . . . .	28
2.2 as-Beamline . . . . .	31
2.2.1 HHG-Kammer . . . . .	32
2.2.2 EUV-Gitterspektrograph . . . . .	33
2.2.3 Experimentier- und Präparationskammer . . . . .	35
<b>3 Vorbereitende Untersuchungen</b>	<b>39</b>
3.1 EUV-Charakterisierung . . . . .	39
3.2 as-Streaking an W(110) . . . . .	41
3.2.1 Interpretation der Verzögerungszeiten . . . . .	46
3.2.2 Einfluss von Magnetfeldern in der TOF-Spektroskopie . . . . .	48
<b>4 Kristallographische Eigenschaften und Präparation von <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math> und <math>\text{BiTeCl}</math></b>	<b>49</b>
4.1 Zentrosymmetrischer Schichtkristall $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	50
4.2 Nicht-zentrosymmetrischer Schichtkristall $\text{BiTeCl}$ . . . . .	52
<b>5 Versuchsdurchführung und Auswertung</b>	<b>55</b>
5.1 as-Streaking-Spektroskopie an dem Schichtkristall $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	56
5.1.1 Modellierung von Streaking-Spektren . . . . .	58
5.1.2 Erfassung zeitverzögerter Photoemission . . . . .	61
5.2 as-Streaking-Spektroskopie an dem Schichtkristall $\text{BiTeCl}$ . . . . .	68
5.2.1 Mittlere freie Weglänge von Elektronen in $\text{BiTeCl}$ . . . . .	69
5.2.2 Verzögerte Photoemission in Abhängigkeit der Schichtreihenfolge . . . . .	72
5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	80
5.4 Fehlerdiskussion . . . . .	82
5.4.1 Einfluss einer GDD . . . . .	84
5.4.2 Einfluss einer TOD . . . . .	90
5.4.3 Vergleich zwischen Gauß- und COE-Methode . . . . .	93
5.4.4 Zusammenfassung . . . . .	97

<b>6 Interpretation der Ergebnisse</b>	<b>99</b>
6.1 Ballistischer Transport lokalisierter Elektronen . . . . .	100
6.1.1 Streaking-Effekt im Festkörper . . . . .	106
6.1.2 Einfluss einer Potentialbarriere . . . . .	111
6.1.3 Einfluss einer Elektron-Loch-Wechselwirkung . . . . .	112
6.2 Abschlussdiskussion . . . . .	115
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>
<b>Literatur</b>	<b>125</b>
<b>A Publikationen und Konferenzbeiträge</b>	<b>135</b>
<b>B Danksagung</b>	<b>139</b>
<b>C Erklärung</b>	<b>141</b>

## Einleitung

Die vorliegende Arbeit mit dem Titel “Attosekunden-zeitaufgelöste Streaking-Spektroskopie an dem Schichtkristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und an den unterschiedlichen Oberflächen des nicht-zentrosymmetrischen Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$ ” beschäftigt sich mit der Erfassung und Analyse von Elektronendynamiken an Festkörperoberflächen auf der hierfür notwendigen extrem kurzen Zeitskala im Bereich von nur wenigen Attosekunden ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ).

Der rasante Fortschritt in diversen Bereichen der Physik, vor allem aber die Entwicklung auf dem Gebiet der Lasertechnik hat maßgeblich dazu beigetragen, dass heute Laserpulse mit Pulsdauern von nur wenigen Attosekunden erzeugt werden können. Seit Erfindung des Lasers (*engl. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), wofür im Jahre 1964 die Wissenschaftler Basov, Prokhorov und Townes mit dem Nobelpreis geehrt wurden [1, 2], konnte die Zeitauflösung stetig verbessert werden. Neue Konzepte aus den Bereichen der sogenannten Anrege-Abfrage-Spektroskopie (*engl. Pump-Probe*) [3] und der optischen Synchronisation von Laserpulsen [4] haben zur Entwicklung der Attosekundenphysik enorm beigetragen.

Eine notwendige Anforderung zur Erzeugung von Attosekundenpulsen ist das Erreichen von möglichst kurzen und intensiven IR-Laserpulsen im Bereich von nur wenigen Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) mit gleichzeitig kontrollierter Wellenform [5, 6, 7], um anschließend in einem hohen Harmonischen Prozess (*engl. High Harmonic Generation, kurz: HHG*) und Filterung durch Einsatz speziell hierfür angefertigter EUV-Multilayer-Spiegel [8, 9] isolierte as-Pulse zu erzeugen. Mit kontrollierter Wellenform ist die Phasenlage zwischen der Trägerwelle unter der Einhüllenden gemeint, also die Stabilisierung der sogenannten Carrier-Envelope-Phase (*kurz: CEP*). Dieser wissenschaftliche Fortschritt, der maßgeblich für die Erzeugung isolierter as-Pulse verantwortlich war, wurde mit dem Nobelpreis ausgezeichnet (T. W. Hänsch / J. L. Hall 2005). Die Erzeugung hoher Harmonischer der Fundamentalstrahlung wurde in [10] zum ersten mal durch Fokussierung intensiver Laserstrahlung in Verbindung mit einer Gasdüse demonstriert. Diese und viele weitere technischen Entwicklungen haben letztlich dazu beigetragen, dass heute Elektronendynamiken mit einer zeitlichen Auflösung von nur wenigen Attosekunden beobachtet werden können.

Zur Untersuchung der Elektronendynamik auf solchen extrem kurzen Zeitskalen haben sich zwei Methoden etabliert: Die sogenannte *RABBITT*-Methode (*engl. Reconstruction of Attosecond Beating by Interference of Two-photon Transitions*) [11, 12], bei der die Phaseninformation anhand von Seitenbandoszillationen indirekt gewonnen wird und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Methode der sogenannten *attosekunden-zeitaufgelösten Streaking-Photoelektronenspektroskopie* [13, 14], bei der die Oszillationen des elektrischen Feldes eines Lichtpulses direkt abgebildet werden. Da das elektrische Feld seine Richtung etwa  $10^{15}$  mal während einer Sekunde ändert, sind hierfür Kameras mit “Verschlusszeiten” im sub fs-Bereich notwendig. Ermöglicht wird dies durch den Einsatz einer sogenannten Streakkamera [13, 15] in Kombination mit Attosekundenpulsen. Ihre Anwendung in Anrege-Abfrage-Experimenten [16], bei dem die Anregung durch die Attosekundenpulse und die Abfrage durch die Wechselwirkung der elektronischen Wellenpakete mit dem Laserlicht erfolgt, ermöglicht die Beobachtung ultrakurzer Prozesse im Bereich von nur wenigen Attosekunden.

Die Attosekundenphysik hat in den letzten Jahren eine enorme Entwicklung durchlebt und zahlreiche neue Erkenntnisse ans Licht gebracht. Der erste Durchbruch auf dem Weg der Erzeugung ultrakurzer Pulse gelang einem Forscherteam im Jahr 2001 [17], über einen Hohen Harmonischen Prozess konnten sub-cycle Pulse generiert werden, also Pulsdauern kleiner als ein Schwingungszyklus des Fundamentallichtes. Die Konversion von ursprünglich 7 fs Pulsdauer der Fundamentalstrahlung zu Pulsdauern im Bereich von  $1.8(+0.7/ - 1.2)$  fs [17] ermöglichte den Nachweis eines zeitlichen IR-EUV-Überlapps durch Verbreiterungen der Photoelektronenpeaks. Noch im selben Jahr gelang der Nachweis der Erzeugung von Attosekundenpulsen mit Pulsdauern von  $650 \pm 150$  as [18]. Die ersten as-zeitaufgelösten Streaking-Experimente, bei denen erstmalig die notwendige zeitliche Auflösung zur Abbildung des Laserfeldes erreicht wurde, wurden 2004 in der Gasphase, an dem Edelgas Neon realisiert [19]. Hier konnte das Streaking-Prinzip durch Erzeugung von isolierten as-Pulsen mit Pulsdauern im Bereich von 250 as demonstriert werden. Zeitnah an diese Experimente konnte erstmalig der komplette Laserpuls in einem Streaking-Experiment mit vergleichbarer Zeitauflösung abgebildet werden [20, 21]. Diese Arbeiten haben Möglichkeiten aufgezeigt wie die Elektronendynamik auf bis dahin unerreichten Zeitskalen untersucht werden kann. Auf Basis dieser Experimente konnte im Jahre 2007 von Cavalieri *et al.* das erste as-Streaking-Experiment an einer Wolfram-Metalloberfläche W(110) eindrucksvoll präsentiert werden [22]. Erstmals konnte eine relative Verzögerung zwischen den delokalisierten Leitungsbandelektronen und den lokalisierten W4f-Rumpfelektronen bestimmt werden. Die Analyse ergab, dass die W4f-Elektronen mit einer Verzögerung von  $110 \pm 70$  as gegenüber den Leitungsbandelektronen emittiert werden [22]. Auf Basis von Bandstrukturrechnungen konnte dieses Ergebnis auf die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der Elektronen im Rahmen eines Propagationsmodells zurückgeführt werden. In der Tat wird die Ursache für das Zustandekommen dieser verzögerten Emission in der Größenordnung von 100 as auch noch heute kontrovers diskutiert [23]. 2012 gelang es S. Neppel im Rahmen seiner Dissertation das Experiment an W(110) mit einer hohen Statistik und unter Verwendung unterschiedlicher Anregungsenergien zu wiederholen [24]. Das Ergebnis von Cavalieri *et al.* wurde im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt, allerdings konnte die Ursache für das Zustandekommen dieser Verzögerungen bis heute nicht vollständig geklärt werden. In anschließenden Experimenten, bei denen systematisch Magnesium-Schichtlagen auf W(110) präpariert wurden, konnten die Verzögerungen auf reine Propagationszeiten durch die Magnesium-Schichtlagen zurückgeführt werden [25]. Demgegenüber stehen Beobachtungen aus Photoemissionsexperimenten an Atomen [26]-[29]. Hier werden die Verzögerungszeiten unter anderem durch inner-atomare Effekte im Rahmen der sogenannten Eisenbud-Wigner-Smith-Theorie (*kurz: EWS*) erklärt [30, 31]. Bei der EWS-Theorie wird die Photoemission eines elektronischen Wellenpaketes als ein (halber) Streuprozess mit einem ionischen Potential interpretiert, wodurch zusätzliche Verzögerungen, verglichen mit der freien Ausbreitung des Wellenpaketes im Vakuum, entstehen. Heute lassen sich Elektronendynamiken in der Gasphase mit einer Zeitauflösung im Bereich von  $< 1$  as bestimmen [28], durch diese extrem gute zeitliche Auflösung konnten die beobachteten Verzögerungen in He durch die EWS-Theorie in Verbindung mit einem zusätzlichen Beitrag durch Wechselwirkung starker Laserfelder mit den ionischen Potentialen (*engl. Coulomb-Laser-Coupling, kurz: CLC*) erklärt werden. Diese inner-atomaren Effekte finden heutzutage Berücksichtigung in der theoretischen Modellierung von Gasphasenexperimenten, werden allerdings im Fall von Festkörperoberflächen vernachlässigt.



An Festkörperoberflächen konnte diese Genauigkeit bis heute nicht erreicht werden. Dies liegt unter anderem auch daran, dass die Bestimmung der Verzögerungen hier durch den notwendigen Abzug des Untergrundsignals, welcher durch inelastische Streuprozesse der Elektronen im Festkörper hervorgerufen wird, erschwert wird. Zusätzlich besteht das detektierte Photoemissionssignal aus einer Überlagerung von elektronischen Wellenpaketen aus unterschiedlichen Tiefen entsprechend der mittleren freien Weglänge (*engl. Mean-Free-Path, kurz: MFP*) der Elektronen im Festkörper. Bei hinreichend hoher MFP kann dieser Effekt zu einer zusätzlichen Unsicherheit bei der Auswertung führen. Weitere Unsicherheiten entstehen beispielsweise durch die Oberflächengüte sowie durch den Einfluss des IR- sowie EUV-Lichtes auf die Bewegung der Elektronen im Festkörper. Um den Photoemissionsprozess an Festkörperoberflächen besser zu verstehen bedarf es weitergehender Experimente mit möglichst hoher Statistik.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Erfassung und Analyse von Elektronendynamiken an Festkörperoberflächen unter Verwendung der as-zeitaufgelösten Streaking-Spektroskopie. Im Rahmen der Dissertation sollten weitergehende Fertigkeiten im Umgang mit CE-phasenstabilisierten fs-Lasersystemen sowie mit komplexen Ultra-Hoch-Vakuum-Systemen (*kurz: UHV*) erworben werden, was für die Durchführung solcher Experimente zwingend erforderlich war. Das Aufgabenfeld erstreckte sich beginnend von Performance-Optimierung des Lasersystems, also die Erzeugung verstärkter und CE-phasenstabiler fs-Pulse mit erforderlichen Pulseigenschaften, ihre Kompression auf Pulsdauern von sub 6 fs durch Erzeugung eines Weißlichtspektrums in einer gasgefüllten Hohlleiter sowie ihre Verwendung im Hohen Harmonischen Prozess zur Erzeugung isolierter as-Pulse mit typischen Pulsdauern im Bereich von 350 as, bis hin über die Durchführung der as-Streaking-Experimente an Festkörperoberflächen. In dieser ersten Phase der Optimierung sollten Erfahrungen mit dem in der Literatur bereits umfangreich untersuchten Wolfram Einkristall W(110) gesammelt werden.

Des Weiteren sollten für die Experimente feldfreie Bedingungen geschaffen werden, d.h. der Einfluss von elektrischen und magnetischen Feldern sollte weitestgehend eliminiert werden. Eine weitere Herausforderung dieser Arbeit bestand in der Durchführung der Experimente unter Ultra-Hoch-Vakuum-Bedingungen, wünschenswert war das Erreichen eines Vakuums von  $<10^{-10}$  mbar. Neben Optimierung des UHVs sollten vor allem auch geeignete Festkörperoberflächen verwendet werden, die hohe Stabilität gegenüber Kontaminationen aufweisen. Durch eine intelligente Materialwahl in Verbindung mit einer UHV-Optimierung sollen längere Messzeiten und damit eine höhere Statistik an einer Probe gewährleistet werden. Sehr gut geeignet sind sogenannte van-der-Waals-Schichtkristalle (*kurz: vdW*), denn sie bieten entscheidende Vorteile hinsichtlich der Präparation sowie Stabilität gegenüber Kontaminationen. Schichtkristalle lassen sich in situ spalten und ergeben somit durch relativ wenig Aufwand reine Oberflächen, welche aufgrund der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung über lange Zeit inert bleiben. Die ersten positiven Erfahrungen wurden in Bielefeld an dem Schichtkristall WSe<sub>2</sub> gewonnen [32]. Im Rahmen dieser Experimente waren über eine Zeit von etwa 24 Stunden nach der Präparation keine spektralen Veränderungen nachweisbar. Van-der-Waals-Schichtkristalle sind damit für diese Art von Messungen prädestiniert.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich daher mit der as-zeitaufgelösten Streaking-Spektroskopie an den halbleitenden vdW-Schichtkristallen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{BiTeCl}$ , die uns in einer Kooperation mit Herrn Prof. J. H. Dil (*École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Schweiz*) zur Verfügung gestellt werden. Auf den ersten Blick sind beide Schichtkristalle sehr ähnlich aufgebaut, ein wesentlicher Unterschied ist allerdings im Bereich der van-der-Waals-Bindung vorzufinden. So besitzt  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wie auch  $\text{WSe}_2$  einen zentrosymmetrischen Punkt [33, 34], also eine Spiegelsymmetrie zwischen den vdW-gebundenen Schichtlagen; hierdurch werden nach dem Spaltvorgang der Schichtkristalle immer gleich terminierte Oberflächen erzeugt. Anders ist es im Fall des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$ , dieser Kristall besitzt keinen zentrosymmetrischen Punkt [35], was die Existenz von zwei unterschiedlich terminierten Oberflächen (Te, Cl) mit jeweils invertierter Schichtreihenfolge begründet. Diese Eigenschaft stellt eine für das Experiment wichtige Besonderheit dar, denn erstmals wäre es möglich die Dynamik des Photoemissionsprozesses systematisch in Abhängigkeit der Schichtreihenfolge zu untersuchen. Zusätzlich erlauben Photoemissionsexperimente an den unterschiedlichen Oberflächen des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  eine Abschätzung der MFP von Elektronen im Kristall. Um den Interpretationsspielraum der ermittelten Verzögerungen zu minimieren, sollen Messungen an den drei verschiedenen Oberflächen und mit hoher Messgenauigkeit durch Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durchgeführt werden, wünschenswert war hierbei das Erreichen einer Messgenauigkeit von  $< 10$  as bei Betrachtung relativer Verzögerungen. Die Messergebnisse sollten im ersten Ansatz mit einem klassischen Propagationsmodell verglichen werden. Eine wichtige Fragestellung bei der Interpretation der beobachteten Verzögerungen ist die Wirkung eines in den Festkörper eindringenden Laserfeldes. Darüber hinaus sollte im Rahmen des Modells der Einfluss eines inneren Kristallpotentials sowie die Elektron-Loch-Wechselwirkung untersucht werden.

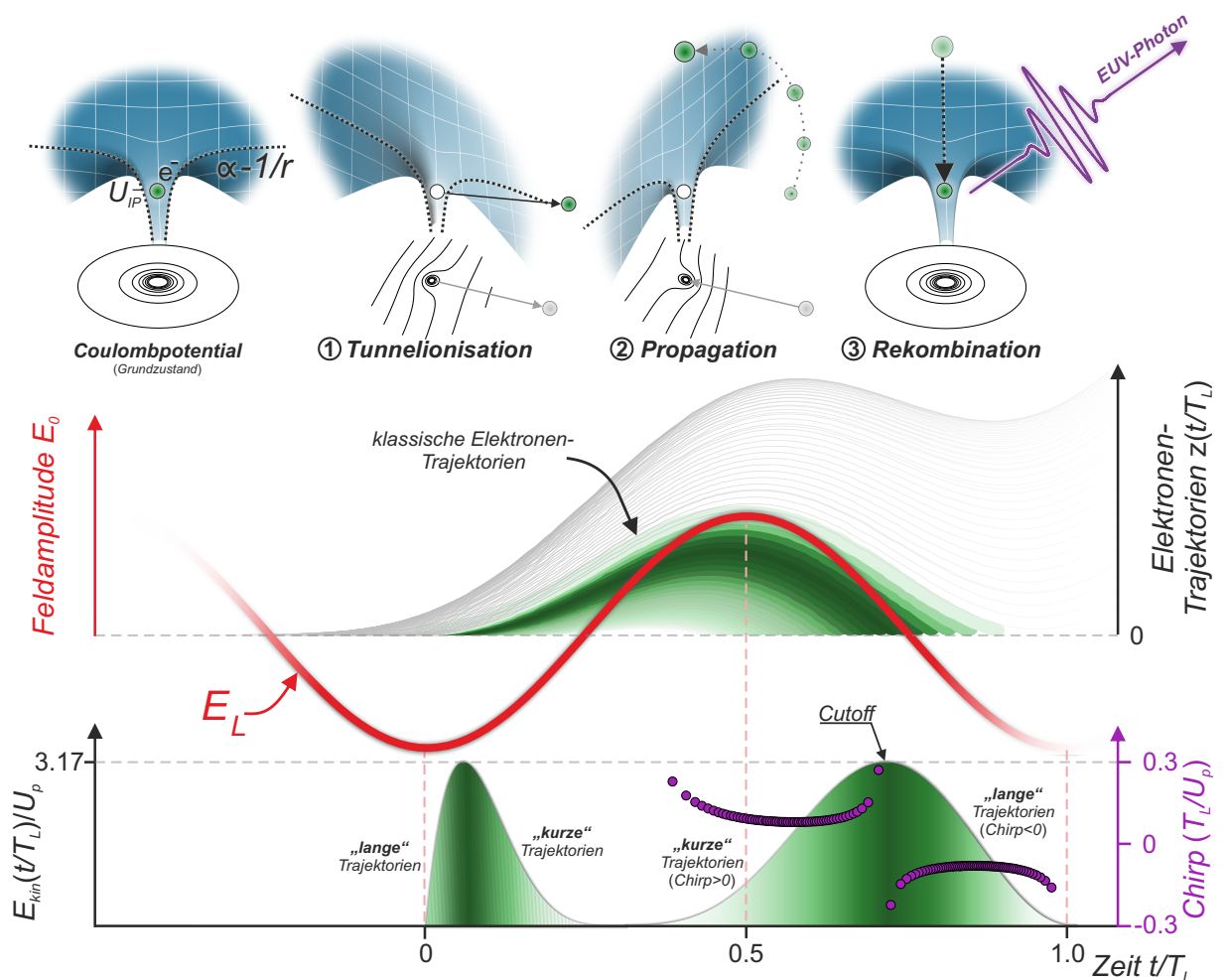
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte auf eigene Erfahrungen aus den vergangenen Jahren in dem Labor zurückgegriffen werden. Dies betrifft beispielsweise die vorhergehende Bachelor-Arbeit *“Aufbau und Charakterisierung eines EUV-Gitterspektrographen”* [36] sowie die anschließende Master-Arbeit *“Attosekunden-Streaking-Experimente an Neon”* [37]. In beiden Abschlussarbeiten wurden notwendige Schritte zur Durchführung erfolgreicher Streaking-Experimente unternommen. Dies betrifft die Entwicklung und Konstruktion speziell angefertigter Bauelemente für den Einsatz im UHV, wie zum Beispiel der Neubau eines EUV-Gitterspektrographen zum Nachweis der Erzeugung isolierter as-Pulse und zahlreiche weitere apparative Verbesserungen an der bestehenden as-Beamline. Durch diese und weitere Maßnahmen konnten 2012 as-zeitaufgelöste Gasphasen-Streaking-Experimente in Bielefeld demonstriert werden [37].

# 1 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen für das Verständnis der in Kap. 5 beschriebenen Experimente eingeführt. Es thematisiert die Erzeugung isolierter Attosekundenpulse (Kap. 1.1-1.2) und deren Einsatz in der as-Streaking-Spektroskopie (Kap. 1.3-1.4).

## 1.1 Erzeugung Hoher Harmonischer

Das Erreichen der für das as-Streaking-Experiment notwendigen EUV-Pulsdauern im Bereich von Attosekunden wird ermöglicht durch die Erzeugung Hoher Harmonischer der Fundamentallstrahlung. Die HH-Erzeugung in Edelgasen tritt bei sehr hohen Lichtintensitäten im Bereich von  $10^{14} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$  auf [38] und wird im Experiment durch eine Fokussierung des Laserstrahls realisiert. Eine qualitative Beschreibung des HH-Prozesses wird im Folgenden im Rahmen eines semiklassischen Modells [39, 40] durchgeführt:



**Abbildung 1 – Semiklassische Betrachtung der HH-Erzeugung im 3-Stufen-Modell:** Stufe ① - Verbiegung des Atompotentials durch das IR-Laserfeld  $E_L$  ermöglicht Tunnelionisation. Stufe ② - Propagation des Elektrons im Laserfeld  $E_L$ : Feldumkehrung führt zum Richtungswechsel der Flugbahn, das Elektron wird zurück zum Atom beschleunigt. Stufe ③ - Rekombination des Elektrons mit dem Atom unter Aussendung eines EUV-Photons. Im mittleren Bildausschnitt sind klassisch gerechnete Elektronen-Trajektorien dargestellt (grüne Trajektorien tragen zum Rekombinationsprozess bei / graue Trajektorien tragen nicht zum Rekombinationsprozess bei). Unten sind die kinetischen Energien der Elektronen zum Zeitpunkt der Ionisation sowie Rekombination aufgetragen. Trajektorien können unterteilt werden in kurze (Chirp > 0) und lange Trajektorien (Chirp < 0). (3-Stufen-Modell adaptiert aus [41])

Abbildung 1 verdeutlicht das Prinzip der HH-Erzeugung im Rahmen eines semiklassischen Modells und beschreibt in drei Stufen die Erzeugung eines EUV-Photons. Oben links in Abbildung 1 ist der Grundzustand ohne Wirkung eines IR-Feldes gezeigt, das Elektron mit *innerem Potential*  $U_{IP}$  ist im Coulombpotential ( $\propto -1/r$ ) gefangen. Bei Anwesenheit eines Laserfeldes wird im ersten Schritt das Coulombpotential durch die hohen IR-Intensitäten soweit verbogen, dass das Elektron bei Erreichen der notwendigen Ionisierungsschwelle das Atom durch **Tunnelionisation** in Stufe ① verlassen kann. In Stufe ② erfolgt die **Propagation** des Elektrons unter Einfluss des Laserfeldes  $E_L$ , es wird zunächst vom Atom wegbeschleunigt bis es zu einer Feldumkehrung kommt, wodurch das Elektron einen entgegengerichteten Impulsübertrag erhält und wieder zurück zum Atom beschleunigt wird. Bei der **Rekombination** mit dem Atom in Stufe ③ kommt es zu einer Interferenz zwischen dem im Feld beschleunigten Elektron und dem Grundzustand des Atoms unter Aussendung eines EUV-Photons.

Zur Beschreibung der dabei ablaufenden Prozesse werden klassische Elektronen-Trajektorien  $z(t)$  im Rahmen eines eindimensionalen Modells unter Wirkung eines oszillierenden Laserfeldes  $E_L$  im numerischen Verfahren berechnet. Ein in  $z$ -Richtung linear polarisiertes Laserfeld kann beschrieben werden durch [42, S.165]

$$\vec{E}_L(t) = E_0 \cos(\omega_L t) \vec{n}_z \quad (1)$$

mit Feldamplitude  $E_0$  und Winkelfrequenz der Laserstrahlung  $\omega_L = 2\pi/T_L$  mit  $T_L$  als Periodendauer einer Schwingung. Die Bewegung eines Elektrons im Laserfeld  $E_L$  lässt sich unter Einbezug des 2. Newtonschen Gesetzes durch folgende Bewegungsgleichung beschreiben [42, S.167]:

$$\frac{d^2}{dt^2} z(t) = -\frac{e}{m_e} E_L(t) \quad (2)$$

mit Elektronenladung  $e$  und Elektronenmasse  $m_e$ . Bei dieser Überlegung wird die Wirkung durch das Coulombfeld vernachlässigt, ihr Einfluss im Hinblick auf die Transportzeiten der Elektronen wird in Kap. 6 im Rahmen eines ballistischen Modells ausführlich beschrieben. Unter der Annahme, dass der Photoionisationsprozess instantan abläuft, bei der das Elektron zum Zeitpunkt der Ionisation  $t_i$  am Ort  $x(t = t_i) = 0$  mit der Geschwindigkeit  $v(t = t_i) = 0$  startet, lässt sich seine Geschwindigkeit sowie Position als Funktion von  $t_i$  zu beliebigem Zeitpunkt  $t$  bestimmen zu [42, S.167]

$$v(t) = -\frac{eE_0}{m_e\omega_L} [\sin(\omega_L t) - \sin(\omega_L t_i)] \quad (3)$$

$$z(t) = -\frac{eE_0}{m_e\omega_L^2} ([\cos(\omega_L t) - \cos(\omega_L t_i)] + \omega_L(t - t_i) \sin(\omega_L t_i)) \quad (4)$$

Die Lösung der Bewegungsgleichung (2) erfolgt im numerischen Verfahren unter Verwendung einer für das Experiment typischen Kreisfrequenz  $\omega_L$  und Feldamplitude  $E_0$ . Im mittleren Bereich von Abbildung 1 sind die entsprechenden Trajektorien als Funktion von  $t/T_L$  dargestellt; zur besseren Übersicht wird hier die Photoionisation nur innerhalb des Zeitintervalls  $-0.25 < t_i/T_L < +0.25$  berücksichtigt, mit Photoionisationszeitpunkt  $t_i$ . Trajektorien aus diesem Zeitfenster werden außerdem in zwei Gruppen eingeteilt, bei den in grau eingefärbten Trajektorien handelt es sich um Elektronen, die zu den Zeiten  $-0.25 < t_i/T_L < 0$  ionisiert werden und deren kinetische Energie nicht ausreicht um die Ausgangslage  $z(t/T_L) = 0$  zu erreichen.

Somit tragen sie nicht zum Rekombinationsprozess bei, was qualitativ demonstriert, dass der HH-Prozess sehr ineffizient abläuft. Eine andere Situation ergibt sich für Elektronen, die sich entlang der grün markierten Trajektorien bewegen: Sie werden innerhalb des Zeitintervalls  $0 < t_i/T_L < +0.25$  ionisiert und besitzen hinreichend hohe kinetische Energien um zurück zum Atom zu gelangen und dort unter Aussendung eines EUV-Photons zu rekombinieren. Im Folgenden werden nur diejenigen Elektronen-Trajektorien betrachtet, die entscheidend zum Rekombinationsprozess beitragen. Die Energie der dabei emittierten EUV-Photonen ist gegeben durch [42, S.167]:

$$\hbar\omega_{EUV}(t) = U_{IP} + \frac{1}{2}m_e v^2(t) = U_{IP} + 2 \underbrace{\frac{(eE_0)^2}{4m_e\omega_L^2}}_{:=U_p} [\sin(\omega_L t) - \sin(\omega_L t_i)]^2 \quad (5)$$

mit innerem Potential  $U_{IP}$  und dem sogenannten *ponderomotiven Potential*  $U_p$ ; dieses Potential kann aufgefasst werden als die mittlere kinetische Energie, die bei der Propagation im Laserfeld  $E_L$  an das Elektron übertragen wird. Die grüne Farbabstufung in Abbildung 1 entspricht der kinetischen Energie der Elektronen zu Zeiten der Ionisation/Rekombination am Ort  $z = 0$  und ist im unteren Teil des Bildes in Form einer Verteilung getrennt für den Ionisations- sowie Rekombinationsprozess aufgetragen. Zur Bestimmung dieser Verteilungen existiert keine analytische Lösung, die numerische Lösung kann allerdings hinreichend gut durch folgende Funktion beschrieben werden [42, S.170]

$$\sin(\omega_L t_i) = \cos \left[ \frac{\pi}{2} \sin \left( \frac{1}{3} \omega_L t - \frac{\pi}{6} \right) \right] \quad (6)$$

$$\Rightarrow \omega_L t = \frac{\pi}{2} - 3 \sin^{-1} \left( \frac{2}{\pi} \omega_L t_i - 1 \right) \quad (7)$$

Die kinetische Energie der Elektronen zum Zeitpunkt der Photoionisation  $E_{kin,i}(t_i/T_L)$  bzw. Rekombination  $E_{kin}(t/T_L)$  kann aus Gleichung (5) und unter Einbezug von Gleichung (6/7) in Einheiten von  $U_p$  bestimmt werden zu [42, S.170]

$$\frac{E_{kin,i}}{U_p} = 2 \left[ \sin(\omega_L t) - \left( \cos \frac{\pi}{2} \sin \left( \frac{1}{3} \omega_L t - \frac{\pi}{6} \right) \right) \right]^2 \quad (8)$$

$$\frac{E_{kin}}{U_p} = 2 \left\{ \cos \left[ 3 \sin^{-1} \left( \frac{2}{\pi} \omega_L t_i - 1 \right) \right] - \sin(\omega_L t_i) \right\}^2 \quad (9)$$

Die entsprechenden Verteilungen der kinetischen Energien sind unten in Abbildung 1 dargestellt. Zu erkennen ist, dass ein zeitlich früher emittiertes Photoelektron zeitlich später rekombiniert. Im Vergleich dazu rekombiniert ein später emittiertes Elektron früher. Die Zeit, die ein Elektron im Laserfeld verweilt, hängt also kritisch von dem Ionisationszeitpunkt  $t_i$  ab. Damit lassen sich die unterschiedlichen Trajektorien in zwei Klassen unterteilen, in *kurze* und *lange* Trajektorien. Die maximal erreichte Photonenenergie wird als sogenannte Cutoff-Energie  $E_{Cutoff}$  bezeichnet; zur Erreichung dieser Energie muss das Photoelektron zum Zeitpunkt  $t_i/T_L = 0.05$  ionisiert werden und zum Zeitpunkt  $t/T_L = 0.7$  mit dem Atom rekombinieren. Für diese Trajektorien wird die dabei maximal erreichte Energie beschrieben durch [43, S.171]:

$$E_{Cutoff} = \hbar\omega_{Cutoff} = U_{IP} + 3.17U_p \quad (10)$$

Im vorliegenden Experiment liegen typische Cutoff-Energien im Bereich von  $E_{Cutoff} \approx 100$  eV und das Ionisationspotential des hier zum Einsatz kommenden Neon-Gases entspricht  $U_{IP} = 21.6$  eV [44, S.2]. Durch Einsetzen in Gleichung (10) folgt für das ponderomotive Potential  $U_p \approx 24.7$  eV.  $U_p$  kann auch ausgedrückt werden als [42, S.171]:

$$U_p[\text{eV}] = 9.33 \cdot 10^{-14} I_L \lambda_L^2 \quad (11)$$

mit Laserintensität  $I_L$  in der Einheit  $\text{W}/\text{cm}^2$  und Zentralwellenlänge  $\lambda_L$  in  $\mu\text{m}$ . Hieraus ist ersichtlich, dass höhere Cutoff-Energien durch Steigerung der Laserintensität sowie durch Erhöhung der Zentralwellenlänge erreicht werden können [45, 46].

### 1.1.1 EUV-Chirp

Die in Kap. 1.1 durchgeführte Berechnung der klassischen Elektronen-Trajektorien zeigt auf, dass die kinetische Energie der Elektronen kritisch von dem Ionisations- bzw. Rekombinationszeitpunkt abhängt und entsprechend Gleichung (5) lässt sich diese Korrelation auch auf die Photonenenergie der EUV-Strahlung übertragen. Daraus kann geschlossen werden, dass die erzeugte EUV-Strahlung durch den fundamentalen HH-Prozess eine nichtlineare Phase aufgeprägt bekommt. Bei dem ersten nichtlinearen Phasenterm handelt es sich um den sogenannten Chirp, dieser ist definiert als eine lineare Frequenzänderung als Funktion der Zeit. Dabei gilt  $d\omega_{EUV}(t)/dt \propto dE_{kin}(t)/dt$  und zeigt, dass die kurzen Trajektorien positiv gechirpt sind ( $dE_{kin}/dt > 0$ ), während die langen Trajektorien negativ gechirpt sind ( $dE_{kin}(t)/dt < 0$ ) [42, S.172]. Im Experiment lassen sich kurze und lange Trajektorien durch sogenanntes phase matching und räumliches Filtern selektieren [47, 48, 49]. Der EUV-Chirp kann durch Bestimmung der Steigungen aus den Energieverteilungen in Abbildung 1 abgeschätzt werden, wie das folgende Beispiel anhand der kurzen Trajektorien demonstriert. Als Ausgangssituation wird die zeitliche Ableitung von Gleichung (5) bestimmt [42, S.173]

$$\frac{1}{U_p} \frac{d}{dt} (\hbar\omega_{EUV}) = 4[\sin(\omega_L t) - \sin(\omega_L t_i)] \cdot \left[ \cos(\omega_L t) - \cos(\omega_L t_i) \frac{d}{dt} t_i \right] \cdot \frac{2\pi}{T_L} \quad (12)$$

Durch Verwendung von Gleichung (4) lässt sich  $\frac{d}{dt} t_i$  umschreiben zu [42, S.173]

$$\frac{d}{dt} t_i = \left( \frac{\partial t_i}{\partial t} \right)_x = \frac{-\left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_{t_i}}{\left( \frac{\partial x}{\partial t_i} \right)_t} = \frac{\sin(\omega_L t) - \sin(\omega_L t_i)}{\cos(\omega_L t_i)(\omega_L t - \omega_L t_i)} \quad (13)$$

Einsetzen von Gleichung (13) in Gleichung (12) führt zu [42, S.173]:

$$\frac{T_L}{U_p} \frac{d}{dt} (\hbar\omega_{EUV}) = 8\pi[\sin(\omega_L t) - \sin(\omega_L t_i)] \cdot \left[ \cos(\omega_L t) - \frac{\sin(\omega_L t) - \sin(\omega_L t_i)}{\omega_L t - \omega_L t_i} \right] \quad (14)$$

Im Fall der kurzen Trajektorien sind die maximalen Steigungen in den Energieverteilungen ( $\rightarrow$  Abbildung 1) zeitlich positioniert bei  $t_i = 0.107T_L$  und  $t = 0.55T_L$ . Eingesetzt in Gleichung (14) folgt [42, S.174]

$$\frac{T_L}{U_p} \frac{d}{dt} (\hbar\omega_{EUV}) = 14.43 \quad (15)$$

Der Chirp, im Folgenden als  $GDD$  bezeichnet (*engl. Group Delay Dispersion*), lässt sich somit ausdrücken durch [42, S.174]

$$GDD = \frac{dt}{d(\hbar\omega_{EUV})} = 0.069 \frac{T_L}{U_p} \quad (16)$$

Typische Periodendauer der Laserstrahlung eines Titan:Saphir-Lasers (*kurz: Ti:Sa*) liegt im Bereich von  $T_L = 2.67$  fs. Die Annahme einer Laserintensität von  $I_L = 3 \cdot 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> führt zu einem Chirp von  $GDD = 0.01$  fs/eV oder  $6.6 \cdot 10^{-3}$  fs<sup>2</sup> [42, S.174]. Da  $T_L = \lambda_L/c$ , gilt auch [42, S.174]

$$GDD[\text{fs/eV}] = 24.7 \cdot 10^{11} \frac{1}{I_L \lambda_L} \quad (17)$$

mit  $I_L$  in W/cm<sup>2</sup> und  $\lambda_L$  in  $\mu\text{m}$ . Demnach ließe sich der EUV-Chirp durch Erhöhung von  $I_L$  und  $\lambda_L$  kompensieren [50]. Ersteres kann experimentell durch Variation des Abstands zwischen Laserfokus und Gas-Medium realisiert werden, während eine Verlagerung von  $\lambda_L$  bei der Kreation des Weißlicht-Spektrums erreicht werden kann ( $\rightarrow$  Kap. 2). Denkbar wäre auch der Einsatz von dünnen Metallfolien mit noch ausreichend hoher EUV-Transmission, hierdurch sind allerdings nur geringfügige Veränderungen zu erwarten<sup>1</sup>. Im Fall der langen Trajektorien liegen die maximalen Steigungen zu den Zeitpunkten  $t = 0.85T_L$  und  $t_i = 0.0123T_L$  vor ( $\rightarrow$  Abb. 1), dies resultiert in [42, S.174]

$$GDD = -0.059 \frac{T_L}{U_p} \rightarrow GDD = -5.6 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^2 \quad (18)$$

Die bis hierher erfolgte Abschätzung des EUV-Chirps bezieht sich jeweils auf die extremale Steigung in den Energieverteilungen, in denen die  $GDD$  näherungsweise konstant ist. Außen davon ändert sich die Situation und ist in Abbildung 1 sowohl für die kurzen als auch für die langen Trajektorien in Einheiten von  $T_L/U_p$  demonstriert. Im Experiment wird die EUV-Intensität ausschließlich aus dem Cutoff-Bereich gefiltert ( $\rightarrow$  Kap. 1.2). Hier nimmt der Chirp sowohl für die kurzen als auch für die langen Trajektorien signifikant zu. Zusätzlich wächst der Anteil höherer Phasenordnungen wie beispielsweise die der dritten Dispersionsordnung  $TOD$  (*engl. Third Order Dispersion*) an ( $\rightarrow$  Abbildung 1, Krümmung im Chirp-Verlauf).

## 1.2 Erzeugung isolierter as-Pulse

Bislang wurde die HH-Erzeugung nur innerhalb einer Halbwelle des Laserfeldes betrachtet, im Fall eines zeitlich unendlich ausgedehnten oszillierenden Feldes führt der periodische Ablauf des HH-Prozesses in jeder Halbwelle zur Interferenz zwischen den HH und damit zur Entstehung eines HH-Spektrums. Für das as-Streaking Experiment wird exakt nur ein EUV-Puls benötigt, dies kann durch Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen erreicht werden. Das Laserfeld solcher Pulse kann im Idealfall beschrieben werden durch

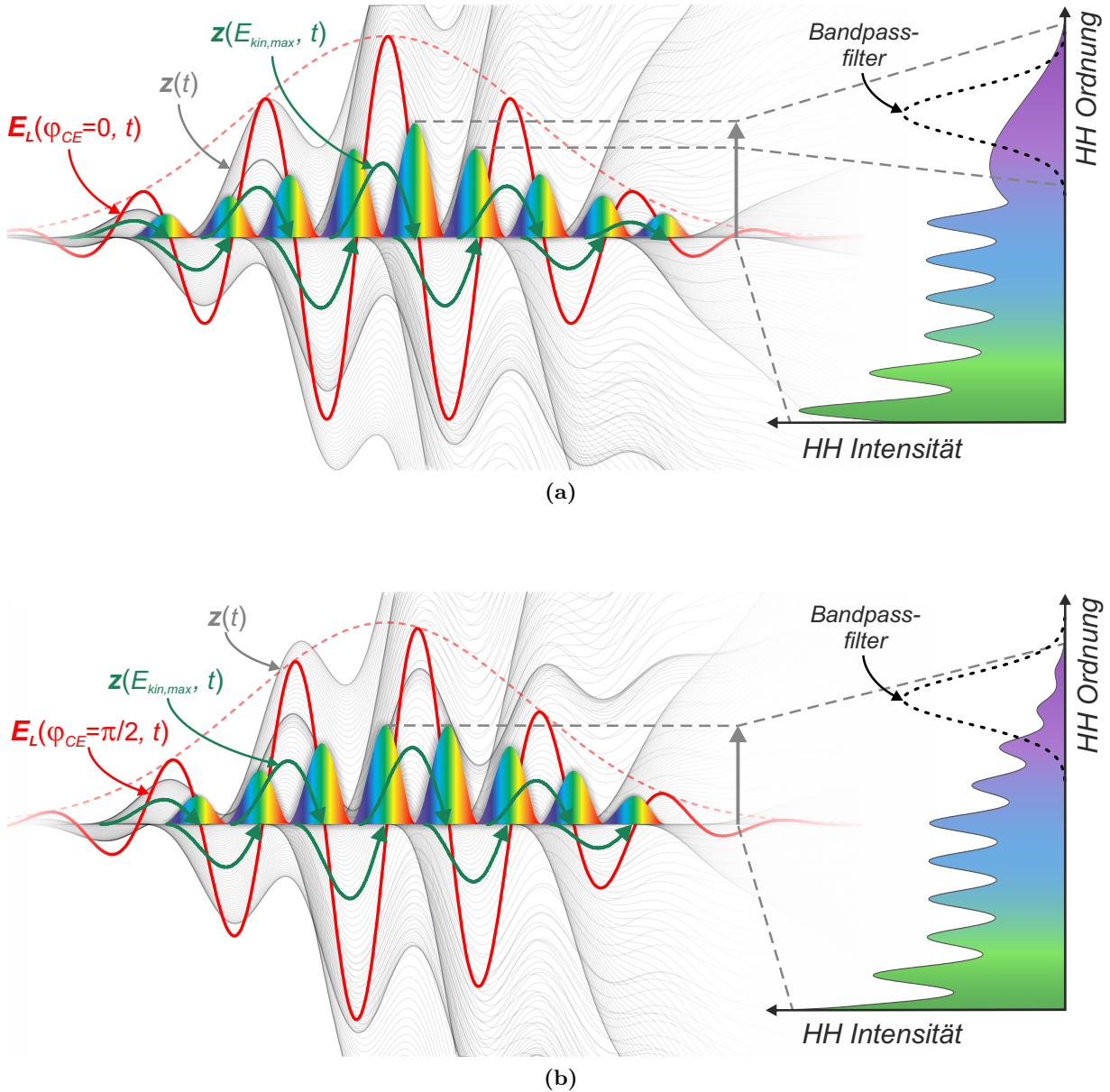
$$E_L(t) = E_0(t) \cos(\omega_L t + \varphi_{CE}) \quad (19)$$

Der erste Term  $E_0(t)$  beschreibt dabei die Einhüllende des Pulses und lässt sich bei Betrachtung von Gaußpulsen ausdrücken durch  $E_0(t) = E_0 e^{-4 \ln(2) (\frac{t}{\sigma})^2}$ , mit  $\sigma$  als die Breite<sup>2</sup> des Gaußpulses.

<sup>1</sup> Bsp.: Zr-Folie (150 nm)  $\rightarrow GDD[91 \text{ eV}] \approx -0.82 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^2$ , berechnet unter Verwendung von [51].

<sup>2</sup> Pulsdauer bezieht sich in vorliegender Arbeit auf die FWHM aus  $|E(t)|^2$  (*engl. Full Width at Half Maximum*).

Der zweite Term beschreibt die Oszillation, also die Trägerwelle unter der Einhüllenden mit der absoluten Phase  $\varphi_{CE}$ , welche die relative Lage zwischen der Einhüllenden und der Trägerwelle definiert (auch bezeichnet als *Carrier Envelope Phase*, kurz: *CEP*). Der Einsatz ultrakurzer Laserpulse in Kombination mit einer CE-Phasenkontrolle sowie eines Bandpassfilters erlaubt die Kreation von isolierten EUV-Pulsen und wird im Folgenden am Beispiel von Abbildung 2 beschrieben.



**Abbildung 2 – Einfluss der Carrier-Envelope-Phase auf Erzeugung Hoher Harmonischer:** 3-Stufen-Prozess der HH-Erzeugung läuft in jeder Halbwelle des Laserfeldes ab, wodurch ein HH-Spektrum kreiert wird. **(a)**  $\cos$ -CE-Phase ( $\varphi_{CE} = 0$ ): Ausprägung eines ausgezeichneten EUV-Intensitätsmaximums, HH-Modulation im Cutoff-Bereich des EUV-Spektrums bleibt aus und erlaubt Erzeugung eines isolierten EUV-Pulses durch Einsatz eines Bandpassfilters. **(b)**  $\sin$ -CE-Phase ( $\varphi_{CE} = \pi/2$ ): Modulierter Cutoff-Bereich ist geprägt durch die Interferenz von zwei identischen EUV-Pulsen und verhindert die Auswahl eines EUV-Einzelpulses.

Abbildung 2 veranschaulicht schematisch die Erzeugung der HH für zwei unterschiedliche CE-Phasen. Berechnung der Elektronen-Trajektorien erfolgt unter Verwendung der Bewegungsgleichung (2) und des Laserfeldes aus Gleichung (19).

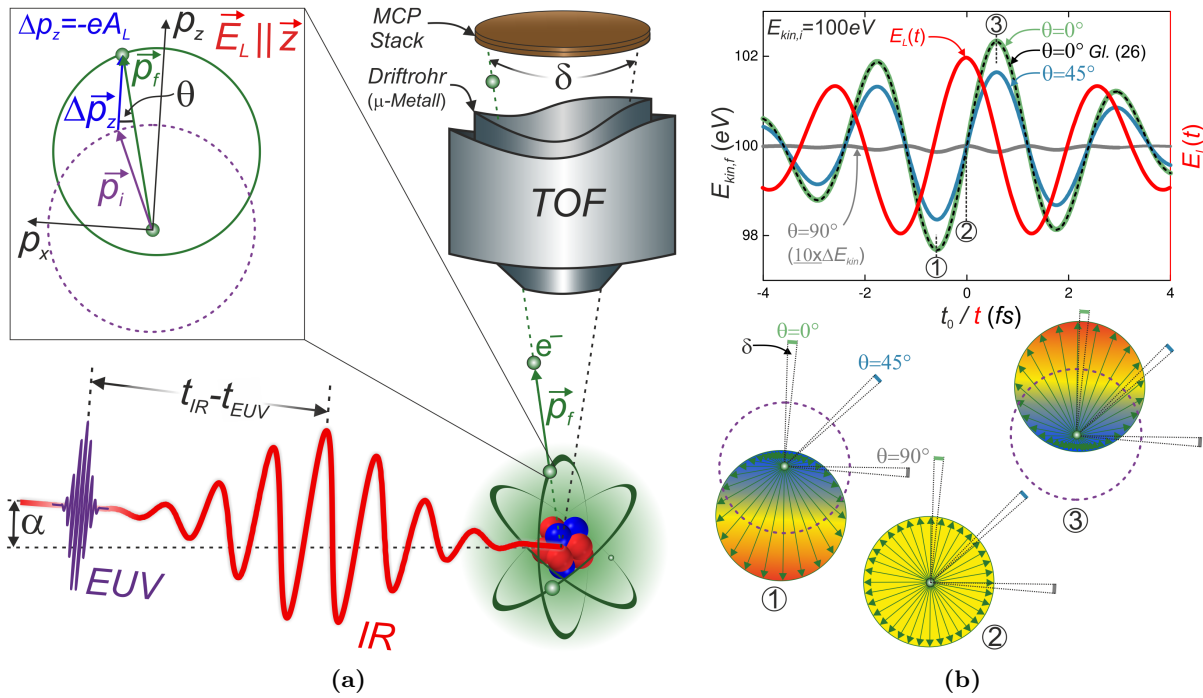


Fällt das Maximum der Trägerwelle mit dem Maximum der Einhüllenden des Laserfeldes zusammen, so wird diese Phasenlage ( $\varphi_{CE} = 0$ ) als die sogenannte cos-CE-Phase bezeichnet ( $\rightarrow$  Abbildung 2(a)). Entsprechend wird eine um  $\pi/2$ -phasenverschobene Trägerwelle ( $\varphi_{CE} = \pi/2$ ) als die sin-CE-Phase definiert ( $\rightarrow$  Abbildung 2(b)). Die entsprechenden Laserfelder  $E_L$  sind in rot dargestellt, in grün hervorgehoben sind die Elektronen-Trajektorien  $z(E_{kin,max}, t)$ , die zu den höchsten Rekombinationsenergien führen, die übrigen Trajektorien sind grau schattiert. Solange die Ionisierungsschwelle überschritten bleibt und das Atom noch nicht vollständig ionisiert ist, erfolgt der in Kap. 1.1 beschriebene 3-Stufen-Prozess in jeder Halbwelle des Laserfeldes und führt zur Entstehung eines sogenannten Attosekundenpulszuges [52]. Die Gauß-Pulse repräsentieren schematisch die Intensitäten der einzelnen EUV-Pulse, über den Farbverlauf ist ein EUV-Chirp angedeutet (hier  $GDD < 0 \rightarrow$  Kap. 1.1.1). Die erzeugten Photonenenergien der HH sind definiert durch das ganzzahlige<sup>3</sup> Vielfache der Energie der Fundamentalstrahlung. Das typische EUV-Spektrum ist jeweils rechts in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Es besitzt drei charakteristische Spektralbereiche: Der niederenergetische Spektralbereich wird beschrieben durch einen exponentiellen Abfall der EUV-Intensität in Abhängigkeit zunehmender Photonenenergie [43, S.397-398]. Der mittlere Spektralbereich ist dagegen ausgezeichnet durch einen sogenannten Plateau-Bereich konstanter Photonenenergie [43, S.397-398]. Bei Betrachtung höherer Photonenenergie bricht die EUV-Intensität ein und tendiert gegen Null im Fall der höchsten Photonenenergien [43, S.397-398] (Cutoff-Bereich  $\rightarrow$  Kap. 1.1). Durch den Vergleich der beiden unterschiedlichen CE-Phasen in Abbildung 2 wird deutlich, dass die höchsten EUV-Photonenenergien nur im Fall einer cos-CE-Phase erreicht werden. Die Kreation dieser hohen Photonenenergien basiert auf die Entstehung einer ausgezeichneten Halbwelle des Laserfeldes. Elektronen, die diese ausgezeichnete Halbwelle durchlaufen, führen zu den höchsten Rekombinationsenergien und damit zu höchsten EUV-Photonenenergien. Im Fall einer sin-CE-Phase existieren dagegen aus Symmetriegründen zwei EUV-Pulse identischer aber im Vergleich zur cos-CE-Phase geringerer Photonenenergie. Die unterschiedliche Wirkung der CE-Phase auf die HH-Erzeugung lässt sich durch charakteristische Veränderungen im HH-Spektrum nachweisen. Im Fall einer cos-CE-Phase bildet sich ein Kontinuum im Cutoff-Bereich aus, da die Interferenz zwischen den HH bei Betrachtung der hohen Energien ausbleibt ( $\rightarrow$  Abbildung 2(a)). Der energetisch ausgezeichnete EUV-Puls bleibt im Fall hoher Cutoff-Energien über einen bestimmten Energiebereich ausgezeichnet, wodurch die Interferenz zwischen den HH unterdrückt wird. Dabei gilt: Je kürzer der IR-Puls, desto stärker sind die einzelnen EUV-Pulse energetisch voneinander separiert, was wiederum in einem energetisch breiteren Kontinuumbereich resultiert. Eine andere Situation ergibt sich im Fall einer sin-CE-Phase ( $\rightarrow$  Abbildung 2(b)). Die Kreation von zwei identischen und energetisch ununterscheidbaren EUV-Pulsen führt auch bei Betrachtung der höchsten Cutoff-Energien zu einer Interferenz und damit zur Ausprägung von HH. Eine energetische Filterung des Cutoff-Bereichs durch den Einsatz eines Bandpassfilters erlaubt im Fall von hinreichend kurzen IR-Laserpulsen mit gleichzeitig kontrollierter cos-CE-Phase die Erzeugung von isolierten EUV-Pulsen ( $\rightarrow$  schwarz gestrichelte Kurve in Abbildung 2(a) rechts). Im Experiment können die Photonenenergien der erzeugten EUV-Strahlung bei gleichzeitig stabilisierter Wellenform des Laserfeldes gemessen werden, die hierfür verwendete Technik ist in Kap. 2.2.2 beschrieben.

<sup>3</sup> HH-Erzeugung in Gasen führt zur Entstehung ungeradzahlgiger HH, die geradzahlgigen HH werden aufgrund der Inversionssymmetrie durch destruktive Interferenz ausgelöscht [53, S.84-86]. Festkörpertargets besitzen dagegen keine Inversionssymmetrie, was die Ausprägung von geraden als auch ungeraden HH erklärt [54].

### 1.3 as-Streaking-Methode

Im Folgenden wird die Bewegung eines Elektrons im Laserfeld am Beispiel eines as-Streaking-Experimentes in der Gasphase für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Messgeometrie mathematisch beschrieben. Im Anschluss daran wird der in Kap. 1.2 beschriebene Einfluss der CE-Phase bei der Erzeugung der Hohen Harmonischen im Hinblick auf das Streaking-Experiment betrachtet. Zum Abschluss an das Kapitel erfolgt eine Diskussion über den Einfluss eines EUV-Chirps auf das Streaking-Experiment. In Abbildung 3(a) ist das Messprinzip veranschaulicht:



**Abbildung 3** – Messprinzip am Beispiel eines as-Streaking-Experimentes in der Gasphase: (a) Photoemission durch Anregung mit EUV-Licht ( $\alpha = 5^\circ$ ) und Streaking der Photoelektronen im IR-Laserfeld ( $\vec{E}_L \parallel \vec{z}$ ). Die Detektion der Photoelektronen erfolgt im TOF-Spektrometer unter einem Öffnungswinkel von  $\delta = 2.5^\circ$ . Der finale Impulsübertrag  $\vec{p}_f$  ist gegeben durch den Anfangsimpuls  $\vec{p}_i$  und den Impulsübertrag  $\Delta\vec{p}_z$  durch das Laserfeld  $\vec{E}_L$  mit Winkel  $\theta$  zwischen der Laserpolarisation und  $\vec{p}_f$  (adaptiert aus [13]). (b)  $E_{kin,f}$  für  $\theta = 0^\circ, 45^\circ$  und  $90^\circ$  nach Gleichung (25) sowie die Näherung nach Gleichung (26) für  $\theta = 0^\circ$  ( $\Delta E_{kin}$  im Fall von  $\theta = 90^\circ$  ist mit Faktor 10 multipliziert, graue Kurve). Unten sind für verschiedene Zeitpunkte ①–③ jeweils der finale Impuls  $\vec{p}_f$  schematisch für den Vollwinkel veranschaulicht (adaptiert aus [18]).

Im vorliegenden as-Streaking-Experiment werden Photoelektronen durch Bestrahlung mit EUV-Licht unter dem Winkel von  $\alpha = 5^\circ$  zwischen der Horizontalen und des Laserstrahls angeregt und erhalten einen Anfangsimpuls, der gegeben ist durch  $p_i = \sqrt{2m_e(\hbar\omega_{EUV} - E_{bin})}$  mit der EUV-Photonenenergie  $\hbar\omega_{EUV}$  und Bindungsenergie  $E_{bin}$  [42, S.35]. Im nächsten Schritt erfahren die Photoelektronen einen Impulsübertrag  $\Delta\vec{p}_z$  durch das IR-Laserfeld  $\vec{E}_L$  in  $z$ -Richtung der Laserpolarisation. Gegeben durch die Verzögerung  $t_{IR} - t_{EUV}$  der beiden Pulse werden die Elektronen entweder beschleunigt oder abgebremst. Eine systematische Variation von  $t_{IR} - t_{EUV}$  erlaubt somit eine Rekonstruktion des Laserfeldes. Die Erfassung des Messsignals erfolgt unter Verwendung eines Flugzeitspektrometers (*engl. Time-of-Flight, kurz: TOF*), dessen Aufbau in Kap. 2.2.3 beschrieben ist.

Die klassische Bewegung eines Elektrons im Laserfeld wurde bereits in Kap. (1.1) am Beispiel der HH-Erzeugung eingeführt und wird im Folgenden im Hinblick auf die Detektionsgeometrie und der daraus zu erwartenden Energieverschiebung  $\Delta E_{kin}$  näher betrachtet.

Die Beziehung zwischen Laserfeld  $\vec{E}_L$  und Vektorpotential  $\vec{A}_L$  ist nach dem Faraday'schen Induktionsgesetz  $\nabla \times \vec{E}_L(t) = -\frac{d}{dt}\vec{B}_L(t)$ , wobei  $\vec{B}_L = \nabla \times \vec{A}_L$  die magnetische Induktion bzw. Flussdichte ist, wie folgt gegeben [42, S.35]

$$\nabla \times \vec{E}_L(t) = -\frac{d}{dt}(\nabla \times \vec{A}_L(t)) = -\nabla \times \left(\frac{d}{dt}\vec{A}_L(t)\right) \quad (20)$$

$$\Rightarrow \vec{E}_L(t) = -\frac{d}{dt}\vec{A}_L(t) \quad (21)$$

Durch Einsetzen in die Bewegungsgleichung (2) lässt sich die Impulsänderung  $\Delta\vec{p}$  ausdrücken durch [42, S.35]:

$$\frac{d}{dt}\vec{p}(t) = e\frac{d}{dt}\vec{A}_L(t) \quad (22)$$

$$\Rightarrow \Delta\vec{p} = \vec{p}(t) - \vec{p}(t_0) = e(\vec{A}_L(t) - \vec{A}_L(t_0)) = -e\vec{A}_L(t_0) \quad (23)$$

mit unterer Integralgrenze  $t_0$  im Sinne des Emissionszeitpunktes eines Elektrons in das Laserfeld  $\vec{E}_L$ . Des Weiteren kann im Hinblick auf die experimentelle Situation für die obere Integralgrenze  $\lim_{t \rightarrow \infty} \vec{A}_L(t) = 0$  angenommen werden [42, S.35].

Im Folgenden wird nur die  $z$ -Komponente entsprechend der Polarisationsrichtung des Laserfeldes gemäß Gleichung (19) betrachtet ( $\vec{E}_L \parallel \vec{z}$ ). Unter der Annahme  $dE_0/dt \ll E_0\omega_L$  [24] (adiabatische Approximation) lässt sich Gleichung (23) wie folgt erweitern [24]

$$\begin{aligned} \Delta p_z(t_0) &= -eA_L(t_0) = -e \int_{t_0}^{\infty} E_0(t) \cos(\omega_L t + \varphi_{CE}) dt \\ &\approx \frac{eE_0(t_0)}{\omega_L} \sin(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) = \sqrt{4U_p(t_0)m_e} \sin(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) \end{aligned} \quad (24)$$

mit  $U_p(t_0)$  als das in Kap. (1.1) eingeführte ponderomotive Potential. Die Beschreibung des finalen Impulses  $p_f$  erfolgt unter Anwendung der trigonometrischen Beziehung  $\vec{p}_f^2 = (\vec{p}_i + \Delta\vec{p}_z)^2 \rightarrow p_f^2 = p_i^2 + 2p_f\Delta p_z \cos\theta - \Delta p_z^2$  mit Winkel  $\theta$  zwischen der Laserpolarisation und dem finalen Impuls  $p_f$  ( $\rightarrow$  Abbildung 3(a)). Unter Einbezug dieser Beziehung lässt sich die finale kinetische Energie in erster Näherung darstellen als [55]:

$$\begin{aligned} E_{kin,f} &= \frac{p_f^2}{2m_e} \approx E_{kin,i} + 2U_p(t_0) \cos(2\theta) \sin^2(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) \\ &\quad + \sqrt{8U_p(t_0)E_{kin,i}} \cos(\theta) \sin(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) \end{aligned} \quad (25)$$

Dabei ist die kinetische Energie der Elektronen im Anfangszustand  $E_{kin,i}$  (vor Wechselwirkung mit  $E_L$ ) nur durch die EUV-Anregungsenergie  $\hbar\omega_{EUV}$  und Bindungsenergie  $E_{bin}$  definiert<sup>4</sup>.

Gleichung (25) macht deutlich, dass die laserinduzierte Oszillation der finalen kinetischen Energie  $E_{kin,f}$  sowohl vom Zeitpunkt  $t_0$  des emittierten Elektrons als auch von der experimentellen Geometrie abhängt.

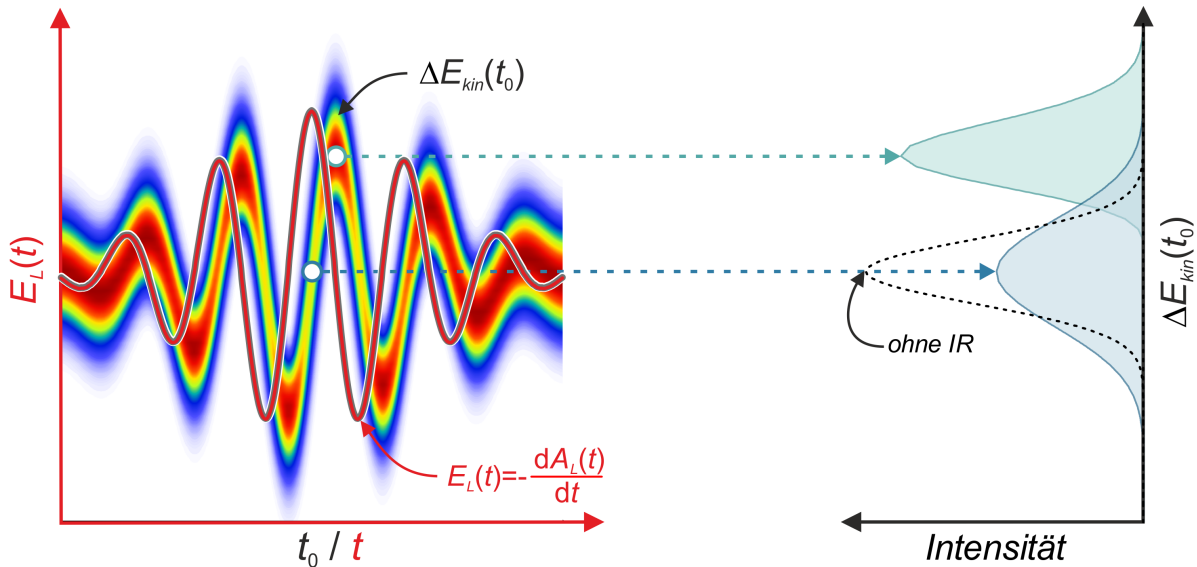
<sup>4</sup>  $E_{kin,i} = \frac{p_i^2}{2m_e} = \frac{2m_e(\hbar\omega_{EUV} - E_{bin})}{2m_e} = \hbar\omega_{EUV} - E_{bin}$ .

Eine Beispielrechnung unter Anwendung von Gleichung (25) für unterschiedliche Messgeometrien ( $\theta = 0^\circ, 45^\circ$  und  $90^\circ$ ) ist in Abbildung 3(b) für  $E_{kin,i} = 100$  eV demonstriert (angewendet werden hierfür dem Experiment entsprechend vergleichbare IR-Pulsparameter). Die Betrachtung einer zur Laserpolarisation senkrechten Detektion der Photoelektronen ( $\theta = 90^\circ$ ) führt zu einer Streaking-Kurve, welche mit der doppelten Laserfrequenz  $2\omega_L$  oszilliert und in Richtung niedriger kinetischer Energie verschiebt [17, 18] ( $\rightarrow$  graue Kurve in Abb. 3(b)). Im vorliegenden Experiment führt der flache Auftreffwinkel auf die Probenoberfläche von nur  $\alpha = 5^\circ$  sowie der geringe Öffnungswinkel des TOF-Spektrometers von nur  $\delta = 2.5^\circ$  zu  $\theta \lesssim 6^\circ$  und kann daher vernachlässigt werden. Die Annahme, dass nur Elektronen in Richtung der Laserpolarisation  $\theta = 0^\circ$  detektiert werden, führt zu einer maximalen Energieverschiebung ( $\rightarrow$  grüne Kurve in Abb. 3(b)). Unter der Bedingung  $E_{kin,i} = \hbar\omega_{EUV} - E_{bin} \gg U_p$ , welche im vorliegenden Experiment erfüllt ist ( $\rightarrow$  Kap. 1.1), lässt sich im Fall von  $\theta = 0^\circ$  eine Vereinfachung der Gleichung (25) vornehmen [24]:

$$\Delta E_{kin}(t_0) = E_{kin,f} - E_{kin,i} \approx \sqrt{8U_p(t_0)E_{kin,i}} \sin(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) \quad (26)$$

Der Vergleich zwischen der grünen und der schwarz gestrichelten Kurve in Abbildung 3(b) demonstriert, dass diese Näherung entsprechend der experimentellen Parameter hinreichend gut erfüllt wird. Unten in Abbildung 3(b) sind entsprechende Impulsverteilungen  $\vec{p}_f$  schematisch angedeutet und demonstrieren für drei unterschiedliche Zeitpunkte ①-③ den zu erwartenden Impulsübertrag durch das Laserfeld entsprechend unterschiedlicher Messgeometrien ( $\theta = 0^\circ, 45^\circ$  und  $90^\circ$ ).

In der bisherigen Beschreibung wurde die zeitliche Auflösung des EUV-Pulses außer Acht gelassen, Abbildung 4 zeigt eine Streaking-Simulation unter Verwendung einer Zentralwellenlänge von  $\lambda_L = 800$  nm und einer IR-Pulsdauer von 6 fs sowie unter Annahme eines bandbreite-begrenzten EUV-Pulses mit einer Pulsdauer von etwa 320 as.



**Abbildung 4 – Prinzip der Attosekunden-Streaking-Methode:** Links - Streaking-Spektrogramm, in rot ist das Laserfeld  $E_L$  gegenübergestellt. Rechts ist für zwei unterschiedliche Zeitpunkte  $t_0$  der jeweilige Photoelektronenpeak dargestellt, die schwarz-gestrichelte Linie repräsentiert den Fall ohne IR-Feld. (Streaking-Kurve simuliert unter Verwendung von [56]).

Für die Simulation wird das Programm *Attogram* [56] verwendet, das auf einen FROG-Algorithmus (*engl. Frequency-Resolved Optical Gating*) basiert und eine Rekonstruktion von Streaking-Messungen ermöglicht, wodurch sowohl Pulseigenschaften des IR- als auch des EUV-Pulses ermittelt werden können [57, 58, 59]. Rechts in Abbildung 4 ist für zwei unterschiedliche Zeitpunkte  $t_0$  der jeweilige Photoelektronenpeak dargestellt. Zu erkennen ist eine Peakverbreiterung in den Nulldurchgängen der Streaking-Kurve, welche einerseits von der EUV-Pulsdauer abhängt, wobei dieser Effekt mit Erhöhung der EUV-Pulsdauer zunimmt und andererseits skaliert diese Größe mit der Feldamplitude  $E_0$  des Laserfeldes und erreicht daher die maximale Verbreiterung zum Zeitpunkt der maximalen Feldstärke ( $\rightarrow$  blau schattierter Photoelektronenpeak in Abbildung 4).

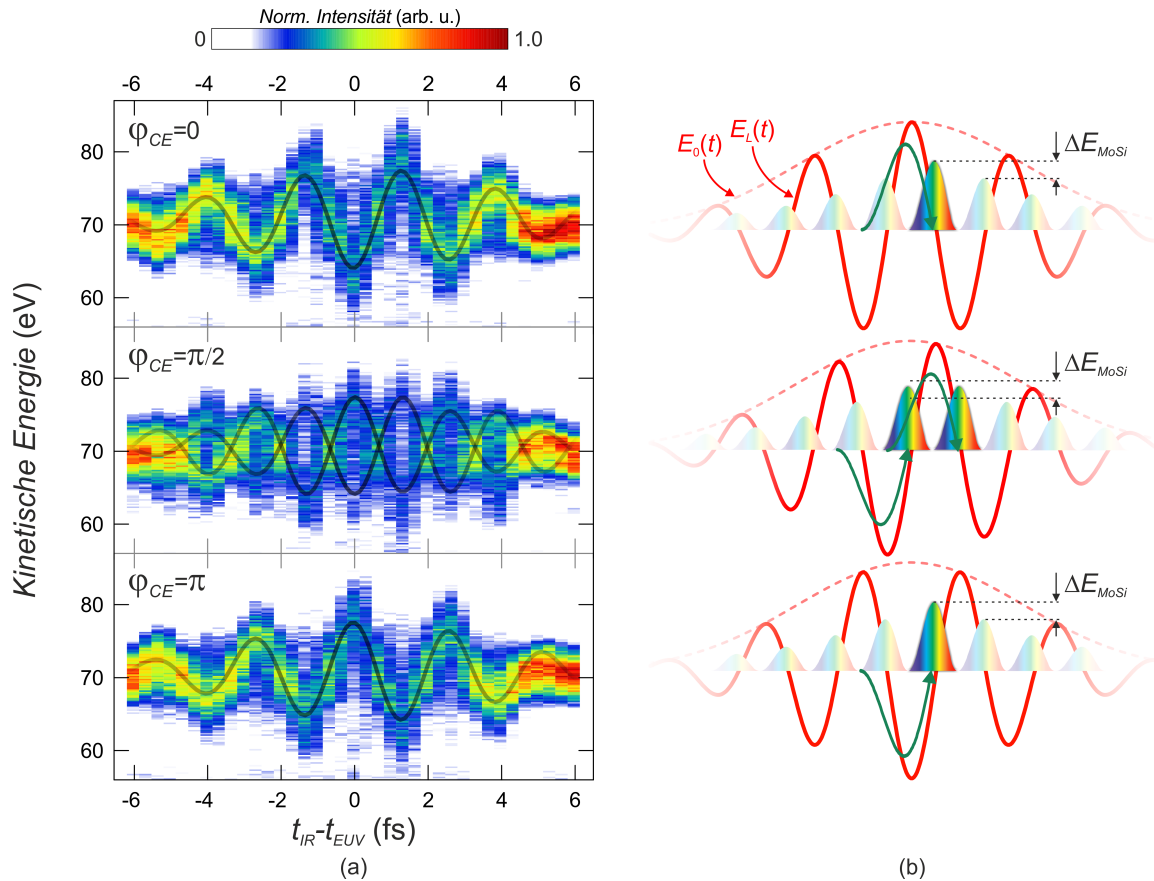
Die schwarz gestrichelte Linie in Abbildung 4 repräsentiert den Fall ohne das IR-Feld, die Peakbreite ist hier definiert durch die Faltung der Anregungslinie mit der transmittierten EUV-Intensität durch den Bandpass-Filter. Zur Filterung isolierter EUV-Pulse kommt im Experiment ein Molybdän-Silizium (MoSi) Multilayer-Spiegel zum Einsatz. Dieser besitzt eine Bandbreite von etwa 6.1 eV (Details in Kap. 2.2.3), nach dem Zeit-Bandbreiteprodukt für gaußförmige Pulse gilt [60, S.334]

$$(\Delta t \cdot \Delta \nu)_{FWHM} = \frac{2 \cdot \ln 2}{\pi} \approx 0.4413 \quad (27)$$

Dieser Zusammenhang macht deutlich, dass die Reduzierung der Pulsdauer einhergeht mit gleichzeitiger Erhöhung der spektralen Bandbreite. Daraus folgt, dass durch die Verwendung des MoSi-Spiegels eine bandbreite-begrenzte Pulsdauer von etwa 300 as erreicht werden kann. Die Wahl einer geeigneten Bandbreite für das Experiment geht daher immer einher mit einem Kompromiss zwischen Zeit- und Energieauflösung. Letztlich wird diese Größe durch die beabsichtigten experimentellen Untersuchungen bzw. von den zu untersuchenden Systemen bestimmt. Eine Erhöhung der Energieauflösung kann nur bis Erreichen eines kritischen Wertes erfolgen, das ist dann der Fall, wenn es aufgrund des größeren Zeitfensters zur Interferenz elektronischer Wellenpakete, die aus benachbarten Halbwellen des Laserfeldes erzeugt wurden, kommt [61]. In diesem Fall kann die Bestimmung der Peaklagen nicht mehr gewährleistet werden. Es sei auch erwähnt, dass die exakte Wiedergabe des Vektorpotentials aus den Energieverschiebungen nur im Fall eines scharfen Delta-Peaks in der Zeitdomäne als exakt betrachtet werden kann.

### 1.3.1 Einfluss der Carrier-Envelope-Phase

Der Einfluss einer CE-Phase auf die Erzeugung von Hohen Harmonischen wurde in Kap. 1.2 diskutiert, ihre Relevanz im Hinblick auf das as-Streaking-Experiment wird im Folgenden am Beispiel von Streaking-Messungen in der Gasphase erläutert. In Abbildung 5(a) sind für unterschiedliche CE-Phasen ( $\varphi_{CE} = 0, \pi/2, \pi$ ) die Energieverschiebungen des Neon 2p Peaks als Funktion der relativen Verzögerung  $t_{IR} - t_{EUV}$  zwischen IR- und EUV-Puls aufgetragen [37].



