

Grigorios Tsilimis

**Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung
für die Photoelektronenspektroskopie:
Untersuchungen zur Mehrelektronen-Anregung von CO/Pt(111)**

2003

Experimentelle Physik

**Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung
für die Photoelektronenspektroskopie:
Untersuchungen zur Mehrelektronen-Anregung von CO/Pt(111)**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Grigorios Tsilimis
aus Bielefeld

– 2003 –

Dekan:	Prof. Dr. H. Zacharias
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H. Zacharias
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. M. Donath

Tag der mündlichen Prüfung(en):	2. 2. und 3. 2. 2004
Tag der Promotion:	3. 2. 2004

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Hintergrund	5
1.1 Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung	5
1.2 Elektronische Struktur von Materie	11
1.3 Photoelektronenspektroskopie	15
2 Experimentelles	35
2.1 Der Femtosekundenlaser	36
2.2 Ergebnisse der HHG-Erzeugung	39
2.3 Die UPS-Anlage	52
2.4 Präparation der Proben	60
2.4.1 Pt(111)	60
2.4.2 $c(4\times 2)$ -2CO/Pt(111)	67
2.4.3 Ni(111) und $p(2\times 2)$ -O/Ni(111)	69
3 Feinstruktur in der Sekundärelektronenemission von Pt(111)	70
3.1 Spektren der sauberen Pt(111)-Oberfläche	71
3.2 Sekundäremission	75
3.3 Berechnung der Sekundäremission	77
3.4 Einfluss von Adsorbaten	80
3.5 IPE-Rechnungen	81
3.6 Zusammenfassung	83

4 Resonanzen in der Photoemission von CO/Pt(111)	86
4.1 UPS von c(4×2)-2CO/Pt(111)	87
4.2 Die $(4\sigma)^{-1}$ - und $(5\sigma)^{-1}$ -Resonanz	89
4.3 Die $(1\pi)^{-1}$ -Resonanz	96
4.4 Zusammenfassung	103
Zusammenfassung und Ausblick	105
Literaturverzeichnis	108
Eigene Publikationen und Konferenzbeiträge	123

Einleitung

Die Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörperoberflächen und besonders von adsorbierten Molekülen ist eine der zentralen Aufgaben der Oberflächenphysik. Die Kenntnis der elektronischen Eigenschaften von Oberflächen und Grenzflächen ist Voraussetzung für das Verständnis einer Reihe von wissenschaftlich und technologisch wichtigen Prozessen wie beispielsweise der Desorption oder der heterogenen Katalyse [1, 2]. Der zeitliche Verlauf von Reaktionen, die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung sowie die Dynamik des Energietransfers ist Gegenstand von Untersuchungen, bei denen sowohl besetzte als auch unbesetzte elektronische Zustände beteiligt sind. Oberflächenexperimente haben sich zur Untersuchung der elementaren Prozesse bei der Adsorption und der Desorption von Molekülen an Oberflächen und bei chemischen Reaktionen etabliert.

Neben anderen Oberflächen-Analyseverfahren wie beispielsweise der Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM, Scanning Tunnelling Microscopy) oder Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, Low Energy Electron Diffraction) ist die Photoelektronenspektroskopie eine der wichtigsten Methoden zum Studium der Struktur und Zusammensetzung von Oberflächen [3]. Sie erschließt die elektronische Struktur und unter geeigneten Bedingungen auch die geometrische Struktur von Festkörpern im Inneren und an deren Oberfläche. Photoelektronenspektren enthalten aufgrund der elementarspezifischen Bindungsenergien der Elektronen zum einen Informationen über die Zusammensetzung der Proben. Zum anderen sind aufgrund von bindungsspezifischen chemischen Verschiebungen der Bindungsenergien auch Aussagen über den Bindungszustand möglich. Als Lichtquellen für die Photoelektronenspektroskopie werden zum einen kontinuierlich bei einer Wellenlänge arbeitende Labor-Quellen wie beispielsweise Resonanzlampen oder Röntgenröhren verwendet. Zum anderen stellen Synchrotron-

Einleitung

Strahlungsquellen über weite Bereiche durchstimmbare Strahlung zur Verfügung [4]. Dabei handelt es sich um Großanlagen, deren Betrieb einen hohen Aufwand darstellt.

Die Entwicklung kleiner und kompakter Femtosekunden-Lasersysteme erlaubt die Erzeugung von Laserpulsen im Labor mit einer Dauer von wenigen Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) und Energien von einigen mJ pro Puls sowie Wiederholraten im kHz-Bereich [5,6]. Im fokussierten Strahl solcher Laser wird leicht eine Intensität von über 10^{13} W/cm^2 erreicht, die aufgrund der nichtlinearen Wechselwirkung mit einem Edelgas zur Frequenzkonversion ausreicht. Ab einer Intensität von etwa 10^{13} W/cm^2 werden sogenannte Harmonische hoher Ordnung abgestrahlt [7]. Dabei handelt es sich um kohärente sowie gepulste Strahlung mit Pulsdauern im Bereich der Dauern der anregenden Pulse oder sogar kürzer. Ihre Frequenz ist ein ungeradzahliges Vielfaches der Frequenz des eingestrahnten Laserfelds. Das Spektrum der so erzeugten Pulse reicht vom Vakuum-ultravioletten Spektralbereich (VUV) mit Photonenenergien oberhalb von $h\nu \approx 10 \text{ eV}$ über den extremen ultravioletten Spektralbereich (XUV) zwischen $h\nu \approx 30 \text{ eV}$ und 250 eV bis in den Bereich der weichen Röntgenstrahlung oberhalb von $h\nu = 250 \text{ eV}$, mit den höchsten erzeugten Energien bei $h\nu \approx 0,5 \text{ keV}$ [8,9]. Unter geeigneten Bedingungen können XUV-Pulse mit Dauern im Attosekunden-Bereich ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) erzeugt werden [10].

Die Vorteile des Einsatzes einer Quelle Harmonischer hoher Ordnung in der Photoelektronenspektroskopie sind in ersten Experimenten von Haight und Peale (1993) demonstriert worden [11]. Jedoch wurden wenige weitere Experimente durchgeführt und erst in jüngster Zeit gewinnt diese Art von Experimenten an Bedeutung, da aufgrund der zeitlichen Struktur der XUV-Pulse die Elektronen-Dynamik schneller Prozesse wie beispielsweise der Augeremission zugänglich wird [12,13]. Harmonische hoher Ordnung sind die ideale Strahlungsquelle für die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie im ultravioletten Spektralbereich bis zum Bereich weicher Röntgenstrahlung mit einer Auflösung im Femtosekundenbereich.

Bei der Photoemission ausgelöste Elektronen werden detektiert und in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, der Polarisierung sowie der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts deren Emissionswinkel, deren Spin und deren Energie gemessen. Zur Bestimmung der Energie kommen unterschiedliche Typen von Spektrometern zum Einsatz, die elektrostatisch arbeiten (wie beispielsweise das Kugelspektrometer) oder auf der Messung der

Flugzeit von Elektronen durch eine gegebene Strecke beruhen (sogenanntes Flugzeit-spektrometer). Letztere können nur an gepulsten Strahlungsquellen eingesetzt werden, da für die Flugzeitmessung ein definierter Startzeitpunkt erforderlich ist. Durch Analyse der winkel- und polarisationsabhängigen Photoemission und unter Ausnutzung der Impuls- und Energieerhaltung wird auf den Zustand der Elektronen im Festkörper und an der Oberfläche sowohl vor als auch nach der Photoanregung geschlossen. Die winkelaufgelöste Photoemission hat sich zu einer Standardmethode entwickelt, mit der sehr viele Eigenschaften von Oberflächen charakterisiert werden können [14].

Die durch die Absorption von Photonen im Festkörper angeregten Elektronen unterliegen auf ihrem Weg zur Oberfläche und beim Durchqueren der Oberfläche inelastischen Streuprozessen [15]. Daher wird in den Photoemissionsspektren neben der Struktur, die auf ungestreute Elektronen zurückzuführen ist, ein in der Regel strukturloser Untergrund beobachtet, der sich aus sogenannten Sekundärelektronen zusammensetzt. Diesem Untergrund kann eine Struktur überlagert sein, die von unbesetzten elektronischen Zustände herrührt [16]. Darüber hinaus spielen in der Photoemission bei der Anregung der Elektronen in einem Festkörper auch Mehrelektronen-Prozesse wie beispielsweise Mehrfachanregung, Wechselwirkung mehrerer Anregungskanäle oder unterschiedliche Endzustandskonfigurationen eine wichtige Rolle [17].

Auf Übergangsmetallen adsorbiertes CO ist ein Modellsystem für die Chemisorption an Oberflächen [18, und Referenzen darin] und ist daher schon intensiv untersucht worden. Dennoch ist die elektronische Struktur des adsorbierten CO noch nicht vollständig aufgeklärt und wird gegenwärtig diskutiert [19–21].

Ziel dieser Arbeit war es, diese neuartige auf der Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung beruhende XUV-Strahlungsquelle zu entwickeln und für Photoelektronenspektroskopie Experimente nutzbar zu machen. Dazu wurde eine XUV-Quelle aufgebaut und die erzeugte Strahlung mit Hilfe eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Monochromators charakterisiert [22]. Es wurde eine Ultrahochvakuum-Kammer aufgebaut, in der an sauberen und an adsorbatbedeckten Oberflächen Experimente unter Einsatz der lasergenerierten XUV-Strahlung durchgeführt wurden [23].

Zum einen wurde die saubere Pt(111)-Oberfläche untersucht. Dabei wurden im Sekundärelektronenuntergrund der Spektren bisher unbekannte Strukturen gefunden, die unterstützt durch Rechnungen auf Oberflächenresonanzen zurückgeführt wurden [24].

Einleitung

Zum anderen wurde der Photoemissionsquerschnitt der $\text{CO}(4\sigma)^{-1}$ -, $\text{CO}(5\sigma)^{-1}$ - und $\text{CO}(1\pi)^{-1}$ -Emission von $c(4\times 2)\text{-2CO/Pt}(111)$ untersucht. Dabei wurde erstmals eine Resonanz im Photoemissionsquerschnitt der $(1\pi)^{-1}$ -Emission beobachtet, die auf eine Mehrelektronen-Wechselwirkung bei der Anregung schließen lässt [25]. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern neue Beiträge zum Verständnis der elektronischen Struktur und der Anregung von Zuständen sowohl an der sauberen als auch an der CO-bedeckten Platinoberfläche.

1 Hintergrund

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur der sauberen und mit Kohlenmonoxid (CO) bedeckten Platinoberfläche untersucht. Das dabei eingesetzte Untersuchungsverfahren war die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie im ultravioletten Spektralbereich (ARUPS, Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Die für die Messung benötigte Strahlung im extremen ultravioletten Spektralbereich (XUV) wurde durch die Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung (HHG, High-Order Harmonic Generation) mit Femtosekunden-Laserpulsen in Edelgasen bereitgestellt.

Von theoretischem Interesse sind daher zwei Themenbereiche: Zum einen die elektronische Struktur von Festkörpern in ihrem Innern und an ihrer sauberen und adsorbatbedeckten Oberfläche. Zum anderen die Licht-Materie-Wechselwirkung. Zunächst wird auf die nichtlineare Wechselwirkung von intensiver Laserstrahlung mit Atomen eingegangen, die zur Erzeugung von Harmonischen hoher Ordnung führt. Im Anschluss daran wird die elektronische Struktur von Festkörpern, Festkörperoberflächen und Adsorbaten vorgestellt und Verfahren zu deren Berechnung diskutiert. Auf den Photoemissionsprozess und die Berechnung von Photoemissionsspektren wird nachfolgend eingegangen.

1.1 Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung

Die Entwicklung von kompakten Femtosekunden-Lasersystemen ermöglicht die Erzeugung von Harmonischen hoher Ordnung (HHG, High-Order Harmonic Generation) im Labor. Dabei handelt es sich um gepulste Strahlung, die vom extremen ultravioletten Spektralbereich bis hin zum Bereich der weichen Röntgenstrahlung reicht [8,9,26] und mit Konversionseffizienzen größer als 10^{-6} erzeugt werden kann [27]. Ausgehend von

1 Hintergrund

ihrer ersten Anwendung in der Photoelektronenspektroskopie [11, 28–31] sind Harmonische hoher Ordnung als Quelle für zeitaufgelöste Experimente sowohl an reinen [32–34] als auch an adsorbatbedeckten Oberflächen [35–37], wie auch in der Gasphase [38] verwendet worden. Der Einsatz der HHG, die unter geeigneten Bedingungen Pulse mit Dauern von wenigen 100 as liefert, ist in zeitaufgelösten Experimenten demonstriert worden [10, 12, 13]. Darüberhinaus wurden Harmonische hoher Ordnung auch in Fluoreszenz-Experimenten eingesetzt [39]. Da die HHG mit Femtosekunden-Laserpulsen auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde, wird im Folgenden kurz auf die Beschreibung, Erzeugung und Charakterisierung von ultrakurzen Laserpulsen im Femtosekundenbereich eingegangen und danach der Prozess der Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung beschrieben [7].

Ultrakurze Laserpulse Das elektrische Feld $E(t)$ eines ultrakurzen Laserpulses lässt sich durch die Superposition einer großen Zahl ebener Wellen (Fourierintegral) der Frequenz ω beschreiben [40–42]:

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{i\varphi(\omega)} e^{i\omega t} d\omega, \quad (1.1)$$

worin $E(\omega)$ die Amplitude und $\varphi(\omega)$ die Phase des komplexen Spektrums $S(\omega) = E(\omega)e^{i\varphi(\omega)}$ des Feldes $E(t)$ ist. Es ist ein umso breiteres Spektrum zur Erzeugung von Pulsen notwendig, je kürzer die Dauer des entsprechenden Pulses sein soll [43]. Für einen Laserpuls mit einer Dauer von 30 fs ist beispielsweise bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm eine spektrale Breite von mindestens 30 nm notwendig.

Die Phase $\varphi(\omega)$ des elektrischen Feldes kann in eine Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \varphi(\omega) &= \varphi(\omega_0) + \varphi'(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\varphi''(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^2 + \\ &\quad + \frac{1}{6}\varphi'''(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (1.2)$$

wobei ω_0 die Trägerfrequenz des Feldes ist. Der Term $\varphi'(\omega_0)$ beschreibt die Verzögerung des gesamten Wellenpakets (GD, Group Delay) und ist über die zurückgelegte Strecke mit der Gruppengeschwindigkeit verknüpft. Der Term $\varphi''(\omega_0)$ beschreibt das

Zerfließen des Wellenpakets (GDD, Group Delay Dispersion), d. h. das Auseinanderlaufen der einzelnen Wellen. Der dritte Term wird TOD (Third Order Dispersion) genannt. Wenn sich ein Laserpuls in einem linearen Medium ausbreitet, tritt Dispersion auf. Diese kann durch eine entsprechende Änderung der Phase der einzelnen Wellen beschrieben werden. Die Kontrolle der Dispersion und deren gezielte Beeinflussung durch geeignete Optiken [44] sind wesentlich für die Erzeugung, Verstärkung und Anwendung ultrakurzer Pulse [41, 45–48].

Zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein [7, 42]. Zum einen muss ein Lasermedium verwendet werden, das eine breitbandige Verstärkung unterstützt. Je breiter das unterstützte Spektrum ist, desto kürzere Pulse können erzeugt werden. Es wird neben anderen Festkörper-Lasermedien [49] vor allem mit Titan dotierter Saphir ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$, kurz Ti:Sa) verwendet. Ihn zeichnet neben den hervorragenden thermischen und mechanischen Eigenschaften besonders ein Verstärkungsbereich zwischen 650 und 1100 nm aus [50, 51]. Dies entspricht theoretisch einer unterstützten Pulsdauer von weniger als 4 fs. Experimentell wurden mit auf Ti:Sa basierenden Oszillatoren Pulsdauern von etwa 5 fs realisiert [52, 53]. Zum anderen müssen die einzelnen Wellen phasenrichtig überlagert werden, damit durch konstruktive Interferenz ein kurzer Puls entsteht. Das Prinzip der Femtosekunden-Pulserzeugung beruht auf der aktiven oder passiven Kopplung einer großen Zahl der in einem Laserresonator umlaufenden Moden [41–43, 46, 54]. In Ti:Sa-Oszillatoren wird meist das passive Kerr-Lens Modelocking (KLM) verwendet, das von Spence *et al.* (1991) entdeckt wurde [55]. Bei diesem Verfahren wurden zur resonatorinternen Dispersions-Kontrolle Prismen eingesetzt [56]. Stingl *et al.* (1994) setzten erstmalig dielektrische Spiegel zur Kompensation der resonatorinternen Dispersion ein [57], um Pulse einer Dauer von weniger als 10 fs zu erzeugen [58]. Derartige Oszillatoren liefern Femtosekunden-Laserpulse mit einer Energie von einigen 10 nJ pro Puls und Repetitionsraten im 100 MHz-Bereich [7, 48].

Zur Verstärkung der Pulse eines Ti:Saphir-Oszillators auf einige mJ bis hin zu mehreren J pro Puls [59] wird die sogenannte Chirped Pulse Amplification (CPA, [60]) eingesetzt, die ebenfalls Ti:Saphir als Lasermedium verwendet [61]. Dabei werden die zu verstärkenden Laserpulse zunächst auf einige 10 bis 500 ps zeitlich gestreckt, verstärkt und anschließend wieder auf ihre ursprüngliche Dauer im Femtosekundenbereich komprimiert. Nichtlineare Effekte, wie beispielsweise die Selbstfokussierung, die mit der hohen Intensität der Pulse in den verwendeten Lasermedien und Opti-

1 Hintergrund

ken des Verstärkers einhergeht und zu deren Zerstörung führen kann, können dadurch vermieden werden. Zum Strecken und Komprimieren der Pulse werden sowohl Gitter-Anordnungen [62–64] als auch Kombinationen von Materialdispersion mit Prismen und sogenannten gechirpten Spiegeln verwendet [5,65]. Durch Verbreiterung des Spektrums der verstärkten Pulse und durch Kompression der Pulse können mit auf Ti:Saphir basierenden Oszillator/Verstärker Lasersystemen intensive Laserpulse im TW-Bereich mit 5 fs Pulsdauer erzeugt werden [66].

Die zeitliche Struktur von Femtosekunden-Laserpulsen kann nur durch Femtosekunden Laserpulse selbst charakterisiert werden, da natürlicherweise keine Messverfahren mit einer kürzeren Dauer zu deren Vermessung zur Verfügung stehen [41]. Für die Vermessung werden vorzugsweise verschiedene Formen von Autokorrelationsverfahren eingesetzt, für die ein Femtosekunden-Laserpuls mit seiner eigenen Kopie zeitversetzt in einem nichtlinearen Medium überlagert wird. Eine einfache Autokorrelation [67] ist allerdings nur bedingt aussagekräftig, da sie nur begrenzte Information über den zeitlichen Verlauf der Pulse liefert [68]. Zur vollständigen Charakterisierung der zeitlichen Struktur von Femtosekunden-Laserpulsen wurden daher Verfahren entwickelt, die sowohl den zeitlichen Verlauf der Amplitude als auch der Phase liefern. Darunter ist das FROG-Verfahren (Frequency Resolved Optical Gating [69–71]) und die SPIDER-Methode (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-Field Reconstruction [72]).

HHG-Erzeugung Das elektrische Feld des Lichts induziert beim Durchgang durch Materie eine Polarisation $P(E)$, die sich für kleine Intensitäten in eine Taylor-Reihe

$$P(E) = \epsilon_0 \chi(E) E \tag{1.3}$$

$$= \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots + \chi^{(n)} E^n + \dots) \tag{1.4}$$

entwickeln lässt [73]. Darin sind χ^n die nichtlinearen Suszeptibilitäten n ter Ordnung und $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-10}$ As/Vm die Vakuumpermeabilität. Die induzierte Polarisation strahlt ihrerseits elektromagnetische Wellen ab. Damit werden nichtlineare, optische Effekte bei Intensitäten bis zu 10^{13} W/cm², wie sie beispielsweise bei der Frequenzverdoppelung oder der Selbstphasenmodulation auftreten, beschrieben [73–75]. In der Nähe von Resonanzen und bei höheren Intensitäten versagt allerdings die Näherung

und die beobachteten Effekte können nicht mehr als kleine Störung des inneratomaren Coulombfelds angesehen werden.

Die Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung mit Femtosekunden-Laserpulsen bei Intensitäten von mehr als $10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$ ist sowohl experimentell untersucht [76–79] als auch theoretisch beschrieben worden [80–82]. Mit einem semiklassischen Modell wird die Emission von Harmonischen hoher Ordnung durch die Bewegung eines einzelnen aktiven Elektrons in drei Schritten beschrieben [81,83]. In Abbildung 1.1 ist das Drei-Schritt-Modell dargestellt. Im Rahmen dieses Modells wird angenommen, dass

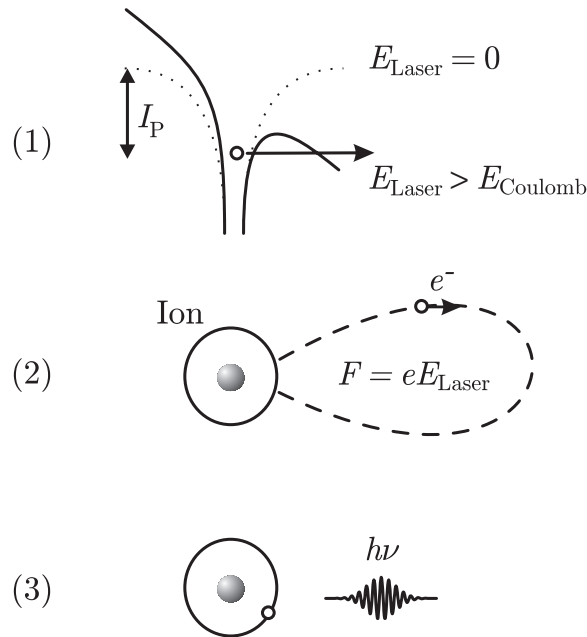


Abbildung 1.1: Drei-Schritt-Modell der Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung.

(1): Ionisation des Atoms im starken Laserfeld durch Tunneln eines Elektrons durch die vom Laserfeld und dem Coulombpotential des Atoms geformte Barriere. (2): Beschleunigung des freien Elektrons im elektromagnetischen Feld des Lasers. (3): Rekombination und Abstrahlen eines XUV-Photons. Die Energie des Photons $h\nu$ ist die Summe der kinetischen Energie des Elektrons und des Ionisierungspotentials I_P des Atoms.

das Elektron im ersten Schritt durch die vom anziehenden Coulombpotential und dem Laserfeld geformte Barriere tunnelt. Im zweiten nimmt das quasi freie Elektron kinetische Energie im elektromagnetischen Feld des Lasers auf und wird nach einer halben Oszillation des Laserfelds wieder zu seinem Ion zurück beschleunigt. Im dritten Schritt kann nun das Elektron mit einer geringen Wahrscheinlichkeit mit dem Ion rekombinie-

1 Hintergrund

ren und dabei die Ionisierungsenergie und die im Laserfeld gewonnene kinetische Energie in Form eines energiereichen Photons abgeben. Da sich dieser Prozess periodisch für viele Atome im treibenden Laserfeld wiederholt, werden ungeradzahlige Vielfache der Frequenz des eingestrahnten Lichts, sogenannte Harmonische, abgestrahlt. Da die abgestrahlten Frequenzen eine über 300fach höhere Frequenz als die eingestrahnten Frequenz haben können [26], werden sie als Harmonische *hoher Ordnung* bezeichnet.

Die bei der Rekombination emittierten Photonen haben eine Energie von

$$E_{\text{Ph}} = n \hbar \omega, \quad (1.5)$$

wobei ω die Frequenz des eingestrahnten elektromagnetischen Feldes und n eine ungerade ganze Zahl ist. Die Intensität der einzelnen Harmonischen fällt zu höheren Energien zunächst schnell ab, um dann über einen großen Bereich hinweg konstant zu bleiben (sogenannter Plateaubereich). In einem Wechselfeld ist die mittlere Energie eines Elektrons gegeben durch die sogenannte ponderomotive Energie (in eV)

$$U_{\text{P}} = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega^2} = 9,337 \cdot 10^{-14} \cdot I[\text{W}/\text{cm}^2] \lambda^2[\mu\text{m}] \cdot \text{eV}, \quad (1.6)$$

worin E die Feldstärke des eingestrahnten Feldes, e die Ladung und m_e die Masse des Elektrons, I die Intensität des Feldes und λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ist [84]. Die maximale Photonenenergie $E_{\text{HHG}}^{\text{max}}$, die emittiert werden kann, ist durch

$$E_{\text{HHG}}^{\text{max}} = I_{\text{P}} + 3,17 \cdot U_{\text{P}} \quad (1.7)$$

gegeben, worin I_{P} das Ionisierungspotential des Atoms ist, das bei der Erzeugung eingesetzt wird. Ursache für diese sogenannte „cut-off“-Energie ist, dass Elektronen mit einer höheren kinetischen Energie keine geschlossenen Bahnen vollführen und daher nicht mehr mit dem Ion rekombinieren können [80,81]. Eine Grenze für die Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung ist durch die maximal erreichbare Feldstärke gegeben, bevor das Medium ionisiert wird, in dem die Erzeugung stattfindet. Freie Ionen verändern den Brechungsindex und führen zu unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten der eingestrahnten zur erzeugten Welle. Daher werden Edelgase eingesetzt. Sie haben ein großes Ionisierungspotential und ermöglichen deswegen eine hohe Feldstärke und damit auch eine hohe ponderomotive Energie [7]. Eine weitere Möglichkeit, ho-

he Intensitäten bei gleichzeitig geringer Ionisierung des Mediums zu erreichen, ist die Verwendung von intensiven Laserpulsen mit weniger als 10 fs Pulsdauer [9].

Bei der Erzeugung spielen Propagationseffekte, Selbstabsorption, die Fokussierung sowie der Phasenverlauf der verwendeten Pulse eine wichtige Rolle und beeinflussen die Intensität und auch die Wellenlänge der abgestrahlten Harmonischen [27, 85, 86]. Zur Kontrolle der Ausbreitungseffekte werden beispielsweise Kapillaren eingesetzt [87–89]. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass geeignete Bedingungen zur Erzeugung von Harmonischen mit Pulsdauern im Attosekunden-Bereich führen [10, 12, 13].

1.2 Elektronische Struktur von Materie

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Atomen und auch die Struktur von Molekülen, Festkörpern und Oberflächen werden im wesentlichen von deren elektronischer Struktur bestimmt. Diese kann ausgehend von der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen und den positiv geladenen Atomkernen und unter Berücksichtigung des Spins beschrieben werden.

Im Gegensatz zu Atomen und kleinen Molekülen wird die elektronische Struktur von Festkörpern durch die Wechselwirkung einer großen Anzahl von Atomen und deren periodischer Anordnung bestimmt [90]. Wenn einzelne Atome zusammengebracht werden, um ein Molekül bzw. einen Festkörper zu bilden, dann spalten und verschieben sich deren diskrete elektronische Energieniveaus [91, 92]. Die Energieniveaus liegen umso dichter, je mehr Atome zusammenkommen. In einem Festkörper bilden sich sogenannte Bänder aus, die sich aus einer großen Anzahl dicht beieinander liegender Zustände zusammensetzen. In der theoretischen Beschreibung dieser Bänder wird eine periodische Anordnung der Atome in einem Kristallgitter angenommen. Daraus folgt unter anderem, dass sich die Bandstruktur vereinfacht und durch eine auf die sogenannte Brillouinzone reduzierte Bandstruktur beschreiben lässt.

Elektronische Struktur von Molekülen Die Position der Energieniveaus und die Form der dazugehörenden Orbitale eines Moleküls lassen sich aus der energetischen Position der Niveaus und der Form der Orbitale der isolierten Atome ableiten. Für die Konstruktion von Molekülorbitalen (MO) werden bei der einfachsten Näherung, der

1 Hintergrund

sogenannten LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals), Linearkombination von Atomorbitalen (AO) verwendet [91]. Beispielhaft ist dies in Abbildung 1.2 für das CO-Molekül dargestellt. Es können nur Orbitale mit derselben Symmetrie wechselwirken und zu Molekülorbitalen führen. Die resultierenden MO können ebenfalls hinsichtlich ihrer Symmetrie klassifiziert werden [91]. In Abbildung 1.3 wird dies verdeutlicht. Aufgetragen sind die verschiedenen MO des CO-Moleküls [93]. Da das CO-Molekül 14 Elektronen enthält, sind alle Orbitale bis einschließlich des 5σ -Orbitals besetzt. Das erste nicht besetzte ist daher das antibindende $2\pi^*$ -Orbital. Der Grundzustand des CO-Moleküls in der Gasphase ist $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ und hat $^1\Sigma^+$ -Symmetrie [94]. Das für die drei äußeren Orbitale des CO in der Gasphase gemessene adiabatische Ionisierungspotential I_P liegt für eine $(5\sigma)^{-1}$ -Anregung bei $I_P = 14,01$ eV, für $(1\pi)^{-1}$ -Anregung bei $I_P = 16,53$ eV und für $(4\sigma)^{-1}$ -Anregung bei $I_P = 19,68$ eV (s. Tab. 4.2 auf S. 93).