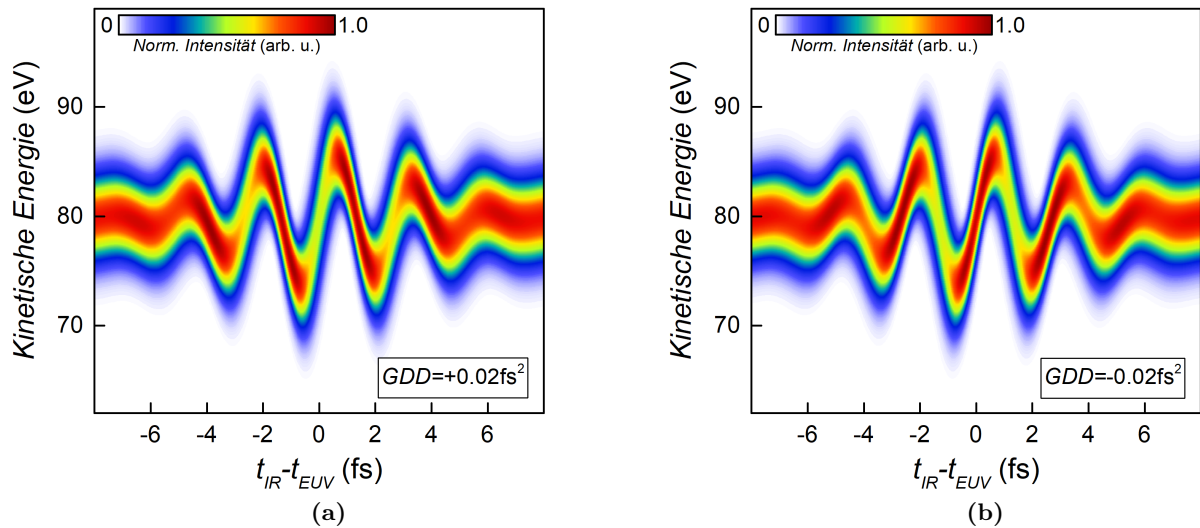
**Abbildung 5 – Einfluss der CE-Phase am Beispiel von as-Streaking-Experimenten an Neon:**  
**(a)** Streaking des Neon 2p Peaks für unterschiedliche CE-Phasen  $\varphi_{CE} = 0, \pi/2, \pi$  [37] (mittlere Energieverschiebung schematisch zur Augenführung eingezeichnet). **(b)** Vereinfachte Darstellung des zugehörigen HH-Prozesses.

Die spektrale Filterung bei den höchsten Photonenenergien erfolgt im Experiment unter Verwendung des Molybdän-Silizium Multilayer-Spiegels mit einer Bandbreite von  $\Delta E_{MoSi} = 6.1$  eV und ermöglicht im Fall einer cos-CE-Phase ( $\varphi_{CE} = 0$ ) die Kreation eines isolierten as-Pulses, was zu einer sauberen Auflösung der Streaking-Kurve führt<sup>5</sup>. Äquivalente Situation ergibt sich im Fall einer  $\pi$ -phasenverschobenen CE-Phase. Dagegen führt die sin-CE-Phase ( $\varphi_{CE} = \pi/2$ ) zu zwei um  $\pi$ -phasenverschobenen und überlagerten Streaking-Kurven, da in diesem Fall zwei identische Halbwellen des IR-Feldes maximaler Feldstärke vorliegen und dementsprechend zwei identische EUV-Pulse maximaler Photonenenergie in einem Abstand zueinander von  $\pi$  erzeugt werden. Diese Messungen verdeutlichen die Notwendigkeit einer CE-Phasenkontrolle für ein erfolgreiches Streaking-Experiment.

<sup>5</sup> Bei genauem Hinsehen ist in Abbildung 5(a) neben der Hauptoszillation eine um  $\pi$ -phasenverschobene schwache Oszillation zu erkennen. Hierbei handelt es sich um eine zweite Oszillation, die durch einen zweiten as-Puls erzeugt wurde. Grund hierfür war ein zu dem Zeitpunkt noch zu langer IR-Puls.

### 1.3.2 Einfluss eines EUV-Chirps

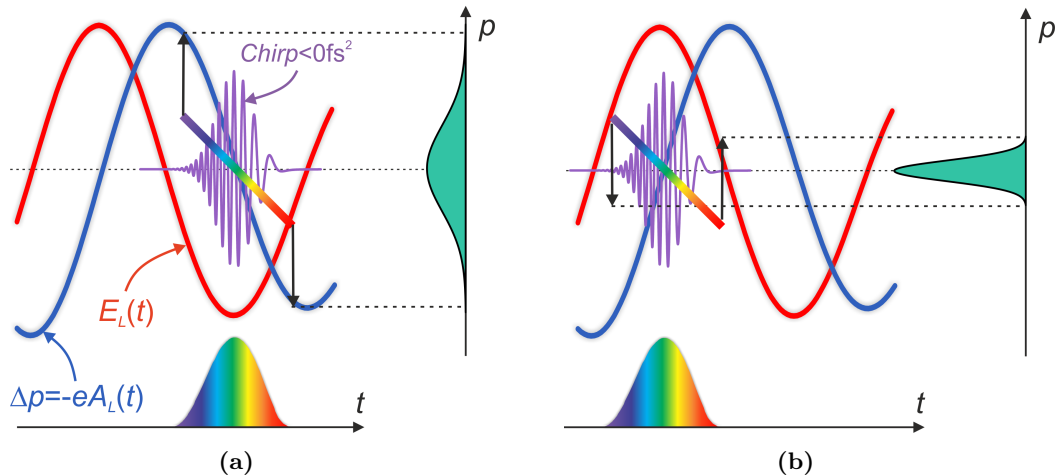
Im Experiment wird die EUV-Phase maßgeblich durch Prozesse bei der HH-Erzeugung ( $\rightarrow$  Kap. 1.1.1) beeinflusst. Zudem werden durch den Einsatz von metallischen EUV-Filtern und dem EUV-Multilayer-Spiegel zusätzliche Phasenbeiträge aufgeprägt. Der Einfluss eines EUV-Chirps auf das Streaking-Experiment ist in der Literatur gut bekannt und wurde in [62, 63, 64] durch Verwendung von EUV-Spiegeln mit unterschiedlichem Chirp-Anteil systematisch im Rahmen von Streaking-Experimenten untersucht. Für ein besseres Verständnis wird hier der dabei zugrunde liegende Effekt bei der Wechselwirkung eines gechirpten elektronischen Wellenpaketes mit dem Laserfeld qualitativ beschrieben. In Abbildung 6 sind Streaking-Kurven für den Fall eines EUV-Chirps von  $\pm 0.02 \text{ fs}^2$  simuliert:



**Abbildung 6 – Einfluss eines EUV-Chirps auf das as-Streaking-Experiment:** Angenommen ist ein IR-Puls mit einer Zentralwellenlänge von  $\lambda_L = 800 \text{ nm}$  und einer Pulsdauer von  $5 \text{ fs}$ , der Attosekundenpuls besitzt eine bandbreite-begrenzte Pulsdauer von  $FWHM_{EUV} \approx 318 \text{ as}$  und wird durch den Chirp auf  $363 \text{ as}$  verbreitert. (a)  $GDD = +0.02 \text{ fs}^2$  (b)  $GDD = -0.02 \text{ fs}^2$  (Simulationen unter Verwendung von [56]).

In Kap. 1.3 konnte gezeigt werden, dass bei Betrachtung eines bandbreite-begrenzten EUV-Pulses das Zusammenspiel zwischen der zeitlichen Breite des Wellenpaketes und Wechselwirkung mit dem Laserfeld zu einer symmetrischen Peakverbreiterung zu Zeiten der Nulldurchgänge der Streaking-Kurve führt, was in einer Peakbreiten-Oszillation entsprechend der doppelten Laserfrequenz  $2\omega_L$  als Funktion der Zeit resultiert ( $\rightarrow$  Abbildung 4). Diese Situation ändert sich bei Betrachtung von gechirpten Wellenpaketen: Simulationen in Abbildung 6 zeigen, dass im Fall eines positiven EUV-Chirps die Peakbreiten zu Zeitpunkten positiver/negativer Steigungen der Streaking-Kurve verbreitert/verschmälert werden, dieses Verhalten wird im Fall eines negativen Chirps invertiert. Die Ursache hierfür wird in Abbildung 7 am Beispiel eines negativ gechirpten Pulses und für zwei unterschiedliche Zeitpunkte relativ zum Laserfeld erklärt. In rot dargestellt ist das Laserfeld  $E_L(t)$  und in blau der Impulsübertrag  $\Delta p = -e \cdot A_L(t)$ . Rechts auf der vertikalen Achse ist die resultierende Impulsverteilung der Photoelektronen für den jeweiligen Spezialfall veranschaulicht. Der EUV-Puls befindet sich in beiden Fällen in den Nulldurchgängen von  $\Delta p$ , in (a) zum Zeitpunkt negativer Steigung und in (b) zum Zeitpunkt positiver Steigung von  $\Delta p$ .

Bei der Photoemission wird die EUV-Phase auf die elektronischen Wellenpakete aufgeprägt, was dazu führt, dass Elektronen innerhalb eines Wellenpaketes unterschiedliche Impulsüberträge als Funktion der Zeit erfahren. Die Intensität des gechirpten elektronischen Wellenpaketes ist auf der Zeitachse dargestellt, der Chirp ist durch den Farbverlauf und den schrägen Balken angedeutet.



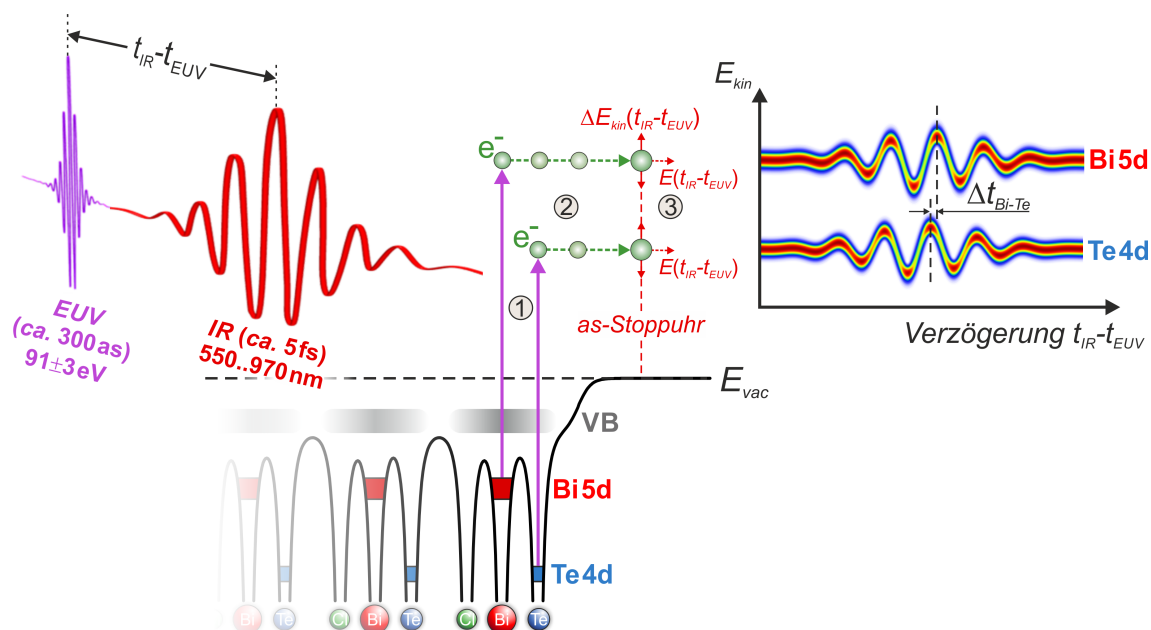
**Abbildung 7 – Einfluss eines negativ gechirpten EUV-Pulses auf Impulsübertrag  $\Delta p$ :** (a) Verbreiterung (b) Verschmälerung (Schematische Darstellung, adaptiert aus [62])

Im Fall einer linearen EUV-Phase werden die elektronischen Wellenpakete durch das Laserfeld  $E_L$  in allen Nulldurchgängen von  $\Delta p$  gleichermaßen verbreitert. Der Effekt der Verbreiterung ist unabhängig vom Vorzeichen der Steigung von  $\Delta p$ . Die maximalen Verbreiterungen werden dabei immer in den Nulldurchgängen erreicht, während in den Umkehrpunkten von  $\Delta p$  die Peakbreiten minimal verbreitert werden. Die Annahme eines gechirpten Wellenpaketes führt jedoch zu unterschiedlichen Verbreiterungen für die betrachteten Fälle (a) und (b) in Abbildung 7. Der Fall in (a) entspricht der maximalen Verbreiterung und kann wie folgt erklärt werden: Durch den Chirp besitzt die eine Hälfte des elektronischen Wellenpaketes einen höheren Impuls ( $p > p_0$ ), während die andere Hälfte des Wellenpaketes ( $p < p_0$ ) einen entsprechend geringeren Impuls besitzt; diese Ausgangssituation führt zu einer durch den Chirp charakteristischen Verbreiterung, welche unter Berücksichtigung der natürlichen Verbreiterung ( $GDD = 0$ ) an Größe gewinnt ( $\rightarrow$  Abbildung 7(a)). Die Situation in Abbildung 7(b) führt zu einem gegenläufigen Effekt: Der Anteil des elektronischen Wellenpaketes, der durch den Chirp höhere Impulse aufgeprägt bekommt, erfährt durch den Effekt der natürlichen Verbreiterung Impulsüberträge in die entgegengesetzte Richtung, was zu einer Stauchung der Impulsverteilung führt. Entsprechend dazu wird auch die andere Hälfte des Wellenpaketes aufgrund des Vorzeichenwechsels gestaucht. Zusammenfassend konnte qualitativ gezeigt werden, dass im Fall (a) die Verbreiterung durch den Chirp unter Berücksichtigung der natürlichen Verbreiterung verstärkt wird, während im Fall (b) die natürliche Verbreiterung den Effekt durch den Chirp wieder kompensiert. Aus Symmetriegründen wird im Fall eines positiven EUV-Chirps der gegenläufige Effekt erzielt. Diese Verbreiterung/Verschmälerung kann zu zusätzlichen Schwierigkeiten bei der Auswertung der Streaking-Spektrogramme führen, deren Auswirkungen auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wird in Kap. 5.4 untersucht.



## 1.4 as-Streaking an Festkörperoberflächen

Die bisherige Darstellung der as-Streaking Methode erfolgte unter Betrachtung eines isolierten Atoms. Experimente an Festkörperoberflächen sind mit zusätzlichen Rahmenbedingungen verknüpft; dabei spielt die Sicherstellung von sauberen Oberflächen eine entscheidende Rolle, dies betrifft die Probenpräparation sowie die Herstellung von UHV-Bedingungen. Zusätzlich führt die inelastische Elektronenstreuung zu einem signifikanten Beitrag im Photoelektronensignal und erschwert die Behandlung der Untergrundkorrektur. Ebenso ist die Interpretation der Messergebnisse mit zusätzlichen Schwierigkeiten verknüpft. Während man im Fall von Gasphasenexperimenten davon ausgeht, dass die Photoelektronen in einfache Kontinuums-Zustände angeregt werden, erfolgt die Anregung im Fall von Festkörpern in Bandzustände, welche sich aufgrund der Interaktion des Vielelektronensystems mit dem periodischen Potential des Kristallgitters ausbilden.



**Abbildung 8 – 3-Stufen-Modell der Photoemission am Beispiel von as-Streaking-Experimenten an BiTeCl:** ① Photoemission durch Anregung mit EUV-Licht (Pulsdauer ca. 300 as, Zentralenergie  $91 \pm 3$  eV). ② Elektronentransport zur Oberfläche des Festkörpers. ③ Transmission durch Potentialbarriere und Interaktion mit IR-Licht (Pulsdauer ca. 5 fs, Spektralbereich 550..970 nm) an Festkörper-Vakuum-Grenzfläche und Aufprägung eines "Zeitstempels"  $\leftrightarrow$  Impulsübertrag des IR-Laserfeldes als Funktion der relativen Verzögerung  $t_{IR} - t_{EUV}$  erzeugt eine Änderung der kinetischen Energie  $\Delta E_{kin}$  entsprechend der Oszillation des Laserlichtes.

Phänomenologisch lässt sich der Photoemissionsprozess im Rahmen eines 3-Stufen-Modells beschreiben, welches 1964 von Berglund und Spicer eingeführt worden ist [65, 66]. In diesem intuitiven Bild wird der Photoemissionsprozess als ein Volumeneffekt aufgefasst, der in drei zeitlich hintereinander ablaufende Stufen zerlegt werden kann. Daraus erschließt sich, dass der Wellencharakter der Elektronen außer acht gelassen wird und damit auch jegliche Interferenzeffekte elektronischer Wellenpakete. Sie finden aber im Rahmen eines 1-Stufen-Modells Beachtung, welches aus der LEED-Theorie hervorgeht [67, 68]. Abbildung 8 veranschaulicht das 3-Stufen-Modell am Beispiel eines as-Streaking-Experimentes an dem Schichtkristall BiTeCl. In diesem Modell wird der vollständig kohärente quantenmechanische Prozess in einzelne nicht-kohärente Prozesse zerlegt, die wie folgt nacheinander ablaufen:

- ① In erster Stufe werden Photoelektronen aus unterschiedlichen Atomen durch einen extrem kurzen Lichtpuls, hier mit einer Pulsdauer von 300 as und einer Zentralenergie von 91 eV, aus ihren Anfangszuständen in entsprechende Endzustände oberhalb von  $E_{vac}$  angeregt [69, S.50], was in einem sogenannten Primärspektrum resultiert. Abbildung 8 verdeutlicht dies am Beispiel der lokalisierten Rumpfelektronen Te4d und Bi5d. Die Penetrationstiefe des Anregungslichtes liegt im Bereich weniger Nanometer, wohingegen die typische effektive Emissionstiefe im Fall der untersuchten Schichtkristalle um etwa eine Größenordnung kleiner ausfällt ( $\rightarrow$  Kap. 5.2.1).
- ② In Stufe 2 erfolgt der Transport zur Festkörperoberfläche [69, S.51], die jeweiligen Gruppengeschwindigkeiten sind dabei durch die Dispersionsrelation der Elektronen in den Endzuständen gemäß den Bandstrukturen gegeben. Auf dem Transportweg kommt es zu inelastischen Streuprozessen (Elektron-Elektron, Elektron-Phonon,...) und nur Elektronen, die keinen Energieverlust erlitten haben, tragen zum Primärspektrum bei; inelastische Streuung begründet dagegen den inelastischen Untergrund durch Sekundärelektronen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron beim Transport zur Oberfläche in  $z$ -Richtung inelastisch gestreut werden kann, ist nach dem Beer-Lambert-Gesetz proportional zu  $\exp(-|z|/\text{MFP})$  mit der inelastischen mittleren freien Weglänge (MFP) der Elektronen, welche materialspezifisch ist und von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt [69, S.12]. Für Metalle liegen typische MFP-Werte bei 2-5 Å bei Betrachtung des Energiebereichs 50-100 eV [69, S.9].
- ③ Bei Erreichen der Oberfläche in Stufe 3 muss die Potentialbarriere zwischen Festkörper und Vakuum überwunden werden [69, S.51]. Elektronen mit hinreichend hoher kinetischer Energie treten an der Grenzfläche in ein IR-Feld ein. Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem IR-Feld führt zur Aufprägung eines "Zeitstempels", der in einer Messung der kinetischen Energien ausgelesen werden kann. Das IR-Feld an der Oberfläche repräsentiert also die natürliche as-Stoppuhr im Experiment. Die bis dahin abgeschlossene Elektronendynamik kann aus dem relativen Vergleich von Streaking-Kurven unterschiedlicher Emissionskanäle bestimmt werden, was in Abbildung 8 qualitativ für die Te4d- und Bi5d-Elektronen veranschaulicht ist. In diesem Beispiel sind die Streaking-Kurven der betrachteten Rumpfelektronen zeitlich gegeneinander verschoben, dabei ist die maximale Verschiebung in Richtung positiver Zeiten im Fall der Bi5d-Streaking-Kurve zu beobachten und impliziert, dass die Bi5d-Elektronen gegenüber den Te4d-Elektronen verzögert emittiert werden, was in einer relativen Verzögerung von  $\Delta t_{Bi-Te} > 0$  resultiert. Es sei auch erwähnt, dass das IR-Licht im Fall von Festkörpermessungen nicht nur an der Oberfläche eine wichtige Rolle spielt. Bei hinreichend hohem Feldanteil im Festkörper werden Elektronen bereits beim Transport in Stufe 2 durch das IR-Feld gestreaked, was unter Umständen die Dynamik der Elektronen bei der Propagation zur Oberfläche signifikant beeinträchtigen kann ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.1). Wichtig anzumerken ist, dass im Rahmen der durchgeführten Streaking-Experimente keine absoluten Laufzeiten der Photoelektronen angegeben werden können. Die in der Arbeit diskutierten Zeiten sind immer in Relation angegeben, d.h. es handelt sich dabei immer um relative Verzögerungszeiten  $\Delta t_{X-Y}$  zwischen zwei unterschiedlichen Emissionskanälen  $X$  und  $Y$ .

Das erste as-Streaking-Experiment an einer Festkörperoberfläche wurde 2007 von Cavalieri *et al.* an W(110) durchgeführt und ergab, dass die lokalisierten W4f-Rumpfelektronen relativ zu den delokalisierten Leitungsbandelektronen (*kurz: LB*) mit einer Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -110 \pm 70$  as emittiert werden [22]. In dem Artikel wird diese Verzögerung durch die unterschiedlichen Steigungen der dafür relevanten Bänder bzw. durch die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der Elektronen erklärt. Die Berücksichtigung der Gruppengeschwindigkeiten aus Bandstruktur-Kalkulationen im Rahmen eines Propagationsmodells führte zu einer relativen Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -90$  as, was im Rahmen der Messunsicherheit in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis lag [22]. Basierend auf dieser Beobachtung erschienen in den Folgejahren zahlreiche theoretische Modellrechnungen, welche teilweise von komplett unterschiedlichen Annahmen ausgehen aber dennoch zu einem vergleichbaren Ergebnis führen:

2009 wurden von Kazansky *et al.* [70] quantenmechanische Berechnungen für das oben beschriebene Experiment durchgeführt, bei denen die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (*engl. Time-Dependent Schrödinger Equation, kurz: TDSE*) im Rahmen eines 1D-Modells gelöst wurde. In diesem Modell wird die Interaktion des Elektrons mit dem Kristallgitter unter Annahme eines pseudo-Potentials entsprechend der Parametrisierung nach Chulkov *et al.* [71] berücksichtigt. Des Weiteren wird die Wechselwirkung zwischen dem Photoelektron und dem hinterlassenen Loch im Fall lokalisierter W4f-Elektronen durch ein sogenanntes abgeschirmtes Yukawa-Potential berücksichtigt. Außerdem wird aus rechnerischen Gründen im Zentrum des Yukawa-Potentials ein Dip mit dem sogenannten soft-core Parameter eingeführt. In dem Modell wird zudem eine universelle Emissionstiefe von  $5 \text{ \AA}$  angenommen. Aufgrund der gewählten Messgeometrie<sup>6</sup> von Cavalieri *et al.* [22] wird der Streaking-Effekt im Festkörper vernachlässigt. Durch diese Annahmen konnte eine relative Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -85$  as bestimmt werden, was im Rahmen der Messgenauigkeit in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [22] und den dort durchgeführten Berechnungen unter Berücksichtigung von Bandstruktureffekten liegt [72]. Im Rahmen der Simulationen von Kazansky *et al.* wurde der Effekt von Endzustandseffekten in der Größenordnung von  $\sim 10$  as prognostiziert.

Demgegenüber stehen Berechnungen von Krasovskii, in denen durch Variation der Emissionstiefen große Bandstruktureffekte demonstriert werden. Es konnte des Weiteren gezeigt werden, dass dadurch Verzögerungen von bis zu  $\sim 150$  as begründet werden können [73].

Ein anderer quantenmechanischer Ansatz wird von Zhang *et al.* [74] verfolgt, bei dem das 1-Stufen-Modell der Photoemission adaptiert wird und die Übergangs-Matrixelemente durch Annahme von gedämpften Volkov-Wellenfunktionen als Endzustände berechnet werden. Analog zu den Berechnungen in [70] wird auch hier zwischen lokalisierten W4f- und delokalisierten LB-Wellenfunktionen unterschieden. Allerdings wird im Gegensatz zu [70] und [22] ein konstantes IR-Feld im Festkörper angenommen, die Extinktion des Laserfeldes im Material wird aber vernachlässigt. Das Experiment konnte im Fall einer MFP von  $2.5 \text{ \AA}$  exakt reproduziert werden [74].

---

<sup>6</sup> Das Licht wird streifend unter dem Brewster-Winkel ( $\alpha \sim 15^\circ$ ) auf die Probenoberfläche fokussiert [22]. Gemäß den Fresnel-Gleichungen kann die Normalkomponente des Streaking-Feldes im Festkörper für diese Messgeometrie vernachlässigt werden.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Verzögerung der lokalisierten W4f-Elektronen vorwiegend durch die Emissionstiefe bestimmt wird, während die Verzögerung der delokalisierten LB-Elektronen durch Interferenzeffekte zwischen den emittierten Innerschalen-Elektronen aus unterschiedlichen Tiefen dominiert wird.

Weitere Berechnungen wurden von Lemell *et al.* durchgeführt, sie basieren auf klassischer Transporttheorie, in der die W4f-Rumpfelektronen in Form gaußähnlicher Wahrscheinlichkeitsverteilung um die Atome im Wolfram-Kristallgitter modelliert werden [75]. Zum Leitungsband tragen vorwiegend 5d-Elektronen und zu einem geringen Teil die 6s-Elektronen bei. Die 6s-Elektronen werden dabei als Elektronengas behandelt und die Berechnung im Rahmen eines Jellium-Modells durchgeführt, während die 5d-Elektronen als leicht lokalisiert angenommen werden. Außerdem wird das eindringende IR-Feld durch Lösen der Fresnel-Gleichungen in die Rechnung einbezogen. Darüber hinaus wurde die elastische und inelastische Streuung im Rahmen der sogenannten “*muffin-tin*”-Näherung berechnet. Unter diesen Annahmen führt das Modell zu einer relativen Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -33$  as [75]. Bei Vernachlässigung des Streaking-Effektes im Festkörper ergibt sich eine Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -42$  as [75].

Dieser Abriss an durchgeführten Modellrechnungen, die teilweise von unterschiedlichen Annahmen ausgehen und dennoch zu erstaunlich guten Übereinstimmungen mit dem Experiment führen, macht deutlich, dass die beobachtete Elektronendynamik in einem Photoemissionsexperiment an kondensierter Materie immer noch nicht einheitlich verstanden ist. Die damals noch relativ hohe Messunsicherheit von  $\pm 70$  as hat letztlich auch zu einem großen Interpretations-Spielraum beigetragen. Die kontroversen Diskussionen und zahlreich bis heute erschienenen Publikationen zeigen die Relevanz des 2007 eindrucksvoll demonstrierten Experimentes und haben auch bis heute eine hohe Bedeutung für die as-Physik.

Attosekunden-zeitaufgelöste Photoemissionsexperimente an Festkörperoberflächen haben sehr hohe Anforderungen, die Reproduktion dieser Ergebnisse gelang daher erst fünf Jahre später durch S. Neppl im Rahmen seiner Dissertation [24], die Messungen wurden mit hoher Statistik wiederholt und weitere interessante Beobachtungen gemacht. So konnte der Einfluss einer kontaminierten Wolfram-Oberfläche quantitativ nachgewiesen werden, der sich nicht nur in Form von spektralen Veränderungen im Bereich des Leitungsbandpeaks sondern auch in Form von unterschiedlichen relativen Verzögerungen  $\Delta t_{LB-W4f}$  bemerkbar gemacht hat [24]. Bei Verwendung einer Anregungsenergie von 118 eV ( $\Delta E = 4.2$  eV) konnte die relative Verzögerung mit einer hohen Statistik zu  $\Delta t_{LB-W4f} = -28 \pm 14$  as bestimmt werden [24]. Unter Einsatz eines einfachen Propagationsmodells konnten die Ergebnisse nicht im Rahmen der Messgenauigkeiten reproduziert werden. Hier kommt der Autor der Dissertation auf eine relative Verzögerung von 8 – 14 as. Unter Verwendung einer Anregungsenergie von 94 eV ( $\Delta E = 6.8$  eV), wodurch eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Experiment in [22] gewährleistet ist, konnte eine relative Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -55 \pm 10$  as ermittelt werden [24]. Diese Experimente wurden allerdings mit geringerer Statistik durchgeführt und der Autor kann eine leichte Kontamination an den gemessenen Oberflächen nicht gänzlich ausschließen [24]. Der Einfluss unterschiedlicher Anregungsenergien im Hinblick auf die relativen Verzögerungen wird von S. Neppl als Hinweis für die Wirkung von Endzustandseffekten verstanden [24].

Diese Annahme wird zudem von Bandstrukturechnungen gestützt, durch welche ersichtlich wird, dass die Annahme einer freien Elektronendispersion nur im Fall von hohen Energien ( $\sim 120$  eV) gerechtfertigt ist [22, 76]. Es sei auch erwähnt, dass im Rahmen der Dissertation in [24] zusätzlich Messungen ausgewertet wurden, die unter schlechten Vakuumbedingungen ( $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  mbar) gewonnen wurden, hier ergab die Auswertung eine relative Verzögerung von  $-90$  as bis  $-100$  as [24]. Des Weiteren wurden systematische Messungen unter Verwendung unterschiedlicher Präparationstechniken und der Anregungsenergie von  $118$  eV durchgeführt. So konnte bei Präparation einer Sauerstoff-Schicht auf den Wolfram Einkristall W(110) eine Erhöhung der relativen Verzögerung auf  $\Delta t_{LB-W4f} = -79 \pm 10$  as nachgewiesen werden [24].

Im Rahmen der Dissertation hat S. Neppel außerdem den Einfluss von aufgedampften Magnesium Schichten auf W(110) untersucht. Hier konnte zwischen der kernnahen Mg2p-Emission und der LB-Emission eine relative Verzögerung von  $5 \pm 20$  as bestimmt werden [24]. Anders als im Fall der Experimente an W(110) konnten diese Ergebnisse im Rahmen eines einfachen Propagationsmodells gut reproduziert werden. Dies wird begründet durch eine effektivere Abschirmung des IR-Feldes sowie dadurch, dass die finalen Zustände gut durch eine freie Elektronendispersion beschrieben werden können [24, 25]. Diese Experimente wurden von S. Neppel systematisch vorangetrieben, 2015 konnte erstmals die Verzögerungszeit als Funktion von aufgedampften Magnesium Schichtlagen auf einen W(110) Substrat bestimmt werden [77]. Hier wurde beobachtet, dass die ermittelten relativen Verzögerungen als Funktion der aufgedampften Schichtlagen linear mit der Anzahl der Mg-Lagen ansteigen, was im Rahmen eines einfachen ballistischen Propagationsmodells unter Annahme einer freien Elektronenmasse und eines in den Festkörper eindringenden IR-Feldes unter Verwendung von TDDFT (*engl. Time-Dependent Density Functional Theory*) Berechnungen erklärt werden konnte [77].

In [78] wurden as-Streaking-Experimente an amorphem  $WO_3$  und an polykristallinem Au durchgeführt. Basierend auf den FROG-CRAB-PCGPA-Algorithmus konnte die Zeitstruktur des elektronischen Wellenpaketes rekonstruiert werden. Die beobachteten Peakverbreiterungen konnten in beiden Fällen auf Propagationszeiten der Elektronen zur Oberfläche zurückgeführt werden.



## 2 Experimenteller Aufbau

Zur Erzeugung isolierter Attosekundenpulse, wie es zwingenderweise für das zugrunde liegende Experiment erforderlich ist, werden IR-Pulsdauern von nur wenigen Femtosekunden bei gleichzeitig kontrollierter CE-Phase benötigt, was in zusätzlichen Anforderungen an das Experiment resultiert, wobei die spektrale Filterung zur Kreation von EUV-Einzelpulsen eine wichtige Rolle einnimmt. Genau genommen hängt die notwendige minimale IR-Pulsdauer auch von der Bandbreite des spektralen Filters im Experiment ab, dabei gilt je höher die Bandbreite, desto kürzer muss der IR-Puls sein. Ausgenutzt wird dabei der Kontrast zwischen den einzelnen Halbwellen des Laserfeldes, welcher im direkten Zusammenhang mit der Pulsdauer steht und in Richtung kürzerer Pulse zunimmt. Der zunehmende Kontrast geht einher mit der Ausbildung einer ausgezeichneten Halbwelle des Laserfeldes. Photoelektronen, die beim HH-Prozess diese ausgezeichnete Halbwelle durchlaufen, führen zu den höchsten Rekombinationsenergien und damit zu den höchsten EUV-Photonenenergien, welche aus dem Cutoff-Bereich des HH-Spektrums im Fall eines hinreichend hohen Kontrastes gefiltert werden können. Nebenbei rückt im Fall immer kürzer werdender IR-Pulse die Erfordernis einer CE-Phasenstabilisierung in den Vordergrund, der optimale Kontrast ist dann auch stark abhängig von der relativen Lage zwischen Trägerwelle und ihrer Einhüllenden, so dass sich ein Optimum im Fall einer  $\cos$ -CE-Phase ergibt ( $\rightarrow$  Kap. 1). Mit zunehmender Pulsdauer geht dieser Kontrast gegen Null und der Anteil eines zweiten EUV-Pulses im Cutoff-Bereich nimmt zu. Es hat sich experimentell gezeigt, dass für eine erfolgreiche Erzeugung von EUV-Einzelpulsen bei Berücksichtigung des zum Einsatz kommenden EUV-Spiegels ( $\rightarrow$  Kap. 2.2.3) phasenstabile Pulse mit Pulsdauern von  $\lesssim 6$  fs erforderlich sind, andernfalls kann eine saubere Erzeugung von Einzelpulsen nicht garantiert werden.

Im vorliegenden Kapitel wird der Gesamtaufbau zur Durchführung von as-Streaking-Experimenten an Festkörperoberflächen zusammenfassend beschrieben, er kann gegliedert werden in ein Bereich "*fs-Lasersystem*" ( $\rightarrow$  Kap. 2.1) und in ein Bereich "*as-Beamline*" ( $\rightarrow$  Kap. 2.2). Bei dem Lasersystem handelt es sich um ein kommerziell erworbenes Komplettsystem zur Erzeugung von CE-phasenstabilen IR-Pulsen mit Pulsdauern  $< 6$  fs von der FA. FEMTOLASERS. In diesem Bereich wurden weitestgehend keine apparativen Veränderungen vorgenommen, lediglich die Prismenjustage im Bereich der Komprimierung verstärkter Laserpulse wurde im Rahmen der Masterarbeit von manuellen auf motorisierten Betrieb umgebaut [37], wodurch eine Feinoptimierung der Pulskompression bei geschlossenem Lasersystem gewährleistet werden konnte. Entwicklung sowie Aufbau der as-Beamline ist nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit, sondern erfolgte bereits zuvor im Rahmen zahlreicher Abschlussarbeiten. Das Grundkonzept ist dabei angelehnt an die weltweit erste as-Beamline der Technischen Universität in Wien [18].

Zur Durchführung von as-Streaking-Experimenten an Festkörperoberflächen ist zwingenderweise ein UHV notwendig, denn nur so können saubere Probenoberflächen über die erforderliche Messzeit garantiert werden. Aber auch die Erzeugung und Führung von EUV-Licht bis zum Experiment muss unter Vakuumbedingungen erfolgen, da Strahlung im EUV-Bereich innerhalb von wenigen Zentimetern vollständig absorbiert wird. Aus diesen Gründen finden ab der endgültigen Erzeugung von CE-phasenstabilen IR-Pulsen mit Pulsdauern von  $< 6$  fs und Pulsenergien von etwa  $450 \mu\text{J}$  die restlichen Schritte alle im Vakuum statt.

Das allererste as-zeitaufgelöste Streaking-Experiment an der Festkörperoberfläche W(110) von Cavalieri *et al.* [22] fand im Rahmen einer Kooperation zwischen der Universität Bielefeld unter der Leitung von Prof. Dr. DrSc. h.c. Ulrich Heinzmann und dem Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching statt. Nach Beendigung der Zusammenarbeit wurden wichtige Bestandteile des Experimentes zurück nach Bielefeld transferiert und für den Wiederaufbau der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Beamline wieder eingesetzt, wozu unter anderem die Präparations- sowie die Experimentierkammer einschließlich des TOF-Spektrometers und des Doppelspiegelaufbaus mit dem zugehörigen Justagemechanismus gehört (weitere technische Details sind [22, 79] zu entnehmen).

Der Bereich der Erzeugung von Hohen Harmonischen ist 2007 von Herrn Helmstedt im Rahmen seiner Diplomarbeit [80] aufgebaut und in Betrieb genommen worden. Die Wiederinbetriebnahme der Präparations- sowie Experimentierkammer fand im Rahmen der Dissertation von F. Siek [81] statt, hier wurde außerdem eine Drucküberwachung und ein Schutzsystem unter Einsatz pneumatischer Schieber installiert, wodurch bei Ausfall der Turbopumpen diese automatisch von der restlichen Vakuumapparatur abgetrennt werden, des Weiteren wurde ein neuer Pellicle-Zr-Filter eingesetzt [81]. Bis zu den ersten erfolgreichen as-Streaking-Experimenten in der Gasphase [37] wurden zahlreiche Optimierungen an der Beamline durchgeführt, so wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit des Autors der vorliegenden Arbeit ein EUV-Gitterspektrograph zur Analyse der EUV-Strahlung vollständig neu aufgebaut und in Betrieb genommen [36]. In der darauffolgenden Masterarbeit [37] wurde dieser Aufbau im Hinblick auf eine effizientere Detektion der EUV-Strahlung weiter optimiert, was durch die Konstruktion eines MCP-Leuchtschirm-Detektors erreicht werden konnte. Außerdem wurde eine justierbare Halterung für den EUV-Gitterspektrographen realisiert. Weitere Optimierungen im Rahmen der Masterarbeit betreffen den Umbau des Doppelspiegel-Aufbaus zur Verbesserung der Stabilität, wodurch die zuvor beobachteten Schwingungen des Doppelspiegels eliminiert werden konnten [37], sowie die Konstruktion einer atmosphärenseitig justierbaren Blende für den Vakuumeinsatz zur Regelung der IR-Intensität im Streaking-Experiment [37]. Im Anschluss an die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente an W(110) wurde eine Magnetfeldkompensation ( $\rightarrow$  Kap. 3.2.2) um die Experimentierkammer realisiert sowie ein magnetfeldfreier Probenhalter für die Schichtkristalle konstruiert ( $\rightarrow$  Kap. 4). Die ersten magnetfeldfreien Experimente wurden später in Zusammenarbeit mit F. Siek im Rahmen seiner Dissertation an dem Schichtkristall WSe<sub>2</sub> durchgeführt [81]; hier konnte eine signifikante Veränderung der zeitlichen Dynamik im Hinblick auf die "langsamen" Elektronen (Se3d) durch Magnetfelder in der Experimentierkammer nachgewiesen werden [81].

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse an den untersuchten Schichtkristallen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sowie BiTeCl sind alle ausnahmslos unter Verwendung einer Magnetfeldkompensation durchgeführt worden. Des Weiteren wurde zum Abschluss der vorliegenden Arbeit eine Abdeckung für die Strahlführung im Bereich der Einkopplung in die Konversionskammer realisiert, wodurch die Gesamtstabilität der Photoemissionsexperimente durch Minimierung von Luftdichte-Schwankungen verbessert werden konnte.

Abbildung 9 zeigt schematisch den Gesamtaufbau zur Durchführung von as-Streaking-Experimenten, der Übersicht wegen handelt es sich hierbei um eine vereinfachte Darstellung, in der die Strahlführung simplifiziert gezeichnet und der Aufbau auf das Wesentliche reduziert ist.



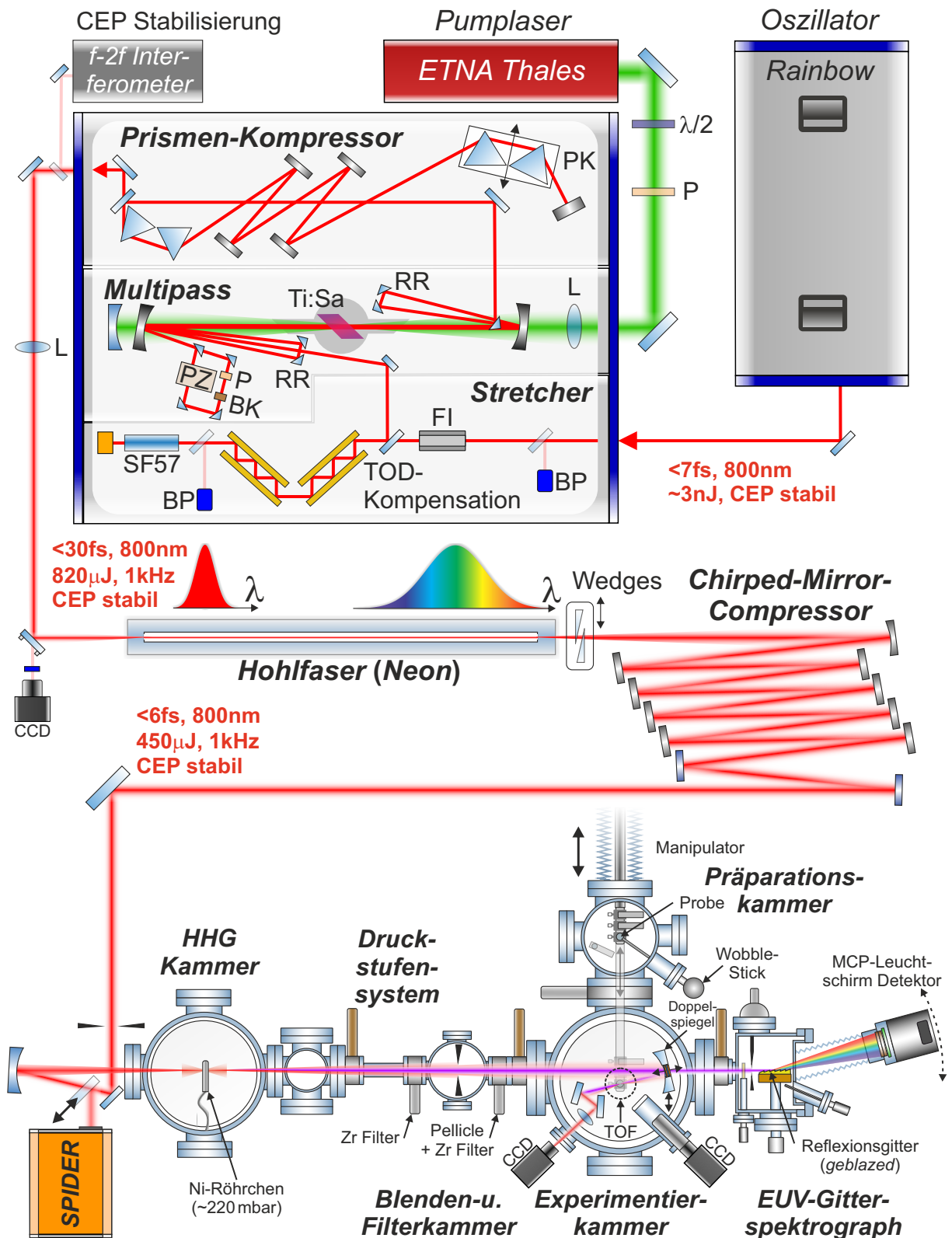


Abbildung 9 – Gesamtaufbau zur Durchführung von as-Streaking-Experimenten: (1) Femtosekunden Lasersystem der FA. FEMTOLASERS zur Erzeugung von CE-phasenstabilen IR-Pulsen mit Pulsdauern im Bereich von  $<6\text{fs}$  bei einer Pulsenergie von etwa  $450\mu\text{J}$  und SPIDER-Pulscharakterisierung der FA. VENTON. (2) Attosekundenbeamline zur Erzeugung der Hohen Harmonischen in der HHG-Kammer, ihrem Nachweis in einem EUV-Gitterspektrographen bis zur Durchführung as-zeitaufgelöster Photoemissionsexperimente unter Verwendung der Streaking-Spektroskopie in der Experimentierkammer. (Der besseren Übersicht wegen ist der Strahlengang simplifiziert gezeichnet.)

## 2.1 fs-Lasersystem

Das kommerzielle fs-Lasersystem der Fa. FEMTOLASERS besteht aus einem Oszillator FEMTOSOURCE RAINBOW SEED CEP, einem nachfolgenden Verstärkersystem FEMTOPOWER COMPACT PRO CEP, bestehend aus Stretcher, Multipass-Verstärker in Verbindung mit dem Pump laser ETNA der Fa. THALES, einem Prismenkompressor und einem f-2f-Interferometer der Fa. MENLOSYS-TEMS zur CE-Phasenstabilisierung verstärkter fs-Laserpulse. Daran anschließend folgt ein Bereich der Pulskompression, bestehend aus gasgefüllter Hohl faser und einem Chirped-Mirror-Compressor (CMC). Durch den Einsatz dieser Komponenten können in dem Labor CE-phasenstabile Pulse mit Pulsdauern von  $< 6$  fs bei einer Pulsenergie von  $450 \mu\text{J}$  erreicht werden.

Als Laserquelle dient ein MDC<sup>7</sup> Ti:Sa Oszillator, welcher zur Pulserzeugung das Prinzip der sogenannten Kerr-Linsen-Moden-Kopplung, beruhend auf der Selbstfokussierung im Lasermedium, verwendet [83]. Mit einer Pulsdauer von 7 fs und einer Wiederholrate von 80 MHz liefert der Oszillator nahezu hinreichend kurze fs-Laserpulse [83], allerdings würde die Leistung zur Erzeugung von energiereichen Hohen Harmonischen, wie für das Experiment benötigt, nicht ausreichen. Mit einer Pulsenergie im Bereich von 3 nJ sind die Oszillatorpulse zu schwach und müssen daher in einem anschließenden Verstärkungsprozess auf notwendige Pulsenergien von etwa 1 mJ bei einer Wiederholrate von 1 kHz verstärkt werden. Für den Verstärkungsprozess wird der Ti:Sa Multipass-Verstärker FEMTOPOWER COMPACT PRO CEP verwendet [84]. Er basiert auf dem Prinzip eines CPA-Verstärkers (*engl. Chirped Pulse Amplification*), bei dem die Oszillatorpulse vor dem Verstärkungsprozess in einem Pulsstretcher zeitlich aufgeweitet werden [85]. Durch die zeitliche Aufweitung auf Pulsdauern im Bereich von einigen Pikosekunden werden die hohen Spitzenintensitäten dramatisch reduziert, was ein Arbeiten unterhalb der Zerstörschwelle des Ti:Sa-Kristalls garantiert. Vor Eintritt in den Stretcher ist ein Faraday Isolator (FI) installiert, welcher mögliche Rückreflexe aus dem Bereich des Verstärkers unterdrückt und damit eine störungsfreie Funktion des Oszillators ermöglicht. Im Stretcher erfolgt die Aufprägung höherer Phasenordnungen durch eine zweifache Transmission der Oszillatorpulse durch ein 5 cm langes Glassubstrat (SF57, Schott) und durch Mehrfachreflexion beim Hin- und Rückweg durch einen TOD-Spiegelkompressor [84], in dem die eingeführte TOD durch die Anzahl der Reflexionen im Hinblick auf eine optimierte Pulskompression im Prismenkompressor optimiert werden kann ( $\rightarrow$  Abb. 9). Zusätzlich ist in diesem Bereich ein sub- $\mu\text{m}$  Strahlpositionsdetektor (BP) in Verbindung mit einer aktiven Strahlrichtungsstabilisierung eingebaut, wozu ein Teil des Strahls direkt vor Eintritt in den Stretcher sowie nach dem ersten Durchlauf durch den TOD-Spiegelkompressor abgegriffen und seine Richtung stabilisiert werden kann. In dem Multipass-Verstärker durchläuft der Strahl insgesamt 9-fach den Kristall [84], was durch den Einsatz der Retroreflektoren (RR) realisiert wird ( $\rightarrow$  Abb. 9). Nach dem 4. Durchlauf wird der Strahl in Richtung der sogenannten Pockels-Zelle (PZ) abgegriffen, in welcher die Wiederholrate von 80 MHz auf 1 kHz reduziert wird [84]. Der Verstärkerkristall, der von dem Pump laser ETNA der Fa. THALES gepumpt wird, befindet sich in einer Vakuumkammer und wird dort durch ein Peltier-Element auf eine Betriebstemperatur von etwa 238 K gekühlt. Durch das Vakuum wird die Kondensation von Wasser aus der Luft verhindert, das andernfalls aufgrund der tiefen Temperaturen auf dem Kristall gefrieren würde und zu einer Änderung der Fokussierungsbedingung durch den Kristall führen könnte, was

<sup>7</sup> MDC steht für mirror-dispersion-controlled und bedeutet, dass die gesamte Dispersion eines Pulses aus dem Resonator durch den Einsatz beschichteter dielektrischer Spiegel kompensiert wird [82].

wiederum in einer Zerstörung des Kristalls resultieren würde. Im Anschluss an den Multipass wird der verstärkte Puls in Richtung des Prismenkompressors ausgekoppelt, wo die Dispersion durch insgesamt 2 Prismenpaare (PK) kontrolliert wird. Die Transmission durch den Prismenkompressor liegt im Bereich von etwa 80%, damit besitzen die komprimierten Pulse eine mittlere Leistung von etwa 820 mW bzw. eine Pulsenergie von 820  $\mu\text{J}$ . Die Puls-zu-Puls-Stabilität liegt bei etwa 1% und ermöglicht hinreichende Stabilitätsbedingungen für CE-phasensensitive Streaking-Experimente. Die Stabilisierung der CE-Phase erfolgt in zwei voneinander abhängigen Schritten, durch eine Vorstabilisierung im Oszillator (Fast-Loop) und durch eine finale Stabilisierung hinter dem Prismenkompressor (Slow-Loop). Das zugrunde liegende Messsignal zur Phasenstabilisierung im Oszillator entsteht durch Fokussierung des Laserstrahls auf einen periodisch gepolten Lithium-Niobat Kristall, wodurch aufgrund von intensiven kurzen Laserpulsen eine sogenannte Differenzfrequenz (*DFG, Difference Frequency Generation*) erzeugt wird [86] und das Spektrum zusätzlich durch Selbstphasenmodulation (*kurz: SPM*) im Kristall verbreitert wird. Das Interferenzsignal zwischen Differenzfrequenz und dem niederfrequenten Anteil des Fundamentalspektrums wird auf einer Photodiode registriert; diese Technik wird auch als die f-0f-Interferometrie bezeichnet. Die Stabilisierung dieses Signals und damit einhergehend die Stabilisierung der CE-Phase wird durch den Einsatz eines Akusto-Optischen-Modulators (AOM) erreicht, welcher in die Leistungsregelung des Pumpasers vom Oszillator eingreift. Die langsamen Phasendriffs, die innerhalb der optischen Wegstrecke von Oszillator bis Verlassen des Prismenkompressors vorwiegend durch thermische Schwankungen entstehen, können im Rahmen der Fast-Loop-Korrektur nicht erfasst werden. Darum wird hinter dem Prismenkompressor eine weitere Phasenstabilisierung der FA. MENLOSYSTEMS eingesetzt [87], welche die langsamen Drifts korrigieren soll. Der Aufbau beruht auf einem f-2f-Interferometer, bei dem die Stabilisierung auf Basis einer Fourieranalyse des Interferenzsignals durchgeführt wird [38]; die Regelung erfolgt dabei ebenfalls durch den Eingriff in die Pumpleistung. Nach dem Prismenkompressor haben die Pulse ein deutlich schmaleres Spektrum, ein Erreichen von ursprünglichen Pulsdauern im Bereich von etwa 7 fs ist daher nicht möglich. Ursache hierfür liegt im Verstärkungsprozess, da hier lediglich ein geringer spektraler Anteil des eingehenden Oszillatorspektrums verstärkt wird [84].

Im anschließenden nichtlinearen optischen Prozess werden in einer gasgefüllten<sup>8</sup> Hohlleiter durch Selbstphasenmodulation (*engl. Self-Phase-Modulation, kurz: SPM*) neue Frequenzen generiert [42, S.71]. Hierdurch wird das Eingangsspektrum enorm verbreitert, sodass am Ende der Hohlleiter Weißlicht entsteht. Der zugrundeliegende Prozess basiert auf einem intensitätsabhängigen Brechungsindex im Fall hoher Lichtintensitäten und wird beschrieben durch den zeitlichen Kerr-Effekt [42, S.54]. Im Experiment werden diese hohen Intensitäten durch Fokussierung verstärkter Femtosekundenpulse auf die "Stirnfläche" der Kapillare erreicht, für Details siehe [88]. Der zugehörige Aufbau zur Weißlichterzeugung ist ebenfalls von der Fa. FEMTOLASERS und setzt sich zusammen aus einem Aluminiumrohr, der als Druckbehälter für das Edelgas dient und aus einer etwa 1 m langen Glaskapillaren<sup>9</sup>. Abgeschlossen wird der Druckbehälter an beiden Enden durch jeweils ein Brewster-Fenster, wodurch eine höhere Transmission gewährleistet werden kann, sie liegt im Bereich von (50 – 55) %.

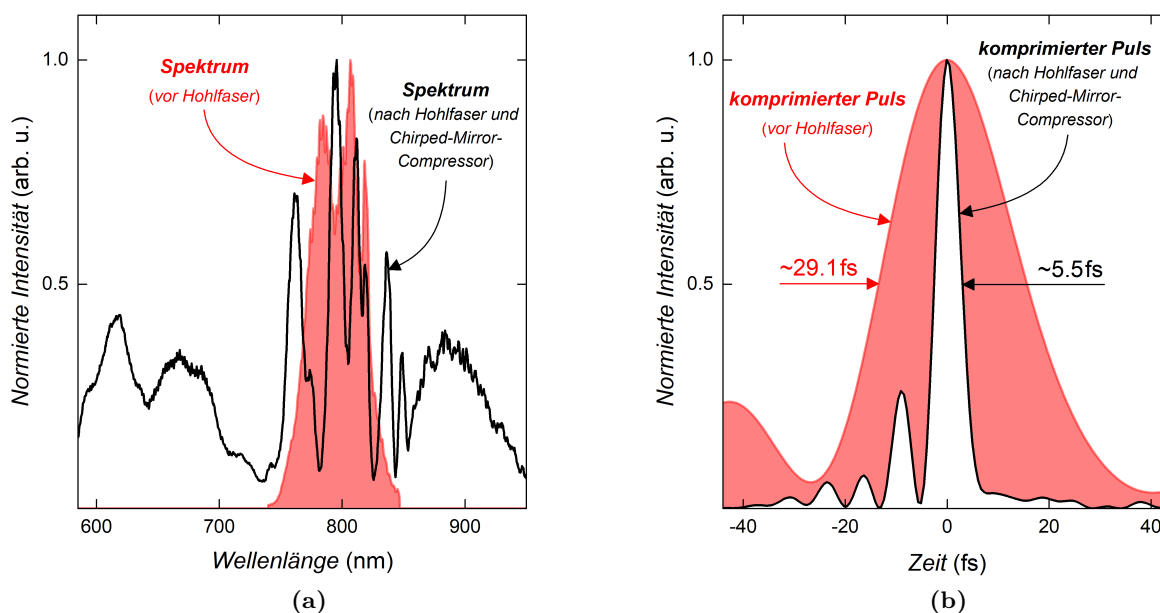
<sup>8</sup> Zum Einsatz kommt das Edelgas Neon, typische Absolutdrücke liegen im Bereich von 1.8-2.5 bar.

<sup>9</sup> Die Kapillare besitzt einen Außendurchmesser von 3 mm und einen Innendurchmesser von nur 250  $\mu\text{m}$ .

Im Experiment wird der Auftreffpunkt des fokussierten Strahls auf der Stirnfläche der Faser stabilisiert, hierzu erfolgt eine Positionsdetektion durch Abbildung des Fokusses auf einer CCD-Kamera und Regelung durch einen Piezo angetriebenen Spiegel [89]. Strahlwanderungen vor der Hohlfaser, wie sie beispielsweise durch geringe Schwankungen der Klimatisierung im Labor auftreten, können hierdurch korrigiert werden.

Der Chirped-Mirror-Compressor schließt sich direkt an die Hohlfaser an, mit dem Ziel, die bei der Weißlicht-Erzeugung eingeführte positive GDD [42, S.62], zu kompensieren. Realisiert wird dies durch den Einsatz von gechirpten Spiegeln [82, 90], welche aus mehreren dielektrischen Schichten bestehen und das Licht wellenlängenselektiv bei verschiedenen Eindringtiefen und damit optischen Weglängen reflektieren. Direkt hinter der Hohlfaser befinden sich zwei parallel zueinander ausgerichtete Wedges (*engl. Wedge, Keil*) aus Quarzglas und erlauben eine Feinabstimmung im Hinblick auf die Pulskompression. Bei dem ersten Einkoppelspiegel in den CMC handelt es sich um einen Fokussierspiegel mit einer Brennweite von 1 m, welcher zur Kollimation des nach der Hohl-faser divergenten Strahls eingesetzt wird. Im Anschluss an den CMC wird der komprimierte Puls über ein Periskop zur Einkopplung in die as-Beamline bzw. zur SPIDER<sup>10</sup>-Pulscharakterisierung übergeben.

In Abbildung 10 ist der Einfluss der Hohlfaser und des Chirped-Mirror-Compressors gezeigt, dargestellt ist ein Vergleich zwischen der SPIDER-Pulscharakterisierung vor der Hohlfaser und hinter dem Chirped-Mirror-Compressor. In (a) ist jeweils das Fundamentalspektrum im Vergleich dargestellt, während in (b) der jeweils rekonstruierte Puls in der Zeitdomäne verglichen wird. Durch den Einsatz der Hohlfaser und der anschließenden Pulskompression lassen sich die ursprünglich 29 fs langen Pulse auf Pulsdauern von etwa 5.5 fs komprimieren.

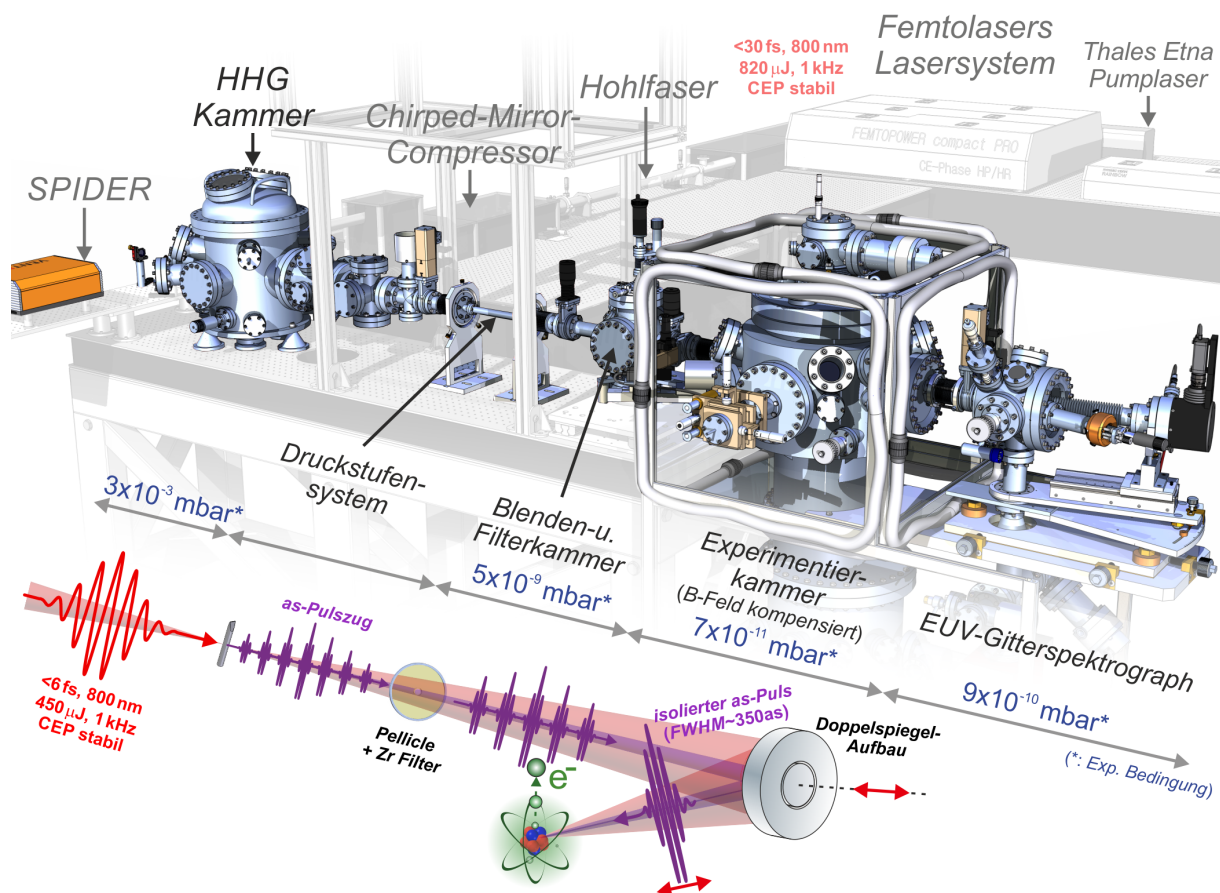


**Abbildung 10 – Vergleich zwischen SPIDER-Pulscharakterisierung vor HF und nach CMC:** (a) Fundamentalspektren (b) SPIDER-Pulsrekonstruktionen (*Messungen bei einem Neon-Absolutdruck in der Hohl-faser von 1.9 bar, vor Hohl-faser in rot und hinter dem CMC in schwarz*).

<sup>10</sup> SPIDER steht für Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction.

## 2.2 as-Beamline

Abbildung 11 zeigt eine perspektivische 3D Ansicht des Attosekunden-Labors (erstellt unter Verwendung des CAD Konstruktionsprogramms Solid Edge V20). Im Hintergrund schattiert ist das in Kap. 2.1 beschriebene fs-Lasersystem zu erkennen, im Vordergrund ist die as-Beamline hervorgehoben dargestellt:



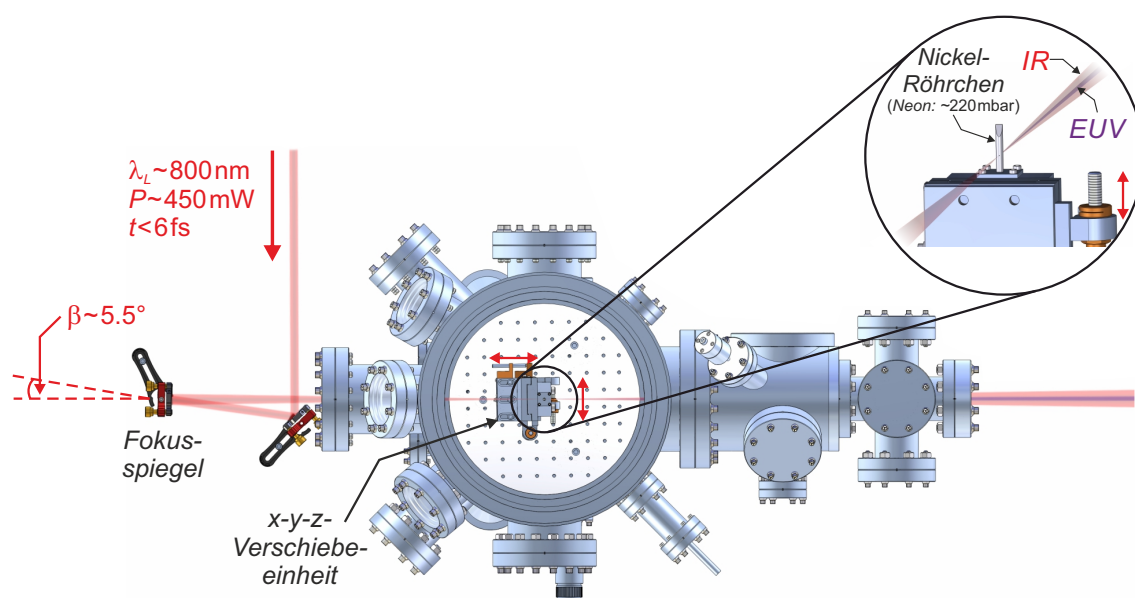
**Abbildung 11 – 3D-Darstellung der as-Beamline:** Der Aufbau besteht aus HHG-Kammer, Druckstufen-system, Blenden- und Filterkammer, Experimentier- und Präparationskammer sowie EUV-Gitterspektrographen. Die Vakuumbedingungen in diesen einzelnen Bereichen sind entsprechend aufgelistet. Um die Experimentierkammer herum ist eine Magnetfeldkompensation aufgebaut, drei Spulenpaare ermöglichen die Kompensation des Erdmagnetfeldes in allen drei Raumrichtungen. Unten ist schematisch die Strahlführung bis zum Experiment veranschaulicht.

Die as-Beamline dient der Erzeugung und dem Nachweis von Attosekundenpulsen bis hin zu zeitaufgelösten Streaking-Experimenten und besteht im Wesentlichen aus einer HHG-Kammer, einem Druckstufen-system, bestehend aus zwei separaten Druck-Trenn-Bereichen, weiterhin aus einer Filter- und Blendenkammer, einer Experimentier- und Präparationskammer und aus einem EUV-Gitterspektrographen. Für diese Stationen sind die entsprechenden Vakuumbedingungen in Abbildung 11 angegeben; bei den Angaben handelt es sich um Durchschnittswerte, die unter experimentellen Bedingungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Streaking-Experimente an den Schichtkristallen ( $\rightarrow$  Kap. 5) erreicht wurden. Des Weiteren ist um die Experimentierkammer herum eine Magnetfeldkompensation zu erkennen, sie besteht aus drei orthogonal orientierten Spulenpaaren und ermöglicht die Kompensation von magnetischen Störfeldern mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 1\ \mu\text{T}$ .

Diese Kompensation wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit realisiert, eine Beschreibung erfolgt in Kap. 3.2.2. Die Strahlführung im Inneren der Beamline ist vereinfacht im unteren Bereich von Abbildung 11 gezeigt, hier wird nochmal das Prinzip bei der Erzeugung von isolierten as-Pulse verdeutlicht. Nach der HH-Erzeugung werden beide Strahlen, sowohl IR- als auch EUV-Strahl, räumlich voneinander getrennt, hierzu durchlaufen sie zunächst eine atmosphärenseitig justierbare Blende und anschließend ein Filtersystem, bestehend aus einem Zr-Filter, der konzentrisch auf ein sogenanntes Pellicle aufgeklebt ist. Dadurch wird der IR-Strahl im inneren Bereich geblockt, während der EUV-Strahl durch den Zr-Filter zu einem relativ hohen Anteil transmittiert wird. Im äußeren Bereich wird das EUV-Licht durch das Pellicle geblockt, während es für das IR-Licht transparent ist. Der Filter ist in einem CF35 Mini UHV-Schieber untergebracht, welcher die letzte Stufe der Drucktrennung darstellt und auch unter experimentellen Bedingungen in der Experimentierkammer ein UHV im Bereich von  $< 7 \cdot 10^{-11}$  mbar ermöglicht. Nach erfolgreicher Optimierung des EUV-Spektrums wird die Verbindung zum EUV-Gitterspektrographen durch ein pneumatisches Ventil geschlossen und beide koaxial verlaufenden Strahlen werden durch Hineinfahren des Doppelspiegelaufbaus in der Experimentierkammer abgegriffen. Die Kreation eines isolierten as-Pulses gelingt im letzten Schritt durch Einsatz eines EUV-Spiegels, wodurch im Fall eines vorher eingestellten Kontinuums ein isolierter EUV-Puls reflektiert werden kann.

### 2.2.1 HHG-Kammer

Aufbau und Inbetriebnahme der Vakuumapparatur, von der HHG- bis zur Experimentierkammer, erfolgte durch Herrn Helmstedt im Rahmen seiner Diplomarbeit [80]. In Abbildung 12 ist eine Aufsicht auf die HHG-Kammer bei geöffnetem Deckel gezeigt. Durch die Fokussierung<sup>11</sup> eines intensiven IR-Strahls mit einer Zentralwellenlänge von etwa 800 nm, einer Leistung von etwa 450 mW und einer Pulsdauer von  $< 6$  fs können Hohe Harmonische der Fundamentalstrahlung bis zur etwa 67. Ordnung erzeugt werden.



**Abbildung 12 – HHG-Kammer:** HH-Erzeugung wird durch die Fokussierung eines intensiven IR-Strahls ( $\lambda_L \sim 800$  nm,  $P \sim 450$  mW und Pulsdauer  $< 6$  fs) auf ein mit Neon-gefülltes Ni-Röhrchen realisiert (Solid Edge 3D Modell aus [37]).

<sup>11</sup> Hohlspiegel mit 500 mm Brennweite.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzte Gaszelle besteht im Wesentlichen aus einem sehr dünnwandigem ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) Nickelröhrchen, das über einen radial-dichtenden O-Ring in eine x-y-z-Verschiebeeinheit eingesetzt und mit Neon-Gas gefüllt wird. Die Ni-Röhrchen weisen einen Außendurchmesser von 3 mm auf und werden im Rahmen der vorliegenden Experimente im Wechselwirkungsbereich zwischen Licht und Materie auf etwa 2.5 mm zusammengedrückt. Durch die hohe Leistungsdichte im Fokus kann das dünnwandige Ni-Röhrchen im Fokusbereich des IR-Strahls leicht aufgeschossen werden. Der Neon-Gasdruck wird über ein Gas-Steuer-Ventil auf einen konstanten Sollwert geregelt, der Arbeitsdruck entsprechend vorliegender Experimente liegt bei etwa 220 mbar. Gepumpt wird die Konversionskammer und die erste Druck-Trenn-Stufe über eine SplitFlow Turbomolekularpumpe der Fa. PFEIFFER GMBH und ermöglicht unter Experimentierbedingungen ein Vakuum von etwa  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar. Für das Experiment werden Photonenenergien bis zu 100 eV benötigt, was durch den MoSi-Multilayer-Spiegel vorgegeben ist. Eine Optimierung des HH-Spektrums hinsichtlich dieser Photonenenergien erfolgt im Experiment durch Variation einer Vielzahl an Parametern, die grundlegenden Justagearbeiten betreffen das Verfahren der motorisierten Prismen im Prismenkompressor, die Hohlfasernjustage, die Anpassung der IR-Intensität vor der HH-Erzeugung sowie die Positionierung des Ni-Röhrchens relativ zum Fokus. Die Divergenz des IR-Strahls liegt bei etwa 2 mrad, im Vergleich dazu ist die EUV-Divergenz um ein Vielfaches kleiner, sie liegt im Bereich von 0.6-0.7 mrad.

### 2.2.2 EUV-Gitterspektrograph

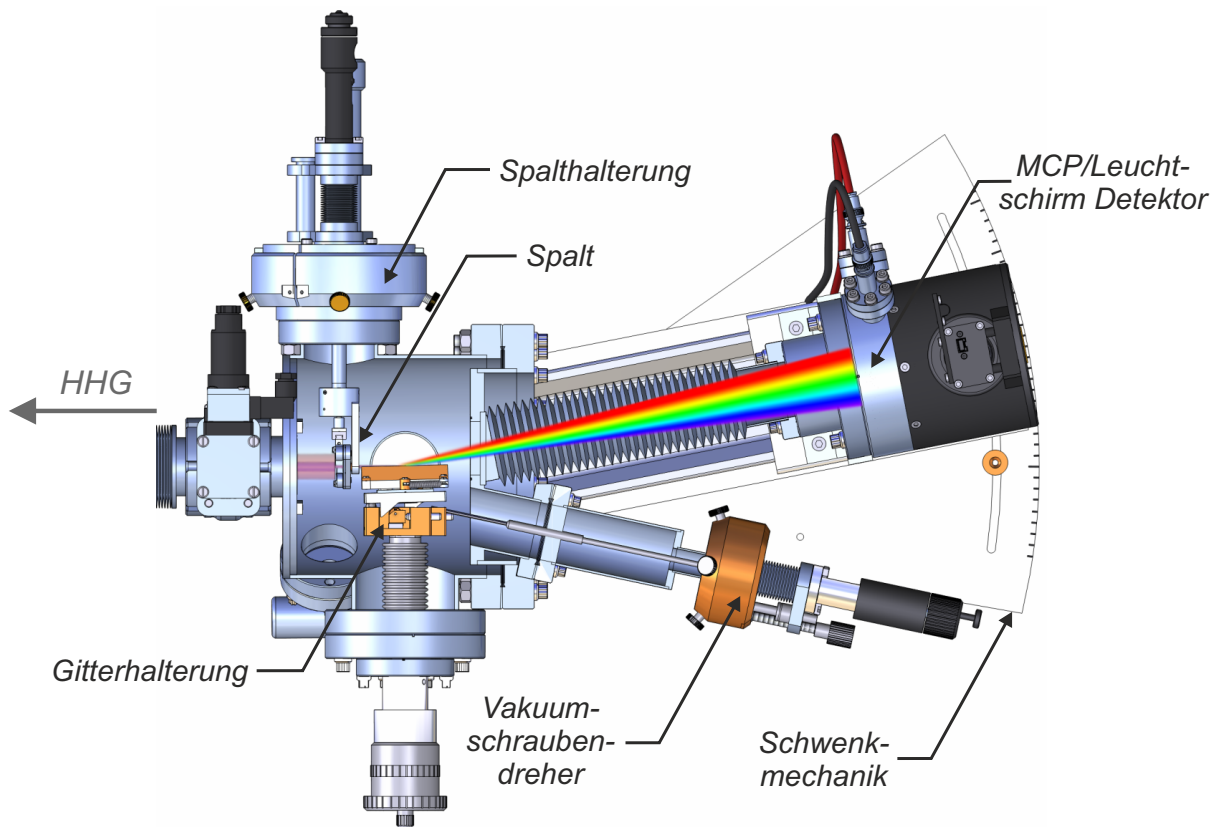
Zur Detektion und Analyse des erzeugten HH-Spektrums steht ein EUV-Gitterspektrograph zur Verfügung, der im Rahmen der Bachelor-Arbeit [36] konstruiert und später in der Master-Arbeit [37] im Bereich des Detektors sowie der Halterung des Spektrographen weiter ausgebaut wurde. Abbildung 13(a) zeigt einen horizontalen Schnitt durch den EUV-Gitterspektrographen. Die Konstruktion besteht im Wesentlichen aus drei Hauptkomponenten: Einem Eintrittsspalt zur Begrenzung des Lichtstrahls und damit zur Optimierung des Auflösungsvermögens, des Weiteren aus einem geblazten und mit Gold beschichtetem Reflexionsgitter<sup>12</sup> zur Beugung des Lichtes und damit zur Spektralanalyse der erzeugten EUV-Strahlung und aus einem MCP-Leuchtschirm Detektor ( $\rightarrow$  Abbildung 13(b)) zur Detektion des EUV-Signals, der über eine Schwenkmechanik um den Auftreffpunkt des Lichtflecks im Zentrum des Gitters geschwenkt werden kann, was die exakte Positionierung des Detektors für unterschiedliche Messsituationen ermöglicht. Die Konstruktion ermöglicht neben einer Detektion der beiden ersten Beugungsordnungen auch die Beobachtung des durchgehenden EUV-Strahls, also des EUV-Spots.

Die Erfassung des Messsignals erfolgt atmosphärenseitig und wird realisiert durch eine CCD-Kamera<sup>13</sup> mit vorgeschaltetem Objektiv ( $f = 25 \text{ mm}$ ), wodurch der Leuchtschirm über einen quadratischen Umlenkspiegel abgefilmt werden kann ( $\rightarrow$  Abbildung 13(b)).

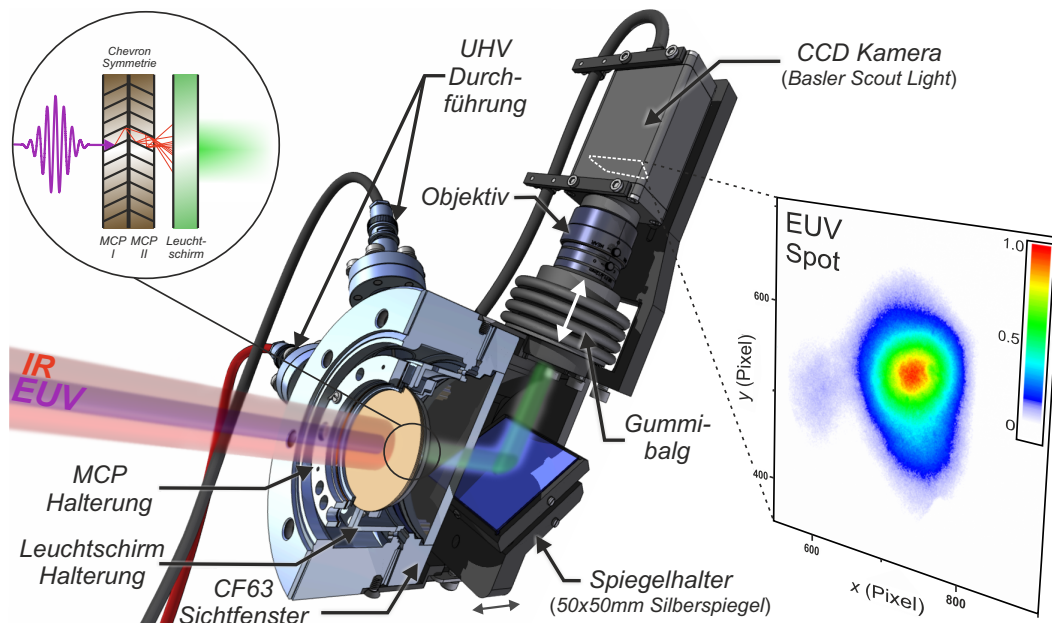
Der Aufbau wird über eine Turbomolekularpumpe und eine Ionen-Getter-Pumpe gepumpt, der Basisdruck in diesem Teil der Apparatur liegt bei etwa  $9 \cdot 10^{-10}$  mbar.

<sup>12</sup> Das hier eingesetzte Blazegitter mit einem Blazewinkel von  $4.13^\circ$  und einer Liniendichte von 1200 Linien/mm ist auf eine möglichst hohe Effizienz im Bereich der Cutoff-Energien abgestimmt worden [36].

<sup>13</sup> CCD-Kamera: BASLER SCOUT LIGHT sLA1390-17fm, ( $1392 \times 1040$ ) Pixel,  $4.65 \mu\text{m}/\text{Pixel}$



(a)



(b)

**Abbildung 13 – EUV-Gitterspektrograph:** (a) Horizontaler Schnitt - Aufbau, bestehend aus Eintrittsspalt, Reflexionsgitter, Vakuumschraubendreher und MCP/Leuchtschirm-Detektor. Eine Schwenkmechanik erlaubt sowohl die Detektion des geradeaus durchgehenden Strahls sowie die Aufnahme der ersten beiden Beugungsordnungen (*Solid Edge 3D Modell aus [36]*). (b) Vertikaler Schnitt durch MCP/Leuchtschirm-Detektor - Detektor zur Verstärkung des EUV-Signals durch Elektronenvervielfachung im MCP-Stack und Abbildung auf Leuchtschirm. Leuchtschirm wird atmosphärenseitig über eine CCD-Kamera abgefilmt (*Solid Edge 3D Modell aus [37]*).

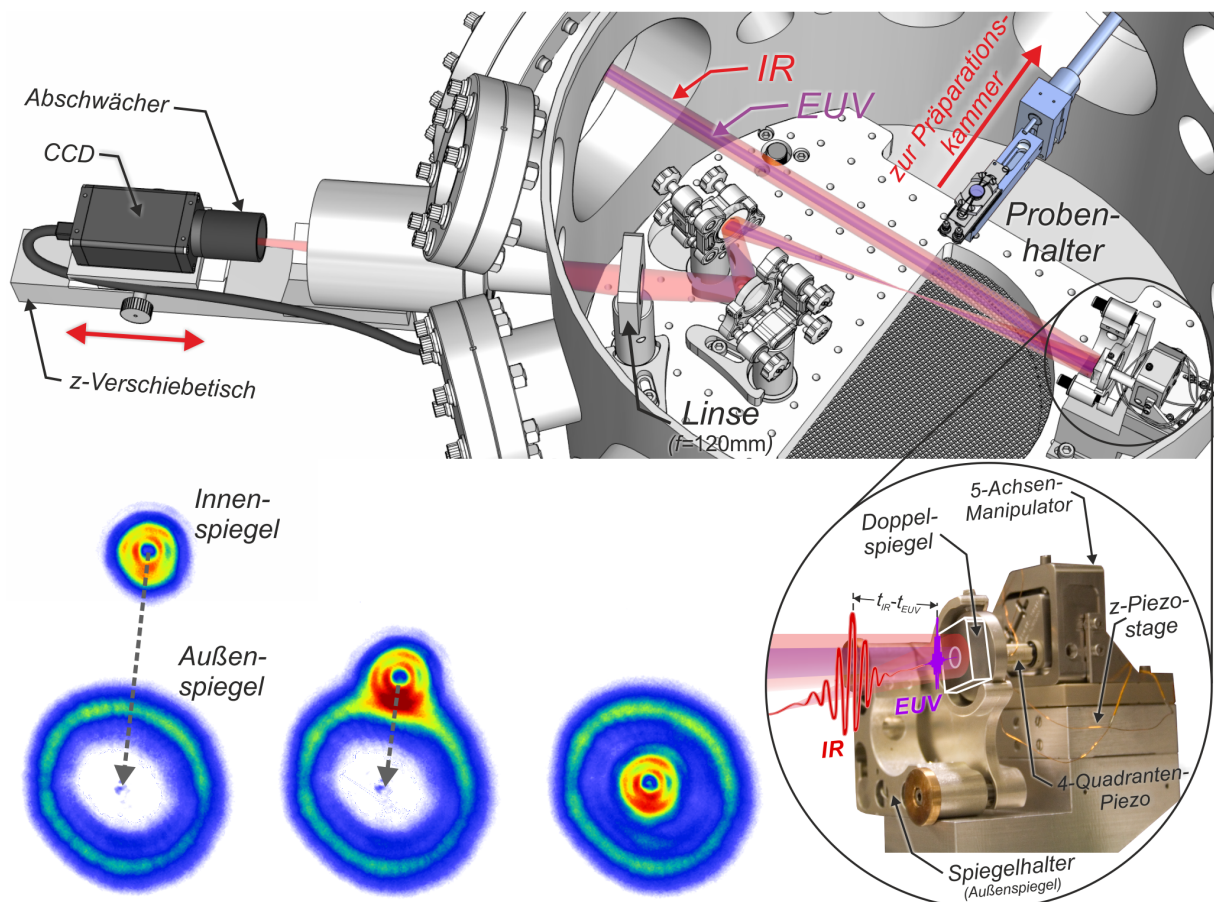


Die Konstruktion erfüllt alle Anforderungen für die Durchführung von as-zeitaufgelösten Streaking-Experimenten an Festkörperoberflächen, was sowohl das Vakuum als auch die Bedienbarkeit der Apparatur betrifft; alle Einstellungen am Spektrographen können atmosphärenseitig und ohne Vakuumbruch vorgenommen werden.

Der Einsatz eines MCP/Leuchtschirm-Detektors erlaubt, trotz des ineffizienten HH-Prozesses und der notwendigen EUV-Abschwächung durch Einsatz eines Zr-Filters, eine effiziente Detektion des EUV-Lichtes und damit eine Optimierung des EUV-Spektrums in Echtzeit. Details zum Aufbau des EUV-Gitterspektrographen können aus [36, 37] entnommen werden.

### 2.2.3 Experimentier- und Präparationskammer

Die Experimentierkammer und eine seitlich dazu angrenzende Präparationskammer kamen bereits im Rahmen des Wolfram-Experimentes von Cavalieri *et al.* zum Einsatz [22]. Sie sind in massiver Bauweise konstruiert und bilden eine gemeinsame Einheit ( $\rightarrow$  Abbildung 11). Beide Kammern besitzen ein eigenes Pumpsystem, bestehend aus Turbomolekularpumpe und einer Ionen-Getter-Pumpe mit einglassener Titan-Sublimationspumpe.



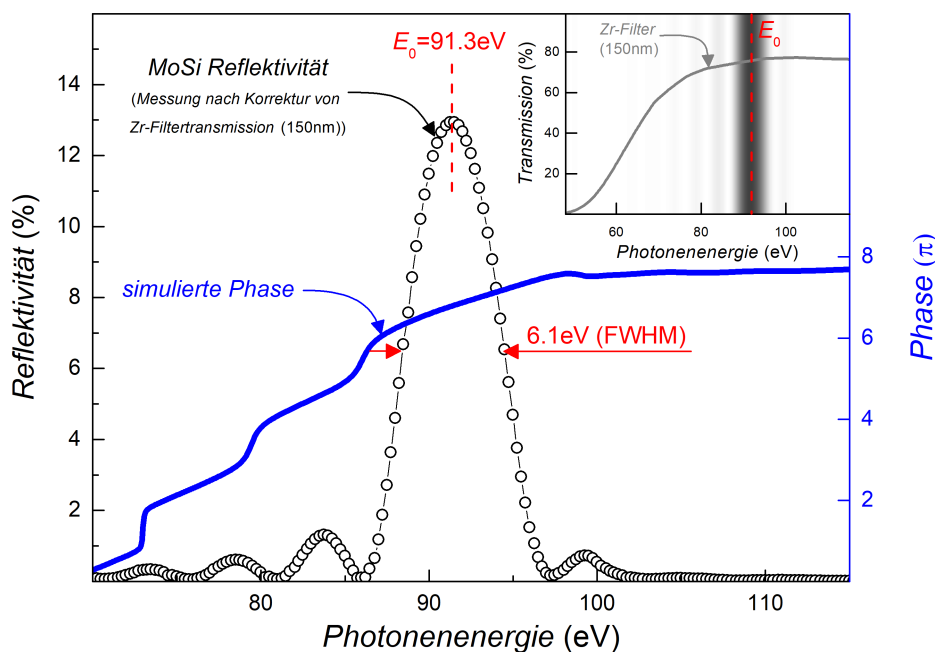
**Abbildung 14 – Prinzip der Doppelspiegel-Justage (Ansicht ins Innere der Experimentierkammer):** Oben ist der Aufbau zur Kontrolle des räumlichen Überlapps zwischen den konzentrisch verlaufenden IR- und EUV-Strahlen dargestellt (*Solid Edge 3D Modell*). Unten links ist zu Demonstrationzwecken die Justage des Innenspiegels gezeigt (*Aufnahmen mit der CCD-Kamera Basler scout light sLA1390-17fm außerhalb des Fokusbereichs und außerhalb der Experimentierkammer*). (adaptiert aus [37]).

Die Sublimationspumpen werden durch einen gemeinsamen Wasserkreislauf gekühlt. Durch diese Kältefälle werden Gasteilchen aus dem Restgas an den Kühlflächen festgehalten, wodurch der Partialdruck für bestimmte Elemente signifikant gesenkt werden kann. Durch den Einsatz der Wasserkühlung werden nach einer intensiven Ausheizphase in beiden Vakuumapparaturen Enddrücke von bis zu  $4 \cdot 10^{-11}$  mbar erreicht. Abbildung 14 zeigt eine perspektivische Ansicht ins Innere der Experimentierkammer. In der Darstellung ist der Deckel angehoben, in diesem Deckel ist das TOF-Spektrometer zentrisch eingelassen. Sowohl die Höheneinstellung als auch die Verkippung des TOF-Spektrometers kann über drei Bronze-Schrauben vorgenommen werden. Das eingebaute TOF-Spektrometer besteht im Wesentlichen aus einem Flugrohr, das mit einem  $\mu$ -Metallblech verkleidet ist, außerdem aus einer MCP-Doppelanordnung zur Detektion der Elektronen und aus einer elektrostatischen Linsenoptik, die es erlaubt die Photoelektronen effektiver einzusammeln und so den Elektronenfluss zu erhöhen. In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wurde auf diese Linsenoptik allerdings verzichtet, die einzelnen Linsenelemente wurden geerdet. Der Einsatz eines Linsensystems führt unter Umständen zu einer Erhöhung des effektiven Öffnungswinkels der Elektronen, da Elektronen sowohl entsprechend  $k_{\perp}$  als auch  $k_{\parallel}$  eingesammelt werden, was dazu führt, dass die Detektion auf eine andere Elektrodynamik sensitiv wird. Durch den Verzicht des Linsensystems kann zudem jeglicher Einfluss elektrischer Felder auf die Elektronenbahnen ausgeschlossen werden. Im Inneren der Experimentierkammer ist eine eingelassene Al-Platte zu erkennen, auf ihr ruht der gesamte Aufbau zur Strahlführung, bestehend aus Doppelspiegel-Aufbau und der optischen Elemente zur Abbildung der Fokusse außerhalb der Experimentierkammer. Dieses Fundament kann über insgesamt vier Gewindeschrauben in der Höhe justiert werden. Deutlich zu erkennen sind die beiden konzentrisch verlaufenden IR- und EUV-Strahlen, sie treten von links in die Experimentierkammer ein und werden von einem Doppelspiegel auf die Probe fokussiert. Beide Spiegelemente sind aus einem Ausgangssubstrat mit der Brennweite von 120 mm gefertigt. Während der Außenspiegel zur Reflexion der IR-Strahlung eine einfache Silberbeschichtung besitzt, wird der Innenspiegel alternierend mit Molybdän (Mo) und Silizium (Si) beschichtet [8, 9], wodurch eine höhere Reflektivität der EUV-Strahlung im Bereich einer Photonenenergie von etwa 91 eV erreicht werden kann.

Die Grobjustage des räumlichen Überlapps erfolgt atmosphärenseitig unter Einsatz des 5-Achsen-Manipulators; hierzu werden beide Spiegelemente von dem IR-Strahl ausgeleuchtet. Die Fokusse werden über eine bikonvexe Linse (120 mm Brennweite) aus dem Vakuum über ein CF35 Sichtfenster ausgekoppelt und direkt auf den CCD-Chip der Kamera, also ohne vorgeschaltetem Objektiv, gebracht. Bei dieser Methode werden die Fokusse des IR-Strahls vom Innenspiegel als auch vom Außenspiegel kontrolliert, der EUV-Strahl kann atmosphärenseitig nicht beobachtet werden. Durch Verkippung des Innenspiegels am 5-Achsen-Manipulator ( $\rightarrow$  Abb. 14) wird die relative Lage der beiden IR-Fokusse minimiert. Zu Demonstrationszwecken sind in Abbildung 14 (unten links) Aufnahmen der Justage des räumlichen Überlapps dargestellt [37]. Die von oben nach unten verschobene Beugungsfigur entspricht dem Innenspiegel, während die räumlich feste, größere Beugungsfigur durch den Außenspiegel gegeben ist. Durch dieses Verfahren kann der räumliche Überlapp jedoch nur sehr grob eingestellt werden, die Feinabstimmung erfolgt bei abgepumpter Apparatur über den 4-Quadranten-Piezo und muss vor Beginn der Streaking-Experimente überprüft werden.

Nach erfolgter Optimierung des räumlichen Überlapps wird der zeitliche Überlapp kontrolliert, hierzu wird ebenfalls der Aufbau in Abbildung 14 verwendet. Die CCD-Kamera wird über den z-Verschiebetisch in den Fokusbereich gefahren und der zeitliche Überlapp durch Verfahren des Innenspiegels mit der z-Piezostage kontrolliert. Dabei wird der Effekt zu Nutze gemacht, dass im Bereich des zeitlichen Überlapps zwischen den, von den beiden Spiegelementen reflektierten IR-Strahlen, Interferenzen auftreten. Die Beobachtung von Interferenzerscheinungen zwischen den Wellenfronten erlaubt eine exakte Bestimmung des zeitlichen Überlapps.

In Abbildung 15 ist die Reflexionskurve des MoSi-Multilayer-Spiegels unter Berücksichtigung der Zr-Filtertransmission (Zr-150 nm) dargestellt.



**Abbildung 15 – MoSi-Reflexivitätskurve:** Reflexivität gemessen bei BESSY-II von F. Siek [91], dargestellt unter Berücksichtigung der Filterwirkung eines 150 nm dicken Zr-Filters (oben rechts, berechnet unter Verwendung von [51]). Die zugehörige simulierte spektrale Phase ist in blau gezeigt [91]. (adaptiert aus [37])

Es handelt sich hierbei um eine gemessene Reflexionskurve, die Messung ist von Herrn Siek bei BESSY-II [91] durchgeführt worden. Nach Berücksichtigung der Filterwirkung wird eine Spitzenreflexivität von etwa 13% und eine mittlere Anregungsenergie von  $E_0 = 91.3 \text{ eV}$  bei einer Bandbreite von etwa 6.1 eV erreicht. In blau dargestellt ist der spektrale Phasenverlauf, welcher aus einer Simulation hervorgeht. Zur Bestimmung der im Experiment tatsächlich erreichten Anregungsenergie und Bandbreite muss noch der Intensitätsverlauf aus dem Cutoff-Bereich des EUV-Spektrums berücksichtigt werden; dies führt zu einer leichten Abweichung der beiden Größen, Näheres dazu in Kap. 5.

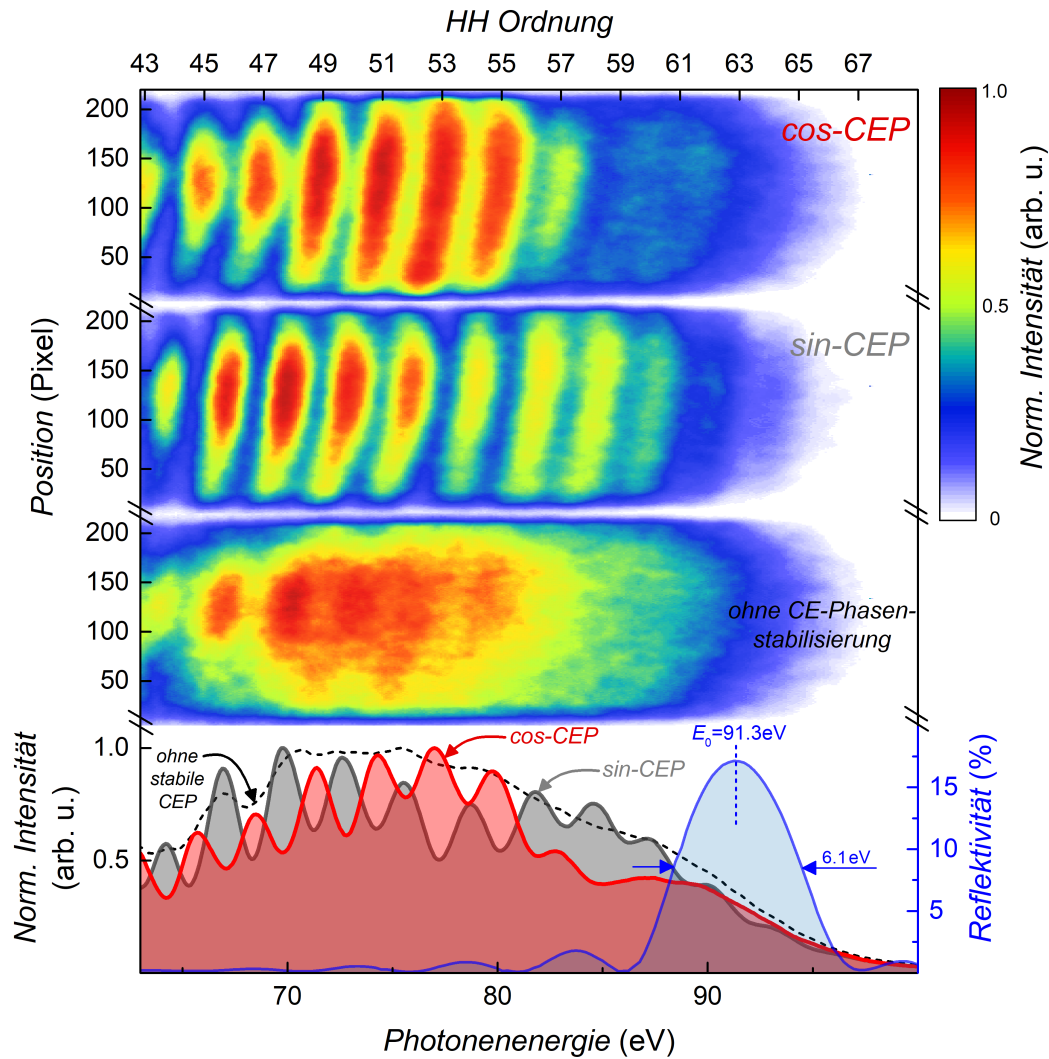


### 3 Vorbereitende Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit wesentlichen Voruntersuchungen zusammenfassend beschrieben. In Kapitel 3.1 werden typische EUV-Spektren präsentiert, wie sie für die erfolgreich durchgeführten Experimente an den Schichtkristallen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{BiTeCl}$  verwendet wurden. Eine in der Literatur bereits gut untersuchte Festkörperoberfläche, an der erstmals unter Verwendung der Streaking-Technik eine verzögerte Elektronenemission zwischen unterschiedlichen Emissionskanälen beobachtet werden konnte, ist der Wolfram Einkristall  $\text{W}(110)$  [22]. Aus diesem Grund beginnt die vorliegende Arbeit mit der Reproduktion des  $\text{W}(110)$ -Experimentes in Kap. 3.2 mit dem Ziel Erfahrungen im Umgang mit Festkörperoberflächen zu sammeln und die Ergebnisse mit denen aus der Literatur [22, 24] zu vergleichen. Im Rahmen dieser Experimente hat sich die Notwendigkeit einer Magnetfeldkompensation ergeben, sie wurde im Anschluss an die  $\text{W}(110)$  Messungen realisiert und wird in Kap. 3.2.2 beschrieben.

#### 3.1 EUV-Charakterisierung

Im Experiment können die Photonenenergien der erzeugten EUV-Strahlung bei gleichzeitig kontrollierter Wellenform des Laserfeldes gemessen werden, die hierfür verwendete Technik ist in Kap. 2.2.2 beschrieben. Abbildung 16 demonstriert den Einfluss der CE-Phase beispielhaft anhand von typischen EUV-Spektren für die in Kap. 1.2 eingeführten CE-Phasen sowie für den Fall einer nicht-stabilisierten Wellenform. Im oberen Bereich sind typische EUV-Spektren sowohl für die  $\cos$ - als auch für die  $\sin$ -CE-Phase gezeigt, darunter ist dasselbe Spektrum ohne Phasenstabilisierung dargestellt. Die entsprechenden Integrale dieser Spektren sind in Linienform unten veranschaulicht. Zunächst fällt auf, dass die einzelnen Hohen Harmonischen, welche durch die Interferenz der einzelnen HH-Pulse erzeugt werden, gut ausgeprägt sind. Zu erkennen ist, dass die Modulationen hier nicht auf Null runter gehen; dies ist kein Auflösungsproblem sondern ein Zeichen dafür, dass die Pulsdauer schon relativ kurz ist. Im Fall längerer IR-Pulse kann experimentell gezeigt werden, dass die HH-Modulation auf nahezu Nullniveau runter geht (hier nicht gezeigt). Der Vergleich zwischen den beiden Spektren bei fester CE-Phase weist einen signifikanten Unterschied auf, vor allem im Fall energiereicher Photonen zwischen 80-100 eV, also im Cutoff-Bereich der EUV-Spektren. Wie im Fall einer  $\cos$ -CE-Phase zu erwarten, verwischt dieser Spektralbereich, während in dem anderen Extremfall, der  $\sin$ -CE-Phase, noch eine deutliche Modulation der Hohen Harmonischen auftritt (vergleiche mit Kap. 1.2). Zusätzlich ist zu erkennen, dass die einzelnen Hohen Harmonischen im Vergleich der beiden Extremfälle energetisch um eine HH Ordnung zueinander verschoben sind. Dieser Effekt tritt aufgrund für die beiden Fälle unterschiedlichen Feldstärken in den Halbwellen auf. Wie Abbildung 2 zeigt, besitzen die typischen EUV-Spektren eine charakteristische Form: Die EUV-Intensität steigt in Richtung des niedrigerenergetischen Spektralbereichs, im mittleren Bereich bildet sich ein sogenanntes Plateau gleicher Intensität aus, während im Cutoff-Bereich die Intensität schlagartig abfällt. Die hier dargestellten Messungen können damit nicht verglichen werden, da diese Messungen unter Einsatz eines Zr-Filters (150 nm) durchgeführt sind, welcher die Intensitäten unterhalb einer Photonenenergie von etwa 80 eV abschwächt, im Fall einer Photonenenergie von  $< 50$  eV sinkt die Transmission durch den Filter auf nahezu Null ab (entsprechende Filtertransmissionskurve für den verwendeten Zr-Filter ist in Abbildung 15 gezeigt).



**Abbildung 16 – Einfluss einer CE-Phase bei Erzeugung der Hohen Harmonischen:** Oben dargestellt sind gemessene EUV-Spektren für unterschiedliche CE-Phasen  $\varphi_{CE} = 0$ ,  $\varphi_{CE} = \pi/2$  sowie für den nicht-phasenstabilisierten Fall (*CCD-Aufnahmen eines MCP/Leuchtschirm Detektors nach Einsatz eines Zr-Filters (150 nm)*). Unten im Bild sind die entsprechenden Integrale aufgetragen, die Verwendung eines MoSi-Multilayer Spiegels ( $E_0 = 91.3 \text{ eV}$ ,  $\Delta E = 6.1 \text{ eV}$ ) erlaubt im Fall der cos-CE-Phase die Kreation eines isolierten as-Pulses durch Reflexion der EUV-Intensität aus dem energiereichen Kontinuumsbereich. (*Reflektivitätskurve des MoSi-Spiegels gemessen von F. Siek [91]*).

Im Experiment wird die cos-CE-Phase durch eine Verschmierung des EUV-Spektrums im Cutoff-Bereich identifiziert, dieser Fall ist im oberen Teil von Abbildung 16 gezeigt. Hier bleibt im Fall der hohen Photonenergien (ca. 85-100 eV) die Modulation der Hohen Harmonischen aus. Dieser Kontinuumsbereich wird dominiert durch einen ausgezeichneten EUV-Puls, erzeugt von Elektronen-Trajektorien entsprechend der höchsten Rekombinationsenergien. Nach einer erfolgreichen Identifizierung der cos-CE-Phase können die Cutoff-Energien unter Einsatz des MoSi-Multilayer-Spiegels (blaue Kurve) mit dem Reflektivitätsmaximum bei  $E_0 = 91.3 \text{ eV}$  und einer Bandbreite von  $6.1 \text{ eV}$  reflektiert werden, was die Erzeugung eines isolierten as-Pulses erlaubt; während im Fall der sin-CE-Phase hier zwei EUV-Pulse reflektiert werden, vergleiche mit Abbildung 2. Der Fall ohne stabilisierter CE-Phase führt zu einem nahezu vollständig verschmierten Spektrum, da hier über alle möglichen Phasenlagen integriert wird.

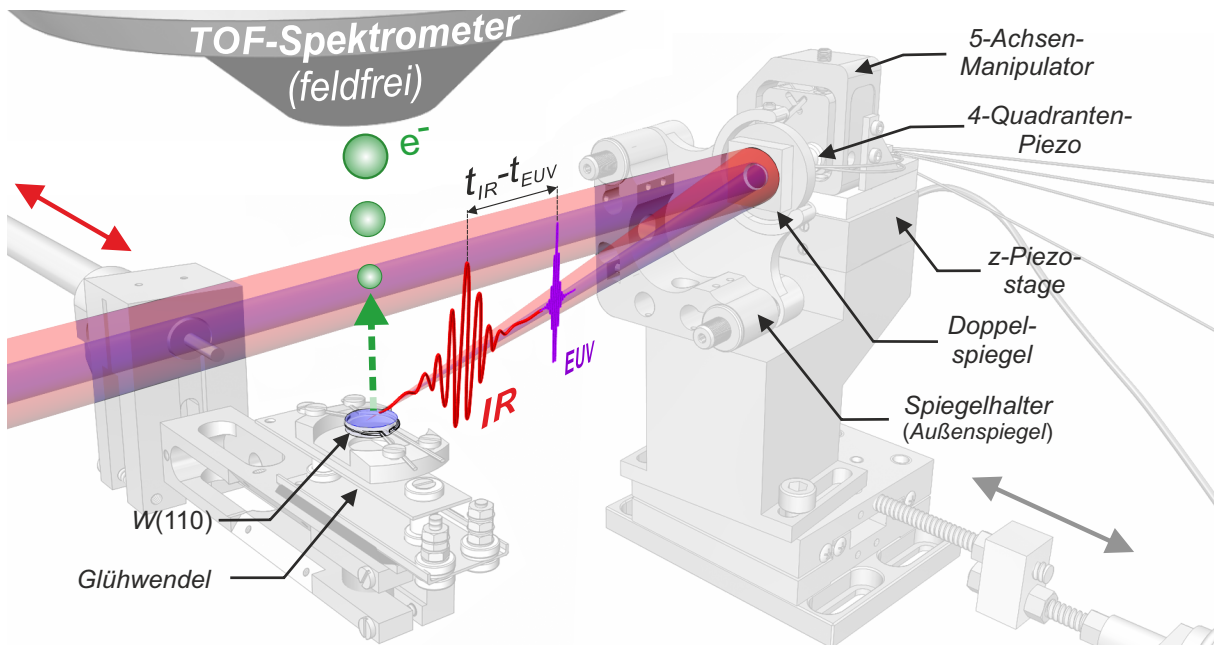
### 3.2 as-Streaking an W(110)

2007 konnte erstmals in einem Photoemissionsexperiment an W(110) durch Verwendung der Streaking-Technik beobachtet werden, dass die Emission der am Ionenrumpf lokalisierten W4f-Elektronen im Vergleich zu den Leitungsbandelektronen mit einer zusätzlichen Verzögerung von  $-110 \pm 70$  as erfolgt [22]. Dieses Ergebnis wurde im Jahre 2012 im Rahmen der Dissertation von S. Neppl mit geringerer statistischer Unsicherheit und bei Verwendung unterschiedlicher Anregungsenergien reproduziert [24]. Bei Verwendung einer entsprechend in [22] vergleichbaren Anregungsenergie von 94 eV und einer Bandbreite von 6.8 eV konnte durch Mittelwertbildung aus vier Einzelmessungen eine Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -55 \pm 10$  as zwischen den Leitungsband- und den W4f-Elektronen bestimmt werden. Des Weiteren wurde eine Korrelation zwischen diesen Verzögerungen und der Reinheit der Kristalloberfläche beobachtet, Messungen mit derselben Photonenenergie aber unter unzureichenden Vakuumbedingungen ( $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  mbar) führten zu einer Zunahme dieser Verzögerungszeiten auf  $-90$  as bis  $-100$  as [24].

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurde dieses Experiment in Bielefeld wiederholt, mit dem Ziel Erfahrungen im Hinblick zeitaufgelöster Photoemissionsexperimente an Festkörperoberflächen unter Einsatz der Streaking-Spektroskopie zu sammeln und parallel dazu die Erzeugung isolierter Attosekundenpulse weiter zu optimieren. Des Weiteren sollen die neuen Erkenntnisse aus diesem Experiment direkt in Messungen an neuen Systemen einfließen, dies betrifft beispielsweise die Anforderungen an das Vakuum bis hin zur Entwicklung erforderlicher Auswerterroutinen. In dieser Optimierungsphase gelang die Erfassung relativer Verzögerungszeiten mit einer hinreichenden Genauigkeit, wodurch ein relativ guter Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen [22, 24] gewährleistet werden kann und daher im Rahmen des folgenden Kapitels durchgeführt wird.

In Abbildung 17 ist das Messprinzip veranschaulicht: Beide Strahlarten treffen von links auf den Doppelspiegel und werden unter dem Glanzwinkel von  $\alpha = 5^\circ$  auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Detektion der Photoelektronen im TOF-Spektrometer erfolgt senkrecht zur Probenoberfläche<sup>14</sup>. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Streaking-Experimente wird das TOF-Spektrometer ohne elektrostatische Linsen betrieben, sie werden im Experiment geerdet um jegliche Beeinflussung der Elektronenbahnen durch zusätzliche elektrische Felder zu vermeiden. Bei den Messungen an dem Wolfram-Einkristall wird ein spezieller Probenhalter verwendet, der bereits in [22] zum Einsatz gekommen ist. Entlang des Kristall-Umfangs ist eine Nut eingefräst, welche eine schwebende Lagerung durch Verwendung von zwei Federelementen ermöglicht. Direkt unterhalb des Kristalls befindet sich eine Glühwendel, welche als Elektronenstoß-Heizung für die in situ Präparation des Wolfram-Kristalls genutzt wird. Vor Beginn jeder Messung wird die Oberfläche des W(110) Kristalls einer Reinigung unterzogen, dafür wird der Kristall in einer separaten Präparationskammer in einem Zwei-Schritte-Prozess gereinigt. Im ersten Schritt wird der Kristall durch die Elektronenstoß-Heizung auf eine Temperatur von bis zu 2000 K hochgeheizt und in einer sauerstoffreichen Umgebung geglüht, durch diesen Prozess werden Kohlenstoffverbindungen entfernt und die Oberfläche gleichzeitig durch den Sauerstoff passiviert [92]. Durch die gezielte Erzeugung der Sauerstoff-Schutzschicht bleibt die Oberfläche gegenüber weiteren Kontaminationen über längere Zeit inert.

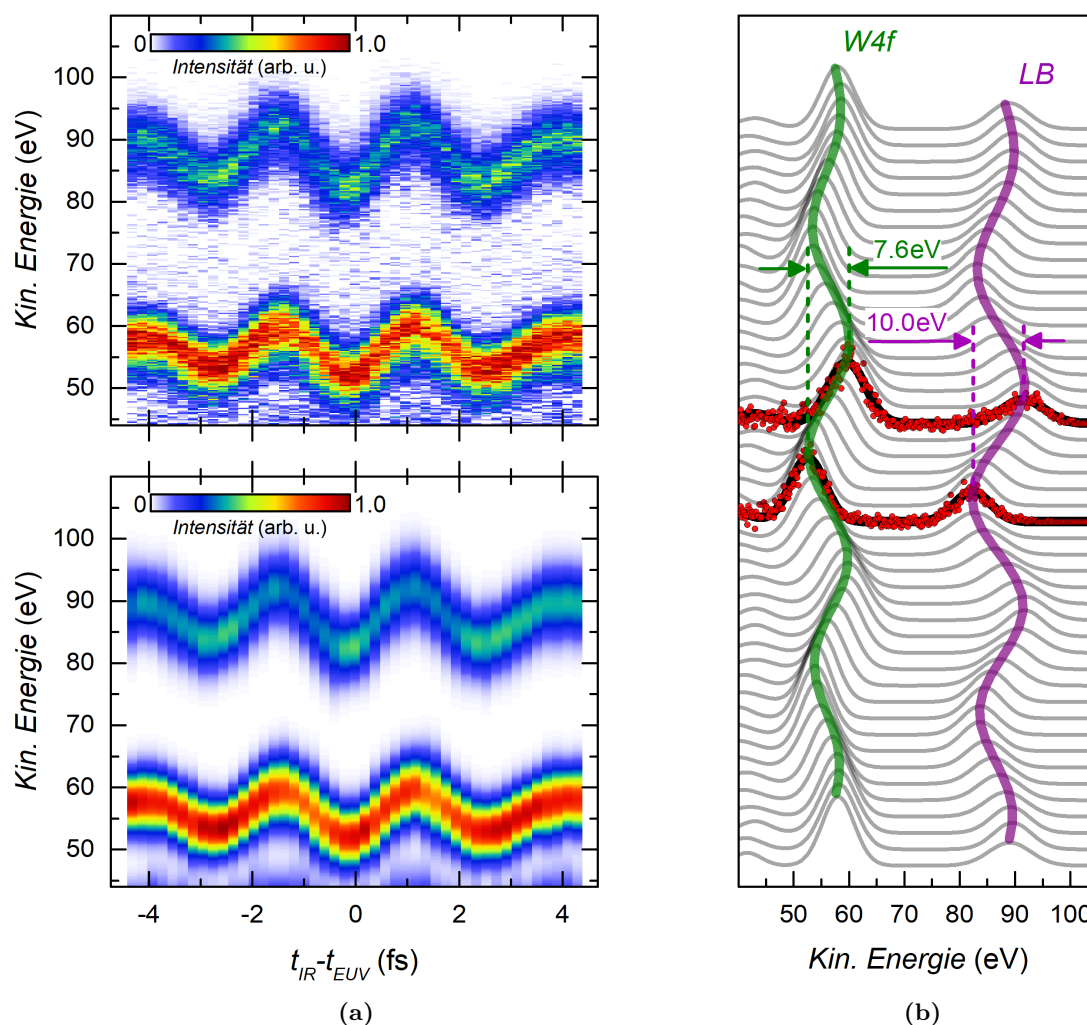
<sup>14</sup> Durch den geringen Öffnungswinkel des TOF-Spektrometers von  $\delta \sim 2.5^\circ$  ist das Experiment vorwiegend sensitiv auf die senkrecht emittierten Photoelektronen ( $\rightarrow$  Kap. 1.3).



**Abbildung 17 – 3D-Darstellung der Messgeometrie am Beispiel von W(110):** Nach Präparation der W(110) Oberfläche wird der Einkristall in die Experimentierkammer transferiert. Hier erfolgt die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie als Funktion von  $t_{IR} - t_{EUV}$ . Die Strahlen treffen die Kristalloberfläche unter einem Glanzwinkel von  $\alpha = 5^\circ$ . Die Oberflächennormale zeigt in Richtung des TOF-Detektors, der volle Öffnungswinkel, der durch die Geometrie des TOF-Spektrometers gegeben ist, beträgt  $\delta \sim 2.5^\circ$ .

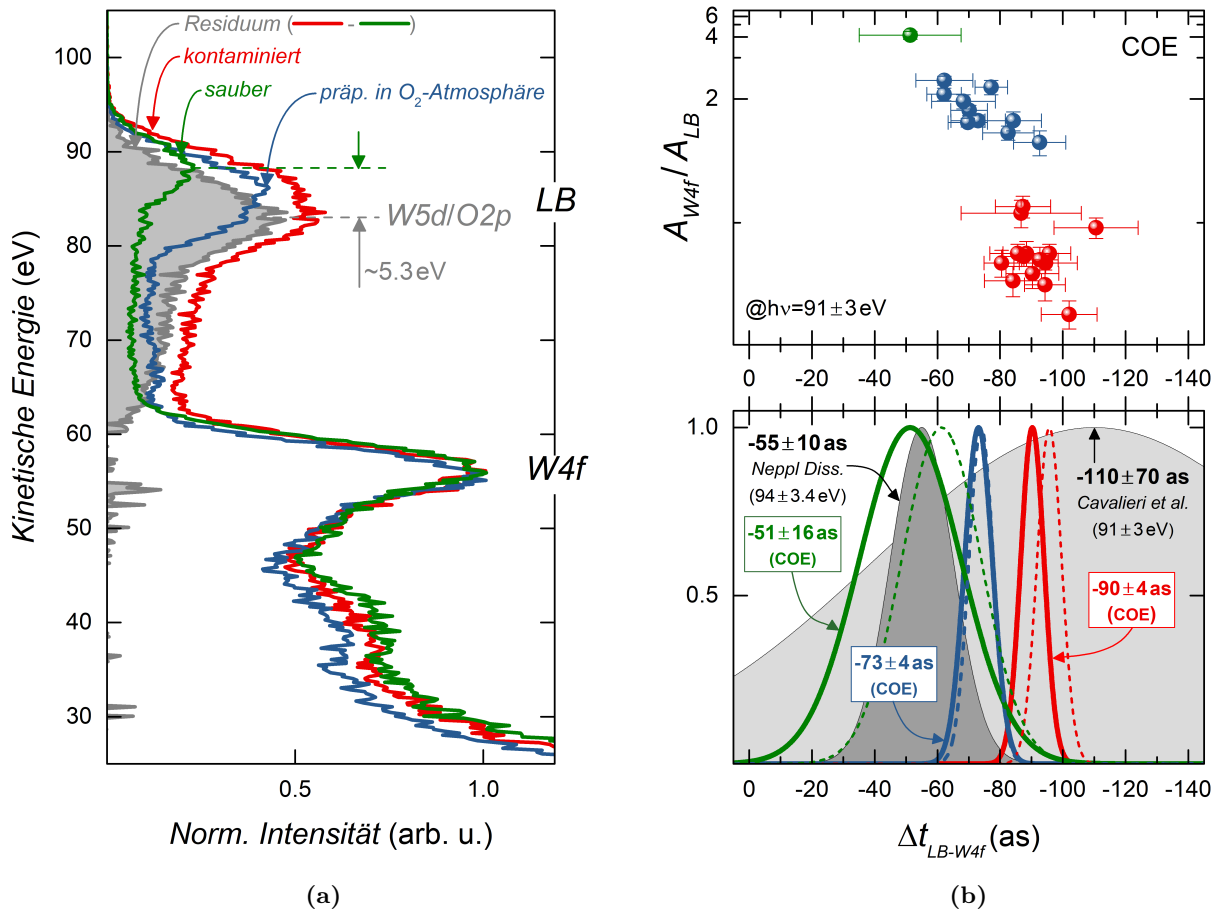
Um den Sauerstoff von der Oberfläche zu lösen wird im Anschluss an die Glühprozedur die Sauerstoff-Zufuhr abgestellt und erneut UHV-Bedingungen hergestellt. Im anschließenden, sogenannten “Flash-Verfahren”, wird die Proben temperatur in kurzen Schüben auf bis zu 2500 K erhöht; auf diese Weise wird der Sauerstoff gelöst, was zu atomar glatten und reinen Oberflächen mit einer sehr geringen Defektdichte führt [93]. Durch LEED-Messungen wurde in [24] gezeigt, dass die durch Sauerstoff verursachte Überstruktur in den LEED-Aufnahmen nach dem Flashvorgang nicht mehr nachweisbar ist. Nachdem sich das Vakuum erneut stabilisiert hat, wird die Verbindung zwischen Präparations- und Experimentierkammer geöffnet und der Kristall zum Experiment transferiert, für die gesamte Prozedur wird eine Zeit von etwa 20-30 min. benötigt. Oben in Abbildung 18(a) ist eine Streaking-Messung nach Shirley-Untergrundkorrektur und als Funktion der relativen Verzögerung  $t_{IR} - t_{EUV}$  zwischen IR- und EUV-Puls veranschaulicht; dem gegenübergestellt ist in der Abbildung darunter die entsprechende Rekonstruktion der Streaking-Messung, basierend auf einer Fitroutine unter Verwendung von zwei Gaußkurven gezeigt. Im Rahmen des Gauß-Modells werden die Peakpositionen des W4f-Peaks bei  $E_{kin} \sim 56$  eV und die des Leitungsbandes (LB) bei  $E_{kin} \sim 88$  eV bestimmt. Der Vergleich zwischen Messung und Rekonstruktion in Abbildung 18(a) zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung. In (b) sind einzelne Photoelektronenspektren aus dem Gauß-Fit-Modell und die jeweiligen Fitkurven der Peakmaxima für W4f (grün) und LB (lila) veranschaulicht, im Fall der größten Energieverschiebungen sind zusätzlich die Rohdaten in Form roter Datenpunkte gezeigt. Ziel der Analyse ist die Bestimmung relativer Verzögerungszeiten zwischen den delokalisierten Leitungsbandelektronen und den lokalisierten W4f-Elektronen.





**Abbildung 18 – as-Streaking-Messung an W(110):** (a) Streaking-Rohdaten nach Shirley-Untergrundkorrektur (oben) und entsprechende Anpassung durch ein Gauß-Modell (unten). (b) Rekonstruierte Photoelektronenspektren der Messung aus (a) für verschiedene relative Verzögerungszeiten zwischen IR- und EUV-Puls in grau und Fitkurven der jeweiligen Peakpositionen (grün: W4f / lila: LB), für den Fall der größten Energieverschiebungen sind die Rohdaten eingezeichnet (rote Datenpunkte).

Die genaue Beschreibung der Auswerterroutine, von Behandlung des Untergrundsignals sowie Beschreibung der Photoelektronenspektren durch das Gauß-Modell und der anschließenden Bestimmung relativer Verzögerungszeiten wird in Kap. 5 am Beispiel des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtkristalls  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  beschrieben. Das im Impulsraum ausgewertete Verhältnis zwischen den beiden Streakingamplituden liegt im Mittel der hier dargestellten Messungen bei  $S_0^{W4f}/S_0^{LB} \sim 0.96$  ( $\rightarrow$  Gleichung (32/33)) und weicht damit geringfügig von dem zu erwartenden Wert von eins ab. In Kap. 6.1 werden mögliche Ursachen für das Zustandekommen solcher Abweichungen in Anbetracht der Untersuchungen an Schichtkristallen diskutiert. Die Präparation muss zwingenderweise aufgrund der reaktionsfreudigen Metalloberfläche zwischen jeder Einzelmessung wiederholt werden, da auch unter UHV-Bedingungen bereits nach wenigen Stunden signifikante Veränderungen der Photoelektronenspektren beobachtet werden können. Die typischen Messzeiten einer Streaking-Messung liegen dabei im Bereich von 2-3 Stunden und können aufgrund der notwendigen Statistik nicht wesentlich reduziert werden.



**Abbildung 19 – W(110) - Einfluss unterschiedlicher Präparationstechniken:** (a) Typische Photoelektronenspektren (Rohdaten, normiert auf W4f) für unterschiedliche Präparationstechniken, gemessen mit einer Anregungsenergie von  $91 \pm 3$  eV. (b) Relative Verzögerung  $\Delta t_{LB-W4f}$  zwischen kernnahen W4f- und Leitungsbandelektronen korreliert mit den in (a) dargestellten Präparationstechniken. Oben: Auswertung der Einzelmessungen  $\Delta t_{LB-W4f}$  (COE-Analyse) als Funktion des Peakflächenverhältnisses  $A_{W4f}/A_{LB}$  (extrahiert aus Gauß-Modell nach Shirley-Untergrundkorrektur). Unten: Zusammenfassung der Ergebnisse (COE: Durchgezogene Linien / Gauß: Gestrichelte Linien) führt im Fall der sauberen Oberfläche zu  $\Delta t_{LB-W4f}^{COE} = -51 \pm 16$  as und ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [22, 24].

Die Effekte einer kontaminierten Oberfläche machen sich vorwiegend in Form einer energetischen Verschiebung des Leitungsbandpeaks sowie durch eine mit der Zeit zunehmenden Intensität in diesem Peak bemerkbar. Abbildung 19(a) vergleicht Photoelektronenspektren nach Durchführung unterschiedlicher Präparationstechniken; die einzelnen Spektren sind dabei auf den W4f-Peak normiert dargestellt. Das in rot gezeichnete Photoelektronenspektrum entspricht dem kontaminierten Fall, also ohne einer vorherigen Reinigung der Oberfläche, das blaue Spektrum ist dagegen nach Präparation in O<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgenommen, während das grüne Spektrum nach Anwendung des oben beschriebenen Zwei-Schritte-Prozesses, also nach Glühen in O<sub>2</sub>-Atmosphäre und anschließenden Flashvorgängen in einer sauerstoffarmen Umgebung aufgenommen wurde. In grau dargestellt ist die Differenz der Spektren einer kontaminierten Oberfläche (rot) und einer sauberen Oberfläche (grün). Das Residuum zeigt eine Peakstruktur bei der kinetischen Energie im Bereich von etwa 83 eV. Hierbei handelt es sich um signifikante Beiträge der W5d- und O2p-Elektronen. Im Vergleich zwischen sauberen und kontaminierten Oberfläche erhöht sich das Peakintegral im Leitungsband um ein Vielfaches.

Dieser Effekt geht einher mit einer zusätzlichen Energieverschiebung um etwa 5.3 eV in Richtung des niederenergetischen Spektralbereichs, siehe Abbildung 19(a). In Abbildung 19(b) ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich der relativen Verzögerungszeiten  $\Delta t_{LB-W4f}$  zwischen den Leitungsband- und W4f-Elektronen dargestellt, die Farbcodierung richtet sich nach den in Abbildung 19(a) unterschiedlich präparierten Oberflächen. Im oberen Bereich der Abbildung 19(b) sind die relativen Verzögerungen der Einzelmessungen gegen das Peakflächenverhältnis  $A_{W4f}/A_{LB}$  und für die drei unterschiedlichen Präparationsstufen aufgetragen. Die Verzögerungszeiten sind bestimmt durch Anwendung der COE-Analyse (*engl. Center Of Energy*), hierbei wird der Schwerpunkt der beiden Photoemissionspeaks W4f und LB nach vorheriger Anwendung einer Shirley-Untergrundkorrektur ermittelt. Unten ist die jeweilige Mittelwertbildung für die unterschiedlichen Präparationstechniken in Form von Normalverteilungen gezeigt, die gestrichelten Linien repräsentieren die Auswertung nach der Gauß-Fitroutine, zusätzlich sind die aus der Literatur bekannten Ergebnisse in Form schwarz gestrichelter Normalverteilungen eingezeichnet. Die Auswerteverfahren sowie die Fehlerrechnung werden im Detail in Kap. 5 am Beispiel von Schichtkristallen beschrieben. Der Vergleich zwischen der COE- und der Gauß-Methode ergibt, dass im Fall einer kontaminierten Oberfläche der LB-Peak soweit asymmetrisch verbreitert wird, dass die Peakform nicht mehr hinreichend gut durch einen Gauß beschrieben werden kann, dies führt zu der in Abbildung 19(b) unten dargestellten Abweichung von etwa 5 as. Nach Anwendung der oben beschriebenen Präparationstechniken nimmt die Asymmetrie ab und erlaubt eine hinreichend gute Beschreibung des LB-Peaks im Rahmen eines Gauß-Modells. Im Fall der Präparation in O<sub>2</sub>-Atmosphäre ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Modellen, die Kurven liegen hier nahezu übereinander. Nach Anwendung der 2-Schritte-Präparation nimmt die Übereinstimmung mit einem Gauß weiter zu, die Abweichung zwischen den Modellen von etwa 12 as liegt deutlich im Rahmen der Messunsicherheit und kann begründet werden durch die fehlende Mittelung, da für diesen Fall nur eine Messung eingeht. Wie auch schon in Abbildung 19(b) ersichtlich wird, korrelieren die erhaltenen Verzögerungszeiten mit der Reinheit der Oberfläche. Für einen besseren Vergleich mit der Literatur wird im Folgenden nur die Auswertung durch die COE-Analyse in Betracht gezogen, da auch die in [22] dargestellten Ergebnisse durch die Schwerpunktbildung gewonnen wurden. Unter Betrachtung der COE-Analyse ergibt sich für den kontaminierten Fall im Mittel  $\Delta t_{LB-W4f} = -90 \pm 4$  as, bei Präparation in O<sub>2</sub>-Umgebung wird eine Verschiebung von etwa 17 as beobachtet, der Mittelwert liegt hier bei  $\Delta t_{LB-W4f} = -73 \pm 4$  as. Im Fall einer reinen Oberfläche ergibt sich eine weitere Verschiebung und führt zu dem Ergebnis  $\Delta t_{LB-W4f} = -51 \pm 16$  as. Es sei auch erwähnt, dass die hier gezeigten Streaking-Ergebnisse an W(110) ohne die im Folgekapitel beschriebene Magnetfeldkompensation analog zu den Experimenten [22, 24] gewonnen wurden [94].

### 3.2.1 Interpretation der Verzögerungszeiten

Die im Jahre 2007 durchgeführte Messung von Cavalieri *et al.* [22] überlappt unter Berücksichtigung der Messunsicherheit mit den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen. Die Übereinstimmung nimmt im Vergleich mit den im Jahre 2012 durchgeführten Messungen bei Anwendung vergleichbarer Anregungsenergie von  $94 \pm 3.4 \text{ eV}$  [24] weiter zu. In [24] führt die TDSE-Auswertung zu einer Verzögerung von  $55 \pm 10 \text{ as}$ , eine COE-Analyse liefert ein vergleichbares Ergebnis ( $\sim 60 \text{ as}$ ). Die Abweichung zu dem Ergebnis in dieser Arbeit liegt im Fall der COE-Analyse bei etwa  $9 \text{ as}$ . Auch der Vergleich der Messergebnisse, die unter kontaminierten Bedingungen erzielt wurden, führt zu einer guten Übereinstimmung; hier wird eine relative Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -90 \pm 4 \text{ as}$  erzielt, in [24] wird ein Bereich von  $-90$  bis  $-100 \text{ as}$  angegeben. Im Rahmen der allerersten Messung an W(110) [22] werden die hohen Verzögerungen im Bereich von  $100 \text{ as}$  durch unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten der elektronischen Wellenpakete erklärt. Mittels Bandstrukturberechnungen konnte gezeigt werden, dass im Fall der Anregung aus dem Leitungsband die Gruppengeschwindigkeit im Endzustand in etwa doppelt so groß ist wie die der W4f-Elektronen. Zusätzlich wird die Verzögerungszeit dadurch erhöht, dass die W4f-Elektronen aus einer effektiv größeren Austrittstiefe emittiert werden als die Leitungsbandelektronen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein 1D-Propagationsmodell für die untersuchten Schichtkristalle entwickelt ( $\rightarrow$  Kap. 6.1). Es beinhaltet den Einfluss eines IR-Feldes im Festkörper, eines inneren Potentials (Jellium Modell), sowie die Wirkung einer Elektron-Loch-Wechselwirkung. Dieses Modell bildet die Grundlage für die folgende Berechnung am Beispiel des W(110) Kristalls, für Details wird daher ausdrücklich auf die genaue Beschreibung des Propagationsmodells in Kap. 6.1 verwiesen. Die Berechnung der Propagationszeiten im Rahmen dieses Modells erfolgt unter folgenden Annahmen:

- Das Streaking-Feld wird bei einer Position von  $z_{sc} = +0.6 \text{ \AA}$  und innerhalb einer Breite von  $w_{sc} = 0.2 \text{ \AA}$  in den Festkörper hereingebrochen ( $\rightarrow$  Kap. 6.1).
- Streaking-Feld im Inneren des Festkörpers: Lösung der Fresnel-Gleichungen erlaubt Bestimmung des Transmissions- sowie Extinktionskoeffizienten ( $\alpha = 5^\circ$ , optische Parameter aus [95]). Vergleich zwischen der  $z$ -Komponente des IR-Feldes im Inneren ( $E_{trans}$ ) des Festkörpers zur  $z$ -Komponente an der Oberfläche ( $E_{inc} + E_{refl}$ ) resultiert in  $\sim 4.5\%$  [96]. Der Extinktionskoeffizient liegt bei  $\kappa = 0.00219 \text{ \AA}^{-1}$  [96] ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.1).
- Für das innere Potential wird  $U_{IP} = 10 \text{ eV}$  angenommen [24] ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.2)
- Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung unter Verwendung eines abgeschirmten Yukawa-Potentials mit einer Abschirmlänge von  $5 \text{ \AA}$  ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.3).
- Inelastische mittlere freie Weglänge der W4f- und LB-Elektronen werden aus [97] entnommen. Entsprechend der experimentellen Anregungsenergie von  $\sim 91 \text{ eV}$  kann für die W4f-Elektronen ein Wert von etwa  $5.4 \text{ \AA}$  und für die schnelleren Leitungsbandelektronen ein Wert von etwa  $4.45 \text{ \AA}$  ermittelt werden.
- Die effektive Elektronenmasse im Festkörper weicht nur geringfügig von der freien Elektronenmasse ab ( $m^* \approx m_e$ ).

Berechnungen im Rahmen eines 1D-Propagationsmodells unter Berücksichtigung der eingeführten Annahmen resultiert in einer relativen Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -33$  as und führt zu einer signifikanten Abweichung zum experimentellen Befund von  $-51 \pm 16$  as. Zu einem vergleichbaren Resultat gelangt S. Nepl im Rahmen seiner Dissertation, er beobachtet eine Diskrepanz im Bereich von 15-21 as ( $h\nu = 118$  eV) [24]. Es sei auch erwähnt, dass die Annahme von  $MFP_{W4f} = 5$  Å und  $MFP_{LB} = 4$  Å aus [72] zu einem vernachlässigbaren Einfluss von  $< 1$  as führt. Auch die Annahme eines in das Material eindringenden IR-Feldes führt zu einer Korrektur von lediglich +2 as. Dieser Effekt stimmt qualitativ mit den Simulationen in [75] überein, dort kann allerdings im Rahmen einer klassischen Transporttheorie ein Einfluss von +9 as ermittelt werden. Aus den hier dargestellten Berechnungen wird ersichtlich, dass der Photoemissionsprozess in W(110) durch Berücksichtigung eines relativ einfachen Propagationsmodells nicht hinreichend genau erfasst werden kann. Es sei auch erwähnt, dass das Messergebnis der vorliegenden Arbeit im Rahmen der Messgenauigkeit mit den klassischen Transportberechnungen von Lemell *et al.* [75] noch im Überlapp liegen würde, hier kann die relative Verzögerung zu  $\Delta t_{LB-W4f} = -42$  as bestimmt werden.

Aus den Experimenten an WSe<sub>2</sub> ist bekannt, dass die Berücksichtigung inner-atomarer Effekte im Rahmen der EWS-Theorie [30, 31] einen nennenswerten Beitrag im Fall der kernnahen W4f-Elektronen liefert [98]. Das dort angewandte Modell wird im Folgenden auf den Wolfram-Einkristall übertragen. Dabei wird der Photoemissionsprozess in zwei voneinander unabhängige Schritte zerlegt:

- (1) Aufprägung einer Streuphase am Ort des Atoms ( $\rightarrow$  Kap. 6.2) resultiert in einer EWS-Verzögerung von etwa +12 as im Fall der kernnahen W4f-Elektronen [98, 99].
- (2) 1D-Propagation zur Oberfläche unter Berücksichtigung eines Streaking-Effektes im Festkörper, eines Kristallpotentials und einer Elektron-Loch-Wechselwirkung führt zu einer relativen Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -33$  as.

Die Kombination der beiden Prozesse resultiert in  $\Delta t_{LB-W4f} = -45$  as und führt unter Beachtung der Messgenauigkeit zu einer guten Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis von  $-51 \pm 16$  as. Dieses Resultat ist im Einklang mit den Beobachtungen im Rahmen der Experimente an WSe<sub>2</sub> [98] und weist ein weiteres mal darauf hin, dass inner-atomare Effekte auch im Fall von Photoemissionsexperimenten an Festkörperoberflächen berücksichtigt werden müssen. Bislang findet diese Berücksichtigung nur im Fall von Gasphasenexperimenten statt [26]-[29]. Eine umfassendere Diskussion der einzelnen Beiträge in dem Propagationsmodell wird erschwert durch den noch zu hohen Messfehler von  $\pm 16$  as, was hier durch die Einzelmessung bedingt ist. Das Ziel der vorliegenden Experimente an Wolfram war es erste Erfahrungen im Hinblick auf as-Streaking-Experimente an Festkörperoberflächen zu sammeln und das Experiment zur Optimierung der Erzeugung isolierter as-Pulse zu nutzen. Die Bestimmung relativer Verzögerungen stand dabei nicht im Vordergrund. Vielmehr haben die Experimente aufgezeigt, dass diese Kristalle aufgrund der reaktiven Oberfläche im Hinblick auf die notwendige Messzeit ungeeignet sind. Im Rahmen dieser Messungen hat sich zudem die Notwendigkeit einer Magnetfeldkompensation herauskristallisiert, die im Anschluss an diese Experimente aufgebaut wurde und im Folgekapitel beschrieben wird.

### 3.2.2 Einfluss von Magnetfeldern in der TOF-Spektroskopie

Bei den in Kap. 3.2 beschriebenen as-Streaking-Experimenten an W(110) wurde eine Abnahme der Intensität im Fall niederenergetischer Elektronen beobachtet. Dieser Effekt konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf Ablenkung der Elektronen durch Magnetfelder zurückgeführt werden und ist in Abbildung 20 am Beispiel von Photoelektronenspektren an W(110) verdeutlicht:

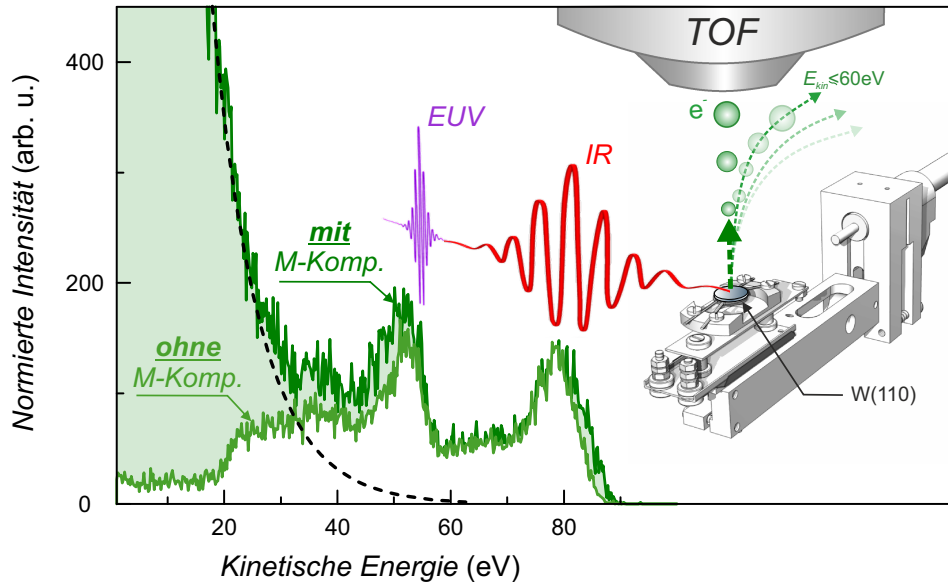


Abbildung 20 – Einfluss von Magnetfeldern in einem Photoemissionsexperiment an W(110): Magnetfelder in der Größenordnung von  $50\text{-}60\ \mu\text{T}$  führen zu einer signifikanten Verbiegung der Elektronen-Trajektorien und damit zu einer energieabhängigen Transmission durch das TOF-Spektrometer (Rohdaten normiert auf LB).

Elektronen entsprechend  $E_{kin} \lesssim 60\text{ eV}$  werden so stark abgelenkt, dass sie an der Eintrittsöffnung des TOF-Spektrometers vorbeifliegen und den MCP-Detektor nicht mehr erreichen. Durch Einsatz einer Entmagnetisierungsspule konnten Magnetfelder in verschiedenen Bereichen der Experimentierkammer reduziert werden. Zusätzlich wurde das Erdmagnetfeld durch Einsatz von Helmholtz-Spulen<sup>15</sup> kompensiert ( $\rightarrow$  Abb. 11), entsprechende Ausrüstung ist von Herrn Helmsedt bereit gestellt worden [100]. Optimiert wurde der Bereich zwischen Probe und Eintritt in das TOF, hier konnte das Magnetfeld mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\ \mu\text{T}$  vollständig kompensiert werden. Ohne Magnetfeldkompensation liegen die maximalen Felder im Bereich des Erdmagnetfeldes ( $50\text{-}60\ \mu\text{T}$ ). Unmittelbar nach Eintritt in das TOF ist das Flugrohr mit einem  $\mu$ -Metall-Blech umwickelt und garantiert eine magnetfeldfreie Driftstrecke bis zum Detektor. Im Rahmen der Experimente an dem Schichtkristall WSe<sub>2</sub> konnte der Einfluss im Hinblick auf die relativen Verzögerungen durch Magnetfelder nachgewiesen werden [81]. Bei Betrachtung der langsamen Se3d-Elektronen ( $E_{kin} \sim 30\text{ eV}$ ) wurde eine zusätzliche relative Verzögerung von  $\sim 30\text{ as}$  gemessen [81], was in einem Einfluss von  $\sim 0.5\text{ as}/\mu\text{T}$  resultiert. Im Fall der schnelleren W4f-Elektronen konnte im Rahmen der Messgenauigkeit kein Einfluss hinsichtlich der Verzögerungen nachgewiesen werden [81]. Es ist daher anzunehmen, dass im Fall der in Kap. 3.2 beschriebenen Experimente an W(110) dieser Effekt im Rahmen der Messunsicherheit vernachlässigt werden kann. Es sei auch erwähnt, dass nachfolgende Experimente an den Schichtkristallen BiTeCl und Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> unter komplett feldfreien Bedingungen durchgeführt wurden ( $\pm 1\ \mu\text{T}$ ).

<sup>15</sup> Drei Spulenpaare ermöglichen eine individuelle Magnetfeldkompensation in drei Raumrichtungen.

## 4 Kristallographische Eigenschaften und Präparation von $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ und $\text{BiTeCl}$

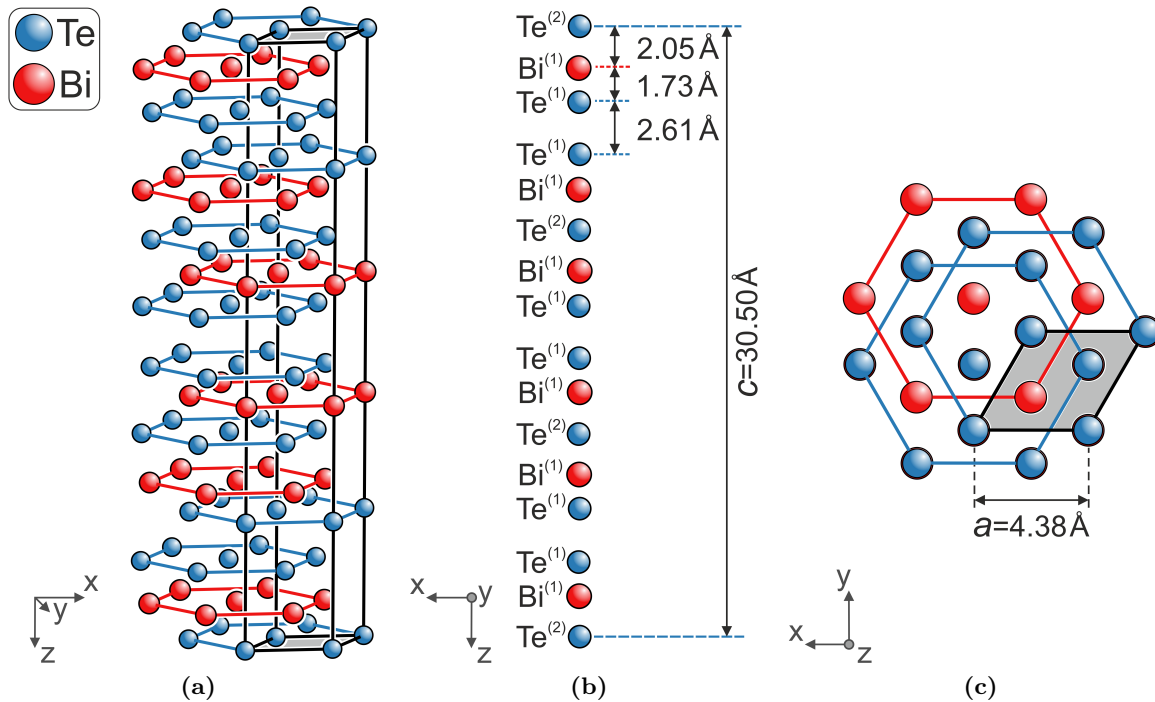
Wie Experimente an  $\text{W}(110)$  im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt haben ( $\rightarrow$  Kap. 3.2), reagiert die Metalloberfläche auch unter UHV-Bedingungen innerhalb weniger Stunden mit dem Restgas. Die Verunreinigungen der Oberfläche lassen sich sowohl durch spektrale Veränderungen in Photoelektronenspektren als auch in Form zusätzlicher Verzögerungszeiten in einem as-Streaking-Experiment nachweisen. Diese Umstände führen dazu, dass im Rahmen der notwendigen Messzeit von  $\sim 2$  Stunden auch unter UHV-Bedingungen keine Experimente an über die gesamte Messzeit sauberen Oberflächen garantiert werden können. Für Messungen an wohldefinierten Oberflächen ist es erforderlich die Messzeit drastisch zu reduzieren oder einen Systemwechsel vorzunehmen, also Oberflächen auszuwählen, welche inert gegenüber Kontaminationen sind. Prädestiniert für solche Anwendungen sind van-der-Waals-Schichtkristalle, welche aufgrund der geringen vdW-Wechselwirkung der Oberfläche mit dem Restgas lange Zeit inert bleiben. Ein erstes attosekundenaufgelöstes Photoemissionsexperiment an einen Schichtkristall gelang an  $\text{WSe}_2$  [81]. Bei diesen Messungen war der Autor dieser Dissertation beteiligt [32, 98], ohne dass diese Ergebnisse Teil vorliegender Dissertation sind. Untersuchungen im Rahmen dieser Experimente haben gezeigt, dass solche Oberflächen auch nach über 24 Std. nach Präparation inert bleiben [81]. Weitere Vorteile ergeben sich durch die relativ einfache Präparation der Kristalle sowie durch die Schichten vordefinierte Lokalisierung der Atome. Bei der Materialwahl ist zu beachten, dass mehrere elektronische Zustände mit der hier verwendeten Anregungsenergie ( $\sim 91$  eV) bei hinreichend hohen Wirkungsquerschnitten erreicht werden müssen. Zusätzlich sollten die Photoemissionspeaks energetisch weit genug voneinander separiert sein, so dass sie auch bei Verwendung der im Experiment vorliegenden Energieauflösung ( $\sim 6$  eV) energetisch getrennt werden können. Aus diesen Gründen ist die Materialwahl auf Bismut und Tellur basierte Schichtkristalle gefallen.

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu untersuchenden Schichtkristalle bezüglich ihrer kristallographischen Eigenschaften eingeführt und die durchgeführte Probenpräparation beschrieben. Das Kapitel gliedert sich in die Unterkapitel Kristallstrukturen und Probenpräparation der Schichtkristalle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{BiTeCl}$ . Beide Kristalle gehören zur Gruppe der vdW-Kristalle und sind bezüglich der atomaren Zusammensetzung sehr ähnlich; sie sind zusammengesetzt aus Tellur- und Bismut-Atomen, wobei die Kristallstruktur von  $\text{BiTeCl}$  um Chlor-Schichten erweitert ist. Bi und Te mit den Kernladungszahlen  $Z = 83$  und  $52$  finden sich in den Hauptgruppen V und VI und gehören zu den schwereren Elementen, während Cl mit  $Z = 17$  aus der Gruppe der Halogene zu den eher leichten Elementen gehört. Diese Kristalle besitzen Halbleitereigenschaften und sind in der Literatur besonders hinsichtlich der außergewöhnlich guten thermoelektrischen Eigenschaften bekannt und weitgehend untersucht worden [101]. Sie werden außerdem in die Gruppe der topologischen Isolatoren [102] eingegliedert, da sich aufgrund der Symmetriebrechung an der Oberfläche topologisch geschützte, metallische Oberflächenbänder ausbilden.

Die hier verwendeten Kristalle wurden bezogen über unseren Kooperationspartner Prof. J. H. Dil (*École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Schweiz*). Aufgrund seiner weitreichenden Erfahrungen [102] sowohl im Umgang mit den Proben als auch durch die für uns durchgeführten hochaufgelösten XPS-Messungen konnten wir sehr profitieren.

## 4.1 Zentrosymmetrischer Schichtkristall $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Über die Kristallstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wurde erstmals im Jahre 1939 in Form einer kurzen Originalmitteilung in [33] berichtet; der Kristall besitzt eine große Ähnlichkeit zu  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , über den zuvor in Jahre 1934 berichtet wurde [103]. Die primitive Elementarzelle des Kristalls  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ist trigonal (rhombodrisch) mit der Raumgruppe  $D_{3d}^5$  ( $R\bar{3}m$ ) No. 166 [33] und besteht aus einem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Molekül, damit also aus 5 Atomen.