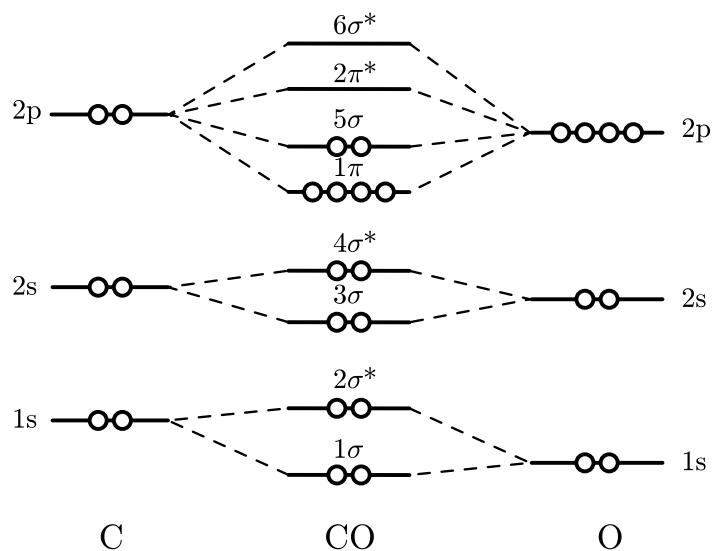


Abbildung 1.2: Aufbau der Molekülorbitale des CO Moleküls aus den Orbitalen der getrennten Atome (nach [92]).

Genaue quantenmechanische Rechnungen reproduzieren die experimentell gefundenen Energieniveaus von elektronisch angeregten Zustände des CO mit einer Genauigkeit von 0,25 eV oder besser (vgl. beispielsweise [95]). Modernste festkörperphysikalische Ansätze, die auf Greenfunktionen und die Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichungen zurückgreifen, ergeben eine Genauigkeit 0,5 eV oder besser für das gasförmige CO [96].

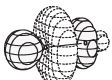

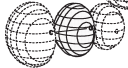

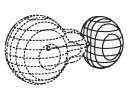

		E_{Orb} [a. u.]
	$6\sigma^*$	0,2755
	$2\pi^*$	0,1268
	5σ	-0,5544
	1π	-0,6395
	4σ	-0,8038
	3σ	-1,5210

Abbildung 1.3: Molekülorbitale (MO) des CO-Moleküls (nach [93]). Die Benennung der Orbitale erfolgt nach den Symmetrietransformationen der $C_{\infty v}$ -Gruppe, zu der die Symmetrieelemente des CO-Moleküls gehören. Die Orbital-Energien E_{Orb} sind in atomaren Einheiten (Atomic Unit, hier 1 a.u. = 27,21 eV) angegeben. Auf der gezeigten Konturfläche ist die Amplitude der MO-Wellenfunktion auf 0,1 a.u. (hier 1 a.u. = $6,75 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$), und somit die Elektronendichte auf 0,01 a.u. abgefallen. Das Vorzeichen der Wellenfunktionen wird durch helle bzw. dunkle Flächen dargestellt.

Elektronische Struktur von Festkörpern Um Bandstrukturen berechnen zu können, muss sowohl eine Lösung der Einelektron-Wellengleichung bei gegebenem Kristallpotential gefunden, als auch ein geeignetes Kristallpotential ausgewählt werden, das die Austausch- und Korrelationseffekte berücksichtigt [90]. Die Bandstruktur kann dann unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander durch Lösen der Einelektron-Schrödingergleichung

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

berechnet werden. Darin ist \hbar das Plank'sche Wirkungsquantum und m_e die Masse des Elektrons. Das von den in einem Kristall periodisch angeordneten Atomrümpfen erzeugte Potential V ist ebenfalls periodisch. Es gilt $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, wobei $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ein beliebiger Gittervektor im dreidimensionalen periodischen Gitter ist, der sich aus ganzzahligen Vielfachen der Basisvektoren \mathbf{a}_i des Gitters

1 Hintergrund

zusammensetzt. Das Potential $V(\mathbf{r})$ kann in eine Fourierreihe

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.9)$$

entwickelt werden, wobei \mathbf{G} die dreidimensionalen reziproken Gittervektoren des Kristallgitters bezeichnet. Die Lösungen der Schrödingergleichung für das periodische Potential sind sogenannte Blochwellen der Form

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (1.10)$$

die durch die reziproken Gittervektoren \mathbf{k} charakterisiert werden. Durch Einsetzen dieses Lösungsansatzes in die Schrödingergleichung ergibt sich ein Satz gekoppelter linearer Gleichungen für die Koeffizienten

$$u_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = - \frac{\sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} u_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}}{-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m_e} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 + V_0 - E}, \quad (1.11)$$

worin V_0 der erste Term in der Reihenentwicklung des Potentials $V(\mathbf{r})$ ist. Bei den Blochwellen handelt es sich um Eielektron-Volumenzustände des Festkörpers, die unendlich ausgedehnt sind. Die Eigenwerte $E(\mathbf{k})$ sind Flächen im \mathbf{k} -Raum der Wellenvektoren der Blochwellen und bilden die sogenannte elektronische Bandstruktur des Festkörpers. Sie lässt sich durch periodische Fortsetzung der Bandstruktur in der sogenannten ersten Brillouinzone komplett beschreiben. Daraus ergibt sich die Zustandsdichte ρ für die elektronischen Zustände durch die Integration

$$\rho(E) dE = \frac{1}{(2\pi)^3} \left[\int_{E(\mathbf{k})=\text{konst}} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} dA \right] dE \quad (1.12)$$

über die Fläche A konstanter Energie $E(\mathbf{k})$.

Ausgehend von diesem Ansatz können vereinfachende Näherungen für die Berechnung von Bandstrukturen gemacht werden. So ergeben sich für schwache periodische Potentiale elektronische Bänder, die im wesentlichen den gleichen Verlauf wie für freie Elektronen zeigen und nur an den Rändern der Brillouinzone von diesen abweichen. Unter der Annahme, dass die Elektronen stark an die jeweiligen Atome gebunden sind

("Tight Binding Approximation") und unter der Annahme, dass die Wechselwirkung der Atome untereinander schwach ist, kann die elektronische Struktur des Festkörpers aus Linearkombinationen von Atomorbitalen zusammengesetzt werden (LCAO-Methode).

Es sind eine Reihe von weiteren Verfahren zur Berechnung von Bandstrukturen entwickelt worden, die Methoden sowohl zur Berechnung eines geeigneten Potentials inklusive der Elektron-Austauschwechselwirkung als auch Methoden zur Lösung der Schrödingergleichung beinhalten [90, 97]. Dazu zählt unter anderem die Dichtefunktional-Theorie (DFT), mit deren Hilfe selbstkonsistente Berechnungen der Bandstruktur durchgeführt werden können [98, 99]. Eine weitere Methode, die nach Korringa, Kohn und Rostocker KKR-Methode genannt wird, nutzt Greensche Funktionen [100, 101], um die Bandstruktur beispielsweise für ein gegebenes Muffin-Tin-Potential zu bestimmen. Sie erlaubt es, neben der Bandstruktur im Volumen auch die Oberfläche eines Festkörpers zu beschreiben sowie Oberflächenzustände und Oberflächenresonanzen zu berechnen. In Abbildung 1.4 ist die berechnete Bandstruktur des Platins in $\langle 111 \rangle$ -Richtung der Brillouinzone (auch Γ L-Richtung bzw. Λ -Linie genannt) und die daraus bestimmte richtungsaufgelöste Zustandsdichte (k DOS, k -resolved Density-of-States) dargestellt. Die Bandstruktur wurde hier mit einem von J. Braun entwickelten Programm berechnet [102].

1.3 Photoelektronenspektroskopie

Eine der wichtigsten Methoden zur Analyse der elektronischen Struktur von Festkörpern und Festkörperoberflächen ist die Photoelektronenspektroskopie (PES) [14, 104]. Die Photoemission beruht auf dem äußeren Photoeffekt [105–107], bei dem die in einem eingestrahlteten Photon enthaltene Energie $E_{\text{Ph}} = \hbar\omega$ (mit $h = 2\pi\hbar$ Plancksches Wirkungsquantum und $\nu = \omega/(2\pi)$ Frequenz des Photons) bis auf die Austrittsarbeit in kinetische Energie $E_{\text{kin}} = 1/2m_e v^2$ eines emittierten Elektrons umgewandelt wird (m_e ist Masse des Elektrons, v dessen Geschwindigkeit). Die kinetische Energie und der Emissionswinkel der Photoelektronen, die durch monochromatische elektromagnetische Strahlung angeregt und aus einer Festkörperoberfläche ausgelöst werden, wird gemessen und daraus die Bindungsenergie und der Wellenvektor der Elektronen

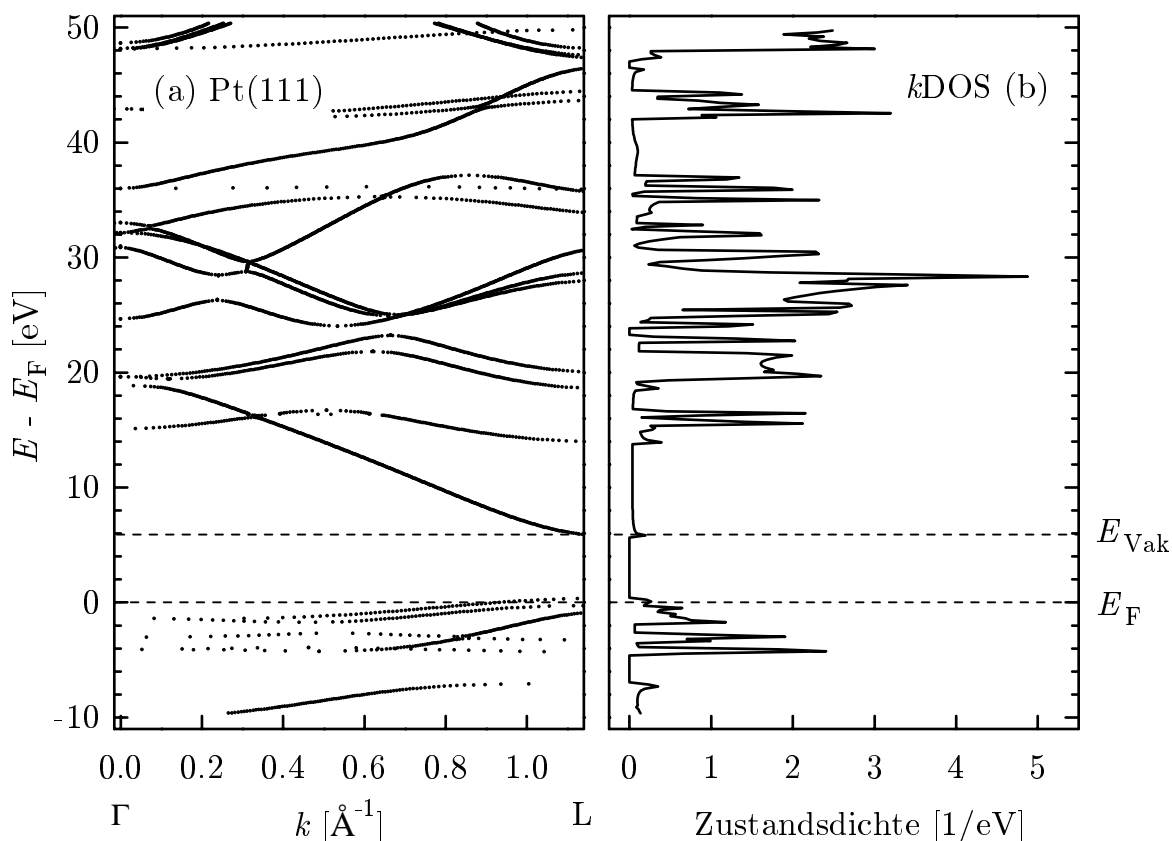


Abbildung 1.4: (a) Bandstrukturrechnung für Platin entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung (Λ -Linie) der Brillouinzone. Die Rechnung beruht auf der selbstkonsistenten, relativistischen FP-KKR-Methode [103], hier umgesetzt mit einem von J. Braun entwickelten Programm [102]. (b) Die aus der Bandstruktur berechnete richtungsaufgelöste Zustandsdichte (k DOS, k -resolved Density-of-States).

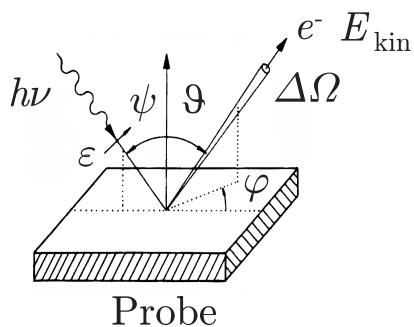


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung eines Photoemissionsexperiments. Die durch Licht angeregten Photoelektronen werden in einem winkelauflösenden Detektor nachgewiesen (nach [97]).

berechnet.

Ein winkelauflösendes Photoemissionsexperiment (ARPES, Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) ist in Abbildung 1.5 schematisch dargestellt. Durch Wahl der Photonenenergie $h\nu$ (bzw. der Lichtwellenlänge), Wahl der Polarisation ε und des Einfallswinkels ψ der Photonen, der Detektionswinkel ϑ und φ (Azimut- und Polarwinkel bei einem Öffnungswinkel der Detektors von $\Delta\Omega$) und des Spins der detektierten Elektronen kann aus der Verteilung der Energie E_{kin} der Elektronen (EDC, Electron Distribution Curve) auf die elektronische Struktur der untersuchten Oberfläche und der sich darauf befindlichen Adsorbate geschlossen werden.

Ein Photoelektron kann erst dann emittiert werden, wenn es die Austrittsarbeit

$$\Phi_0 = E_{\text{Vak}} - E_{\text{F}}, \quad (1.13)$$

die Potentialbarriere zwischen der Fermienergie E_{F} und der Vakuumenergie E_{Vak} an der Oberfläche eines Festkörpers, überwindet. Für die kinetische Energie des Elektrons gilt in diesem Fall:

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - \Phi_0 - E_{\text{B}}, \quad (1.14)$$

wobei E_{B} die auf E_{F} bezogene Bindungsenergie des Elektrons und $\hbar\omega$ die Energie des eingestrahlt Photons ist. Damit lässt sich die Bindungsenergie E_{B} des Elektrons bestimmen. Abbildung 1.6 stellt den Einfluss der Potentiale bei der Photoemission (PE) dar. Wenn sich die Austrittsarbeit des Detektors $E_{\text{Vak}}^{\text{Det}}$ von der Austrittsarbeit der Probe $E_{\text{Vak}}^{\text{Pr}}$ unterscheidet, werden die emittierten Elektronen im resultierenden Kontaktpotential $\Delta\Phi = E_{\text{Vak}}^{\text{Det}} - E_{\text{Vak}}^{\text{Pr}}$ zusätzlich beschleunigt bzw. abgebremst. Damit ist das resultierende PE-Spektrum direkt mit der Zustandsdichte in den besetzten Zuständen verknüpft. Es lässt somit auf die elektronische Struktur der untersuchten Oberfläche schließen (s. Abb. 1.7).

Für die Photoelektronenspektroskopie werden als Lichtquellen im Ultraviolett (UV) und im Vakuum-Ultraviolett (VUV) häufig Gasentladungslampen verwendet (z. B. He(I α) bei $\hbar\omega = 21,22$ eV, He(II α) bei $\hbar\omega = 40,81$ eV [108]). Im Röntgenbereich wird vorwiegend charakteristische K_{α} -Strahlung verwendet (z. B. Al- K_{α_1} bei $\hbar\omega = 1486,7$ eV, Mg- $K_{\alpha_{1,2}}$ bei $\hbar\omega = 1253,6$ eV [109]). Es werden auch Synchrotron Strah-

1 Hintergrund

lungsquellen eingesetzt, die weite Bereiche des Spektrums abdecken: Vom VUV-Bereich über den extremen ultravioletten Spektralbereich (XUV) bis hin zum Röntgenbereich. Die Beamline D-15-1B am TGM7-Monochromator des BESSY-Synchrotrons in Berlin arbeitet beispielsweise bei Energien von $\hbar\omega = 8\text{ eV}$ bis 120 eV . Je nach gewünschter spektraler Auflösung steht dort Licht mit einer Brillanz von 10^{14} bis 10^{15} Photonen/s zur Verfügung¹ [110].

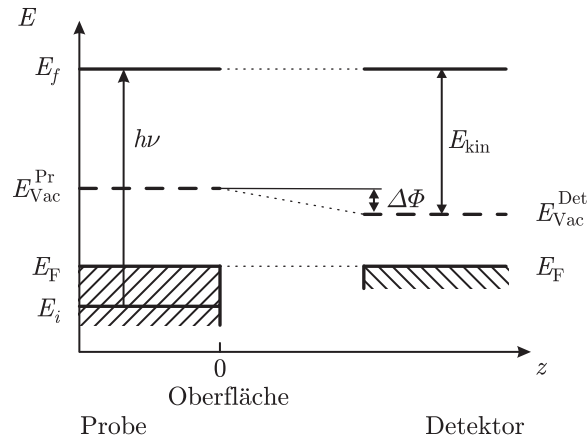


Abbildung 1.6: Anregung eines Elektrons aus dem Ausgangszustand $|i\rangle$ mit der Bindungsenergie E_i in den Endzustand $|f\rangle$ mit der Energie E_f durch ein Photon der Energie $E_{Ph} = h\nu$. Die kinetische Energie des Elektrons ist E_{kin} . Unterscheidet sich die Austrittsarbeit des Detektors E_{Vac}^{Det} von der Austrittsarbeit der Probe E_{Vac}^{Pr} , so tritt eine Kontaktspannung $\Delta\Phi$ auf, die für eine zusätzliche Beschleunigung bzw. Abbremsung sorgt.

Ein typisches PE-Spektrum ist in Abbildung 1.8 dargestellt. Es setzt sich aus dem Signal der direkten und der indirekten Elektronen zusammen: Die Elektronen, die nach der Absorption eines Photons ungestört aus dem Inneren der Probe durch die Oberfläche ins Vakuum und anschließend in den Detektor gelangen, bilden das direkte PE-Signal. Dieses Signal wird durch resonante Interbandübergänge verstärkt. Die Elektronen, die auf ihrem Weg zur Festkörperoberfläche gestreut werden, bilden einen zu kleineren kinetischen Energien größer werdenden Untergrund. Sie sind die sogenannten Sekundärelektronen.

¹Die Brillanz ist in Photonen/(s·mm²·mrad²·0,1% der Bandbreite) angegeben.

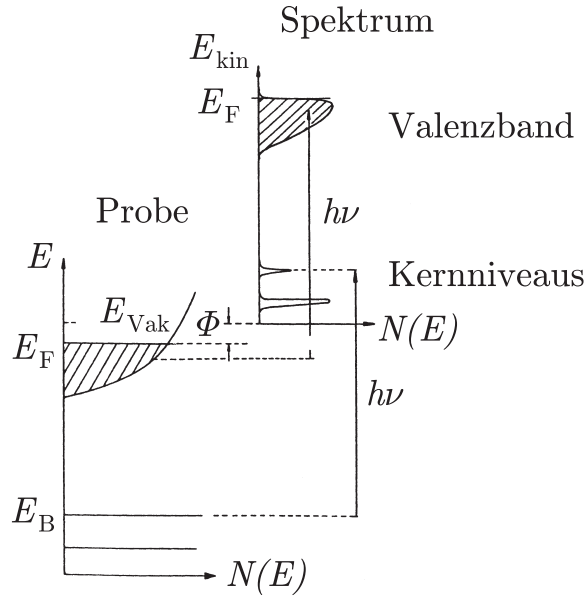


Abbildung 1.7: Zusammenhang zwischen den besetzten Zuständen in einem Festkörper und der Elektronenverteilung im Photoemissionsspektrum. Die Bindungsenergie E_B wird bei metallischen Festkörpern auf das Fermi-niveau bezogen. Im Photoelektronenspektrum wird die kinetische Energie $E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi$ der Elektronen auf das Vakuumniveau E_{Vak} bezogen. Die Differenz zwischen E_{Vak} und E_F ist die Austrittsarbeit Φ (nach [14]).

Winkelaufgelöste PES Bei der Anregung eines Elektrons durch ein Photon gilt sowohl die Energie-, als auch die Impulserhaltung [14, 111]:

$$\hbar\omega = E_f - E_i \quad (1.15)$$

$$\text{und } \mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_{\text{Ph}} + \mathbf{G}_{hkl}, \quad (1.16)$$

worin $\hbar\omega$ die Energie des eingestrahnten Photons, E_i und E_f die Energie des Anfangs- und Endzustands, \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f der Wellenvektor (Impuls) des angeregten Elektrons im Anfangs- und Endzustand, \mathbf{k}_{Ph} der Impuls des Photons und \mathbf{G}_{hkl} ein reziproker Gittervektor ist. Der Impuls, der durch ein Photon übertragen wird, ist für Wellenlängen im UV und XUV im Vergleich zum Impuls der Elektronen im Festkörpergitter relativ klein. Beispielsweise beträgt bei einer Energie von $\hbar\omega = 40.81 \text{ eV}$ (He-II) der Betrag des Impulses der Photonen $|\mathbf{k}_{\text{Ph}}| = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ nur 2% der Breite der Brillouinzone von Platin in ΓL -Richtung $|\mathbf{k}_{\Gamma\text{L}}| = 2\pi/a_{\Gamma\text{L}} = 0,93 \text{ \AA}^{-1}$ ($a_{\Gamma\text{L}} = \sqrt{3}a_{\text{Pt}}$ mit $a_{\text{Pt}} = 3.912 \text{ \AA}$

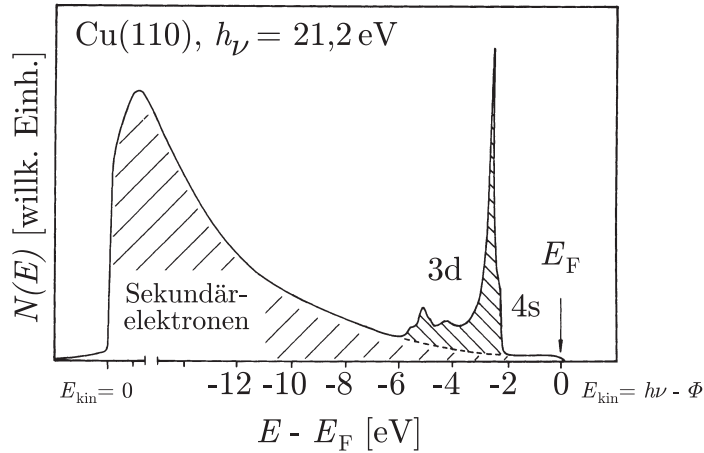


Abbildung 1.8: Typische Form eines Photoemissionsspektrums einer Metalloberfläche [14]. Die schnellsten Elektronen haben ihren Anfangszustand an der Fermikante des Metalls. Zu einer ausgeprägten Struktur im PE-Spektrum führt die direkte Emission aus Interbandübergängen. Abhängig von den experimentellen Bedingungen ist ein mehr oder weniger ausgeprägter Untergrund durch Sekundärelektronen bei den langsamen Elektronen zu sehen.

Gitterkonstante von Platin [112]). Wegen seines kleinen Beitrags zum Elektronenimpuls kann somit der Photonenimpuls in der Impulsbilanz vernachlässigt werden. Da die Anregung der Elektronen durch die Photonen den ursprünglichen Elektronenimpuls fast unverändert lässt (s. Abb 1.9), spricht man in diesem Zusammenhang von *vertikalen* Übergängen [14].

Durch Messung der kinetischen Energie E_{kin} , des Azimuthwinkels φ und des Polarwinkels ϑ der emittierten Elektronen kann auf deren Impuls \mathbf{k}^{ext} geschlossen werden. Dieser setzt sich aus einer zur Oberfläche senkrechten Komponente $\mathbf{k}_{\perp}^{\text{ext}}$ und einer zur Oberfläche parallelen Komponente $\mathbf{k}_{\parallel}^{\text{ext}}$ zusammen: $\mathbf{k}^{\text{ext}} = \mathbf{k}_{\perp}^{\text{ext}} + \mathbf{k}_{\parallel}^{\text{ext}}$. Damit gilt

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (\mathbf{k}^{\text{ext}})^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left((\mathbf{k}_{\parallel}^{\text{ext}})^2 + (\mathbf{k}_{\perp}^{\text{ext}})^2 \right). \quad (1.17)$$

Aus der gemessenen Energie E_{kin} und dem Polarwinkel ϑ kann die parallele Komponente

$$k_{\parallel}^{\text{ext}} = \sin \vartheta \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} = 0,513 \text{ \AA}^{-1} \cdot \sin \vartheta \cdot \sqrt{E_{\text{kin}}[\text{eV}]} \quad (1.18)$$

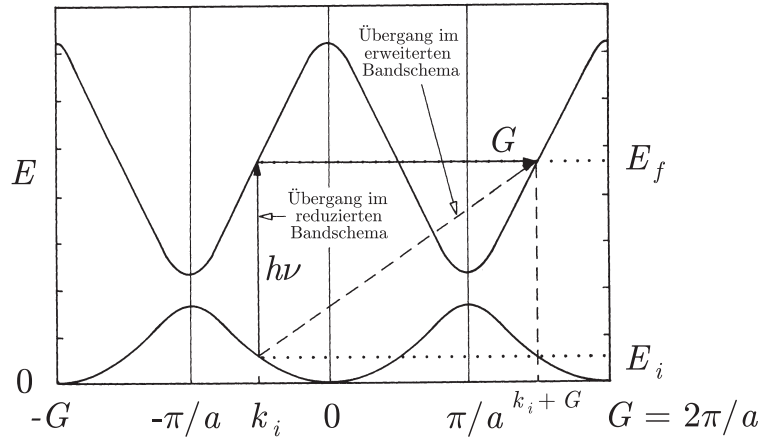


Abbildung 1.9: Vertikaler Übergang bei Photoanregung in einem Festkörper (nach [14]). Ein vertikaler Übergang im reduzierten Bandschema ist äquivalent zu einem nicht-vertikalen Übergang zwischen zwei Punkten der Bandstruktur, die durch einen reziproken Gittervektor \mathbf{G} verbunden sind.

und die senkrechte Komponente

$$k_{\perp}^{\text{ext}} = \cos \vartheta \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \quad (1.19)$$

berechnet werden. Da die senkrechte Komponente beim Durchqueren der Oberfläche aufgrund des Oberflächenpotentials nicht erhalten bleibt (s. Abb. 1.10), kann durch Messung der kinetischen Energie und der Richtung der Emission der Photoelektronen nur auf die parallele Komponente des Impulses der angeregten Elektronen geschlossen werden. Nur bei senkrechter Emission ist eine Aussage über den Impulsübertrag nach dem Durchgang von Elektronen durch die Oberfläche möglich.

Theoretische Beschreibung der PE Um die in Experimenten beobachteten Photoemissionsspektren zu beschreiben, sind eine Vielzahl von Methoden entwickelt worden: Sie umfassen sowohl Methoden, die auf Vielteilchentheorien basieren, als auch Einelektron-Beschreibungen [113–120]. Die erste und einfachste Einelektron-Näherung wurde von Berglund und Spicer 1964 vorgeschlagen: Das sogenannte Drei-Schritt-Modell der Photoemission [15]. Nach ihrem Modell wird der Photoemissionsprozess in drei unabhängige Teile zerlegt: Photoanregung des Elektrons, Transport des Elektrons zur Oberfläche und dessen Emission ins Vakuum. In ihrer Beschreibung nehmen

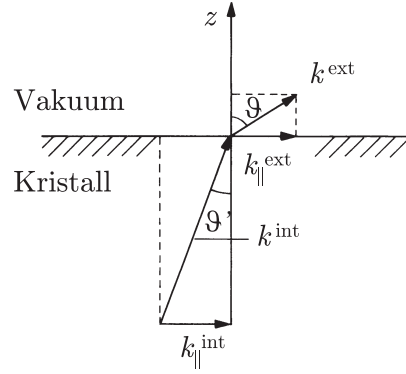


Abbildung 1.10: Impulsbeziehungen für Elektronen am Festkörper-Vakuum-Übergang. Das angeregte Elektron hat innerhalb des Festkörpers einen Impuls \mathbf{k}^{int} . Beim Durchgang durch die Oberfläche ist nur die Komponente parallel zur Oberfläche $k_{\parallel}^{\text{ext}}$ erhalten, da die Elektronen am Oberflächenpotential gebrochen werden (nach [14]).

sie als Anfangs- und Endzustände Blochwellen mit unendlich langer Lebensdauer an, so dass Lebensdauerereffekte durch Streuung und Emission aus Oberflächenzuständen und Resonanzen nicht beschrieben werden. Um diesen Nachteil zu überwinden, wurde später Vielfachstreuung zunächst nur im Anfangszustand [121, 122] und später sowohl im Anfangs- als auch im Endzustand eingeführt [123–126].