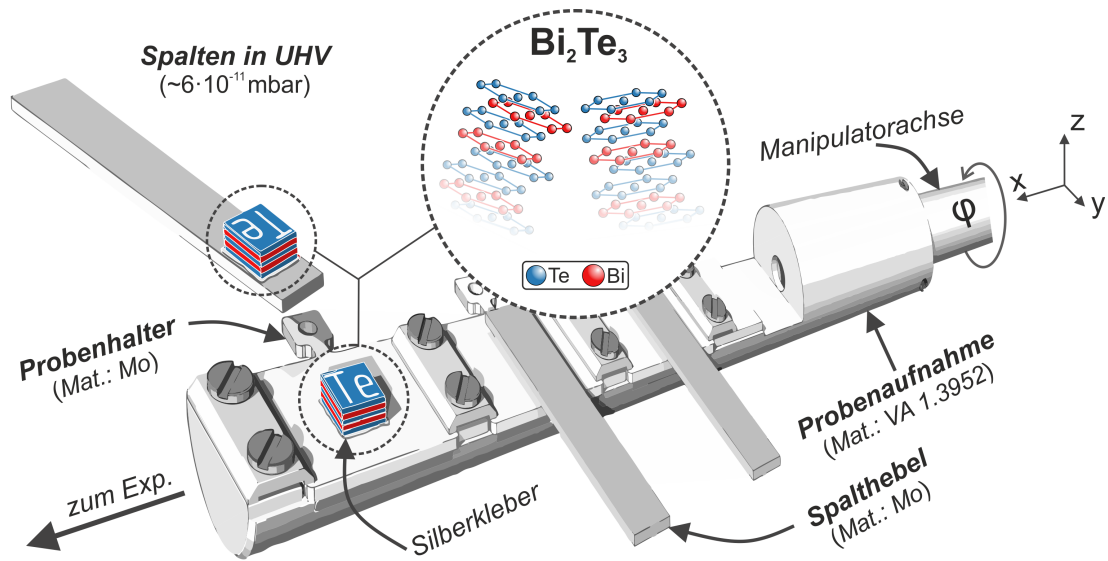


**Abbildung 21 –  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Kristallstruktur:** (a) 3D-Darstellung: Der Kristall besitzt eine hexagonale Kristallstruktur und ist zusammengesetzt aus übereinander geschichteten 5-fach Lagen, die über schwache vdW-Wechselwirkung aneinander gebunden sind; innerhalb einer 5-fach-Lage entspricht die Bindung ionisch-kovalenter Natur (*die Einheitszelle ist in schwarz markiert*). (b) Dargestellt sind die relevanten Schichtabstände entlang der  $z$ -Achse, mit der Gitterkonstanten  $c = 30.50 \text{ \AA}$ . (c) Ansicht in  $x$ - $y$ -Ebene: Aufsicht auf Kristallgitter, in grau eingezeichnet ist die Einheitszelle mit  $a = 4.38 \text{ \AA}$  (*Schichtabstände bei Raumtemperatur aus [104]*).

Der Kristall ist in Abbildung 21(a) in Form einer hexagonalen Kristallstruktur in einer perspektivischen Ansicht veranschaulicht, entlang der  $z$ -Achse ist er zusammengesetzt aus übereinander geschichteten 5-fach Lagen mit der Schichtreihenfolge  $[\text{Te}^{(1)}\text{-Bi}^{(1)}\text{-Te}^{(2)}\text{-Bi}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}]$ , die über schwache vdW-Wechselwirkung  $[\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}]$  aneinander gebunden sind [105, 106]. Innerhalb einer 5-fach-Lage wird angenommen, dass die Bindung  $[\text{Bi}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}]$  einen ionischen Charakter besitzt, während die Bindung  $[\text{Bi}^{(1)}\text{-Te}^{(2)}]$  kovalenter Natur ist [107, 108]. Abbildung 21(b) zeigt die Projektion auf die  $x$ - $z$ -Ebene, hier sind die relevanten Abstände der einzelnen Schichtlagen untereinander eingezeichnet, die Schichtabstände entsprechen Raumtemperatur-Bedingungen und sind aus [104] entnommen, die Einheitszelle besitzt eine große Ausdehnung entlang der  $z$ -Achse mit einer Gitterkonstanten  $c = 30.50 \text{ \AA}$ . In Abbildung 21(c) ist die Kristallstruktur auf die  $x$ - $y$ -Ebene projiziert, in dieser Aufsicht ist die hexagonale Kristallstruktur zu erkennen, in grau eingezeichnet ist die Einheitszelle mit  $a = 4.38 \text{ \AA}$ .



In Abbildung 22 ist das Prinzip der in situ Präparation am Beispiel der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Kristalle in Form einer dreidimensionalen Zeichnung veranschaulicht. Dargestellt ist die Momentanaufnahme kurz nach dem Spaltvorgang in der Präparationskammer.



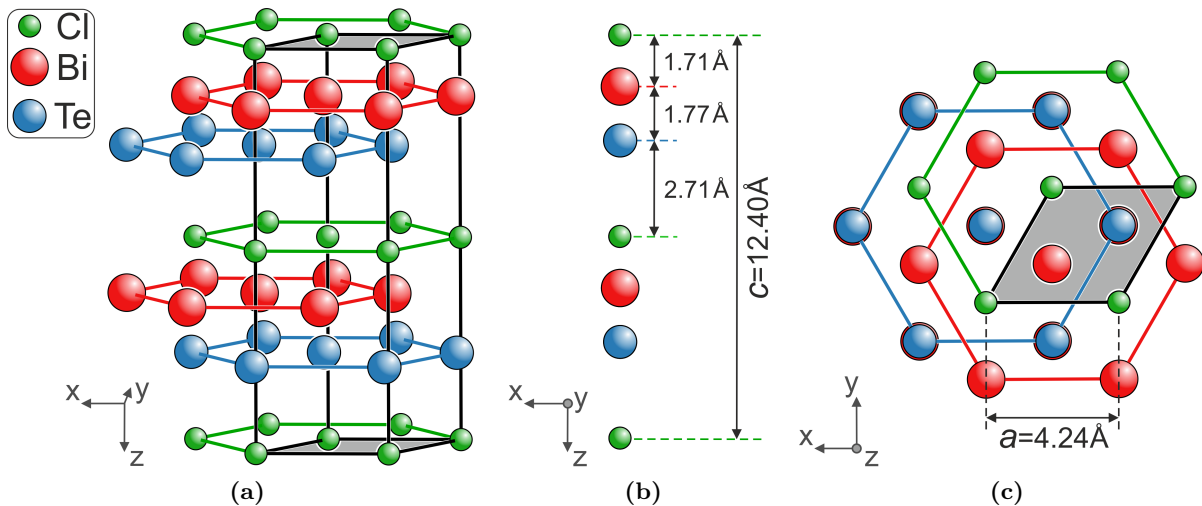
**Abbildung 22 – Präparation der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Kristalle:**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichtkristalle werden im ersten Schritt auf die Probenhalter geklebt, auf die Proben werden im nächsten Schritt Spalthebel aufgelegt. Nachdem die Proben auf die Probenaufnahme montiert wurden und UHV hergestellt ist, werden die Spalthebel bei einem Vakuum von  $\sim 6 \cdot 10^{-11}$  mbar abgeschlagen. Schwache vdW-Wechselwirkung zwischen den Te-Schichten erlaubt nach jedem Spaltvorgang die Erzeugung von sauberen Te-Oberflächen.

Bei der Präparation der Proben werden die Kristalle auf eine Größe von etwa  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  unter Einsatz einer Rasierklinge zurecht geschnitten und anschließend entlang der Tiefenachse ( $z$ -Achse) in mehrere Stücke gespalten; die Endstücke besitzen am Ende eine Dicke von etwa 1-2 mm. Diese Probenstücke werden anschließend auf speziell hierfür hergestellte Probenhalter unter Verwendung von einem 2-Komponenten Ag Epoxy-Kleber<sup>16</sup> geklebt. Nachdem der Kleber im Ofen bei einer Temperatur von etwa  $80^\circ\text{C}$  für zwei Stunden ausgehärtet ist, werden Spalthebel auf die Oberflächen der Kristalle geklebt und erneut im Ofen ausgehärtet. Im letzten Schritt werden diese Proben in die Vakuumapparatur gebracht und auf einen hierfür speziell angefertigten Probenhalter montiert. Bei der Wahl der Materialien ist insbesondere darauf geachtet worden, dass alle Teile aus nicht-magnetischen Materialien gefertigt werden. Sowohl Probenhalter als auch Spaltbleche bestehen aus dem nicht-magnetischen Metall Molybdän, die Probenaufnahme selbst aus nicht-magnetischen Edelstahl (Mat.: VA 1.3952); auch nach Bearbeitung des verwendeten Edelstahls konnten keine signifikanten Magnetfelder an der Probenaufnahme nachgewiesen werden. Nach Einbau der präparierten Probenhalter in die Probenaufnahme und Herstellung von UHV werden die Spalthebel bei einem Vakuum von  $\sim 6 \cdot 10^{-11}$  mbar mit einem Wobble-Stick in der Präparationskammer abgeschlagen. Durch die schwache vdW-Wechselwirkung spalten die Kristalle bevorzugt zwischen den Te-Schichten, auf diese Weise werden nach jedem Spaltvorgang kontaminationsfreie Te-Oberflächen erzeugt. Nach der Präparation wird die Verbindung zur Experimentierkammer geöffnet und die Probe zum Experiment transferiert.

<sup>16</sup>EPOXY TECHNOLOGY EPO-TEK® H21D

## 4.2 Nicht-zentrosymmetrischer Schichtkristall BiTeCl

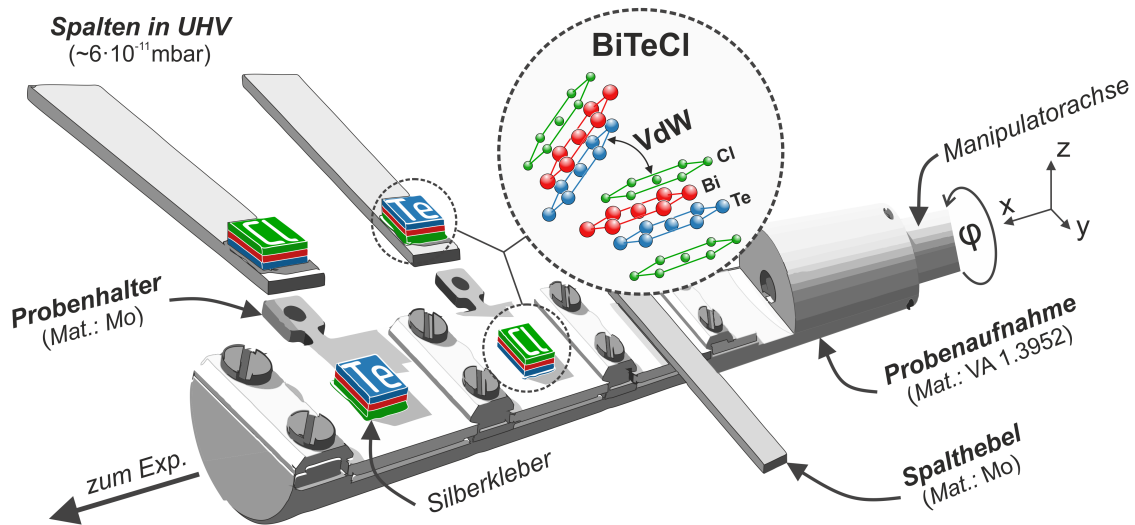
BiTeCl besitzt eine hexagonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ) (No. 186) [35]. In Unterabbildung 23(a) ist der Kristall in Form einer hexagonalen Strukturanordnung in einer perspektivischen Ansicht gezeigt, die Elementarzelle [Cl-Bi-Te-Cl-Bi-Te-Cl] mit einer Länge von  $c = 12.40 \text{ \AA}$  [35] ist in schwarz eingezeichnet. Sie ist im Vergleich zu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  weniger komplex aufgebaut und besteht im Wesentlichen aus zwei Schichtblöcken [Cl-Bi-Te], die miteinander über schwache vdW-Wechselwirkung gebunden sind.



**Abbildung 23 – BiTeCl-Kristallstruktur:** (a) 3D-Darstellung: Der Kristall besitzt eine hexagonale Kristallstruktur, Einheitszelle in z-Richtung bestehend aus zwei, über schwache vdW-Wechselwirkung, gebundenen Schichtblöcken [Cl-Bi-Te] (die Einheitszelle ist in schwarz markiert). (b) Relevante Schichtabstände entlang der z-Achse mit Gitterkonstanten  $c = 12.40 \text{ \AA}$ . (c) Ansicht in x-y-Ebene: Aufsicht auf Kristallgitter, in grau eingezeichnet ist die Einheitszelle mit  $a = 4.24 \text{ \AA}$  (Kristallparameter aus [35]).

Anders als im Fall von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , bei dem die Te-Schichten miteinander über die schwache vdW-Wechselwirkung verbunden sind, liegt im Fall des Schichtkristalls BiTeCl eine schwache vdW-Wechselwirkung zwischen den Te- und Cl-Schichten vor. Aus diesem Grund handelt es sich hierbei um einen nicht-zentrosymmetrischen Kristall, der aufgrund der fehlenden Inversions- bzw. Spiegelsymmetrie nach einem Spaltvorgang in zwei natürlichen Oberflächenterminierungen mit invertierter Schichtreihenfolge vorliegt, Te- und Cl-terminierte Oberflächen. In Abbildung 23(b) sind die relevanten Schichtabstände mit der Gitterkonstanten  $c = 12.40 \text{ \AA}$  eingezeichnet, diese Angaben entsprechen Messungen aus Literatur bei Temperaturen von 300 K [35]. In Abbildung 23(c) ist eine Aufsicht auf die Kristallstruktur in der x-y-Ebene gezeigt, in grau eingezeichnet ist die Einheitszelle mit  $a = 4.24 \text{ \AA}$ , die im Vergleich zu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  geringfügig kleiner ausfällt. Im Hinblick auf as-Streaking-Experimente ergeben sich zahlreiche Vorteile: So erlaubt die Untersuchung beider Oberflächen eine Abschätzung der mittleren freien Weglänge (MFP) von Elektronen im Kristallgitter (siehe Kap. 5.2.1). Zusätzlich lassen sich die aus den unterschiedlichen Tiefen des Kristalls stammenden Elektronendynamiken miteinander vergleichen. Im Te-terminierten Fall erfolgt die Emission der Te-Elektronen sehr oberflächennah während sie im Cl-terminierten Fall um zwei Schichtlagen tiefer beginnt. Durch den Vergleich der beiden Oberflächen lassen sich auf diese Weise Einflüsse durch Propagationseffekte besser untersuchen.

Die Probenpräparation verläuft analog zur zuvor beschriebenen Vorgehensweise am Beispiel von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . In Abbildung 24 ist das Prinzip des Spaltvorgangs in einer perspektivischen Ansicht veranschaulicht.



**Abbildung 24 – Präparation der  $\text{BiTeCl}$ -Kristalle:** Durch die schwache vdW-Wechselwirkung zwischen den Te- und Cl-Schichten und der Inversionssymmetrie führt die Spaltung der Kristalle im UHV ( $\sim 6 \cdot 10^{-11}$  mbar) zu jeweils unterschiedlich terminierten Oberflächen.

Gegeben durch die Möglichkeit der Untersuchung beider unterschiedlich terminierten Oberflächen, hier sowohl Te- als auch Cl-Oberfläche, wird im Vergleich zur oben beschriebenen Präparation am Beispiel von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ein zusätzlicher Präparationsschritt eingeführt, wodurch im Experiment sichergestellt wird, dass die nebeneinander positionierten Proben entgegengesetzte Oberflächenterminierungen aufweisen. Hierfür wird im ersten Schritt die  $\text{BiTeCl}$  Probe auf einen Halter geklebt, nachdem der Kleber ausgehärtet ist, wird ein zweiter Halter spiegelsymmetrisch auf die Probeneroberfläche geklebt; die Probe ist jetzt zwischen zwei Haltern verklebt. Nach erneutem Aushärten im Ofen wird der Kristall durch Auseinanderziehen der beiden Halter gespalten. Durch diesen Schritt ist sichergestellt, dass beide Spaltprodukte unterschiedlich terminiert sind. Vereinzelt werden beim Spaltvorgang die Schichtlagen nicht vollständig abgelöst, dies wird vor dem nächsten Präparationsschritt durch das sogenannte Exfolieren korrigiert. Dabei werden die Oberflächen durch mehrmaliges Spalten geglättet, gleichzeitig muss sichergestellt werden, dass die obersten Schichtlagen fest an den Kristall gebunden sind und nicht lose auf der Oberfläche liegen. Anschließend werden auf beide unterschiedlich terminierten Oberflächen, analog zur Vorgehensweise in Kap. 4.1, Spalthebel aufgeklebt, im Ofen ausgehärtet und in die Probenaufnahme eingesetzt. Zu diesem Zeitpunkt ist nicht bekannt in welcher Reihenfolge die Oberflächen vorliegen. Allerdings ist durch die Präparationstechnik sichergestellt, dass beide Kristalle unterschiedlich terminiert sind. Nach Herstellen eines UHV werden die Proben in situ bei einem Druck von  $\sim 6 \cdot 10^{-11}$  mbar gespalten. Die Identifizierung der Oberflächen erfolgt anhand der für die beiden unterschiedlichen Oberflächen charakteristischen Photoelektronenspektren, siehe Kap. 5. Die beschriebene Präparationstechnik wurde im Rahmen der vorliegenden Experimente angewendet und hat nach jedem Spaltvorgang ausnahmslos zu beiden unterschiedlich terminierten Oberflächen geführt.



## 5 Versuchsdurchführung und Auswertung

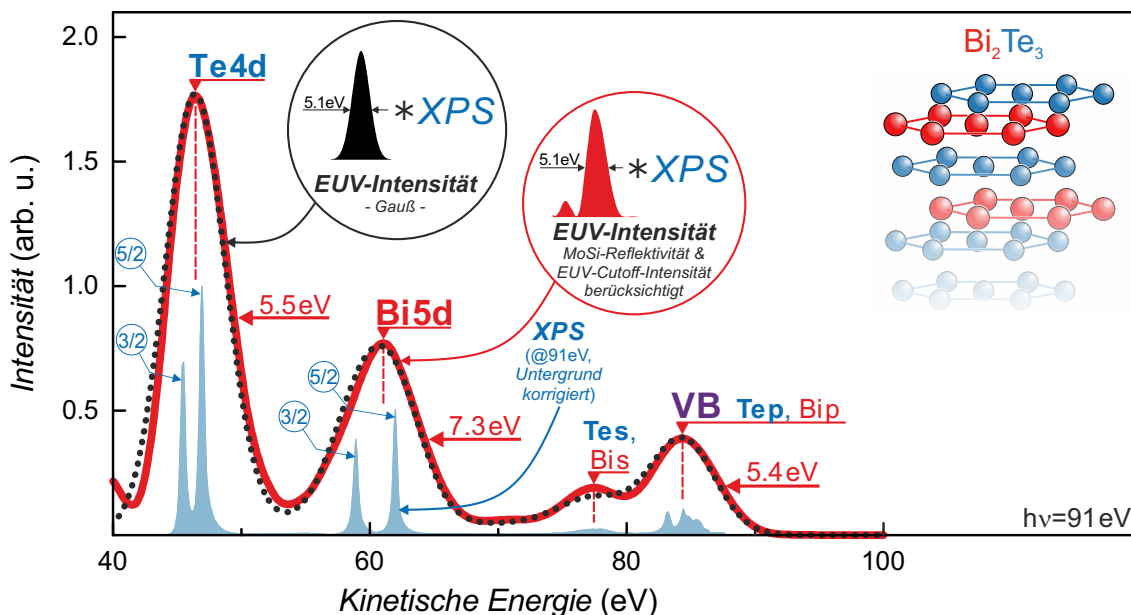
In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse bezüglich der zeitaufgelösten Streaking-Spektroskopie an den in Kap. 4 eingeführten Schichtkristallen vorgestellt. Eine ausführliche Darstellung der Auswerteprozedur findet im Rahmen der Messergebnisse an dem Schichtkristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  statt. Im Anschluß daran erfolgt eine Prüfung des Modells auf die Robustheit der im Experiment ermittelten Verzögerungszeiten, speziell im Hinblick auf die durchgeführte Untergrundkorrektur. Auf Grundlage dieser Untersuchungen findet im Folgekapitel die Darstellung der Messergebnisse an dem nicht-zentrosymmetrischen Schichtkristall  $\text{BiTeCl}$  statt. Das Kapitel schließt mit einer Gegenüberstellung der an den insgesamt drei unterschiedlichen Oberflächen erzielten Ergebnisse ab. Die Untersuchungen werden vervollständigt durch eine Fehlerdiskussion am Beispiel der unterschiedlichen Oberflächen des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$ , aufgrund vergleichbarer Photoelektronenspektren im Fall der beiden Te-terminierten Oberflächen können die daraus gewonnenen Ergebnisse in erster Näherung auf den Schichtkristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  übertragen werden.

Die Ausrichtung der Probenaufnahme zur Horizontalen liegt in den hier dargestellten Experimenten typischerweise im Winkelbereich  $(0 - 10)^\circ \pm 2^\circ$ . Der volle Öffnungswinkel, der gegeben ist durch die Geometrie des TOF-Spektrometers und durch den Abstand zur Probenoberfläche, beträgt  $\delta \sim 2.5^\circ$ . Vor der Präparation der zu untersuchenden Schichtkristalle finden die ersten Experimente in der Regel an einer Testprobe statt. Im Rahmen dieser Voruntersuchungen wird die Erzeugung isolierter EUV-Pulse, die Justage des räumlichen und zeitlichen Überlapps sowie die Positionierung der Probenoberfläche in den Überlappbereich der von dem Doppelspiegel reflektierten Teilstrahlen kontrolliert. Im Anschluss daran wird die Probenpositionierung durch einer Feinjustage auf den maximalen Streaking-Effekt optimiert und parallel dazu die Elektronen-Zählrate durch eine Verkipfung des TOF-Spektrometers erhöht. Im Fall einer optimalen Justage werden die Proben zurück in die Präparationskammer transferiert und das Vakuumventil zwischen Präparations- und Experimentierkammer geschlossen. Anschließend wird der Kristall bei einem Druck von  $\sim 6 \cdot 10^{-11}$  mbar gespalten, hierzu wird das auf den Kristall aufgeklebte Spaltblech mit einem Wobble-Stick abgeschlagen und die frisch präparierte Probe erneut in die Experimentierkammer transferiert. Da die Probendicke von Probe zu Probe leicht variiert, muss vor den eigentlichen Messungen die zuvor optimierte Probenpositionierung im Hinblick auf den maximalen Streaking-Effekt überprüft werden.

Alle hier präsentierten Experimente an den Schichtkristallen wurden unter dem Anspruch möglichst geringer IR-Intensitäten auf Probenoberfläche durchgeführt, die Energieverschiebung durch den Streaking-Effekt entspricht im Mittel einer IR-Feldamplitude von  $\lesssim 0.1 \text{ V/\AA}$ . Durch die Senkung der IR-Intensität wird die Gefahr einer Oberflächenveränderung minimiert, zugleich wird aufgrund den geringen Energieverschiebungen der Einfluss von extremen Peakverbreiterungen reduziert. Damit einhergehend wird der Überlapp zwischen den einzelnen Photoemissionspeaks signifikant vermindert, was letztlich in einer höheren Genauigkeit bei der Anpassung der Photoelektronenspektren resultiert.

## 5.1 as-Streaking-Spektroskopie an dem Schichtkristall $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Im Rahmen der Experimente an dem Schichtkristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  betrug der Winkel zwischen Probenaufnahme und der Horizontalen  $(0 - 2)^\circ \pm 2^\circ$ . Aufgrund der verwendeten Messgeometrie erfolgt die Detektion der Photoelektronen senkrecht zur Probenoberfläche ( $\rightarrow$  Kap. 1.3). Zur korrekten Modellierung der Photoelektronenspektren wurden von unseren Kooperationspartnern Prof. J. H. Dil und S. Muff (*École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Schweiz*) hochaufgelöste XPS-Messungen an den von uns verwendeten Schichtkristallen und mit einer in unserem Experiment vergleichbaren Anregungsenergie ( $h\nu \sim 91 \text{ eV}$ ) bereitgestellt [109]. Der Vergleich mit den hochaufgelösten XPS-Messungen erlaubt eine genauere Spektralanalyse, neben einem direkten Vergleich der Energielagen und Peakbreiten lässt sich auf diese Weise vor allem eine sinnvolle Abschätzung des Untergrundsignals vornehmen. Eine 1:1 Übereinstimmung der XPS-Messung mit den TOF-Messungen ist aufgrund unterschiedlicher Messgeometrie nicht zu erwarten, die Abweichungen sind allerdings als gering einzuschätzen. Ein typisches XPS-Spektrum ist in Abbildung 25 nach Untergrundkorrektur (*blaue Schattierung*) dargestellt.



**Abbildung 25 – Photoelektronen-Spektroskopie an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ :** Faltung zwischen hochaufgelöster XPS-Messung nach Untergrundkorrektur (*blaue Schattierung*) und der zu erwartenden EUV-Intensität nach Berücksichtigung der MoSi-Reflektivität und EUV-Intensität aus einem typischen EUV-Spektrum im Cutoff-Bereich (*rote Linie*). Im Vergleich dazu eine Faltung des XPS-Spektrums mit einem Gauß-Puls vergleichbarer Bandbreite von 5.1 eV (XPS-Messung mit  $h\nu \sim 91 \text{ eV}$ , bereitgestellt von Prof. J. H. Dil und S. Muff [109]).

Deutlich zu erkennen ist eine Doppelpeak-Struktur im Energiebereich von etwa 46 eV und 61 eV, es handelt sich hierbei um die Spin-Bahn-aufgespaltenen Te4d- und Bi5d-Peaks mit den Energieniveaus  $j = 3/2$  und  $5/2$ . Die Aufspaltung im Fall von dem dominanten Te4d-Peak liegt bei etwa 1.5 eV, während sie im Fall des Bi5d-Peaks mit 3.1 eV doppelt so hoch ausfällt, dies ist in guter Übereinstimmung mit [44]. Des Weiteren ist im Bereich der hohen kinetischen Energien eine schwache aber kompliziertere Peakstruktur zu erkennen, welche aus einer Mischung unterschiedlicher Bänder besteht. Der Beitrag delocalisierter Valenzbandelektronen bei einer kinetischen Energie von etwa 84 eV besitzt vorwiegend p-Charakter [108], während die Peakstruktur im Bereich einer kinetischen Energie von etwa 77 eV vorwiegend durch einen s-artigen Anteil dominiert

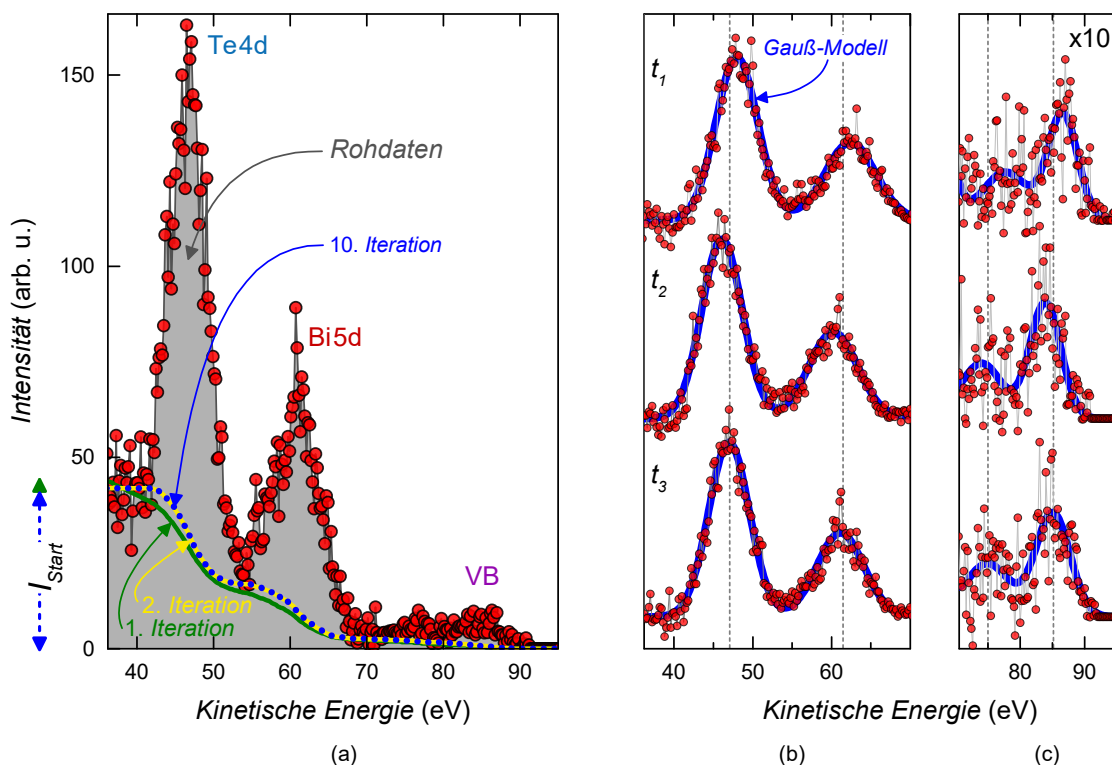
wird [108] ( $\rightarrow$  Abb. 25). Die auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden Ergebnisse der DOS (*engl. Density of States*) bestätigen die Aussage, dass für den hohen Energiebereich, leicht unterhalb der Fermikante, die p-Elektronen dominieren, wohingegen der niederenergetische Bereich vorwiegend s-Charakter besitzt [110, 111]. Insgesamt zeigt sich ein elementspezifisches Verhalten, die Intensität in beiden Bereichen wird dominiert durch die Te5s- und Te5p-Elektronen. An den Te4d-Peak angrenzend befindet sich im niederenergetischen Bereich ( $\sim 39$  eV) eine weitere Peakstruktur geringer Intensität, welche in Abbildung 25 in der Untergrundkorrektur berücksichtigt wurde und daher hier nicht auftaucht (vergleiche mit Abb. 33). Diese schwach ausgeprägte Peakstruktur könnte durch einen resonanten inelastischen Prozess begründet sein, welche in den Streaking-Messungen im Rahmen der Statistik im Rauschen untergeht und nur schwer zu analysieren ist. Für eine realistischere Modellierung der Photoelektronenspektren spielt dieser allerdings eine wichtige Rolle ( $\rightarrow$  Kap. 5.1.1).

Im ersten Ansatz wird eine Faltung zwischen der XPS-Messung mit der zu erwartenden EUV-Intensität aus dem Experiment durchgeführt. Zur Abschätzung der netto EUV-Intensität wird die Reflexion durch den MoSi-Spiegel ( $\rightarrow$  Abb. 15) und die gemessene EUV-Intensität aus dem Cutoff-Bereich des EUV-Spektrums berücksichtigt (ein typisches EUV-Spektrum ist in Abbildung 16 gezeigt). Durch die Faltung lässt sich das zu erwartende Photoelektronenspektrum rekonstruieren, aufgrund der hohen Energieauflösung der XPS-Messung braucht das Apparateprofil des Anregungslichtes aus der XPS-Messung nicht entfaltet zu werden, ihr Einfluss ist als sehr gering einzuschätzen. Auf diese Weise lassen sich sowohl die absoluten Energielagen als auch die Peakbreiten, die aufgrund der unterschiedlichen Spin-Bahn-Aufspaltung für Te4d und Bi5d verschieden sind, vergleichen. Im Rahmen dieser Untersuchung kann gezeigt werden, dass durch die Berücksichtigung der abfallenden EUV-Intensität im Cutoff-Bereich, also durch eine energetisch ungleichmäßige Ausleuchtung des EUV-Spiegels, sowohl eine geringe Verlagerung der mittleren Anregungsenergie als auch eine Reduzierung der EUV-Bandbreite zu erwarten ist. Für typische EUV-Spektren ( $\rightarrow$  Abb. 16) führt dieser Effekt zu einer Anregungsenergie von etwa  $90.6 \pm 0.5$  eV bei einer Bandbreite von etwa  $5.1 \pm 0.3$  eV.

Ausgehend davon wird im nächsten Schritt eine Faltung zwischen dem gemessenen XPS-Spektrum und einem Gauß-Puls entsprechend einer Halbwertsbreite von 5.1 eV durchgeführt (siehe schwarz gepunktete Linie). Der Vergleich zwischen den beiden Faltungen zeigt sehr geringe Abweichungen, die vorwiegend durch die leichte Asymmetrie und durch die Vorpulsstruktur der MoSi-Reflektivitätskurve entsteht. Durch den gegenläufigen Effekt der unterschiedlichen Intensitäten zwischen der 3/2 und 5/2 Energieniveaus wird die Faltung für die Te4d- und Bi5d-Peaks wieder symmetrischer, das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 25 zusammengefasst. Gut zu erkennen ist, dass auch im Fall einer EUV-Bandbreite von 5.1 eV die jeweilige Aufspaltung in 3/2 und 5/2 Niveaus im Experiment nicht einmal ansatzweise aufgelöst werden kann. Aus der Faltungsprozedur lässt sich für den Te4d-Peak eine Halbwertsbreite von 5.5 eV bestimmen, für den Bi5d-Peak liegt sie aufgrund der erhöhten Aufspaltung bei 7.3 eV und für das Valenzband kann die Peakbreite auf etwa 5.4 eV bestimmt werden. Aus dem Ergebnis der Faltung geht außerdem hervor, dass zwischen den Rumpfelektronen Te4d und Bi5d ein relativ schwacher Überlapp zu erwarten ist. Diese Informationen werden für die Beschreibung des Untergrundes der gemessenen Photoelektronenspektren eingesetzt, hierbei wird insbesondere auf den Überlapp zwischen den einzelnen Peaks geachtet.

### 5.1.1 Modellierung von Streaking-Spektren

Die Modellierung von streakenden Photoelektronenspektren erfolgt auf Basis der zuvor dargestellten XPS-Analyse und kann gegliedert werden in die Beschreibung des Untergrunds und der anschließenden Anpassung der von dem Untergrund bereinigten Photoelektronenspektren. Die Befreiung des Photoelektronenspektrums von dem störenden Untergrund erfolgt in mehreren Schritten. Abbildung 26 fasst das Ergebnis der durchgeführten Untergrundkorrektur am Beispiel eines für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  typischen Photoelektronenspektrums zusammen.



**Abbildung 26 – Photoelektronenspektroskopie an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ :** (a) Photoelektronenspektrum mit IR- und EUV-Licht aufgenommen (zufälliger Zeitpunkt  $t_{\text{IR}} - t_{\text{EUV}}$ ), Rohdaten (grau schattiert) nach Intensitätskorrektur ( $\sim 39$  eV). Shirley-Untergrund-Funktionen für unterschiedliche Anzahl an Iterationen:  $n=1$  (grün),  $n=2$  (gelb),  $n=10$  (blau). (b) Untergrundbefreite ( $n=10$ ) Spektren für Te4d- und Bi5d-Peak für unterschiedliche Verzögerungen  $t_{\text{IR}} - t_{\text{EUV}}$  und in schwarz die zugehörige Anpassung durch ein Gauß-Modell (bestehend aus 4 Gauß-Peaks). (c) Valenzband-Peak (Intensitäten mit 10 multipliziert).

Im ersten Schritt wird der Einfluss durch das IR-Licht korrigiert, insoweit erforderlich wird hierfür der ATI-Anteil (*engl. Above-Threshold-Ionization*), der zwischen jeder Streaking-Messung separat aufgenommen wird, von den Photoelektronenspektren separiert. Das ATI-Signal macht sich bemerkbar durch einen exponentiellen Anstieg der Intensität in Richtung des niederenergetischen Spektralbereichs und skaliert mit der IR-Intensität. Aufgrund der im Experiment gering gehaltenen IR-Intensität kann der ATI-Untergrund für den Großteil durchgeführter Experimente im Auswertebereich [36..100 eV] vernachlässigt werden. Im Anschluß daran erfolgt eine Normierung auf die Gesamtintensität aus dem Auswertebereich. Durch die Korrektur leichter Intensitätsschwankungen wird ein ansatzweise konstanter Untergrundabzug über die gesamte Messzeit einer Streaking-Messung ( $\sim 2.5$  Stunden) gewährleistet. Eine weitere Korrektur betrifft den Photoemissionspeak im Energiebereich von etwa 39 eV, im Rahmen der gegebenen Statistik typischer Streaking-Messungen lässt sich kein Streaking-Verhalten dieser Peakstruktur beobachten.



Aus photonenabhängigen XPS-Messungen [109] lässt sich ein Auger-Prozess allerdings ausschließen. Ursache hierfür könnte ein resonanter inelastischer Prozess sein, welcher auch ein Streaking-Verhalten zeigen müsste. Bedingt durch das zunehmende Rauschen in den Photoelektronenspektren in Richtung des niederenergetischen Spektralbereichs und durch die relativ schwache Ausprägung dieser Peakstruktur lässt sie sich durch keine Fit-Routine mit hinreichender Genauigkeit erfassen. Untersuchungen haben allerdings ergeben, dass es notwendig ist die Intensität in diesem Energiebereich anzupassen, andernfalls werden die zu erwartenden Peakbreiten des Te4d- und Bi5d-Peaks ( $\rightarrow$  Abb. 26) physikalisch nicht korrekt wiedergegeben. Hierfür wird der leichte Intensitätsanstieg durch einen Gauß-Peak mit einer festen Peakbreite von 6 eV und mit gewichteten Intensitäten entsprechend hochaufgelöster XPS-Messungen ( $\rightarrow$  Abb. 25) berücksichtigt. Der übrig gebliebene Untergrund lässt sich hinreichend gut mit dem klassischen Shirley-Untergrund beschreiben [112]. Diese Modellierung des Untergrunds hat sich im Bereich der Photoelektronenspektroskopie etabliert und beschreibt den Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen, der durch die Emission jedes Peaks hervorgerufen wird. Hierbei wird angenommen, dass die Intensität des Shirley-Untergrunds  $B$  an einer beliebigen Position  $E_{kin}$  proportional zur Gesamtintensität des Photoelektronenspektrums höherer kinetischer Energie ist [112]. Oder anders formuliert jedes Photoelektron beliebiger kinetischer Energie erzeugt einen konstanten Untergrund niedrigerer kinetischer Energie und führt zu einem stufenweisen Untergrund, bei dem die Anzahl der Stufen mit der Anzahl der Photoelektronenpeaks skaliert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Untergrundkorrektur nach Proctor und Sherwood angewendet, bei dem der Shirley-Untergrund iterativ behandelt wird [113]. Abbildung 26(a) demonstriert das angewandte Prinzip bei der Bestimmung der Untergrundfunktion  $B_n(E_{kin})$ . Die  $n$ -te Iteration aus den vorangegangenen Untergrundabzügen wird iterativ wie folgt bestimmt [114]:

$$B_1(E_{kin}) = k_1 \cdot \int_{E_{kin}}^{E_{kin, max}} [I(E'_{kin}) - I_{Ende}] dE'_{kin} \quad (28)$$

$$B_2(E_{kin}) = k_2 \cdot \int_{E_{kin}}^{E_{kin, max}} [I(E'_{kin}) - I_{Ende} - B_1(E'_{kin})] dE'_{kin} \quad (29)$$

für  $E_{kin, min} \leq E_{kin} < E_{kin, max}$ . Für die  $n$ -te Iteration gilt [114]

$$B_n(E_{kin}) = k_n \cdot \int_{E_{kin}}^{E_{kin, max}} [I(E'_{kin}) - I_{Ende} - B_{n-1}(E'_{kin})] dE'_{kin} \quad (30)$$

Die statische Variante der Untergrundkorrektur benötigt im Bereich der festgelegten Grenzen des Auswertebereichs  $E_{kin, min}$  und  $E_{kin, max}$  des gemessenen Intensitätsspektrums  $I(E_{kin})$  feste Intensitätswerte  $I_{Start} = I(E_{kin, min})$  und  $I_{Ende} = I(E_{kin, max})$ . Dabei steht  $k_n$  für die  $n$ -te Iteration und wird bestimmt durch [114]

$$k_n = \frac{I_{Start} - I_{Ende}}{\int_{E_{kin, min}}^{E_{kin, max}} [I(E'_{kin}) - I_{Ende} - B_{n-1}(E'_{kin})] dE'_{kin}} \quad (31)$$

Entsprechend der oberen Konstruktion ist der Untergrund  $B_n(E_{kin})$  Null für den Fall  $E_{kin, max} \leq E_{kin}$  und geht gegen  $I_{Start} - I_{Ende}$  für den Fall  $E_{kin} \leq E_{kin, min}$  [114].

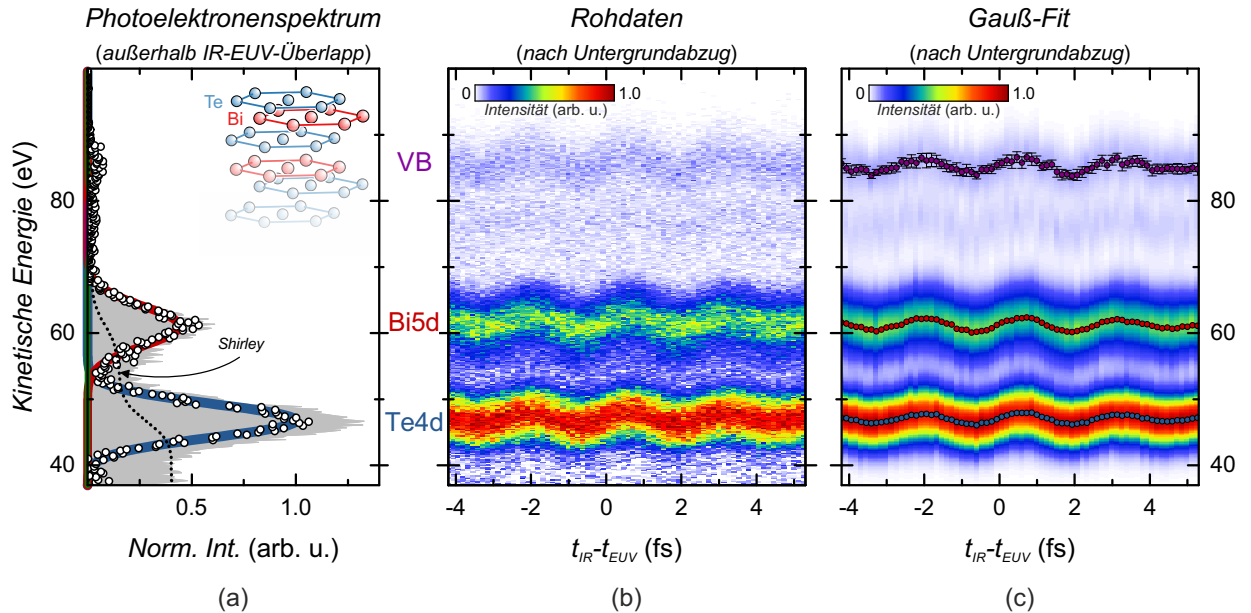
Die Bestimmung von  $B_n(E_{kin})$  erfolgt über den gesamten in Abbildung 26(a) dargestellten Energiebereich mit den Integrationsgrenzen  $E_{kin, min} = 36 \text{ eV}$  und  $E_{kin, max} = 100 \text{ eV}$  sowie unter Anwendung der für jede Messung charakteristischen Intensitäten  $I_{Start}$  und  $I_{Ende}$  des Photoelektronenspektrums  $I(E_{kin})$ , wobei  $I_{Ende} = 0 \text{ eV}$  gesetzt wird; dies entspricht dem Bereich oberhalb des auslaufenden Valenzbandes für hohe kinetische Energien auf eine gemeinsame Nulllinie. Für die erste Iteration wird  $B_0 = 0$  vorausgesetzt, siehe grüne Kurve in Abbildung 26(a), für die nachfolgenden Iterationen wird jeweils der vorher festgelegte Untergrund  $B_{1..n}$  berücksichtigt. Das Iterationsverfahren konvergiert im Hinblick typischer Photoelektronenspektren der untersuchten Schichtkristalle sehr schnell, bereits nach 2 Durchläufen ist keine relevante Veränderung im resultierenden Untergrund festzustellen ( $\rightarrow$  gelbe/blau Linie in Abb. 26(a)). Erwartungsgemäß tritt die größte Veränderung zwischen der 1. und der 2. Iteration auf, da im ersten Anlauf aufgrund der oben beschriebenen Konstruktion noch keine Information über den Untergrund aus der Messung eingeht.

In der bisherigen Beschreibung der Untergrundkorrektur erfolgt die Bestimmung von  $I_{Start}$  subjektiv und führt aufgrund des Rauschens in den Photoelektronenspektren zu einer zusätzlichen Unsicherheit in der Auswertung der Messungen. Aus diesem Grund wird die statische Untergrundkorrektur um eine automatische Bestimmung von  $I_{Start}$  erweitert. Bei dieser Variante erfolgt die Festlegung von  $I_{Start}$  nach einem für alle Messungen gemeingültigen Kriterium, es handelt sich also sozusagen um einen aktiven Untergrundabzug. Die Festlegung von  $I_{Start}$  erfolgt hierbei iterativ in einem zusätzlichen Optimierungsprozess und richtet sich nach dem geringsten Residuum zwischen gemessenen und dem daraus rekonstruierten Streaking-Signal nach der Untergrundkorrektur. Diese Prozedur ermöglicht somit eine objektive Bestimmung des Intensitätswertes bei der geringsten Abweichung zwischen Experiment und Rekonstruktion.  $I_{Start}$  wird für jede Streaking-Messung separat bestimmt, da hier vor allem die Ausbeute durch das EUV-Licht sowie der Untergrund durch das IR-Licht von Messung zur Messung leicht variieren kann. Nach Bestimmung von  $I_{Start}$  erfolgt die endgültige Untergrundkorrektur separat für jedes Photoelektronenspektrum. Das von dem Untergrund befreite Spektrum ist in Abbildung 26(b,c) für unterschiedliche zeitliche Wirkung des IR-Feldes relativ zum EUV-Puls gezeigt.

Zur Anpassung der streakenden Photoelektronenspektren wird ein Gauß-Modell verwendet ( $\rightarrow$  blaue Fit-Funktion in Abb. 26(b,c)). Hierfür werden insgesamt vier Gauß-Kurven simultan an die energetisch verschobenen Photoelektronenspektren und unter Einsatz von physikalisch sinnvoll gewählten Grenzen für die Gauß-Parameter (Intensität, Breite, Position) angepasst. Im Bereich zwischen Bi5d- und Valenzband-Peak macht sich außerdem ein weiterer Peak geringer Intensität bemerkbar, aufgrund der geringen Intensität geht dieser Peak allerdings im Rauschen unter, findet aber Berücksichtigung im Rahmen des Gauß-Modells. Das Ergebnis der Fit-Routine im Bereich des Valenzbandes ist in Abbildung 26(c) gezeigt, aufgrund der geringen Intensitäten sind diese mit Faktor 10 vergrößert dargestellt. Insgesamt liefert das Gauß-Modell für verschiedene Einflüsse des IR-Feldes gute Übereinstimmungen im Vergleich mit den gemessenen Photoelektronenspektren. Durch die Berücksichtigung des Peaks bei 39 eV werden physikalisch sinnvolle Peakbreiten ermittelt, sie liegen für den Te4d Peak bei etwa 5.5 eV und für den Bi5d-Peak bei etwa 7 eV, ohne diese Berücksichtigung fallen diese Peakbreiten um etwa (0.5-1.0) eV schmaler aus und der zu erwartende Überlapp zwischen Te4d und Bi5d geht verloren ( $\rightarrow$  Abb. 25).

### 5.1.2 Erfassung zeitverzögerter Photoemission

Ziel der in Kap. 5.1.1 beschriebenen Anpassung der Photoelektronenspektren durch ein Gauß-Modell ist eine möglichst genaue Bestimmung der energetischen Lagen der unterschiedlichen Photoemissionspeaks Te4d, Bi5d und VB-Peaks. Das Ergebnis dieser Positionsbestimmung ist am Beispiel einer Streaking-Messung an dem Schichtkristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in Abbildung 27 veranschaulicht:



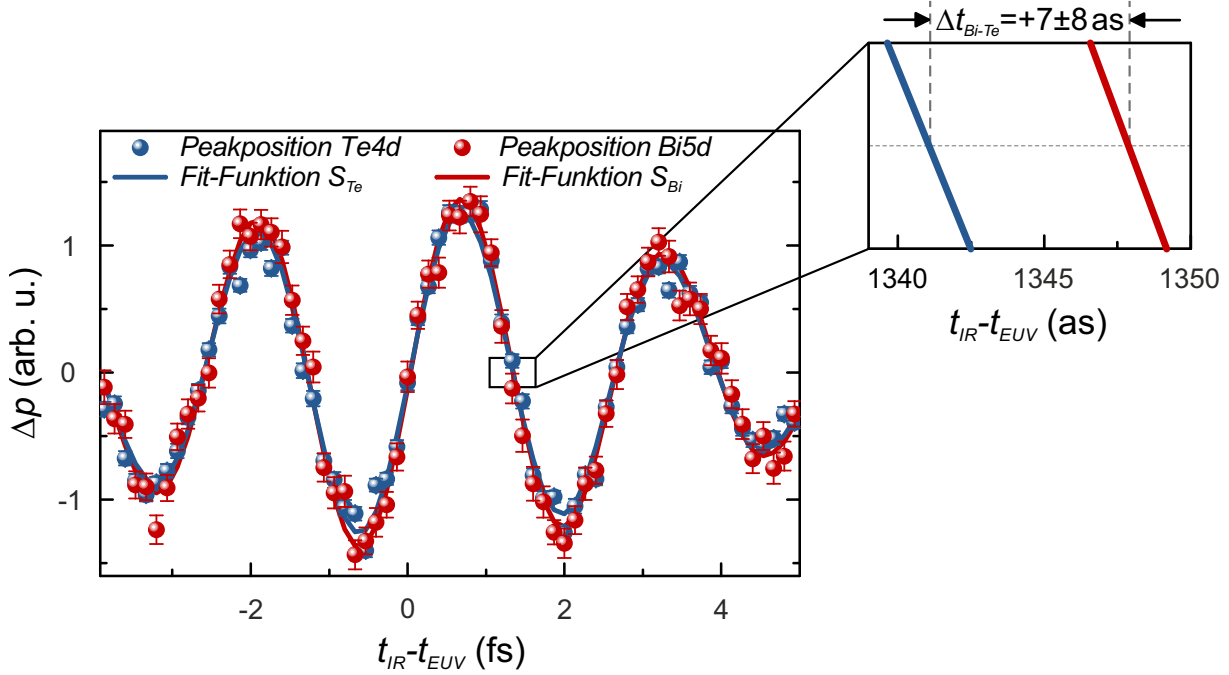
**Abbildung 27 – Streaking-Spektroskopie an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ :** (a) Photoelektronenspektrum, aufgenommen außerhalb des zeitlichen Überlapps zwischen IR- und EUV-Puls, Rohdaten in grau schattiert und nach iterativen Shirley-Untergrundabzug gepunktet. Anpassung des Photoelektronenspektrums durch ein Gauß-Modell mit vier Gauß-Kurven. (b) Streaking-Messung nach iterativem Shirley (c) Gauß-Modell der Streaking-Messung aus (b), ermittelte Peakpositionen sind gepunktet dargestellt.

Das in Abbildung 27(a) dargestellte Photoelektronenspektrum ist nur mit EUV-Licht und vor Beginn der eigentlichen Streaking-Messung aufgenommen, die Untergrundkorrektur basiert auf den iterativen Shirley nach Proctor und Sherwood [113] ( $\rightarrow$  Kap. 5.1.1).

Bei einer Streaking-Messung wird das IR-Licht hinzugenommen und das Photoelektronenspektrum für unterschiedliche Zeiten  $t_{\text{IR}} - t_{\text{EUV}}$  zwischen dem IR- und EUV-Puls schrittweise aufgenommen. In Abbildung 27(b) ist beispielhaft eine Streaking-Messung nach der in Kap. 5.1.1 beschriebenen Untergrundkorrektur dargestellt. Zusätzlich werden alle Spektren einer Streaking-Messung auf die Intensität im Auswertebereich normiert, wodurch leichte Intensitätsschwankungen aus dem Experiment korrigiert werden können. Bei einer dem Experiment typischen Messzeit von 2 min./Spektrum und einer Schrittweite von  $0.02\mu\text{m}/\text{Schritt}$  liegen die typischen Messzeiten für eine Streaking-Messung im Bereich von 2.5 Stunden.

Das in Abbildung 27(b) dargestellte Gauß-Modell erlaubt die Bestimmung der energetischen Peaklagen, welche in Abbildung 27(c) in Form von jeweils farbigen Datenpunkten über das Spektrogramm gelegt; die entsprechenden Fehlerbalken sind für die gut bestimmbaren Rumpfelektronen Te4d und Bi5d in dieser Darstellung verschwindend gering. Eine andere Situation ergibt sich im Fall des schwach ausgeprägten Valenzbandpeaks, der Gauß-Fit resultiert in einer signifikant höheren Unsicherheit ( $\rightarrow$  Abb. 27(c)).

Zur Bestimmung relativer Verzögerungszeiten  $\Delta t$  werden im nächsten Schritt die durch den Gauß-Fit gewonnenen Peakpositionen von der Energiedarstellung in die Impulsdarstellung transformiert, Abbildung 28 zeigt dies beispielhaft für die Rumpfelektronen Te4d und Bi5d.



**Abbildung 28 – Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Verzögerung  $\Delta t_{Bi-Te}$  zwischen den Te4d- und Bi5d-Elektronen:** Peakpositionen des Te4d und Bi5d-Peaks ermittelt durch ein Gauß-Modell, dargestellt sind die Impulsänderungen  $\Delta p$  als Funktion der relativen Zeitverzögerung  $t_{IR} - t_{EUV}$ . Die jeweiligen Fit-Funktionen  $S_{Te}$  und  $S_{Bi}$  ergeben einen zeitlichen Versatz von  $\Delta t_{Bi-Te} = +7 \pm 8$  as.

Typische Verzögerungszeiten  $\Delta t$  liegen im Bereich weniger Attosekunden, sie lassen sich daher durch den visuellen Eindruck aus den Messdaten in der Regel nur qualitativ bestimmen. Zur quantitativen Erfassung relativer Verzögerungen  $\Delta t_{Bi-Te}$  werden die Peakpositionen unter Einsatz der Fit-Funktionen in Gleichungen (32/33) angepasst. Bei den Verzögerungen  $\Delta t$  handelt es sich um relative Angaben, das Experiment bietet keinen Zugang zu den absoluten Laufzeiten der Elektronen. Die Anpassung der Streaking-Kurven erfolgt durch Einsatz von  $S_{Bi}(\tau)$  und  $S_{Te}(\tau)$  als Funktion von  $\tau := t_{IR} - t_{EUV}$ :

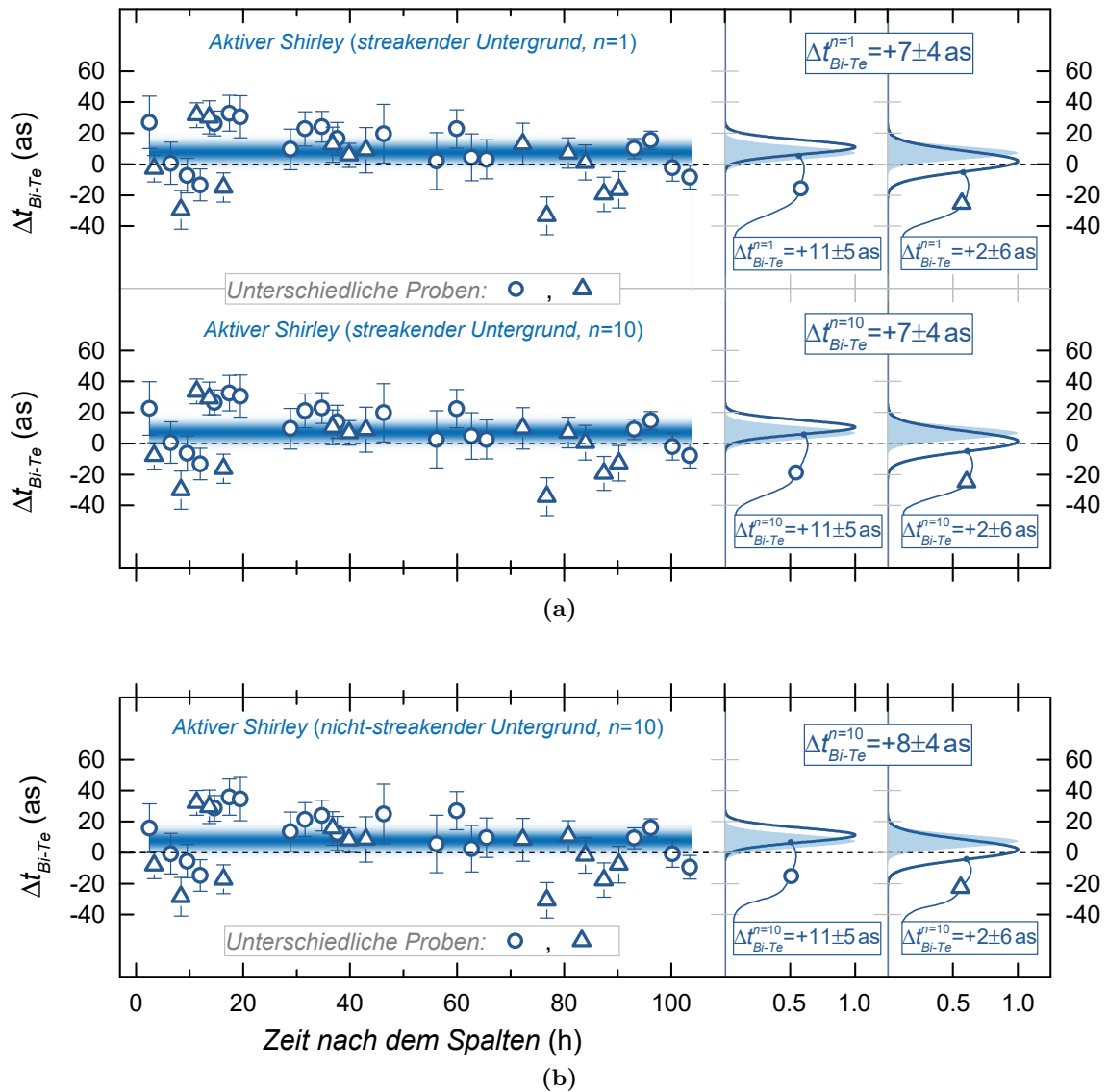
$$S_{Bi}(\tau) = S_0^{Bi} e^{-4 \ln(2) \left(\frac{\tau}{\sigma}\right)^2} \sin(\omega_L \tau + \varphi'' \tau^2 + \varphi_{CE}) + S_{offset} \quad (32)$$

$$S_{Te}(\tau) = S_0^{Te} e^{-4 \ln(2) \left(\frac{\tau + \Delta t_{Bi-Te}}{\sigma}\right)^2} \sin(\omega_L (\tau + \Delta t_{Bi-Te}) + \varphi'' (\tau + \Delta t_{Bi-Te})^2 + \varphi_{CE}) + S_{offset} \quad (33)$$

Die Fit-Funktionen basieren auf die in Kap. 1.2 bereits eingeführte Gleichung (19) zur Beschreibung elektrischer Felder gaußförmiger Pulse. In diesem Zusammenhang entspricht  $S_0$  der Streaking-Amplitude und  $S_{offset}$  dem Offset der Fit-Funktion  $S$ . Da es sich hierbei um reale Felder handelt, wird Gleichung (19) durch Hinzunahme eines IR-Chirps  $\varphi''$  erweitert. Bei der Fit-routine werden die IR-Pulsparameter  $\sigma$ ,  $\omega_L$ ,  $\varphi_{CE}$  sowie  $\varphi''$  im Rahmen der ersten Fit-Funktion (hier  $S_{Bi}$ ) ermittelt und global auf alle betrachteten Streaking-Kurven angewendet.  $S_0$  wird dagegen für jeden Emissionskanal separat ermittelt, da anders als bei einem Gasphasen-Streaking-Experiment hier ein Eindringen des IR-Feldes in den Festkörper zu leicht unterschiedlichen effektiven Streaking-Amplituden führen kann ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.1).

Für die gewählte Beispielmessung führt die beschriebene Fit-Routine zu einer relativen Verzögerung von  $\Delta t_{Bi-Te} = +7 \pm 8$  as ( $\rightarrow$  Abb. 28) und bedeutet, dass die Bi5d-Elektronen im Vergleich mit den Te4d-Elektronen mit einer zusätzlichen Verzögerung detektiert werden.

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit dieser extrem kurzen Zeiten wird diese Messung an insgesamt zwei unterschiedlichen Proben ( $\circ$ ,  $\triangle$ ) und für unterschiedliche Zeiten nach dem Spalten der Kristalle wiederholt. Abbildung 29 präsentiert die Messergebnisse als Funktion der Zeit nach dem Spalten, die Messzeit erstreckt sich über eine Zeit von über 100 Stunden.



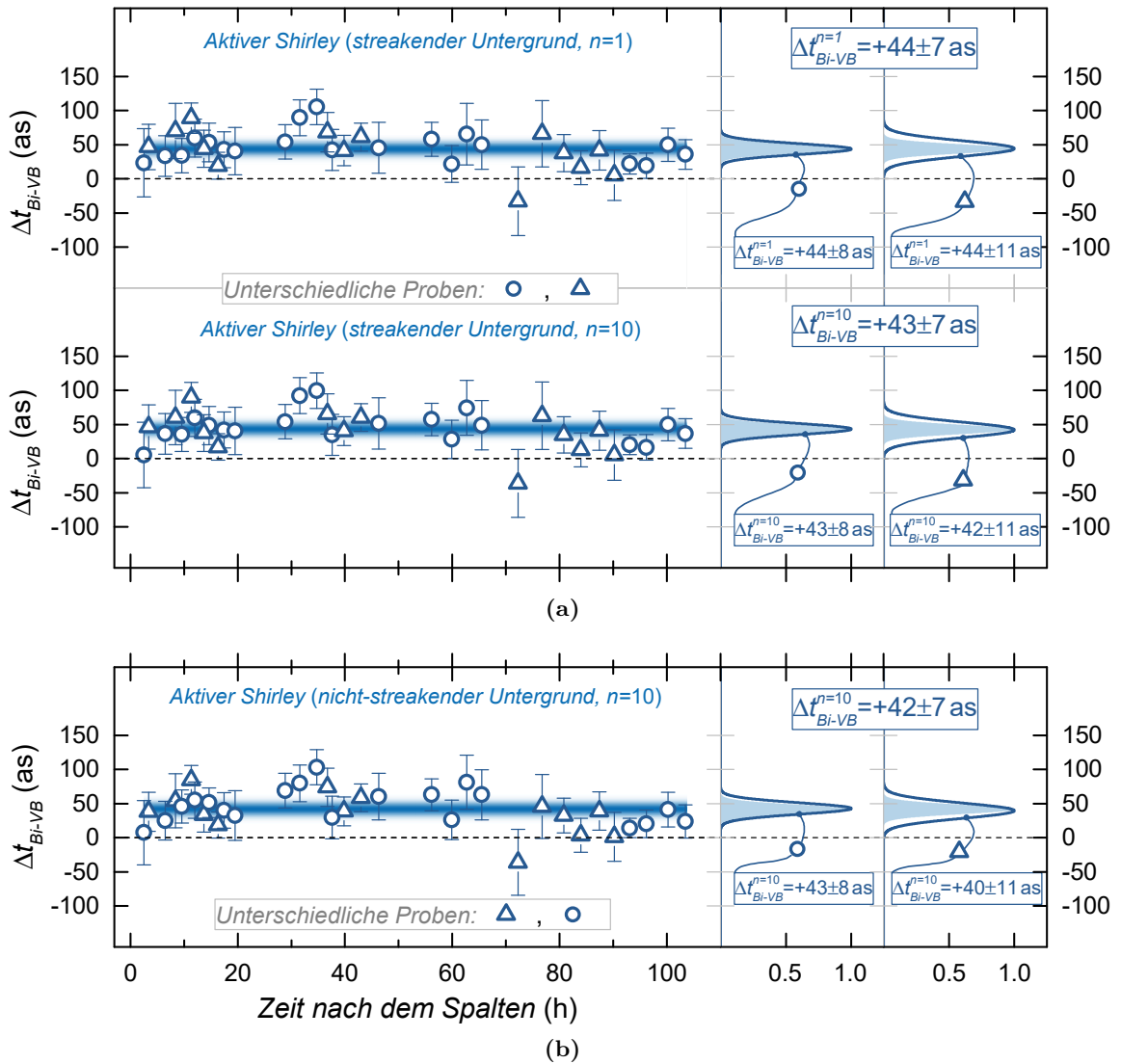
**Abbildung 29 –  $Bi_2Te_3$  -  $\Delta t_{Bi-Te}$  in Abhängigkeit der Zeit nach dem Spalten:** (a) Zusammenfassung über 34 Einzelmessungen an zwei unterschiedlichen Proben ( $\circ$ ,  $\triangle$ ) und für zwei unterschiedliche Shirley-Untergrundkorrekturen (oben:  $n=1$  Iteration, unten:  $n=10$  Iterationen). Mittelwerte und zugehörige Fehler sind jeweils rechts unter Annahme einer Normalverteilung gezeigt; diese Normalverteilung ist links blau schattiert dargestellt. Vergleich zeigt robustes Verhalten der Ergebnisse für verschiedene Untergrundkorrekturen. Gewichtete Mittelung führt zu  $\Delta t_{Bi-Te} = +7 \pm 4$  as für beide Untergrundkorrekturen. (b) Anwendung einer nicht-streakender Untergrundkorrektur führt zu einem vernachlässigbaren Einfluss von  $\Delta t_{Bi-Te} = +8 \pm 4$  as.

Wie zu erkennen ist, kann über die gesamte Messzeit keine systematische Drift der ermittelten relativen Verzögerungszeiten  $\Delta t_{Bi-Te}$  im Rahmen der Statistik ausgemacht werden. Die Streuung der Messdaten vom Mittelwert kann zum größten Teil auf das Rauschen in den Photoelektronenspektren zurückgeführt werden, was zu einer zusätzlichen Unsicherheit bei der Bestimmung der Verzögerungszeiten führt (Näheres dazu in Kap. 5.4). In Abbildung 29 wird der Einfluss einer unterschiedlichen Shirley-Untergrundkorrektur untersucht, dargestellt ist in **(a)** der Vergleich zwischen dem einfachen, aktiven Shirley ( $n=1$ ) und dem iterativen, aktiven Shirley ( $n=10$ ) während in **(b)** der Einfluss eines nicht-streakenden Shirley-Untergrunds ( $n=10$ ) dargestellt ist. Auf der rechten Seite sind die einzelnen Mittelwerte in Form von Normalverteilungen mit  $\sigma$ -Breiten entsprechend der Standardabweichungen aufgetragen. Die Mittelung über alle 34 Messungen ist blau schattiert und auch links im Bereich der Einzelmessungen in Form eines blauen Farbverlaufs hinterlegt, die Mittelungen über die einzelnen Proben ( $\circ$ ,  $\triangle$ ) sind separat dargestellt. Der Vergleich zwischen den beiden Proben führt zu einer Abweichung von etwa 9 as, die Ergebnisse stimmen allerdings im Rahmen der Standardabweichungen überein. Der Vergleich zwischen einem iterativen und einem nicht-iterativen Untergrundabzug zeigt keinen signifikanten Unterschied, in beiden Fällen resultiert das Endergebnis nach Mittelung über alle Messungen in einem Mittelwert von  $\Delta t_{Bi-Te} = +7 \pm 4$  as (die Bestimmung des angegebenen Fehlers ist in Kap. 5.4 detailliert beschrieben). Das positive Vorzeichen bedeutet, dass die schnelleren Bi5d-Elektronen im Vergleich zu den Te4d-Elektronen mit einer zusätzlichen Verzögerung detektiert werden, die zeitliche Reihenfolge ist also nicht durch die kinetische Energien der Elektronen gegeben. Eine Diskussion dieser kurzen Verzögerungszeiten wird im Kap. (6) durchgeführt.

Bei genauem Hinsehen fällt auf, dass im Fall des iterativen Shirley die Streuung der Messdaten sowie die Größe der Einzelfehler leicht geringer ausfallen. Der Unterschied zeigt sich in der Nachkommastelle und liegt bei etwa einer halben Attosekunde, während die Standardabweichung um etwa 0.2 as geringer ausfällt. Wie in Abbildung 26 gezeigt, tritt vor allem zwischen der 1. und der 2. Iteration der größte Unterschied in der Untergrundkorrektur auf, der Einfluss auf die Bestimmung der Verzögerungszeiten ist allerdings verschwindend gering. Insgesamt hat sich im Laufe der Arbeit ergeben, dass die Untergrundbehandlung typischer Photoelektronenspektren der Schichtkristalle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{BiTeCl}$ , auch im Fall eines linearen Untergrundabzugs, keine signifikante Auswirkung auf die Verzögerungszeiten hat. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass das Untergrundsignal im Energiebereich [36..100 eV] entweder ein zu vernachlässigbares oder ein vergleichbares Streaking-Verhalten aufweist.

Diese Beobachtungen werden auch durch die Auswertung in Abbildung 29**(b)** gestützt. Anders als in Abbildung 29**(a)**, wird hier das Untergrundsignal für jede Streaking-Messung einmalig nur anhand des ersten Photoelektronenspektrums bestimmt und konstant als Funktion von  $t_{IR} - t_{EUV}$  gehalten. Die Abweichungen zum streakenden Untergrund liegen im Bereich von etwa einer Attosekunden. Dies zeigt ein weiteres mal, dass die Auswertung hinsichtlich unterschiedlicher Untergrundkorrekturen sehr robust ist.

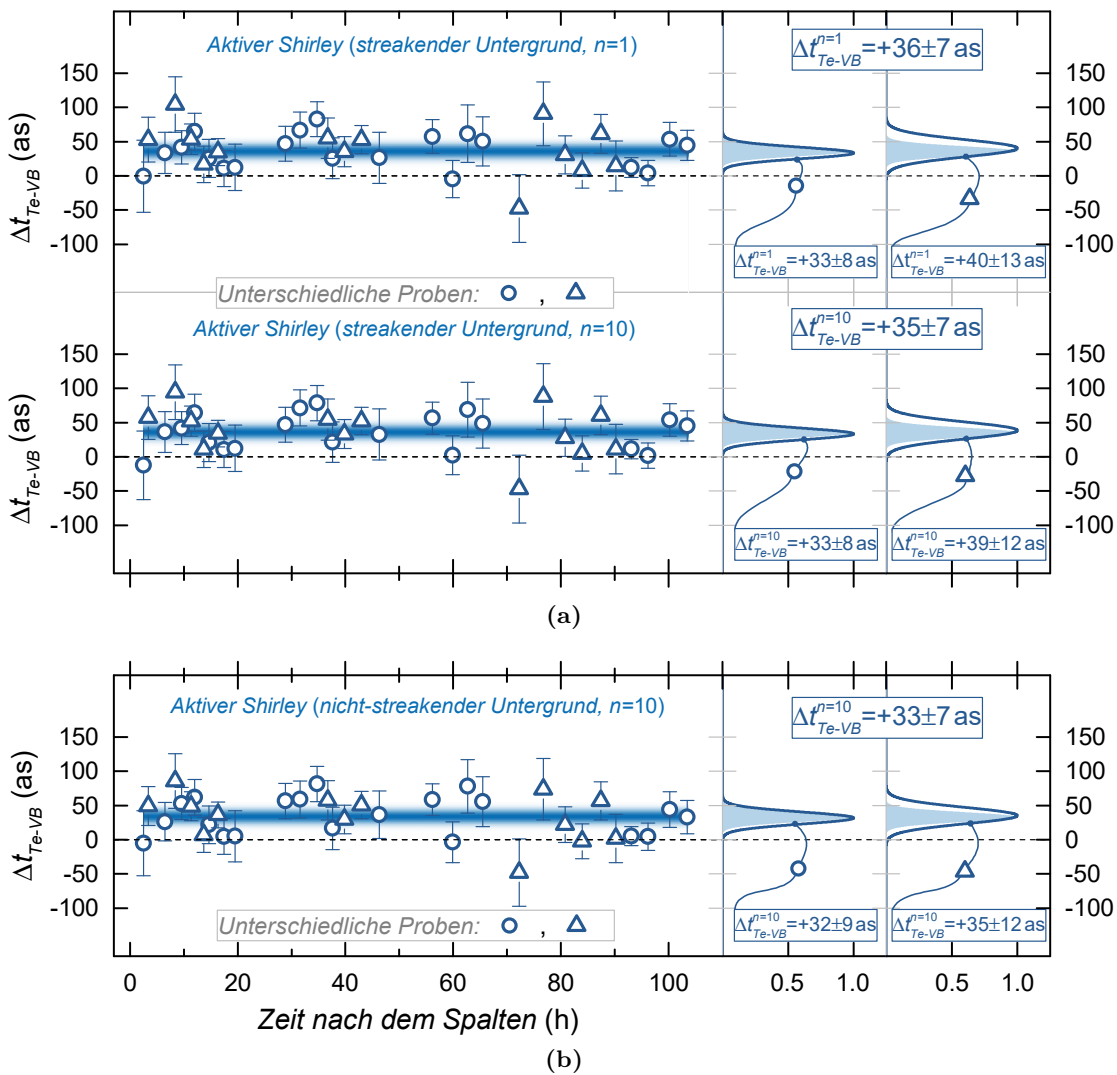
Die bisherigen Untersuchungen konzentrieren sich ausschließlich auf die Rumpfelektronen Te4d und Bi5d, in Analogie zur oben beschriebenen Auswerteprozedur werden die jeweiligen Verzögerungszeiten bezüglich der Valenzbänder bestimmt. Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse bezüglich der relativen Verzögerung zwischen Bi5d- und den Valenzband-Elektronen  $\Delta t_{Bi-VB}$ :



**Abbildung 30 –  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\Delta t_{Bi-VB}$  in Abhängigkeit der Zeit nach dem Spalten:** (a) Zusammenfassung über 34 Einzelmessungen an zwei unterschiedlichen Proben ( $\circ$ ,  $\triangle$ ) und für zwei unterschiedliche Shirley-Untergrundkorrekturen (oben:  $n=1$  Iteration, unten:  $n=10$  Iterationen). Mittelwerte und zugehörige Fehler sind jeweils rechts unter Annahme einer Normalverteilung gezeigt; diese Normalverteilung ist links blau schattiert dargestellt. Vergleich zeigt robustes Verhalten der Ergebnisse für verschiedene Untergrundkorrekturen mit dem Ergebnis  $\Delta t_{Bi-VB} = +44 \pm 7$  as für  $n=1$  und  $\Delta t_{Bi-VB} = +43 \pm 7$  as für  $n=10$ . (b) Anwendung einer nicht-streakender Shirley Untergrundkorrektur führt zu  $\Delta t_{Bi-VB} = +42 \pm 7$  as.