Der in einem Photoemissionsexperiment beobachtete Photostrom resultiert aus der Anregung von Elektronen aus Anfangszuständen $\langle \psi_i |$ in Endzustände $\langle \psi_f |$ von Elektronen, die den Festkörper verlassen können. Um den Prozess der Anregung und Emission einfach beschreiben zu können, werden sowohl für die beteiligten elektronischen Zustände, als auch für den Anregungs- und Emissionsprozess Näherungen gemacht [14, 97, 102, 111].

Im Einelektron-Bild wird die Photoemission durch die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem zeitlich variierenden elektromagnetischen Feld durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = H |\psi\rangle \quad (1.20)$$

$$= \left[\frac{1}{2m_e} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi + V \right] |\psi\rangle \quad (1.21)$$

beschrieben [127, 128], wobei $|\psi\rangle$ die Wellenfunktion des Elektrons, V das ungestörte Potential des Festkörpers, \mathbf{p} der Impulsoperator, \mathbf{A} das Vektorpotential und $e\Phi$ das skalare Potential des eingestrahlten Feldes, m_e die Masse, e die Ladung des Elektrons sowie c die Lichtgeschwindigkeit ist. Diese Gleichung gilt im nicht-relativistischen Fall. Der Hamilton-Operator H lässt sich in einen ungestörten Teil

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V_0 \quad (1.22)$$

und die Störung

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{2m_e c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) - e\Phi + \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \quad (1.23)$$

zerlegen. Der Term $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ kann für kleine Feldstärken vernachlässigt werden. Bei geeigneter Wahl des Vektorpotentials (Coulombbeichung) wird innerhalb des Festkörpers der Term $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ ($= \frac{\hbar}{i} \nabla \mathbf{A}$ in Ortsdarstellung) gleich Null².

Unter der Annahme, dass die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts gegenüber den atomaren Abständen groß ist³, ergibt sich in der Dipol-Näherung [73] für die Störung durch das elektromagnetische Feld

$$H'_{\text{int}} \approx \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}, \quad (1.24)$$

wobei \mathbf{A}_0 die räumlich konstante Amplitude des elektromagnetischen Vektorpotentials ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit w zwischen zwei N -Elektronen-Zuständen kann dann in erster Ordnung zeitabhängiger Störungsrechnung, durch *Fermi's Goldene Regel*

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H'_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.25)$$

berechnet werden. Dabei ist $\hbar\omega$ die Energie eines wechselwirkenden Photons und E_i bzw. E_f sind die Energien der beteiligten elektronischen Zustände. Sie sind Eigenzustände des ungestörten Systems, das durch H_0 beschrieben wird.

²An der Oberfläche ist dies wegen der gebrochenen Translationssymmetrie nicht möglich [129, 130]

³Für sichtbares und ultraviolettes Licht ist dies näherungsweise erfüllt. Diese Annahme ist äquivalent zur Vernachlässigung des Photonimpulses gegenüber dem Impuls der Elektronen im Kristallgitter (reziproke Gittervektoren).

Ein-Schritt-Modell der Photoemission Eine vollständige Beschreibung der Photoemission betrachtet den Übergang eines N -Elektronensystems $|\Psi_i\rangle$ in einen angeregten Zustand $|\Psi_f\rangle$, bei dem ein Elektron den Festkörper verlassen und in den Detektor gelangen kann. Die angeregten Endzustände breiten sich im Vakuum aus und haben eine in den Festkörper hinein abklingende Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Fermis's Goldene Regel beschreibt auch hier in erster Ordnung zeitabhängiger Störungsrechnung die Übergangswahrscheinlichkeit. Um deren Berechnung zu erleichtern, werden einige vereinfachende Annahmen gemacht [14]: Angenommen wird, dass der Endzustand sich als das antisymmetrische Produkt aus dem Zustand des angeregten Photoelektrons $|\phi_f\rangle$ und einem angeregten $(N-1)$ -Elektronen-Zustand $|\Psi_f^S\rangle$ des übrigen Systems beschreiben lässt. Weiterhin wird angenommen, dass die Anregung so schnell stattfindet, dass die Wechselwirkung zwischen dem Photoelektron und dem $(N-1)$ -Elektronen Rest-System nach der Entfernung eines Elektrons vernachlässigbar ist (sog. Sudden Approximation) und der angeregte Photoelektronenzustand unabhängig vom Lochzustand in der Zeit propagiert. Damit wird die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit auf Übergangswahrscheinlichkeiten für einzelne Elektronen zurückgeführt, die sogenannte Eielektron-Näherung.

Der aus Fermi's Goldener Regel resultierende Photostrom I ist mit der spektralen Dichte A des Eielektron-Zustands verknüpft, aus dem ein Elektron entfernt wurde [131, 132]. Mit den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren a_k^+ und a_k kann die Störung durch das äußere Feld mit

$$\Delta = \sum_{k,j} \Delta_{kj} a_k^+ a_k \quad (1.26)$$

beschrieben werden (sog. *zweite Quantisierung* [73]). Darin sind $\Delta_{kj} = \langle \phi_k | H_{\text{int}} | \phi_j \rangle$ Eielektron-Übergangsmatrixelemente. Wenn $\langle \phi_f |$ und $\langle \Psi_s^{N-1} |$ den Zustand beschreiben, in den ein Photoelektron angeregt wurde, mit Energien ε_f und E_s^{N-1} für den s -ten angeregten Zustand des $(N-1)$ -Elektronensystems, dann ist $|\Psi_i^N\rangle = a_f^+ |\Psi_s^{N-1}\rangle$ und $E_f = \varepsilon_f + E_s^{N-1}$. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist damit durch

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_s^{N-1} | a_f \sum_{k,j} \Delta_{kj} a_k^+ a_k | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.27)$$

gegeben. Da für genügend große ε_f der Anteil von $|\phi_f\rangle$ an $|\Psi_s^{N-1}\rangle$ gegen Null strebt, ist $a_f |\Psi_s^{N-1}\rangle \approx 0$, so dass w nur für $k = f$ ungleich Null wird. Damit ist

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_s^{N-1} | a_f \sum_j \Delta_{fj} a_j | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.28)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{j,j'} \Delta_{fj'}^* \langle \Psi_i^N | a_{j'}^+ | \Psi_s^{N-1} \rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \Psi_s^{N-1} | a_j | \Psi_i^N \rangle \Delta_{fi}, \quad (1.29)$$

woraus sich aus der Summe über alle möglichen Endzustände der gesamte Photostrom

$$I(\hbar\omega) = \sum_{f,j,j'} \Delta_{fj'}^* A_{jj'}(\varepsilon_f - \hbar\omega) \Delta_{fj}, \quad (1.30)$$

ergibt. Darin ist

$$A_{jj'}(\varepsilon_f - \hbar\omega) = \langle \Psi_i^N | a_{j'}^+ | \Psi_s^{N-1} \rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \Psi_s^{N-1} | a_j | \Psi_i^N \rangle \quad (1.31)$$

die spektrale Funktion des Lochzustands. Diese ist über

$$A_{jj'}(\varepsilon_f - \hbar\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{jj'}(\varepsilon_f - \hbar\omega) \quad (1.32)$$

mit der retardierten Einelektron-Greenfunktion (sog. Propagator) des wechselwirkenden Systems verknüpft [102,132]. Mit Hilfe der Operatordarstellung für $G_{jj'}$

$$G(\varepsilon_f - \hbar\omega) = \sum_{j,j'} |\phi_j\rangle G_{jj'}(\varepsilon_f - \hbar\omega) \langle \phi_{j'}| \quad (1.33)$$

folgt damit für den Photostrom

$$I(\hbar\omega) = -\frac{1}{\hbar\pi} \sum_{f,j,j'} \langle \phi_f | H_{\text{int}} | \phi_j \rangle G_{jj'}(\varepsilon_f - \hbar\omega) \langle \phi_{j'} | H_{\text{int}}^* | \phi_f \rangle \quad (1.34)$$

$$= -\frac{1}{\hbar\pi} \sum_f \langle \phi_f | H_{\text{int}} G(\varepsilon_f - \hbar\omega) H_{\text{int}}^* | \phi_f \rangle, \quad (1.35)$$

worin ϕ_i Einelektron-Wellenfunktionen sind. Der Propagator G ist mit der sogenannten Selbstenergie Σ durch die Dyson-Gleichung $G = G_1 + G_1 \Sigma G$ verknüpft. Darin ist

1 Hintergrund

G_1 die Eielektron-Greenfunktion des nicht-wechselwirkenden Elektronensystems. Alle Vielteilchenkorrelationen sind damit durch die Selbstenergie berücksichtigt. Somit hängt die Eielektron-Spektral-Dichte A in der Blochdarstellung über

$$A_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{\pi} G_{\mathbf{k}}(\varepsilon_f - \hbar\omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma_{\mathbf{k}}(\varepsilon_f - \hbar\omega)}{(E - \varepsilon(\mathbf{k}) - \text{Re}(\Sigma_{\mathbf{k}}(E)))^2 + \text{Im}(\Sigma_{\mathbf{k}}(E))^2} \quad (1.36)$$

mit den Einteilchen-Energien $\varepsilon(\mathbf{k})$ zusammen. Diese ergeben sich aus Bandstrukturrechnungen, die auf Dichtefunktional-Theorien beruhen [98, 99]. Der Imaginärteil der Selbstenergie beschreibt Zerfallsprozesse und spiegelt die Lebensdauer des Anfangszustands wider. Der Realteil beschreibt Verschiebungen und führt bei stark korrelierten Systemen zu sogenannten Satelliten [131].

Um die Verbindung der angeregten Zustände mit dem in einem energie- und winkelaufgelösten Experiment beobachteten Photostrom herzustellen, werden die Endzustände auf sogenannte zeitinvertierte LEED-Zustände⁴ projiziert [124]. Das heißt, dass die Endzustände $|\phi_f\rangle$ durch

$$|\phi_f\rangle = G_2^- |\mathbf{k}_{\parallel}\varepsilon_f\rangle \quad (1.37)$$

beschrieben werden. Darin ist G_2 die Greenfunktion des Endzustands, die im Rahmen der Standard-Vielfachstreuungstheorie (KKR, Korringa-Kohn-Rostocker-Streuungstheorie [124]) berechnet werden kann. Der Vektor \mathbf{k}_{\parallel} ist der Impuls des Photoelektrons parallel zur Oberfläche und ε_f dessen Energie. Diese beiden Größen werden in einem Photoemissionsexperiment beobachtet.

Mit den oben verwendeten Vereinfachungen kann der Photostrom durch

$$I(\varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel}) = -\frac{1}{\hbar\pi} \text{Im} \langle \varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel} | G_2^+ H_{\text{int}} G(\varepsilon_f - \hbar\omega) H_{\text{int}}^* G_2^- | \varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel} \rangle \quad (1.38)$$

beschrieben und berechnet werden. Die Vielteilchen-Korrelationen sind im Propagator G durch die komplexe Selbstenergie enthalten. Im Grenzfall eines nicht wechselwirkenden Systems folgt für den Photostrom

$$I(\varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel}) = -\frac{1}{\hbar\pi} \text{Im} \langle \varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel} | G_2^+ H_{\text{int}} G_1^+ H_{\text{int}}^* G_2^- | \mathbf{k}_{\parallel}\varepsilon_f \rangle, \quad (1.39)$$

⁴LEED: *Low-Energy Electron Diffraction*: Beugung niederenergetischer Elektronen

wobei G_1 die Einelektron-Greenfunktion des nicht wechselwirkenden Systems ist. Diese Gleichung beschreibt das Ein-Schritt-Modell der Photoemission, wie es von J. B. Pendry (1976) vorgeschlagen wurde [124]. Mögliche Dämpfungsprozesse, die beispielsweise aus den Lebensdauern der angeregten Elektronenzustände resultieren, werden nachträglich durch einen Imaginärteil im Kristallpotential phänomenologisch berücksichtigt.

Berechnung des Photostroms im Ein-Schritt-Modell Um die Photoemission aus einem Kristall zu berechnen, muss Gleichung 1.39 numerisch gelöst werden. Die Propagatoren G_1 und G_2 werden auf Grundlage der Vielfach-Streutheorie berechnet. Dazu wird der Kristall in einen halb-unendlichen Stapel von einzelnen Atomlagen aufgeteilt. Die Positionen der Atome in einer Lage werden so gewählt, dass sich nach dem Zusammensetzen des Stapels das richtige Kristallgitter ergibt. Jede Lage setzt sich dabei aus Muffin-Tin-Potentialen an den Atompositionen und dazwischen konstantem Potential zusammen. Das Potential an der Oberfläche wird beispielsweise durch eine einfache Stufenbarriere angenähert. Der Photostrom berechnet sich dann aus

$$I(\varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel}) = I_{\text{Atom}}(\varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel}) + I_{\text{intra}}(\varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel}) + I_{\text{inter}}(\varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel}) + I_{\text{Oberfl}}(\varepsilon_f, \mathbf{k}_{\parallel}), \quad (1.40)$$

wobei I_{Atom} der Beitrag eines Atoms, I_{intra} und I_{inter} der Beitrag der Streuung innerhalb einer Lage bzw. zwischen den Lagen und I_{Oberfl} der Beitrag der Oberfläche ist.

Drei-Schritt-Modell der Photoemission In Abbildung 1.11 ist das von Berglund und Spicer (1964) vorgeschlagene Drei-Schritt-Modell des Photoemissionsprozesses [15] schematisch dargestellt. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Ein-Schritt-Modell und dem Drei-Schritt-Modell besteht darin, dass beim Drei-Schritt-Modell der angeregte Zustand im Festkörper und der Endzustand im Vakuum als unendlich ausgehende Blochwellen angenommen werden (s. Abb. 1.11).

Im ersten Schritt des Drei-Schritt-Modells ist die Verteilung der angeregten Elektronen innerhalb des Kristalls durch Fermi's Goldene Regel gegeben. Die Übergänge finden zwischen besetzten Zuständen $|\Psi_i\rangle$ und unbesetzten Zuständen $|\Psi_f\rangle$ statt. Die Zustände sind Blochwellen $|i, \mathbf{k}\rangle$ und $|f, \mathbf{k}\rangle$ mit Energien E_i bzw. E_f und Impulsen $\hbar\mathbf{k}_i$ bzw.

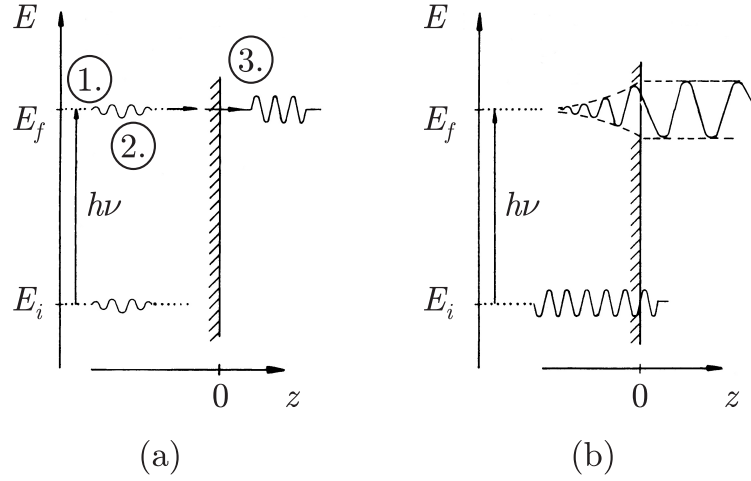


Abbildung 1.11: Vergleich des Drei-Schritt-Modells mit dem Ein-Schritt-Modell (nach [14]). (a): Im Drei-Schritt-Modell wird die Photoemission in drei unabhängige Schritte unterteilt: (1) Anregung des Elektrons innerhalb des Festkörpers, (2) Diffusion zur Oberfläche (3) Transmission durch die Oberfläche ins Vakuum. (b): Im Ein-Schritt-Modell findet der Übergang direkt zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand statt. Dieser Endzustand breitet sich frei im Vakuum aus und erfährt eine starke Dämpfung in der Nähe der Oberfläche.

$\hbar\mathbf{k}_f$, deren Dispersion im Festkörper durch Bänder beschrieben wird. Bei Vernachlässigung des Photonenimpulses finden zwischen diesen Bändern sogenannte *vertikale* Übergänge statt (s. Abb. 1.12). Die Übergangswahrscheinlichkeit ist damit

$$w_{if} = |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (1.41)$$

wobei

$$|M_{fi}| = \frac{2\pi}{\hbar} \langle f, \mathbf{k}_f | H_{\text{int}} | i, \mathbf{k}_i \rangle \quad (1.42)$$

das Übergangsmatrixelement für den Übergang zwischen den Blochwellenzuständen ist. Unter der Annahme eines räumlich konstanten E -Feldes vereinfacht sich $|M_{fi}|^2$ zu

$$|M_{fi}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m_e c^2} \langle f, \mathbf{k}_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | i, \mathbf{k}_i \rangle^2 \quad (1.43)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m_e c^2} |\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}_{fi}|^2 \quad (1.44)$$

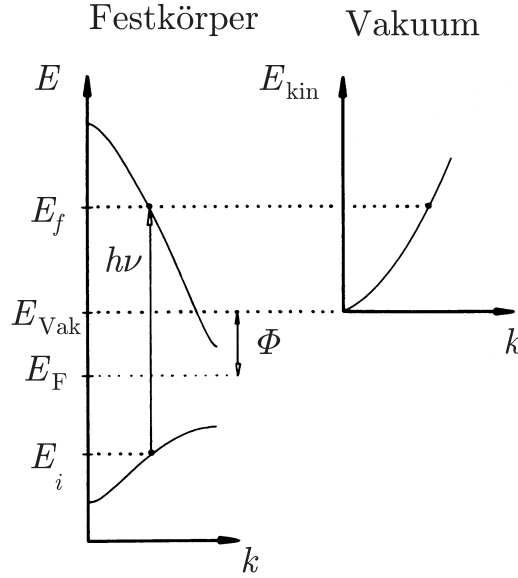


Abbildung 1.12: Der direkte optische Übergang zwischen zwei Bändern im Festkörper (nach [14]). Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron mit der Energie E_i aus einem besetzten Zustand unterhalb der Fermienergie E_F in einen Zustand mit Energie E_f oberhalb der Vakuumergie E_{Vak} angeregt. Da der von den Photonen mit Energie $\hbar\omega$ übertragene Impuls im XUV vernachlässigt werden kann, bleibt der Elektronenimpuls \mathbf{k} beim Übergang erhalten (*vertikaler Übergang*). Die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch Übergangsmatrixelemente, aus denen sich auch Auswahlregeln ergeben, bestimmt.

mit $\langle f, \mathbf{k}_f | f, \mathbf{k}_f \mathbf{p} | i, \mathbf{k}_i \rangle$ als dem Impuls-Übergangsmatrixelement. Durch Separation der Impulserhaltung aus den Übergangsmatrixelementen und nach Summation über alle möglichen Anfangs- und Endzustände kann die Photoemissionsintensität innerhalb des Kristalls durch

$$I_{\text{int}}(E, \hbar\omega) = \sum_{i,f,G} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(E - (E_f - \Phi)) \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G}) \quad (1.45)$$

beschrieben werden. Dabei ist \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor des Kristalls und E die Energie des angeregten Elektrons bezogen auf die Fermienergie E_F . Dabei werden nur Elektronen betrachtet, deren Energie oberhalb der Vakuumergie liegt und die somit die Austrittsarbeit Φ überwinden können.

Bei der Diffusion der Elektronen zur Oberfläche werden die angeregten Elektronen

1 Hintergrund

hauptsächlich durch Elektron-Elektron-Stöße gestreut. Unter der Annahme einer isotropen Streufrequenz $1/\tau$, wobei τ die Lebensdauer eines Elektrons im jeweiligen Zustand ist, die nur von der Energie der Elektronen abhängt, ergibt sich daraus die inelastische freie Weglänge zu $\lambda(E, k)$

$$\lambda(E, k) = \tau v_g = \tau \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}, \quad (1.46)$$

worin v_g die Gruppengeschwindigkeit der Elektronen ist. Aus der freien Weglänge λ und dem optischen Absorptionskoeffizienten α der anregenden Strahlung im Festkörper lässt sich der Anteil D an allen Photoelektronen, die innerhalb einer freien Weglänge an der Oberfläche erzeugt werden, durch

$$D(E, k) \approx \frac{\alpha \lambda}{\alpha \lambda + 1} \quad (1.47)$$

berechnen [15]. Für $\alpha \lambda \ll 1$ gilt $D(E, k) \approx \alpha \lambda$. Für die Photoelektronenspektroskopie mit Photonen im Ultraviolett (UPS) ist dies erfüllt. Die Eindringtiefe bzw. die Absorptionslänge $1/\alpha$ für die in der UPS verwendeten Strahlung liegt im Bereich von 100 Å. In Abbildung 1.13 ist für Platin die Eindringtiefe, nach der die Intensität der Strahlung auf $1/e$ abgefallen ist, gezeigt. Sie berechnet sich aus dem komplexen Brechungsindex κ [133] nach $1/\alpha = 1/(2\kappa k_0)$ [42], worin $k_0 = \omega/c_0$ der Wellenvektor der Strahlung und c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. In Abbildung 1.14 ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen in einem Festkörper als Funktion der kinetischen Energie gezeigt [134]. Bei etwa 30 eV kinetischer Energie hat diese ein Minimum von etwa ein bis zwei Monolagen. Durch inelastische Streuung bleiben von N_0 erzeugten Elektronen nach einer Strecke d in einem Medium

$$N(d) = N_0 e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (1.48)$$

Elektronen, die nicht gestreut wurden, übrig. Dies bedeutet, dass 95% aller emittierten Photoelektronen aus einer Schicht der Dicke 3λ stammen. Die Photonen im ultravioletten Spektralbereich können damit nur zur Emission von Elektronen aus den obersten Lagen des untersuchten Festkörpers führen. Photoelektronenspektroskopie im Ultraviolett ist deswegen besonders sensitiv für die elektronische Struktur an der Oberfläche.

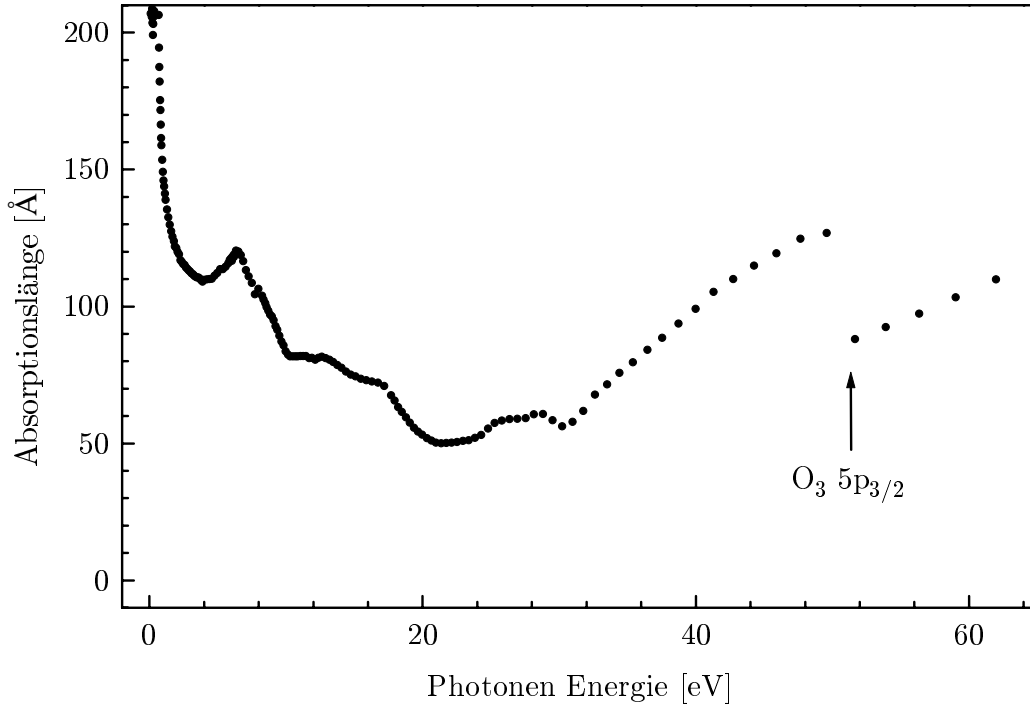


Abbildung 1.13: Absorptionslänge für Photonen der Energie $\hbar\omega$ in Platin. Nach durchqueren dieser Länge ist die Intensität der Strahlung auf $1/e$ der ursprünglichen abgefallen. Die Absorptionslänge $1/\alpha$ ergibt sich aus dem Absorptionskoeffizienten $\alpha = 2\kappa k_0$ [42], worin κ der komplexe Brechungsindex für Platin [133] ist. k_0 berechnet sich nach $k_0 = \omega/c_0$, wobei c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Die Anregung des $\text{Pt}(\text{O}_3 5p_{3/2})$ -Niveaus bei 51,7 eV [109] führt zu einer sprunghaften Abnahme der Absorptionslänge.

Beim Verlassen der Oberfläche müssen die Elektronen das Oberflächenpotential überwinden. Daher können nur solche Elektronen emittiert werden, deren senkrechte Impulskomponente ausreicht, um die Austrittsarbeit Φ aufzubringen. Ist $\mathbf{k}_{\text{int},\perp}$ dieser Impuls, so muss

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{k}_{\text{int},\perp}^2 \geq \Phi - E_i \quad (1.49)$$

gelten, damit ein Elektron mit der Energie $E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{k}_{\text{ext}}^2$ emittiert werden kann. Der kleinstmögliche Impuls, der ausreicht, die Austrittsarbeit zu überwinden, ist $\mathbf{k}_{\text{int},\perp}^{\text{min}} = 1/\hbar\sqrt{2m_e\Phi}$. Der Impuls parallel zur Oberfläche $\mathbf{p}_{\parallel} = \hbar\mathbf{k}_{\text{ext},\parallel}$ bleibt bis auf einen reziproken Gittervektor des Kristalls \mathbf{G}_{\parallel} erhalten. Es gilt $\mathbf{k}_{\text{ext},\parallel} = \mathbf{k}_{\text{int},\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}$. In Abbildung 1.15 ist die Transmission schematisch dargestellt. Die Impulse \mathbf{k}_{int} , deren senkrechte Kom-

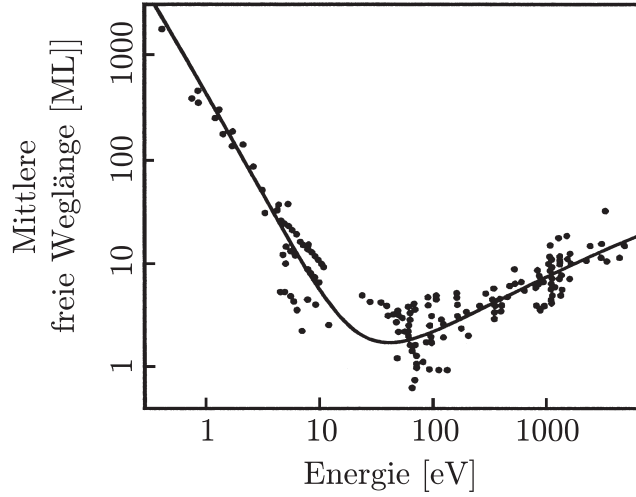


Abbildung 1.14: Universelle Kurve für die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern (aus [134]). Die Punkte geben Messwerte für verschiedene Metalle wieder. Die durchgezogene Linie dient zur Verdeutlichung des Verlaufs.

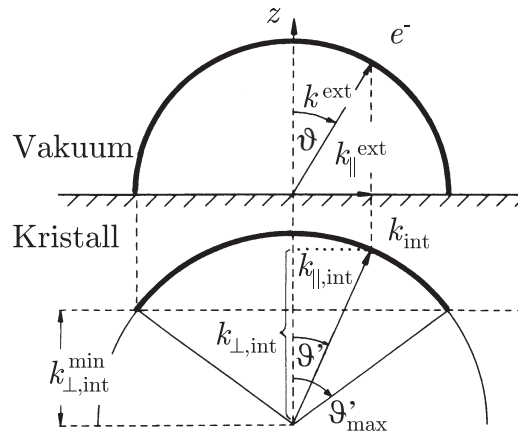


Abbildung 1.15: Es können nur Elektronen den Festkörper verlassen, deren Impuls \mathbf{k}_{int} innerhalb eines Kegels mit Öffnungswinkel ϑ'_{\max} liegt (nach [14]).

ponente $\mathbf{k}_{\text{int},\perp}$ ausreicht, die Austrittsarbeit Φ zu überwinden, bilden innerhalb des Festkörpers einen Kegel mit dem Öffnungswinkel $2\vartheta'_{\max}$. Dabei gilt

$$\tan \vartheta'_{\max} = \frac{k_{\text{ext},\parallel}^{\max}}{k_{\text{int},\perp}^{\min}} = \frac{\sqrt{E_f - \Phi}}{\sqrt{\Phi}}, \quad (1.50)$$

wobei

$$\mathbf{k}_{\text{ext},\parallel}^{\text{max}} = 1/\hbar\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}} = 1/\hbar\sqrt{2m_e(E_f - \Phi)} \quad (1.51)$$

ist.

Der Durchgang der Elektronen durch die Oberfläche kann durch das Produkt einer Transmissionsfunktion $T(E, \mathbf{k}_{\parallel})$ mit einer δ -Funktion $\delta(\mathbf{k}_{\text{ext},\parallel} - \mathbf{k}_{\text{int},\parallel} - \mathbf{G}_{\parallel})$, die die Erhaltung des Impulses parallel zur Oberfläche berücksichtigt, beschrieben werden. Im Idealfall ist

$$T(E_{\text{kin}}, \mathbf{k}_{\parallel}) = \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{k}_{\text{ext},\perp} \leq 0 \\ 1 & \text{für } \mathbf{k}_{\text{ext},\perp} > 0 \end{cases} \quad (1.52)$$

mit $\mathbf{k}_{\text{ext},\perp}^2 = \mathbf{k}_{\text{ext}}^2 - \mathbf{k}_{\text{ext},\parallel}^2$, wobei $\mathbf{k}_{\text{ext}}^2 = \frac{1}{\hbar^2}2m_e E_{\text{kin}}$ und $E_{\text{kin}} = E_f - \Phi$ die kinetische Energie der ausgelösten Photoelektronen ist. Im realen Kristall wird die Transmission durch Streuprozesse an der Oberfläche (z. B. an Plasmonen) vermindert.

Im Rahmen des Drei-Schritt-Modells ergibt sich damit für die Photoemissionsintensität

$$I_{\text{ext}}(\hbar\omega, E_{\text{kin}}, \mathbf{k}_{\text{ext},\parallel}) = I_{\text{int}}(\hbar\omega, \mathbf{k}_{\text{int}})D(E_f, \mathbf{k}_{\text{int}})T(E_{\text{kin}}, \mathbf{k}_{\text{int},\parallel})\delta(\mathbf{k}_{\text{ext},\parallel} - \mathbf{k}_{\text{int},\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}) \quad (1.53)$$

mit

$$I_{\text{int}}(\hbar\omega, \mathbf{k}_{\text{int}}) = \sum_{f,i,\mathbf{G}} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(E_{\text{kin}} - (E_f - \Phi)) \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G}). \quad (1.54)$$

Das Übergangsmatrixelement M_{fi} beinhaltet die polarisationsabhängige Anregungswahrscheinlichkeit zwischen den elektronischen Zuständen. Damit wird die Emission von Elektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin} und einem Impuls $\mathbf{p}_{\parallel} = \hbar\mathbf{k}_{\text{ext},\parallel}$, die durch Photonen der Energie $\hbar\omega$ angeregt werden, beschrieben.

Sekundäremission Sowohl das Ein- als auch das Drei-Schritt-Modell der Photoemission enthalten keine Sekundäremission. In beiden Modellen wird nur die direkte Emission von Elektronen betrachtet. Inelastisch gestreute Elektronen werden nicht beschrie-

1 Hintergrund

ben. Obwohl im Rahmen des Ein-Schritt-Modells der Photoemission Mehrelektronen-Prozesse berücksichtigt werden, kann der Sekundärelektronenuntergrund nicht berechnet werden. Der Grund dafür ist, dass bei einem Streuprozess der Zustand des Elektronensystems schnell dephasiert und somit zeitabhängige Rechnungen nötig sind. Da die kompletten Streumatrixelemente berechnet werden müssen, ist selbst die Simulation des Untergrunds durch einfach inelastisch gestreute Elektronen schwierig [135]. Mit der random- \mathbf{k} -Näherung kann die Berechnung eines Sekundärelektronenuntergrunds vereinfacht werden [136] (s. Kap. 3.3 auf Seite 77). Eine häufig verwendete einfache Näherung ist der sogenannte „Shirley-Untergrund“ [137], bei dem davon ausgegangen wird, dass jedes Photoelektron im Spektrum zu einem konstanten Untergrund langsamerer Elektronen führt. Diese Näherung wird häufig verwendet, um nach Subtraktion des Untergrunds die Position und Intensität von Emissionslinien in Röntgen-Photoemissionsspektren zu bestimmen.

2 Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Photoemissionsexperimente mit Harmonischen hoher Ordnung an Metall-Einkristallobereflächen durchgeführt. Dazu wurde die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellte Anlage aufgebaut. Sie setzt sich aus vier Teilen zusammen: Dem Lasersystem, der Quelle zur Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung, dem Monochromator zur Trennung der Harmonischen sowie der Messkammer.

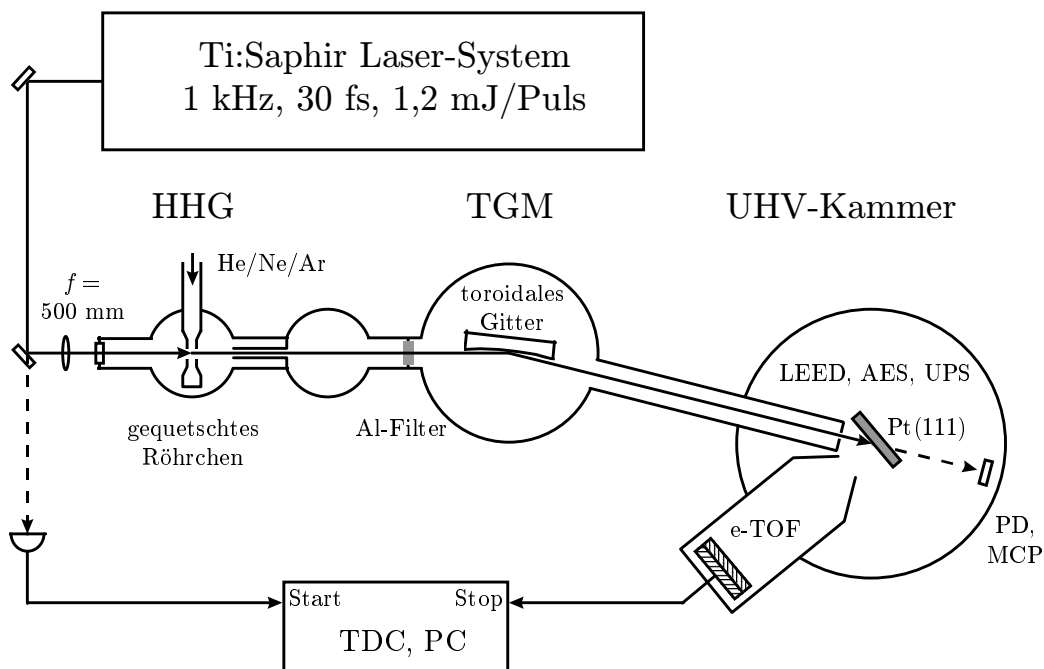


Abbildung 2.1: Aufbau des Experiments.

Die für die Photoemissionsexperimente benötigte Strahlung im extremen Ultraviolett wurde durch den Prozess der Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung der Pulse ei-

nes Femtosekunden-Lasersystems generiert. Dazu wurde eine Quelle für Harmonische hoher Ordnung entwickelt. Die Strahlung wurde mit einem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Toroidgitter-Monochromator spektral selektiert, charakterisiert und auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Die Messkammer wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und getestet. Die ersten Messungen wurden an einer Nickelprobe durchgeführt, für alle weiteren Experimente wurde eine Pt(111)-Probe verwendet. Die Proben wurden präpariert und deren Oberflächenqualität und -reinheit charakterisiert. Die bei der Bestrahlung mit den Harmonischen von der Probe emittierten Photoelektronenspektren wurden mit einem selbst entwickelten Flugzeitspektrometer aufgenommen.

Zunächst wird kurz der Laser vorgestellt und die Erzeugung der XUV-Strahlung und die erzielten Ergebnisse gezeigt [22]. Im Anschluss daran wird die Messkammer mit ihren Komponenten zur Präparation und Charakterisierung der Proben beschrieben und das eingesetzte Flugzeitspektrometer sowie dessen Charakterisierung vorgestellt. Abschließend wird die Präparation der sauberen und adsorbatbedeckten Probe dargestellt.

2.1 Der Femtosekundenlaser

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Femtosekunden-Lasersystem (s. Kap. 1.1 auf Seite 6) handelt es sich um ein kommerzielles Titan:Saphir-Oszillator/Verstärkersystem (Femtosource PRO/Omega PRO, Femtolasers). Das Lasersystem liefert Pulse mit einer Pulsdauer von etwa 30 fs und einer Pulsenergie von 1 mJ. Die Strahlung eines kontinuierlich arbeitenden und in Lithium-Triborat (LBO, LiB_3O_5) auf 532 nm frequenzverdoppelten Nd:YVO-Lasers¹ (Millenia V, Spectra-Physics) wird zum Pumpen des Oszillators verwendet. Die Pumpleistung beträgt 3,9 W. Beim Oszillator handelt es sich um einen prismenlosen Ti:Saphir-Oszillator (Mirror Dispersion Controlled, MDC-Oszillator [57]). Die mittlere Ausgangsleistung beträgt etwa 240 mW bei einer Repetitionsrate von 77 MHz (etwa 3 nJ pro Puls). Der Verstärker wird mit der Strahlung eines akustooptisch gütegeschalteten und in LBO auf 527 nm frequenzverdoppelten Nd:YLF-Lasers² (Modell 621-D, B.M.industries) gepumpt. Die Repetitionsrate beträgt 1 kHz.

¹Nd:YVO steht für Neodym dotiertes Yttriumvanadat (YVO_4).

²Nd:YLF steht für Neodym dotiertes LiYF_4 .

Zum Pumpen des Verstärkers werden Pulse mit einer Energie von etwa 11 mJ pro Puls verwendet. Es handelt sich dabei um einen sogenannten Multipass-Verstärker-Aufbau mit neun Durchgängen durch den auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Ti:Saphir-Kristall [5, 65, 138]. Zum Verlängern der Pulse vor der Verstärkung wird deren Dispersion in einem Glasstab (SF57 Glas, Schott) ausgenutzt. Nach der Verstärkung werden die Pulse in einem Prismenkompressor wieder komprimiert [139].

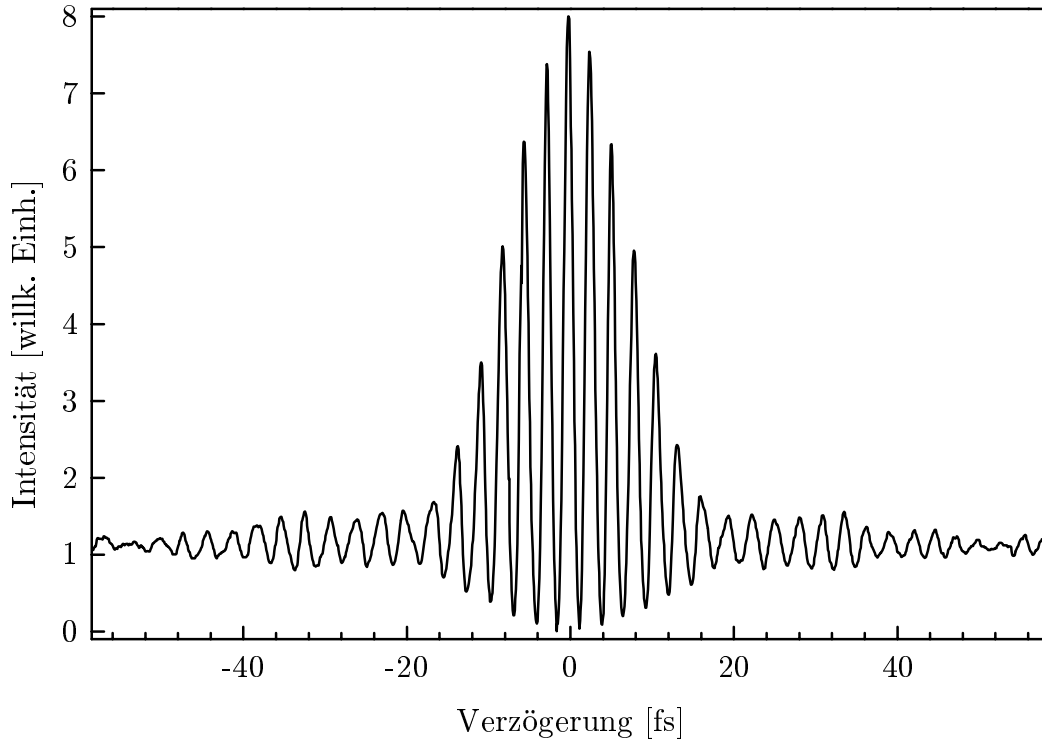


Abbildung 2.2: Interferometrische Autokorrelation der Oszillatorpulse. Die Pulsdauer beträgt in etwa $\Delta t_{\text{Osz}} = 12\text{ fs}$ (volle Halbwertsbreite).

Abbildung 2.2 zeigt die interferometrische Autokorrelation [41] zweiter Ordnung der Oszillatorpulse, die mit einem SHG-Autokorrelator (FEMTOMETER, Femtolasers) aufgenommen wurde. Die Halbwertsbreite³ der Einhüllenden der Autokorrelation beträgt etwa $\Delta \tau_{\text{FWHM}} = 18\text{ fs}$. Unter der Annahme einer gaußförmigen Pulsform, ergibt sich eine Pulsdauer von $\Delta t_{\text{Osz}} = 0,6529 \cdot \Delta \tau_{\text{FWHM}} = 12\text{ fs}$ [68]. In Abbildung 2.3 ist das Spektrum der Oszillatorpulse gezeigt, das mit einem Gitterspektrometer (S2000, Ocean Optics Inc.) aufgenommen wurde. Die volle Halbwertsbreite des Spektrums ist größer als 100 nm.

³Volle Halbwertsbreite bzw. FWHM: Full Width at Half Maximum.

2 Experimentelles

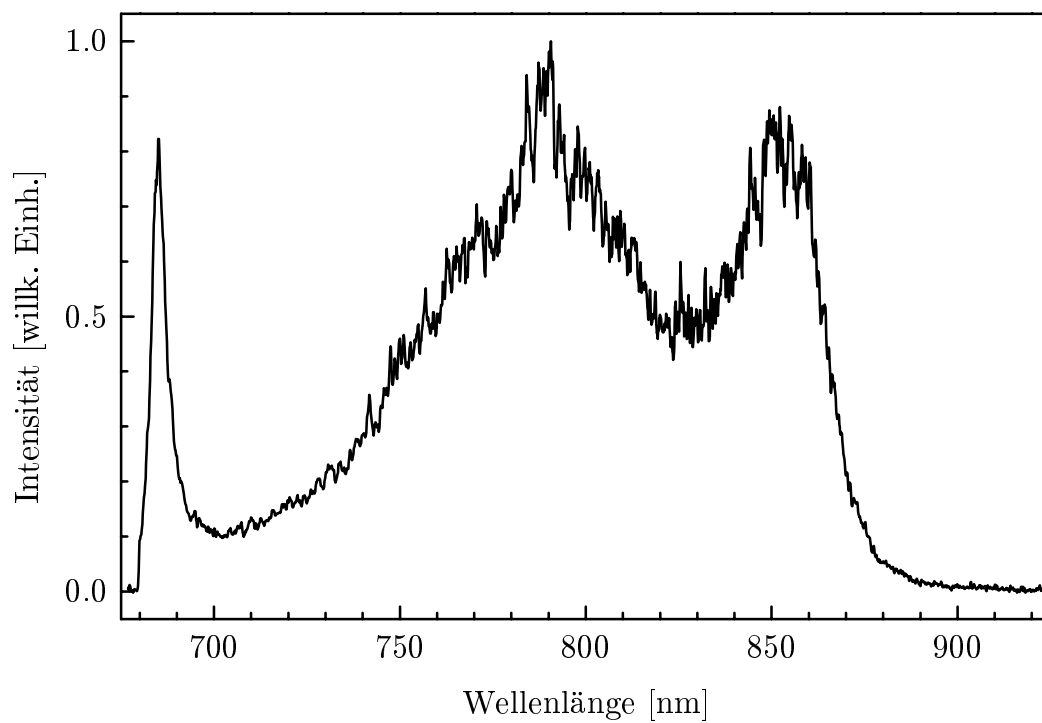


Abbildung 2.3: Spektrum der Oszillatorpulse. Die spektrale Breite ist größer als 100 nm.

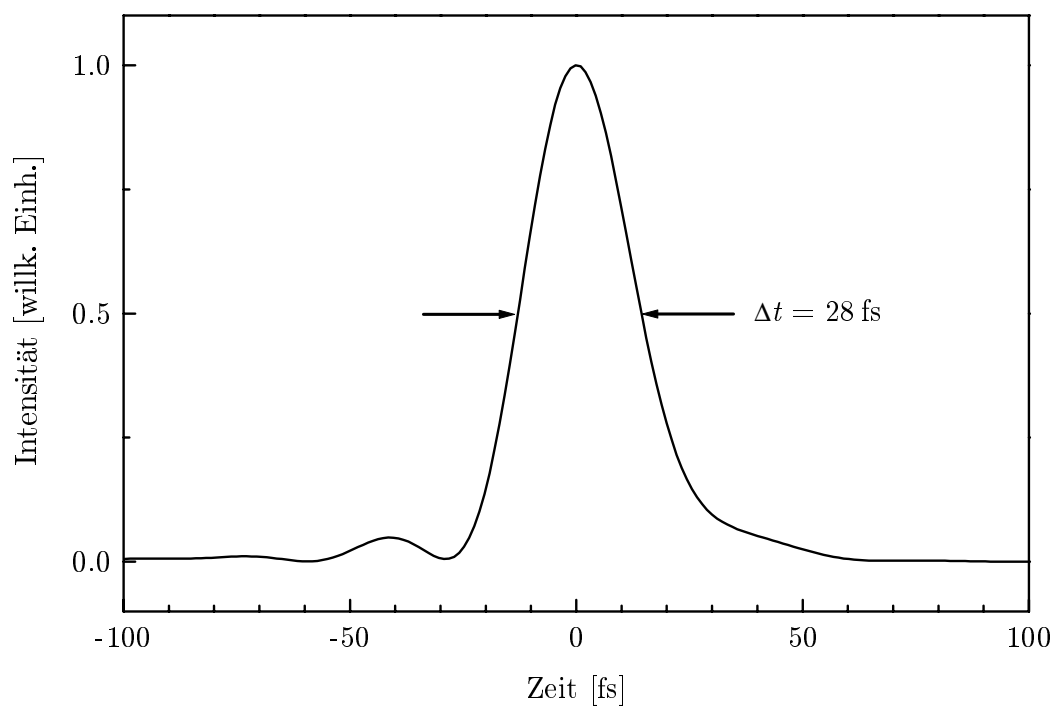


Abbildung 2.4: Intensität (Betragsquadrat des E -Feldes) der verstärkten Pulse. Die Pulsdauer beträgt hier etwa $\Delta t_{\text{Verst}} = 28$ fs.

Die Pulse haben nach der Verstärkung eine Pulsdauer Δt_{Verst} von etwa 30 fs und eine spektrale Breite von 30 nm. Abbildung 2.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen

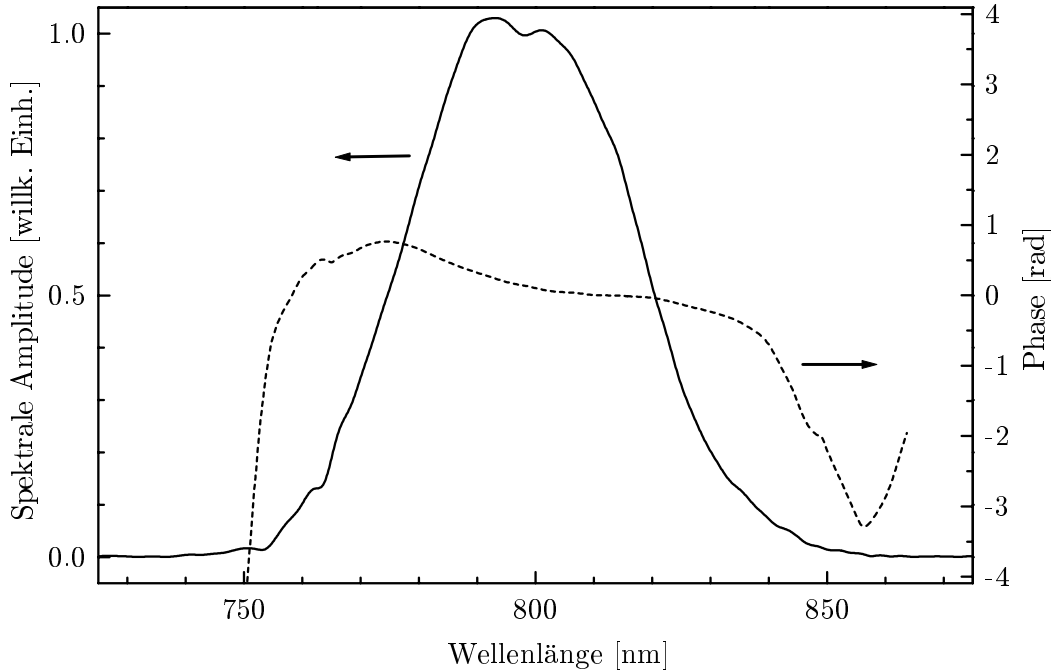


Abbildung 2.5: Spektrale Amplitude (durchgezogene Linie) und spektrale Phase (gestrichelte Linie) der verstärkten Femtosekundenpulse gemessen mit dem SPIDER-Verfahren. Bei einer Zentralwellenlänge von 798 nm (1,55 eV) beträgt die Halbwertsbreite 45 nm (etwa 90 meV).

nen Intensität der Pulse. Der Verlauf wurde aus einer Messung nach dem SPIDER-Verfahren ermittelt [72, 140] (mit SPIDER, Fma. APE). Die spektrale Intensität und der Verlauf der spektralen Phase sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Im Bereich nicht-verschwindender Intensität variiert die Phase um etwa 2 rad.

2.2 Ergebnisse der HHG-Erzeugung

Etwa 70% der Strahlung des Femtosekundenlasers wird zur Erzeugung von Harmonischen hoher Ordnung (s. Kap. 1.1 auf Seite 8) verwendet. Mit einem sphärischen Hohlspiegel bzw. einer Linse mit einer Brennweite von $f = 500$ mm wird der etwa 1 cm große Strahl durch ein 0,5 mm dickes, antireflex-beschichtetes Fenster aus synthetischem Quarz in das Erzeugungsvolumen fokussiert (s. Abb. 2.1, S. 35). Da das

2 Experimentelles

Strahlprofil des verstärkten Lasers einen Strahlparameter M^2 [43] von etwa $M^2 = 3$ aufweist, liegt für Pulse mit 30 fs und 0,7 mJ die Intensität im Fokus bei einigen 10^{14} W/cm². Ein vergleichbarer Gauß'scher Strahl ließe sich theoretisch auf einen Radius von 25 μ m fokussieren, woraus sich eine Intensität von $2 \cdot 10^{15}$ W/cm² im Fokus ergäbe. Das Erzeugungsvolumen für die Harmonischen wird durch ein Stahlröhrchen mit einer Wandstärke von 0,2 mm und einem Außendurchmesser von 3,4 mm, das auf ca. 1 mm zusammengedrückt wird, begrenzt (vgl. [9]). In die zusammengedrückte Seite des Röhrchens bohrt der Laser selbst sein Eintritts- und Austrittsloch. Dies stellt ein minimales Ausströmen von Gas und die richtige Position des Lasers im Loch sicher. Die Löcher haben durch diese Technik einen Durchmesser von nur ca. 160 μ m. Daraus ergibt sich eine minimale Intensität im Fokus von etwa $2 \cdot 10^{14}$ W/cm². In das Röhrchen wird von außen das Gas für die Erzeugung der Harmonischen mit einem Druck von bis zu 1 bar eingelassen. Während des Betriebs der Quelle liegt der Druck in der Querkammer typischerweise bei 10^{-3} mbar. Nach der differentiellen Pumpstufe fällt er auf 10^{-9} mbar in der Gitterkammer ab. In der UPS-Kammer selbst steigt der Druck während der Strahlungserzeugung nicht an. Die XUV-Strahlung ist parallel zur Richtung der linear polarisierten fundamentalen IR-Strahlung polarisiert [7]. Mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte im Strahlengang der fundamentalen Strahlung kann die Polarisationsrichtung der XUV-Strahlung eingestellt werden.

Der Toroid-Gittermonochromator Beim Einsatz von Optiken im extremen ultravioletten Spektralbereich besteht die Schwierigkeit darin, dass die Reflektivität von Metallbeschichtungen ab etwa $h\nu = 20$ eV bei kleinen Einfallswinkeln („normal incidence“) stark abnimmt [4, 141]. Oberhalb der Plasmafrequenz werden Metalle sogar für Licht durchsichtig. Erst bei streifendem Lichteinfall nimmt die Reflektivität wieder merklich zu. Da für Strahlung im Röntgenbereich der Brechungsindex eines Spiegelmaterials kleiner als 1 werden kann, kann auch Totalreflexion eintreten. Damit lassen sich hochreflektierende Optiken im Röntgenbereich realisieren.

Um Messungen mit monochromatischem Licht durchführen zu können, müssen die simultan abgestrahlten Harmonischen hoher Ordnung getrennt werden. Dazu wurde ein Gittermonochromator entwickelt. Analog zum Einsatz von Gittermonochromatoren für XUV-Strahlung bei sogenannten „Beamlines“ an Synchrotronstrahlungsquellen wird ein Beugungsgitter unter großem Einfallswinkel in einer sogenannten „Grazing-

Incidence“-Geometrie verwendet. Um eine Punkt-zu-Punkt-Abbildung des Quellvolumens auf den Austrittsspalt zu erreichen, wird ein toroidal geformtes Beugungsgitter eingesetzt. Die toroidale Form des Gitters ermöglicht auch bei streifendem Einfall eine astigmatische Abbildung [142].

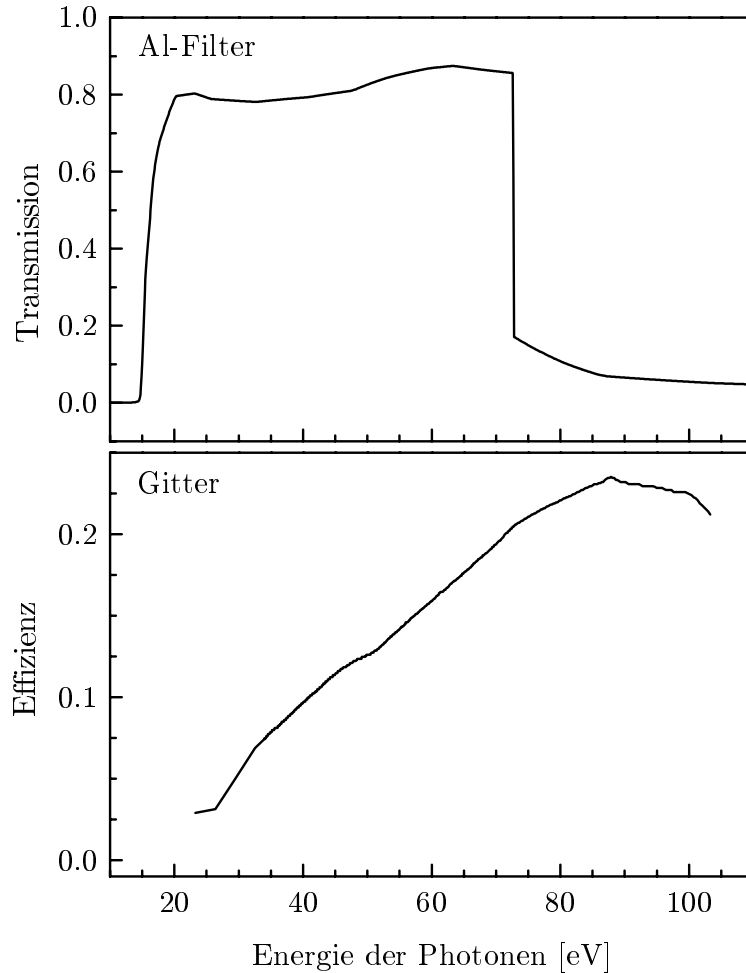


Abbildung 2.6: Berechnete Transmission durch einen 100 nm dicken Aluminiumfilter (oben, nach [143]) und berechnete Effizienz des verwendeten Toroid-Gitters (Typ 540 00 210, Jobin-Yvon I.S.A., unten, nach [144]).

Das hier verwendete Toroidgitter (Typ: 540 00 210, Jobin-Yvon I.S.A.) ist optimiert für den Bereich zwischen $h\nu = 35$ bis 100 eV. In diesem Bereich weist es eine Beugungseffizienz zwischen 10 und 20% auf (s. Abb. 2.6). Die Krümmungsradien sind so gewählt, dass der Monochromator unter einem festen Ablenkwinkel von 162° („Constant-Deviation“-Geometrie), und bei Armlängen von $l_1 = 1001,6$ mm und $l_2 = 1414,3$ mm eine hohe Auflösung bei gleichzeitig hoher Transmission erzielt. Daraus ergeben sich

2 Experimentelles

auch sehr gute Abbildungseigenschaften für die Abbildung des Eintrittsspalts auf den Austrittsspalt. Die gemessene Fokusgröße beträgt beispielsweise bei der 59. in Neon erzeugten Harmonischen etwa $100\ \mu\text{m}$ bei einer Divergenz der Strahlung von $1,0\ \text{mrad}$ [145]. Der meridionale Radius der toroidal gebogenen Gitteroberfläche beträgt $R_1 = 7,977\ \text{m}$, der sagittale $R_2 = 0,12828\ \text{m}$. Das Quellvolumen wird auf das 1,4-fache vergrößert. Das Gitter ist mit einer $14,0\ \text{nm}$ -dicken Platinschicht beschichtet. Seine Struktur wurde durch holographisches Belichten und anschließendes Ionenätzen in einen toroidal geformten Glasrohling aus PYREX aufgebracht. Die Furchen des Gitters sind laminar geformt und haben eine Tiefe von $24,1\ \text{nm}$ mit einem Tal-zu-Weite-Verhältnis von $0,63$. Dies bewirkt, dass bei einem Ablenkwinkel von 162° das Beugungsoptimum bei einer Wellenlänge von $15,0\ \text{nm}$ ($h\nu = 83\ \text{eV}$) in der Beugungsordnung $m = +1$ liegt. Darüberhinaus wird die Ordnung $m = +2$ unterdrückt [142].