Auch bei Betrachtung der Verzögerungen bezüglich der Valenzbandelektronen kann keine systematische Drift im Rahmen der Statistik ausgemacht werden. Aufgrund der relativ schwachen Ausprägung der Valenzbänder in den Photoelektronenspektren ist die Bestimmung der Peakpositionen durch das Gauß-Modell mit einem höheren Fehler verbunden und macht sich in den Einzelfehlern bei der Bestimmung von  $\Delta t_{Bi-VB}$  bemerkbar. Erschwert wird dies zusätzlich durch den engen Überlapp mit dem s-artigen Peak bei einer kinetischen Energie von etwa 77 eV. Um eine bessere Sicherheit des Gauß-Fits zu erreichen, werden die Peakintegrale dieser beiden Peaks konstant gehalten. Für den Fall des einfachen Shirley-Untergrunds ( $n=1$ ) ergibt sich im Mittel  $\Delta t_{Bi-VB} = +44 \pm 7$  as und für den iterativen Shirley ( $n=10$ )  $\Delta t_{Bi-VB} = +43 \pm 7$  as, siehe Abbildung 30(a). Wie bereits am Beispiel der Rumpfniveaus oben beobachtet, fällt auch hier im Fall

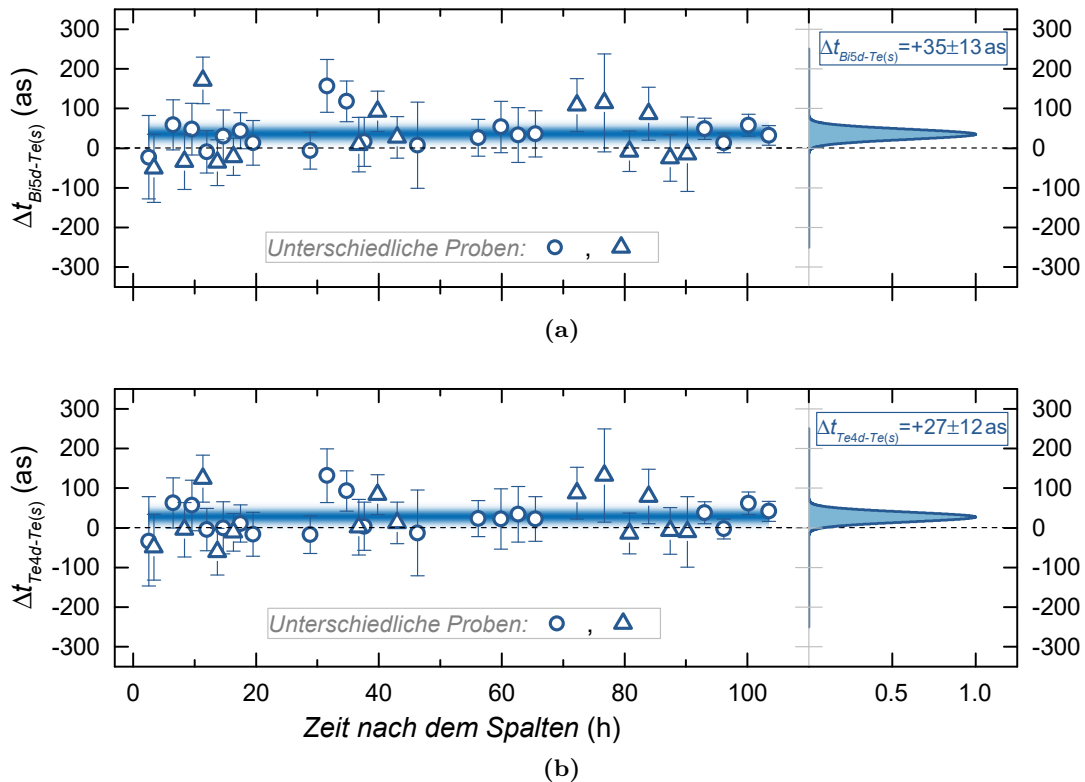
des iterativen Shirley-Untergrunds die Streuung der Messdaten und die Größe der Einzelfehler im Mittel geringfügig kleiner aus. Ein vergleichbares Resultat ergibt sich beim Vergleich der verschiedenen Untergrundkorrekturen, die Beobachtungen decken sich hier mit denen aus Abbildung 29. Lediglich die Betrachtung eines nicht-streakenden Untergrunds führt hier zu einer Abweichung von etwa 2 as, siehe Abbildung 30(b). Die Mittelwerte der einzelnen Proben zeigen im Vergleich mit den Beobachtungen in Abbildung 29 eine bessere Übereinstimmung, die Schwankungen liegen hier bei maximal 3 as. Analog dazu wird nun auch die letzte Kombination untersucht und zwar die relativen Verzögerungszeiten zwischen den Te4d- und den Valenzbandelektronen  $\Delta t_{Te-VB}$ , Abbildung 31 fasst das Ergebnis zusammen. Bei Anwendung des nicht-iterativen Shirley ergibt sich im Mittel  $\Delta t_{Te-VB} = +36 \pm 7$  as und für den iterativen Shirley  $\Delta t_{Te-VB} = +35 \pm 7$  as. Die Annahme einer nicht-streakenden Shirley-Untergrundfunktion führt zu einer Abweichung von etwa 3 as.



**Abbildung 31 –  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\Delta t_{Te-VB}$  in Abhängigkeit der Zeit nach dem Spalten:** (a) Zusammenfassung über 34 Einzelmessungen an zwei unterschiedlichen Proben (○, Δ) und für zwei unterschiedlichen Proben (○, Δ) und für zwei unterschiedlichen Shirley-Untergrundkorrekturen (oben:  $n=1$  Iteration, unten:  $n=10$  Iterationen). Mittelwerte und zugehörige Fehler sind jeweils rechts unter Annahme einer Normalverteilung gezeigt; diese Normalverteilung ist links blau schattiert dargestellt. Vergleich zeigt robustes Verhalten der Ergebnisse für verschiedene Untergrundkorrekturen mit dem Ergebnis  $\Delta t_{Te-VB} = +36 \pm 7$  as für  $n=1$  und  $\Delta t_{Te-VB} = +35 \pm 7$  as für  $n=10$ . (b) Anwendung einer nicht-streakenden Shirley Untergrundkorrektur führt zu  $\Delta t_{Te-VB} = +33 \pm 7$  as.



Der Einfluss der hier untersuchten Verzögerungszeiten hinsichtlich unterschiedlicher Untergrundkorrekturen hat in allen Fällen zu einer lediglich geringen Variation der Ergebnisse geführt. Insgesamt liefert die Anwendung des aktiven und iterativen Shirley-Untergrunds für alle möglichen Permutationen zwischen Te4d, Bi5d und VB hinsichtlich der Schwankungsbreite und der Einzelfehler ein geringfügig besseres Ergebnis im Hinblick auf die resultierenden Fehler, was außerdem im Einklang mit den Beobachtungen aus dem Vergleich der Residuen liegt. Aus diesem Grund wird im Folgenden im Rahmen der Auswertung nur noch der iterative Shirley betrachtet, gleichzeitig wird der Freiheitsgrad eines streakenden Untergrunds offen gelassen. In der hier angewandten Auswerteprozedur werden Photoelektronenspektren durch Verwendung von insgesamt 4 Gauß-Peaks angepasst, Te4d, Bi5d, Te(s) und VB(p). Aufgrund des extrem schwachen Signals der Te(s)-Elektronen ( $E_{kin} \sim 77$  eV), des Rauschens und Überlapps mit dem Bi5d- sowie VB-Peak, lassen sich die Te(s)-Peakpositionen nur mit relativ hohen Unsicherheiten bestimmen. Der Vollständigkeit halber sind die Ergebnisse bezüglich der Te(s)-Emission in Abbildung 32 zusammengefasst.



**Abbildung 32 –  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\Delta t_{X-\text{Te}(s)}$  ( $X = \text{Bi5d}, \text{Te4d}$ ) in Abhängigkeit der Zeit nach dem Spalten:**  
 (a)  $\Delta t_{\text{Bi5d}-\text{Te}(s)} = +35 \pm 13$  as (b)  $\Delta t_{\text{Te4d}-\text{Te}(s)} = 27 \pm 12$  as (Mittelung über zwei verschiedene Proben und insgesamt 34 Streaking-Messungen).

Die Auswertung führt zu  $\Delta t_{\text{Bi5d}-\text{Te}(s)} = +35 \pm 13$  as und  $\Delta t_{\text{Te4d}-\text{Te}(s)} = 27 \pm 12$  as, beide Verzögerungszeiten stimmen im Rahmen der Messunsicherheiten überein und sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus Abbildung 31. Zusammenfassend ergibt sich folgende Reihenfolge bei der Emission: Als erstes werden die Valenzbandelektronen VB(p) detektiert, etwa 8 as später erreichen die Te(s)-Elektronen die Oberfläche. Mit einer etwa dreimal so großen Verzögerung werden die Te4d-Elektronen detektiert und unmittelbar danach mit einem weiteren Abstand von 7 as die Bi5d-Elektronen.

## 5.2 as-Streaking-Spektroskopie an dem Schichtkristall BiTeCl

In Abbildung 33 sind hochaufgelöste XPS-Messungen bei Verwendung einer Anregungsenergie von  $h\nu \sim 80\text{ eV}$  für beide Oberflächenterminierungen dargestellt (Te-term. in blau, Cl-term. in grün). Die Messungen sind von unserem Kooperationspartner Prof. J. H. Dil durchgeführt worden [109], weiterführende ARPES-Experimente an dem Schichtkristall BiTeCl sind in [115] zu finden.

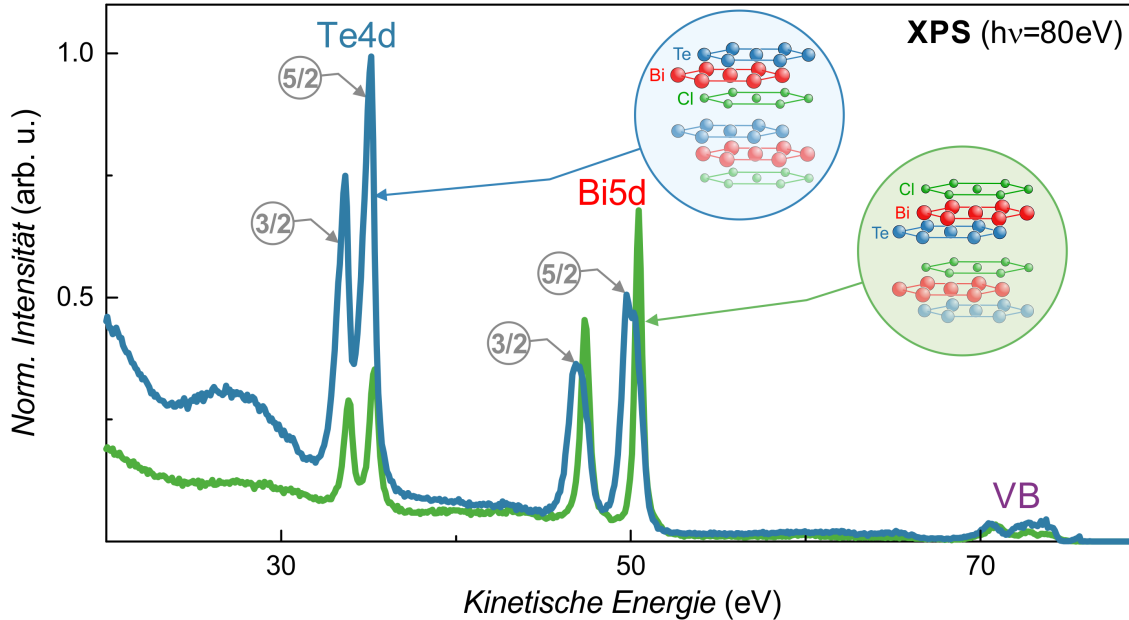


Abbildung 33 – XPS-Messungen an den unterschiedlichen Oberflächen des Schichtkristalls BiTeCl: Te-Oberfläche in blau und Cl-Oberfläche in grün (Messungen bei  $h\nu = 80\text{ eV}$ , bereitgestellt von unserem Kooperationspartner Prof. J. H. Dil (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Schweiz) [109]).

Beim Vergleich der für die beiden Oberflächen typischen Photoelektronenspektren sind starke Unterschiede in der Te4d-Peakintensität vorzufinden, während das Photoelektronenspektrum an der Te-terminierten Oberfläche qualitativ gut in Übereinstimmung mit den Messungen an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  liegt ( $\rightarrow$  Abbildung 25), kommt es im Fall der Cl-terminierten Oberfläche zu einem massiven Einbruch der Te4d-Peakintensität. Damit einhergehend kommt es zu einer signifikanten Reduzierung der inelastisch gestreuten Elektronen im Untergrundsignal. Bei genauem Hinsehen fällt auf, dass die Energielagen der Rumpfniveaus Te4d und Bi5d geringfügig verschoben sind, diese Verschiebung liegt in der Größenordnung von etwa  $+0.5\text{ eV}$  im Fall der Cl-terminierten Oberfläche und wird durch Raumladungseffekte hervorgerufen, die zu Bandverbiegungen führen [115, 116, 117]. Unter Berücksichtigung der im Experiment erreichten mittleren Anregungsenergie von  $90.6\text{ eV}$  sind die die Spin-Bahn-aufgespaltenen Energieniveaus im Fall der Te-terminierten Oberfläche bei etwa  $E_{kin}^{Te4d\ 3/2} = 44.3\text{ eV}$ ,  $E_{kin}^{Te4d\ 5/2} = 45.8\text{ eV}$ ,  $E_{kin}^{Bi5d\ 3/2} = 57.6\text{ eV}$  und  $E_{kin}^{Bi5d\ 5/2} = 60.6\text{ eV}$  zu erwarten. Aufgrund der relativ geringen Anregungsenergie bleibt die Emission der Rumpfelektronen aus Cl-Schichten aus<sup>17</sup>. Die spektralen Unterschiede in den Photoelektronenspektren sind durch Betrachtung der in beiden Fällen invertierten Schichtreihenfolge und der MFP der Elektronen zu erklären, dies erlaubt neben einer eindeutigen Unterscheidung der Probenoberflächen im Experiment auch eine Abschätzung der MFP der Elektronen im Kristall und wird in Kap. 5.2.1 durch Analyse von TOF-Messungen durchgeführt.

<sup>17</sup> Beispielsweise besitzt der Cl3p Zustand eine Bindungsenergie von  $198\text{ eV}$  [44].

### 5.2.1 Mittlere freie Weglänge von Elektronen in BiTeCl

Das vorliegende Photoemissionsexperiment weist aufgrund der hohen EUV-Anregungsenergie eine relativ hohe Oberflächensensitivität auf und führt dazu, dass zum detektierten Photoelektronensignal nur oberflächennahe Schichtlagen beitragen. Aufgrund unterschiedlicher Ausbreitungsgeschwindigkeiten kann die Vernachlässigung tieferliegender Schichten zu beachtlichen Veränderungen hinsichtlich der Propagationszeiten führen. Abhängig davon welche Emissionskanäle relativ zueinander betrachtet werden, können zusätzliche Propagationszeiten im Bereich von 100 as eingeführt werden, welche trotz geringen Beitrags einen beachtlichen Einfluss auf die Verzögerungszeiten nehmen würden. Aus diesem Grund stellt die MFP der Elektronen, welche einerseits materialspezifisch ist und andererseits von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt, einen sehr kritischen Parameter dar. Ein wesentlicher Vorteil bei der Verwendung des nicht-zentrosymmetrischen Schichtkristalls BiTeCl liegt in der Möglichkeit die Photoemission tiefensensitiv zu untersuchen.

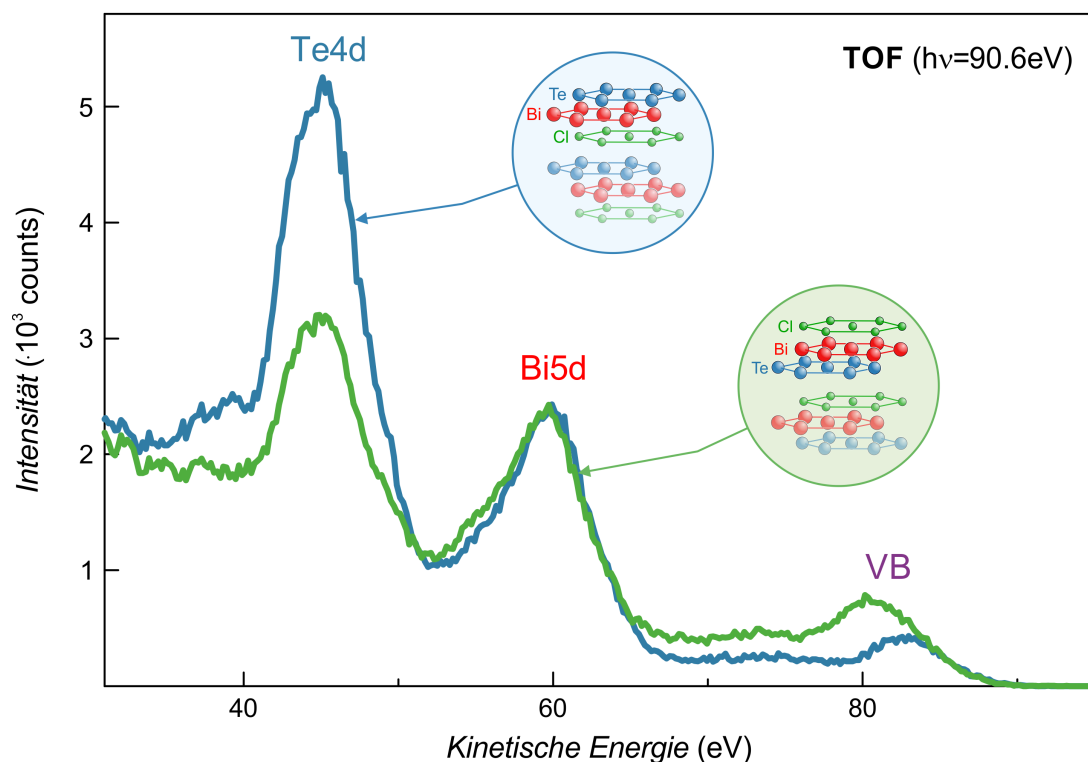


Abbildung 34 – TOF-Messungen an den unterschiedlichen Oberflächen des Schichtkristalls Bi-TeCl: Langzeitmessungen (60 min.) mit nur EUV-Licht an Te-Oberfläche (blau) und an Cl-Oberfläche (grün), gemessen mit einer Anregungsenergie von  $90.6 \pm 2.6$  eV. Unterschiedliche Dämpfung des Te4d-Peaks erlaubt eine eindeutige Unterscheidung der beiden Oberflächen voneinander und damit eine Abschätzung der mittleren freien Weglänge.

In Abbildung 34 sind typische Photoelektronenspektren von beiden unterschiedlich terminierten Oberflächen (Te-term. in blau, Cl-term. in grün) dargestellt. Die Messungen sind nur mit EUV-Licht ( $h\nu \sim 90.6$  eV) und jeweils über eine Gesamtzeit von einer Stunde aufgenommen. Aufgrund relativ hoher Wirkungsquerschnitte der Rumpfelektronen Te4d und Bi5d kommen beide Peaks sehr gut aus dem Untergrund heraus und lassen sich trotz eines geringen Überlapps sehr gut auswerten. Die energetische Trennung der Spin-Bahn aufgespaltenen Energieniveaus 3/2 und 5/2 lässt sich aufgrund der Bandbreite von  $\sim 5.1$  eV ( $\rightarrow$  Kap. 5.1) nicht realisieren.

Der Untergrund in den Spektren lässt sich analog zur Vorgehensweise in Kap. 5.1 gut durch den Shirley-Untergrund wiedergeben. Es sei auch erwähnt, dass ein quantitativer Vergleich mit den Messungen in Abbildung 25 nicht möglich ist, da beide Messungen mit einer leicht anderen Anregungsenergie und unter Verwendung einer unterschiedlichen Messgeometrie durchgeführt sind. Auf Basis eines ähnlichem Kristallaufbaus hinsichtlich der obersten Schichtlagen zwischen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und der Te-terminierten Oberfläche des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  weisen die entsprechenden Photoelektronenspektren qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung auf. Die Situation ändert sich dramatisch beim Vergleich mit der Cl-terminierten Oberfläche: Während die jeweiligen Bi5d-Peakintensitäten nur geringfügige Abweichungen aufzeigen, ist ein großer Intensitätseinbruch im Fall des Te4d-Peaks auszumachen. Auch dieses Verhalten stimmt qualitativ mit der Erwartung gut überein, da im Fall einer invertierten Schichtreihenfolge die Bi-Lagen identische Positionen einnehmen während Te- und Cl-Atome ihre Positionen vertauschen und es dadurch zu einer signifikant erhöhten Dämpfung der Te-Emission kommen sollte ( $\rightarrow$  Kap. 4). Die unterschiedlich terminierten Oberflächen lassen sich in Photoemissionsexperimenten aufgrund charakteristischer Peakflächenverhältnisse  $A_{Te}/A_{Bi}$  eindeutig unterscheiden. Es sei auch angemerkt, dass im Rahmen der Experimente die Spaltprodukte nach jedem Spaltvorgang eines Kristalls immer beide Terminierungen aufgezeigt haben, was durch die Präparation vorgegeben ist. Die Mittelung über alle Einzelmessungen führt zu:

$$\frac{A_{Te}}{A_{Bi}} = \begin{cases} 1.68 \pm 0.03 & \text{Bi}_2\text{Te}_3 \\ 1.60 \pm 0.02 & \text{BiTeCl (Te term.)} \\ 0.58 \pm 0.01 & \text{BiTeCl (Cl term.)} \end{cases} \quad (34)$$

Der Vergleich zwischen den Te-Oberflächen weist ein geringfügig abweichendes Peakflächenverhältnis auf, was auf den unterschiedlichen Kristallaufbau zurückzuführen ist ( $\rightarrow$  Kap. 4). Während die Bi-Schichten in vergleichbaren Tiefen lokalisiert sind und damit zu vergleichbaren Intensitäten führen sollten, ist im Fall von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  aufgrund einer höheren Lagendichte ein höherer Beitrag zum Photoemissionssignal zu erwarten, was zu einem nachweislich erhöhten Peakflächenverhältnis führt. Durch die unterschiedlichen Peakflächenverhältnisse lässt sich eine Abschätzung bezüglich der MFP der Elektronen im  $\text{BiTeCl}$  Kristall durchführen. Hierfür wird das jeweilige Peakintegral aus den unterschiedlichen Schichtlagen miteinander verglichen. Unter der Annahme, dass nur homogene Schichten vorliegen, lässt sich das Peakflächenverhältnis allgemein ausdrücken als:

$$\frac{A_{Te}^{Te \text{ term.}}}{A_{Bi}^{Te \text{ Term}}} \propto \frac{\sigma_{Te} \cdot C_{Te}^{Te \text{ term.}} \cdot T_{Te} \cdot \Omega_{Te} \cdot d_{Te}^{Te \text{ term.}}}{\sigma_{Bi} \cdot C_{Bi}^{Te \text{ term.}} \cdot T_{Bi} \cdot \Omega_{Bi} \cdot d_{Bi}^{Te \text{ term.}}} \quad (35)$$

$$\frac{A_{Te}^{Cl \text{ term.}}}{A_{Bi}^{Cl \text{ Term}}} \propto \frac{\sigma_{Te} \cdot C_{Te}^{Cl \text{ term.}} \cdot T_{Te} \cdot \Omega_{Te} \cdot d_{Te}^{Cl \text{ term.}}}{\sigma_{Bi} \cdot C_{Bi}^{Cl \text{ term.}} \cdot T_{Bi} \cdot \Omega_{Bi} \cdot d_{Bi}^{Cl \text{ term.}}} \quad (36)$$

mit Peakintegral  $A$  des jeweiligen Te4d- und Bi5d-Peaks nach Untergrundabzug, Photoionisationswirkungsquerschnitt  $\sigma$ , Anzahl der Atome  $C$  (an der Photoemission beteiligt), energieabhängige Transmission durch das TOF-Spektrometer  $T$ , Öffnungswinkel der emittierten Elektronen  $\Omega$  und Dämpfungsterm der Elektronen im Festkörper  $d = \sum_i \exp(-|z_i|/\text{MFP})$  mit den jeweiligen Atompositionen  $z_i$  entsprechend der  $i$ -ten Schichtlage ( $i = 0 \hat{=} 1$ . Schichtlage) aus Kap. 4.2.

Unter der Annahme einer für beide Oberflächen universellen Größe  $C$  folgt aus dem Verhältnis von Gleichung (35) und (36)

$$\frac{A_{Te}^{Te\ term.}}{A_{Te}^{Cl\ term.}} \cdot \frac{A_{Bi}^{Cl\ term.}}{A_{Bi}^{Te\ term.}} = \frac{d_{Te}^{Te\ term.}}{d_{Te}^{Cl\ term.}} \cdot \frac{d_{Bi}^{Cl\ term.}}{d_{Bi}^{Te\ term.}} \quad (37)$$

Die Berücksichtigung der experimentell ermittelten Peakflächenverhältnisse führt zu:

$$2.76 \pm 0.01 = \frac{\left( \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{|z_{Te,i}^{Te\ term.}|}{\text{MFP}_{Te}^{Te\ term.}}} \right)}{\left( \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{|z_{Te,i}^{Cl\ term.}|}{\text{MFP}_{Te}^{Cl\ term.}}} \right)} \cdot \frac{\left( \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{|z_{Bi,i}^{Cl\ term.}|}{\text{MFP}_{Bi}^{Cl\ term.}}} \right)}{\left( \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{|z_{Bi,i}^{Te\ term.}|}{\text{MFP}_{Bi}^{Te\ term.}}} \right)} \quad (38)$$

Unter der Annahme, dass die Bi5d-Peakintensitäten im Fall der beiden unterschiedlich terminierten Oberflächen von vergleichbarer Größe sind, kürzen sich die beiden Bi-Terme heraus. Bei Betrachtung einer allgemeingültigen MFP der Te4d-Elektronen, sowohl im Fall der Te- als auch der Cl-Oberfläche, folgt aus Gleichung (38) eine mittlere freie Weglänge von  $\text{MFP}_{Te} \sim 3.43 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . Auf Basis einer für beide Oberflächen universellen MFP, sowohl für Te4d- als auch für Bi5d-Elektronen ( $\text{MFP}_{Te} = \text{MFP}_{Bi}$ ) folgt aus Gleichung (38)  $\text{MFP} \sim 3.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$ .

In der bisherigen Betrachtung ist die EUV-Absorption im Festkörper vernachlässigt worden bzw. als konstant angenommen ( $C_{Te}^{Te\ term.} = C_{Te}^{Cl\ term.}$ ). Im Fall hinreichend hoher Absorption führt diese Näherung zu signifikanten Einflüssen, aus diesem Grund wird das Modell im Folgenden noch um eine im Festkörper abklingende EUV-Intensität erweitert. Die effektive Abklinglänge  $\delta$  der EUV-Intensität wird dabei typischerweise definiert als die Größe, bei der die Intensität auf einen 1/e-Anteil im Vergleich zur ursprünglichen Größe im Vakuum abgefallen ist und kann berechnet werden durch [118]

$$\delta := \frac{\lambda_{EUV}}{4\pi\Im\{\sqrt{N^2 - \cos^2(\alpha)}\}} \quad (39)$$

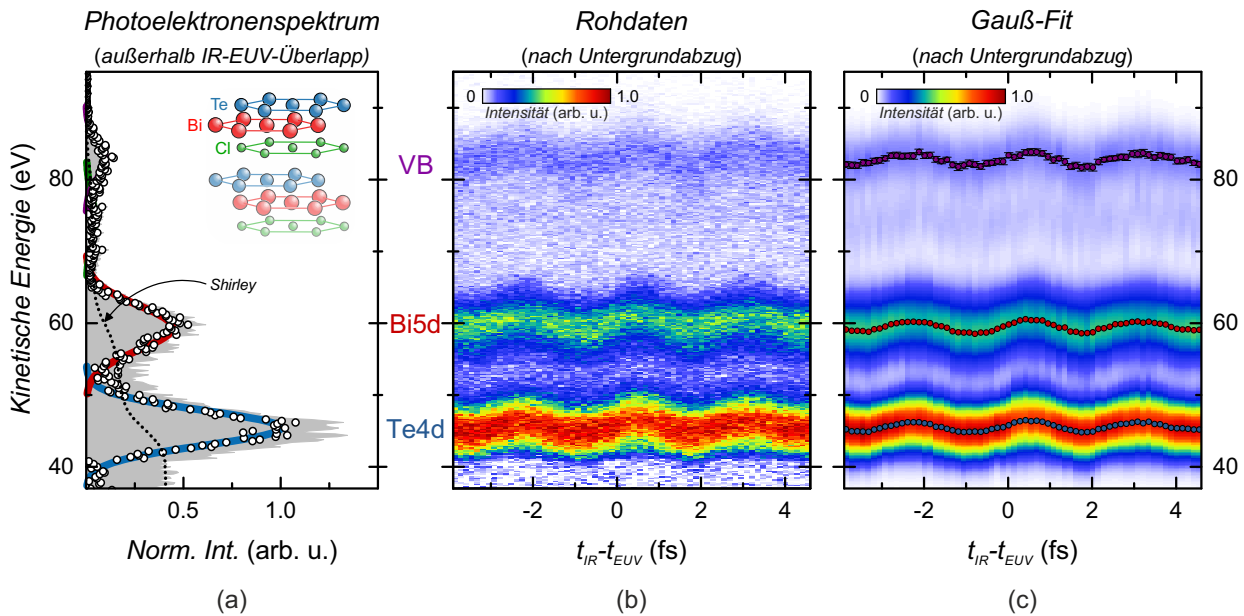
mit EUV-Wellenlänge  $\lambda_{EUV} = 13.7 \text{ nm}$  ( $h\nu = 90.6 \text{ eV}$ ) und Glanzwinkel  $\alpha = 5^\circ$ .  $N$  entspricht dem komplexen Brechungsindex und wird unter Verwendung von [51] unter Einbezug der Materialdichte für BiTeCl [119] sowie den Parametern  $\lambda$  und  $\alpha$  bestimmt. Gleichung (39) ergibt eine Abklinglänge von  $3.6 \text{ nm}^{18}$  [96]. Dieses Ergebnis kann in Gleichung (35) und (36) in die Größe  $C$  analog zum exponentiellen Dämpfungsterm  $d$  integriert werden. Die Berücksichtigung eines eindringenden EUV-Lichtes führt zu einer universellen MFP von  $\sim 3.86 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , dies entspricht einer Erhöhung in der Größenordnung von  $\sim 10\%$ .

Entsprechend der ermittelten MFP lassen sich die effektiven Emissionstiefen der Elektronen im Kristall bestimmen, was für die Berechnung der entsprechenden Propagationszeiten der Elektronen unentbehrlich ist ( $\rightarrow$  Kap. 6).

<sup>18</sup> Analoge Rechnung führt im Fall von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> zu  $\delta = 3.2 \text{ nm}$  [96].

## 5.2.2 Verzögerte Photoemission in Abhängigkeit der Schichtreihenfolge

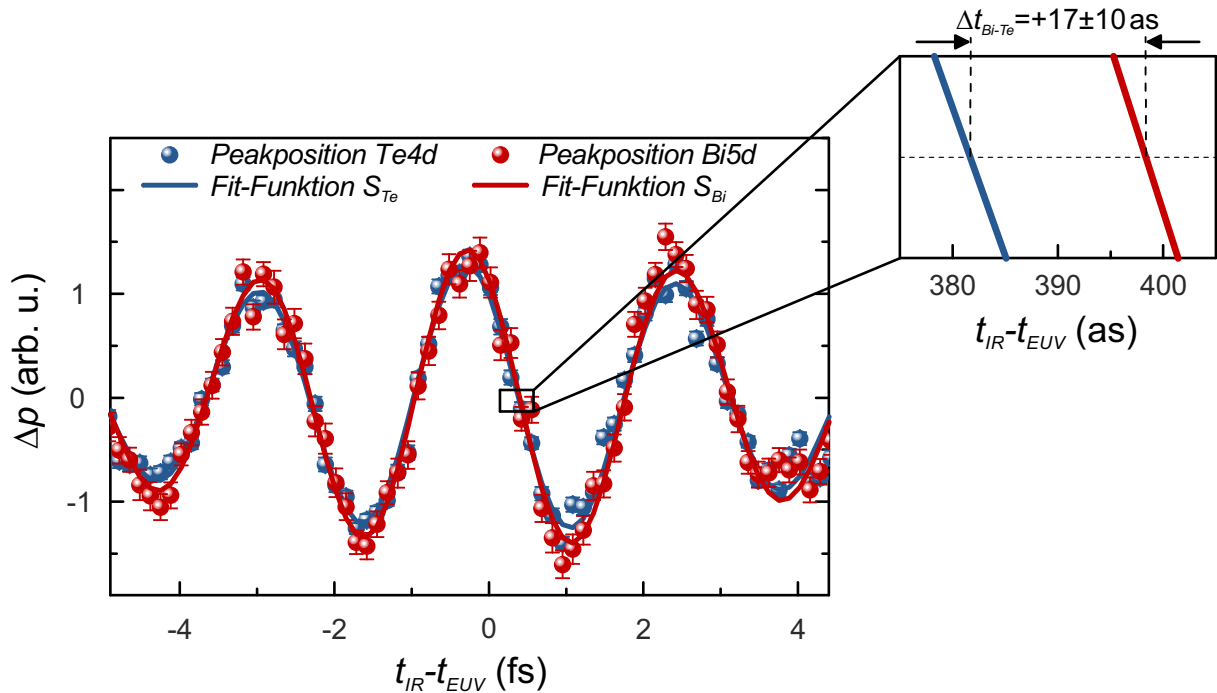
Für die folgenden Messungen wird das IR-Licht hinzugenommen und die oben beschriebenen TOF-Spektren als Funktion der relativen Verzögerung zwischen IR- und EUV-Puls aufgenommen. Hierfür werden die Einzelmessungen über eine Zeit von 2 min. integriert, der zeitliche Abstand zwischen zwei Messungen liegt bei etwa 0.13 fs und entspricht einer Verschiebung des inneren Spiegels um  $0.02 \mu\text{m}$ . Die Gesamtmessdauer einer Streaking-Messung liegt typischerweise im Bereich von  $\sim 2.5$  Std. und erlaubt die Abbildung des Hauptpulses mit der dafür erforderlichen Genauigkeit.



**Abbildung 35 – Streaking-Spektroskopie an BiTeCl (Te-term.):** (a) Photoelektronenspektrum, aufgenommen außerhalb des zeitlichen Überlapps zwischen IR- und EUV-Puls, Rohdaten in grau schattiert und nach Shirley-Untergrundabzug gepunktet. Rekonstruktion des Spektrums durch Anwendung eines Gauß-Modells (b) Streaking-Messung nach Shirley-Untergrundkorrektur (c) Rekonstruktion der Streaking-Messung aus (b) durch das Gauß-Modell, gefittete Peak-Positionen sind gepunktet dargestellt.

Abbildung 35 präsentiert beispielhaft eine Streaking-Aufnahme an der Te-terminierten Oberfläche des Schichtkristalls BiTeCl, die Experimente sind mit einer für das as-Experiment typischen mittleren Anregungsenergie von  $\sim 90.6$  eV und einer EUV-Bandbreite von  $\sim 5.1$  eV aufgenommen. Die Auswertung der Messungen erfolgt analog zur beschriebenen Vorgehensweise am Beispiel von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , hierfür werden die Rohdaten im ersten Schritt von dem Untergrund nach dem iterativen Shirley-Verfahren befreit. Anschließend erfolgt eine Anpassung des Photoelektronenspektrums durch Verwendung eines Gauß-Modells. Im letzten Schritt wird die Verzögerung der unterschiedlichen Emissionskanäle relativ zueinander als Funktion von  $t_{\text{IR}} - t_{\text{EUV}}$  bestimmt. In Abbildung 35(a) ist das Prinzip des Untergrundabzugs und die Modellierung eines typischen Photoelektronenspektrums durch simultane Anpassung von vier Gauß-Kurven dargestellt. Gezeigt ist das Photoelektronenspektrum außerhalb des IR-EUV-Überlapps, also bei Anwesenheit des IR-Lichtes aber ohne nennenswerten Impulsübertrag durch das IR-Feld. Der Untergrund lässt sich gut nach dem Shirley-Verfahren beschreiben und erlaubt eine hinreichende Anpassung des Photoelektronenspektrums unter Verwendung einer Gauß-Fitroutine.

Durch Änderung der relativen zeitlichen Verschiebung zwischen IR- und EUV-Puls kann das IR-Feld schrittweise rekonstruiert werden. Solch eine Messung ist in Abbildung 35(b) nach Korrektur des in Abbildung 35(a) beschriebenen Untergrunds gezeigt. Die Anpassung aller Spektren durch das Gauß-Modell ist entsprechend in Abbildung 35(c) dargestellt. Beide Streaking-Spektrogramme weisen eine gute Übereinstimmung auf. Ziel dieser Anpassung im Rahmen des Gauß-Modells ist die Bestimmung der jeweiligen Peakpositionen über den gesamten Messbereich als Funktion von  $t_{IR} - t_{EUV}$ . Die durch den Gauß-Fit ermittelten Peakpositionen sind zusätzlich in Abbildung 35(c) überlagert dargestellt. Die Bestimmung der relativen Verzögerungszeiten zwischen diesen Kurven erfolgt in der Impulsdarstellung und wird im Folgenden am Beispiel einer Streaking-Messung an der Te terminierten Oberfläche des Schichtkristalls BiTeCl vorgenommen, siehe Abbildung 36:



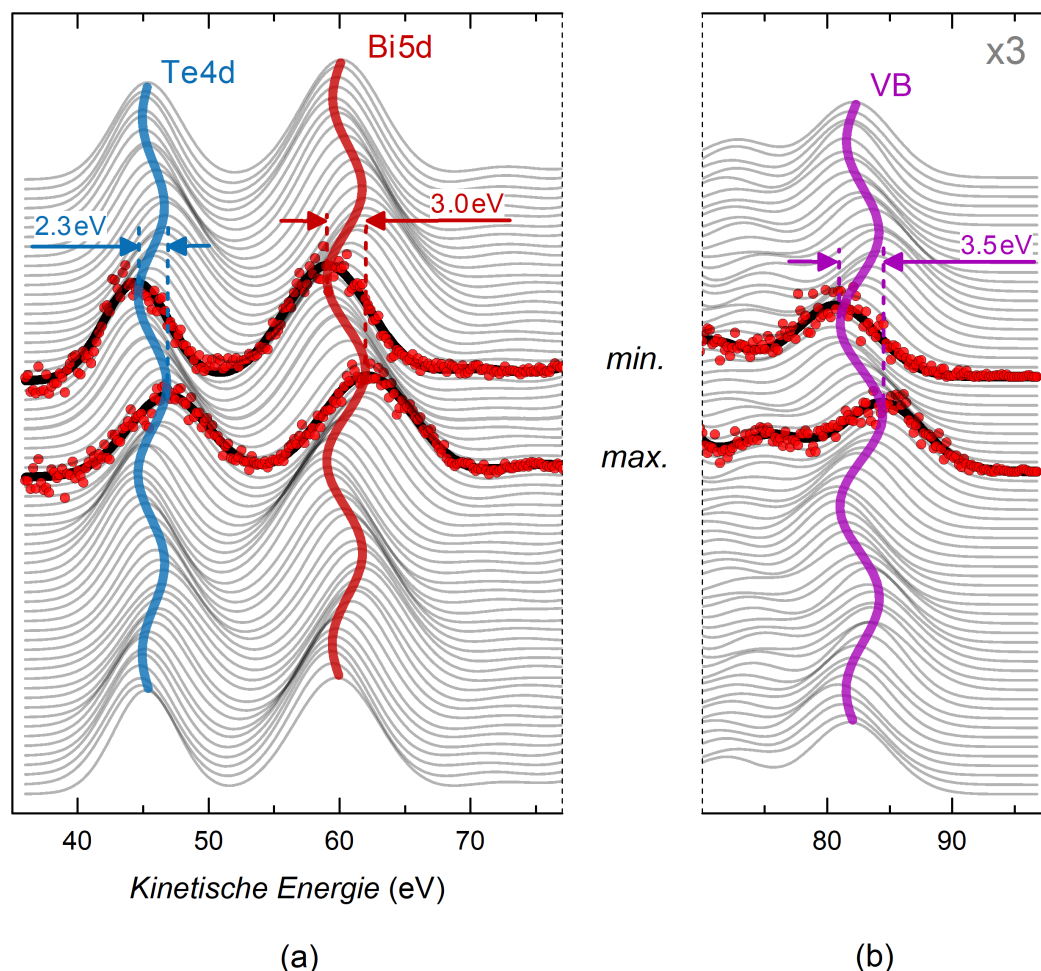
**Abbildung 36 – BiTeCl (Te-term. Oberfläche)-Verzögerung  $\Delta t_{Bi-Te}$  zwischen Te4d- und Bi5d-Elektronen:** Peakpositionen des Te4d- und Bi5d-Peaks ermittelt durch ein Gaußfit-Modell; dargestellt sind die Impulsänderungen  $\Delta p$  als Funktion der Verzögerung  $t_{IR} - t_{EUV}$ . Durch die jeweiligen Fit-Funktionen  $S_{Te}$  und  $S_{Bi}$  ergibt sich eine Verzögerung von  $\Delta t_{Bi-Te} = +17 \pm 10$  as.

Die relative Verzögerung zwischen den Rumpfelektronen Te4d und Bi5d führt im Fall der oben dargestellten Beispielmessung zu  $\Delta t_{Bi-Te} = +17 \pm 10$  as. Die Untersuchung der Verzögerungen relativ zum Valenzband erfolgt analog zur oberen Beschreibung.

Auch für den Fall einer Cl-Oberflächenterminierung kann das oben beschriebene Auswerteverfahren aufgrund vergleichbarer Spektren analog angewendet werden. In Abbildung 37 sind beispielhaft Photoelektronenspektren einer Streaking-Messung gezeigt. Dargestellt sind die aus den Messdaten rekonstruierten Photoelektronenspektren, welche zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen IR- und EUV-Puls aufgenommen wurden. Die Rekonstruktion erfolgt nach der Untergrundkorrektur des oben beschriebenen iterativen und aktiven Shirley-Untergrunds.

Für die maximalen Energieverschiebungen zu hohen und niedrigen kinetischen Energien sind exemplarisch die Rohdaten in Form roter Datenpunkte nach Untergrundbehandlung gezeigt.

In Abbildung 37(a) ist diese Prozedur für die Rumpfelektronen Te4d und Bi5d gezeigt, die Energieverschiebungen liegen hier bei 3.0 eV für den Bi5d- und 2.3 eV für den Te4d-Peak. Das Valenzband ist in Abbildung 37(b) gezeigt, zur besseren Veranschaulichung sind die Intensitäten mit Faktor 3 multipliziert, die maximale Energieverschiebung liegt bei 3.5 eV.



**Abbildung 37 – as-Streaking-Spektroskopie an BiTeCl (Cl-term.):** Fit-Funktionen der gemessenen Photoelektronenspektren nach Untergrundkorrektur durch Shirley als Funktion des zeitlichen Überlapps zwischen IR- und EUV-Puls. Die Rohdaten nach Untergrundkorrektur sind in Form roter Datenpunkte jeweils für die maximalen Energieverschiebungen gezeigt. Zur Augenführung sind die jeweiligen gefitteten Energieverschiebungen farbig hinterlegt. In (a) für Te4d und Bi5d und in (b) für die Valenzbänder (*Intensitäten sind mit Faktor 3 multipliziert*).

Im Vergleich zu den Messungen an der oben beschriebenen Te-Oberfläche kommt das Valenzband hier besser aus dem Untergrund heraus (→ Abbildung 35). Dementsprechend lässt sich dieser Peak bei vergleichbarem EUV-Fluss für beide Oberflächen mit einer höheren Genauigkeit im Fall der Cl-terminierten Oberfläche bestimmen. Abbildung 38 zeigt den Vergleich zwischen Rohdaten und Gauß-Modell nach Untergrundkorrektur.



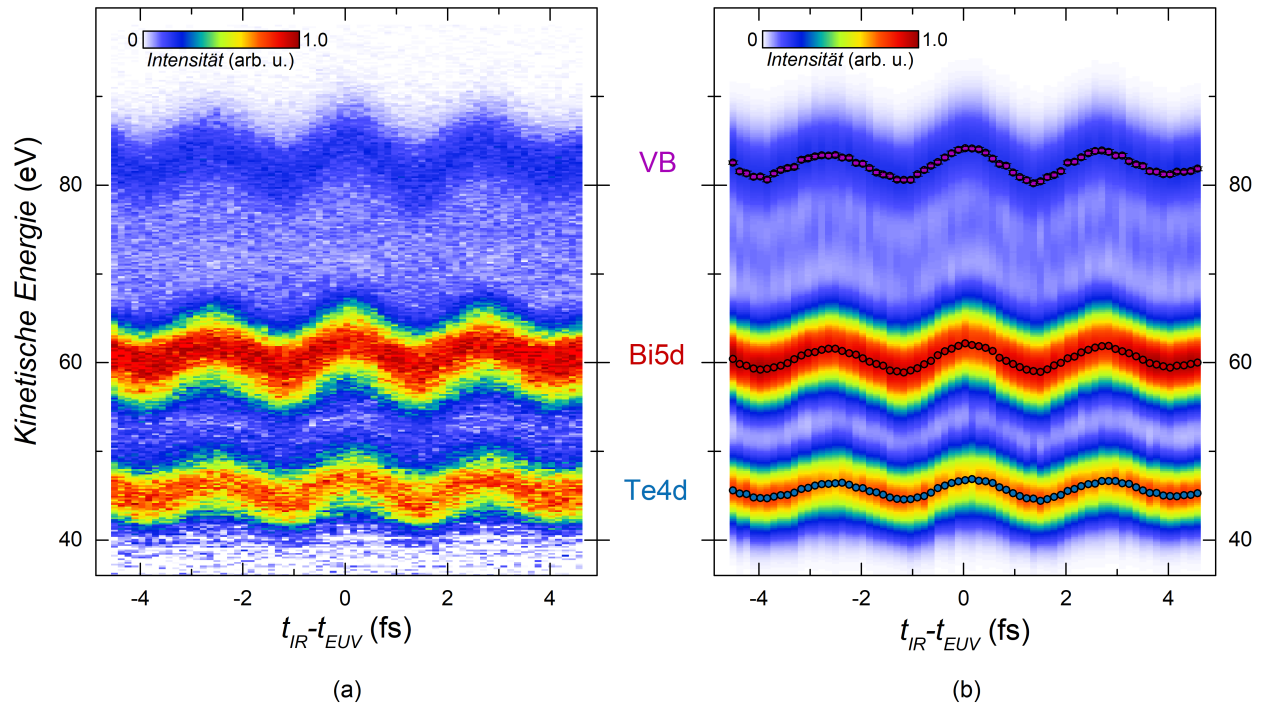


Abbildung 38 – Streaking-Spektroskopie an BiTeCl (Cl-term.): (a) Streaking nach Untergrundkorrektur (b) Gauß-Modell der Streaking-Messung aus (a), die gaußschen Peakpositionen sind in Form farbiger Punkte aufgetragen.

Zur Bestimmung der relativen Verzögerungen wird ein analoges Verfahren gewählt, das Ergebnis der Untersuchung ist in Abbildung 39 beispielhaft für die Rumpfelektronen Te4d und Bi5d veranschaulicht, die Verzögerung kann bestimmt werden zu  $\Delta t_{Bi-Te} = -67 \pm 14$  as.

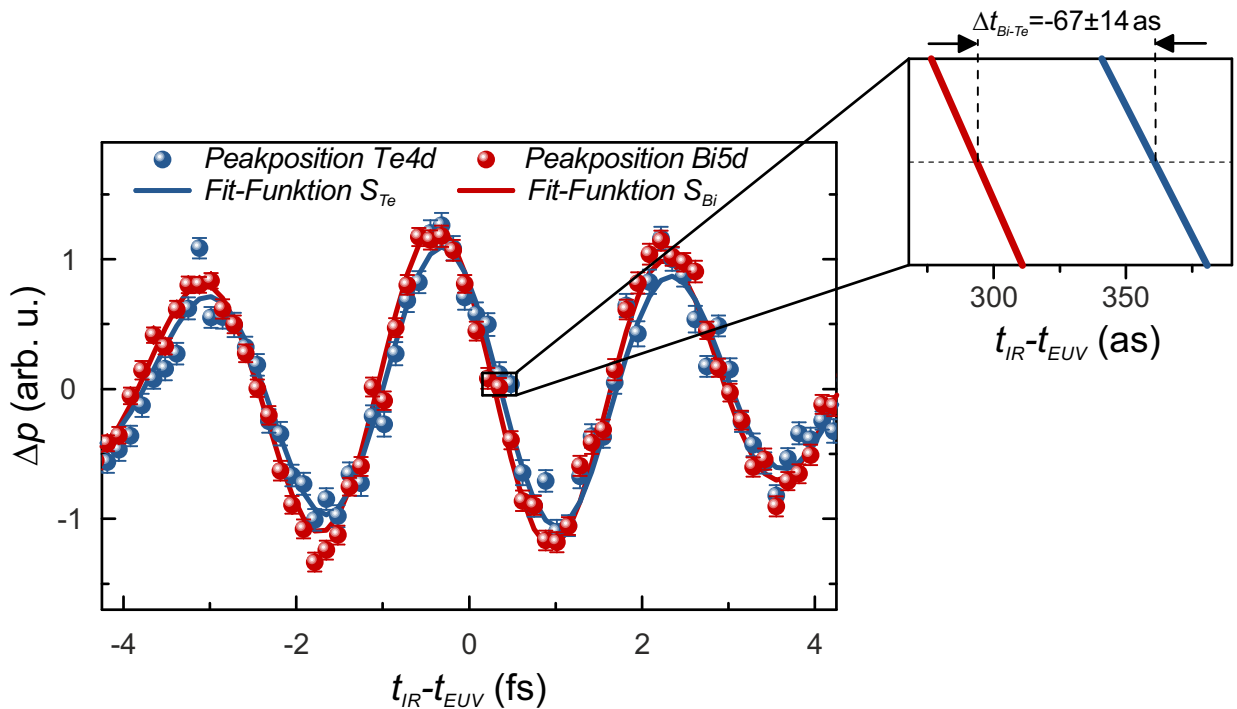
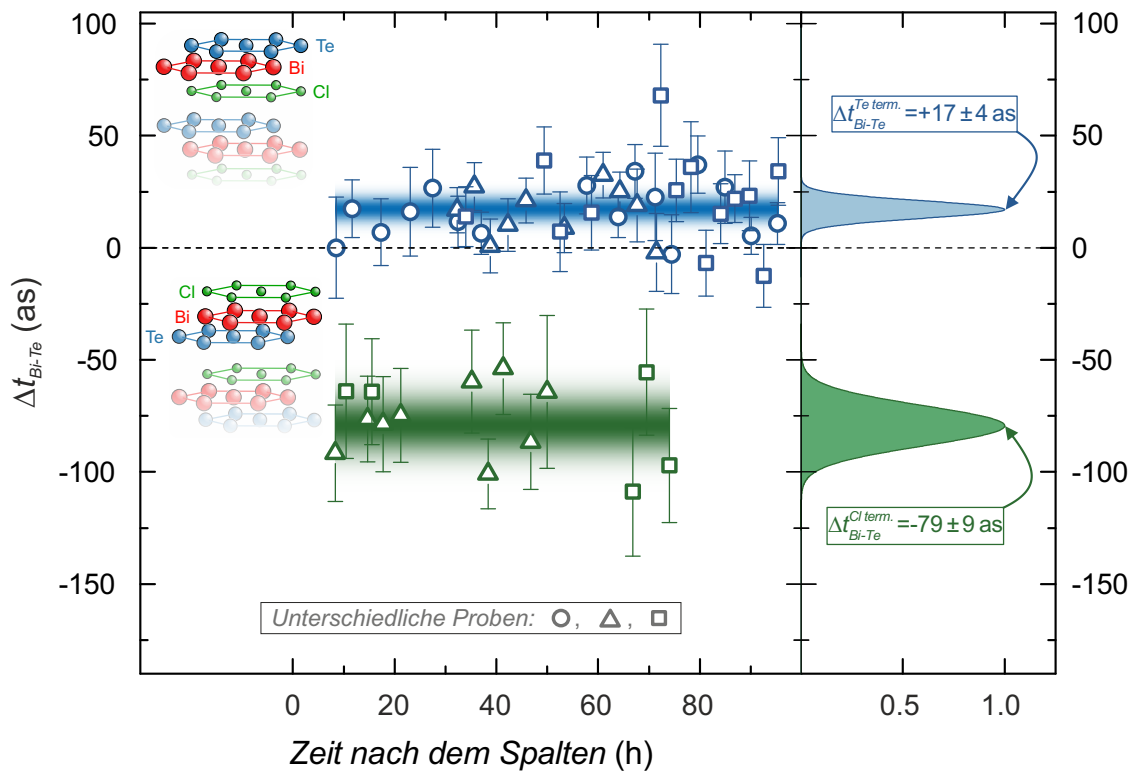


Abbildung 39 – BiTeCl (Cl-term. Oberfläche)-Verzögerung  $\Delta t_{Bi-Te}$  zwischen Te4d und Bi5d Elektronen: Peakpositionen des Te4d und Bi5d Peaks ermittelt durch ein Gaußfit-Modell, dargestellt sind die Impulsänderungen  $\Delta p$  als Funktion der Verzögerung  $t_{IR} - t_{EUV}$ . Durch die jeweiligen Fit-Funktionen  $S_{Te}$  und  $S_{Bi}$  ergibt sich eine Verzögerung von  $\Delta t_{Bi-Te} = -67 \pm 14$  as.

Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Terminierungen weist einen signifikanten Unterschied bezüglich der Verzögerungen auf, welche im Rahmen der jeweiligen Messfehler nicht in Überlapp gebracht werden können. Während sich für die Te-Oberfläche im Rahmen des Messfehlers eine noch positive Verzögerung  $\Delta t_{Bi-Te}$  ergibt, kommt es im Fall der Cl-Oberfläche zu einem Vorzeichenwechsel und zu einer im Rahmen des Messfehlers signifikant von Null verschiedener Verzögerung. Für eine möglichst genaue Bestimmung dieser Verzögerungen werden as-Streaking-Messungen mehrfach für beide Oberflächen und zusätzlich an mehreren Proben durchgeführt und analysiert. In Abbildung 40 sind die Ergebnisse für beide Oberflächen zusammengefasst.



**Abbildung 40 –  $\Delta t_{Bi-Te}$  für beide Oberflächenterminierungen des Schichtkristalls BiTeCl als Funktion der Zeit nach dem Spalten:** Messungen an Te-terminierter Oberfläche ergeben nach Mittelung über insgesamt 3 verschiedene Proben und 39 Streaking-Messungen einen Mittelwert von  $\Delta t_{Bi-Te}^{Te\ term.} = +17 \pm 4$  as, für die Cl-Oberfläche ergibt sich nach Mittelung über zwei Proben und insgesamt 14 Streaking-Messungen ein Mittelwert von  $\Delta t_{Bi-Te}^{Cl\ term.} = -79 \pm 9$  as.

Dargestellt ist das Endergebnis der Auswertung bezüglich der Verzögerungen  $\Delta t_{Bi-Te}$  für beide Oberflächenterminierungen als Funktion der Zeit nach der Präparation unterschiedlicher Kristalle. Nach dem Spaltvorgang im UHV ( $\sim 6 \cdot 10^{-11}$  mbar) werden as-Streaking-Experimente über eine längere Zeit durchgeführt; hier bis zu über 80 Stunden an der Te-Oberfläche und etwa 60 Stunden an der Cl-Oberfläche. Es fällt direkt auf, dass sich die beiden unterschiedlich terminierten Oberflächen nicht nur spektral voneinander unterscheiden ( $\rightarrow$  Kap. 5.2.1) sondern auch bezüglich der relativen Verzögerungen  $\Delta t_{Bi-Te}$ . Die erhaltenen Ergebnisse für die Te-Terminierung liegen im Rahmen der Messfehler vollständig im positiven Bereich, während sich die Werte für die Cl-Oberfläche im tiefen negativen Bereich aufhalten. In den Messdaten kann innerhalb der Statistik keine systematische Drift hinsichtlich der relativen Verzögerungen als Funktion der Zeit nach dem Spalten beobachtet werden. Dieses Resultat hebt nochmal die Stabilität der van-der-Waals-Kristalle hervor und demonstriert, dass die Oberflächen über eine längere Zeit inert bleiben.

Für die Te-Oberfläche werden Messungen an drei unterschiedlichen Kristallen durchgeführt, die Mittelwertbildung erfolgt über eine Anzahl von 39 Streaking-Messungen, im Fall der Cl-Oberfläche werden zwei Proben mit einer Statistik von 14 Streaking-Messungen untersucht. Die Auswahl der hier präsentierten Messdaten erfolgt nach folgenden Kriterien: Streaking-Messungen mit Anzeichen eines zweiten as-Pulses werden im Vorfeld aussortiert, außerdem konnte bei einer der ersten Messreihen an einer Cl-terminierten Oberfläche eine Veränderung der Peakflächenverhältnisse zwischen den Rumpfelektronen Te4d und Bi5d ausgemacht werden. Der Effekt konnte zurückgeführt werden auf eine Veränderung der Oberfläche durch zu hohe IR-Lichtintensitäten, aus diesem Grund wurde diese Messreihe von den restlichen Ergebnissen ausgeschlossen. Durch Reduzierung der IR-Intensität konnten in den nachfolgenden Messreihen stabile Bedingungen erreicht werden. Die hier dargestellten Messungen wurden bei leicht unterschiedlichem Winkel der Probe zum Detektor durchgeführt, der dabei verwendete Winkelbereich liegt bei  $(0 - 10)^\circ \pm 2^\circ$  zwischen Probenoberfläche und der Horizontalen, innerhalb diesen Winkelbereichs und unter Berücksichtigung des Messfehlers konnte keine Korrelation zwischen der Verkippung der Probenoberfläche und der erhaltenen Verzögerungen ausgemacht werden. Der gewichtete Mittelwert und die Standardabweichung für die jeweiligen unterschiedlichen Oberflächen sind jeweils rechts in Form einer Normalverteilung aufgetragen, diese Verteilung ist äquivalent in den linken Abschnitten des Graphen wiederzufinden. Aus der Mittelwertbildung folgt für die Te-Oberfläche  $\Delta t_{Bi-Te}^{Te term.} = +17 \pm 4$  as und für die Cl-Oberfläche  $\Delta t_{Bi-Te}^{Cl term.} = -79 \pm 9$  as, die entsprechende Fehlerrechnung wird in Kap. 5.4 ausführlich beschrieben. Die zeitliche Verschiebung der Photoelektronenpeaks kann im Fall der Te-Oberfläche mit einer sehr guten Genauigkeit von nur  $\pm 4$  as bestimmt werden und ist vergleichbar mit der erreichten Genauigkeit im Fall des Schichtkristalls  $Bi_2Te_3$ . Im Fall der Cl-Oberfläche kann diese Genauigkeit nicht erreicht werden, hier liegt der mittlere Fehler bei  $\pm 9$  as. Die erhöhte Unsicherheit ist gegeben durch die geringere Statistik aber auch durch die höhere Unsicherheit einer Einzelmessung, was unter anderem durch die zusätzliche Dämpfung des Te4d-Peaks erklärt werden kann. In Abbildung 41 sind die Verzögerungen der Rumpfelektronen relativ zum Valenzband ( $\Delta t_{Bi-VB}$  und  $\Delta t_{Te-VB}$ ) für beide Oberflächen aufgetragen. Die Auswertung erfolgt analog, ist allerdings mit einer signifikant höheren Unsicherheit verknüpft; Ursache hierfür liegt in der schwachen Photoemission aus dem Valenzband. Aus diesem Grund wird bei der Fitroutine das Peakintegral vom VB und Te(s) im Rahmen streng definierter Grenzen festgehalten. Im Endergebnis ergibt sich für die Te-Oberfläche  $\Delta t_{Bi-VB}^{Te term.} = +33 \pm 7$  as und für die Cl-Oberfläche  $\Delta t_{Bi-VB}^{Cl term.} = +30 \pm 8$  as. Relativ zur Emission der Bi5d-Elektronen kann im Rahmen der Fehler kein signifikanter Unterschied zwischen den Terminierungen nachgewiesen werden, beide Oberflächen liefern ein vergleichbares Ergebnis. Unter der Annahme, dass die Valenzbandelektronen in beiden Oberflächen eine vergleichbare zeitliche Dynamik erfahren, ist aufgrund des geringfügig höheren Schichtabstands [Te-Bi] mit  $1.77 \text{ \AA}$  im Vergleich zum Schichtabstand [Cl-Bi] mit  $1.71 \text{ \AA}$  höhere Propagationszeiten der Bi5d-Elektronen zu erwarten, wodurch die geringe Abweichung von 3 as erklärt werden könnte. Für  $\Delta t_{Te-VB}$  ergibt sich entsprechend den Erwartungen aus vorangegangener Auswertung für die Te-Oberfläche eine Verzögerung von  $\Delta t_{Te-VB}^{Te term.} = +17 \pm 6$  as und für die Cl-Oberfläche  $\Delta t_{Te-VB}^{Cl term.} = +107 \pm 8$  as. Im letzten Schritt wird die Verzögerungszeit zwischen den Rumpfelektronen und den Te(s)-Elektronen bestimmt. Wie bereits im Fall des  $Bi_2Te_3$ -Schichtkristalls gezeigt, ist die Bestimmung der Verzögerungszeiten hinsichtlich des Te(s)-Peaks mit der größten Unsicherheit verknüpft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 42 zusammengefasst.

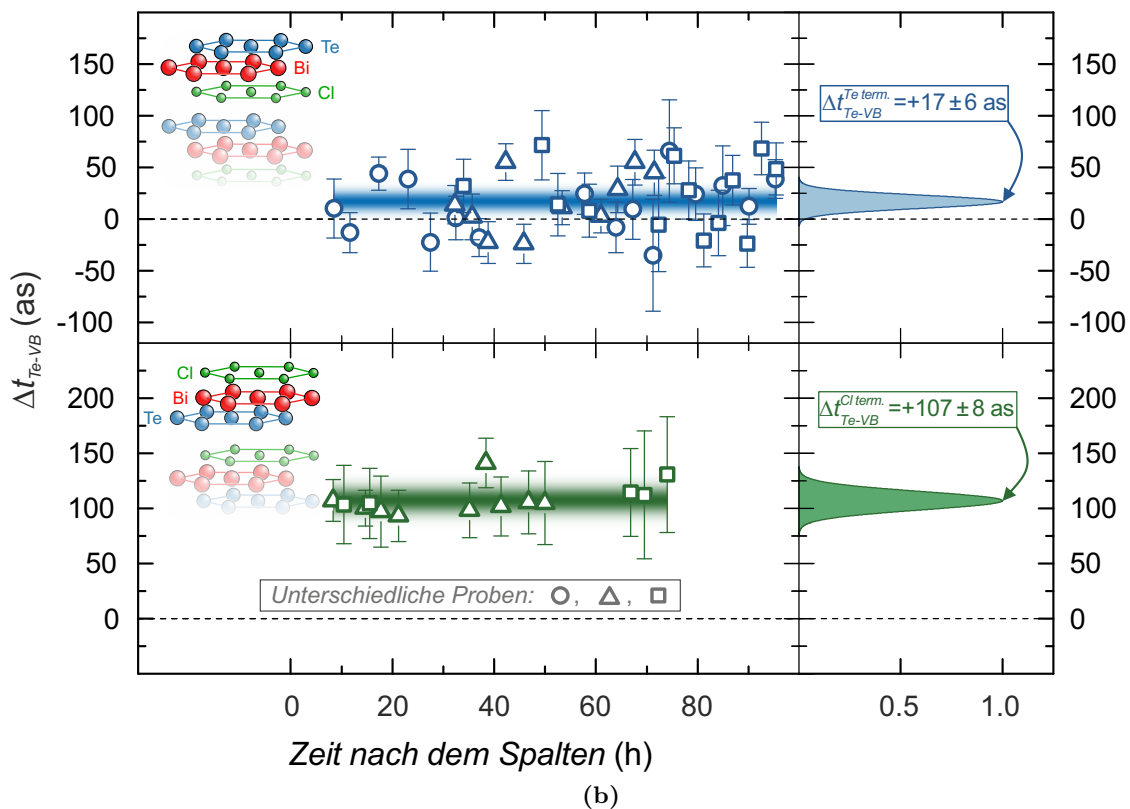
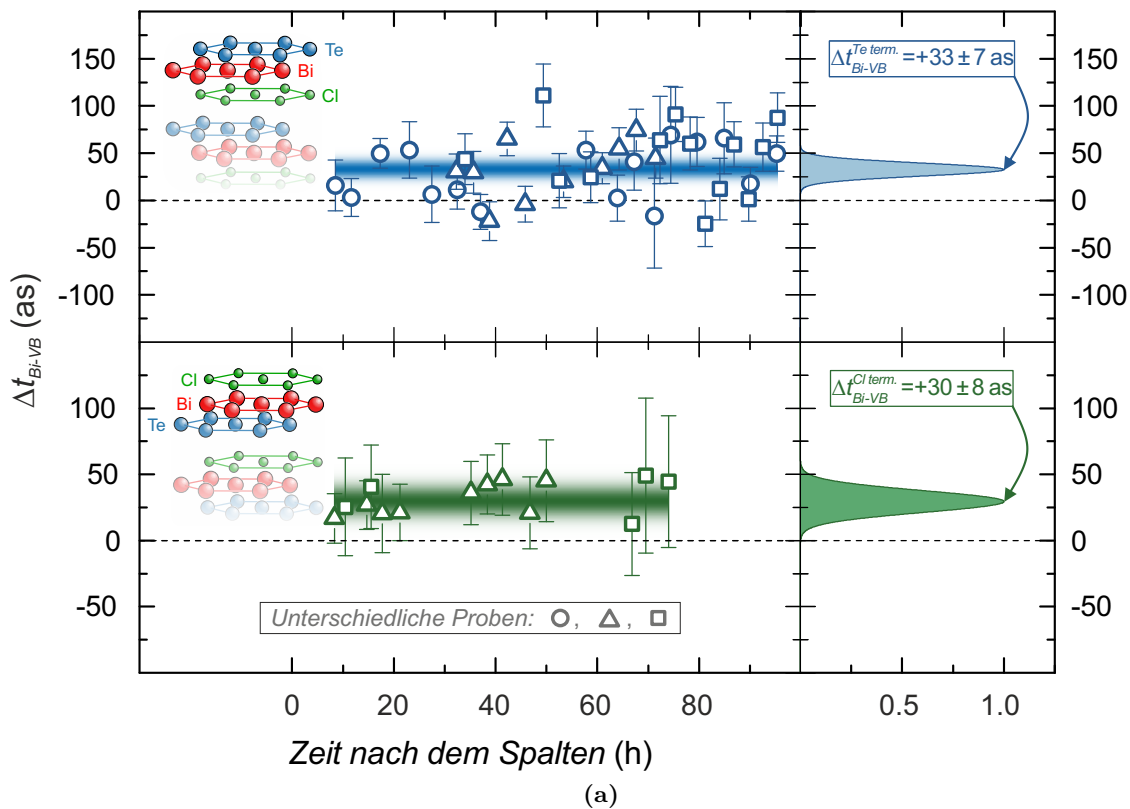


Abbildung 41 – Zusammenfassung - Dynamik VB(p) Elektronen für beide Oberflächen-terminierungen des Schichtkristalls BiTeCl: (a)  $\Delta t_{Bi5d-VB}^{Te\ term.} = +33 \pm 7$  as und  $\Delta t_{Bi5d-VB}^{Cl\ term.} = +30 \pm 8$  as. (b)  $\Delta t_{Te4d-VB}^{Te\ term.} = +17 \pm 6$  as und  $\Delta t_{Te4d-VB}^{Cl\ term.} = +107 \pm 8$  as. (Messungen an Te-terminierter Oberfläche über insgesamt 3 verschiedene Proben und insgesamt 39 Streaking-Messungen, 14 Streaking-Messungen an Cl-Oberfläche und an zwei verschiedenen Proben).

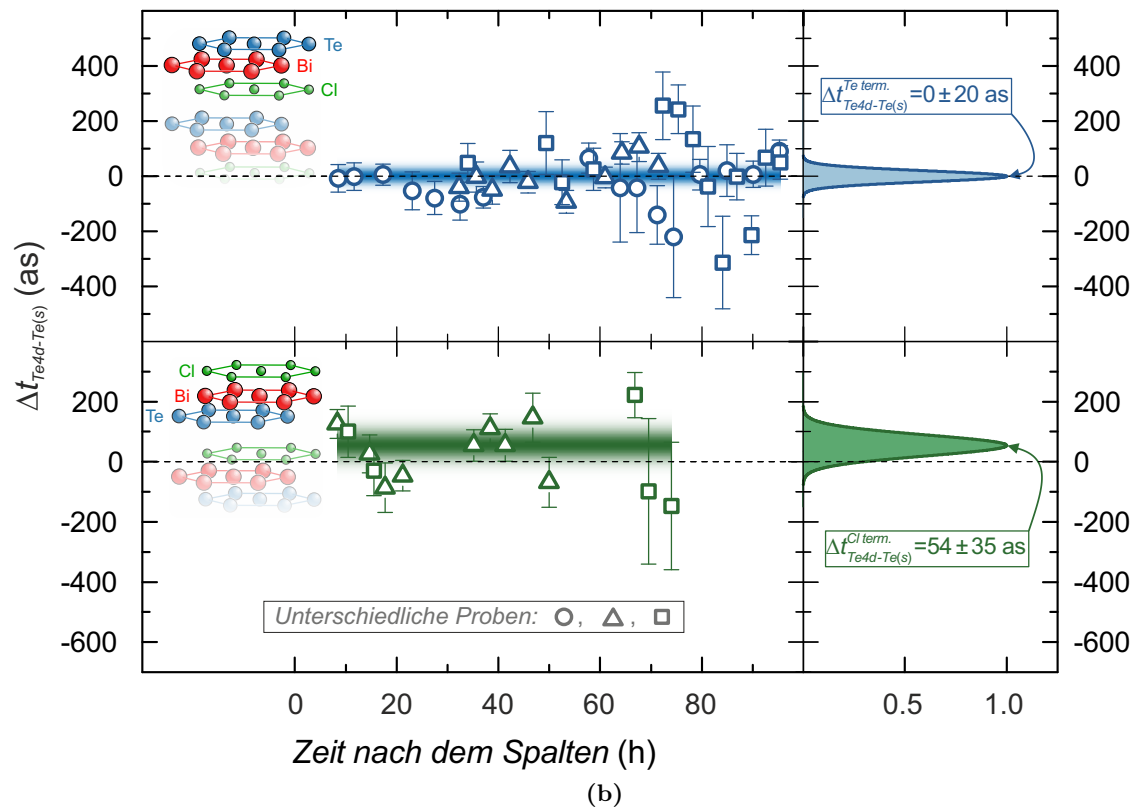
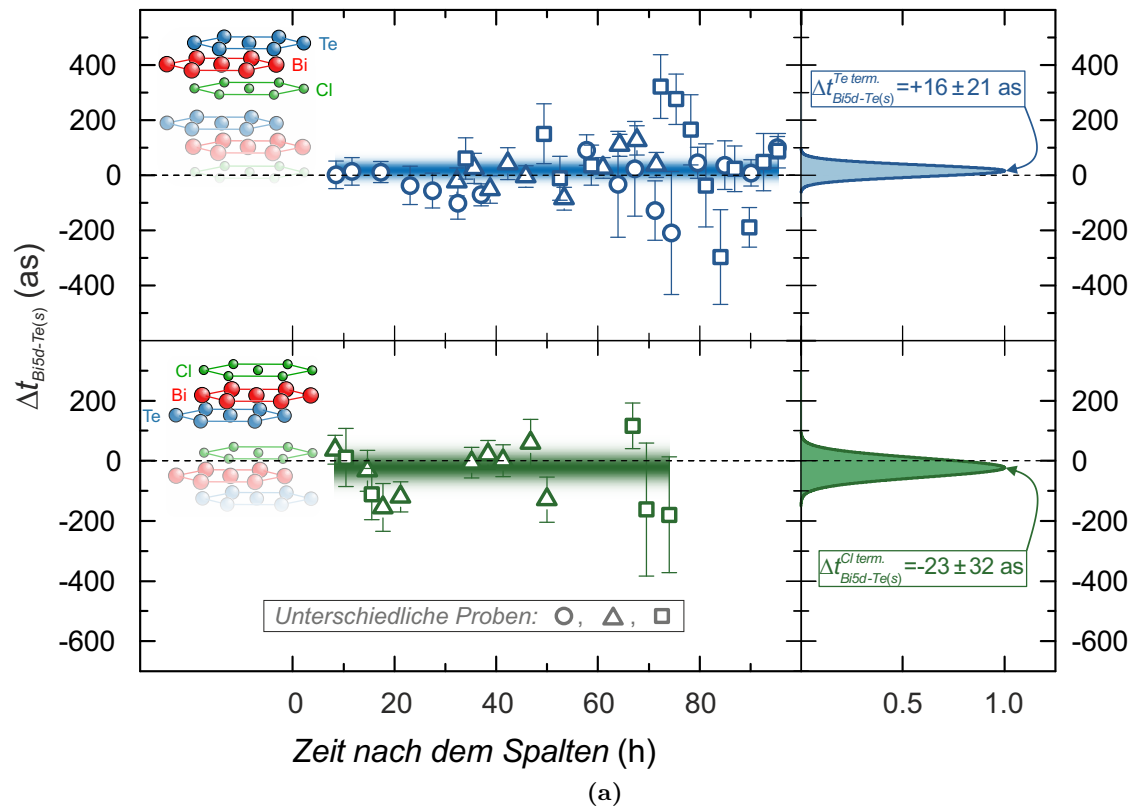
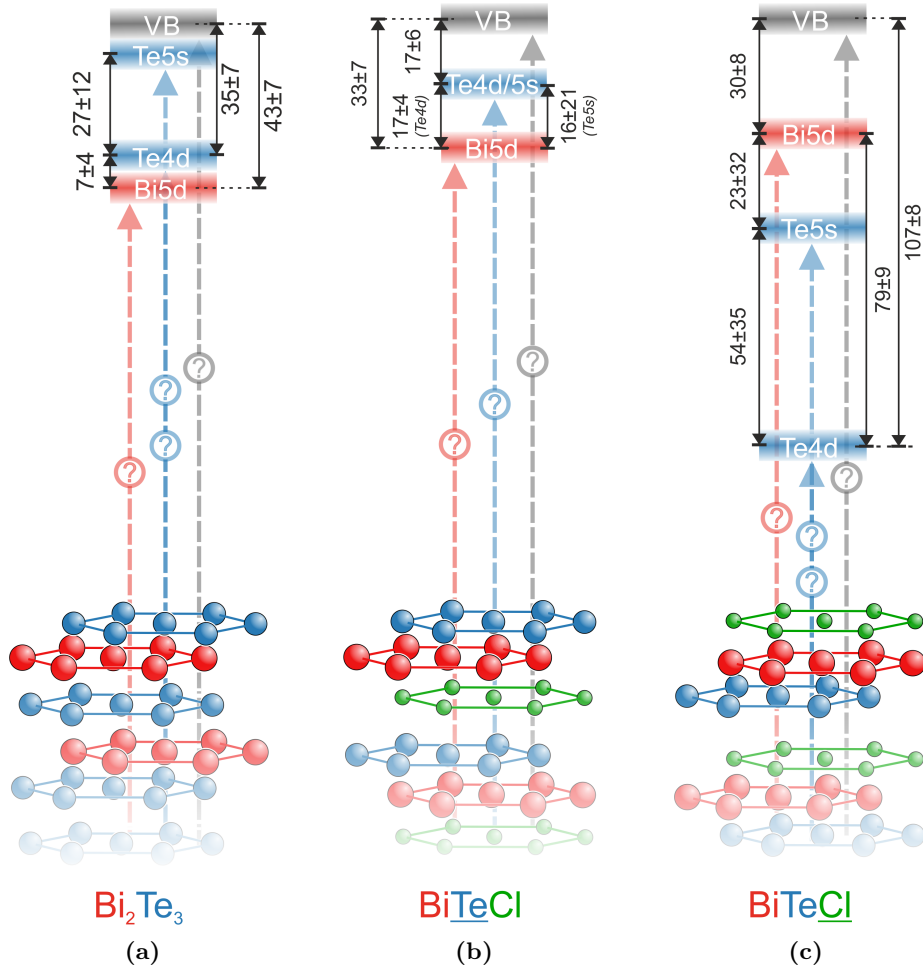


Abbildung 42 – Zusammenfassung-Dynamik Te(s) Elektronen für beide Oberflächenterminierungen des Schichtkristalls BiTeCl: (a)  $\Delta t_{Bi5d-Te(s)}^{Te\ term.} = +16 \pm 21$  as und  $\Delta t_{Bi5d-Te(s)}^{Cl\ term.} = -23 \pm 32$  as. (b)  $\Delta t_{Te4d-Te(s)}^{Te\ term.} = 0 \pm 20$  as und  $\Delta t_{Te4d-Te(s)}^{Cl\ term.} = +54 \pm 35$  as. (Messungen an Te-terminierter Oberfläche über insgesamt 3 verschiedene Proben und insgesamt 39 Streaking-Messungen, 14 Streaking-Messungen an Cl-Oberfläche und an zwei verschiedenen Proben).

### 5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In Abbildung 43 sind die gemessenen relativen Verzögerungszeiten für alle drei untersuchten Oberflächen in einem Vergleich grafisch gegenübergestellt:



**Abbildung 43 – Zusammenfassung der Ergebnisse:** (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (b)  $\text{BiTeCl}$  (Te-term.) (c)  $\text{BiTeCl}$  (Cl-term.). Angaben der relativen Verzögerungen zueinander in Einheiten von Attosekunden, die absoluten Laufzeiten der Elektronen können aus dem Experiment nicht extrahiert werden, folglich sind diese noch mit einem Offset zu versehen und daher nicht maßstabsgerecht dargestellt (geeicht auf Valenzbandemission).

Aufgetragen sind die von den unterschiedlichen Oberflächen extrahierten relativen Verzögerungszeiten  $\Delta t$  in Einheiten von Attosekunden zwischen den Elektronen Te4d, Bi5d, Te5s und VB ( $\rightarrow$  Kap. 5). Da das Experiment keinen Zugang zu den absoluten Laufzeiten der Elektronen erlaubt, sind die eingezeichneten Laufzeiten nicht maßstabsgetreu dargestellt, sondern orientieren sich an die Emission aus den Valenzbändern. Auf dem ersten Blick ist zu erkennen, dass die schnellsten Elektronen, also die Valenzbandelektronen, im Fall aller drei Oberflächen (a-c) als erstes aus der Kristalloberfläche emittiert werden, sie erreichen im Mittel als allererste die as-Stoppuhr. Des Weiteren fällt auf, dass Messungen an gleich terminierten Oberflächen, also an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (a) und an der Te-Oberfläche des  $\text{BiTeCl}$ -Kristalls (b) für alle hier betrachteten Verzögerungszeiten ein qualitativ vergleichbares Ergebnis liefert, was möglicherweise auf die Ähnlichkeit der obersten Schichtlagen der Kristalle, in Verbindung mit der Oberflächensensitivität des Expe-

rimentes, zurückgeführt werden kann. Lediglich die Emission der Te5s-Elektronen zeigt hier ein anderes Verhalten, im Fall des Schichtkristalls  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  erfolgt die Emission der Te5s-Elektronen relativ zeitnah an die Emission der Valenzelektronen und erst 27 as später werden die Te4d-Elektronen detektiert. Im Fall der Te-terminierten Oberfläche des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  werden Te4d und Te5s zeitgleich detektiert. Allerdings ist der Vergleich bezüglich der Te5s-Elektronen mit einem sehr hohen Fehler ( $\pm 21$  as) verknüpft und führt dazu, dass die unterschiedlichen Ergebnisse im Fall der Te5s-Elektronen für beide Te-Oberflächen im Rahmen der Messgenauigkeit in Überlapp gebracht werden können. Des Weiteren ist auffällig, dass Verzögerungen zwischen Bi5d- sowie den Valenzbandelektronen ( $\Delta t_{\text{Bi}-\text{VB}}$ ) in allen drei Fällen im Rahmen der Messgenauigkeit gut übereinstimmen, im Vergleich zwischen **(b-c)**, also innerhalb des gleichen Kristalltyps, ergibt sich nur eine geringfügige Abweichung von 3 as. Dieses Resultat kann zurückgeführt werden auf die in allen drei Fällen vergleichbare oberflächennahe Lokalisierung der Bi-Schichten. Aufgrund der starken Oberflächenempfindlichkeit bzw. der relativ kleinen mittleren Austrittstiefen der Elektronen im Experiment und der nur leicht unterschiedlichen Schichtabstände [Te-Bi] zwischen dem Kristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und der Te-Oberfläche von  $\text{BiTeCl}$  sollten die Ergebnisse aus Sicht der freien Propagation für die Rumpfelektronen für beide Kristalle vergleichbare Resultate liefern; eine vollständige Übereinstimmung ist allerdings aufgrund der zum Beispiel doch leicht unterschiedlichen Gitterabständen nicht zu erwarten. Qualitativ stimmen diese Überlegungen gut mit den Beobachtungen überein. Im Fall der Cl-Oberfläche des  $\text{BiTeCl}$ -Kristalls erfolgt die Emission der Elektronen in der Reihenfolge VB, Bi5d, Te5s und Te4d. Im Vergleich zu den beiden Te-terminierten Oberflächen in **(a-b)** werden die Te4d-Elektronen relativ zu den Bi5d-Elektronen signifikant verzögert emittiert. Dies ist im Einklang mit der Invertierung der Schichtreihenfolge im Kristall, anders als in **(a-b)** sind die Te-Elektronen in **(c)** tiefer im Kristall lokalisiert. Außerdem lässt sich zwischen den Te4d und 5s Elektronen eine höhere Diskrepanz beobachten, während sie in **(a-b)** im Rahmen der Unsicherheit vernachlässigbar ist, zeigt sich in **(c)** eine im Rahmen des Messfehlers deutlich von Null unterschiedliche Verzögerung, sie liegt bei  $\Delta t_{\text{Te4d}-\text{Te}(s)}^{\text{Cl term.}} = +54 \pm 35$  as.

Diese Gegenüberstellung zeigt exemplarisch, dass durch die einfachen Überlegungen die meisten Beobachtungen qualitativ durch den unterschiedlichen Kristallaufbau bestätigt werden können. Für den quantitativen Vergleich der Ergebnisse ist ein physikalisches Modell erforderlich, welches nach den oben durchgeführten Überlegungen einerseits die effektiven Emissionstiefen der Elektronen individuell für alle drei unterschiedlichen Oberflächen und andererseits die unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der elektronischen Wellenpakete berücksichtigen muss. Des Weiteren sollte das Modell eine realistische Positionierung der as-Stoppuhr sowie den Einfluss des IR-Feldes im Festkörper berücksichtigen. Mit diesen Informationen könnte ein relativ einfaches Modell der Propagation der Elektronen durch die Schichten aufgestellt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. So könnte überprüft werden, ob die Ergebnisse durch physikalisch vernünftige Näherungen reproduziert werden können. In Kap. 6 wird die Berechnung der klassischen Elektronen-Trajektorien für die drei Kristalloberflächen **(a-c)** detailliert durchgeführt und mit den experimentellen Verzögerungen verglichen. Vorher wird im nächsten Kapitel eine ausführliche Fehlerdiskussion am Beispiel des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  durchgeführt.

## 5.4 Fehlerdiskussion

Wie in Kap. 1.3 gezeigt, führen starke Laserfelder zu “schön” ausgeprägten Streaking-Kurven, zu hohe Laserfelder können allerdings die Bestimmung relativer Verzögerungszeiten beeinträchtigen. Die energetische Breite der Streaking-Kurve, die periodisch mit der doppelten Frequenz des Laserlichtes oszilliert, skaliert mit der Feldstärke des Laserfeldes und führt zu Verschmierungen von benachbarten Photoelektronenpeaks, zugleich nimmt der ATI-Anteil zu und erhöht das Untergrundsignal. Des Weiteren können zu hohe Laserfelder zu einer Veränderung der Kristalloboberfläche führen. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Absicht mit möglichst geringen IR-Feldern gearbeitet; in den Streaking-Experimenten an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{BiTeCl}$  liegen typische Streaking-Amplituden  $S_0$  bei  $< 2\text{ eV}$ .

Die in Kap. 5 beschriebene Rekonstruktion der Streaking-Messungen beruht auf Verwendung eines Gauß-Modells, also auf Annahme gaußförmiger Photoelektronenpeaks. Wie in Abbildung 25 gezeigt, weicht die zu erwartende Form des Photoelektronenspektrums, gegeben durch die Faltung der EUV-Intensität (nach Reflexion am MoSi-EUV-Spiegel) mit hochaufgelösten XPS-Messungen, geringfügig von der Faltung mit einem gaußförmigen Intensitätsprofil ab. In typischen Streaking-Messungen ist diese leichte Asymmetrie durch das Rauschen nicht direkt zu beobachten; wie beispielsweise in Abbildung 27 zu sehen, werden die Photoelektronenspektren qualitativ gut rekonstruiert. Die Asymmetrie macht sich allerdings bemerkbar in entsprechend mit hoher Statistik durchgeführten Einzelmessungen. Durch die Annahme eines vereinfachten Gauß-Modells könnten daher systematische Fehler eingeführt werden, die sich unter Umständen als systematische Verschiebungen in den beobachteten Verzögerungszeiten bemerkbar machen könnten. Aus diesem Grund werden im vorliegenden Kapitel die gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der verwendeten Auswerteprozedur genauer betrachtet, dabei geht es in erster Linie um die Bestimmung der Güte des verwendeten Modells und der daraus folgenden sinnvollen Abschätzung einer oberen Grenze für den dabei eventuell eingeführten systematischen Fehler. Die folgenden Analysen beschränken sich auf die Betrachtung der Rumpfelektronen  $\text{Te}4d$  und  $\text{Bi}5d$  und werden für die unterschiedlichen Oberflächen des  $\text{BiTeCl}$ -Kristalls durchgeführt, die resultierenden Überlegungen für die  $\text{Te}$ -Oberfläche können auf den Kristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  näherungsweise übertragen werden, da hier eine gute Übereinstimmung zwischen den Photoelektronenspektren vorliegt.

Des Weiteren wird im vorliegenden Kapitel der Einfluss höherer EUV-Dispersionsordnungen auf das Streaking-Experiment und damit auf die Bestimmung der Verzögerungen untersucht. Hierbei geht es darum die Grenzen des verwendeten Modells zur Beschreibung der Photoelektronenspektren genauer zu erfassen um eventuelle systematische Fehler besser zu quantifizieren. Wie in Kap. 1.3.2 gezeigt, macht sich ein hinreichend großer EUV-Chirp, also die Dispersion zweiter Ordnung, in den Streaking-Messungen in Form von anormalen Verbreiterungen der Peaks bemerkbar, diese Veränderung könnte einen Einfluss auf die hier angewandte Auswerteprozedur nehmen. Hier wird der Einfluss eines EUV-Chirps hinsichtlich der gewählten Auswerteprozedur zur Bestimmung relativer Verzögerungszeiten untersucht, für diese Untersuchungen werden die in Kap. 5 eingeführten Auswerterroutinen herangezogen. Bei der Analyse werden beide Oberflächenterminierungen separat betrachtet.



Im Anschluss an diese Diskussion folgen weitergehende Analysen unter Annahme der dritten Dispersionsordnung, der *TOD*. Die vorliegenden Betrachtungen konzentrieren sich auf die Analyse am Beispiel der Rumpfelektronen Te4d und Bi5d.

Eine weitere Untersuchung betrifft den Einfluss der Spin-Bahn-aufgespaltenen Photoelektronenpeaks, die im Experiment aufgrund der EUV-Bandbreite von etwa 5 eV nicht aufgelöst werden können und im Gauß-Modell keine zusätzliche Berücksichtigung finden. Eine sinnvolle Abschätzung der dadurch eingeführten systematischen Fehler ist Gegenstand der weiterführenden Analysen in diesem Kapitel. Eine Veränderung der Peakform könnte nicht nur durch die Spin-Bahn-Aufspaltung erreicht werden, sondern ebenso durch eine zeitlich unterschiedliche Emission der Elektronen aus den unterschiedlichen Tiefen des Schichtkristalls. Die aus den unterschiedlichen Tiefen emittierten Elektronen besitzen unterschiedliche Laufzeiten bis zur Oberfläche, bei hinreichend langen Laufzeiten könnte sich dieser Effekt in der energetischen Fußbreite der Peaks bemerkbar machen, dies wiederum könnte zu einem systematischen Fehler durch das angenommene Gauß-Modell führen. Ziel dieser Untersuchungen ist es einerseits ein besseres Gefühl für die Güte des verwendeten Modells zu bekommen und andererseits sollen diese Analysen für weitere sinnvolle Abschätzungen systematischer Fehler verwendet werden, die bislang noch keine Berücksichtigung gefunden haben.

Zur besseren Beurteilung des herangezogenen Modells ist eine davon unabhängige Auswerteprozedur zwingend erforderlich. Eine neutrale Methode stellt die Schwerpunktberechnung (COE) dar, sie wird in Streaking-Experimenten zur Bestimmung der Peakpositionen häufig herangezogen [18, 24], da bei dieser Methode keine Rahmenbedingungen einfließen. In Kap. 3.2 wurde diese Methode im Rahmen der Auswerteprozedur der W(110) Streaking-Ergebnisse verwendet, im Fall asymmetrischer Photoelektronenpeaks (siehe LB-Peak für kontaminierten Fall) konnte eine systematische Verschiebung der relativen Verzögerungszeiten zwischen den beiden Auswertemethoden ermittelt werden. Ein Nachteil der COE-Methode liegt darin, dass die Bestimmung der Peakpositionen für jeden Peak separat erfolgt, jeder Peak wird also innerhalb vorher festgelegter Grenzen ausgewertet. Liegen die Photoemissionspeaks energetisch sehr nah beieinander, so führt der Effekt der typischen Peakverbreiterung in Streaking-Experimenten zu einer unterschiedlichen Überlagerung der Photoemissionspeaks in Abhängigkeit der Verzögerung zwischen IR- und EUV-Puls und die COE-Methode versagt. Im Fall zunehmender Verschmierung betrachteter Peaks kann dieses Problem auch durch dynamisch streakende Grenzen nicht hinreichend gut gelöst werden. Bedingt durch das Rauschen in Photoelektronenspektren hängt die Größe des am Ende resultierenden Fehlers von  $\Delta t$  direkt von der Breite der COE-Grenzen ab; je breiter diese Integrationsgrenzen gewählt werden, desto höher wird der Einfluss durch das Rauschen, was wiederum zu einer ungenaueren Bestimmung der Integrale und letztlich zu einem zusätzlichen Fehler bei Bestimmung von  $\Delta t$  führt, die Genauigkeit bei der Positionsbestimmung der Peaks ist also direkt mit den Integrationsgrenzen verknüpft.

Im letzten Schritt dieses Kapitels werden die Ergebnisse in Form einer endgültigen Fehlerbetrachtung zusammengefasst, hier wird die Berechnung der oben dargestellten Mittelwerte der relativen Verzögerungszeiten sowie der zugehörigen mittleren Fehler beschrieben.

### 5.4.1 Einfluss einer GDD

Eine Annahme in der Auswerteprozedur betrifft die EUV-Phase, sie geht im Fall der Gauß-Fitroutine als eine lineare Größe ein. Wie in Kap. 1.3.2 gezeigt, führt ein EUV-Chirp zu zusätzlichen Verbreiterungen/Verschmälerungen der Streaking-Kurve. Es ist daher denkbar, dass diese Effekte einen Einfluss auf die Bestimmung der Verzögerungen nehmen, aus diesem Grund wird im Folgenden deren Einfluss im Hinblick auf die gewählte Auswerteprozedur untersucht. Die Untersuchungen werden am Beispiel der beiden unterschiedlichen Oberflächen des Schichtkristalls BiTeCl durchgeführt und beschränken sich auf die Betrachtung von  $\Delta t_{Bi-Te}$ , da hierfür im Experiment die höchste Messgenauigkeit (Te term.  $\rightarrow \pm 4$  as) erreicht werden konnte. Außerdem werden dem Experiment vergleichbare IR- und EUV-Pulsparameter verwendet. Bei den Untersuchungen handelt es sich daher um Spezialfälle, die daraus resultierenden Ergebnisse können nicht global auf andere as-Streaking-Experimente übertragen werden.

**BiTeCl (Te-Oberflächenterminierung)** Der Einfluss eines EUV-Chirps hinsichtlich der ermittelten relativen Verzögerungszeit  $\Delta t$  und deren Schwankungsbreite ist in Abbildung 44 für die Te-terminierte Oberfläche zusammengefasst. Für die Untersuchung werden Streaking-Kurven für die jeweils ersten drei Schichtlagen und für die Rumpfelektronen Te4d sowie Bi5d des Schichtkristalls BiTeCl unter Verwendung von [56] simuliert. Hierfür wird ein IR-Feld mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm, einer Pulsdauer von 5 fs, einer cos-CE-Phase und mit einer IR-Feldstärke, entsprechend der im Experiment erreichten mittleren Streaking-Amplitude  $S_0$  von etwa 2 eV generiert. Der EUV-Puls besitzt eine Fourier-limitierte (FL) Pulsdauer von 358 as ( $\Delta E = 5.1$  eV  $\rightarrow$  Kap. 5.1) und wird durch den hier verwendeten Chirp auf eine Pulsdauer von 475 as verbreitert ( $\rightarrow$  Abbildung 44(b)). Das Vorzeichen des hier gewählten EUV-Chirps richtet sich nach den experimentellen Beobachtungen, seine Wirkung kann rein qualitativ direkt durch Betrachtung der Streaking-Kurven gewonnen werden<sup>19</sup>. Bei Betrachtung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Streaking-Experimente an den Schichtkristallen lässt sich der Einfluss eines EUV-Chirps durch einen visuellen Eindruck nicht eindeutig ermitteln, dies kann auf einen relativ geringen EUV-Chirp und auf die geringen IR-Feldstärken zurückgeführt werden. Im Fall intensiverer Felder lässt sich ein Chirp allerdings erahnen, was man beispielsweise in Abbildung 18 im Fall der as-Streaking-Experimente an W(110) beobachten kann. Um den Effekt eines EUV-Chirps besser untersuchen zu können wird hier mit Absicht ein großer EUV-Chirp von  $GDD = -0.04$  fs<sup>2</sup> eingeführt. Bei der Simulation werden die Spin-Bahn-aufgespaltenen Energieniveaus 3/2 und 5/2 in Form energetisch separierter Streaking-Kurven und mit einem realistischen Verhältnis zwischen den beiden Energieniveaus berücksichtigt, diese Informationen werden aus den hochaufgelösten XPS-Messungen entnommen ( $\rightarrow$  Abbildung 33). Das Streaking-Spektrogramm besteht demnach aus insgesamt 12 Streaking-Kurven, die inkohärent addiert werden und sich nicht nur energetisch voneinander unterscheiden, sondern auch in ihrer Gewichtung zueinander aufgrund der aus dem Experiment abgeschätzten universellen mittleren freien Weglänge der Elektronen (MFP=3.86 Å  $\rightarrow$  Kap. 5.2.1) entsprechend dem exponentiellen Abfall mit  $\exp(-|z|/MFP)$ , siehe Abbildung 44(a). Dabei wird in erster Näherung angenommen, dass sowohl Te- als auch Bi-Elektronen eine vergleichbare Dämpfung im Kristall erfahren, also eine einheitliche MFP besitzen.

<sup>19</sup> Die zugrunde liegende Vorzeichenkonvention richtet sich nach den Untersuchungen des EUV-Chirp-Effektes in as-Streaking-Experimenten entsprechend [62].

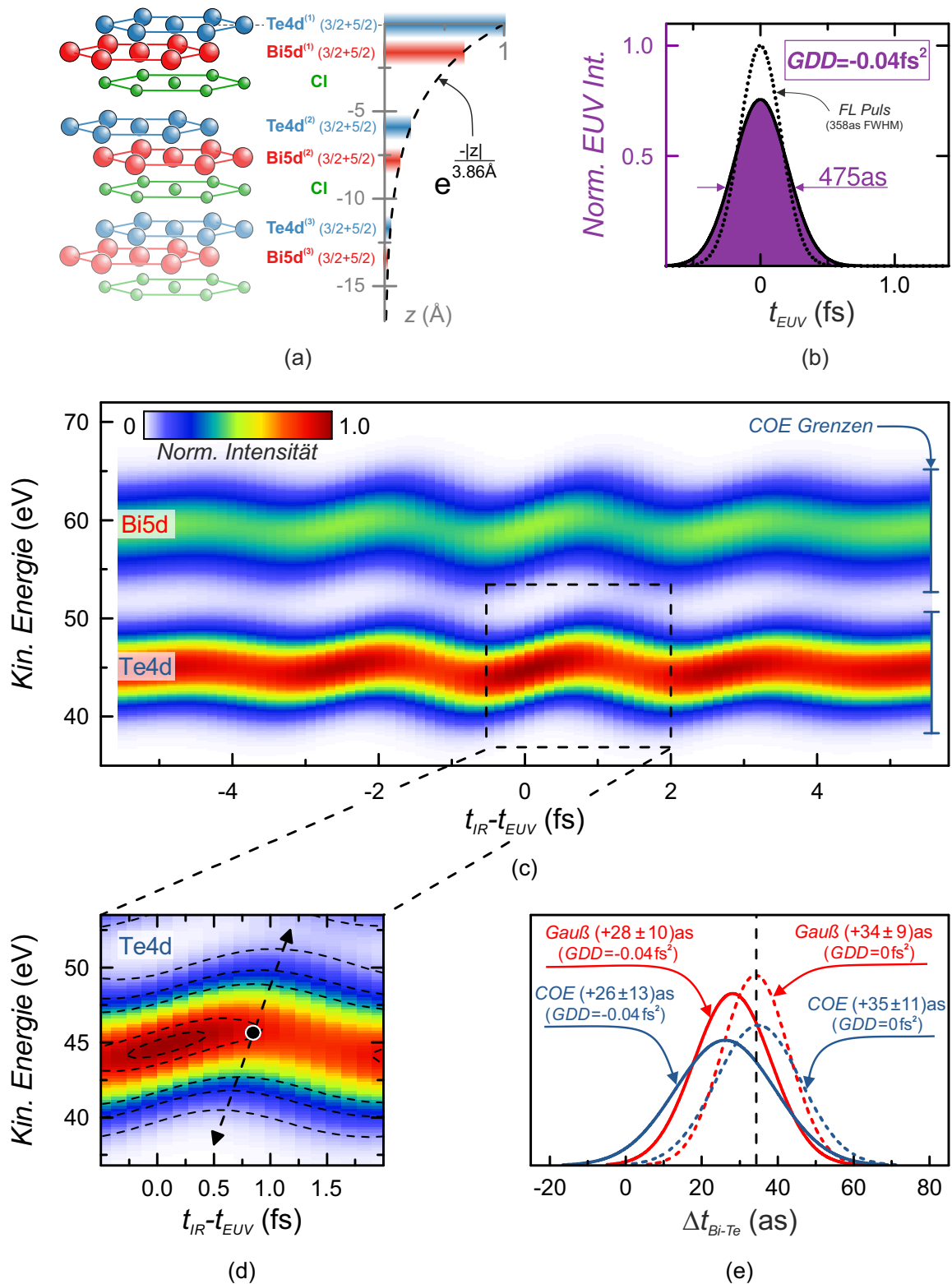


Abbildung 44 – Einfluss 2. Dispersionsordnung ( $GDD$ ) auf die Auswerteprozedur am Beispiel von BiTeCl (Te-Terminierung): (a) Simulation unter Verwendung der ersten 3 Te- und Bi-Schichtlagen, separat für 3/2 und 5/2 Niveaus, Streaking-Kurven erstellt unter Verwendung des dämpfenden Terms mit MFP=3.86 Å und Erzeugung eines typischen Rauschens in Photoelektronenspektren. (b) Annahme eines EUV-Chirps ( $GDD = -0.04\text{fs}^2$ ) resultiert in einer zusätzlichen Peakverbreiterung von  $\sim 117\text{as}$ . (c) Ergebnis der Streaking-Simulation für Te4d und Bi5d,  $GDD$  erzeugt eine zeitliche Nichtlinearität entlang der Energieachse, siehe (d). (e) Auswirkung des EUV-Chirps auf unterschiedliche Auswertemethoden (Gauß/COE) hinsichtlich der Bestimmung von  $\Delta t_{Bi-Te}$ .

Zusätzlich unterscheiden sie sich durch eine zeitliche Verzögerung zueinander, entsprechend eines einfachen ballistischen Propagationsmodells mit Positionierung der as-Stoppuhr im Zentrum der jeweiligen obersten Schichtlage. Abbildung 44(a) veranschaulicht, dass bereits die jeweilige dritte Schichtlage einen vernachlässigbaren Beitrag liefert, Beiträge tieferliegender Schichtlagen können daher in erster Näherung vernachlässigt werden. Unter diesen Annahmen wird im Fall der Te-terminierten Oberfläche eine relative Verzögerung von  $\Delta t_{Bi-Te}^{Te\ term} = +34$  as eingebaut, mögliche Abweichungen von diesem Wert durch die unterschiedlichen Auswerteprozeduren werden in diesem Kapitel geprüft. Bei den Untersuchungen geht es nicht um die Diskussion der zu erwartenden Laufzeiten der Elektronen, sondern um die Güte des verwendeten Gauß-Modells unter Wirkung eines EUV-Chirps; detaillierte Rechnungen im Rahmen klassischer Elektronen-Trajektorien werden in Kap. 6 durchgeführt. Die Simulationen sind durchgeführt unter Verwendung eines sogenannten Weißen Rauschens, die Rauschamplitude wird entsprechend den experimentellen Bedingungen angepasst und liegt bei 10 %. Das Endergebnis der Simulation ist in Abbildung 44(c) gezeigt, zu einer besseren Veranschaulichung sind die Spektrogramme in Abbildung 44 ohne das verwendete Rauschen dargestellt. Die Schrittweite zwischen den Einzelaufnahmen ist ebenfalls entsprechend dem Experiment angepasst und liegt bei etwa 0.13 fs. Entsprechend der Erwartung, zeigen sich entlang  $t_{IR} - t_{EUV}$  in gleichmäßigen Intervallen charakteristische Verbreiterungen/Verschmälerungen der betrachteten Photoemissionslinien. In den Simulationen sind die Auswirkungen auf die Bestimmung von  $\Delta t_{Bi-Te}$  von Interesse, daher ist in Abbildung 44(e) eine detailliertere Aufnahme am Beispiel der Te4d-Emissionslinie gezeigt. Die Isolinien für konstante Intensitäten sind in schwarz gestrichelt dargestellt und zeigen qualitativ den Einfluss des EUV-Chirps auf die zeitliche Dynamik innerhalb der Intensitätsverteilung eines Peaks. Zu erkennen ist, dass entlang des Peaks unterschiedliche energetische Bereiche zu unterschiedlichen Zeiten im Streaking erscheinen. Während die Oberschwinger in Richtung positiver Zeiten verschoben sind, sind die Unterschwinger in die entgegengesetzte Richtung verschoben. Ein Vorzeichenwechsel des EUV-Chirps führt zur Richtungsänderung dieser Verschiebung, analoge Situation ergibt sich für den Bi5d-Peak. Aus den unterschiedlichen Verzögerungen der Isolinien wird ersichtlich, dass anders als im Fall eines bandbreite-begrenzten EUV-Pulses sich hier systematische Fehler ergeben können, falls nur Teilbereiche der Peaks ausgewertet werden. In Abbildung 44(e) ist das Endergebnis der Analyse zusammengefasst, zur Bestimmung der Schwankungsbreite werden jeweils über 500 Simulationen mit unterschiedlichem Rauschen erzeugt und ausgewertet. Für die Bestimmung der Verzögerungen werden zwei unterschiedliche Modelle verwendet, das Gauß-Modell und das Modell der Schwerpunktbildung (COE). Für den Fall eines bandbreite-begrenzten EUV-Pulses ( $\rightarrow$  schwarz gestrichelte Linie in Abbildung 44(b)) wird bei Betrachtung des Gauß-Modells eine Verzögerung von  $\Delta t_{Bi-Te} = +34 \pm 9$  as erzielt, damit wird der theoretisch eingeführte Wert exakt wiedergegeben. Unterschiede von  $<1$  as werden verursacht durch eine minimale Veränderung der Peakformen durch die unterschiedliche Spin-Bahn-Aufspaltung von Te4d und Bi5d sowie durch die verzögerte Emission entsprechend der unterschiedlichen Emissionstiefen im Kristall. Weitere Unsicherheiten sind zurückzuführen auf eine geringfügige Peaküberlagerung und durch die im Experiment verwendeten Schrittweite von etwa 0.13 fs. Die Standardabweichung der simulierten Werte ohne Berücksichtigung der Einzelfehler liegt bei  $\pm 9$  as, was hier allein durch das Rauschen in den Photoelektronenspektren erzeugt wird. Ohne den Rauschanteil kann die relati-

ve Verzögerung mit einer Genauigkeit von  $< 0.5$  as bestimmt werden. Bei der Bestimmung des Schwerpunkts werden die Grenzen zentrisch um den jeweiligen Peak gesetzt, die Breite der Integrationsgrenzen ist dabei so gewählt, dass ein möglichst großer spektraler Bereich abgedeckt wird, im Überlappbereich der Peaks sind die Grenzen leicht voneinander getrennt, da sonst der jeweils benachbarte Peak Einfluss auf die Auswertung nimmt, siehe Abbildung 44(e). Die Auswertung unter Verwendung der COE-Methode ergibt  $\Delta t_{Bi-Te} = +35 \pm 11$  as, anders als bei der Gauß-Methode ist hier keine Kenntnis über die Peakform notwendig. Die Standardabweichung ist allerdings aufgrund des breiten Integrationsbereichs im Vergleich zum Gauß-Modell um 2 as angestiegen. Anders als bei der Gauß-Methode wird diese Schwankungsbreite maßgeblich bestimmt durch die Integrationsgrenzen, bei erweitertem Integrationsbereich nimmt das Gewicht des Rauschens zu, dies hat zur Folge, dass die Unsicherheit bei der Bestimmung der Integrale zunimmt. Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass unter Annahme eines bandbreite-begrenzten EUV-Pulses beide Modelle zu einer außerordentlich guten Übereinstimmung mit dem nominellen Sollwert von 34 as führen. Aufgrund der erhöhten Unsicherheit im Fall der COE-Methode wäre für das Experiment allerdings die Gauß-Methode zu bevorzugen. Wird nun ein EUV-Chirp von  $-0.04 \text{ fs}^2$  eingeführt, so ändert sich diese Situation, das Gauß-Modell liefert einen Mittelwert von  $\Delta t_{Bi-Te} = +28 \pm 10$  as, im Vergleich zum Fall ohne EUV-Chirp ergibt sich also eine Abweichung von  $-6$  as. Das Modell der Schwerpunktbestimmung ergibt eine Verzögerung von  $\Delta t_{Bi-Te} = +26 \pm 13$  as und führt damit im Vergleich zur Gauß-Methode zu einem um 2 as größerem Einfluss durch den EUV-Chirp. Durch Wirkung eines EUV-Chirps kommt nun verstärkt das Problem hinzu, dass Elektronen mit unterschiedlichen kinetischen Energien eine unterschiedliche zeitliche Dynamik aufgeprägt bekommen, so werden beim Te4d die nach rechts verschobenen Bereiche und beim Bi5d die nach links verschobenen Bereiche aufgrund der Integrationsgrenzen nicht vollständig erfasst, zusätzlich macht sich eine bereits leichte Verschiebung dieser Grenzen vom Peakmaximum stark bemerkbar. Mit Hilfe dynamischer Grenzen, die den entsprechenden Energieverschiebungen folgen, kann dieses Problem nicht hinreichend gut genug minimiert werden, was durch die geringen Streaking-Amplituden ( $S_0 < 2 \text{ eV}$ ) im Experiment zu erklären ist; im Fall größerer Energieverschiebungen ist es allerdings sinnvoll mit dynamischen Grenzen zu arbeiten. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass im Fall eines EUV-Chirps das Gauß-Modell die geringsten Abweichungen aufweist, das COE-Modell ist mit einer erhöhten Unsicherheit verknüpft und führt zu relativ hohen systematischen Fehlern, die Genauigkeit der Ergebnisse wird hier massiv durch die Integrationsgrenzen beeinflusst, je strenger diese Grenzen definiert werden, desto besser der Vergleich zum Gauß-Modell. In den Simulationen wurde mit Absicht ein relativ hoher EUV-Chirp verwendet, um den Effekt deutlich zu veranschaulichen; für realistische Bedingungen fällt der Einfluss durch den EUV-Chirp wesentlich geringer aus. Die Größe lässt sich allein durch einen optischen Eindruck der Streaking-Kurven abschätzen, die charakteristischen Verbreiterungen bzw. Verschmälerungen machen sich bei Vorhandensein eines Rauschens ab etwa  $\pm 0.005 \text{ fs}^2$  bemerkbar. Im Experiment sind solche deutlichen Effekte nicht zu beobachten, als obere Grenze für diesen Effekt wird ein Chirp von  $|GDD| \leq 0.01 \text{ fs}^2$  angenommen, der Einfluss muss demnach mit Faktor 4 korrigiert werden, dies ergibt sowohl im Fall der Gauß- als auch der COE-Methode eine zusätzliche Verschiebung in Höhe von etwa  $-2$  as.

**BiTeCl (Cl-Oberflächenterminierung)** Im Folgenden werden analoge Überlegungen für die Cl-Oberflächenterminierung durchgeführt, das Ergebnis der Untersuchung ist in Abbildung 45 zusammengefasst. Annahmen über den IR- und EUV-Puls bleiben entsprechend der Beschreibung in Kap. 5.4.1 unverändert. Die invertierte Schichtreihenfolge ergibt allerdings eine unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Emissionslinien zueinander, dies ist in Abbildung 45(a) dargestellt. Auf dieser Grundlage nimmt die effektive Emissionstiefe der Te4d-Elektronen signifikant zu und führt im Rahmen eines klassischen Transportmodells zu höheren Laufzeiten, was sich durch ein Vorzeichenwechsel relativer Verzögerungen bemerkbar macht. Nach diesem Modell ist demnach eine relative Verzögerung von  $\Delta t_{Bi-Te} = -55$  as zu erwarten. Die resultierende Streaking-Kurve ist in Abbildung 45(c) und detailliert in (d) dargestellt. Bei Vernachlässigung des EUV-Chirps führt die Auswertung über die Gauß-Methode zu einem Mittelwert von  $\Delta t_{Bi-Te} = -54 \pm 6$  as, also eine vernachlässigbare Abweichung von nur +1 as, die wie bereits oben diskutiert, durch die leicht abweichende Peakform zustande kommt. Im Fall der COE-Methode werden dieselben Integrationsgrenzen wie für die Te-Terminierung gewählt, durch die fehlenden Randbedingungen bezüglich der Peakform kann die eingeführte Verzögerung mit  $\Delta t_{Bi-Te} = -55 \pm 9$  as exakt reproduziert werden. Im Fall eines EUV-Chirps von  $-0.04$  fs<sup>2</sup> verschiebt sich der Mittelwert bei der Gauß-Methode um  $-5$  as und im Fall der COE-Methode um  $-10$  as. Das Gauß-Modell führt unter Annahme eines realistischen EUV-Chirps zu einer zusätzlichen Verzögerung von  $-2$  as. Die Ergebnisse für die beiden unterschiedlichen Oberflächenterminierungen können wie folgt zusammengefasst werden: Im Fall bandbreite-begrenzter EUV-Pulse führen beide Auswertemethoden zu einer sehr guten Übereinstimmung, die Gauß-Methode zeigt hier eine maximale Abweichung von 1 as, welche durch eine leichte Änderung der Peakform hervorgerufen wird. Ursache hierfür liegt in der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung und der unterschiedlich verzögerten Emission aus den unterschiedlichen Tiefen des Kristalls. Auch die COE-Methode erweist sich im Fall von bandbreite-begrenzten EUV-Pulsen als eine robuste Methode zur Bestimmung der relativen Verzögerungen. Im Fall eines realistischen EUV-Chirps führt die Bestimmung von  $\Delta t_{Bi-Te}$  in beiden Auswertemethoden zu einem signifikanten Einfluss, welcher im Fall der COE-Methode um das Doppelte zunimmt. Zudem nimmt der Einfluss eines EUV-Chirps durch eine leichte Variation der Integrationsgrenzen signifikant zu. Die Beschreibung der Photoelektronenspektren durch Verwendung eines Gauß-Modells führt im Fall des zu erwartenden EUV-Chirps im Experiment zu geringen Abweichungen, welche nahezu vernachlässigt werden können. Dieses Ergebnis ist darin begründet, dass die Peakform auch bei Anwesenheit eines Chirps immer noch hinreichend gut durch einen Gauß beschrieben werden kann. Im Hinblick auf die Streuung der Werte ergibt sich für beide Terminierungen im Fall der Gauß-Methode eine Standardabweichung von 6 – 10 as. Im Experiment liegt die Standardabweichung bei etwa 15 as für den Te-terminierten Fall und ohne Berücksichtigung der Einzelfehler. Der größte Anteil der im Experiment beobachteten Schwankungen der Verzögerungszeiten kann demnach durch ein Rauschen in den Photoelektronenspektren erklärt werden. Weitere Effekte wie beispielsweise ein Rauschen der CE-Phase, Schwankungen der IR-EUV-Intensität etc. führen zu einer zusätzlichen Unsicherheit, die hier nicht behandelt wird. Das Ergebnis der durchgeführten Simulationen zeigt, dass im Fall beider Oberflächen die Verwendung eines Gauß-Modells bis einschließlich der zweiten Dispersionsordnung unter Annahme eines realistischen EUV-Chirps zu einer maximalen Korrektur von  $< 2$  as führt.



## 5.4.2 Einfluss einer TOD

Im nächsten Schritt wird analog zur beschriebenen Vorgehensweise in Kap. 5.4.1 der Einfluss der dritten Dispersionsordnung (*TOD*) analysiert. Unter Verwendung gleicher Vektorpotentiale und gleicher Zeitverschiebungen der einzelnen Streaking-Kurven untereinander werden Simulationen unter Berücksichtigung einer *TOD* von  $+0.01 \text{ fs}^3$  durchgeführt, weitere Annahmen sind der Beschreibung in Kap. 5.4.1 zu entnehmen.

**BiTeCl (Te-Oberflächenterminierung)** Durch Berücksichtigung einer *TOD* entstehen vorzeichenabhängig Vor- bzw. Nachpulse und resultiert in einer zusätzlichen zeitlichen Peakverbreiterung von etwa 46 as ( $\rightarrow$  Abbildung 46**(b)**). Nach erster Überlegung sollte die *TOD* einen massiven Einfluss auf die Zeitverzögerungen haben, denn die Vor- bzw. Nachpulse räumen zeitlich verschoben zum Hauptpuls ab und sehen das Streaking-Feld entsprechend zu leicht anderen Zeiten. Die resultierende Streaking-Kurve ist in Abbildung 46**(c)** und detailliert in **(d)** dargestellt, die schwarz gestrichelten Linien repräsentieren die Isolinien bei den entsprechenden konstanten Intensitäten, der eingezeichnete Pfeil macht den Effekt einer *TOD* deutlich. Durch die *TOD* werden analog, wie im Fall eines EUV-Chirps beobachtet, einzelne Bereiche der Peaks zeitlich verschoben. Während diese Verschiebung im Fall eines EUV-Chirps näherungsweise linear erfolgt, entspricht es hier einer kubischen Verschiebung; der mittlere Bereich wird nach rechts verschoben, während die seitlichen Ausläufer gleichermaßen nach links verschoben werden.

Das Ergebnis der Analyse ist in Abbildung 46**(e)** zusammengestellt, im Fall der Gauß-Methode ergibt sich eine Verschiebung von  $-18$  as, von ursprünglich  $\Delta t_{Bi-Te} = +34$  as auf  $\Delta t_{Bi-Te} = +16$  as. Die COE-Methode führt zu einer Änderung von  $+9$  as, auch hier ist das Ergebnis stark korreliert mit der Wahl der Integrationsgrenzen.

Analoge Überlegungen werden im Folgenden ebenfalls für die Cl-Terminierung durchgeführt. Das Ergebnis der Simulationen ist in Abbildung 47 dargestellt. Für den Fall der Cl-Oberfläche weist die Gauß-Methode eine Verschiebung von  $-20$  as auf und stimmt damit mit den Beobachtungen an der Te-terminierten Oberfläche gut überein. Der Mittelwert wird von  $\Delta t_{Bi-Te} = -54$  as auf  $\Delta t_{Bi-Te} = -74$  as verschoben. Im Fall der COE-Methode ergibt sich eine zusätzliche Verzögerung von  $+6$  as und fällt damit geringfügig kleiner aus als im Fall der Te-terminierten Oberfläche.

Zusammenfassend hat die Analyse ergeben, dass sich die Gauß-Methode als eine wenig sensitive Methode im Hinblick auf den EUV-Chirp erweist, hier führt die COE-Methode zu einer insgesamt höheren Diskrepanz. Bei Anwesenheit einer *TOD* ändert sich allerdings die Situation, hier führt die Gauß-Methode bei hinreichend hoher *TOD* einen signifikanten systematischen Fehler ein. Durch die Gauß-Methode werden alle Terme höherer Ordnung als die 2. Dispersionsordnung "linearisiert". Etwas zuverlässiger funktioniert hier die COE-Methode, allerdings sind die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen sehr stark korreliert mit den Integrationsgrenzen. Insgesamt zeigen sich beim Vergleich der unterschiedlichen Auswertemethoden signifikante Unterschiede im Endergebnis, aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel der Einfluss einer COE-Auswertung am Beispiel der BiTeCl-Messdaten untersucht.



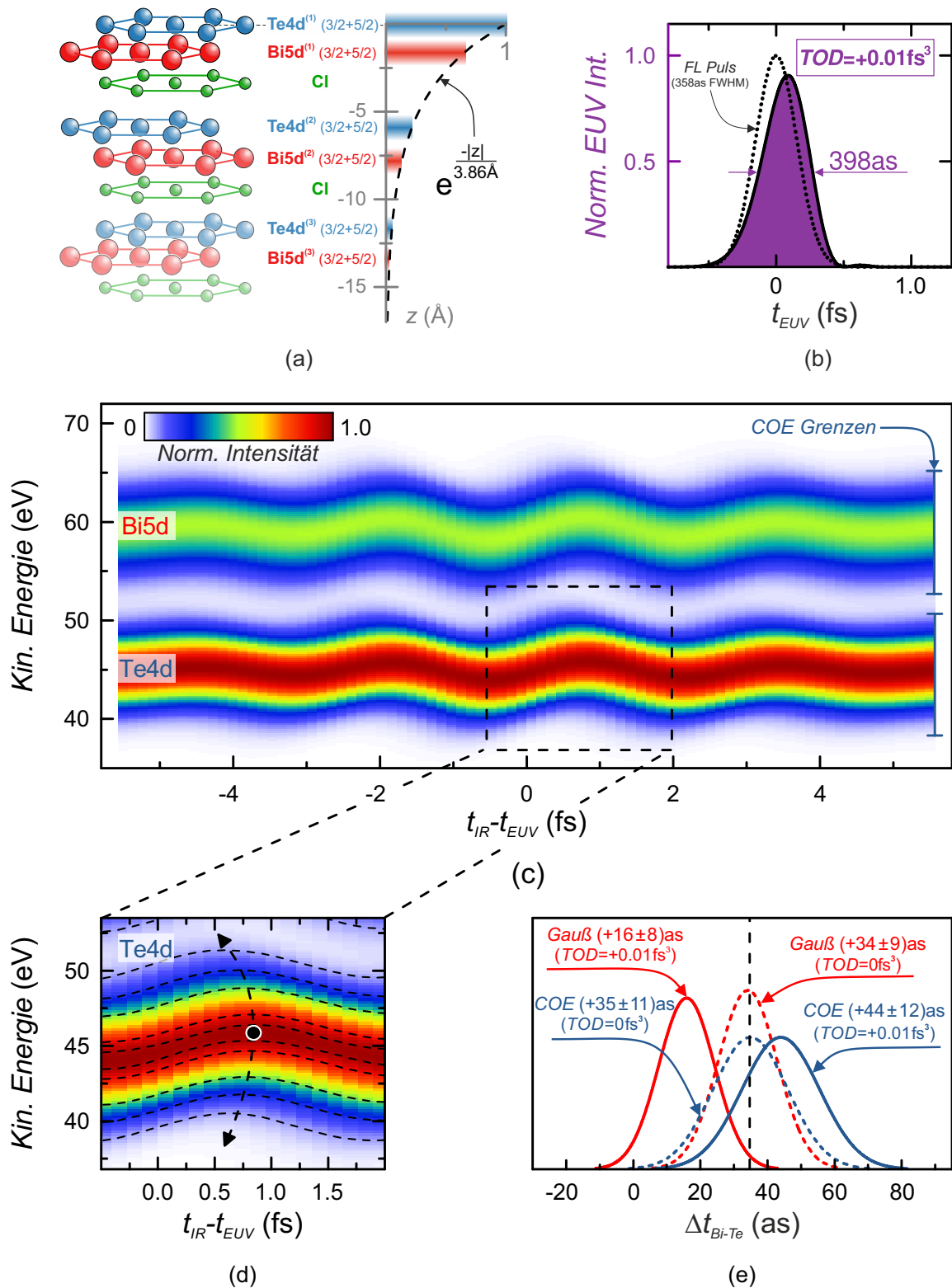


Abbildung 46 – Einfluss 3. Dispersionsordnung ( $TOD$ ) auf die Auswerteprozedur am Beispiel von BiTeCl (Te-Term.): (a) Simulation für die ersten 3 Te- und Bi-Lagen, separat für 3/2 und 5/2 Niveaus, Streaking-Kurven erstellt unter Verwendung eines dämpfenden Terms mit  $MFP=3.86\text{Å}$ . (b) Annahme eines EUV-Pulses mit einer  $TOD = +0.01\text{fs}^3$ , resultiert in einer zusätzlichen Peakverbreiterung von  $\sim 46\text{as}$ . (c) Ergebnis der Streaking-Simulation für Te4d und Bi5d,  $TOD$  erzeugt eine zeitliche Nichtlinearität entlang der Energieachse, siehe (d). (e) Auswirkung der  $TOD$  für unterschiedliche Methoden (Gauß/COE) zur Bestimmung von  $\Delta t_{Bi-Te}$ .

**BiTeCl (Cl-Oberflächenterminierung)**

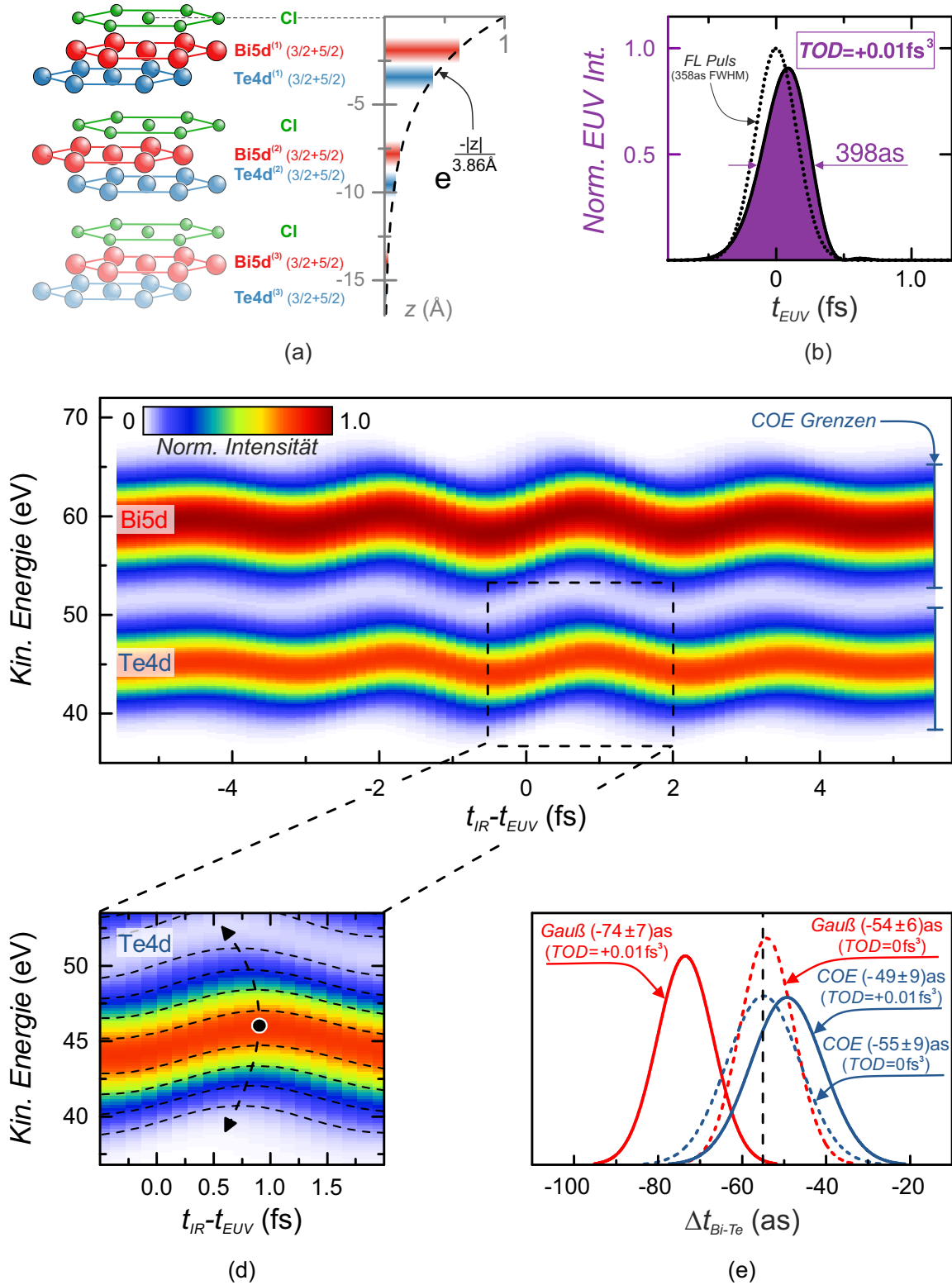
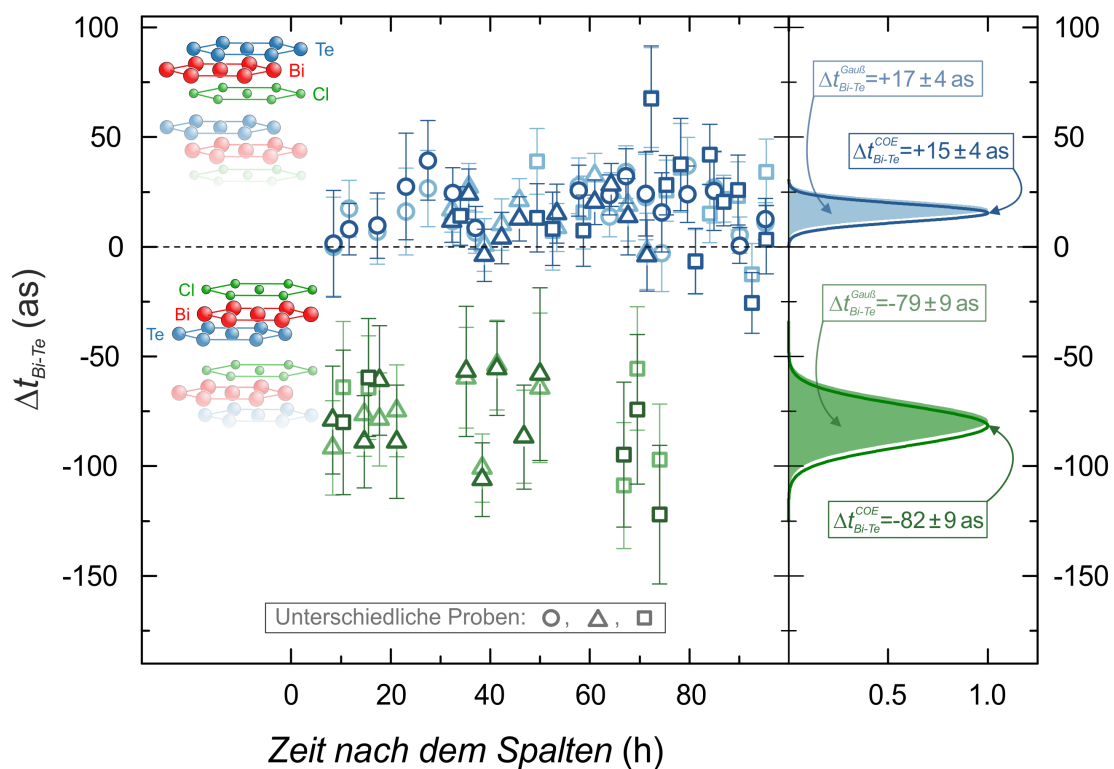


Abbildung 47 – Einfluss 3. Dispersionsordnung ( $TOD$ ) auf die Auswerteprozedur am Beispiel von BiTeCl (Cl-Term.): (a) Simulation für die ersten 3 Te- und Bi-Lagen, separat für 3/2 und 5/2 Niveaus, Streaking-Kurven erstellt unter Verwendung eines dämpfenden Terms mit  $MFP=3.86\text{Å}$ . (b) Annahme eines EUV-Pulses mit einer  $TOD = +0.01\text{fs}^3$ , resultiert in einer zusätzlichen Peakverbreiterung von  $\sim 46\text{as}$ . (c) Ergebnis der Streaking-Simulation für Te4d und Bi5d,  $TOD$  erzeugt eine zeitliche Nichtlinearität entlang der Energieachse, siehe (d). (e) Auswirkung der  $TOD$  für unterschiedliche Methoden (Gauß/COE) zur Bestimmung von  $\Delta t_{Bi-Te}$ .

### 5.4.3 Vergleich zwischen Gauß- und COE-Methode

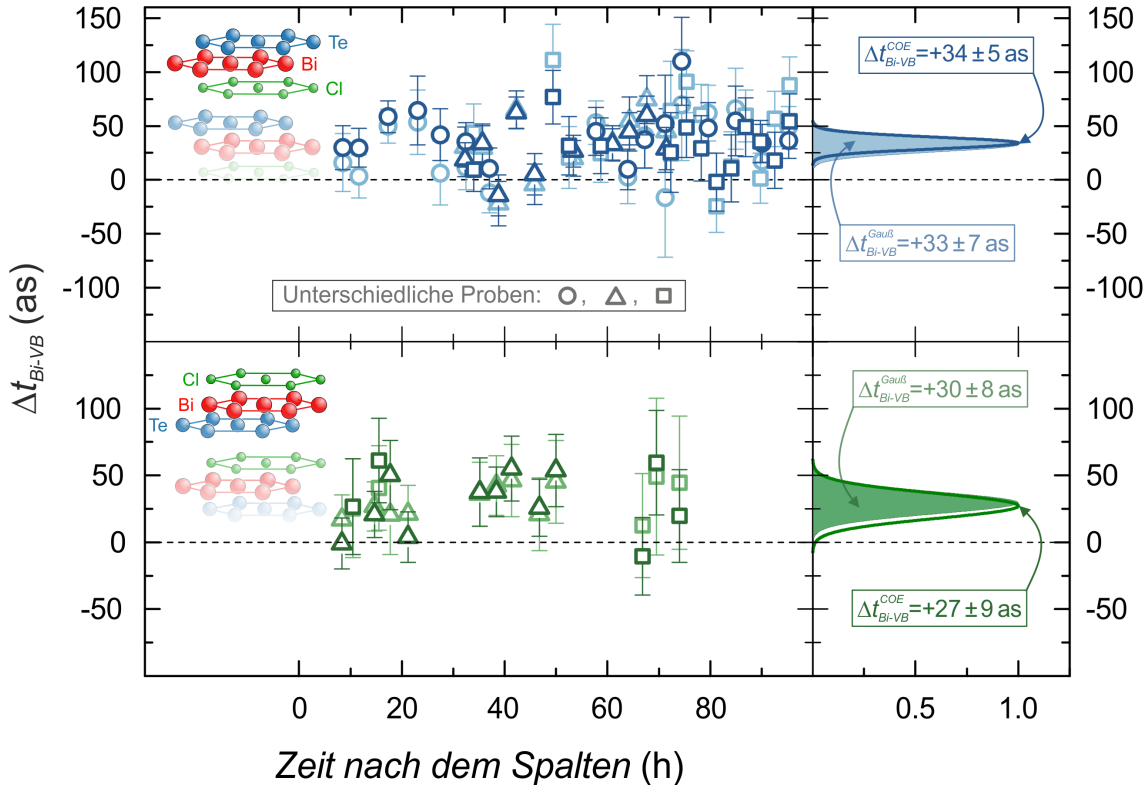
Im folgenden Kapitel werden die Streaking-Ergebnisse am Beispiel der unterschiedlichen Oberflächen des Schichtkristalls BiTeCl unter Anwendung der COE-Methode ausgewertet und im Anschluss mit der Gauß-Methode verglichen. Die Analyse konzentriert sich hier auf die Betrachtung der relativen Verzögerungszeiten  $\Delta t$  zwischen den Photoemissionspeaks Te4d, Bi5d und VB. Der Te(s)-Peak kann nur im Rahmen der Gauß-Methode erfasst werden, die COE-Methode versagt hier aufgrund des starken Überlapps mit dem VB sowie durch die geringen Intensitäten, wodurch der Peak aus dem Rauschniveau nur schwach herauskommt. Die Bestimmung der Peakpositionen erfolgt also auf eine unterschiedliche Weise, während für die Auswertung der Streaking-Kurven eine einheitliche Auswerteprozedur gewählt wird, welche in Kap. 5.1 am Beispiel von dem Schichtkristall Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> beschrieben ist.



**Abbildung 48 – Vergleich zwischen Gauß- und COE-Methode am Beispiel von BiTeCl:** Dargestellt sind die Verzögerungen  $\Delta t_{Bi-Te}^{Gau\beta}$  in Form heller Datenpunkte ( $\rightarrow$  Abb. 40) und  $\Delta t_{Bi-Te}^{COE}$  in Form dunkler Datenpunkte für beide Oberflächenterminierungen und für die unterschiedlichen Proben  $\circ$ ,  $\triangle$ ,  $\square$  als Funktion der Zeit nach dem Spalten. Der Vergleich zwischen den beiden Modellen zeigt lediglich geringe Abweichungen im Bereich von 2 – 3 as, die Einzelmessungen liegen innerhalb der Standardabweichungen aus Mittelwertbildung. (Te-term.:  $\Delta t_{Bi-Te}^{Gau\beta} = +17 \pm 4$  as,  $\Delta t_{Bi-Te}^{COE} = +15 \pm 4$  as und Cl-term.:  $\Delta t_{Bi-Te}^{Gau\beta} = -79 \pm 9$  as,  $\Delta t_{Bi-Te}^{COE} = -82 \pm 9$  as).

In Abbildung 48 sind die relativen Verzögerungszeiten  $\Delta t_{Bi-Te}$  beider Auswerteprozeduren und für beide Oberflächenterminierungen gegenübergestellt. Die Verzögerungen  $\Delta t_{Bi-Te}^{Gau\beta}$  in Form heller Datenpunkte und  $\Delta t_{Bi-Te}^{COE}$  in Form dunkler Datenpunkte als Funktion der Zeit nach dem Spalten, sowohl für die Te- als auch für die Cl-Oberflächenterminierung und für unterschiedliche Kristalle  $\circ$ ,  $\triangle$ ,  $\square$ .

Im Fall der Te-Oberfläche ergibt sich bei Betrachtung der beiden Methoden eine Abweichung von etwa  $-2$  as, von  $\Delta t_{Bi-Te}^{Gau\beta} = +17 \pm 4$  as auf  $\Delta t_{Bi-Te}^{COE} = +15 \pm 4$  as. Im Fall der Cl-Oberfläche liegt die Abweichung bei etwa  $-3$  as. Die bisherige Behandlung konzentriert sich auf die Betrachtung der Rumpfelektronen, der Vollständigkeit halber werden diese Analysen analog für die relativen Verzögerungszeiten  $\Delta t_{Bi-VB}$  und  $\Delta t_{Te-VB}$  durchgeführt.

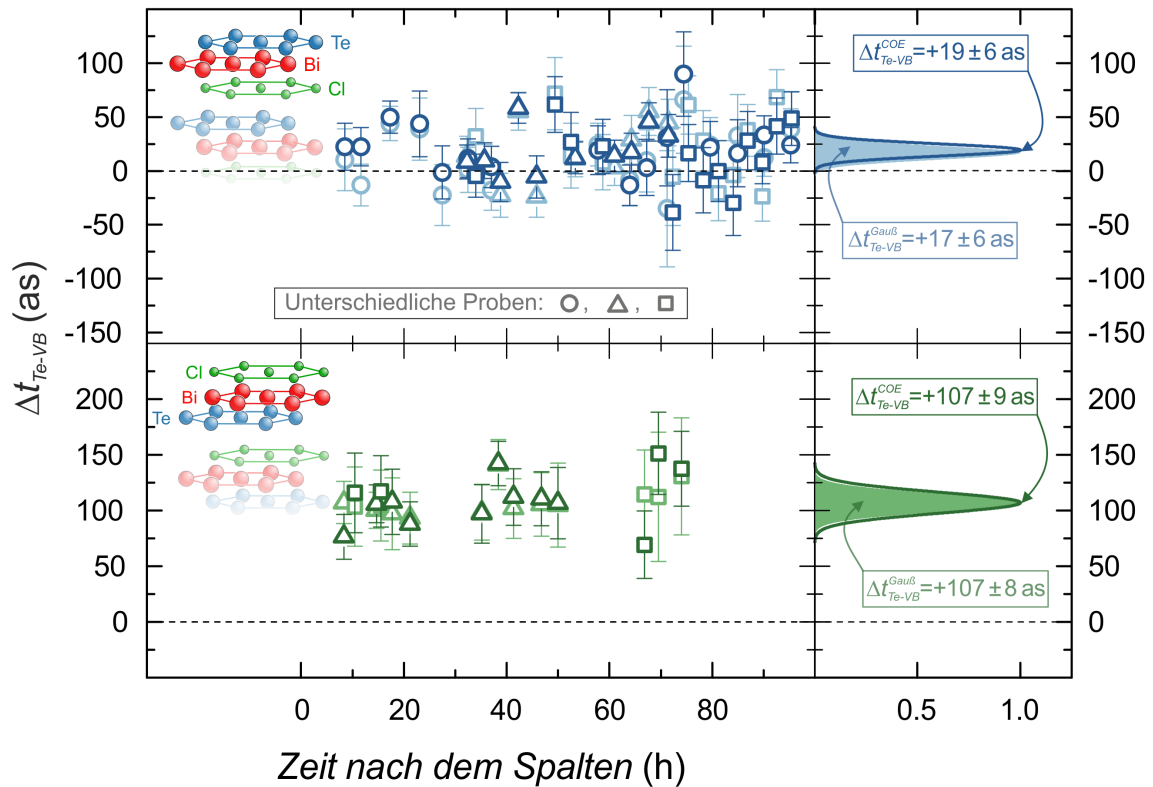


**Abbildung 49 – Vergleich zwischen Gauß- und COE-Methode am Beispiel von BiTeCl:** Dargestellt sind die Verzögerungen  $\Delta t_{Bi-VB}^{Gau\beta}$  in Form heller Datenpunkte ( $\rightarrow$  Abb. 41) und  $\Delta t_{Bi-VB}^{COE}$  in Form dunkler Datenpunkte für beide Oberflächenterminierungen und für die unterschiedlichen Proben  $\circ$ ,  $\triangle$ ,  $\square$  als Funktion der Zeit nach dem Spalten. Der Vergleich zwischen den beiden Modellen zeigt lediglich geringe Abweichungen im Bereich von 1 – 3 as, die Einzelmessungen liegen innerhalb der Standardabweichungen aus Mittelwertbildung. (Te-Term.:  $\Delta t_{Bi-VB}^{Gau\beta} = +33 \pm 7$  as,  $\Delta t_{Bi-VB}^{COE} = +34 \pm 5$  as und Cl-Term.:  $\Delta t_{Bi-VB}^{Gau\beta} = +30 \pm 8$  as,  $\Delta t_{Bi-VB}^{COE} = +27 \pm 9$  as).

Die Bestimmung der VB-Peaklagen ist mit einer höheren Unsicherheit verknüpft, dies ist zurückzuführen auf die niedrigen Peakintensitäten und auf den Überlapp mit dem benachbarten s-artigen Elektronenpeak (Te5s) bei einer kinetischen Energie von etwa 75 eV. In Abbildung 49 ist diese Prozedur für die relativen Verzögerungszeiten zwischen Bi5d und den Valenzbändern durchgeführt.

Der Vergleich der beiden Auswertprozeduren zeigt allerdings auch hier eine im Rahmen der Fehler gute Übereinstimmung und resultiert in einer Verschiebung von 1-3 as. Im Fall der Te-Oberfläche ergibt sich dieses mal eine leichte Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung, sie liegt allerdings bei etwa 1 as, im Fall der Cl-Oberfläche ist Richtung und Größe der Verschiebung vergleichbar mit dem bereits untersuchten Fall  $\Delta t_{Bi-Te}$ . Im letzten Schritt wird dieses Verhalten für die relativen Verzögerungszeiten zwischen Te4d und VB betrachtet.

Anders als in den vorherigen Fällen sind die kinetischen Energien in dieser Betrachtung relativ zueinander vertauscht, das Ergebnis der Untersuchung ist in Abbildung 50 dargestellt. Der Vergleich der beiden Auswertemethoden im Fall von  $\Delta t_{Te-VB}$  führt zu einer guten Übereinstimmung im Rahmen des mittleren Fehlers. Im Fall der Te-Oberfläche ergibt sich eine Verschiebung von 2 as in die entgegengesetzte Richtung im Vergleich zu  $\Delta t_{Bi-Te}$ , während im Fall der Cl-Oberfläche beide Modelle zu einem vergleichbaren Ergebnis führen.



**Abbildung 50 – Vergleich zwischen Gauß- und COE-Methode am Beispiel von BiTeCl:** Dargestellt sind die Verzögerungen  $\Delta t_{Te-VB}^{Gau\beta}$  in Form heller Datenpunkte und  $\Delta t_{Te-VB}^{COE}$  in Form dunkler Datenpunkte für beide Oberflächeneterminierungen und für die unterschiedlichen Proben ○, △, □ als Funktion der Zeit nach dem Spalten. Der Vergleich zwischen den beiden Modellen zeigt lediglich geringe Abweichungen im Bereich von 2 as, die Einzelmessungen liegen innerhalb der Standardabweichungen aus Mittelwertbildung. (Te-Term.:  $\Delta t_{Te-VB}^{Gau\beta} = +17 \pm 6$  as,  $\Delta t_{Te-VB}^{COE} = +19 \pm 6$  as und Cl-Term.:  $\Delta t_{Te-VB}^{Gau\beta} = +107 \pm 8$  as,  $\Delta t_{Te-VB}^{COE} = +107 \pm 9$  as).

Die maximale Abweichung in allen hier dargestellten mittleren Verzögerungen liegt bei 3 as. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Kristall	BiTeCl (Te term.)		BiTeCl (Cl term.)	
	Gauß	COE	Gauß	COE
$\Delta t_{Bi-Te}$ (as)	$+17 \pm 4$	$+15 \pm 4$	$-79 \pm 9$	$-82 \pm 9$
$\Delta t_{Bi-VB}$ (as)	$+33 \pm 7$	$+34 \pm 5$	$+30 \pm 8$	$+27 \pm 9$
$\Delta t_{Te-VB}$ (as)	$+17 \pm 6$	$+19 \pm 6$	$+107 \pm 8$	$+107 \pm 9$

**Tabelle 1 – Vergleich zwischen Gauß- und COE-Methode am Beispiel der unterschiedlichen Oberflächen des Schichtkristalls BiTeCl.**

Der Vergleich zwischen den beiden Auswertemethoden weist lediglich geringe Abweichungen auf, welche bei Betrachtung der kernnahen Elektronen im Bereich von 2 – 3 Å liegen. In den Abbildungen 48, 49 und 50 ist deutlich zu erkennen, dass die Einzelmessungen durchgehend innerhalb der Standardabweichungen aus der Mittelwertbildung liegen. Insgesamt zeigt sich im Fall der Te-terminierten Oberfläche eine bessere Übereinstimmung, was auch durch die höhere Statistik und den tendenziell kleineren Einzelfehlern begründet werden kann.

Abweichungen zwischen den beiden Modellen könnten durch eine leichte Verformung der Photoelektronenpeaks entstehen, welche beispielsweise durch den Einsatz des MoSi-EUV-Spiegels hervorgerufen werden könnten. Wie in Kap. 5.1 untersucht, lassen sich die zu erwartenden Photoelektronenspektren relativ gut durch eine Gauß-Fitprozedur beschreiben, durch Berücksichtigung der Reflektivitätskurve des MoSi-EUV-Spiegels sind nur geringe Abweichungen von einem Gauß zu erwarten. Außerdem hat der Vergleich der beiden Auswerterroutinen in Kap. 3.2 am Beispiel der W(110) Experimente gezeigt, dass beide Auswertemethoden zu einem vergleichbaren Ergebnis im Rahmen der Messgenauigkeit führen (im Fall sauberer Oberflächen nimmt die Übereinstimmung zu). Aus diesen Gründen sollte die leichte Verformung der Peaks durch die MoSi-Reflektivität zu vernachlässigbaren Abweichungen hinsichtlich der relativen Verzögerungszeiten führen.

Weitere Abweichungen könnten eingeführt werden durch höhere EUV-Dispersionsordnungen, wie in Kap. 5.4.1 und 5.4.2 gezeigt. Die genaue Betrachtung der Ergebnisse zeigt auch, dass die signifikanten Verschiebungen zwischen den beiden Modellen gut zu den Beobachtungen in Kap. 5.4.1 passen. Die Verschiebungen zwischen den Modellen und bei Anwesenheit eines EUV-Chirps fallen in den Simulationen im Fall der Cl-Oberfläche um etwa Faktor 2 größer aus als im direkten Vergleich mit der Te-Oberfläche, dieses Verhalten kann auch im Experiment beobachtet werden (→ Tabelle 1). Die Beobachtungen in diesem Kapitel liefern damit einen wichtigen Anhaltspunkt auf Vorhandensein eines EUV-Chirps in den Experimenten, dieser müsste demnach in der Größenordnung von  $|GDD| \lesssim 0.02 \text{ fs}^2$  unter Vernachlässigung höherer Dispersionsordnungen liegen. Die großen Abweichungen zwischen den Modellen, wie unter Berücksichtigung einer *TOD* beobachtet werden konnte (siehe Kap. 5.4.2), können hier nicht nachgewiesen werden. Der direkte Vergleich ist allerdings schwer durchzuführen, da die Ergebnisse im Fall der COE-Methode sehr stark von den Integrationsgrenzen abhängen.

Ein wesentlicher Schwachpunkt bei der hier durchgeführten Schwerpunktmethode liegt in den notwendigerweise streng definierten Grenzen des Auswertebereichs. Aufgrund überlappender Peaks müssen die Integrationsgrenzen deutlich eingeschränkt werden, wodurch Intensitäten unterhalb der Fußbreiten außerhalb des Auswertebereichs geraten, die Sensitivität in den Ausläufern der Peaks geht damit leider verloren. Zur Vermeidung systematischer Fehler durch Weglassen der Überlappbereiche im Rahmen des Schwerpunktmodells wird im Folgenden der Fokus auf die Gauß-Methode gelegt, zusätzlich erlaubt er die Auswertung des Te(s)-Peaks, was durch die Schwerpunkt-Methode nicht möglich ist. Nichtsdestotrotz stimmen die Ergebnisse beider Modelle im Rahmen der Messunsicherheiten immer noch gut überein, geben allerdings einen Hinweis auf Vorhandensein eines EUV-Chirps in der Größenordnung von  $|GDD| \lesssim 0.02 \text{ fs}^2$ .