Das Gitter wird über einen selbst entwickelten Sinusantrieb gedreht. Dieser wird mit Hilfe eines computergesteuerten Schrittmotors, der über eine Durchführung ins Vakuum gekoppelt ist, angetrieben [146]. Die Auflösung des Monochromators ist hier nur durch Spaltbreiten bestimmt. Der Eintrittsspalt ist durch das Quellvolumen der Strahlung gegeben. Der Austrittsspalt befindet sich in der UHV-Kammer $100\ \text{mm}$ von der Probe entfernt und hat eine Breite von $1,0\ \text{mm}$. Die Entfernung zur Probe wurde so gewählt, dass die nach der Beugung am Gitter verkippte Pulsfront der 25. Harmonischen am Ort der Probe in etwa parallel zu deren Oberfläche verläuft [46, 147]. Abbildung 2.13 auf Seite 49) zeigt die Auflösung $\Delta E_{1\ \text{mm}}$ des Monochromators bei einem $1\ \text{mm}$ breiten Austrittsspalt. Für Energien zwischen $h\nu = 30\ \text{eV}$ und $55\ \text{eV}$ liegt sie im Bereich von $\Delta E_{1\ \text{mm}} = 0,2\ \text{eV}$ bis $0,5\ \text{eV}$. Zum Vergleich wurde das berechnete Auflösungsvermögen des Monochromators ΔE_{theo} ebenfalls in der Abbildung 2.13 eingetragen. Bei Ausnutzung der gesamten Gitteroberfläche ergibt sich ein Auflösungsvermögen von $E/\Delta E_{\text{theo}} = mN = 54000$, wobei m die Beugungsordnung und N die Anzahl der beleuchteten Gitterfurchen ist [142]. Hier wurde angenommen, dass nur $1\ \text{mm}$ der $90\ \text{mm}$ breiten Gitteroberfläche benutzt wird. Bei einer Energie der Photonen von $h\nu = 50\ \text{eV}$ ergibt sich eine maximal erreichbare Auflösung von etwa $80\ \text{meV}$.

Photonenzahlen Quantitative Messungen der Anzahl der erzeugten Photonen [27] werden mit einer im XUV-empfindlichen Diode (AXUV-100, IRD, Inc.) durchgeführt. Die Empfindlichkeit der Diode für Photonen mit Energien im Bereich zwischen 5 und 150 eV ist annähernd linear. Die Anzahl der Photoelektronen N_e , die in der Diode durch ein einzelnes XUV-Photon der Energie E_{XUV} ausgelöst werden und zum Photostrom beitragen, ist gegeben durch die empirisch ermittelte Beziehung $N_e = E_{\text{XUV}}/4,26 \text{ eV} - 1,29$ [148]. Der Photostrom wird dabei mit einem empfindlichen Amperemeter gemessen (417, Keithley mit Eingangsverstärker 4170) und mit einem Eigenbau Analog-Digital-Wandler [149] sowie einem PC aufgenommen. Der gemessene

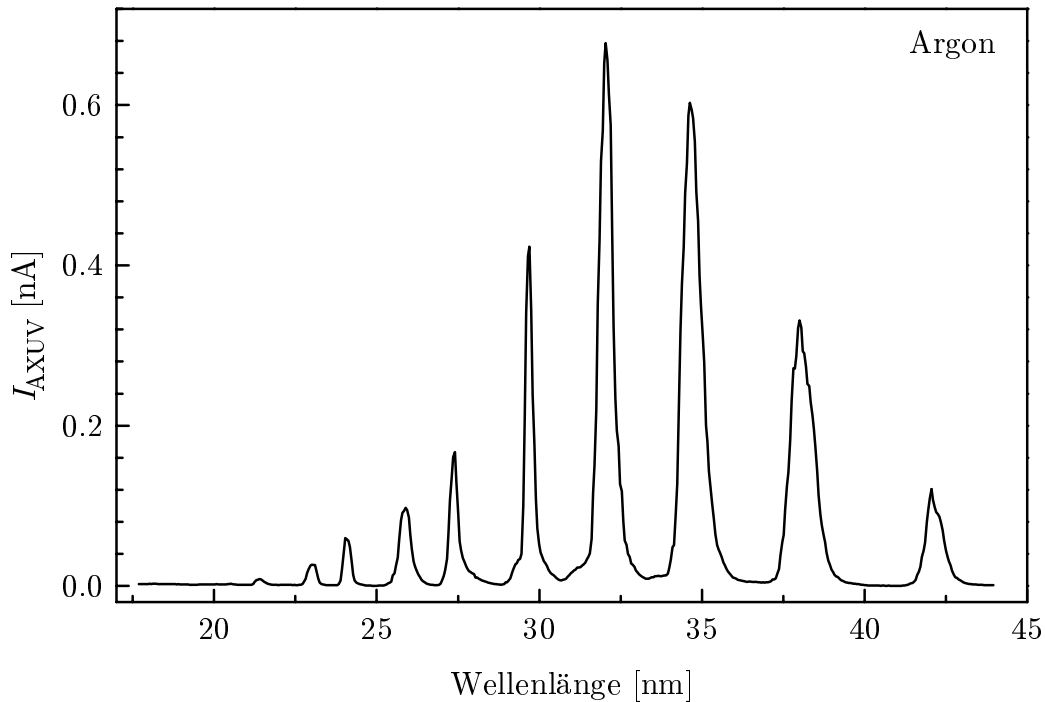


Abbildung 2.7: Photostrom an der AXUV-100 Photodiode bei der XUV-Erzeugung in Argon.

Photostrom bei der Erzeugung von Harmonischen hoher Ordnung in Argon ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Erzeugung wurde bei einem Argondruck von 120 mbar, einer Pulsenergie von 0,6 mJ und einer Repetitionsrate von 1 kHz betrieben. Um die fundamentale IR-Strahlung zu unterdrücken, wurde ein auf einem Nickelnetz gehaltenes, 100 nm dicker Aluminiumfilter (Lebow Company) in den Strahlengang eingeführt. Der Filter limitiert den Bereich der nachweisbaren Photonen auf einen Energiebereich von 14 bis 72 eV (Absorptionskanten Al L_3 bei 72,5 eV und Al L_2 bei 72,9 eV). In

2 Experimentelles

diesem Bereich hat der Filter eine annähernd konstante Transmission von etwa 80% (s. Abb. 2.6). Die Abstände zwischen den Harmonischen sind nicht gleichmäßig, da für jede einzelne Harmonische andere Phasen Anpassungsbedingungen gelten, die einen Einfluss auf die abgestrahlte Wellenlänge haben [86]. Vor der Aufnahme des Spektrums wurde die Dauer der Laserpulse auf maximales Signal in der 25. Harmonischen bei 32 nm durch Einstellen der Position der Prismen im Kompressor (s. Kap. 2.1 auf S. 36) optimiert.

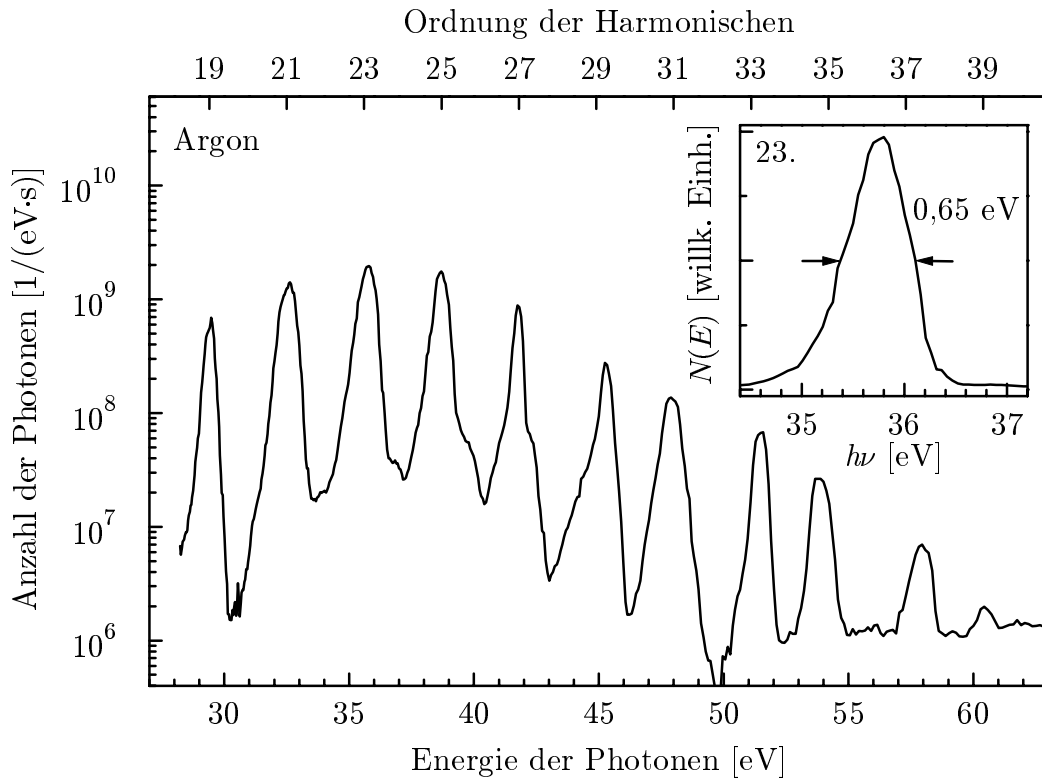


Abbildung 2.8: Spektrum der in Argon erzeugten Harmonischen hoher Ordnung bei einem Druck von $p(\text{Ar}) = 120$ mbar, einer Energie von 0,6 mJ pro Laserpuls und einer Repetitionsrate vom 1 kHz. Die absolute Zahl der an der Probe zur Verfügung stehenden Photonen wurde mit einer Photodiode gemessen. Zum Blocken der fundamentalen IR-Strahlung befindet sich im Strahlengang ein 100 nm dicker Al-Filter. Der Ausschnitt zeigt die 23. Harmonische bei $h\nu = 35,7$ eV. Sie hat eine Breite von $\Delta E_{\text{FWHM}} = 0,65$ eV.

Um aus dem gemessenen Photostrom die Zahl der Photonen, die bei einer bestimmten Energie am Detektor ankommen, zu bestimmen, muss sowohl die Empfindlichkeit der Diode und die Breite des Austrittsspalts berücksichtigt, als auch eine Umrechnung von Wellenlängen in Energien durchgeführt werden [146]. Abbildung 2.8 zeigt die absolute

Zahl der Photonen bei der Erzeugung von Harmonischen in Argon aufgetragen gegen ihre Energie. Es stehen mehr als 10^9 Photonen pro Sekunde für UPS-Messungen zur Verfügung. Die Anzahl der tatsächlich erzeugten XUV-Photonen ist etwa eine Größenordnung höher. Sie kann bestimmt werden, wenn sowohl die Transmission des Al-Filters als auch die Beugungseffizienz des Gitters berücksichtigt werden. Abbildung 2.9

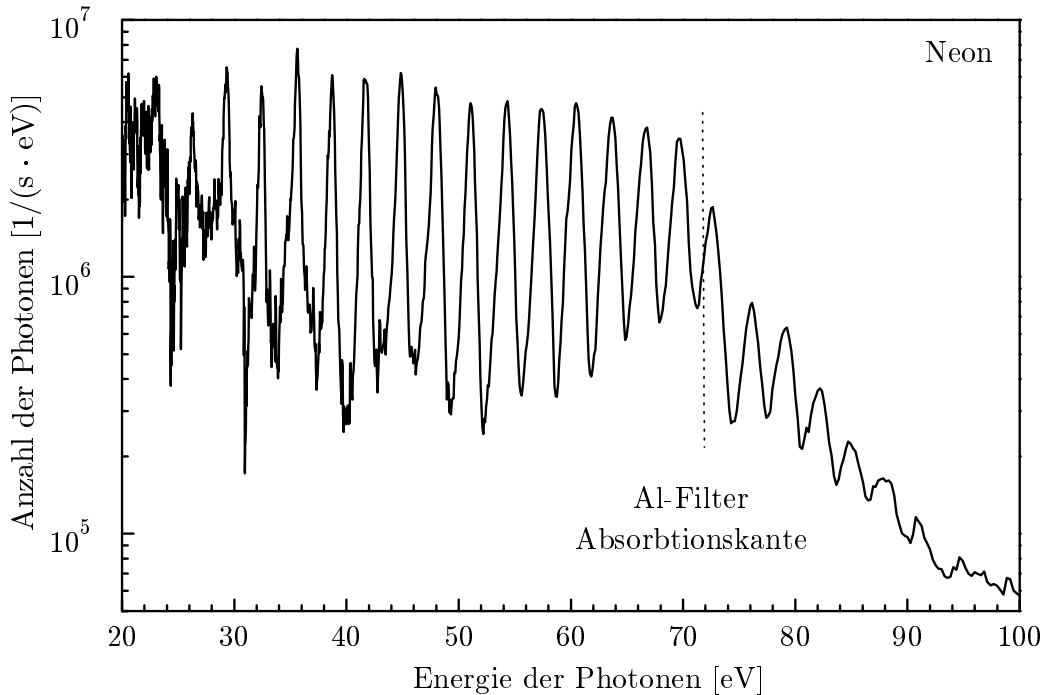


Abbildung 2.9: Spektrum der in Neon erzeugten Harmonischen hoher Ordnung bei einem Druck von $p(\text{Ar}) = 240$ mbar, einer Energie von 0,6 mJ pro Laserpuls und einer Repetitionsrate von 1 kHz. Bei $h\nu = 72$ eV ist die Absorptionskante des 100 nm dicken Al-Filters zu erkennen, der sich im Strahlengang die fundamentale IR-Strahlung unterdrückt. Die Breite der 23. hohen Harmonischen beträgt 0,47 eV.

zeigt ein Spektrum von Harmonischen hoher Ordnung, das in Neon bei einem Druck von 240 mbar und einer Energie der Laserpulse von 0,6 mJ erzeugt wurde. Im Spektrum ist das für die HHG typische Plateau zu erkennen. Da der Aluminiumfilter die XUV-Strahlung oberhalb 72 eV um etwa eine Größenordnung unterdrückt und auch aufgrund der Transmission des Gitters, ist die cut-off-Energie im Spektrum der Harmonischen nicht zu erkennen.

Für Argon und Neon wurde die Konversionseffizienz der Erzeugung bestimmt. Dazu wurde die Transmission des Aluminiumfilters und die Effizienz des Gitters berücksichtigt. In der Abbildung 2.6 ist die berechnete Transmission eines 100 nm dicken

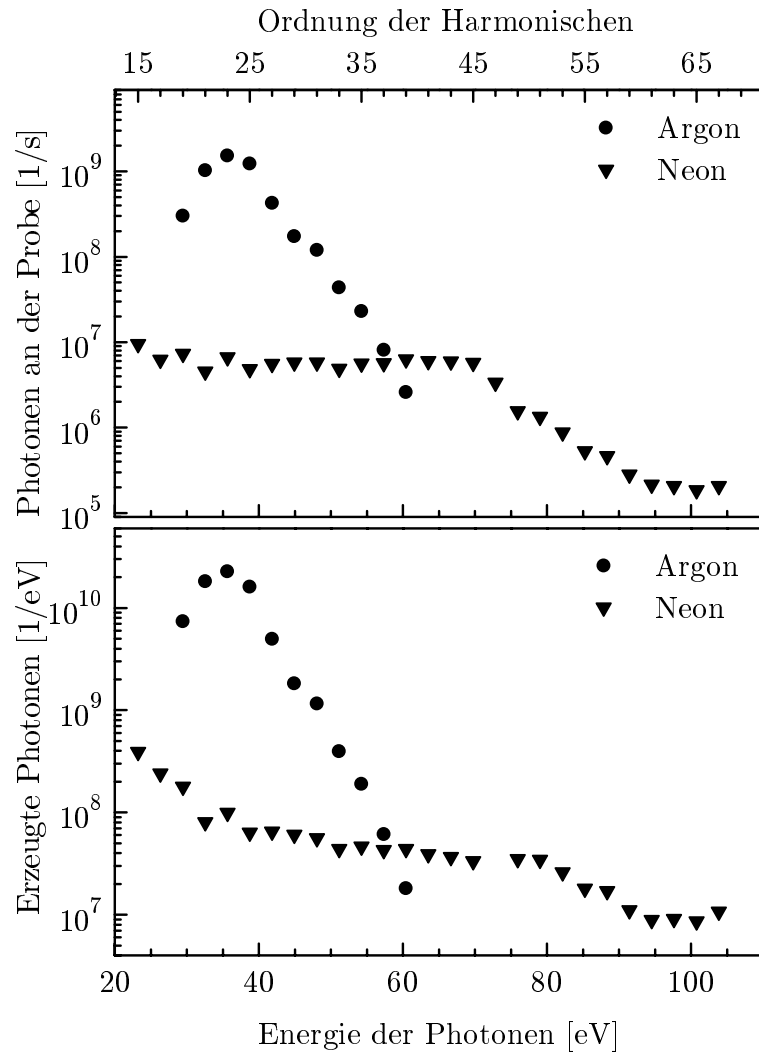


Abbildung 2.10: Anzahl der Photonen in einer Harmonischen am Ort des Detektors bzw. an der Probe (oben) sowie die daraus unter Berücksichtigung der Transmission des Aluminiumfilters und der Effizienz des Gitters berechnete erzeugte Photonenzahl (unten). Die Messung für Neon wurde bei einem Druck von 240 mbar, die für Argon bei 120 mbar und beide bei einer Energie von 0,60 mJ pro Puls durchgeführt.

Al-Filters [143] (oben) und die theoretische Beugungseffizienz des Gitters [150] (unten) gezeigt. Auf Basis dieser Werte wurde die gemessene Anzahl der Photonen an der Diode auf die an der Quelle erzeugten Photonen zurückgerechnet (s. Abb. 2.10) und daraus die Konversionseffizienz bestimmt. Sie ist als das Verhältnis der in einem Puls eingestrahlteten Energie zur Energie in einer Harmonischen gegebener Ordnung definiert. Die Konversionseffizienz aus den in Abbildung 2.10 gezeigten Messungen ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Für Argon liegt die Konversionseffizienz bei über 10^{-7}

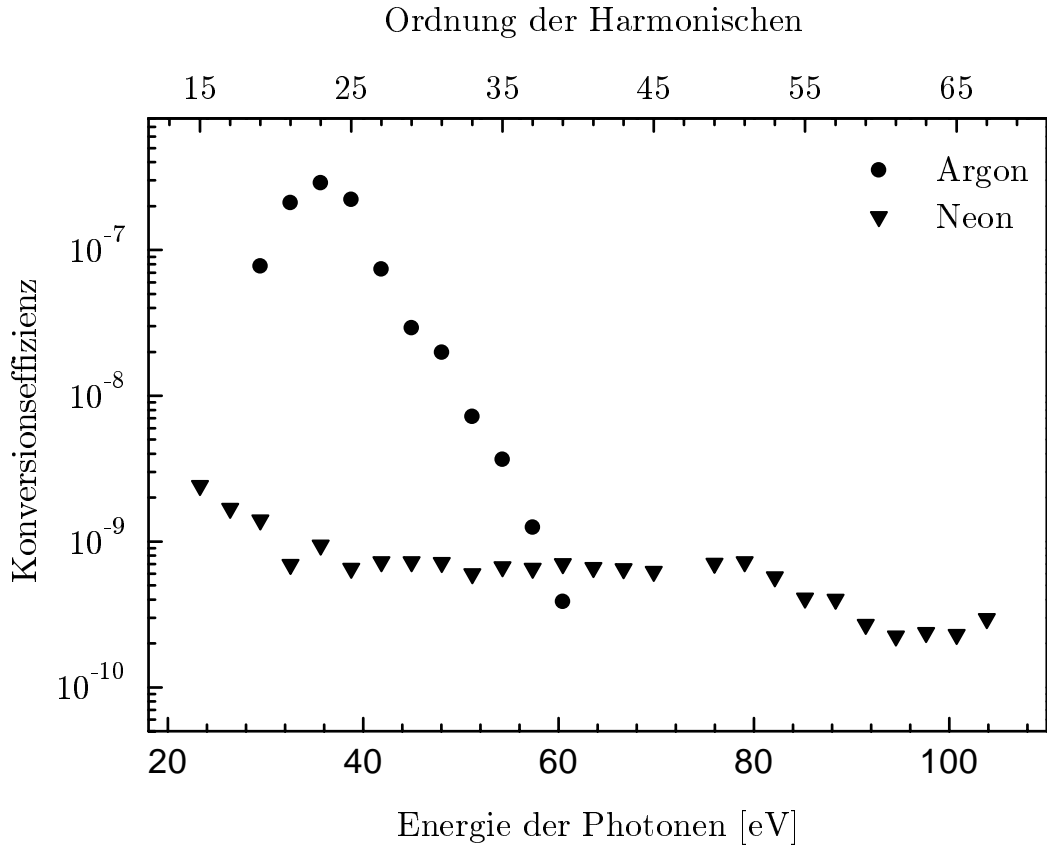


Abbildung 2.11: Konversionseffizienz der fundamentalen 800 nm-Strahlung in Harmonische hoher Ordnung. Die Effizienz η ist definiert als das Verhältnis der Energie eines XUV-Pulses in einer Harmonischen E_{XUV} zu der Energie des eingestrahlteten IR-Pulses E_{IR} : $\eta = E_{\text{XUV}}/E_{\text{IR}}$. Die Messung für Neon wurde bei einem Druck von 240 mbar, die für Argon bei 120 mbar und beide bei einer Energie von 0,60 mJ pro Puls durchgeführt.

und ist damit mehr als zwei Größenordnungen höher als für Neon, bei dem im Plateaubereich die Effizienz knapp unter 10^{-9} liegt. Die Form der Effizienzkurven deckt sich sehr gut mit den von Schnürer *et al.* (1999) berichteten Ergebnissen [27]. Dort ergaben sich allerdings etwa eine Größenordnung höhere Ausbeuten, da Pulse mit 7 fs Dauer verwendet wurden und somit bei etwa gleicher Pulsenergie eine höhere Intensität vorlag.

Zur Messung Harmonischer oberhalb von 72 eV wurde ein selbstgebauter zweistufiger MCP-Detektor eingesetzt. Bei diesem konnte jedoch keine Kalibrierung vorgenommen werden, so dass nur qualitative Aussagen über die damit aufgenommenen Spektren

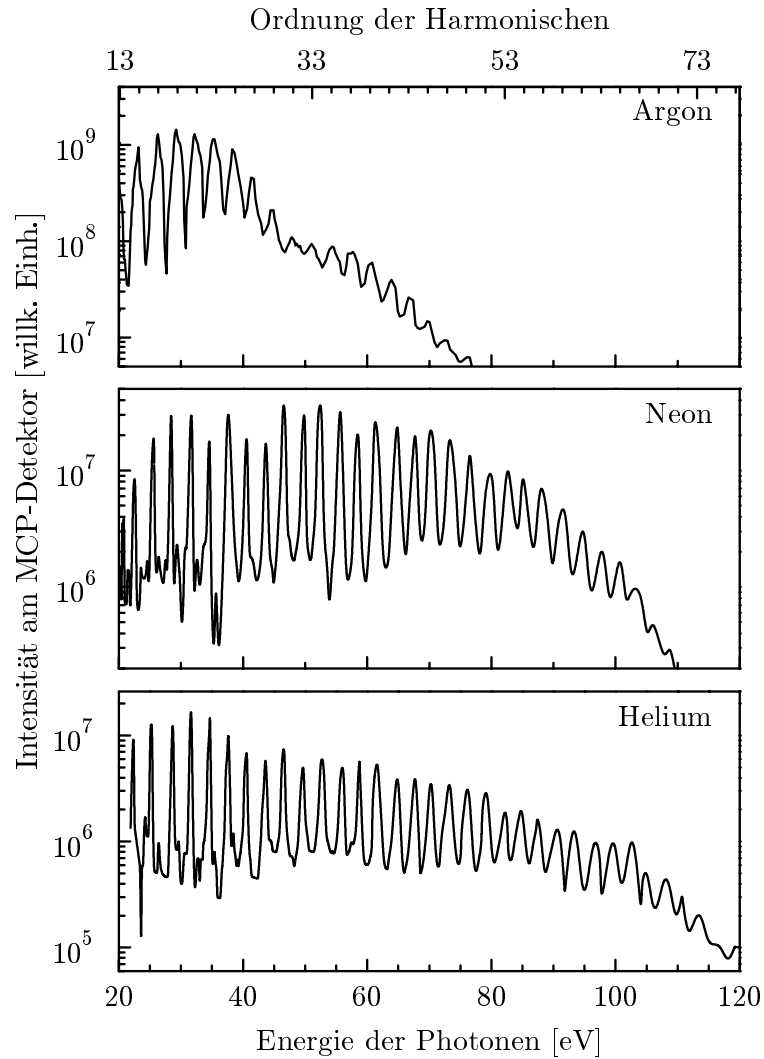


Abbildung 2.12: Spektrum der in verschiedenen Edelgasen erzeugten Harmonischen hoher Ordnung. Die Spektren wurden mit einem MCP-Detektor nachgewiesen. Bei allen Spektren wurden 30 fs-Pulse mit 0,65 mJ pro Puls verwendet. Die Quelle wurde bei einem Druck von jeweils $p_{\text{Argon}} = 100$ mbar, $p_{\text{Neon}} = 200$ mbar und $p_{\text{Helium}} = 320$ mbar betrieben.

möglich sind. In Abbildung 2.12 sind Spektren der in Argon, Neon und Helium erzeugten Harmonischen gezeigt. Photonen mit Energien über 100 eV konnten erzeugt werden. Harmonische wurden bis zur 73. Ordnung des eingestrahlt IR nachgewiesen.

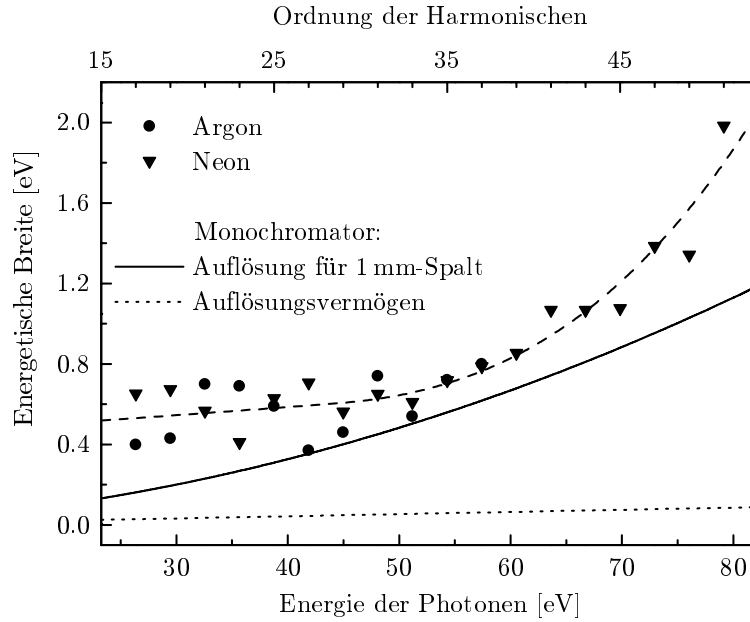


Abbildung 2.13: Energetische Breite der Harmonischen im Bereich der 17. bis 51. Ordnung für Argon und Neon. Die berechnete Energieauflösung des Monochromators für einen 1 mm breiten Austrittsspalt (durchgezogene Linie) liegt unterhalb der gemessenen Breiten. Zum Vergleich ist auch das Auflösungsvermögen (gepunktete Linie) des Gitters unter der Annahme eingetragen, dass nur 600 Furchen (1 mm) beleuchtet sind [142]. Die gestrichelte Linie dient nur der Verdeutlichung des Verlaufs.

Durchstimbarkeit Die gemessene Breite der auch für die Konversionseffizienz ausgewerteten Harmonischen hoher Ordnung ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Sie ergibt sich aus der Auflösung des Monochromators (Abb. 2.13, durchgezogene Linie) gefaltet mit der tatsächlichen Breite der jeweiligen Harmonischen. Die gemessene Breite liegt oberhalb der durch den Austrittsspalt begrenzten Auflösung und nimmt mit zunehmender Energien zu. Zwischen den Gasen ist kein signifikanter Unterschied in den Breiten erkennbar. Für Neon wurde die Breite der darin erzeugten Harmonischen von Nugent-Glandorf *et al.* (2000) systematisch untersucht [151]. Es wurde ebenfalls eine mit ansteigender Energie zunehmende Breite beobachtet. Die dort gemessene Breite der Harmonischen ist jedoch ca. drei- bis viermal schmaler. Dies kann auf die etwa 2,5mal längere Pulsdauer der dort eingesetzten Pulse zurückgeführt werden.

Die hier erzeugten Harmonischen sind energetisch breiter als die durch den Austrittsspalt des Monochromators gegebene Auflösung. Die in UPS-Messungen erreichbare Auflösung wird somit durch die Breite des Austrittsspalts bestimmt. Dies wird durch

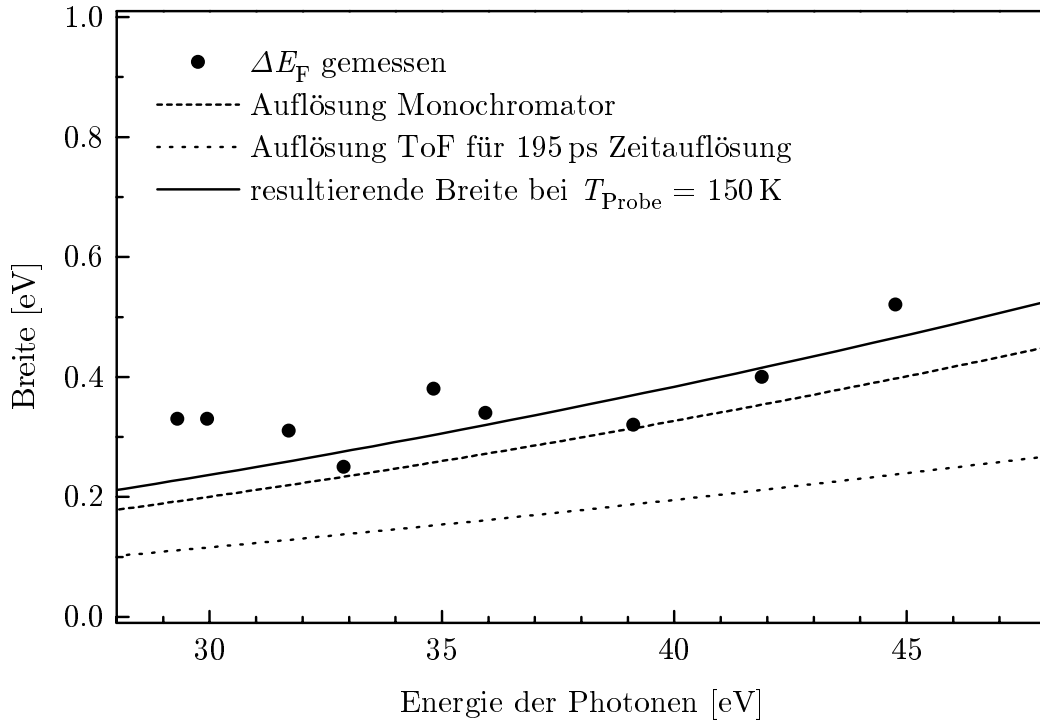


Abbildung 2.14: Gemessene Breite ΔE_F der Fermikante von Pt(111) bei einer Proben­temperatur von $T_{\text{Probe}} = 150 \text{ K}$. Sie stimmt mit der erwarteten Breite, die sich aus der Auflösung des Monochromators, der Genauigkeit der Flugzeitmessung und der Breite einer Fermiverteilung bei $T = 150 \text{ K}$ ergibt, überein.

die Messung der Fermikantenbreite ΔE_F^{PE} in UPS-Spektren von einzelnen Harmonischen deutlich. Abbildung 2.14 zeigt die gemessenen Werte der Fermikanten-Breite der Pt(111)-Oberfläche bei $T_{\text{Probe}} = 150 \text{ K}$. Die Breite der Fermikante in der Messung ergibt sich damit durch die Faltung der Auflösung des Monochromators mit der Auflösung der Flugzeitmessung und der tatsächlichen Breite der Fermikante bei der Temperatur T . Die Breite der Fermikante ist abhängig von der Oberflächentemperatur T der untersuchten Probe und beträgt $\Delta E_F = 4k_B T$ [152]. Darin ist k_B die Boltzmann-Konstante. Die gemessenen Werte stimmen mit den für $T = 150 \text{ K}$, einen Austrittsspalt von 1 mm Breite und einer Auflösung der Flugzeitmessung von 80 ps berechneten Werten überein.

Abbildung 2.15 demonstriert die Durchstimbarkeit der XUV-Quelle. Die kinetische Energie der Photoelektronen aus der Fermikante der Pt(111)-Oberfläche ist gegen die Energie der eingestrahlten Photonen aufgetragen. Die resultierende Steigung von 1,0

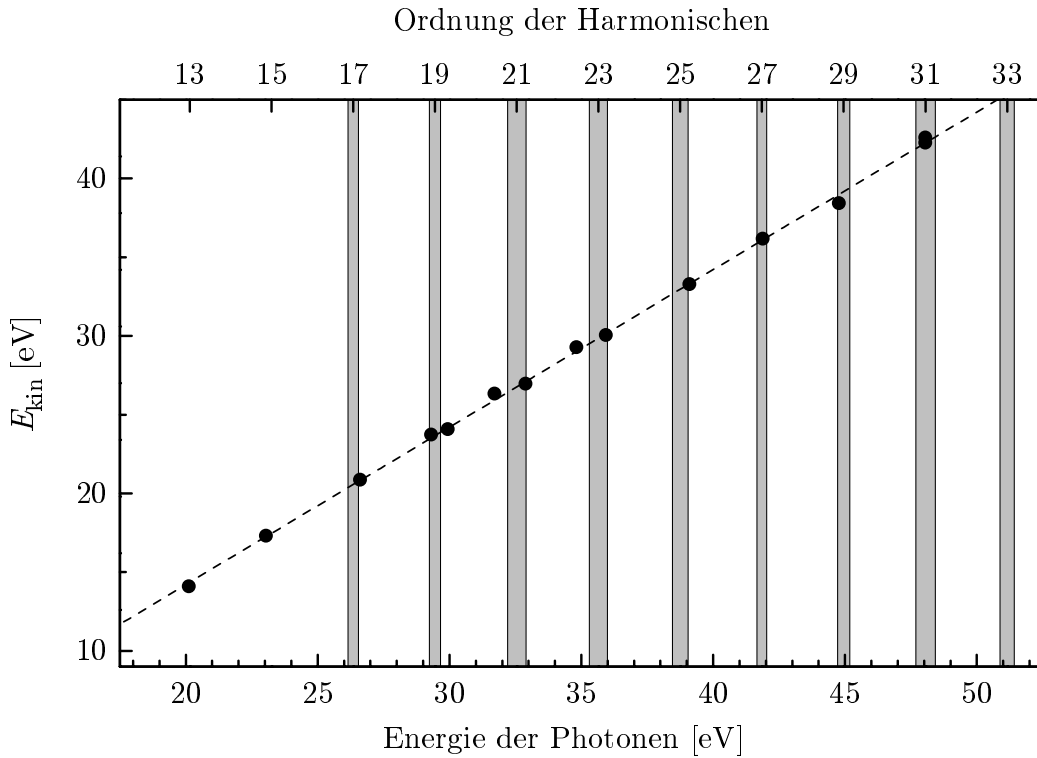


Abbildung 2.15: Durchstimbarkeit der XUV-Quelle in einem UPS-Experiment. Die kinetische Energie E_{kin} der aus der Fermikante emittierten Photoelektronen ist gegen die Energie der eingestrahlten Photonen aufgetragen. Die grau unterlegten Bereichen repräsentieren den Energiebereich, in dem XUV-Strahlung erzeugt wird. Die jeweiligen Breiten der eingezeichneten Bereiche ergeben sich aus den in Abbildung 2.13 gezeigten Halbwertsbreiten für Argon.

zeigt, dass die am Monochromator eingestellte Wellenlänge mit der tatsächlich eingestellten übereinstimmt⁴. Die für UPS-Experimente zur Verfügung stehende Energie ist daher sowohl grob in 3,1 eV-Schritten als auch fein innerhalb einer Harmonischen einstellbar.

⁴Aus dem y -Achsenabschnitt lässt sich die Austrittsarbeit der Probe ablesen (s. S. 66).

2.3 Die UPS-Anlage

Um sicherzustellen, dass die Oberfläche der Proben während der Messungen möglichst lange frei von Verunreinigungen bleibt, werden Experimente an Einkristalloberflächen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Der Druck der Restgase in einer Ultrahochvakuum-Apparatur (UHV-Apparatur) wird im Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar gehalten. Dies ermöglicht die Reinhaltung einer Oberfläche für mehrere Minuten bis hin zu einigen Stunden. Bei den hier durchgeführten Experimenten war es zudem notwendig, die Gase abzupumpen, die bei der Erzeugung der XUV-Strahlung anfielen. Zur Herstellung der Ultrahochvakuum-Bedingungen wurden Standardmethoden der UHV-Technik eingesetzt [153].

Zentrale Komponenten der verwendeten UHV-Kammer sind der Manipulator, die Geräte zur Oberflächenpräparation und zur Charakterisierung sowie das Flugzeitspektrometer. Die Hauptkammer (PINK Vakuumtechnik) besteht zur Abschirmung von äußeren Magnetfeldern aus sogenanntem MUMETALL (VAC Vacuumschmelze). Die Experimente wurden bei einem Druck von 1 bis $3 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Der Druck wurde mit einer Ionisationsmessröhre (AIG17G, AML) bestimmt.

Probenpräparation und -Charakterisierung Die Probe ist auf einem Probenhalter (ZSM2M, Fisons Instr.) angebracht, der an einem Manipulator (Omniac MXZ400, Fisons Instr.) montiert ist. Der eingesetzte Manipulator erlaubt es, die Probe sowohl mit einer Widerstandsheizung auf bis zu 1000 K aufheizen, als auch mit flüssigem Stickstoff auf ca. 125 K abzukühlen. Die Probe kann horizontal um ihre Achse gedreht, vertikal und auch horizontal verfahren werden. Zur Präparation der Proben wird eine selbst gebaute Ionenquelle (Nachbau der IQE10, Leybold) verwendet. Zur Charakterisierung der geometrischen Struktur der Oberfläche steht ein LEED-Gerät (ErLEED 150, Vacuum Science Instruments) zur Verfügung. Um die Oberflächenreinheit zu analysieren, wird ein Eigenbau Auger-Spektrometer [154, 155] und ein UPS-Messtand, bestehend aus einer Resonanzlampe (His-13, Focus) und einem Zylindersektor-Analysator (CSA300, Focus) verwendet. Prozess- und Präparationsgase können über UHV-Feindosierventile (ZLVM940, Vacuum Generators) in die Kammer eingelassen werden. Um die Restgaszusammensetzung charakterisieren zu können, ist ein Quadrupolmassenspektrometer (Quasar, Vacuum Generators) installiert.

Flugzeitspektroskopie Die Flugzeitspektroskopie eignet sich besonders gut zur Aufnahme von Photoelektronenspektren, wenn eine gepulste Strahlungsquelle eingesetzt wird. In diesem Fall werden alle Photoelektronen, die von einem Puls ausgelöst werden und verschiedene Energien besitzen, gleichzeitig detektiert. Zur Bestimmung der Energie wird die Zeit zwischen dem Auftreffen des Lichtpulses an der Probe und den unterschiedlichen Ankunftszeiten der Elektronen im Detektor gemessen. Die erzielbare Energieauflösung wird dabei von der Dauer des Laserpulses und auch der Genauigkeit des verwendeten Zeitmessers bestimmt. Im Vergleich zu einem Flugzeitspektrometer kann ein elektrostatisch arbeitendes Spektrometer nur Elektronen in einem Energieintervall detektieren. Dieses Intervall sollte möglichst klein gewählt werden, um eine hohe Energieauflösung zu erreichen. Es wird also nur ein kleiner Teil der möglichen Elektronenenergien nachgewiesen. Dies hat den Nachteil, dass schwache Photoemissionsignale zu langen Messzeiten führen.

Die von der XUV-Strahlung ausgelösten Photoelektronen legen eine definierte Flugstrecke zurück. Zu ihrem Nachweis werden sie dann mit einem selbst entwickelten zweistufigen Vielkanalplatten-Detektor (Multichannelplate- bzw. MCP-Detektor) vervielfacht. Die eingesetzten Vielkanalplatten (Typ F4293-07, Hamamatsu Photonics) haben eine effektiv empfindliche Fläche von 20 mm Durchmesser. Die Winkelauflösung ergibt sich aus der Entfernung zur Probe von $l = 236$ mm zu $\Delta\vartheta \pm 2,4^\circ$. Das vervielfachte Elektronensignal wird innerhalb des Vakuums direkt hinter den MCP-Platten mit einem Kondensator (Kapazität $C = 120$ pF) ausgekoppelt, nach außen geführt und mit zwei Eigenbau-Verstärkern (basierend auf dem Baustein MAR6, MiniCircuits) aufbereitet [156]. Schließlich wird das verstärkte MCP-Signal mit einem Diskriminator (TC 454, Tennelec) und einem Eigenbau-Wandler (basierend auf dem Baustein MC10H1255, Motorola) in TTL-Pulse gewandelt, die dann von der nachfolgenden Elektronik verarbeitet werden können.

Die für die Bestimmung der Elektronenenergien benötigten Flugzeiten der Photoelektronen werden mit einem Time-to-Digital Converter (TDC) aufgenommen. Es handelt sich dabei um einen hochgenauen Zeitdifferenzmesser (Baustein TDC1000 auf einem AM 10000 Modul, acam Messelektronik), der ermittelt, in wie viele interne Zeitschritte, sogenannte „Bins“, sich das gemessene Zeitintervall teilen lässt. In einem speziellen Betriebsmodus des TDCs, dem sogenannten „Resolution Lock Mode“, ist ein Zeitschritt, die sog. Kanalbreite, kleiner als 80 ps.

2 Experimentelles

Zur genauen Zeitmessung muss die aufgrund der sogenannten „Differentiellen Nichtlinearität“ unterschiedliche Breite der einzelnen Zeitfenster korrigiert werden. Die Kanalbreite wurde mit Hilfe eines Funktionsgenerators (DG535, Stanford Research Systems) ausgemessen. Als Referenzsignale dienten zwei TTL-Pulse, die direkt in den Zeitdifferenzenmesser gegeben wurden und deren Verzögerung in 5 ps-Schritten erhöht wurde. Für jede Verzögerung wurde eine feste Anzahl an Start-/Stop-Pulsen erzeugt. Da die Anzahl der vom Zeitdifferenzenmesser in einem Kanal gezählten Ereignisse proportional zur zeitlichen Breite des Kanals ist, kann daraus die Breite eines Kanals bestimmt werden. Die so ermittelte Breite eines Kanals wird zur Korrektur der Zählrate im jeweiligen Kanal verwendet und die Flugzeitspektren damit nachträglich korrigiert. Der Startzeitpunkt der Flugzeitmessung ist durch das Eintreffen der XUV-Strahlung und damit durch die Laserpulse, die zur XUV-Erzeugung verwendet werden, gegeben. Mit Hilfe einer schnellen Photodiode (S5793, Hamamatsu Photonics) wird noch innerhalb des Lasers das Eintreffen eines Laserpulses ermittelt, indem ein Reflex der Strahlung auf die Diode gegeben wird. Aus dem Streulichtsignal in den Flugzeitspektren wird der Zeitpunkt bestimmt, an dem das lasergenerierte XUV-Signal an der Probe ist. Die Zeitauflösung des Gesamtsystems (MCP, $2\times$ Verstärker, Diskriminator und Wandler) wurde experimentell zu $\Delta t_{\text{ToF}} = 200$ ps bestimmt.

Abbildung 2.16 zeigt ein Flugzeitspektrum nach Korrektur der variierenden Kanalbreiten. Im Ausschnitt der Abbildung ist das Signal des direkt von der Probe in den Detektor gestreuten Lichts zu sehen. Der „Zeitnullpunkt“ der Flugzeitmessung liegt im Flugzeitspektrum $\Delta t = l/c_0$ vor dem Zeitpunkt des Eintreffens des Streulichts am MCP. Dabei ist l die Strecke zwischen Probe und Detektor und c_0 die Lichtgeschwindigkeit. Mit $l = 0,236$ m ist $\Delta t = 0,79$ ns. Dies entspricht bei einer Kanalbreite von 80 ps etwa 10 Kanälen. Die Zeitdifferenz zwischen dem so ermittelten Zeitnullpunkt und dem Stoppsignal, das durch den Nachweis eines Elektrons im MCP generiert wird, ist die Flugzeit der Photoelektronen. Daraus kann nun deren kinetische Energie bestimmt werden.

Berechnung des Energiespektrums aus dem Flugzeitspektrum Die Transformation des Flugzeitspektrums in das Energiespektrum erfolgt über die elementare Bezie-

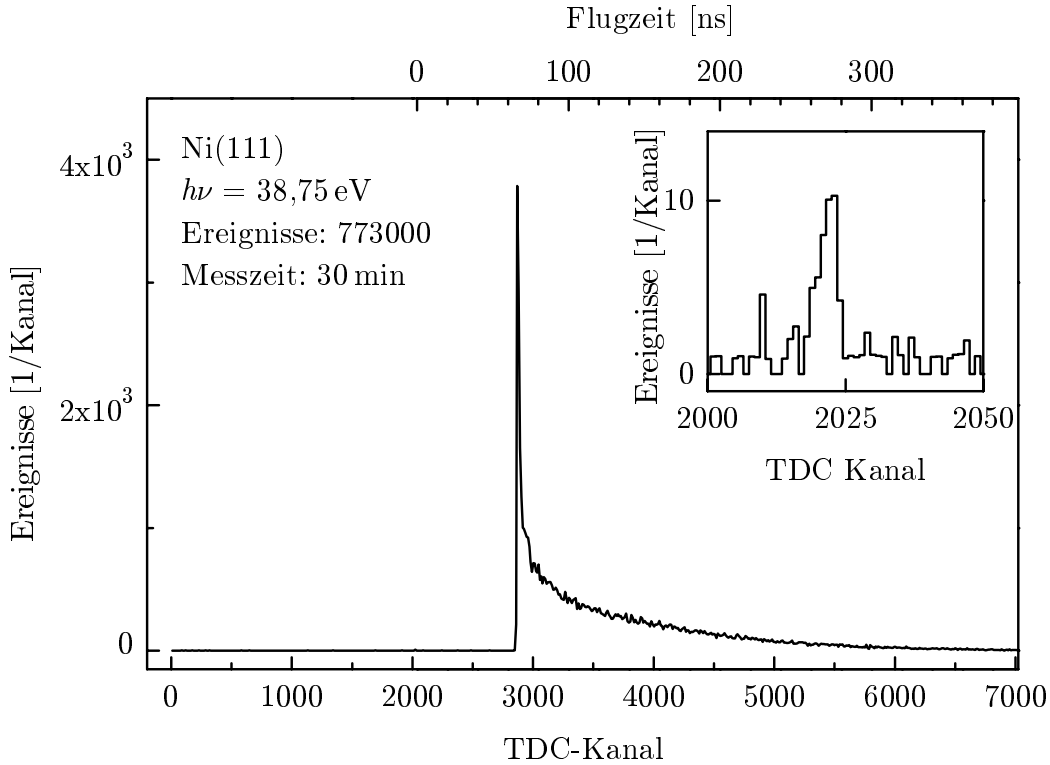


Abbildung 2.16: Flugzeitspektrum der Photoelektronen einer sauberen Ni(111)-Oberfläche bei normaler Emission. Die Flugzeiten wurden mit einem Time-to-Digital-Converter (TDC) gemessen. Im Ausschnitt ist das Signal des direkt von der Probe in den Detektor gestreuten Lichts zu sehen.

hung

$$E_{\text{kin}}(t) = \frac{1}{2}m_e v^2 \quad (2.1)$$

$$= \frac{1}{2}m_e \left(\frac{s}{t}\right)^2, \quad (2.2)$$

wobei m_e die Masse des Elektrons, s die Flugstrecke und t die Flugzeit ist. Für eine feldfreie Flugstrecke ergibt sich damit aus der Flugzeit die kinetische Energie der Elektronen beim Austritt aus der Probe. Im Experiment wird die Anzahl N_{ToF} der Elektronen gemessen, die in einem Zeitintervall Δt zum Zeitpunkt t vom Detektor

2 Experimentelles

nachgewiesen wird. Für N_{ToF} gilt:

$$N_{\text{ToF}}(t) = \int_{t-\Delta t/2}^{t+\Delta t/2} N(t) dt. \quad (2.3)$$

Unter der Annahme, dass sich $N(t)$ während der Zeit Δt nur langsam ändert, kann näherungsweise angenommen werden, dass

$$N(t) \approx \frac{N_{\text{ToF}}(t)}{\Delta t} \quad (2.4)$$

ist. Da $E_{\text{kin}}(t)$ nicht proportional zu t ist, führen gleiche Zeitintervalle Δt nicht zu gleichen Zeitintervallen ΔE . Bei der Transformation der Elektronenemission aus dem Zeitbild $N(t)$ in das Energiebild $N(E)$ muss die Teilchenzahl erhalten bleiben. Es muss

$$N(E) dE = N(t) dt \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow N(E) = N(t) \left(\frac{dE}{dt} \right)^{-1} \quad (2.6)$$

gelten. Mit

$$\frac{dE}{dt} = \frac{t^3}{m_e l^2} \quad (2.7)$$

gilt im Falle einer feldfreien Flugstrecke

$$N(E) = N(t) \frac{t^3}{m_e l^2}, \quad (2.8)$$

worin

$$t = t(E) = \sqrt{\frac{m_e l^2}{2E}} \quad (2.9)$$

ist. Das aus dem Flugzeitspektrum in Abbildung 2.16 berechnete Spektrum ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Die Energieauflösung ΔE bei gegebener Zeitauflösung Δt

ist

$$\Delta E \approx \left. \frac{dE}{dt} \right|_E \Delta t \quad (2.10)$$

$$= \left. \frac{m_e l^2}{t^3} \right|_E \Delta t \quad (2.11)$$

$$= \frac{\Delta t}{l} \sqrt{\frac{8E^3}{m_e}}, \quad (2.12)$$

woraus für das Auflösungsvermögen

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta t}{l} \sqrt{\frac{8E}{m_e}} \quad (2.13)$$

folgt.

Berücksichtigung der Kontaktpotentiale In Abbildung 2.17 ist die Flugstrecke schematisch dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Strecke nicht feldfrei verläuft. Die Flugstrecke setzt sich aus drei Teilen zusammen, in denen die Elektronen abhängig vom anliegenden Potential beschleunigt werden. Zwischen Probe und Eintritt in das

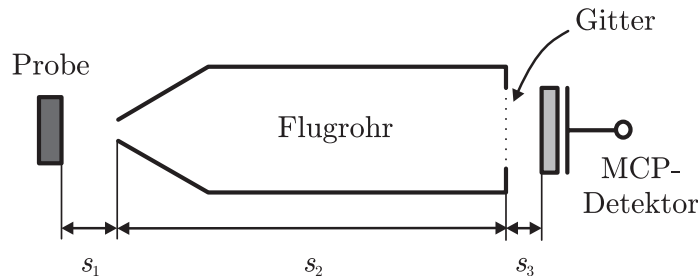


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau der Flugstrecke. Sie setzt sich aus drei Teilen der Länge s_1 , s_2 und s_3 zusammen, in denen unterschiedliche Potentiale herrschen (s. Text).

Flugrohr und im Flugrohr selbst werden die Photoelektronen im jeweils anliegenden Kontaktpotential beschleunigt. Die Ursache für dieses Kontaktpotential liegt in den unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Probe, der Graphit-Beschichtung des Flugrohres und den Gittern aus Kupfer am Detektor. Eine dritte Beschleunigung erfahren die Elektronen am Detektor. Sie ist notwendig, um die Nachweiswahrscheinlichkeit der

2 Experimentelles

Elektronen durch die MCP-Platten zu erhöhen [157]. Sie wird durch Anlegen einer Spannung zwischen einem Gitterpaar am Flugrohr, das dazu dient das Innere feldfrei zu halten, und den MCP-Platten erzielt.

Die gesamte Flugzeit der Elektronen t_{ges} , vom Austritt aus der Probe bis zum Eintreffen am Detektor, setzt sich damit aus den Flugzeiten der Elektronen in den drei Teilstrecken zusammen:

$$t_{\text{ges}} = t_1 + t_2 + t_3. \quad (2.14)$$

Bei einer Anfangsgeschwindigkeit von v_0 , das heißt einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 1/2m_e v_0^2$ beim Austritt aus der Probe, benötigen die Elektronen

$$t_1 = -\frac{m_e v_0}{e E_1} + \sqrt{\frac{m_e^2 v_0^2}{e^2 E_1^2} + 2\frac{m_e s_1}{e E_1}}, \quad (2.15)$$

um die Strecke s_1 zwischen Probe und Flugrohr zurückzulegen. Dabei ist E_1 das Kontaktpotential zwischen der Probe und dem Flugrohr. Die Geschwindigkeit am Ende des ersten Teilstücks ist

$$v_1 := \sqrt{v_0^2 + 2\frac{e E_1 s_1}{m_e}}. \quad (2.16)$$

Dies entspricht der Geschwindigkeit am Anfang des zweiten Teilstücks. Analog ergeben sich die Flugzeiten t_2 für das zweite und t_3 für das dritte Teilstück.

Aus der gemessenen Flugzeit t_{ges} muss die Geschwindigkeit v_0 der Elektronen bei ihrem Austritt aus der Probe zurückgerechnet werden. Für die zusammengesetzte Flugstrecke ist es analytisch jedoch nicht möglich die Gleichung nach v_0 aufzulösen. Daher wurde das Computerprogramm Maple⁵ zur numerischen Lösung verwendet. Bei der Umrechnung von $N(t)$ nach $N(E)$ (Gln. 2.6) wird für die Ableitung dt/dE ebenfalls die Flugzeit t_{ges} für die zusammengesetzte Flugstrecke berücksichtigt. In Abbildung 2.18 ist ein unter Berücksichtigung der Kontaktpotentiale zurückgerechnetes Spektrum einem nicht korrigierten Spektrum gegenübergestellt. Vor allem bei den kleinen kinetischen Energien der Photoelektronen macht sich die Korrektur bemerkbar. Da sich das Kontaktpotential E_1 zwischen Probe und Flugrohr ändern kann, wird es bei jeder

⁵Maple V Release 5, Waterloo Maple, Inc.

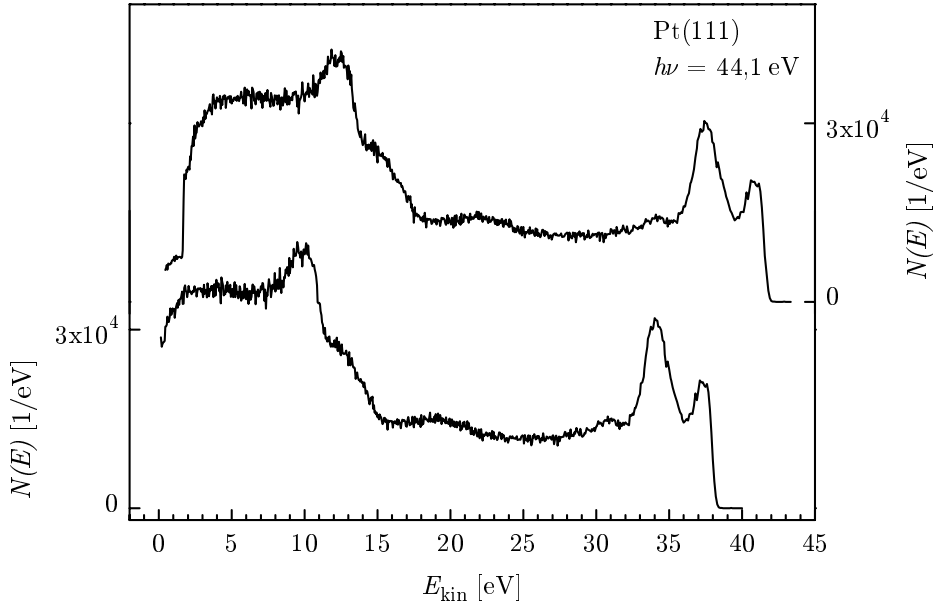


Abbildung 2.18: Umrechnung eines Flugzeitspektrums von sauberem Pt in ein Energiespektrum ohne (oben) und unter Berücksichtigung der Kontaktpotentiale und der Beschleunigungsspannung im Detektor (unten). Das Spektrum wurde bei einer Photonenenergie von $h\nu = 44,1$ eV aufgenommen. Es wurden 855 000 Ereignisse in 15 min bei einer Repetitionsrate von 1,25 kHz gezählt. Das Kontaktpotential zwischen Probe und Flugrohr wurde zu $E_1 = 1,1$ eV bestimmt.