#### 5.4.4 Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung der oben durchgeführten Untersuchungen wird die endgültige Fehlerrechnung relativer Verzögerungszeiten wie folgt durchgeführt: Der angegebene Mittelwert  $\bar{x}$  der Zeitverzögerungen  $x_i$  ergibt sich durch eine Gewichtung mit den experimentellen Unsicherheiten  $\sigma_i$  [120]:

$$\bar{x} = \frac{\sum(x_i/\sigma_i^2)}{\sum(1/\sigma_i^2)} \quad (40)$$

Der Gesamtfehler  $\Delta$  aller Messungen ist dabei maßgeblich gegeben durch [120]

$$\Delta = \sqrt{\sigma_{\bar{x}}^2 + \sigma_{SD}^2 + \sigma_{SB}^2 + \sigma_{\varphi''}^2} \quad (41)$$

Die einzelnen Komponenten sind wie folgt definiert [120]:

1.  $\sigma_{\bar{x}}^2 = \sum \frac{1/\sigma_i^2}{[\sum(1/\sigma_i^2)]^2} = \frac{1}{\sum(1/\sigma_i^2)}$  : Unsicherheit bei der Bestimmung von  $\bar{x}$
2.  $\sigma_{SD}^2 = (\frac{SD}{\sqrt{N}})^2$ : Verteilung der Verzögerungszeiten  $x_i$  vom Mittelwert  $\bar{x}$   
(mit Standardabweichung  $SD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum(x_i - \bar{x})^2}$  und  $N$  als Gesamtzahl der Messungen)
3.  $\sigma_{SB}^2$  : Zusätzliche Unsicherheit bei der Bestimmung relativer Verzögerungszeiten durch Approximation der Spin-Bahn-aufgespaltenen Energieniveaus 3/2 und 5/2 durch einen Gauß-Fit. Entsprechend der Simulationsergebnisse in Kap. 5.4.1 resultiert dies in einer zusätzlichen Unsicherheit von  $\leq 1$  as.
4.  $\sigma_{\varphi''}^2$  : Einfluss des EUV-Chirps  $\varphi''$  auf Bestimmung relativer Verzögerungszeiten. Entsprechend den Simulationen in Kap. 5.4.1 unter Annahme eines EUV-Chirps von  $GDD = -0.01 \text{ fs}^2$  ergeben sich bei Betrachtung der relativen Verzögerungszeiten  $\Delta t_{Bi-Te}$  zusätzliche Verschiebungen von etwa  $-2$  as (sowohl für Te- als auch für die Cl-Oberfläche im Sinne einer oberen Schranke angenommen). Diese Verschiebung wird in Form einer zusätzlichen Unsicherheit für alle relativen Verzögerungszeiten in Betracht gezogen.

Aus den Messdaten lässt sich  $\bar{x} \pm \Delta$  entsprechend der oberen Beschreibung bestimmen. Diese Fehlerrechnung ist Gegenstand der in Kap. 5.1 und 5.2 angegebenen Fehler.





## 6 Interpretation der Ergebnisse

Im Folgenden werden die in Kap. 5 gewonnenen relativen Verzögerungen  $\Delta t$  mit Propagationszeiten verglichen, die im Rahmen eines ballistischen Transports der Elektronen durch die Schichten der betrachteten Kristalle zu erwarten wären. Hierfür wird im Kap. 6.1 das ballistische Modell zur Simulation von Elektronen-Trajektorien eingeführt und im Laufe des Kapitels im Hinblick einiger physikalischer Aspekte untersucht. Die Rechnungen werden detailliert am Beispiel der lokalisierten Rumpfelektronen Te4d und Bi5d durchgeführt, der Übersicht wegen werden die Ergebnisse bezüglich der delokalisierten Valenzbandelektronen im Anschluss an das Kapitel zusammenfassend dargestellt. Im Vorfeld lässt sich allerdings auch ohne viel Rechenaufwand zumindest die Größenordnung der zu erwartenden Laufzeiten abschätzen. Unter Annahme einer diskreten Emission der Rumpfelektronen Te4d und Bi5d sowie Verwendung einer universellen mittleren freien Weglänge von  $3.86 \text{ \AA}$  ( $\rightarrow$  Kap. 5.2) lassen sich die effektiven Emissionstiefen  $z_{eff}$  in Form einer Schwerpunktbildung bestimmen zu:

$$z_{eff} = \left( \sum_{i=0}^{\infty} z_i \cdot e^{-\frac{|z_i|}{\text{MFP}}} \right) \cdot \left( \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{|z_i|}{\text{MFP}}} \right)^{-1} \quad (42)$$

In diesem Modell werden die Photoelektronen aus den Tiefen  $z_i$ , entsprechend der  $i$ -ten Schichtlage emittiert ( $z_0 = 0 \text{ \AA}$ ,  $i = 0.. \infty$ ) und erfahren eine entsprechend der experimentell ermittelten MFP tiefenabhängige Dämpfung beim Transport zur Oberfläche. Die jeweiligen Positionen der Schichtlagen  $z_i$  werden aus der Literatur [35, 104] für die beiden unterschiedlichen Kristalltypen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{BiTeCl}$  entnommen ( $\rightarrow$  Kap. 4.2):

### $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

$$z_{Te^{(1.1)},i} \rightarrow -i \cdot 10.17 \text{ \AA}, \quad z_{Te^{(2)},i} \rightarrow -3.78 \text{ \AA} - i \cdot 10.17 \text{ \AA}, \quad z_{Te^{(1.2)},i} \rightarrow -7.56 \text{ \AA} - i \cdot 10.17 \text{ \AA}$$

$$z_{Bi^{(1.1)},i} \rightarrow -1.73 \text{ \AA} - i \cdot 10.17 \text{ \AA}, \quad z_{Bi^{(1.2)},i} \rightarrow -5.83 \text{ \AA} - i \cdot 10.17 \text{ \AA}$$

### $\text{BiTeCl}$

$$z_{Te,i}^{Te \text{ term}} \rightarrow -i \cdot 6.19 \text{ \AA}, \quad z_{Te,i}^{Cl \text{ term}} \rightarrow -3.48 \text{ \AA} - i \cdot 6.19 \text{ \AA}$$

$$z_{Bi,i}^{Te \text{ term}} \rightarrow -1.77 \text{ \AA} - i \cdot 6.19 \text{ \AA}, \quad z_{Bi,i}^{Cl \text{ term}} \rightarrow -1.71 \text{ \AA} - i \cdot 6.19 \text{ \AA}$$

mit  $i = 0.. \infty$ . In Tabelle 2 sind die so berechneten effektiven Emissionstiefen  $z_{eff}$  für die untersuchten Schichtkristalle und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Energieniveaus zusammengefasst:

Kristall	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$		$\text{BiTeCl}$ (Te term.)		$\text{BiTeCl}$ (Cl term.)	
	Te4d	Bi5d	Te4d	Bi5d	Te4d	Bi5d
$z_{eff}$ ( $\text{\AA}$ )	-2.43	-3.57	-1.56	-3.33	-5.04	-3.27

**Tabelle 2** – Effektive Emissionstiefen  $z_{eff}$  in  $\text{\AA}$  für Te4d- und Bi5d-Elektronen der untersuchten Schichtkristalle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{BiTeCl}$  (Te- und Cl-term.). (Abgeschätzt unter Annahme einer diskreten Emission der Te4d und Bi5d-Elektronen und unter Verwendung einer einheitlichen experimentell ermittelten, mittleren freien Weglänge von  $3.86 \text{ \AA}$  ( $\rightarrow$  Kap. 5.2). Atompositionen entnommen aus [35, 104]).

Unter Berücksichtigung der effektiven Emissionstiefen  $z_{eff}$  und der jeweiligen kinetischen Energien der Elektronen ( $\rightarrow$  hochaufgelöste XPS-Messungen in Kap. 5) lässt sich eine einfache Abschätzung hinsichtlich der zu erwartenden Laufzeiten der Elektronen bis Erreichen der Oberfläche bei  $z = 0 \text{ \AA}$  vornehmen. Zusätzlich wird die leicht unterschiedliche Intensität der aus der Spin-Bahn-Aufspaltung resultierenden Peaks in Form einer entsprechenden Gewichtung der unterschiedlichen Propagationszeiten berücksichtigt. Der Einfluss dieser Gewichtung führt allerdings zu einer vernachlässigbar kleinen Korrektur von  $< 1 \text{ as}$ . Bei Betrachtung der relativen Verzögerungen  $\Delta t_{Bi-Te}$  führen diese Annahmen zu:

$$\Delta t_{Bi-Te} = \begin{cases} +17 \text{ as} & \text{Bi}_2\text{Te}_3 \\ +34 \text{ as} & \text{BiTeCl (Te term.)} \\ -55 \text{ as} & \text{BiTeCl (Cl term.)} \end{cases} \quad (43)$$

Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung für alle drei Oberflächen, allerdings stimmen diese auch unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten in keinem Fall überein. Für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  liegt die Abweichung zum gemessenen Mittelwert bei etwa  $10 \text{ as}$ , im Fall des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  liegt die Abweichung für die Te-terminierte Oberfläche bei  $17 \text{ as}$  und erreicht im Fall der Cl-terminierten Oberfläche die maximale Diskrepanz in Höhe von  $24 \text{ as}$ . Auffällig ist, dass diese Abweichungen mit der jeweiligen effektiven Emissionstiefe der Te4d-Elektronen bzw. mit dem Abstand zwischen den effektiven Emissionstiefen der Te4d- und Bi5d-Elektronen skaliert, während die effektive Emissionstiefe der Bi5d-Elektronen im Vergleich dazu nur geringfügige Änderungen aufweist.

## 6.1 Ballistischer Transport lokalisierter Elektronen

Für eine physikalisch sinnvollere Abschätzung der zu erwartenden Verzögerungen werden die durch das Laserfeld  $E_L$  gestörten Trajektorien der Rumpfelektronen Te4d und Bi5d berechnet. Die Diskussion unter Einbezug der Valenzelektronen erfolgt zusammenfassend im Anschluss an das Kapitel.

Die klassische Bewegung eines Elektrons im Laserfeld lässt sich im Rahmen eines 1D-Modells durch die in Kap. 1.1 eingeführte Bewegungsgleichung (2) beschreiben. Aufgrund der verwendeten Detektionsgeometrie ( $\rightarrow$  Kap. 1.3) wird im Folgenden ausschließlich nur die  $z$ -Komponente berücksichtigt und das bisher betrachtete Laserfeld um eine Ortsabhängigkeit in  $z$ -Richtung erweitert:

$$E_L^z(t, z) = E_0^z(t, z) \frac{1}{1 + e^{-\frac{z-z_{sc}}{w_{sc}}}} e^{-4 \ln(2) \left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2} \cos(\omega_L(t - t_0) + \varphi_{CE}) \quad (44)$$

Das zeit- und ortsabhängige Laserfeld  $E_L^z(t, z)$  mit Feldamplitude  $E_0^z(t, z)$  wird an der Position  $z_{sc}$  innerhalb einer Breite von  $w_{sc}$  kontinuierlich abgeschwächt. Im Rahmen der folgenden Untersuchungen wird die Bewegungsgleichung (2) erweitert, es wird zusätzlich der Einfluss eines Oberflächenpotentials  $U_{surf}$  ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.2) sowie eines Coulomb-Potentials  $U_{hole}$  ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.3) durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung berücksichtigt. Die finale Bewegungsgleichung lässt sich damit ausdrücken durch:

$$\ddot{z}(t) = -\frac{e}{m_e} (E_L^z(t, z) + E_{surf}(z) + E_{hole}(z)) \quad (45)$$

Mit der Anfangsbedingung zum Zeitpunkt  $t = t_{EUV}$ :

$$\dot{z}(t = t_{EUV}) = \sqrt{\frac{2}{m_e}(E_{init} - U_{surf}(z_{eff}) - U_{hole}(z_{eff}))} \quad (46)$$

dabei entspricht  $z_{eff}$  der effektiven Startposition der Elektronen  $z(t = t_{EUV}) = z_{eff}$

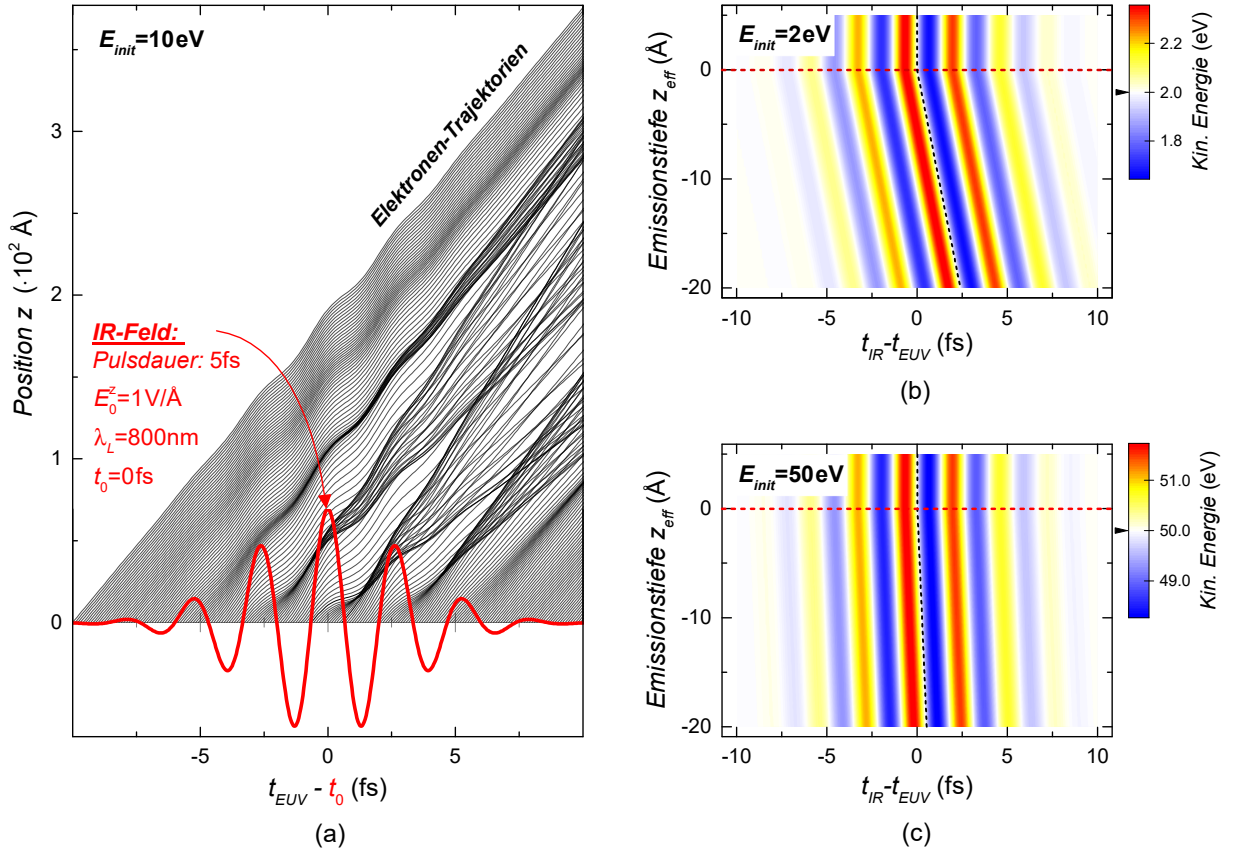
$$\dot{z}(t_{EUV}) = \sqrt{\frac{2}{m_e}(E_{init} - U_{surf}(z_{eff}) - U_{hole}(z_{eff}))} - \frac{e}{m_e} \int_{t_{EUV}}^{\infty} E(t', z(t)) dt' \quad (47)$$

Die finale Streaking-Energie  $E_{streak}$  lässt sich damit bestimmen durch

$$E_{streak}(t_{EUV}) = \frac{m_e}{2} \dot{z}^2(t_{EUV}) \quad (48)$$

Die Lösung der Differentialgleichung erfolgt numerisch unter Verwendung des sogenannten *Runge-Kutta-Verfahrens* [121, 122, 123] und einer Integrationszeit von  $\pm 20$  fs<sup>20</sup>.

Abbildung 51 verdeutlicht das Prinzip der Simulationen, aufgrund einer besseren Veranschaulichung ist angenommen, dass die Zeitmessung bei  $z_{sc} = 0$  Å und diskret erfolgt ( $w_{sc} = 0$  Å):



**Abbildung 51** – (a) Elektronen-Trajektorien aus numerischer Lösung der Bewegungsgleichung für  $E_{init} = 10 \text{ eV}$  und unter Verwendung eines 5 fs breiten IR-Pulses mit  $E_0^z = 1 \text{ V/Å}$  und  $\lambda_L = 800 \text{ nm}$ . Simulierte Streaking-Energien  $E_{streak}$  für  $E_{init} = 2 \text{ eV}$  (b) und  $E_{init} = 50 \text{ eV}$  (c) als Funktion der effektiven Emissionstiefe  $z_{eff}$ . Das IR-Feld mit  $E_0^z = 0.1 \text{ V/Å}$  ist bei  $z_{sc} = 0$  Å lokalisiert, für  $z_{eff} \geq 0$  Å bleibt daher eine weitere zeitliche Verzögerung der Streaking-Kurven aus.

<sup>20</sup> Es ist sichergestellt, dass bei Verwendung von dem Experiment entsprechenden IR-Puls-Parametern eine Erhöhung der Integrationszeit darüber hinaus keinen Einfluss auf das Endergebnis nimmt.

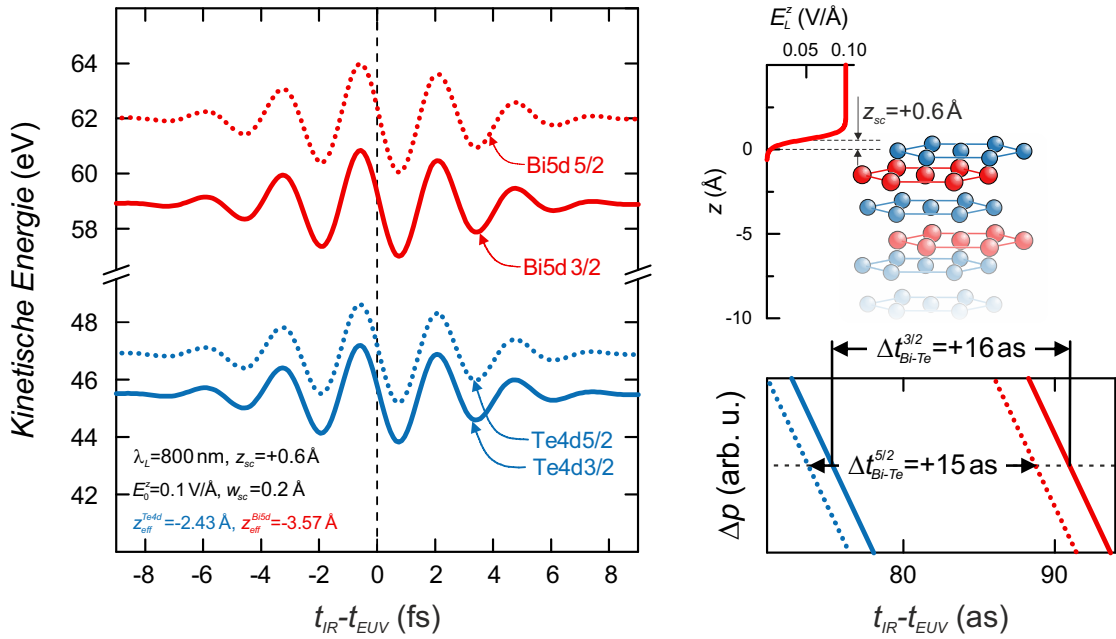
In Abbildung 51(a) sind Elektronen-Trajektorien dargestellt, die aus der numerischen Lösung der Bewegungsgleichung hervorgehen. In Abbildung 51(b) und (c) sind simulierte Streaking-Energien  $E_{streak}$  als Funktion von  $t_{IR} - t_{EUV}$  und für unterschiedliche Startpositionen  $z_{eff}$  dargestellt.  $E_{streak}$  entspricht der finalen Streaking-Energie, also nach Passieren der as-Stoppuhr bei  $z_{sc} = 0 \text{ \AA}$ . Die Simulationen sind für unterschiedliche kinetische Energien durchgeführt, in (b) für  $E_{init} = 2 \text{ eV}$  und in (c)  $E_{init} = 50 \text{ eV}$ . An der unterschiedlichen Verkippung ist zu erkennen, dass im Fall langsamer Elektronen die Propagationszeit bis Erreichen von  $z_{sc} = 0 \text{ \AA}$  im Vergleich zu den schnellen Elektronen erwartungsgemäß signifikant zunimmt. Da in diesem Beispiel das IR-Feld bei  $z_{sc} = 0 \text{ \AA}$  lokalisiert ist, wird die Dynamik der Elektronen beim Eintritt in das Laserfeld an der Oberfläche “eingefroren”, eine weitere zeitliche Verzögerung der Streaking-Kurven bleibt daher aus.

In der bisherigen Betrachtung erfolgte die Zeitmessung diskret an einer festgelegten Position ( $z_{sc} = 0 \text{ \AA}$ ). Eine physikalisch sinnvollere Annahme ist die eines kontinuierlichen Übergangs im Bereich der Festkörper-Vakuum-Grenzfläche, also ein stetiges Abklingen des Feldes als Folge des Übergangs in den Festkörper. Die numerische Integration der Bewegungsgleichungen beruht auf der Annahme einer freien Elektronenmasse ( $m^* = m_e$ ). Hinsichtlich des IR-Feldes wird des Weiteren angenommen:

- Das IR-Licht besitzt eine Zentralwellenlänge von  $\lambda_L = 800 \text{ nm}$  und eine Pulsdauer von  $5 \text{ fs}$ .
- Die Feldamplitude  $E_0^z(t, z)$  des externen infraroten Feldes lässt sich aus den gemessenen Streaking-Kurven ableiten und entspricht im Mittel in etwa  $E_0^z = 0.1 \text{ V/\AA}$ .
- $E_L^z(t, z)$  wird an der Position  $z_{sc} = +0.6 \text{ \AA}$  innerhalb einer Breite von  $w_{sc} = 0.2 \text{ \AA}$  kontinuierlich abgeschwächt. In der bisherigen Betrachtung fand die Zeitmessung bei  $z_{sc} = 0 \text{ \AA}$  statt, also im Zentrum der obersten Schichtlage. Wesentlich realistischer ist die Annahme einer leicht ins Vakuum verschobenen Zeitmessung, da das Laserfeld durch die Ladungsverteilung an der Oberfläche zunehmend abgeschwächt wird.
- Ein in das Material eindringendes IR-Feld wird im ersten Ansatz vernachlässigt.

Zur Bestimmung der relativen Verzögerungszeiten  $\Delta t_{Bi-Te}$  werden die aus der numerischen Lösung der Bewegungsgleichung hervorgehenden Streaking-Kurven durch die in Kap. 5 bereits eingeführte und für die Messungen verwendete Fit-Funktion  $S$ , bestehend aus einem dämpfenden und oszillierenden Anteil, herangezogen ( $\rightarrow$  Gleichung 32/33). Sowohl die experimentellen Streaking-Daten als auch die Simulationen werden mit einer einheitlichen Fit-Funktion rekonstruiert; damit wird sichergestellt, dass keine systematischen Fehler durch unterschiedliche Auswerteverfahren eingeführt werden. Durch die Verwendung dieser Rekonstruktion werden die absoluten Propagationszeiten für die verschiedenen Elektronen bestimmt und entsprechend der 3/2 und 5/2 Niveaus gewichtet. Anschließend werden die relativen Verzögerungszeiten  $\Delta t_{Bi-Te}$  für die berechneten effektiven Emissionstiefen  $z_{eff}$  bestimmt ( $\rightarrow$  Tabelle 2). Abbildung 52 veranschaulicht das Ergebnis der numerischen Lösung und der Auswerteprozedur zur Bestimmung von  $\Delta t$  am Beispiel des Schichtkristalls  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Es demonstriert die Lösung der Bewegungsgleichung (45) unter Vernachlässigung der Kristallpotentials ( $U_{surf}$ ) sowie der Elektron-Loch-Wechselwirkung ( $U_{hole}$ ).

Für das Laserfeld wird das zeit- und ortsabhängige IR-Feld in  $z$ -Richtung ( $\rightarrow$  Gleichung (44)) zur Simulation der Streaking-Kurven für die Rumpfelektronen Te4d und Bi5d und jeweils für die unterschiedlichen Energieniveaus 3/2 und 5/2 verwendet. Die Rekonstruktion der Verzögerungszeiten  $\Delta t$  erfolgt im Impulsraum, die Lösung der Bewegungsgleichung führt zu einer relativen Verzögerung von  $\Delta t_{Bi-Te} = +16$  as. Die getrennte Auswertung der 3/2 und 5/2 Niveaus resultiert in einem Unterschied von  $\sim 1$  as, was durch die leicht unterschiedlichen kinetischen Energien in Verbindung mit den unterschiedlichen Emissionstiefen begründet werden kann.



**Abbildung 52 – Lsg. der Bewegungsgleichung zur Bestimmung von  $\Delta t_{Bi-Te}$  - Einfluss des IR-Feldes außerhalb des Festkörpers ( $Bi_2Te_3$ ):** Zeit- und ortsabhängige IR-Feld in  $z$ -Richtung mit  $\lambda_L = 800$  nm, eine Pulsdauer von 5 fs und  $E_0^z = 0.1$  V/Å (1D-Modell), as-Stoppuhr positioniert bei  $z_{sc} = +0.6$  Å mit einer Breite von  $w_{sc} = 0.2$  Å. Berechnet für Te4d- und Bi5d-Elektronen, jeweils für 3/2 und 5/2 Energieniveaus und unter Verwendung der effektiven Emissionstiefen von  $z_{eff}^{Te4d} = -2.43$  Å und  $z_{eff}^{Bi5d} = -3.57$  Å. Die relativen Verzögerungszeiten liegen bei  $\Delta t_{Bi-Te}^{3/2} = +16$  as und  $\Delta t_{Bi-Te}^{5/2} = +15$  as.

Entsprechende Berechnungen werden im Folgenden für die beiden unterschiedlichen Oberflächen mit invertierter Schichtreihenfolge des  $BiTeCl$ -Schichtkristalls durchgeführt. Simulationen für die Te-terminierte Oberfläche ergeben eine Verzögerungszeit von  $\Delta t_{Bi-Te}^{3/2} = +33$  as für die Betrachtung der 3/2 Niveaus und  $\Delta t_{Bi-Te}^{5/2} = +32$  as für 5/2 Niveaus. Dies resultiert in einem gewichteten Mittelwert von  $\Delta t_{Bi-Te}^{Te term.} = +32$  as. Die Situation ändert sich für den Fall einer Cl-Oberfläche; aufgrund der invertierten Schichtreihenfolge liegt die effektive Emissionstiefe im Fall der Cl-Oberfläche bei  $z_{eff,Te}^{Cl term.} = -5.04$  Å, während die Emission der Bi5d-Elektronen nahezu unverändert bleibt. Simulationen ergeben hier einen gewichteten Mittelwert von  $\Delta t_{Bi-Te}^{Cl term.} = -57$  as. Die Unterscheidung zwischen den Energieniveaus führt auch im Fall des Schichtkristalls  $BiTeCl$  zu einer vernachlässigbaren Korrektur. Die Gewichtung entsprechend der Spin-Bahn-aufgespaltenen Energieniveaus ergibt für die effektiven Emissionstiefen eine Änderung der relativen Verzögerungszeiten von  $< 1$  as. Diese Korrektur kann auch hier allein durch die unterschiedlichen effektiven Emissionstiefen und Geschwindigkeiten der Elektronen erklärt werden.

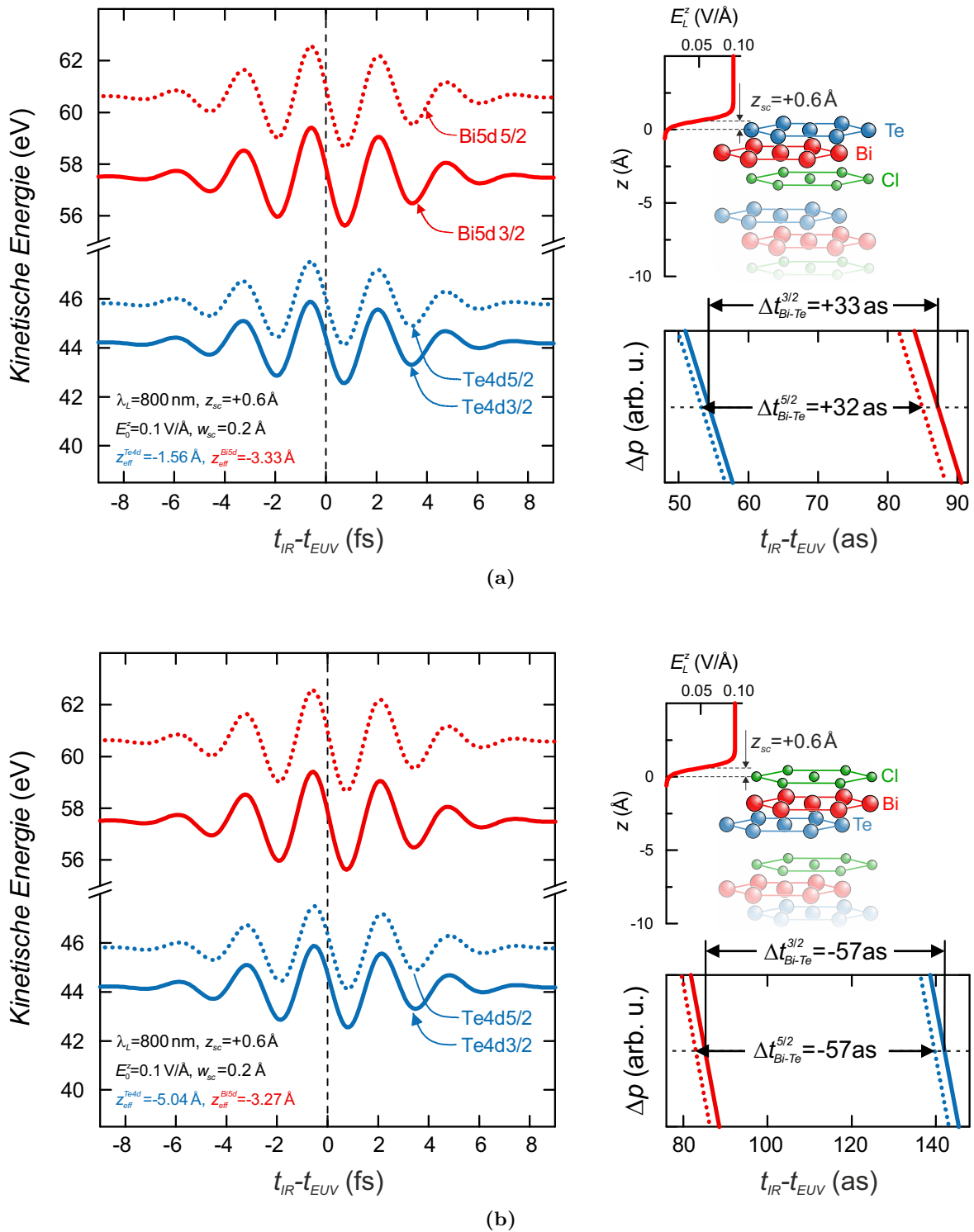


Abbildung 53 – Lsg. der Bewegungsgleichung zur Bestimmung von  $\Delta t_{Bi-Te}$  - Einfluss des IR-Feldes außerhalb des Festkörpers (BiTeCl): Zeit- und ortsabhängige IR-Feld in  $z$ -Richtung mit  $\lambda_L = 800\text{nm}$ , eine Pulsdauer von 5 fs und  $E_0^z = 0.1\text{V/\AA}$  (1D-Modell), as-Stoppuhr positioniert bei  $z_{sc} = +0.6\text{\AA}$  mit einer Breite von  $w_{sc} = 0.2\text{\AA}$ . Berechnet für Te4d- und Bi5d-Elektronen, jeweils für 3/2 und 5/2 Energieniveaus. (a) Te-term.:  $z_{eff}^{Te4d} = -1.56\text{\AA}$  und  $z_{eff}^{Bi5d} = -3.33\text{\AA}$ , resultiert in Verzögerungen von  $\Delta t_{Bi-Te}^{3/2} = +33\text{as}$  und  $\Delta t_{Bi-Te}^{5/2} = +32\text{as}$ . (b) Cl-term.:  $z_{eff}^{Te4d} = -5.04\text{\AA}$  und  $z_{eff}^{Bi5d} = -3.27\text{\AA}$ , für die Verzögerungen folgt  $\Delta t_{Bi-Te}^{3/2} = -57\text{as}$  und  $\Delta t_{Bi-Te}^{5/2} = -57\text{as}$ .

Tabelle 3 fasst die Ergebnisse für unterschiedliche Positionen  $z_{sc}$  des IR-Feldes und für alle drei unterschiedlichen Oberflächen zusammen:

$$\Delta t_{Bi-Te} \text{ (as)}$$

$z_{sc}$ (Å)	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{BiTeCl}$ (Te term.)	$\text{BiTeCl}$ (Cl term.)
+0.6	+16	+32	-57
+1.0	+14	+31	-59
+2.0	+11	+28	-62
+3.0	+8	+25	-65

**Tabelle 3** – Einfluss der Laserfeld-Lokalisierung  $z_{sc}$  an der Oberfläche hinsichtlich der relativen Verzögerung  $\Delta t_{Bi-Te}$ . Berechnungen für die untersuchten Schichtkristalle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{BiTeCl}$  (Te+Cl term.) unter Variation von  $z_{sc} = 0.6, 1.0, 2.0, 3.0$  Å.

Die Verschiebung des IR-Feldes in Richtung des Vakuums, also zu positiven  $z$ -Werten, führt insgesamt für alle drei Oberflächen zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Eine hinreichende Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Unsicherheiten wäre im Rahmen einer einheitlichen Positionierung des IR-Feldes für  $z_{sc} \approx +(4 - 5)$  Å möglich, dies würde mit einer sehr hohen Abschirmung des IR-Feldes einhergehen und ist in dieser Größenordnung nicht zu erwarten. Die vereinfachte Annahme eines nicht in das Material eindringenden IR-Feldes führt bei Betrachtung der Streaking-Kurven im Impulsraum zu gleichen Streaking-Amplituden  $S_0$  unterschiedlicher Emissionskanäle. Das Verhältnis der hier betrachteten Streaking-Amplituden  $S_0^{Te}$  und  $S_0^{Bi}$  resultiert unter dieser Annahme in einem Amplitudenverhältnis von  $S_0^{Te}/S_0^{Bi} \approx 1$ . Aus dem Experiment kann dieses Verhältnis im Impulsraum für alle drei untersuchten Oberflächen bestimmt werden, die Mittelung über alle Streaking-Messungen führt zu:

$$\left( \frac{S_0^{Te}}{S_0^{Bi}} \right)_{Exp} = \begin{cases} 0.98 \pm 0.01, & \text{Bi}_2\text{Te}_3 \\ 0.93 \pm 0.01, & \text{BiTeCl (Te term.)} \\ 0.85 \pm 0.03, & \text{BiTeCl (Cl term.)} \end{cases} \quad (49)$$

Die Auswertung der experimentellen Daten weist eine signifikante Abweichung des Amplitudenverhältnisses von 1 auf, welches auch im Rahmen der Messunsicherheiten nicht mit dem Verhältnis von 1 : 1 in Einklang gebracht werden kann. Die experimentellen Amplitudenverhältnisse zeigen eine Korrelation zu den relativen Abständen der effektiven Emissionstiefen. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied der Amplitudenverhältnisse wäre ein eindringendes IR-Feld in das Material; im Fall einer Te-Terminierung erfahren die unmittelbar an der Oberfläche lokalisierten Te-Atome ein stärkeres Feld als die im Fall einer Cl-Terminierung ca. 3.5 Å tiefer liegende effektive Emissionstiefe der Te4d Elektronen. Dies wiederum resultiert in einem reduzierten Amplitudenverhältnis im Fall einer Cl-Terminierung, wie im Experiment beobachtet. In den bisherigen Simulationen sind keine eindringenden Felder in den Festkörper berücksichtigt, aufgrund der experimentellen Beobachtungen wird im Folgenden die oben beschriebene Simulation noch zusätzlich um ein eindringendes IR-Feld erweitert.

### 6.1.1 Streaking-Effekt im Festkörper

Zur Beschreibung eines in das Material eindringenden und innerhalb des Materials abklingenden IR-Feldes werden folgende Annahmen durchgeführt:

- Das in Kap. 6.1 eingeführte zeit- und ortsabhängige IR-Feld in  $z$ -Richtung  $E_L^z(t, z)$  wird wie folgt erweitert

$$E_L^z(t, z) = E_0^z(t, z) \left( \tau(z) + \frac{1 - \tau(z)}{1 + e^{-\frac{z-z_{sc}}{w_{sc}}}} \right) e^{-4 \ln(2) \left( \frac{t-t_0}{\sigma} \right)^2} \cos(\omega_L(t - t_0) + \varphi_{CE}) \quad (50)$$

mit der neuen Variablen  $\tau = \tau(z)$ , welche das exponentielle Abklingen des Feldes im Festkörper entsprechend der Funktion  $\tau(z) = \tau_0 e^{-\kappa|z|}$  ( $z < 0$ ) beschreibt. Dabei entspricht  $\tau_0$  dem Verhältnis zwischen transmittiertem Feldanteil und dem Feldanteil an der Oberfläche, welcher gegeben ist durch die Überlagerung zwischen einfallendem und reflektiertem Anteil  $\tau_0 = E_0^{trans} / (E_0^{inc} + E_0^{refl})$ . Entscheidend für diese Betrachtung sind die Feldkomponenten in Normalrichtung, also entlang der Kristallachse  $z$ . Der exponentielle Abfall im Festkörper in Abhängigkeit von  $z$  wird beschrieben durch den Extinktionskoeffizienten  $\kappa$ .

- Die Feldkomponente außerhalb sowie innerhalb des Festkörpers wird unter Verwendung der Fresnel-Gleichungen für einen anisotropen Kristall abgeschätzt. Zur Berechnung der Reflexions-, Transmissions- und Extinktionskoeffizienten werden folgende Gleichungen verwendet [118]:

$$r_p = -\frac{N_x N_z \sin(\alpha) - \sqrt{N_z^2 - \cos^2(\alpha)}}{N_x N_z \sin(\alpha) + \sqrt{N_z^2 - \cos^2(\alpha)}} \quad (51)$$

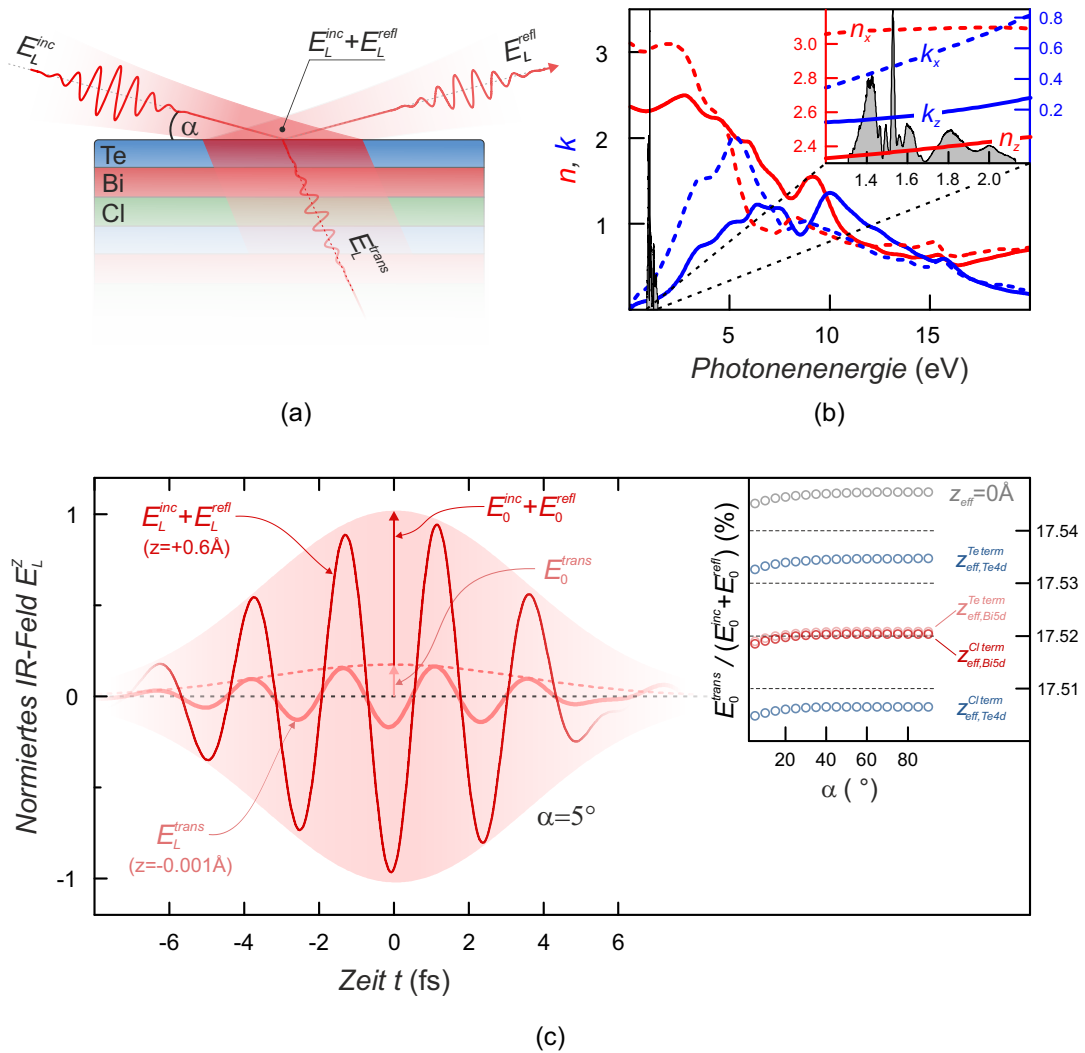
$$t_p = \frac{2N_x \sin(\alpha)}{N_x N_z^2 \sin(\alpha) + N_z \sqrt{N_z^2 - \cos^2(\alpha)}} \quad (52)$$

$$\kappa = \frac{\omega}{c} \Im \left\{ \frac{N_x}{N_z} \sqrt{N_z^2 - \cos^2(\alpha)} \right\} \quad (53)$$

Für die Berechnung wird die Kenntnis über den komplexen Brechungsindex  $N_x = n_x + ik_x$  sowie über den außerordentlichen Brechungsindex  $N_z = n_z + ik_z$  vorausgesetzt, mit Ausrichtungen  $x$  parallel zur Oberfläche und senkrecht zur Oberfläche in  $z$ -Richtung. Der Einfallswinkel  $\alpha$  entspricht dabei dem streifenden Einfall, also dem Glanzwinkel zwischen Probenoberfläche und Strahl. Die Berechnungen werden hier am Beispiel des BiTeCl-Schichtkristalls beschrieben, für den Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichtkristall werden analoge Berechnungen durchgeführt und zum Ende dieses Kapitels zusammengefasst. Die materialspezifischen Parameter zur Bestimmung von  $n$  und  $k$  können unter Verwendung von [124] für den Kristall BiTeCl berechnet werden, hier wird unter anderem der Einfluss der Anisotropie auf die optischen und dielektrischen Eigenschaften am Beispiel von BiTeI und BiTeCl beschrieben. Aus [124, Abb. 2] können die Imaginäranteile  $\Im\{-1/\varepsilon\}$  entsprechend der  $x$ - und  $z$ -Komponenten über den Energiebereich 0..30 eV entnommen werden und daraus die jeweiligen Brechungsindizes  $N_x$  und  $N_z$  berechnet werden. Diese Funktion erlaubt es unter Anwendung der Kramers-Kronig-Beziehung [125] die Bestimmung der jeweiligen  $n$ - und  $k$ -Werte, welche wiederum zur Lösung der Fresnel-Gleichungen verwendet werden. Für die explizite Berechnung werden die Gleichungen aus [118] verwendet. Zum Einsatz kommt außerdem das gemessene Weißlichtspektrum und die durch den SPIDER zugehörige gemessene spektrale Phase;



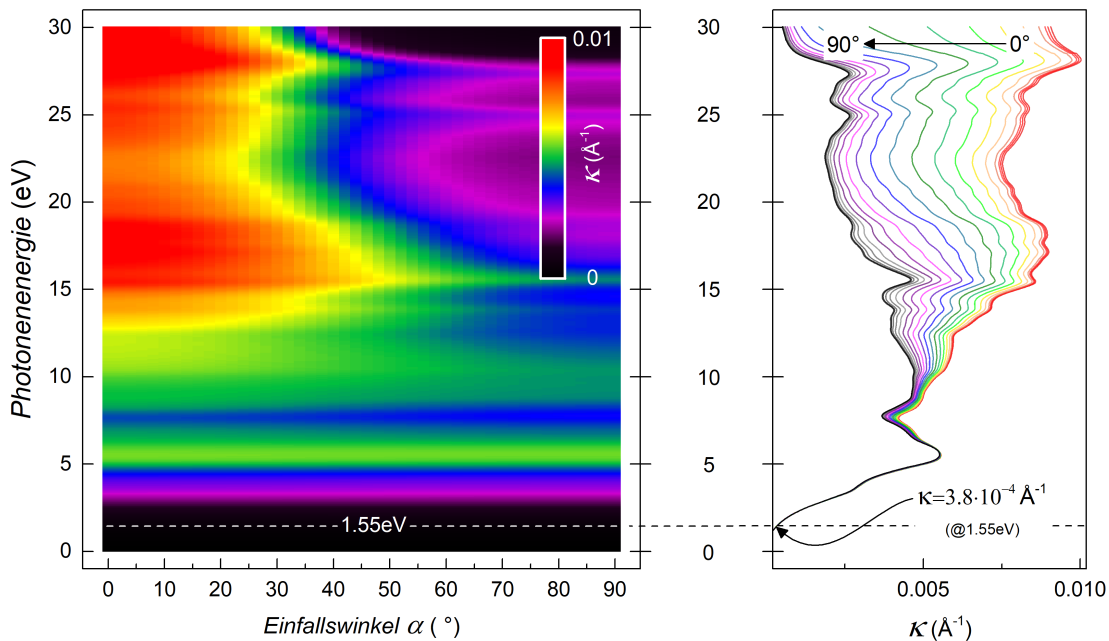
hieraus kann das IR-Feld ermittelt und für die weiterführenden Berechnungen eingesetzt werden. Das Verhältnis zwischen den Feldkomponenten außerhalb mit denen innerhalb des Kristalls wird dann für einen Einfallswinkel von  $\alpha = 5^\circ$  und für eine Emissionstiefe am Beispiel der oben definierten  $z_{eff}$ -Werte für die verschiedenen Elektronen und Oberflächen des BiTeCl-Kristalls berechnet. Die expliziten Berechnungen der Feldkomponenten wurden von W. Enns im Rahmen seiner Masterarbeit [126] am Beispiel des Schichtkristalls WSe<sub>2</sub> durchgeführt und in Analogie dazu für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Schichtkristalle Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und BiTeCl [96]. Abbildung 54 fasst das Ergebnis dieser Auswertung zusammen:



**Abbildung 54** – (a) Schematische Darstellung zur Berechnung von  $\tau_0$  für den Schichtkristall BiTeCl.  $\tau_0$  entspricht dem Verhältnis der  $z$ -Komponenten zwischen transmittiertem IR-Feld ( $E_0^{trans}$ ) und der Überlagerung zwischen einfallendem und reflektiertem IR-Feld ( $E_0^{inc}$ ,  $E_0^{refl}$ ). (b) Optische Parameter ( $n$ ,  $k$ ) für BiTeCl aus [124], gemessenes Weißlichtspektrum in grau. (c) Bestimmung von  $\tau_0$  für Glanzwinkel  $\alpha = 5^\circ$  (links) führt zu  $\tau_0 \sim 0.1755$ .  $\tau_0$  ist von  $\alpha$  sowie von den relevanten  $z_{eff}$ -Werten praktisch unabhängig. (Berechnungen der Feldkomponenten durchgeführt von W. Enns [96])

In Abbildung 54(a) ist die Messgeometrie dargestellt, die entsprechenden  $n$  und  $k$ -Werte aus [124] sind in (b) gezeigt. Im spektralen Bereich des Weißlichtspektrums verlaufen die  $n$ - und  $k$ -Werte nahezu linear. In (c) ist das Prinzip zur Bestimmung von  $\tau_0$  verdeutlicht, die Rechnungen sind unter Berücksichtigung der experimentellen Messgeometrie ( $\alpha = 5^\circ$ ) durchgeführt.

Betrachtet wird hier die Überlagerung zwischen dem einfallenden Licht  $E_L^{inc}$  und dem reflektierten Anteil  $E_L^{refl}$  an der as-Stoppuhr-Position ( $z_{sc} = +0.6 \text{ \AA}$ ), anschließend wird dieser Anteil in Relation zum transmittierten Anteil  $E_L^{trans}$  an der Position im Festkörper ( $z = -0.001 \text{ \AA}$ ) gesetzt<sup>21</sup>. Die Rechnung ergibt  $\tau_0 \approx 0.1755$ , das heißt, dass die  $z$ -Komponente des E-Feldes direkt beim Eintritt in den Festkörper auf 17.55% im Vergleich zur  $z$ -Komponente des E-Feldes an der Oberfläche abfällt. Das exponentielle Abklingen des elektromagnetischen Feldes bei Durchgang durch ein Medium wird durch den Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  beschrieben und führt zu einer  $z$ -Abhängigkeit von  $\tau_0$ . Rechts in Abbildung 54(c) ist dieses Verhältnis für die relevanten  $z_{eff}$ -Werte und für den Winkelbereich  $0..90^\circ$  bestimmt worden und zeigt, dass  $\tau_0$  von  $\alpha$  sowie den relevanten  $z_{eff}$ -Werten praktisch unabhängig ist. Ursache hierfür liegt in dem geringen Extinktionskoeffizienten  $\kappa$ , der für den relevanten Energiebereich zudem eine vernachlässigbare Winkelabhängigkeit aufweist [96] ( $\rightarrow$  Abbildung 55). Für die Zentralwellenlänge von  $\lambda_L = 800 \text{ nm}$  ergibt sich ein Wert von  $\kappa = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ ; für hohe Photonenergien, also in Richtung extrem ultravioletter Strahlung, führt die Winkeländerung zu beachtlichen Änderungen von  $\kappa$ . Im Experiment liegen typische Einfallswinkel auf die Probenoberfläche zwischen  $5^\circ$  und  $15^\circ$ , in diesem Bereich ist eine Änderung für den  $\kappa$ -Wert von  $\Delta\tau_0 \sim 0.001$  zu erwarten. Die Änderung ist also verschwindend gering und kann vernachlässigt werden.

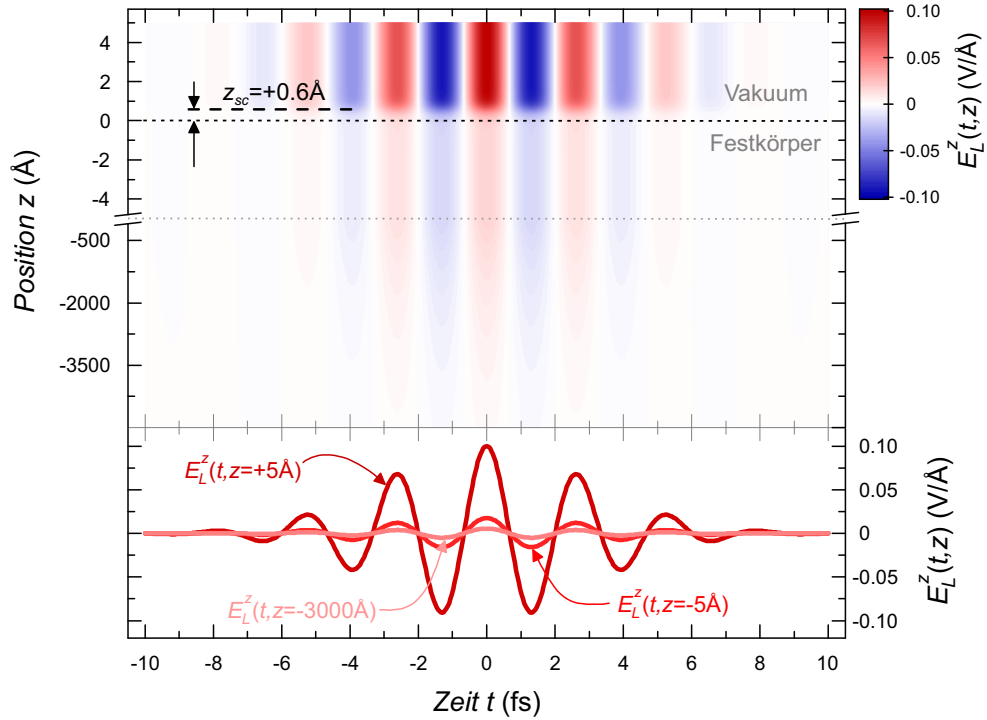


**Abbildung 55** – Extinktionskoeffizient  $\kappa$  als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha$  und der Photonenergie - Dämpfung des IR-Feldes  $E_L^z$  im Festkörper: Simulationen ergeben eine Dämpfung von  $\kappa = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  ( $\lambda_L = 800 \text{ nm}$  bzw.  $1.55 \text{ eV}$ ) und eine vernachlässigbare Winkelabhängigkeit. (Berechnung durchgeführt von W. Enns [96])

In Abbildung 56 ist das zeit- und ortsabhängige IR-Feld in  $z$ -Richtung  $E_L^z(t, z)$  für die oben eingeführten Parameter veranschaulicht. Hier ist exemplarisch die Feldverteilung nach Gleichung (50) für den Schichtkristall BiTeCl berechnet. Die Simulation ist durchgeführt unter Verwendung eines 5 fs kurzen Pulses mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Feldamplituden von  $E_0^z = 0.1 \text{ V/\AA}$ .

<sup>21</sup> Für den Vergleich der  $z$ -Komponenten werden die E-Felder durch die in Kap. 5.1 beschriebene Fitroutine rekonstruiert.

Das Feld wird bei einer Position von  $z_{sc} = +0.6 \text{ \AA}$  in den Festkörper innerhalb von  $w_{sc} = 0.2 \text{ \AA}$  hereingebrochen, die Transmission liegt bei  $\tau_0 = 0.1755$  und klingt im Festkörper langsam exponentiell mit  $\kappa = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  ab. Gezeigt ist hier der statische Fall, die zeitliche Verschiebung als Funktion der Tiefe ist für unsere betrachteten Zeitskalen vernachlässigbar klein und geht in die Simulation nicht ein, außerdem ist hier für nur eine feste Zentralwellenlänge gerechnet. Diese Analyse ist hier durchgeführt für die optischen Eigenschaften aus [124] für den Schichtkristall BiTeCl, analoge Überlegungen lassen sich auch für den Schichtkristall Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> durchführen, unter Verwendung der optischen Eigenschaften aus [127] ergibt sich im Vergleich zum BiTeCl-Schichtkristall eine vielfach höhere Absorption, dies führt zu  $\tau_0 = 0.0171$  und  $\kappa = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  (@ 1.55 eV).



**Abbildung 56** – Zeit- und ortsabhängige IR-Feld  $E_L^z(t, z)$  mit Feldamplituden  $E_0^z = 0.1 \text{ V/\AA}$  an der Vakuum-Festkörper-Grenze am Beispiel des Schichtkristalls BiTeCl, simuliert für einen IR-Puls mit der Pulsdauer von 5 fs und bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Die Abschwächung des Feldes erfolgt am Ort  $z_{sc} = +0.6 \text{ \AA}$  und über eine Breite von  $w_{sc} = 0.2 \text{ \AA}$ .

Die Simulationsergebnisse bezüglich der Verzögerungszeiten  $\Delta t_{Bi-Te}$  nach Störung der Elektronen-Trajektorien innerhalb des Festkörpers durch ein eindringendes IR-Feld sind in Tabelle 4 für die drei unterschiedlichen Oberflächen zusammengefasst.

$\Delta t_{Bi-Te}$  (as)

	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	BiTeCl (Te term.)	BiTeCl (Cl term.)
$\tau_0 = 0$	+16	+32	-57
$\tau_0 > 0$	+16	+27	-47

**Tabelle 4** – Einfluss des Streaking-Effektes im Festkörper hinsichtlich relativer Verzögerung  $\Delta t_{Bi-Te}$ , berechnet für IR-Feld-Positionierung von  $z_{sc} = +0.6 \text{ \AA}$  sowie  $E_0^z = 0.1 \text{ V/\AA}$  und unter Annahme von materialspezifischen optischer Parameter (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:  $\tau_0 = 0.0171$  und  $\kappa = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  / BiTeCl:  $\tau_0 = 0.1755$  und  $\kappa = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ ).

Zu erkennen ist, dass die Berücksichtigung eines eindringenden IR-Feldes einen nennenswerten Einfluss auf  $\Delta t_{Bi-Te}$  hat. Im Fall des Schichtkristalls  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ist der Streaking-Effekt im Festkörper aufgrund der hohen Absorption zu vernachlässigen, der Einfluss liegt bei  $< 1$  as. Anders sieht es für den Schichtkristall  $\text{BiTeCl}$  aus: Aufgrund einer um Faktor 10 höheren Transmission führt das eindringende IR-Feld zu einer signifikanten Beeinflussung der Elektronen-Trajektorien und resultiert im Allgemeinen in einer Reduzierung der absoluten Propagationszeiten. Im Fall der Te-Terminierung führen kürzere Propagationszeiten zu einer Reduzierung der relativen Verzögerung zwischen Bi5d- und Te4d-Elektronen um signifikante  $-5$  as. Die größte Wirkung wird im Fall der Cl-Terminierung erreicht, auf Basis einer invertierten Schichtreihenfolge werden die Te4d-Elektronen gegenüber den Bi5d-Elektronen entscheidend verzögert emittiert, dieser Effekt wird durch das eindringende IR-Feld und der damit einhergehenden Reduzierung der absoluten Propagationszeiten signifikant geschwächt und führt zu einer Verschiebung der relativen Verzögerung um  $+10$  as. Diese Beobachtungen können folgendermaßen erklärt werden: Die as-Stoppuhr ist gegeben durch den Wechselwirkungsbereich der Elektronen mit dem IR-Feld, aufgrund von Abschirmungseffekten an der Festkörperoberfläche und im Festkörper kann die as-Stoppuhr nicht als diskret angesehen werden, wie es im Fall von Gasphasenexperimenten legitim wäre. Ein realistischeres Bild im Fall von Experimenten an Festkörperoberflächen ist das einer verschmierten as-Stoppuhr. Das effektive Streaking-Feld setzt sich zusammen aus einem geringen Feldanteil im Festkörper und aus dem Feldanteil an der Oberfläche, dies resultiert in einer Mittelung der Streaking-Felder und führt zu einer Abschwächung der Streaking-Energie  $E_{streak}$ . Parallel dazu wird die Lage der as-Stoppuhr in Richtung des Festkörpers verschoben, was zu kürzeren Propagationszeiten führt. Das Konzept einer diskreten as-Stoppuhr schlägt also fehl bei Betrachtung einer IR-Feld-Penetration in das Material. Im Fall der beiden Te-terminierten Oberflächen führt das eindringende Laserfeld zu einer Reduzierung der Diskrepanz zwischen Modell und Experiment während im Fall der Cl-terminierten Oberfläche aufgrund der umgekehrten Schichtreihenfolge die Diskrepanz erhöht wird. Anders als in der vorangegangenen Simulation bewirkt das eindringende Laserfeld eine geringfügige Variation des Amplitudenverhältnisses in Abhängigkeit der jeweiligen Startpositionen der Elektronen. Für die unterschiedlichen Kristalle ergeben sich folgende Amplitudenverhältnisse:

$$\left(\frac{S_0^{Te}}{S_0^{Bi}}\right)_{Theo} = \begin{cases} 1.000 & \text{Bi}_2\text{Te}_3 \\ 1.002 & \text{BiTeCl (Te term.)} \\ 0.996 & \text{BiTeCl (Cl term.)} \end{cases} \quad (54)$$

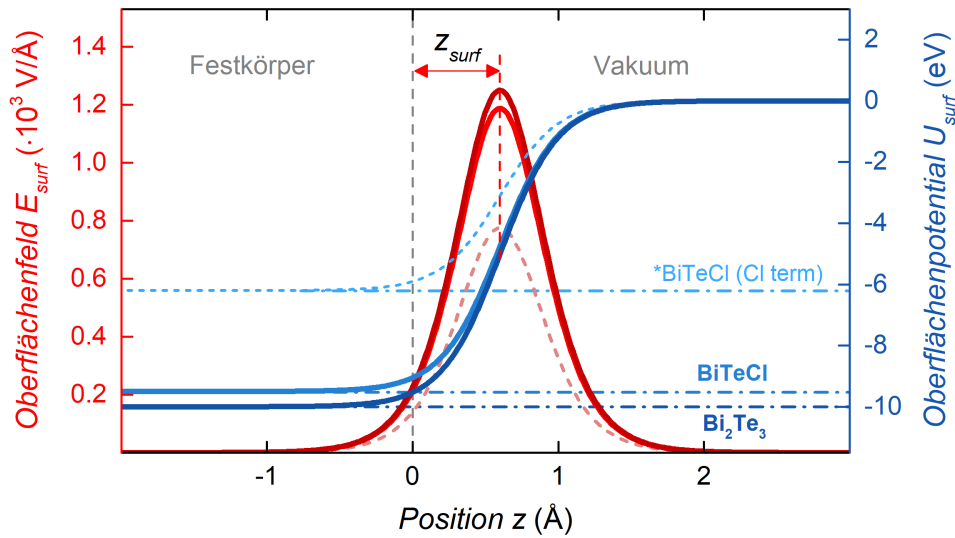
Damit kann zumindest qualitativ die im Experiment beobachtete Änderung der Amplitudenverhältnisse mit einem eindringenden Feld durch Simulation bestätigt werden, im direkten Vergleich mit den experimentell ermittelten Verhältnissen in Gleichung (49) fallen die Änderungen der Amplitudenverhältnisse in den Simulationen nur geringfügig aus; der Unterschied liegt bei  $< 1\%$  und kommt an den im Experiment beobachteten Unterschied von über  $10\%$  im Fall der Cl-Oberfläche nicht heran. Durch das bisherige Modell kann das Experiment im Rahmen der Messgenauigkeiten weder im Hinblick auf die relativen Verzögerungen noch hinsichtlich der Amplitudenverhältnisse gut erfasst werden, aus diesem Grund werden im Folgenden noch weitere Effekte in Betracht gezogen.

### 6.1.2 Einfluss einer Potentialbarriere

In der bisherigen Betrachtung ist davon ausgegangen, dass Elektronen im Festkörper mit der gleichen Geschwindigkeit propagieren wie außerhalb des Festkörpers. Auch unter Annahme eines realistischen IR-Feldanteils im Material werden die Trajektorien lediglich geringfügig bei der Propagation zur Oberfläche beeinflusst. Tatsächlich bewegen sich Elektronen im Inneren des Festkörpers schneller als nach dem Übergang ins Vakuum, da sie an der Oberfläche eine Potentialbarriere überwinden müssen und bei diesem Prozess Energie verlieren. Aus diesem Grund wird das bisherige Modell um eine Potentialbarriere am Übergangsbereich zwischen Festkörper und Vakuum erweitert, das entsprechende Oberflächenpotential kann beschrieben werden durch:

$$U_{surf}(z) = - \frac{U_{IP}}{1 + e^{\frac{z-z_{surf}}{w_{surf}}}} \quad (55)$$

mit innerem Potential  $U_{IP}$ , Positionierung der Barriere bei  $z_{surf}$  und Breite der Potentialstufe  $w_{surf}$ . In dieser Beschreibung wird angenommen, dass das Elektron im Inneren des Festkörpers eine entsprechend der Potentialstufe  $U_{IP}$  erhöhte aber konstante Geschwindigkeit besitzt, eine Wechselwirkung mit Kristallgitter wird somit in erster Näherung vernachlässigt (Jellium-Modell). Im Fall der untersuchten Schichtkristalle ist das innere Potential  $U_{IP}$  in der Literatur gut bekannt und liegt in der Größenordnung von 10 eV, in Abbildung 57 sind die Oberflächenpotentiale nach Gleichung (55) und die entsprechenden Oberflächenfelder veranschaulicht:



**Abbildung 57** – Oberflächenpotential (blau) mit Positionierung bei  $z_{surf} = +0.6$  Å und einer Breite von  $w_{surf} = 0.2$  Å, entsprechende Oberflächenfeld ist in rot dargestellt. ( $U_{IP, Bi_2Te_3} = 10.0$  eV [128, 129],  $U_{IP, BiTeCl}^{Te term.} = 9.5$  eV [102, 130],  $U_{IP, BiTeCl}^{Cl term.} = 6.2$  eV [102, 130]).

Das innere Potential  $U_{IP}$  liegt bei Betrachtung der beiden Te-terminierten Oberflächen in vergleichbarer Größenordnung. Im Fall der Cl-terminierten Oberfläche wird in [102] ein signifikanter Unterschied in Höhe von  $\sim 4$  eV gemessen, was auf die Existenz eines Dipols mit  $(BiTe)^+$  und  $Cl^-$  zurückgeführt werden könnte [35, 116, 117], [131]-[134]. Es sei aber auch erwähnt, dass die in [102] ermittelte Austrittsarbeit im Fall der Cl-Oberfläche in den nachfolgenden Experimenten nicht reproduziert werden konnte und daher mit Vorsicht zu betrachten ist [109]. Folglich wird im Folgenden für beide Oberflächenterminierungen ein inneres Potential von  $U_{IP, BiTeCl} = 9.5$  eV angesetzt.

Das Oberflächenpotential  $U_{surf}$  ist lokalisiert an der Position  $z_{surf} = +0.6 \text{ \AA}$ , der Übergangsbereich besitzt eine Breite von  $w_{surf} = 0.2 \text{ \AA}$  ( $\rightarrow$  Abbildung 57). Die Oberflächenpotentiale  $U_{surf}$  sind in blau dargestellt, die entsprechenden Oberflächenfelder  $E_{surf}$  sind in rot aufgetragen und erreichen ein Vielfaches des Laserfeldes  $E_L^z$ . Die Simulationsergebnisse unter Berücksichtigung eines inneren Potentials sind in Tabelle 5 zusammengefasst:

$$\Delta t_{Bi-Te} \text{ (as)}$$

	<b>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	<b>BiTeCl (Te term.)</b>	<b>BiTeCl (Cl term.)</b>
$U_{IP} = 0 \text{ eV}$	+16	+27	-47
$U_{IP} > 0 \text{ eV}$	+16	+25	-40

**Tabelle 5** – Einfluss eines Oberflächenpotentials  $U_{surf}$  auf relative Verzögerungen  $\Delta t_{Bi-Te}$  ( $U_{IP, Bi_2Te_3} = 10.0 \text{ eV}$  [128, 129] und  $U_{IP, BiTeCl} = 9.5 \text{ eV}$  [102, 130], Positionierung der as-Stoppuhr bei  $z_{sc} = 0.6 \text{ \AA}$  mit  $w_{sc} = 0.2 \text{ \AA}$ ).

Die Berücksichtigung von  $U_{surf}$  führt im Fall des Schichtkristalls  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und der Te-terminierten Oberfläche des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  nur zu geringfügigen Korrekturen im Hinblick auf relative Verzögerungen  $\Delta t_{Bi-Te}$ . Dieses Ergebnis kann auf die relativ geringen Ausdringtiefen  $z_{eff}$  sowie auf die vergleichbaren Kristallpotentiale zurückgeführt werden, wodurch lediglich geringe Laufzeitunterschiede akkumuliert werden. Im Fall von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  liegt der Einfluss bei  $< 1 \text{ as}$ , dieses Ergebnis ist vor allem durch den relativ geringen Unterschied der effektiven Emissionstiefen von etwa  $1.1 \text{ \AA}$  zu erklären. Im Fall der Te-terminierten Oberfläche des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  ist dieser Unterschied signifikant erhöht und liegt bei etwa  $1.8 \text{ \AA}$ . Aus diesem Grund kann hier ein geringer Einfluss von  $U_{surf}$  in der Größenordnung von etwa  $-2 \text{ as}$  nachgewiesen werden. Eine andere Situation ergibt sich bei Betrachtung der Cl-terminierten Oberfläche des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$ : Die erhöhte Ausdringtiefe der Te4d-Elektronen in Kombination mit erhöhten Transportgeschwindigkeiten der Elektronen führt zu einer signifikanten Verschiebung in Höhe von  $+7 \text{ as}$  und resultiert in diesem Fall erwartungsgemäß in einer erhöhten Diskrepanz zwischen Experiment und Modell, die Annahme von  $U_{IP} = 6.2 \text{ eV}$  [102, 130] führt zu  $\Delta t_{Bi-Te} = -42 \text{ as}$ . Die Rechnungen haben außerdem ergeben, dass der Einfluss der Oberflächenpotentiale ( $\rightarrow$  Abbildung 57) im Hinblick auf die Streaking-Amplitudenverhältnisse vernachlässigt werden kann.

### 6.1.3 Einfluss einer Elektron-Loch-Wechselwirkung

Für eine bessere Beschreibung im Rahmen eines ballistischen Modells wird im letzten Schritt noch die Wechselwirkung zwischen dem emittierten Photoelektron und dem hinterlassenen Loch berücksichtigt. Diese Wechselwirkung kann beschrieben werden durch das folgende Coulomb-Potential:

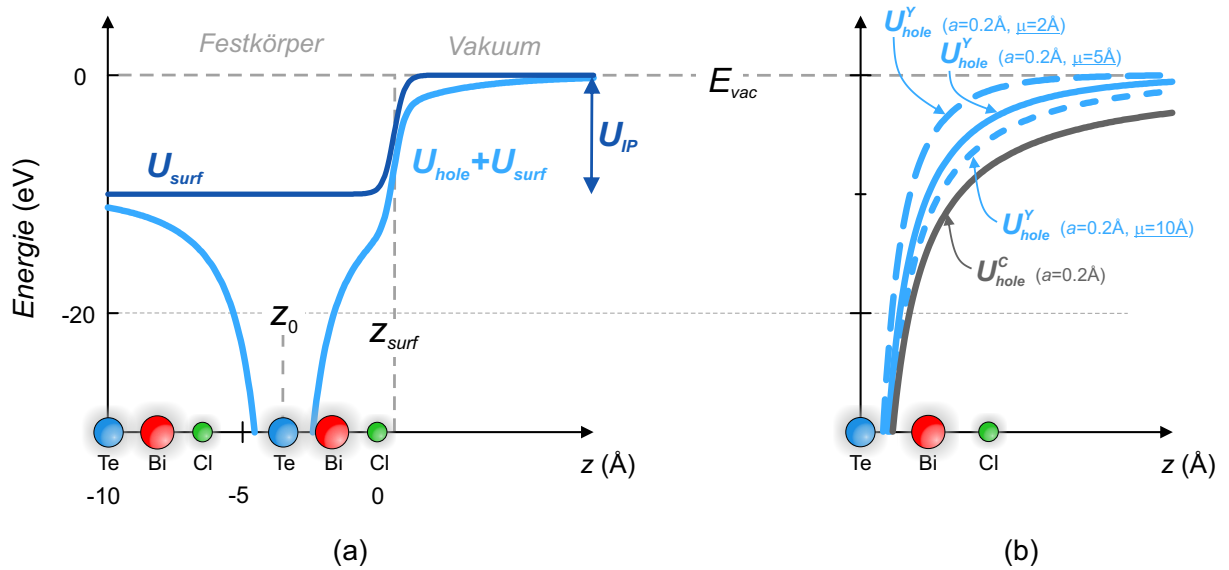
$$U_{hole}^C(z) = -\frac{Z}{\sqrt{(z - z_0)^2 + a^2}} \quad (56)$$

Dabei entspricht  $Z$  der Ladung (hier  $Z = 1$ ),  $a$  dem sogenannten soft-core Parameter [135], welcher aus rechnerischen Gründen zur Aufhebung der Polstelle im Zentrum des Potentials eingeführt wird und  $z_0$  die Emissionstiefe des Photoelektrons, was in der vorliegenden Rechnung der effektiven Emissionstiefe entspricht ( $z_0 = z_{eff}$ ).

Im Fall von Festkörpern erfolgt die Beschreibung dieser Wechselwirkung unter Annahme eines sogenannten Yukawa-Potentials, auch abgeschirmtes Coulomb-Potential genannt, welches zusätzlich zum Coulomb-Term die Abschirmung durch das elektronische Gesamtsystem berücksichtigt. Hierzu wird der Coulomb-Term (Gleichung 56) durch den exponentiellen Term  $\exp(-|z - z_0|/\mu)$  mit Abschirmlänge  $\mu$  erweitert:

$$U_{hole}^Y(z) = -\frac{Z \cdot \exp(-|z - z_0|/\mu)}{\sqrt{(z - z_0)^2 + a^2}} \quad (57)$$

Abbildung 58(a) veranschaulicht das effektive Potential  $U_{hole}^Y + U_{surf}$ , das aus dem Yukawa- und dem Oberflächenpotential zusammengesetzt ist, am Beispiel der Emission aus der 1. Te-Lage einer Cl-terminierten Oberfläche.



**Abbildung 58** – (a) Effektive Potential  $U_{hole}^Y + U_{surf}$  am Beispiel der Emission aus der 1. Lage einer Cl-term. Oberfläche und Vergleich zwischen Coulomb- und Yukawa-Potential in (b) für unterschiedliche Abschirmlängen  $\mu = 2, 5, 10$  Å und unter Annahme von  $a = 0.2$  Å.