Tabelle 2.1: Parameter der Flugstrecke.

s_1	0,010 m	Abstand der Probe zum Flugrohr
s_2	0,221 m	Länge des Flugrohrs
s_3	0,005 m	Beschleunigungsstrecke im Detektor
E_1	(0,7 V bis 1,3 V)/ s_1	Kontaktpotential Probe Flugrohr
E_2	1,5 V/ s_1	Kontaktpotential im Flugrohr
E_3	150 V/ s_1	Beschleunigungsspannung im Detektor

Umrechnung so angepasst, dass die langsamsten nachgewiesenen Elektronen eine umgerechnete kinetische Energie von 0 eV haben. Aufgrund der großen Austrittsarbeiten der untersuchten Proben werden sogar Elektronen nachgewiesen, die gerade über die Vakuumenergie angeregt werden, da sie zum Detektor hin beschleunigt werden. Alle Parameter der Flugstrecke sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

In Abbildung 2.19 werden Spektren der sauberen und mit Sauerstoff bedeckten Ni(111)-Oberfläche, die sowohl mit dem Flugzeitspektrometer als auch konventionell mit dem

Zylindersektor-Analysator aufgenommen wurden, gegenübergestellt. Im Spektrum der sauberen Ni(111)-Oberfläche, das bei $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ (He I) aufgenommen wurde, sind die Ni(3d)-Bänder direkt an der Fermikante ($E_B = 0 \text{ eV}$) zu erkennen (Abb. 2.19 oben). Bei etwa $E_B = 6 \text{ eV}$ wird eine Satellitenemission beobachtet. Sie wird durch die Anregung des Nickels in verschiedene elektronische Konfigurationen nach der Emission eines Photoelektrons verursacht [14]. In guter Übereinstimmung zum Spektrum bei $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ ist das Spektrum, das mit der 25. Harmonischen bei $h\nu = 38,8 \text{ eV}$ mit dem Flugzeitspektrometer aufgenommen wurde (Abb. 2.19 Mitte). Im Spektrum der mit Sauerstoff bedeckten Nickeloberfläche ist bei etwa $E_B = 5 \text{ eV}$ unter E_F die Emission aus den atomaren O(2p)-Orbitalen zu erkennen (Abb. 2.19 unten). Diese Beobachtung und die leicht veränderte Ni(3d)-Emission stimmen mit den erwarteten Spektren überein [158].

2.4 Präparation der Proben

Wichtigste Voraussetzung für die Untersuchung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von Oberflächen ist die Qualität der Präparation. Dazu werden verschiedene Verfahren zur Reinigung und zur Charakterisierung der Oberfläche eingesetzt. Im Ultrahochvakuum verwendete Einkristall-Metalloberflächen werden durch Heizen bzw. Glühen im Vakuum oder in einem reaktiven Gas, Beschuss mit Ionen (sogenanntes Sputter), Spalten unter UHV-Bedingungen und Aufdampfen präpariert. Die Probe wird durch wiederholtes Anwenden einer einzelnen oder einer Kombination dieser Prozeduren gereinigt [159]. Die Qualität wird durch oberflächensensitive Analyseverfahren, wie beispielsweise LEED, Auger-Spektroskopie oder Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy), untersucht [2, 108, 153, 160].

2.4.1 Präparation von Pt(111)

Die Oberfläche des Platin-Einkristalls⁶ wird durch Beschuss mit Argonionen, und durch Heizen in einer Sauerstoffumgebung gereinigt. Zur Erzeugung der Argonionen

⁶Quelle: Department of Material Science and Engineering, Cornell University, Ithaca N. Y.

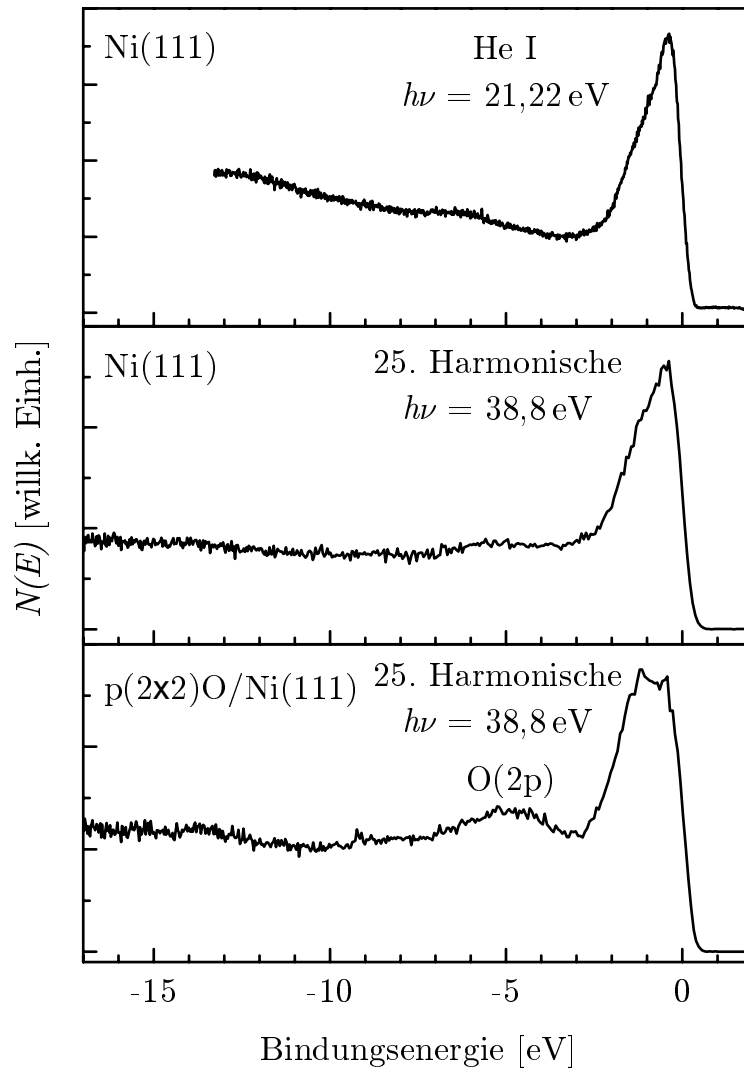


Abbildung 2.19: Photoelektronenspektren einer Ni(111)-Oberfläche in senkrechter Emission. Das Spektrum der sauberen Ni(111)-Oberfläche wurde sowohl bei $h\nu = 21,22\text{ eV}$ (He I) (oben) als auch bei $h\nu = 38,8\text{ eV}$ (25. Harmonische) aufgenommen (Mitte). Das Spektrum der mit Sauerstoff bedeckten Ni(111)-Oberfläche (unten) wurde ebenfalls bei $h\nu = 38,8\text{ eV}$ aufgenommen.

wird $3 \cdot 10^{-5}$ mbar Argon in die Kammer eingelassen. Der Winkel, unter dem die Ionen auf die Oberfläche treffen, beträgt in etwa 30° . Nach dem Ionenbeschuss wird die Probe für ca. 10 min auf 900 bis 1000 K aufgeheizt („Annealing“).

Da die Platinprobe zum ersten Mal für ein Oberflächenexperiment im UHV eingesetzt wurde, musste sie am Anfang der Präparation über viele Stunden mit Ionen beschossen und zum Ausheilen der Kristalloberfläche geheizt werden [159, 161]. Die

2 Experimentelles

Probe wurde über 100 Stunden mit Argonionen einer kinetischen Energie von 1,5 keV bei einer Probentemperatur von $T_{\text{Probe}} = 670 \text{ K}$ beschossen, bis im LEED eine an scharfen Beugungsreflexen erkennbare wohlgeordnete Probenoberfläche sichtbar wurde. Abbildung 2.20 zeigt ein LEED-Bild der sauberen Platinoberfläche. Aufgrund der

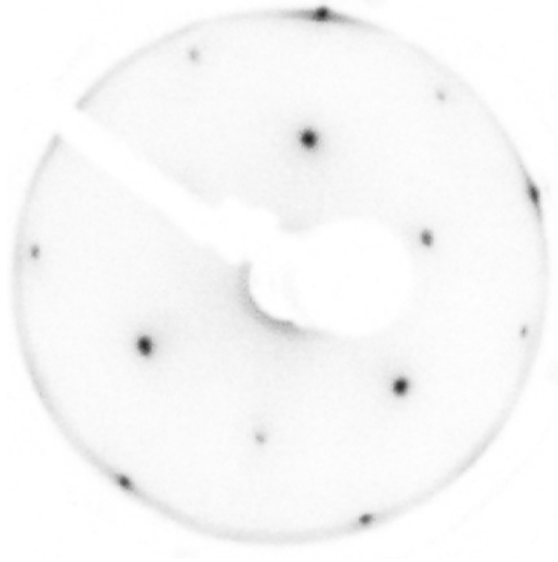


Abbildung 2.20: LEED-Bild der sauberen Pt(111)-Oberfläche bei einer Energie der Primärelektronen von $E_p = 180 \text{ eV}$ ($T_{\text{Probe}} = 150 \text{ K}$). Zu erkennen sind die Beugungsreflexe der hexagonalen, nicht-rekonstruierten Pt(111)-(1 \times 1)-Oberfläche. Aufgrund der Stapelfolge der Platin-Atomlagen ist ein dreizähliges Beugungsbild zu sehen.

Stapelfolge der einzelnen Platin-Atomlagen wird in Abhängigkeit von der Primärenergie ein dreizähliges Beugungsbild beobachtet.

Um auf der Oberfläche verbliebene Kontaminationen wie beispielsweise Kohlenstoff zu entfernen, wurde die Probe bei einer Temperatur von $T_{\text{Probe}} = 670$ bis 700 K für ca. 20 min einer Sauerstoffatmosphäre von $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ausgesetzt. Danach wurde die Probe für etwa 10 min auf ca. 1000 K aufgeheizt. Die Reinheit der Oberfläche wurde zum einem mit Hilfe von Augerelektronenspektren (AES) und von Photoelektronenspektren (UPS) überprüft. Erst nach über 50 Zyklen von Argonionen-Beschuss, Ausheilen und Oxidieren war die Probe so weit gereinigt, dass auch aus dem Innern keine Verunreinigungen mehr an die Oberfläche gelangten. Vor einer Messung waren auch nach mehreren Tagen, an denen die Probe nicht präpariert wurde, nur ein bis zwei komplette Präparationszyklen notwendig, um eine reproduzierbar saubere Probe

zu erhalten.

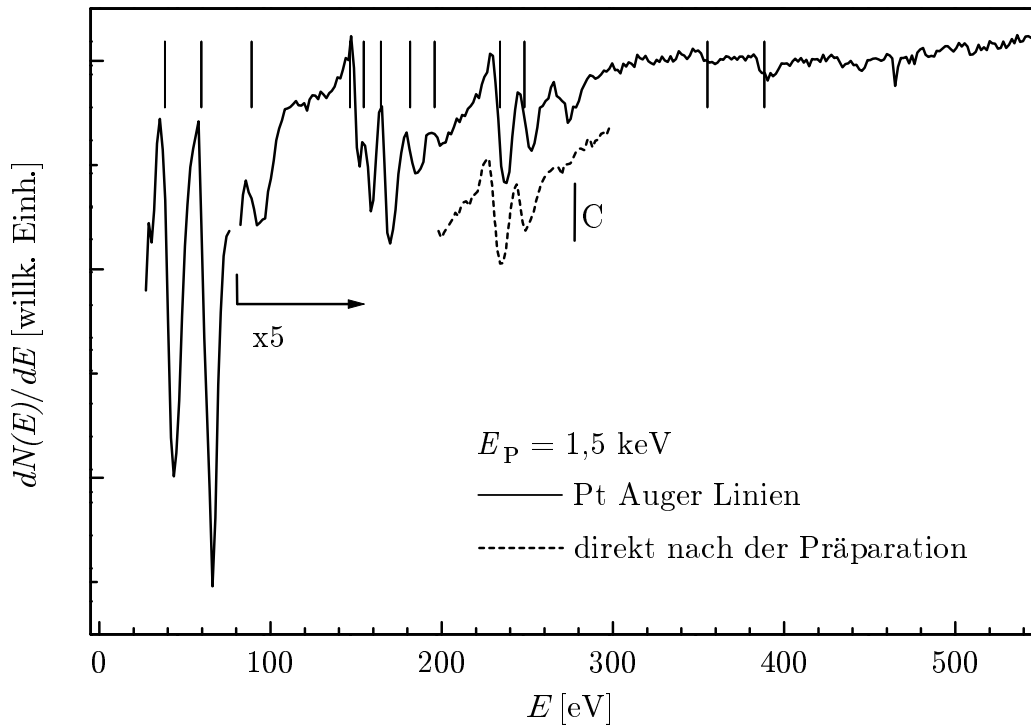


Abbildung 2.21: Augerspektrum der sauberen Pt(111)-Oberfläche bei einer Energie der Primärelektronen von $E_P = 1,5 \text{ keV}$ (Literaturwerte nach [162]). Die noch erkennbare Kohlenstoffkontamination wird durch das Augerspektrometer selbst während der Aufnahme verursacht. Der Ausschnitt zeigt ein Augerspektrum, das direkt nach der Präparation aufgenommen wurde. Es ist kein Kohlenstoff sichtbar.

Abbildung 2.21 zeigt ein AES-Spektrum der sauberen Pt(111)-Oberfläche. Die für eine Platinoberfläche charakteristischen Augerübergänge [162] sind im Spektrum erkennbar. Der bei etwa 270 eV sichtbare Auger-Übergang stammt von dem Kohlenstoff, der sich während der Aufnahme des Spektrums auf der Probe ablagerte. Der Kohlenstoff entsteht an der Oberfläche der Probe durch Dissoziation des noch im Restgas der UHV-Kammer vorhandenen und aus der Elektronenquelle des AES-Spektrometers stammenden CO. Wird nach einer Präparation jedoch nur der Teil des Augerspektrums aufgenommen, auf dem der Kohlenstoff-Übergang liegt, kann sich noch keine sichtbare Kohlenstoffbedeckung auf der Oberfläche bilden (s. Abb.2.21), da die Aufnahme dieses Teilstücks nur wenige Sekunden dauert.

In Abbildung 2.22 ist das Photoemissionsspektrum der sauberen Pt(111)-Oberfläche gezeigt. Die Photoelektronen wurden bei $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ (HeI-Emission aus einer Re-

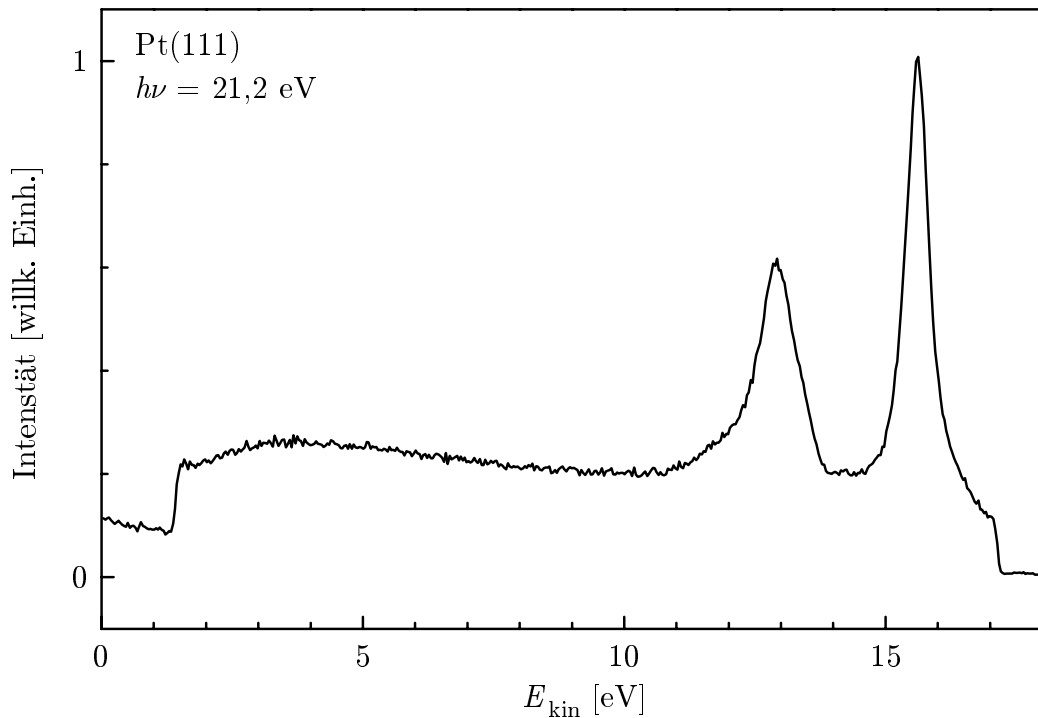


Abbildung 2.22: Photoelektronenspektrum in senkrechter Emission der sauberen Pt(111)-Oberfläche aufgenommen mit $h\nu = 21,22$ eV (HeI-Emission) und dem elektrostatischen Zylindersektoranalysator bei einer Proben­temperatur von $T_{\text{Probe}} = 140$ K.

sonanzlampe) ausgelöst und mit einem elektrostatischen Spektrometer nachgewiesen. Nur die für Platin typischen Übergänge sind im Spektrum zu sehen (s. bsp. [163]). Der flache Verlauf der Sekundärelektronen-Emission bei kleinen kinetischen Energien deutet auf eine saubere und wohlgeordnete Oberfläche hin. Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenstruktur und Adsorbate erhöhen den Untergrund, da sie für die emittierten Photoelektronen eine Quelle sowohl zusätzlicher Streuer als auch zusätzlicher Endzustände darstellen.

Bildladungszustände an der Pt(111)-Oberfläche Eine spezielle Art von Oberflächenzuständen (s. bsp. [164]) im Bereich zwischen der Fermi- und der Vakuumenergie sind die sogenannten Bildladungszustände (IPS: Image-Potential States) [165]. Sie entstehen, wenn ein angeregtes Elektron durch seine eigene Bildladung vor der Oberfläche gefangen wird. Eine Serie von Rydbergzuständen gebundener Bildladungszustände entsteht [166], wenn eine Lücke in der Zustandsdichte des Volumens einen Zerfall in den

Kristall hinein verhindert. In den ersten Experimenten wurden IPS von Metalloberflächen mit Inverser Photoemission (IPE) untersucht [167, 168]. Später wurde zu deren Untersuchung die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) eingesetzt [169].

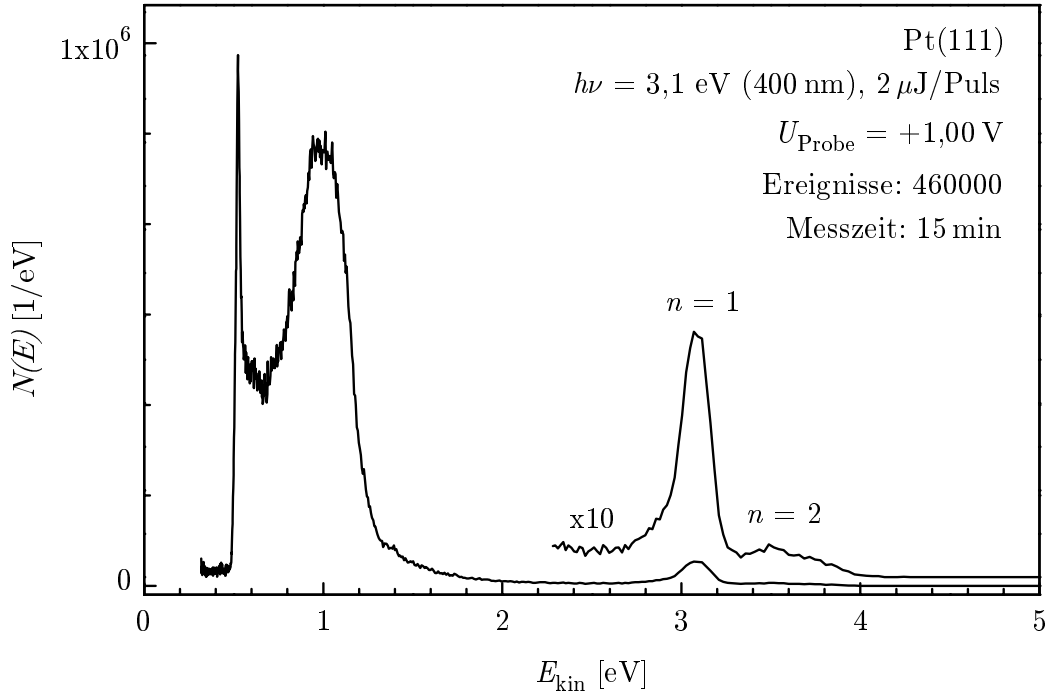


Abbildung 2.23: Drei-Photonen-Photoemissionsspektrum der sauberen Pt(111)-Oberfläche aufgenommen mit p -polarisierter Strahlung bei $h\nu = 3,1$ eV. Die Strukturen im Photoemissionsspektrum bei $E_{\text{kin}}^{\text{PE}} = 3,09$ eV und bei 3,50 eV können den Bildladungszuständen mit $n = 1$ und $n = 2$ zugeordnet werden. Das Signal bei $E_{\text{kin}} \leq 1$ eV wird durch eine Zwei-Photonen-Anregung von Elektronen an der Fermikante verursacht.

Abbildung 2.23 zeigt ein Drei-Photonen-Photoemissionsspektrum der sauberen Platinoberfläche. Die verwendete Strahlung mit einer Wellenlänge von 400 nm ($h\nu = 3,1$ eV) wird durch Frequenzverdopplung der fundamentalen 800 nm-Strahlung in einem LBO-Kristall (Lithiumtriborat, LiB_3O_5) mit einer Dicke von 0,2 mm erzeugt. Es wurden Pulse einer Energie von $2 \mu\text{J}$ verwendet. Der Strahlradius⁷ auf der Probe betrug 0,26 mm, woraus sich eine Spitzenintensität⁸ von etwa $35 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ergibt. Die Photoelektronen wurden senkrecht zur Oberfläche nachgewiesen. Die Proben temperatur betrug

⁷Der Strahlradius ist definiert durch den Radius des Strahls, an dem die Intensität auf das $1/e^2$ -fache der maximalen Intensität abgefallen ist

⁸Angenommen wurde ein in der Zeit und im Raum gaußförmiger Puls mit einer Dauer von 50 fs. Der Einfallswinkel auf die Probe von 30° wurde nicht berücksichtigt.

2 Experimentelles

$T_{\text{Probe}} = 140 \text{ K}$. Um die große Anzahl von Photoelektronen bei kinetischen Energien kleiner als $0,5 \text{ eV}$ zu reduzieren, wurde eine Spannung von $U_{\text{Probe}} = +1,00 \text{ V}$ an die Probe angelegt. Bei der Berechnung der kinetischen Energien der Photoelektronen wurden die Kontaktpotentiale nicht berücksichtigt. Daher wird die Energie der langsamsten Photoelektronen, die sogenannte „ 0 eV -Kante“, bei $E_{\text{kin}}^{0 \text{ eV}} = 0,50 \text{ eV}$ beobachtet.

Bei der hier mit $h\nu = 3,1 \text{ eV}$ durchgeführten Messung wird ein Bildladungszustand zunächst durch Anregung von Elektronen aus besetzten Zuständen des Platins unterhalb der Fermikante populiert. Damit diese den Bildladungszustand erreichen, müssen sie durch Absorption von zwei Photonen mit je $h\nu = 3,1 \text{ eV}$ angeregt werden. Mit einem dritten Photon werden die Elektronen aus dem Bildladungszustand über die Vakuumenergie hinaus angeregt und können nachgewiesen werden. Sie sind im Photoelektronenspektrum bei $E_{\text{kin}}^{\text{PE}} = 3,09 \text{ eV}$ und $3,50 \text{ eV}$ sichtbar. Dies entspricht einer Energie von $E_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}^{\text{PE}} - E_{\text{kin}}^{0 \text{ eV}} = 2,59 \text{ eV}$ und $3,00 \text{ eV}$ oberhalb der Vakuumenergie. Daraus ergibt sich eine Lage der Zustände von $E = E_{\text{kin}} - h\nu = -0,51 \text{ eV}$ und $-0,10 \text{ eV}$ unterhalb der Vakuumenergie. Aufgrund der Unsicherheit in der Bestimmung der Lage der 0 eV -Kante ergibt sich bei diesen Angaben eine Unsicherheit von etwa $0,1 \text{ eV}$. Die ermittelten Werte für die Lage der Bildladungszustände stimmen sehr gut mit dem aus IPE-Messungen für den ($n = 1$)-Bildladungszustand ermittelten Wert von $E_{n=1} = -0,63 \text{ eV}$ [167] und mit den in Zwei-Photonen-Photoemissionsmessungen (2PPE) gefundenen Werten bei $E_{n=1} = -0,78 \text{ eV}$, $E_{n=2} = -0,28 \text{ eV}$ [170], $E_{n=1} = -0,65 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}$ und $E_{n=2} = -0,16 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}$ [171] überein.

Die Austrittsarbeit der hier verwendeten Probe wurde aus den Photoemissionsspektren anhand der Position der Fermikante bei Anregung mit variierender Energie bestimmt (s. Abb. 2.15 auf Seite 51). Der y -Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden in Abbildung 2.15 entspricht der Austrittsarbeit der Probe und beträgt hier $E_{\text{Vak}} = 5,80 \text{ eV} \pm 0,29 \text{ eV}$. Dieser hier gemessene Wert stimmt gut mit Literaturwerten von $5,98 \text{ eV}$ [163,170], $5,95 \text{ eV}$ [171], $5,93 \text{ eV}$ [172] und $5,7 \text{ eV}$ [112] überein. Die in der Abbildung 2.23 bei $E_{\text{kin}}^{\text{PE}} = 1,0 \text{ eV}$ sichtbaren Photoelektronen wurden durch die Absorption von zwei Photonen mit $2h\nu = 6,2 \text{ eV}$ angeregt. Die gemessene kinetische Energie $E_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}^{\text{PE}} - E^{0 \text{ eV}} = 0,5 \text{ eV}$ stimmt sehr gut mit der für eine Austrittsarbeit von $5,7 \text{ eV}$ erwarteten Energie bei $E_{\text{kin}} = 2h\nu - \Phi_{\text{Vak}} = 0,5 \text{ eV}$ überein. Demnach stimmen sowohl die für die Bildladungszustände als auch für die Austrittsarbeit gefundenen Werte sehr gut mit den Literaturwerten überein. Dies zeigt gemeinsam mit den LEED- und

Auger-Messungen, dass eine saubere und wohlgeordnete Pt(111)-Oberfläche präpariert werden konnte.

2.4.2 Präparation von $c(4 \times 2)$ -2CO/Pt(111)

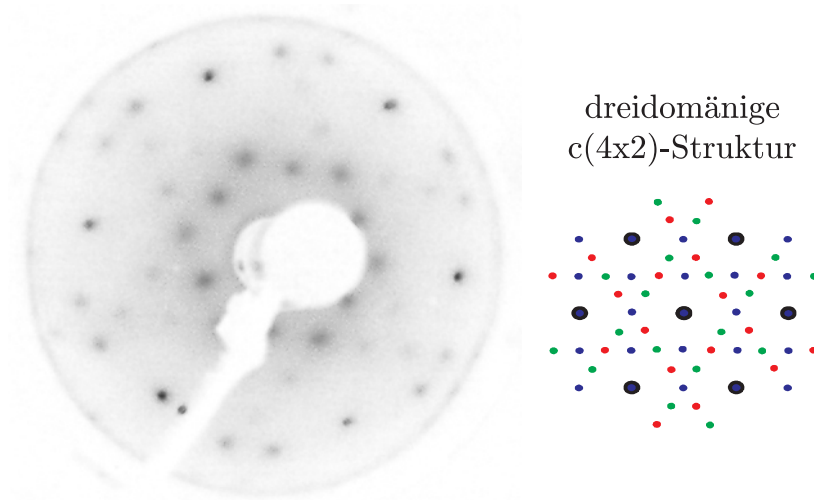


Abbildung 2.24: LEED-Bild der CO-bedeckten Pt(111)-Oberfläche bei $E_p = 93$ eV und $T_{\text{Probe}} = 190$ K. Neben den (1×1) -Reflexen der Pt(111)-Oberfläche sind, etwas schwächer, die $c(4 \times 2)$ -Reflexe des adsorbierten CO zu sehen. Rechts ist ein schematisches LEED-Bild der dreidomänigen Überstruktur dargestellt, das sich aus der Überlagerung dreier, um 60° gedrehter $c(4 \times 2)$ -Überstrukturen zusammensetzt.

Die $c(4 \times 2)$ -2CO-Bedeckung wird durch Einlassen von CO in die UHV-Kammer präpariert. Bei einem CO-Druck von $2,2 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Proben temperatur von $T_{\text{Probe}} = 270$ K stellt sich nach ca. 2 bis 5 Minuten die $c(4 \times 2)$ -Bedeckung ein [173]. Dies entspricht einem Angebot von 2 bis 5 L CO-Gas ($1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar \cdot s). Bei der $c(4 \times 2)$ -Bedeckung handelt es sich um eine Sättigungsbedeckung, bei der die Bedeckung $\theta = 0,5$ ML beträgt. Bei der Pt(111)-Oberfläche entspricht eine Monolage (ML) einer Zahl von $1,5 \cdot 10^{15}$ Atomen bzw. Molekülen pro cm^2 . In jeder Elementarzelle der $c(4 \times 2)$ -Struktur befinden sich jeweils zwei CO-Moleküle⁹. Erst bei einer Dosierung von wesentlich mehr als 20 L CO kann die Bedeckung durch Komprimierung der $c(4 \times 2)$ -Struktur erhöht werden [174]. Abbildung 2.24 zeigt ein LEED-Bild der mit CO bedeckten Pt(111)-Oberfläche. Da die Überstruktur dreidomänig ist, erscheint nicht

⁹Eine genauere Bezeichnung für diese Überstruktur ist $c(2 \times \sqrt{3})$ -CO/Pt(111).