In Abbildung 58(b) ist der Vergleich zwischen  $U_{hole}^C$  und  $U_{hole}^Y$  für unterschiedliche Abschirmlängen  $\mu$  und unter Einsatz des soft-core Parameters  $a = 0.2$  Å dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass im Grenzfall  $\mu \rightarrow \infty$  das Yukawa-Potential in das Coulomb-Potential übergeht ( $U_{hole}^Y = U_{hole}^C$ ). In der Simulation wird das Photoelektron an einem festen Ort  $z_0 = z_{eff}$  im Zentrum des Coulombpotentials erzeugt, seine Anfangsgeschwindigkeit wird bei der Lösung der Bewegungsgleichung entsprechend so angepasst, dass es am Ende mit  $E_{init}$  gemessen wird. Im Vergleich zum Fall ohne Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung muss es daher mit einer höheren kinetischen Energie starten. Bei der Propagation zur Oberfläche durchläuft das Elektron das volle Coulomb/Yukawa-Feld und wird durch die positive Ladung abgebremst, während das Loch im Rahmen der kurzen Propagationszeiten zur Oberfläche ( $< 100$  as) statisch bleibt. Unter Berücksichtigung eines in den Kristall eindringenden IR-Feldes  $E_L^z$ , eines Oberflächenfeldes  $E_{surf}$  und eines Coulomb/Yukawa-Feldes  $E_{hole}$  wird die Bewegungsgleichung (45) gelöst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

$\Delta t_{Bi-Te} \text{ (as)}$ 

$U_{hole} + U_{surf}$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{BiTeCl (Te term.)}$	$\text{BiTeCl (Cl term.)}$
$U_{hole} = 0$	+16	+25	-40
$U_{hole}^C > 0$	+21	+31	-35
$U_{hole}^Y > 0, \mu = 2 \text{ \AA}$	+18	+28	-38
$U_{hole}^Y > 0, \mu = 5 \text{ \AA}$	+19	+29	-37
$U_{hole}^Y > 0, \mu = 10 \text{ \AA}$	+20	+30	-36

**Tabelle 6** – Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung auf Bestimmung von  $\Delta t_{Bi-Te}$ . Vergleich zwischen Coulomb- und Yukawa-Potential ( $\mu = 2, 5, 10 \text{ \AA}$ ), Variation von  $a = 0.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$  resultiert in einer Korrektur der relativen Verzögerung  $\Delta t_{Bi-Te}$  von  $\lesssim 1 \text{ as}$ . (*Eindringendes IR-Feld* ( $z_{sc} = 0.6 \text{ \AA}$ ,  $w_{sc} = 0.2 \text{ \AA}$ ) und *inneres Kristallpotential* ( $z_{surf} = 0.6 \text{ \AA}$ ,  $w_{surf} = 0.2 \text{ \AA}$ ) berücksichtigt).

Durch die Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung wird die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation für alle untersuchten Oberflächen erhöht. Dieses Verhalten kann erklärt werden durch eine effektiv erhöhte Geschwindigkeit der Elektronen beim Transport zur Oberfläche, zwar werden diese beim Transport durch die positive Ladung abgebremst, besitzen aber im Vergleich zur Situation ohne Einbindung der Elektron-Loch-Wechselwirkung eine erhöhte Geschwindigkeit zum Zeitpunkt der Photoemission. Im Fall der beiden Te-Oberflächen führt die Elektron-Loch-Wechselwirkung zu signifikant kürzeren Propagationszeiten der Te4d-Elektronen, während die Propagationszeiten der schnelleren Bi5d-Elektronen relativ zu den Te4d-Elektronen in geringeren Ausmaß reduziert werden. Unter Annahme eines Coulomb-Potentials resultiert dies im Fall der betrachteten beiden Te-terminierten Oberflächen in einer zusätzlichen relativen Verzögerung von etwa +5 as. Analoge Überlegungen lassen sich auch auf die Cl-Oberfläche übertragen, die Rechnung führt auch hier zu einer vergleichbaren Korrektur von +5 as. Durch den abschirmenden Term im Yukawa-Potential wird der Einfluss hinsichtlich  $\Delta t_{Bi-Te}$  erwartungsgemäß reduziert. Im Fall einer Abschirmlänge von  $\mu = 5 \text{ \AA}$  werden die relativen Verzögerungen im Vergleich zum Coulomb-Potential um 2 as gemindert. Eine Variation der Abschirmlänge  $\mu$  bewirkt lediglich geringe Verschiebungen relativer Verzögerungszeiten, eine Verdoppelung von  $\mu$  resultiert in einer zusätzlichen Verschiebung im Bereich von  $\sim 1 \text{ as}$ . Weitere Erhöhung von  $\mu$  führt erwartungsgemäß zu einer Übereinstimmung mit dem Fall ohne Abschirmung. Leichte Variation des soft-core-Parameters im Bereich von  $a = 0.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$  ergibt einen Einfluss von  $\lesssim 1 \text{ as}$ . Für die weitere Diskussion wird eine Abschirmlänge von  $\mu = 5 \text{ \AA}$  angenommen, für die Streaking-Amplitudenverhältnisse im Impulsraum ergeben sich folgende Werte:

$$\left( \frac{S_0^{Te}}{S_0^{Bi}} \right)_{Theo} = \begin{cases} \text{C : 1.007, Y : 1.001} & \text{Bi}_2\text{Te}_3 \\ \text{C : 1.010, Y : 1.003} & \text{BiTeCl (Te term.)} \\ \text{C : 1.000, Y : 0.996} & \text{BiTeCl (Cl term.)} \end{cases} \quad (58)$$

Das Amplitudenverhältnis im Fall des Coulomb-Potentials (C) nimmt für alle Fälle zu und führt anders als in den vorherigen Untersuchungen für alle Oberflächen gleichermaßen zu einer erhöhten Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation. Durch die Verwendung eines Yukawa-Potentials (Y) bleiben die Verhältnisse dagegen praktisch unberührt.



## 6.2 Abschlussdiskussion

Im vorliegenden Kapitel wurden numerische Berechnungen im Rahmen eines klassischen 1D-Propagationsmodells für die im Experiment untersuchten Schichtkristalle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und für die beiden Oberflächen des nicht-zentrosymmetrischen Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  durchgeführt. Das Modell wurde hinsichtlich materialspezifischer Parameter für beide Schichtkristalle individuell angepasst. Untersucht wurde der Einfluss eines in das Material eindringenden Streaking-Feldes ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.1) sowie der Einfluss eines inneren Kristallpotentials ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.2) und die Wechselwirkung zwischen einem Photoelektron und der hinterlassenen positiven Ladung ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.3).

Eine wichtige Erkenntnis, die aus den Simulationen hervorgeht, betrifft die Wirkung eines in das Material eindringenden Streaking-Feldes. Simulationen haben ergeben, dass bei Annahme eines signifikanten Streaking-Feldes im Festkörper das Bild einer diskret lokalisierten as-Stoppuhr an der Oberfläche nicht mehr haltbar ist. Der finale Impulsübertrag durch das Laserfeld ist demnach gegeben durch einen Anteil, der bei der Propagation durch den Festkörper übertragen wird und durch einen zweiten Anteil an der Oberfläche. Die Tatsache, dass das Streaking-Feld bereits am Entstehungsort des Elektrons wirkt kann interpretiert werden als eine Verlagerung der as-Stoppuhr in Richtung des Festkörpers. Die daraus resultierenden Korrekturen sind von dem Feldanteil im Festkörper sowie von der Emissionstiefe der Elektronen abhängig und erreichen eine Größe, die im Fall der Rumpfelektronen die im Experiment erreichte Messgenauigkeit übersteigt. Im Fall der Te-terminierten Oberfläche führt das eindringende IR-Feld zu einer um etwa 6 as besseren Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei Betrachtung der Cl-Oberfläche ist der Einfluss maximal und erzeugt zusätzliche Verzögerungen im Bereich von etwa 10 as, dies resultiert allerdings in einer höheren Diskrepanz im Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen. Aufgrund einer vielfach höheren Absorption und Reflexion [127] im Fall des Schichtkristalls  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  kann der Einfluss eines Streaking-Feldes im Festkörper vernachlässigt werden, er liegt im Bereich  $< 1$  as. Neben einer Verlagerung der as-Stoppuhr führt dieser Effekt dazu, dass die Streaking-Amplituden im Vergleich zum Fall ohne eindringender IR-Felder nachweislich gedämpft werden. Das bedeutet, je höher die Propagationszeiten der Elektronen durch den Festkörper, desto länger sind sie dem reduzierten Streaking-Feld im Festkörper ausgesetzt und desto stärker die Dämpfung der finalen Streaking-Amplituden. Da die Elektronen aus unterschiedlichen Tiefen emittiert werden, wirkt sich dieser Effekt unterschiedlich aus und führt zu Streaking-Amplitudenverhältnissen von  $S_0^{Te}/S_0^{Bi} < 1$ . Diese Größe konnte aus den Experimenten extrahiert werden und weist nennenswerte Unterschiede beim Vergleich unterschiedlicher Oberflächen auf, welche qualitativ durch ein eindringendes IR-Feld in den Festkörper erklärt werden können. Quantitativ ergibt sich insbesondere im Fall der Cl-Oberfläche eine noch zu hohe Diskrepanz beim Vergleich zwischen Modell und Experiment. Ursache hierfür könnte an der vereinfachten Annahme eines näherungsweise konstanten IR-Feldes im Festkörper liegen, bei der jegliche Abschirmung durch die Schichtlagen vernachlässigt wird. Basierend auf der Tatsache, dass die hier untersuchte Photoemission sehr oberflächennah stattfindet, kann eine lokale Variation der Felder zu einer Verstärkung des Streaking-Effektes im Festkörper führen. Diese Einflüsse könnten zukünftig durch TDDFT-Simulationen für die hier untersuchten Schichtkristalle weiter untersucht werden.

Die Berücksichtigung eines inneren Kristallpotentials führt durch die effektiv höheren Geschwindigkeiten der Elektronen im Festkörper zu einer für alle drei Oberflächen zunehmenden Diskrepanz im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen, Gleiches gilt für die Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung.

Der Schwerpunkt in den bisher durchgeführten Untersuchungen lag auf der Betrachtung lokalisierter Elektronen, die Behandlung der Verzögerungszeiten delokalisierte Elektronen ist sowohl aus Sicht des Experimentes als auch des Modells mit zusätzlichen Rahmenbedingungen verknüpft. Seitens des Experimentes führt die schwache Ausprägung des Valenzbandes und umso mehr die des Te5s-Peaks zu zusätzlicher Unsicherheit ( $\rightarrow$  Abb. 34), während der VB-Peak noch hinreichend gut erfasst werden kann, geht das Signal der Te5s-Emission im Untergrund unter. Zusätzlich wird die Bestimmung der Peakposition durch den engen Überlapp mit dem VB-Peak signifikant beeinflusst. Die zu erwartenden relativen Verzögerungen bezüglich der VB- und Te5s-Elektronen werden in erster Näherung analog unter Anwendung des in Kap. 6.1.3 beschriebenen Verfahrens behandelt. Anders als bisher im Fall lokalisierter Elektronen angenommen, erfolgt die Emission delokalisierte Elektronen nicht mehr diskret aus den Schichtlagen, sondern in Form einer gaußförmigen und gleichmäßigen Elektronenverteilung  $\phi$  mit Halbwertsbreiten entsprechend der kovalenten Radien aus jeder Schichtlage [35, 104], hierbei wird auch die Emission aus den Cl-Schichtlagen berücksichtigt. Gleichung (42) ist dann in der Integralform gegeben durch:

$$z_{eff} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} z \cdot e^{-\frac{|z|}{MFP}} \cdot \phi \, dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{|z|}{MFP}} \cdot \phi \, dz} \quad (59)$$

Die effektiven Emissionstiefen der Valenzbandelektronen werden entsprechend Gleichung (59) in erster Näherung unter Annahme der experimentell ermittelten MFP von  $3.86 \text{ \AA}$  ( $\rightarrow$  Kap. 5.2.1) berechnet<sup>22</sup>. Des Weiteren wird in dem Modell angenommen, dass der s-artige Photoemissionspeak bei einer kinetischen Energie von  $\sim 70 \text{ eV}$  vorwiegend durch die Te5s-Elektronen dominiert wird und weitere Beiträge vernachlässigt. Die relativen Verzögerungen werden entsprechend den Simulationen in Kap. 6.1.3 ermittelt, also unter Annahme eines in das Material eindringenden IR-Feldes, einer Potentialbarriere an der Oberfläche sowie einer Elektron-Loch-Wechselwirkung.

Neben der Behandlung der zu erwartenden Verzögerungen im Rahmen eines Propagationsmodells ( $\rightarrow$  Kap. 6.1) werden zusätzlich inner-atomare Effekte bei der Photoionisation im Rahmen der Eisenbud-Wigner-Smith (EWS) Theorie [30, 31] berücksichtigt, welche die Verzögerung durch Streuung eines Wellenpaketes an einem Atompotential durch Ableitung der Streuphase berücksichtigt ( $\Delta t_{EWS} = d\varphi/dE$ ) [136]. Die Berechnungen<sup>23</sup> wurden von unserem Kooperationspartner Prof. N. Kabachnik für Te4d-, Bi5d- und Te5s-Elektronen durchgeführt [99], die dadurch resultierenden Verzögerungszeiten  $\Delta t_{EWS}$  werden additiv berücksichtigt. Des Weiteren sei erwähnt, dass bei den atomaren Berechnungen der Einfluss durch die Coulomb-Phase abgezogen wird [99], da dieser Einfluss bereits im Rahmen des Propagationsmodells Berücksichtigung findet ( $\rightarrow$  Yukawa-Potential in Kap. 6.1.3). Betrachtet werden hier kinetische Energien im Festkörper, also nach Berücksichtigung des inneren Potentials  $U_{IP}$ .

<sup>22</sup> Der Ausgangspunkt der exponentiellen Dämpfung wird entsprechend der Verteilung  $\phi$  nach außen ( $z > 0$ ) verlagert ( $\rightarrow$  siehe auch Kap. 6.1.2).

<sup>23</sup> Berechnungen erfolgen auf Basis des Hartree-Slater (HS) Modells [137].

Für die Te4d-Elektronen ergeben sich geringfügige Korrekturen, sie liegen bei  $< 1$  as und können vernachlässigt werden. Bei Betrachtung der Bi5d-Elektronen führt der inner-atomare Effekt zu einer Korrektur von  $-3$  as. Die größte Korrektur ergibt sich im Fall der Te5s-Elektronen und liegt bei  $-8$  as. Tabelle 7 fasst die Ergebnisse der Berechnungen im Rahmen des beschriebenen Propagationsmodells und unter Berücksichtigung der atomaren Verzögerungen für alle experimentell ermittelten relativen Verzögerungszeiten zusammen. Die Berücksichtigung des inner-atomaren Effektes führt für alle drei Oberflächen bei Betrachtung der relativen Verzögerung  $\Delta t_{Bi-Te}$  zu einer insgesamt besseren Übereinstimmung mit dem Experiment.

	<b>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	<b>BiTeCl (Te term.)</b>	<b>BiTeCl (Cl term.)</b>
$\Delta t_{Bi-Te}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+16 (-3)	+26 (-3)	-40 (-3)
Experiment	$+7 \pm 4$	$+17 \pm 4$	$-79 \pm 9$
$\Delta t_{Bi-VB}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+29 (-3)	+19 (-3)	+18 (-3)
Experiment	$+43 \pm 7$	$+33 \pm 7$	$+30 \pm 8$
$\Delta t_{Te-VB}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+13 (0)	-7(0)	+58(0)
Experiment	$+35 \pm 7$	$+17 \pm 6$	$+107 \pm 8$
$\Delta t_{Bi-Te5s}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+43 (+5)	+44 (+5)	-10 (+5)
Experiment	$+35 \pm 13$	$+16 \pm 21$	$-23 \pm 32$
$\Delta t_{Te-Te5s}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+27 (+8)	+18 (+8)	+30 (+8)
Experiment	$+27 \pm 12$	$0 \pm 20$	$+54 \pm 35$

**Tabelle 7** – Vergleich zwischen 1D-Propagationsmodell ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.3, Annahme einer universellen mittleren freien Weglänge von  $MFP=3.86 \text{ \AA}$ ) und experimentellen Ergebnissen inklusive Berücksichtigung atomarer Verzögerungen innerhalb der EWS-Theorie. Additive EWS-Verzögerungen: Te4d  $\rightarrow 0$  as, Bi5d  $\rightarrow -3$  as, Te5s  $\rightarrow -8$  as, berechnet von [99]. (Die Größe der beinhaltenen EWS-Korrektur ist zusätzlich in Klammern gesetzt).

Für eine vollständige Erklärung im Rahmen der erreichten Messgenauigkeiten reichen diese Korrekturen allerdings nicht aus. Im Fall der beiden Te-Oberflächen fällt die Diskrepanz zwischen Modell und Experiment niedrig aus, hier fehlen 5 as für einen Überlapp im Rahmen der Messgenauigkeit. Eine Übereinstimmung ließe sich außerdem durch eine Verschiebung der as-Stoppuhr auf eine Position von  $z_{sc} \sim +3 \text{ \AA}$  realisieren, eine derartige große Verschiebung ist allerdings nicht zu erwarten. Anders sieht es im Fall der Cl-terminierten Oberfläche aus, auch unter Berücksichtigung der EWS-Verzögerung bleibt eine große Diskrepanz zwischen Experiment und Modell

bestehen, sie liegt im Fall von  $\Delta t_{Bi-Te}$  bei 30 as unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit. Auch der Vergleich relativer Verzögerungszeiten im Hinblick auf die VB-Elektronen führt zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis, hier liegt die größte Diskrepanz im Fall der Cl-Oberfläche vor und wird mit 41 as maximal bei Betrachtung der Te4d- und VB-Elektronen. Ein besserer Vergleich zwischen Experiment und Modell liegt bei Betrachtung Te5s-Emission vor, was unter anderem aber auch auf die relativ hohe Messunsicherheit zurückzuführen ist.

Bei genauer Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle 7 macht sich eine Korrelation zwischen der effektiven Emissionstiefe der Te4d-Elektronen und der Diskrepanz zwischen Modell und Experiment bemerkbar. Die Propagationszeiten der Te4d-Elektronen müssen in allen Fällen erhöht werden, um eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Die Hypothese einer längeren Aufenthaltszeit der Te4d-Elektronen im Festkörper wird außerdem durch die Abweichungen zwischen den Streaking-Amplitudenverhältnissen aus Simulation und Experiment gestützt. Je länger die Te4d-Elektronen dem Streaking-Feld im Festkörper ausgesetzt sind, desto stärker müsste sich das in dem Amplitudenverhältnis bemerkbar machen. Eine Zunahme der Propagationszeiten könnte beispielsweise durch Berücksichtigung von Streuprozessen an den Ionen erreicht werden. Ähnlich wie dies im Rahmen der EWS-Theorie für ein Atom berücksichtigt wird, könnte dieser Effekt für alle möglichen Streupotentiale berücksichtigt werden. Unter dieser Annahme wäre im Fall der beiden Te-terminierten Oberflächen der Beitrag durch Streuung am geringsten einzuschätzen, da die Te4d-Elektronen hier sehr oberflächennah emittiert werden und die Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses geringer ist, Gleiches gilt für die Te5s-Elektronen. Im Gegensatz dazu wäre für die Cl-Oberfläche ein signifikant höherer Beitrag zu erwarten, da die Te4d-Elektronen aus deutlich tieferen Lagen emittiert werden, was qualitativ zu den experimentellen Beobachtungen, sowohl im Hinblick auf die Rumpfelektronen als auch auf die Valenzbandelektronen, passen würde. In einem Gedankenexperiment ließe sich der Einfluss der Streuung qualitativ wie folgt beschreiben: Der zusätzliche relative Beitrag durch die Streuung skaliert mit der Differenz zwischen den effektiven Emissionstiefen  $\Delta z_{eff}$  betrachteter Elektronen. Dieser Unterschied wird maximal bei Betrachtung der Te4d- und VB-Elektronen im Fall der Cl-terminierten Oberfläche und liegt bei  $\Delta z_{eff, Te4d-VB}^{Cl\ term.} \sim 2.9 \text{ \AA}$ . Erwartungsgemäß sollte hier der Beitrag durch die Streuung am Größten ausfallen, dies ist im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen, die Abweichung liegt hier bei etwa 49 as. Eine weitere Ursache für die großen Verzögerungen im Fall der Cl-Oberfläche könnte eine gegenüber Kontaminationen instabile Oberfläche sein. Im Experiment konnten allerdings keine Alterungseffekte beobachtet werden, weder in Form von signifikanten spektralen Veränderungen, noch im Hinblick auf die Verzögerungszeiten. In [130, 133, 134, 138, 139] konnte am Beispiel von BiTeI die Existenz von Te/I durchmischten Oberflächen (50:50) nachgewiesen werden. Diese Koexistenz von unterschiedlich terminierten Domänen kann allerdings weder im Fall von BiTeBr noch im Fall von BiTeCl nachgewiesen werden [130]. In der hier dargestellten Modellrechnung wurde angenommen, dass die experimentell ermittelte MFP der Elektronen am Beispiel des Schichtkristalls BiTeCl näherungsweise auf Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> übertragen werden kann. Im Rahmen der Berechnungen in Kap. 5.2.1 konnte gezeigt werden, dass die Berücksichtigung eines eindringenden EUV-Lichtes die effektiven Ausdringtiefen signifikant beeinflusst. Zudem haben Rechnungen ergeben [96], dass eine unterschiedliche Extinktion des EUV-Lichtes im Fall der beiden Kristalltypen vorliegt und im Fall von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> die EUV-Intensität stärker im Material abfällt als im Vergleich zu BiTeCl. Dieser Effekt könnte zu einer Erhöhung der effektiven Ausdringtiefen

der Elektronen führen ( $\rightarrow$  Kap. 5.2.1). In [140] wird die MFP für die betrachteten kinetischen Energien der kernnahen Elektronen auf Basis von [141] auf etwa  $5 \text{ \AA}$  berechnet und ist damit um etwa  $1 \text{ \AA}$  gegenüber der hier verwendeten MFP erhöht. Zur Überprüfung der Ergebnisse werden analoge Rechnungen aber auf Basis einer universellen MFP von  $5 \text{ \AA}$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Annahme einer einheitlichen MFP von  $5 \text{ \AA}$  [99] führt im Fall von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zu einem hinreichenden Überlapp zwischen Modell und Experiment bei Betrachtung der Rumpfelektronen. Es sei auch erwähnt, dass diese Übereinstimmung nur unter Berücksichtigung der EWS-Korrektur gewährleistet ist. Die Situation im Hinblick auf die VB- und Te5s-Emission bleibt im Großen und Ganzen unverändert.

	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{BiTeCl}$ (Te term.)	$\text{BiTeCl}$ (Cl term.)
$\Delta t_{\text{Bi}-\text{Te}}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+9 (-3)	+24 (-3)	-42 (-3)
Experiment	$+7 \pm 4$	$+17 \pm 4$	$-79 \pm 9$
$\Delta t_{\text{Bi}-\text{VB}}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+31 (-3)	+22 (-3)	+21 (-3)
Experiment	$+43 \pm 7$	$+33 \pm 7$	$+30 \pm 8$
$\Delta t_{\text{Te}-\text{VB}}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+22 (0)	-2(0)	+63(0)
Experiment	$+35 \pm 7$	$+17 \pm 6$	$+107 \pm 8$
$\Delta t_{\text{Bi}-\text{Te}5s}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+44 (+5)	+48 (+5)	-6 (+5)
Experiment	$+35 \pm 13$	$+16 \pm 21$	$-23 \pm 32$
$\Delta t_{\text{Te}-\text{Te}5s}$ (as)			
1D-Propagation + EWS	+35 (+8)	+24 (+8)	+36 (+8)
Experiment	$+27 \pm 12$	$0 \pm 20$	$+54 \pm 35$

**Tabelle 8** – Vergleich zwischen Propagationsmodell ( $\rightarrow$  Kap. 6.1.3, Annahme einer universellen mittleren freien Weglänge von  $\text{MFP}=5.0 \text{ \AA}$  [140]) und experimentellen Ergebnissen inklusive Berücksichtigung atomarer Verzögerungen innerhalb der EWS-Theorie. Additive EWS-Verzögerungen: Te4d  $\rightarrow$  0 as, Bi5d  $\rightarrow$  -3 as, Te5s  $\rightarrow$  -8 as, berechnet von [99]. (Die Größe der beinhaltenen EWS-Korrektur ist zusätzlich in Klammern gesetzt).

Die Erhöhung der MFP führt im Fall des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  zu lediglich geringen Korrekturen, was auf den unterschiedlichen Kristallaufbau zurückgeführt werden kann. In jedem Fall geht die Erhöhung der MFP einher mit einer Erhöhung der effektiven Emissionstiefen, allerdings führt dies im Fall des Schichtkristalls  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zusätzlich zu einer relativen Änderung der effektiven Emissionstiefen. Im Fall des Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$  sind vergleichbare Korrekturen der effektiven Emissionstiefen nur durch unterschiedliche MFP-Werte realisierbar ( $\text{MFP}_{\text{Te}4d} \neq \text{MFP}_{\text{Bi}5d}$ ).



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht ultraschnelle Elektronendynamik in as-zeitaufgelösten Photoemissionsexperimenten an van-der-Waals-Schichtkristallen unter Verwendung der Streaking-Spektroskopie. Die im Jahr 2007 veröffentlichten Ergebnisse von Cavalieri *et al.* [22] werden bis heute kontrovers diskutiert, was unmittelbar zeigt, dass die elementaren Prozesse bei der Photoemission an Festkörperoberflächen immer noch unzureichend verstanden werden. Maßgeblich dafür verantwortlich ist der Umstand, dass in den vergangenen Jahren nur wenige as-zeitaufgelöste Untersuchungen an Festkörperoberflächen realisiert wurden, was teilweise auf hohe Anforderungen seitens der technischen Realisierung und der Durchführung der Experimente mit der erforderlichen Genauigkeit zurückzuführen ist.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurden die ersten Experimente an der bereits gut untersuchten Wolfram-Oberfläche durchgeführt, hier konnten die ersten Erfahrungen im Umgang mit Festkörperoberflächen gesammelt werden. Im Vordergrund dieser Untersuchungen stand weniger die exakte Bestimmung relativer Verzögerungen, sondern in erster Hinsicht die Optimierung des Streaking-Experimentes im Hinblick auf die Erzeugung isolierter as-Pulse. Vielmehr konnte im Rahmen dieser Experimente gezeigt werden, dass die Wolframoberfläche relativ schnell mit dem Restgas aus dem UHV reagiert. Kontaminationseffekte konnten sowohl durch eine zeitliche Veränderung der Photoelektronenspektren als auch durch eine Korrelation zwischen dem Grad der Oberflächenkontamination und den relativen Verzögerungen zwischen Leitungsband- und W4f-Elektronen nachgewiesen werden. Für eine saubere Oberfläche konnte eine relative Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -51 \pm 16$  as ermittelt werden, was im Rahmen der Messgenauigkeit im Überlapp mit den bisherigen Untersuchungen liegt [22, 24]. Eine gute Übereinstimmung ergibt sich beim Vergleich mit den Ergebnissen aus [24], hier konnte bei vergleichbarer Photonenenergie eine Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -60$  as ermittelt werden [24]. Es sei aber auch erwähnt, dass aufgrund der Einzelmessung dieser Vergleich mit Vorsicht zu betrachten ist. Andererseits führt der Vergleich unter kontaminierten Bedingungen ebenso zu einem hervorragendem Überlapp. In [24] wird für diesen Fall eine Verzögerung im Bereich von  $-90$  as bis  $-100$  as angegeben, im Rahmen der vorliegenden Arbeit kann eine Verzögerung von  $-90 \pm 4$  as ermittelt werden (Mittelung über 10 Einzelmessungen). Das in Kap. 6.1 eingeführte Propagationsmodell kann die experimentellen Beobachtungen nicht erklären, die Verzögerungen aus dem Propagationsmodell fallen um fast Faktor 2 kleiner aus, zum selben Ergebnis gelang auch S. Neppel [24]. In vorliegender Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine hinreichende Übereinstimmung unter Berücksichtigung der EWS-Verzögerung [98] in Verbindung mit einem Propagationsmodell erreicht werden kann. Die Berücksichtigung der beiden Einflüsse führt zu einer relativen Verzögerung von  $\Delta t_{LB-W4f} = -45$  as, was im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem experimentellen Befund gut in Deckung gebracht werden kann. Es sei auch erwähnt, dass diese Beobachtungen im Einklang mit den zuvor gewonnenen Erkenntnissen aus as-Streaking-Experimenten an dem Schichtkristall WSe<sub>2</sub> sind [98].

Im Rahmen der W(110) Experimente wurde im Spektralbereich unterhalb von etwa 60 eV ein Abschneiden des Photoelektronenspektrums beobachtet, dieses Verhalten konnte zurückgeführt werden auf einen Einfluss magnetischer Störfelder in der Experimentierkammer, wodurch langsamere Photoelektronen durch Verbiegung der Trajektorien den Detektor im Flugzeitspektrometer nicht mehr erreicht haben. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Magnetfeldkompensation im Bereich der Experimentierkammer realisiert, das Magnetfeld konnte durch eine Optimierung im Wechselwirkungsbereich zwischen Licht und Materie bis zum Eintritt in das Flugzeitspektrometer mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \mu\text{T}$  kompensiert werden. Alle nachfolgenden Experimente sind unter komplett feldfreien Bedingungen durchgeführt worden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich im Wesentlichen mit der Untersuchung des Photoemissionsprozesses an dem Schichtkristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sowie an den beiden Oberflächen des nicht-zentrosymmetrischen Schichtkristalls  $\text{BiTeCl}$ . Im Rahmen dieser Experimente konnten die Verzögerungszeiten zwischen den Rumpfelektronen  $\text{Te}4d$  und  $\text{Bi}5d$  mit einer Genauigkeit von bis zu 4 as bestimmt werden, damit konnte die Messunsicherheit im Vergleich zu den Experimenten an  $\text{WSe}_2$  mehr als halbiert werden. Die Ergebnisse konnten des Weiteren durch Untersuchungen an mehreren Proben reproduziert werden. Alle hier dargestellten Experimente wurden unter hohen Anforderungen an das UHV durchgeführt, die Präparation der Schichtkristalle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{BiTeCl}$  erfolgte im Mittel bei etwa  $6 \cdot 10^{-11}$  mbar. Die Untersuchungen an dem  $\text{BiTeCl}$ -Kristall bringen neue Möglichkeiten mit sich, aufgrund der nicht vorhandenen Spiegelsymmetrie konnten beide unterschiedlich terminierten Oberflächen des Schichtkristalls untersucht werden. Die invertierte Schichtreihenfolge und der damit verbundenen unterschiedlichen Dämpfung des  $\text{Te}4d$ -Signals erlaubte eine experimentelle Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Kristall. Basierend auf ein ballistisches 1D-Transport-Modell der Elektronen wurden materialspezifische Elektronen-Trajektorien durch numerische Lösung der Bewegungsgleichungen berechnet und hinsichtlich unterschiedlicher Einflüsse untersucht. Dazu gehört beispielsweise die Wirkung eines Streaking-Feldes im Festkörper, sowie der Einfluss eines inneren Potentials und der Elektron-Loch-Wechselwirkung. Diese Untersuchungen haben zu einem besseren Verständnis der experimentellen Ergebnisse beigetragen. Im letzten Schritt wurden zusätzliche Verzögerungszeiten, hervorgerufen durch Streuung einer ebenen Welle am Atom, im Rahmen der EWS-Theorie berücksichtigt [99]. Durch Berücksichtigung des inner-atomaren Effektes nimmt die Diskrepanz zwischen Modell und Experiment ab, führt allerdings im Hinblick auf die Rumpfelektronen in keinem Fall zu einem Überlapp zwischen Modell und Experiment. Im Fall der Cl-Oberfläche liegt die größte Diskrepanz vor, auch trotz Berücksichtigung des atomaren Effektes. Anzumerken ist, dass die experimentellen Beobachtungen an den beiden Te-terminierten Oberflächen stimmig sind, sie zeigen Diskrepanzen in der selben Größenordnung zum Modell ( $\sim 9$  as). Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Berücksichtigung einer mittleren freien Weglänge von  $5 \text{ \AA}$ , wie sie in [140] für den Schichtkristall  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  berechnet wurde, im Hinblick auf die relative Verzögerung  $\Delta t_{\text{Bi}-\text{Te}}$  zu einem hinreichenden Überlapp im Rahmen der Messunsicherheit führt. Diese Übereinstimmung mit dem Experiment kann allerdings nur unter Berücksichtigung der EWS-Korrektur gewährleistet werden.



Aus dem Vergleich zwischen Experiment und Modell zeigt sich eine Korrelation zwischen den ermittelten Verzögerungen und dem Unterschied zwischen den effektiven Emissionstiefen, die Diskrepanz nimmt mit der effektiven Emissionstiefe  $z_{eff}$  der Te4d-Elektronen zu. Parallel dazu nimmt das Amplitudenverhältnis  $S_0^{Te}/S_0^{Bi}$  der Streaking-Kurven im Impulsraum ab. Diese Beobachtungen könnten erklärt werden durch einen zusätzlichen elastischen Streuprozess der emittierten Elektronen an den Atompotentialen. Der Beitrag durch diesen Streuprozess würde mit der Emissionstiefe skalieren und wäre maximal im Fall der Te4d-Emission aus der Cl-terminierten Oberfläche. Dieser Streuprozess würde effektiv dazu führen, dass Elektronen im Festkörper länger verweilen und der Streaking-Effekt im Festkörper an Relevanz gewinnt, wodurch  $S_0^{Te}/S_0^{Bi}$  weiter abnehmen könnte, wie im Experiment beobachtet.

In den bisherigen Untersuchungen musste der Beitrag des Photoemissionssignals aus tieferliegenden Schichten berücksichtigt werden, zwar lässt sich die Elektronendämpfung durch den Einsatz eines nicht-zentrosymmetrischen Schichtkristalls abschätzen aber ist immer mit Annahmen und damit mit einer Unsicherheit verknüpft. Wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt, führen bereits kleine Änderungen in der MFP zu massiven Einflüssen hinsichtlich der Verzögerungen. Um Photoemissionsbeiträge aus tieferen Schichten zu minimieren oder letztlich ganz ausschließen zu können sollen in naher Zukunft in einer Machbarkeitsstudie und im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms SPP 1840: Quantum Dynamics in Tailored Intense Fields (*kurz: QUTIF*) die ersten Streaking-Experimente an Monolagen [142, 143] durchgeführt werden. Des Weiteren soll in dem Schwerpunktprogramm der Einfluss von starken elektromagnetischen Feldern an der Festkörper-Vakuum-Grenzfläche untersucht werden. Solche starken Felder können zu einer dynamischen Veränderung der Oberflächeneigenschaften führen, wodurch sich möglicherweise eine Steuerung von Ladungstransferprozessen auf extrem kurzen Zeitskalen ermöglichen ließe. Ein Problem bei Verwendung von starken Feldern ist die damit verbundene störende Zunahme des ATP-Signals, was letztlich dazu führen kann, dass das Messsignal komplett überdeckt wird. Durch die Verwendung von Monolagen könnte dieser Effekt zusätzlich minimiert werden. Zum Abschluss der vorliegenden Arbeit wurde die Wiederholrate des Lasersystems von ursprünglich 1 kHz auf 3 kHz heraufgesetzt und erlaubt für die zukünftigen Experimente eine höhere Statistik. Zusätzlich konnte die Pulsdauer nach dem Verstärker durch eine optimierte Kompression merklich reduziert werden, aktuell lassen sich Pulse mit einer Pulsdauer von  $< 25$  fs reproduzieren.



## Literatur

- [1] A. L. Schawlow and C. H. Townes: *C. H. Infrared and Optical Masers*, Phys. Rev. **112**, 1940-1949 (1958)
- [2] T. H. Maiman: *Stimulated Optical Radiation in Ruby*. Nature **187**, 493-494 (1960)
- [3] P. Krehl and S. Engemann: *August Toepler-the first who visualized shock waves*, Shock Waves **5**, 1-18 (1995)
- [4] H. Abraham and T. Lemoine: *Disparition instantanée du phénomène de Kerr*, Compt. Rend. **129**, 206-208 (1899)
- [5] H. R. Telle, G. Steinmeyer, A. E. Dunlop, J. Stenger, D. H. Sutter and U. Keller: *Carrier-envelope offset phase control: a novel concept for absolute optical frequency measurement and ultrashort pulse generation*, Appl. Phys. B **69**, 327-332 (1999)
- [6] D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall and S. T. Cundiff: *Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis*, Science **288**, 635-639 (2000)
- [7] A. Apolonski, A. Poppe, G. Tempea, C. Spielmann, T. Udem, R. Holzwarth, T. W. Hänsch, and F. Krausz: *Controlling the phase evolution of few-cycle light pulses*, Phys. Rev. Lett. **85**, 740-743 (2000)
- [8] A. Kloidt, K. Nolting, U. Kleineberg, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, P. Müller and M. Kühne: *Enhancement of the reflectivity of Mo/Si multilayer xray mirrors by thermal treatment*, Appl. Phys. Lett. **58**, 2601 (1991)
- [9] A. Wonisch, U. Neuhäusler, N. M. Kabachnik, T. Uphues, M. Uiberacker, V. Yakovlev, F. Krausz, M. Drescher, U. Kleineberg and U. Heinzmann: *Design, fabrication, and analysis of chirped multilayer mirrors for reflection of extreme-ultraviolet attosecond pulses*, Appl. Opt. **45**, 4147 (2006)
- [10] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer and C. K. Rhodes: *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*, J. Opt. Soc. Am. B **4**, 595-601 (1987)
- [11] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller and P. Agostini: *Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation*, Science **292**, 1689-1692 (2001)
- [12] H. G. Muller: *Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions*, Appl. Phys. B **74**, 17-21 (2002)
- [13] J. Itatani, F. Quéré, G. L. Yudin, M. Y. Ivanov, F. Krausz and P. B. Corkum: *Attosecond streak camera*, Phys. Rev. Lett. **88**, 173903 (2002)
- [14] P. Eckle, A. N. Pfeiffer, C. Cirelli, A. Staudte, R. Dörner, H. G. Muller, M. Büttiker and U. Keller: *Attosecond Ionization and Tunneling Delay Time Measurements in Helium*, Science **322**, 1525-1529 (2008)

- [15] M. Kitzler, N. Milosevic, A. Scrinzi, F. Krausz and T. Brabec: *Quantum theory of attosecond XUV pulse measurement by laser dressed photoionization*, Phys. Rev. Lett. **88**, 173904 (2002)
- [16] A. H. Zewail: *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*, J. Phys. Chem. A **104**, 5660-5694 (2000)
- [17] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, Ch. Spielmann, G. A. Reider, P. B. Corkum and F. Krausz: *X-ray Pulses Approaching the Attosecond Frontier*, Science **291**, 1923-1927 (2001)
- [18] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. B. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher and F. Krausz: *Attosecond metrology*, Nature **414**, 509-513 (2001)
- [19] R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher and F. Krausz: *Atomic transient recorder*, Nature **427**, 817 (2004)
- [20] E. Goulielmakis, M. Uiberacker, R. Kienberger, A. Baltuska, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz: *Direct Measurement of Light Waves*, Science **305**, 1267-1269 (2004)
- [21] M. Uiberacker, E. Goulielmakis, R. Kienberger, A. Baltuska, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher and F. Krausz: *Attosecond Metrology with Controlled Light Waveforms*, Laser Phys. **15**, 195-204 (2005)
- [22] A. L. Cavalieri, N. Müller, Th. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuska, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz and U. Heinzmann: *Attosecond spectroscopy in condensed matter*, Nature **449**, 1029 (2007)
- [23] U. Heinzmann and J. H. Dil: *Spin-orbit-induced photoelectron spin polarization in angle-resolved photoemission from both atomic and condensed matter targets*, J. Phys: Condens. Matter **24**, 173001 (2012)
- [24] S. Neppl: *Attosecond Time-Resolved Photoemission from Surfaces and Interfaces*, PhD Thesis, München (2012)
- [25] S. Neppl, R. Ernstorfer, E. M. Bothschafter, A. L. Cavalieri, D. Menzel, J. V. Barth, F. Krausz, R. Kienberger and P. Feulner: *Attosecond Time-Resolved Photoemission from Core and Valence States of Magnesium*, Phys. Rev. Lett. **109**, 87401 (2012)
- [26] M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz and V. S. Yakovlev: *Delay in Photoemission*. Science **328**, 1658-1662 (2010)

- [27] K. Klünder, J. M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet, R. Taïeb and A. L’Huillier: Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 169904 (2011)
- [28] M. Ossiander, F. Siegrist, V. Shirvanyan, R. Pazourek, A. Sommer, T. Latka, A. Guggenmos, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, R. Kienberger and M. Schultze: *Attosecond correlation dynamics*, *Nat. Phys.* **13**, 280-285 (2017)
- [29] R. Pazourek, S. Nagele and J. Burgdörfer: *Attosecond chronoscopy of photoemission*, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 765-802 (2015)
- [30] E. P. Wigner: *Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift*, *Phys. Rev.* **98**, 145-147 (1955)
- [31] L. Eisenbud: *The Formal Properties of Nuclear Collisions*, PhD Thesis, Princeton University (1948)
- [32] F. Merschjohann, S. Neb, P. Bartz, M. Hensen, C. Strüber, S. Fiechter, N. Müller, W. Pfeiffer and U. Heinzmann: *Delayed Core-Level Photoemission from the van der Waals Crystal WSe<sub>2</sub>*, *Ultrafast Phenomena XIX, Proceedings of the 19th International Conference (Okinawa, Japan)*, Springer Proceedings in Physics **162**, 68 (2015)
- [33] P. W. Lange: *Ein Vergleich zwischen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S*, *Kurze Originalmitteilungen Naturwissenschaften* **27**, 133-134 (1939)
- [34] O. Glemser, H. Sauer and P. König: *Über Wolframsulfide und Wolframselenide*, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **257**, 241-246 (1948)
- [35] A.V. Shevelkov, E.V. Dikarev, R.V. Shpanchenko and B.A. Popovkin: *Crystal Structures of Bismuth Tellurohalides BiTeX (X = Cl, Br, I) from X-Ray Powder Diffraction Data*, *J. Solid State Chem.* **114**, 379-384 (1995)
- [36] S. Neb: *Aufbau und Charakterisierung eines EUV-Gitterspektrographen*, B.Sc. Thesis, Bielefeld (2010)
- [37] S. Neb: *Attosekunden-Streaking-Experimente an Neon*, M.Sc. Thesis, Bielefeld (2013)
- [38] A. Baltuska, T. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, C. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hansch und F. Krausz: *Attosecond control of electronic processes by intense light fields*, *Nature* **421**, 611 (2003)
- [39] P. B. Corkum: *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994-1997 (1993)
- [40] K. C. Kulander, K. J. Schafer, J. L. Krause: *Super-Intense Laser-Atom Physics*, NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics **316**, 95 (1993)
- [41] T. Popmintchev, M.-C. Chen, P. Arpin, M. M. Murnane and H. C. Kapteyn: *The attosecond nonlinear optics of bright coherent X-ray generation*, *Nature Photonics* **4**, 822-832 (2010)
- [42] Z. Chang: *Fundamentals of Attosecond Optics*, CRC Press, Taylor-Francis, USA (2011)

- [43] C. Rullière: *Femtosecond Laser Pulses, Principles and Experiments*, 2. Edition, Springer (2003)
- [44] A. C. Thompson, J. Kirz, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, Y. Liu and A. L. Robinson: *X-Ray Data Booklet*, 3. Edition, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California (2009)
- [45] B. Sheehy, J. D. D. Martin, L. F. DiMauro, P. Agostini, K. J. Schafer, M. B. Gaarde and K. C. Kulander: *High Harmonic Generation at Long Wavelengths*, Phys. Rev. Lett. **83**, 5270 (1999)
- [46] B. Shan and Z. Chang: *Dramatic extension of the high-order harmonic cutoff by using a long-wavelength driving field*, Phys. Rev. A **65**, 011804 (2001)
- [47] L. He, P. Lan, Q. Zhang, C. Zhai, F. Wang, W. Shi and P. Lu: *Spectrally resolved spatio-temporal features of quantum paths in high-order harmonic generation*, Phys. Rev. A **92**, 043403 (2015)
- [48] E. Benedetti, J-P. Caumes, G. Sansone, S. Stagira, C. Vozzi and M. Nisoli : *Frequency chirp of long electron quantum paths in high-order harmonic generation*, Opt. Express **14**, 2242-2249 (2006)
- [49] P. Salières, B. Carré, L. Le Déroff, F. Grasbon, G. G. Paulus, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, D. B. Milošević, A. Sanpera, M. Lewenstein: *Feynman's path-integral approach for intense-laser-atom interactions*, Science **292**, 902-905 (2001)
- [50] G. Doumy, J. Wheeler, C. Roedig, R. Chirla, P. Agostini, and L. F. DiMauro: *Attosecond Synchronization of High-Order Harmonics from Midinfrared Drivers*, Phys. Rev. Lett. **102**, 093002 (2009)
- [51] B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis: *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission and Reflection at  $E=50-30000$  eV,  $Z=1-92$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181-342 (1993)
- [52] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H. G. Muller, P. Agostini: *Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation*, Science **292**, 1689-1692 (2001)
- [53] S. H. Lin, A. A. Villaeys and Y. Fujimura: *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy*, World Scientific Publishing Company **18** (2008)
- [54] J. Rauschenberger: *Phase-stabilized Ultrashort Laser Systems for Spectroscopy*, PhD Thesis, München (2007)
- [55] J. Itatani, F. Quere, G. L. Yudin, M. Yu. Ivanov, F. Krausz and P. B. Corkum: *Attosecond streak camera*, Phys. Rev. Lett. **88**, 173903 (2002)
- [56] Programm *Attogram*, URL: <http://www.attoworld.de/Home/ourResearch/Downloads/index.html>

- [57] F. Quéré, Y. Mairesse and J. Itatani: *Temporal characterization of attosecond XUV Fields*, J. Mod. Opt. **52**, 339 (2005)
- [58] Y. Mairesse and F. Quéré: *Frequency-resolved optical gating for complete reconstruction of attosecond bursts*, Phys. Rev. A **71**, 011401 (2005)
- [59] J. Gagnon, E. Goulielmakis and V. S. Yakovlev: *The accurate FROG characterization of attosecond pulses from streaking measurements*, Appl. Phys. B **92**, 25 (2008)
- [60] A. Siegman: *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, ISBN 0-19-855713-2 (1986)
- [61] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann and F. Krausz: *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy*, Nature **419**, 803 (2002)
- [62] M. Hofstetter, M. Schultze, M. Fiess, B. Dennhardt, A. Guggenmos, J. Gagnon, V. S. Yakovlev, E. Goulielmakis, R. Kienberger, E. M. Gullikson, F. Krausz and U. Kleineberg: *Attosecond dispersion control by extreme ultraviolet multilayer mirrors*, Opt. Express **19**, 1767-1776 (2011)
- [63] M. Hofstetter, A. Aquila, M. Schultze, A. Guggenmos, S. Yang, E. Gullikson, M. Huth, B. Nickel, J. Gagnon, V. S. Yakovlev, E. Goulielmakis, F. Krausz and U. Kleineberg: *Lanthanum-molybdenum multilayer mirrors for attosecond pulses between 80 and 130 eV*, New J. Phys. **13**, 063038 (2011)
- [64] A. Guggenmos, M. Jobst, M. Ossiander, S. Radünz, J. Riemensberger, M. Schäffer, A. Akil, C. Jakubeit, P. Böhm, S. Noever, B. Nickel, R. Kienberger and U. Kleineberg: *Chromium/scandium multilayer mirrors for isolated attosecond pulses at 145 eV*, Opt. Lett. **40**, 2846-2849 (2015)
- [65] C. N. Berglund and W. E. Spicer: *Photoemission studies of copper and silver*, theory Phys. Rev. **136**, A1030-44 (1964)
- [66] C. N. Berglund, W. E. Spicer: *Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment*, Phys. Rev. **136**, 1044-1064 (1964)
- [67] G. D. Mahan: *Excitons in Metals: Infinite Hole Mass*, Phys. Rev. **163**, 612 (1967)
- [68] J. Pendry: *Theory of Photoemission*, Surf. Science **57**, 679 (1976)
- [69] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Third Revised and Enlarged Edition, Springer Berlin Heidelberg (2003)
- [70] A. Kazansky and P. Echenique: *One-Electron Model for the Electronic Response of Metal Surfaces to Subfemtosecond Photoexcitation*, Phys. Rev. Lett. **102**, 177401 (2009)
- [71] E. V. Chulkov, V. M. Silkin and P. M. Echenique: *Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions*, Surface Science **437**, 330-352 (1999)

- [72] A. L. Cavalieri, N. Müller, Th. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltus Caronka, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz and U. Heinzmann: *Attosecond spectroscopy in condensed matter*, Supplementary information, Nature **449**, 1029-1032 (2007)
- [73] E. E. Krasovskii: *Attosecond spectroscopy of solids: Streaking phase shift due to lattice scattering*, Phys. Rev. B **84**, 195106 (2011)
- [74] C.-H. Zhang and U. Thumm: *Attosecond Photoelectron Spectroscopy of Metal Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **102**, 123601 (2009)
- [75] C. Lemell, B. Solleder, K. Tökési and J. Burgdörfer: *Simulation of attosecond streaking of electrons emitted from a tungsten surface*, Phys. Rev. A **79**, 062901 (2009)
- [76] E. E. Krasovskii, *Attosecond spectroscopy of solids: Streaking phase shift due to lattice scattering*, Phys. Rev. B **84**, 195106 (2011)
- [77] S. Neppl, R. Ernstorfer, A. L. Cavalieri, C. Lemell, G. Wachter, E. Magerl, E. M. Bothschafter, M. Jobst, M. Hofstetter, U. Kleineberg, J. V. Barth, D. Menzel, J. Burgdörfer, P. Feulner, F. Krausz and R. Kienberger: *Direct observation of electron propagation and dielectric screening on the atomic length scale*, Nature **517**, 342-346 (2015)
- [78] W. A. Okell, T. Witting, D. Fabris, C. A. Arrell, J. Hengster, S. Ibrahimkuty, A. Seiler, M. Barthelmess, S. Stankov, D. Y. Lei, Y. Sonnefraud, M. Rahmani, T. Uphues, S. A. Maier, J. P. Marangos and J. W. G. Tisch: *Temporal broadening of attosecond photoelectron wavepackets from solid surfaces*, Optica **2**, 383-387 (2015)
- [79] T. Uphues: *Assembly and Application of an Instrument for Attosecond-Time-Resolved Ionization Chronoscopy*, PhD Thesis, Bielefeld (2006)
- [80] A. Helmstedt: *Aufbau einer EUV-Beamline zur Erzeugung Hoher Harmonischer in Neon*, Diploma Thesis, Bielefeld (2007)
- [81] F. Siek: *Attosekunden zeitaufgelöste Photoemission an dem Van-der-Waals-Schichtkristall WSe<sub>2</sub>*, PhD Thesis, Bielefeld (2016)
- [82] R. Szipöcs, K. Ferencz, C. Spielmann and F. Krausz: *Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femtosecond lasers*, Opt. Lett. **19**, 201-203 (1994)
- [83] User's manual: Mirror-dispersion-controlled Ti:Sapphire Oscillator FEMTOSOURCE RAINBOW HP CEP (FEMTOLASERS PRODUKTIONS GMBH), V1.1
- [84] Manual (Version 3.3) zum fs-Multipass-Verstärker FEMTOPOWER COMPACT PRO der Fa. FEMTOLASERS PRODUKTIONS GMBH
- [85] D. Strickland and G. Mourou: *Compression of amplified chirped optical pulses*, Opt. Commun. **55**, 447 (1985)
- [86] T. Fuji, J. Rauschenberger, C. Gohle, A. Apolonski, T. Udem, V. S. Yakovlev, G. Tempea, T. W. Hänsch and F. Krausz: *Attosecond control of optical waveforms*, New J. Phys. **7**, 116 (2005)



- [87] User's manual: APS800 Amplifier Phase Stabilization (MENLO SYSTEMS GMBH), V1.61 (2006)
- [88] P. Bartz: *Experiments and simulations of the spectral phase of few-cycle fs-laser pulses during supercontinuum generation in a neon gas filled hollow core fiber*, PhD Thesis, Bielefeld (2014)
- [89] E. Marschewski: *Weisslichterzeugung in einer gasgefüllten Hohlaser*, M.Sc. Thesis, Bielefeld (2012)
- [90] L. Xu, C. Spielmann, F. Krausz and R. Szipöcs: *Ultrabroadband ring oscillator for sub-10-fs pulse generation*, Opt. Lett. **21**, 1259-1261 (1996)
- [91] F. Siek: *Persönliche Mitteilung*, Bielefeld (2012)
- [92] J. A. Becker, E. J. Becker and R. G. Brandes: *Reactions of Oxygen with Pure Tungsten and Tungsten Containing Carbon*, J. Appl. Phys. **32**, 411 (1961)
- [93] M. Bode, S. Krause, L. Berbil-Bautista, S. Heinze and R. Wiesendanger: *On the preparation and electronic properties of clean W(110) surfaces*, Surface Science **601**, 3308 (2007)
- [94] U. Heinzmann: *Persönliche Mitteilung*, Bielefeld (2017)
- [95] E. D. Palik: Handbook of Optical Constants of Solids **1** (1998)
- [96] W. Enns: *Persönliche Mitteilung*, Bielefeld (2017)
- [97] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range*, Surf. Interface Anal. **43**, 689-713 (2011)
- [98] F. Siek, S. Neb, P. Bartz, M. Hensen, C. Strüber, S. Fiechter, M. Torrent-Sucarrat, V. M. Silkin, E. E. Krasovskii, N. M. Kabachnik, S. Fritzsche, R. D. Muiño, P. M. Echenique, A. K. Kazansky, N. Müller, W. Pfeiffer and U. Heinzmann: *Angular momentum induced delays in solid state photoemission enhanced by intra-atomic interactions*, submitted, Science (2017)
- [99] N. M. Kabachnik: *Persönliche Mitteilung*, Bielefeld (2016)
- [100] A. Helmstedt: *Persönliche Mitteilung*, Bielefeld (2014)
- [101] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn: *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*, Nature **413**, 597-602 (2001)
- [102] G. Landolt, S. V. Ereameev, O. E. Tereshchenko, S. Muff, B. Slomski, K. A. Kokh, M. Kobayashi, T. Schmitt, V. N. Strocov, J. Osterwalder, E. V. Chulkov and J. Hugo Dil: *Bulk and surface Rashba splitting in single termination BiTeCl*, New J. Phys. **15**, 085022 (2013)
- [103] D. Harker: *The crystal structure of the tetradymite, Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S*, Z. Krist. **89**, 175-181 (1934)
- [104] A. N. Mansour, W. Wong-Ng, Q. Huang, W. Tang, A. Thompson and J. Sharp: *Structural characterization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> as a function of temperature using neutron powder diffraction and extended X-ray absorption fine structure techniques*, J. Appl. Phys. **116**, 083513 (2014)

- [105] J. R. Drabble and C. H. L. Goodman: *Chemical bonding in bismuth telluride*, J. Phys. Chem. Solids **5**, 142-144, (1958)
- [106] J. O. Jenkins, J. A. Rayne and R. W. Ure, Jr.: *Elastic Moduli and Phonon Properties of  $Bi_2Te_3$* , Phys. Rev. B **5**, 3171 (1972)
- [107] V. Wagner, G. Dolling, B. M. Powell and G. Landweher: *Lattice vibrations of  $Bi_2Te_3$* , Phys. Status Solidi (b) **85**, 311-317 (1978)
- [108] M. R. Thuler, R. L. Benbow and Z. Hurych: *Synchrotron-radiation photoemission study of the V-VI layered compounds  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ ,  $Sb_2Te_3$  and  $Sb_2Te_2Se$* , Chem. Phys. **71**, 265-270 (1982)
- [109] J. H. Dil: *Persönliche Mitteilung*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Schweiz (2015)
- [110] P. Larson and W. R. L. Lambrecht: *Electronic structure and magnetism in  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ , and  $Sb_2Te_3$  doped with transition metals (Ti–Zn)*, Phys. Rev. B **78**, 195207 (2008)
- [111] A. H. Li, M. Shahbazi, S. H. Zhou, G. X. Wang, C. Zhang, P. Jood, G. Peleckis, Y. Du, Z. X. Cheng, X. L. Wang, Y. K. Kuo: *Electronic structure and thermoelectric properties of  $Bi_2Te_3$  crystals and graphene-doped  $Bi_2Te_3$* , Thin Solid Films **518**, 57-60 (2010)
- [112] D. A. Shirley: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972)
- [113] A. Proctor and P. M. A. Sherwood: *Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy*, Anal. Chem. **54**, 13-19 (1982)
- [114] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sancheza and M. O. Vazquez-Lepe: *Practical methods for background subtraction in photoemission spectra*, Surf. Interface Anal. **46**, 897–905, (2014)
- [115] G. Landolt, S. V. Eremeev, O. E. Tereshchenko, S. Muff, B. Slomski, K. A. Kokh, M. Kobayashi, T. Schmitt, V. N. Strocov, J. Osterwalder, E. V. Chulkov and J. H. Dil: *Bulk and surface Rashba splitting in single termination  $BiTeCl$* . New J. Phys. **15**, 085022 (2013)
- [116] A. Crepaldi, L. Moreschini, G. Autès, C. Tournier-Colletta, S. Moser, N. Virk, H. Berger, Ph. Bugnon, Y. J. Chang, K. Kern, A. Bostwick, E. Rotenberg, O. V. Yazyev and M. Grioni: *Giant Ambipolar Rashba Effect in the Semiconductor  $BiTeI$* , Phys. Rev. Lett. **109**, 096803 (2012)
- [117] L. Moreschini, G. Autès, A. Crepaldi, S. Moser, J. C. Johannsen, K. S. Kim, H. Berger, Ph. Bugnon, A. Magrez, J. Denlinger, E. Rotenberg, A. Bostwick, O.V. Yazyev and M. Grioni: *Bulk and surface band structure of the new family of semiconductors  $BiTeX$  ( $X=I, Br, Cl$ )*, J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom. **201**, 115-120 (2015)
- [118] J. Lekner: *Reflection and refraction by uniaxial crystals*, J. Phys. Condens. Matter **3**, 6121-6133 (1991)
- [119] P. Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database:  $BiTeCl$ ,  $Bi_2Te_3$ ), Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials

- [120] P. R. Bevington, D. K. Robinson: *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, New York, McGraw-Hill (1992)
- [121] C. Runge: *Über die numerische Auflösung von Differentialgleichungen*, Math. Ann. **46**, 167-178 (1895)
- [122] K. Heun: *Neue Methoden zur approximativen Integration der Differentialgleichungen einer unabhängigen Veränderlichen*, Z. Math. Phys. **45**, 23-38 (1900)
- [123] W. Kutta: *Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen*, Z. Math. Phys. **46**, 435-453 (1901)
- [124] I. P. Rusinov, O. E. Tereshchenko, K. A. Kokh, A. R. Shakhmametova, I. A. Azarov and E. V. Chulkov: *Role of Anisotropy and Spin-Orbit Interaction in the Optical and Dielectric Properties of BiTeI and BiTeCl Compounds*, Jetp Lett. **101**, 563-568 (2015)
- [125] G. L. Tan, L. K. DeNoyer, R. H. French, M. J. Guittet and M. Gautier-Soyer: *Kramers-Kronig transform for the surface energy loss function*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **142**, 97-103 (2004)
- [126] W. Enns: *Raman- und Photolumineszenz-Spektroskopie an mechanisch exfolierten Mono- und Multilagenn des van-der-Waals-Kristalls WSe<sub>2</sub> sowie die Untersuchung der optischen Anisotropie durch winkelaufgelöste Ellipsometrie am Volumen-Kristall*, M.Sc. Thesis, Bielefeld (2017)
- [127] D. L. Greenaway, G. Harbeke: *Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys*, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1585-1604 (1965)
- [128] V. A. Greanya, W. C. Tonjes and Rong Liu: *Electronic structure of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> studied by angle-resolved photoemission*, Phys. Rev. B **62**, 16425 (2000)
- [129] H. J. Noh, H. Koh, S. J. Oh, J. H. Park, H. D. Kim, J. D. Rameau, T. Valla, T. E. Kidd, P. D. Johnson, Y. Hu and Q. Li: *Spin-orbit interaction effect in the electronic structure of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> observed by angle-resolved photoemission spectroscopy*, EPL **81**, 57006 (2008)
- [130] S. Fiedler, T. Bathon, S. V. Eremeev, O. E. Tereshchenko, K. A. Kokh, E. V. Chulkov, P. Sessi, H. Bentmann, M. Bode and F. Reinert: *Termination-dependent surface properties in the giant-Rashba semiconductors BiTeX (X=Cl, Br, I)*, Phys. Rev. B **92**, 235430 (2015)
- [131] K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose and Y. Tokura: *Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI*, Nature Mater. **10**, 521-526 (2011)
- [132] S. V. Eremeev, I. P. Rusinov, I. A. Nechaev and E. V. Chulkov: *Rashba split surface states in BiTeBr*, New J. Phys. **15**, 075015 (2013)
- [133] C. J. Butler, H. H. Yang, J. Y. Hong, S. H. Hsu, R. Sankar, C. I. Lu, H. Y. Lu, K. H. O. Yang, H. W. Shiu, C. H. Chen, C. C. Kaun, G. J. Shu, F. C. Chou and M. T. Lin: *Mapping polarization induced surface band bending on the Rashba semiconductor BiTeI*, Nat. Commun. **5**, 4066 (2014)

- [134] C. Tournier-Colletta, G. Autès, B. Kierren, Ph. Bugnon, H. Berger, Y. Fagot-Revurat, O. V. Yazyev, M. Grioni and D. Malterre: *Atomic and electronic structure of a Rashba  $p$ - $n$  junction at the  $BiTeI$  surface*, Phys. Rev. B **89**, 085402 (2014)
- [135] J. Javanainen, J. H. Eberly and Q. Su: *Numerical simulations of multiphoton ionization and above-threshold electron spectra*. Phys. Rev. A **38**, 3430 (1988)
- [136] C. A. A. de Carvalho and H. M. Nussenzveig: *Time delay*, Physics Reports **364**, 83-174 (2002)
- [137] F. Herman and S. Skillman: *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1963)
- [138] Y. Kohsaka, M. Kanou, H. Takagi, T. Hanaguri and T. Sasagawa: *Imaging ambipolar two-dimensional carriers induced by the spontaneous electric polarization of a polar semiconductor  $BiTeI$* , Phys. Rev. B **91** , 245312 (2015)
- [139] S. Fiedler, L. El-Kareh, S. V. Eremeev, O. E. Tereshchenko, C. Seibel, P. Lutz, K. A. Kokh, E. V. Chulkov, T. V. Kuznetsova, V. I. Grebennikov, H. Bentmann, M. Bode and F. Reinert: *Defect and structural imperfection effects on the electronic properties of  $BiTeI$  surfaces*, New J. Phys. **16** , 075013 (2014)
- [140] K. Ogawa, J. Azuma, K. Takahashi and M. Kamada: *Surface electronic structure of  $Bi_2Te_3$  (111) studied by high-resolution photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation*, Phys. Rev. B **85**, 165431 (2012)
- [141] M. P. Seah and W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, Surf. Interface Anal. **1**, 2-11 (1979)
- [142] S. J. Yun, S. M. Kim, K. K. Kim and Y. H. Lee: *A systematic study of the synthesis of monolayer tungsten diselenide films on gold foil*, Curr. Appl. Phys. **16**, 1216-1222 (2016)
- [143] C. Poellmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Porer, R. Bratschitsch, C. Schüller, T. Korn and R. Huber: *Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer  $WSe_2$* , Nat. Mater. **14**, 889-893 (2015)

## A Publikationen und Konferenzbeiträge

### Publikationen:

Fabian Siek, **Sergej Neb**, Peter Bartz, Matthias Hensen, Christian Strüber, Sebastian Fiechter, Miquel Torrent-Sucarrat, Vyacheslav M. Silkin, Eugene E. Krasovskii, Nikolay M. Kabachnik, Stephan Fritzsche, Ricardo Díez. Muiño, Pedro M. Echenique, Andrey K. Kazansky, Norbert Müller, Walter Pfeiffer and Ulrich Heinzmann: *Angular momentum induced delays in solid state photoemission enhanced by intra-atomic interactions*, submitted, Science (2017)

---

Fabian Merschjohann, **Sergej Neb**, Peter Bartz, Matthias Hensen, Christian Strüber, Sebastian Fiechter, Norbert Müller, Walter Pfeiffer and U. Heinzmann: *Delayed Core-Level Photoemission from the van der Waals Crystal WSe<sub>2</sub>*, Ultrafast Phenomena XIX, Springer Proceedings in Physics 162, 68-71, Springer Berlin (2015)

### Internationale Konferenzbeiträge

(der präsentierende Autor ist mit einem • gekennzeichnet):

• **Sergej Neb**, Christian Oberer, Walter Enns, Norbert Müller, J. Hugo Dil, Evgueni V. Chulkov, Nikolay M. Kabachnik, Pedro M. Echenique, Andrey K. Kazansky, Walter Pfeiffer and Ulrich Heinzmann: *Attosecond delays in the photoemission from the layered, centrosymmetric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and non-centrosymmetric BiTeCl crystals*, Ultrafast Surface Dynamics 10, Inzell (2017):

*Posterpräsentation ausgezeichnet mit “young researcher poster award”.*

---

• Andreas Gebauer, **Sergej Neb**, Ulrich Heinzmann, Andrey K. Kazansky and Walter Pfeiffer: *Impact of streaking field penetration, EUV pulse chirp, and initial state properties on attosecond time-resolved photoemission from solids*, Ultrafast Surface Dynamics 10, Inzell (2017)

---

Fabian Siek, **Sergej Neb**, Peter Bartz, Matthias Hensen, Christian Strüber, Sebastian Fiechter, Miquel Torrent-Sucarrat, Vyacheslav M. Silkin, Eugene E. Krasovskii, Nikolay M. Kabachnik, Stephan Fritzsche, Ricardo Díez Muiño, Pedro M. Echenique, Andrey K. Kazansky, Norbert Müller, • Walter Pfeiffer and Ulrich Heinzmann: *Intra-atomic delays in attosecond time-resolved solid state photoemission*, Ultrafast Surface Dynamics 10, Inzell (2017)

---

• **Sergej Neb**, Fabian Siek, Peter Bartz, Matthias Hensen, Christian Strüber, Christian Oberer, Walter Enns, Sebastian Fiechter, Miquel Torrent-Sucarrat, Vyacheslav M. Silkin, Eugene E. Krasovskii, Nikolay M. Kabachnik, Stephan Fritzsche, Ricardo Diez Muiño, Pedro M. Echenique, Andrey K. Kazansky, Norbert Müller, Walter Pfeiffer and Ulrich Heinzmann: *Attosecond intra-atomic delay in solid state photoemission*, Quantum Dynamics in Tailored Intense Fields, QUTIF Meeting, Dresden (2017)

---

• Walter Pfeiffer, **Sergej Neb**, Fabian Siek, Matthias Hensen, Sebastian Fiechter, Hugo Dil, Norbert Müller and Ulrich Heinzmann: *Attosecond Time-Resolved Streaking as Probe for Strong-Fields Effects in Layered Materials*, Quantum Dynamics in Tailored Intense Fields, QUTIF Annual Meeting, ALTES SCHLOSS DORNBURG (2016)

---

• **Sergej Neb**, Christian Oberer, Walter Enns, Norbert Müller, J. Hugo Dil, Evgueni V. Chulkov, Pedro M. Echenique, Walter Pfeiffer and Ulrich Heinzmann: *Attosecond Delays in the Photoemission from the Layered Crystals  $Bi_2Te_3$  and Non-Centrosymmetric  $BiTeCl$* , Ultrafast Surface Dynamics II O 94.5, DPG Regensburg (2016)

---

• Walter Enns, **Sergej Neb**, Sebastian Fiechter and Walter Pfeiffer: *Raman- and Photoluminescence Spectroscopy on few- and monolayered  $WSe_2$* , Fachverband Oberflächenphysik: 2D Materials beyond Graphene: TMDCs, Slicene and Relatives O 46.3, DPG Regensburg (2016)

---

**Sergej Neb**, Fabian Siek, Matthias Hensen, Sebastian Fiechter, Jan Hugo Dil, Norbert Müller, Walter Pfeiffer and • Ulrich Heinzmann: *New attosecond time-resolved photoemission experiments from surfaces of layered crystals*, Session IX: Atomic Probes, Symposium on Surface Science, Les Arcs, Frankreich (2015)

---

• Walter Pfeiffer, **Sergej Neb**, Fabian Siek, Matthias Hensen, Sebastian Fiechter, Hugo Dil, Norbert Müller and Ulrich Heinzmann: *Attosecond Time-Resolved Streaking as Probe for Strong-Fields Effects in Layered Materials*, Quantum Dynamics in Tailored Intense Fields, QUTIF Kickoff-Meeting, Hannover (2015)

---

**Sergej Neb**, Fabian Siek, Matthias Hensen, Sebastian Fiechter, Hugo Dil, Norbert Müller,  
• Walter Pfeiffer and Ulrich Heinzmann: *Attosecond delays in the photoemission from layered materials*, Ultrafast Electron Dynamics at Surfaces and Interfaces O 96.5, DPG Berlin (2015)

---

• Ulrich Heinzmann, Fabian Merschjohann, **Sergej Neb**, Peter Bartz, Matthias Hensen, Christian Strüber, Sebastian Fiechter, Norbert Müller and Walter Pfeiffer: *Attosecond time resolved and delayed core level photoemission from the first layer of the van-der-Waals crystal WSe<sub>2</sub>*, Ecross (2014)

---

Fabian Merschjohann, **Sergej Neb**, Peter Bartz, Matthias Hensen, Christian Strüber, Sebastian Fiechter, Norbert Müller, • Walter Pfeiffer and Ulrich Heinzmann: *Delayed Core-Level Photoemission from the van der Waals Crystal WSe<sub>2</sub>*, 19th International Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest, Optical Society of America paper 10. Thu.B.3, (2014)

---

• **Sergej Neb**, Fabian Merschjohann, Peter Bartz, Matthias Hensen, Christian Strüber, Norbert Müller, Walter Pfeiffer and Ulrich Heinzmann: *Attosecond time resolved photoemission on solid surfaces*, O 62.11, DPG Dresden (2014)





## B Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am Lehrstuhl für Molekül- und Oberflächenphysik der Universität Bielefeld unter der Leitung von Prof. Dr. DrSc. h.c. Ulrich Heinzmann angefertigt, dem ich hiermit einen ganz besonderen Dank aussprechen möchte. Nicht nur für die Überlassung des überaus interessanten Themas sondern auch für die zahlreich geführten und richtungsweisenden Diskussionen bin ich Ihnen zu einem großen Dank verpflichtet. Insbesondere von Ihrem beeindruckendem Wissen, speziell im Bereich der Spin- und Zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie, habe ich umfangreich profitieren können, was maßgeblich zu dem Erfolg der vorliegenden Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. Walter Pfeiffer danke ich gleichermaßen für die fruchtbaren Diskussionen sowie Anregungen in den wöchentlichen Seminarsitzungen. Durch sein Vertrauen konnte ich mich ungehindert im Labor entwickeln und habe dadurch schon relativ früh Fähigkeiten entwickeln können, die notwendig zur Durchführung dieser Experimente waren. In diesem Zusammenhang freue ich mich auf die zukünftige Zusammenarbeit im QUTIF-Projekt!

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Norbert Müller bedanken, die Zusammenarbeit vor allem im Rahmen der Bachelor- und Masterarbeit ist mir sehr positiv in Erinnerung geblieben. Von der Ideenentwicklung ausgeklügelter Mechaniken, über das Anfertigen von CAD-Zeichnungen bis zur gemeinsam verbrachten Zeit im Labor wird mir immer in Erinnerung bleiben. Sie haben meine Entwicklung in Bielefeld positiv geprägt und dafür möchte ich mich bedanken!

Prof. Dr. Jan Hugo Dil danke ich für die Zurverfügungstellung der Schichtkristalle sowie den hochaufgelösten XPS-Messungen und für die netten Diskussionen im Rahmen der Besuche in Bielefeld. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Stefan Muff bedanken, der für uns ausnahmslos immer und schnell XPS-Messungen an den Schichtkristallen durchgeführt hat.

Prof. Dr. Nikolay Kabachnik danke ich für die interessanten Diskussionen und den theoretischen Berechnungen der atomaren Verzögerungszeiten im Rahmen der EWS-Theorie.

Ein ganz besonderer Dank gilt Christian Oberer, meinem ehemaligem Arbeitskollegen und guten Freund. Er hat mich bei den zahlreichen Nachtschichten im Labor nicht nur bei den Messungen unterstützt, sondern sich vor allem um meine Sicherheit und mein Wohlergehen gekümmert. Ich werde diese Zeit niemals vergessen!

Ein großer Dank gilt an dieser Stelle auch Walter Enns für die Berechnungen der optischen Parameter der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien. Durch sein großes Interesse an der attosekunden-zeitaufgelösten Streaking-Spektroskopie haben wir zahlreiche interessante und fruchtbare Diskussionen geführt.

Meinem ehemaligen Arbeitskollegen Fabian Siek danke ich für die vielen gemeinsam verbrachten Laborstunden. Aber vorallem die Nachtschichten im Rahmen der WSe<sub>2</sub>-Experimente werden mir immer in Erinnerung bleiben.

Christian Meier danke ich für die Instandhaltung der Laborcomputer und für die interessanten Gespräche im Büro, sein weitreichendes Wissen habe ich immer sehr zu schätzen gewusst.

Auch möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Molekül- und Oberflächenphysik für die Hilfsbereitschaft und den zahlreichen Diskussionen bedanken. Ich habe mich hier immer sehr wohl gefühlt und werde die gemeinsame Zeit nicht so schnell vergessen! Insbesondere die gemeinsamen Ausflüge werden mir immer in Erinnerung bleiben.

Ein großer Dank gebührt meiner Familie, von der ich bis zuletzt in allen Belangen Unterstützungen erhalten habe und die mich stets bis zuletzt motiviert hat. Insbesondere möchte ich mich hiermit ausdrücklich bei meiner Freundin Ella Siemens bedanken, ohne deiner Unterstützung wäre die Fertigstellung dieser Arbeit nicht in diesem Zeitrahmen möglich gewesen. Auch die intensive Laborzeit, in der wir uns manchmal wochenlang bedingt durch die Nachtschichten kaum gesehen haben, hast du einfach bedingungslos und mit großer Selbstverständlichkeit hingenommen. Hierfür möchte ich mich von ganzen Herzen bei dir bedanken!

## **C Erklärung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass mir die geltende Promotionsordnung der Fakultät für Physik bekannt ist. Die vorliegende Dissertation wurde bis auf die dem Aufgabensteller bekannten Hilfen selbstständig und unter Angabe aller benutzten Hilfsmittel und Quellen angefertigt, keine Textabschnitte Dritter oder eigener Prüfungsarbeiten wurden ohne Kennzeichnung übernommen. Dritte haben weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Vermittlungstätigkeiten oder für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Zustandekommen oder dem Inhalt der Dissertation stehen. Die Dissertation sowie wesentliche Teile davon wurden nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht. Weder die gleiche, noch in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung wurde bei einer anderen Hochschule als Dissertation vorgelegt.

Bielefeld, 31.07.2017

(Sergej Neb)