2 Experimentelles

das Beugungsbild der $c(4 \times 2)$ -Struktur, sondern die Überlagerung der Beugungsbilder der um jeweils 60° gedrehten Domänen. Da die Energie der Primärelektronen aus der Elektronenkanone des LEED-Geräts ausreicht, um CO von der Platinoberfläche durch Aufheizen zu desorbieren, sind die CO-induzierten Beugungsreflexe schwach und diffus.

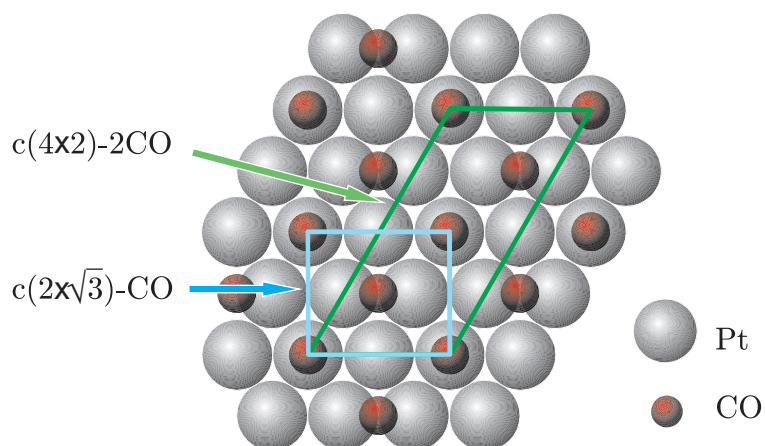


Abbildung 2.25: Überstruktur der $c(4 \times 2)$ -2CO-Bedeckung von Pt(111). Es ist sowohl die $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle, bei der sich zwei CO-Moleküle in einer Elementarzelle befinden, als auch die $c(2 \times \sqrt{3})$ -Zelle mit einem CO-Molekül pro Elementarzelle eingezeichnet.

Die Überstruktur des adsorbierten CO ist in Abbildung 2.25 gezeigt. Allein aus der LEED-Untersuchung kann allerdings nicht auf die Adsorptionsplätze des CO auf der Pt(111)-Oberfläche geschlossen werden. Mit Hilfe der Photoelektronenbeugung (PED, Photoelectron Diffraction) [175], von LEED [173], von Desorptionsexperimenten (TPD, Thermal Programmed Desorption) [173], der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS, Electron-Energy-Loss Spectroscopy) [173, 176] und auf Basis von Rechnungen [177] kann jedoch darauf geschlossen werden, dass bei der $c(4 \times 2)$ -2CO-Bedeckung eine Hälfte der CO-Moleküle (0,25 ML) direkt über den Platinatomen (Auf-Plätze bzw. On-top Site) und die andere Hälfte auf Brückenplätzen zwischen jeweils zwei Platinatomen (Brücken-Plätze bzw. Bridge Site) adsorbiert. Aus winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen und durch die Anwendung von Dipolwahlregeln ist darüber hinaus bekannt, dass CO mit seiner Achse senkrecht zur Pt(111)-Oberfläche adsorbiert [178–180], wie dies auf den meisten (111)-Oberflächen der Übergangsmetalle der Fall ist [181]. Für Bedeckungen θ kleiner als etwa 0,2 ML werden bei einer Oberflä-

chentemperatur zwischen $T_{\text{Probe}} = 100 \text{ K}$ bis 300 K zunächst nur Adsorptionsplätze auf Platinatomen belegt. Für Bedeckungen $\theta > 0,2$ liegt eine Mischbedeckung mit Adsorption von CO-Molekülen sowohl auf als auch zwischen zwei Platinatomen vor [176, 182]. Bei der Sättigungsbedeckung von $\theta = 0,5 \text{ ML}$ sind beide Adsorptionsplätze gleich häufig besetzt [174].

2.4.3 Präparation von Ni(111) und p(2×2)-O/Ni(111)

Der verwendete Nickel-Einkristall wurde durch wiederholte Zyklen von Beschuss mit Argonionen und Heizen präpariert. Auch hier wurde Argon bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ in die UHV-Kammer eingelassen. Die Argonionen wurden mit etwa 1 keV auf die Probe beschleunigt und die Probe danach kurz bei etwa 1100 K ausgeheilt. Vor den Messungen wurden die Zykluszeiten sukzessive durch Halbieren der Zeit von einer Stunde auf etwa fünf Minuten herabgesetzt [158]. Durch ein Angebot von 2 L O_2 (etwa $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} \cdot 120 \text{ s}$) bei einer Proben temperatur von $T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$ wird eine p(2×2)-Überstruktur von atomarem Sauerstoff auf der so gereinigten Nickeloberfläche präpariert. Auf allen niedrig-indizierten Oberflächen des kubisch flächenzentrierten Nickelkristalls adsorbiert Sauerstoff atomar [183].

3 Feinstruktur in der Sekundärelektronenemission der Pt(111)-Oberfläche

Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie im ultravioletten Spektralbereich ist die Standardmethode zur Bestimmung der Bandstruktur von Festkörpern, Oberflächen und Adsorbaten und besonders zur Untersuchung der Bandstruktur von Metallen geeignet [14,97,111,164,184]. Mit ihrer Hilfe lässt sich die Dispersion [185–190] sowie die Symmetrie [191,192] der Bänder in einem Festkörper vermessen. Dazu kann unpolarisiertes [193,194], linear [195–198] bzw. zirkular polarisiertem Licht [199] verwendet werden. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Platin wurde bereits intensiv mit UPS und ARUPS experimentell untersucht [200–205].

Photoelektronenspektren setzen sich im Allgemeinen aus zwei Teilen zusammen: Der Primär- und der Sekundäremission [14,111,206]. Die Primäremission, auch direkte Emission genannt, resultiert aus Übergängen zwischen besetzten und unbesetzten elektronischen Niveaus, deren Energiedifferenz der Energie des absorbierten Photons entspricht. Die Intensität und Position der direkten Photoemission wird von Auswahlregeln für optische Übergänge und deren Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt. Die Intensität und Form der Sekundäremission wird dagegen von einem sich langsam verändernden Kaskadenuntergrund dominiert. Ursache dafür ist die inelastische Streuung der primär angeregten Elektronen. Eine Feinstruktur dieses Untergrunds spiegelt direkt die Zustandsdichte der unbesetzten Endzustände wider. Weitere Sekundäranregungen, wie beispielsweise Emission aus Augerübergängen, können diesem Untergrund überlagert sein.

Die Photoemission der Pt(111)-Oberfläche zeigt im Vergleich zu anderen Metallen

einen kleinen Kaskadenuntergrund. Aufgrund der Bandlücke in ΓL -Richtung der Brillouinzone befinden sich in dieser Richtung nur wenige Zustände, in die Elektronen hineinstreuen können. Daher tritt die Feinstruktur in der Sekundäremission deutlich in den Photoemissionsspektren hervor. Im Folgenden werden die erstmalig in den Photoemissionsspektren der Pt(111)-Oberfläche beobachteten Strukturen beschrieben und mit berechneten Spektren verglichen.

3.1 Spektren der sauberen Pt(111)-Oberfläche

Photoelektronenspektren der sauberen Pt(111)-Oberfläche wurden bei verschiedenen Energien der Photonen im Bereich zwischen $h\nu = 20$ eV und 50 eV in senkrechter Emission aufgenommen. Eine Serie von Spektren ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Darin ist die Photoemissionsintensität gegen die kinetische Energie der Photoelektronen aufgetragen. Die Spektren wurden über ein Intervall von 0,1 eV gemittelt. Linear polarisiertes Licht, dessen Polarisationssebene parallel zur Einfallsebene lag (p -Polarisation), wurde unter einem Winkel von 55° eingestrahlt. Dabei lag die Projektion des E -Feldvektors entlang der $\overline{\Gamma M}$ -Richtung der Oberflächen-Brillouinzone.

Direkte Photoemission Die Photoelektronen mit der größten kinetischen Energie entstammen der Fermikante. Die ausgeprägten Strukturen im Spektrum bis etwa 6 eV unterhalb der Fermikante sind auf direkte Übergänge aus dem d -Band in unbesetzte Zustände oberhalb der Vakuumenergie zurückzuführen. Mit zunehmender Energie der eingestrahelten Photonen nimmt auch die maximale kinetische Energie der Photoelektronen zu. Somit verschieben sich die Spektren mit zunehmender Energie der Photonen zu höheren kinetischen Energien.

Im Folgenden wird die Struktur aus direkten Übergängen am Photoemissionsspektrum bei $h\nu = 20,1$ eV erläutert. In senkrechter Photoemission aus der Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls (fcc-Kristall, face-centered cubic) in $\langle 111 \rangle$ -Richtung können alle Elektronen beobachtet werden, die nach der Anregung einen Impuls in diese Richtung haben und eine ausreichende kinetische Energie besitzen, um die Austrittsarbeit der Oberfläche zu überwinden. Bei einem fcc-Kristall wird die $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit ΓL bzw. Λ bezeichnet [153, 160]. Abbildung 3.2a zeigt die gerechnete Bandstruktur

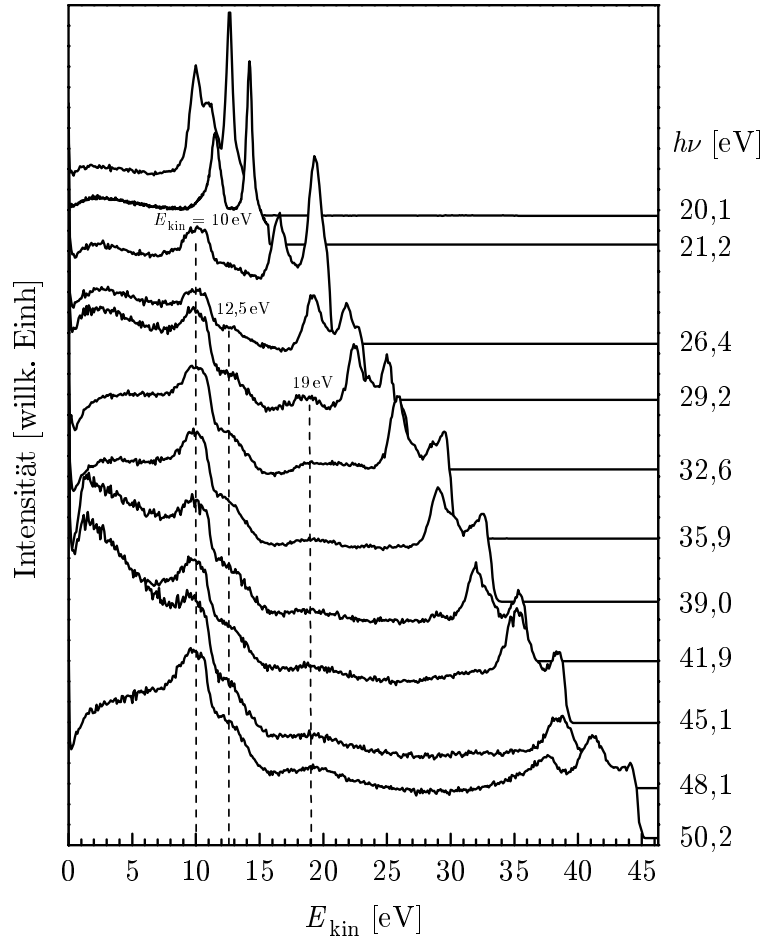


Abbildung 3.1: Photoemissionsspektren der sauberen Pt(111)-Oberfläche in senkrechter Emission für verschiedene Energien der eingestrahlichten Photonen bei einer Proben temperatur von $T_{\text{Probe}} = 150$ K. Das Spektrum bei $h\nu = 21,2$ eV wurde mit der HeI-Resonanzlampe, alle weiteren mit Harmonischen hoher Ordnung aufgenommen. Mit den gestrichelten Linien bei $E_{\text{kin}} = 10, 12,5$ und 19 eV sind die Strukturen konstanter kinetischer Energie gekennzeichnet.

für Platin in Γ L-Richtung. Deren Berechnung erfolgt mit dem von J. Braun entwickelten Programm zur Photoemission [102], das auf der selbstkonsistenten, relativistischen Voll-Potential-Korringa-Kohn-Rostoker-Methode beruht [103, 207]. Die Symmetrien der Bänder sind ebenfalls in der Abbildung eingetragen [202, 203, 208, 209]. Es wurden alle Übergänge eingezeichnet, die bei einer Energie von $h\nu = 20.1$ eV möglich sind.

Die Auswahlregeln für die möglichen Übergänge können aus Tabelle 3.1 entnommen werden. Die erlaubten Übergänge sind für \mathbf{A} parallel Λ ($\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ repräsentiert durch Λ_1) mit „||“ bezeichnet und für \mathbf{A} senkrecht auf Λ ($\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ repräsentiert durch Λ_3) mit „ \perp “

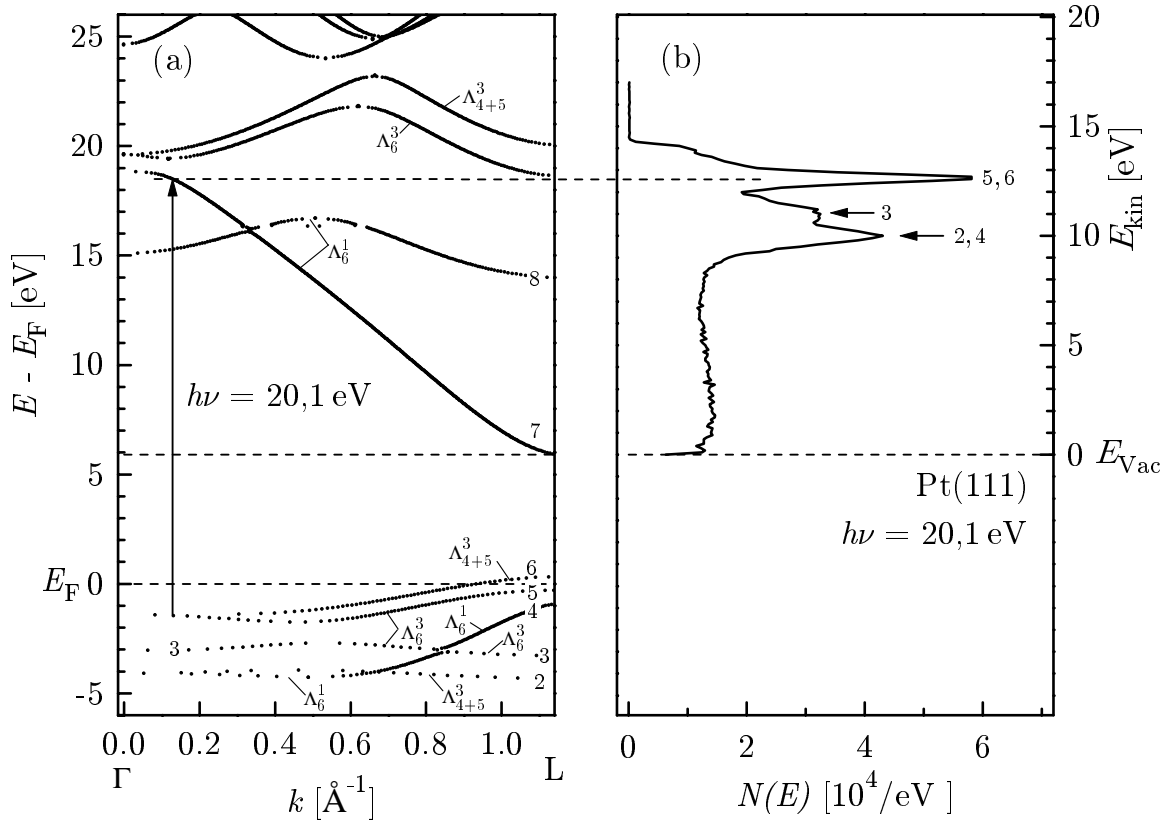


Abbildung 3.2: (a): Berechnete Bandstruktur des Platins in Γ L-Richtung. Die Bindungsenergie $E_B(\mathbf{k}) = E - E_F$ der Bänder ist für Werte des reziproken Gittervektors \mathbf{k} in Γ L-Richtung mit dem von J. Braun entwickelten Programm berechnet worden [102]. Es beruht auf der selbstkonsistenten, relativistischen FP-KKR-Methode [103]. E_F ist dabei die Fermienergie und E_{Vac} die Austrittsarbeit der Pt(111)-Oberfläche. Exemplarisch ist ein möglicher Übergang mit Photonen der Energie $h\nu = 20,1$ eV eingezeichnet. Die Symmetrien der Bänder, die durchnummeriert wurden, sind aufgeführt (nach [202]). (b): Bei $h\nu = 20,1$ eV gemessenes Photoelektronenspektrum. Die ausgeprägten Strukturen im Spektrum stammen aus Interbandübergängen. Die Nummern bezeichnen hier die Bänder, in denen die Anfangszustände liegen.

bezeichnet. Dabei ist \mathbf{A} das Vektorpotential und $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ der Dipoloperator des einstrahlten Feldes. Für den relativistischen Fall können sowohl Auswahlregeln für linear polarisiertes [211] als auch für zirkular polarisiertes Licht [212, 213] angegeben werden. Senkrecht zur Oberfläche (in Λ -Richtung) sind nur solche Zustände beobachtbar, die bezüglich von Symmetrietransformationen um die Normale der Oberfläche total symmetrisch sind [214]. Daraus ergeben sich abhängig von der Polarisation der Strahlung die erlaubten Anfangszustände. Für die (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrier-

Tabelle 3.1: Auswahlregeln für Dipolübergänge in kubisch flächenzentrierten Kristallen entlang der Λ -Richtung (nicht-relativistisch nach [210]). Die erlaubten Übergänge sind mit „ \parallel “ bzw. „ \perp “ bezeichnet (Erläuterungen im Text).

C_{3v}	Λ_1	Λ_2	Λ_3
Λ_1	\parallel		\perp
Λ_2		\parallel	\perp
Λ_3	\perp	\perp	\parallel, \perp

Tabelle 3.2: Auswahlregeln für Dipolübergänge in kubisch flächenzentrierten Kristallen, die senkrecht zur (111)-Oberfläche entlang der Λ -Richtung beobachtet werden. Im relativistischen Fall (R) werden die Symmetrien der Bänder durch sogenannte Doppelgruppen beschrieben. Im Exponenten befinden sich die Bezeichnungen der Darstellungen der Symmetrien für den nicht-relativistischen Fall (NR). Die erlaubten Übergänge sind für \mathbf{A} parallel Λ mit „ \parallel “ und für \mathbf{A} senkrecht auf Λ mit „ \perp “ bezeichnet.

C_{3v} , Λ -Emission	Anfangszustand	Endzustand	Polarisation
NR:	Λ_1	Λ_1	\parallel
	Λ_3	Λ_1	\perp
R:	Λ_6^1	Λ_6^1	\parallel, \perp
	Λ_6^3	Λ_6^1	\parallel, \perp
	Λ_{4+5}^3	Λ_6^1	\perp

ten Kristalls mit den Achsen \mathbf{x} in $\langle \bar{1}11 \rangle$ -Richtung, \mathbf{y} in $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ -Richtung und \mathbf{z} in $\langle 111 \rangle$ -Richtung, die senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, sind Λ_1 , Λ_2 und Λ_3 die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Kristalls [215]. Beobachtbar sind Anfangszustände mit Λ_1 -Symmetrie für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$ bzw. \mathbf{y} und mit Λ_3 -Symmetrie für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$. In Tabelle 3.2 sind die Auswahlregeln für direkte Interbandübergänge, die in senkrechter Emission beobachtbar sind, sowohl für den relativistischen als auch für den nicht-relativistischen Fall aufgetragen. Für das in Abbildung 3.2b gezeigte Photoemissionsspektrum ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Positionen der Maxima mit den aufgrund der Auswahlregeln erwarteten.

3.2 Sekundäremission

In Abbildung 3.1 sind im Bereich kleiner kinetischer Energien der Photoelektronen weitere Strukturen in den Photoemissionsspektren der sauberen Platinoberfläche zu erkennen, die jedoch erst ab einer Photonenenergie von $h\nu = 26$ eV auftauchen. Sie treten unabhängig von der eingestrahlten Energie der anregenden Photonen bei konstanter kinetischer Energie auf. Ab $h\nu = 26$ eV ist eine Struktur bei $E_{\text{kin}} = 10$ eV mit einer vollen Halbwertsbreite von etwa $\Delta E_{\text{FWHM}} = 2,5$ eV zu erkennen, ab ca. $h\nu = 29$ eV ist eine weitere Struktur bei $E_{\text{kin}} = 12,5$ eV mit $\Delta E_{\text{FWHM}} = 3$ eV sichtbar. Eine dritte mit $\Delta E_{\text{FWHM}} = 4$ eV etwas breitere Struktur ist bei $E_{\text{kin}} = 19$ eV ab $h\nu = 32$ eV zu sehen. Die drei Strukturen verändern für höhere Photonenenergien weder ihre Position noch ihre Form und ihre Lage. Wird zur Anregung statt p -polarisiertes, s -polarisiertes Licht verwendet, dessen Polarisation senkrecht zur Einfallsebene orientiert ist, so ändert sich das Spektrum nur im Bereich der Primäremission. Im Bereich der langsamen Elektronen bleibt es unverändert. In Abbildung 3.3 ist ein Spektrum der sauberen Platinoberfläche, das mit p -polarisiertem Licht bei 32,4 eV aufgenommen wurde (Abb. 3.3a), dem mit s -polarisiertem Licht aufgenommenen Spektrum gegenübergestellt (Abb. 3.3b). Die Struktur des Spektrums im Bereich der langsamen Elektronen ist in beiden Spektren nahezu identisch.

Die Ursache der beobachteten Strukturen kann nicht Augerelektronen-Emission sein, da deren Erzeugung einen OVV-Prozess voraussetzt [108], für den zur Erzeugung des nötigen Lochs mindestens 52 eV nötig sind (Anregung des $\text{Pt}(\text{O}_3 5p_{3/2})$ -Zustands). Die Energie der Photonen, mit denen die Spektren aufgenommen wurden ist jedoch kleiner. Eine Zwei-Photonen-Anregung kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da kein über einen Zwei-Photonen-Prozess primär angeregtes Elektron beobachtet wird und nur eine lineare Abhängigkeit der Intensität der Strukturen von der Intensität der XUV-Strahlung besteht. Da hier die Strukturen bei festen kinetischen Energien beobachtet werden, kann es sich nur um eine durch die Dichte der Endzustände induzierte Feinstruktur des Sekundärelektronenuntergrunds handeln [16].

Ausgeprägte Endzustandseffekte im Sekundäremissionsuntergrund sind in der Photoemission bereits bei den Metalloberflächen $\text{W}(100)$ [216], $\text{Pd}(111)$ [217], $\text{Ag}(100)$ [201], $\text{Ag}(111)$ [218], Cu [219], $\text{Cu}(001)$ [220], $\text{Ir}(111)$ und $\text{Ir}(100)(1\times 1)$ [221] und $\text{Au}(111)$ [218] sowie für $\text{TaC}(111)$ [222,223], C (Graphit) [16] und die adsorbatbedeckte Oberfläche

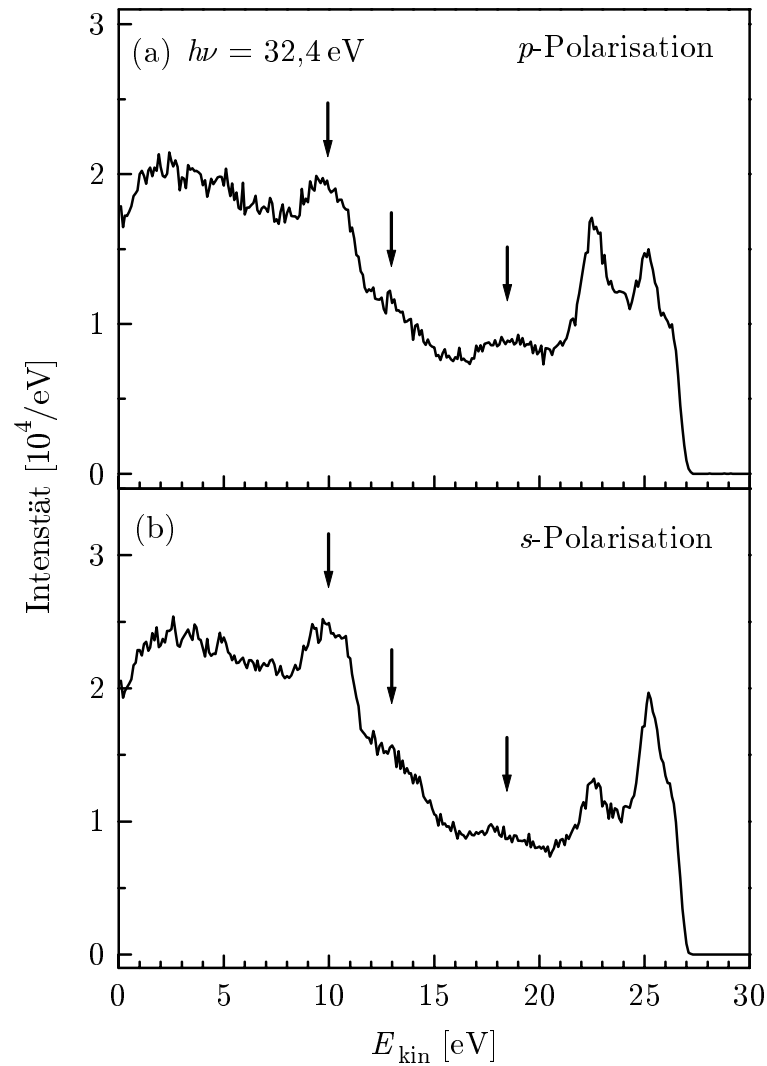


Abbildung 3.3: Photoelektronenspektrum der sauberen Platinoberfläche, das bei $h\nu = 32,38 \text{ eV}$ und senkrechter Emission aufgenommen wurde. Spektrum (a) bei p -polarisiertem Licht mit dem E -Feldvektor entlang der $\overline{\Gamma L}$ -Richtung der Pt(111)-Oberfläche und (b) bei s -polarisiertem Licht mit dem E -Feldvektor entlang der $\overline{\Gamma K}$ -Richtung. Die Spektren wurden über $0,1 \text{ eV}$ gemittelt.

che $c(2 \times 2)$ -Cl/Cu(001) [224] beobachtet worden. Bei Anregung mit Elektronen konnten beispielsweise bei Si(111) [225], Graphit [226], Graphit auf Ni(111) [227], BN auf Ni(111) [228] sowie BN auf Pd(111) [229] ebenfalls ausgeprägte Strukturen in der Sekundäremission beobachtet werden.

Platin ist dagegen noch nicht hinreichend untersucht worden. Zwar gab es beispielsweise bei Pt(110)(1x2) erste Hinweise für durch Endzustände induzierte Strukturen in den

Photoemissionsspektren [230], die dort als „density-of-states“ Effekt bezeichnet wurden. Auch bei Pt(111) wurden sowohl in der Photoemission [203,209,222,231–234] und auch bei Anregung mit Elektronen [235] Strukturen beobachtet. Jedoch wurde in diesen Veröffentlichungen nur von einem Zustand bei etwa $E_{\text{kin}} = 10$ V berichtet und die Beobachtung nur unzureichend theoretisch erklärt. Während Eyers *et al.* (1984) nicht auf ihre Beobachtung eingehen [203,232], erklären Cinti *et al.* (1979) sowie J. Garbe *et al.* (1989) die Beobachtung durch eine erhöhte Sekundäremission aus dem Band 8, das bei etwa 17 eV oberhalb der Fermienergie liegt [231, 233]. Die anderen zitierten Autoren geben als Begründung „Zustandsdichte-Effekte“ an [209, 222, 230]. Da in diesen Experimenten nur ein eingeschränkter Bereich von Photonenenergien zur Verfügung stand, konnte zudem nur ein einziger Zustand beobachtet werden. Bei Messungen mit hohen Photonenenergien (XPS) bleibt die Struktur in der Sekundäremission im hohen Untergrund verborgen und für Energien unter $h\nu = 25$ eV ist sie nicht beobachtbar. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Quelle für XUV-Strahlung stellt dagegen Energien im Bereich zwischen 20 eV bis über 100 eV zur Verfügung und ist damit gut für die Untersuchung von Strukturen in der Sekundäremission geeignet. Neben den verwendeten Energien spielt weiterhin die Präparation der Probe eine entscheidende Rolle bei der Detektion von Strukturen in der Sekundäremission. Auf ihren Einfluss wird später noch näher eingegangen.

3.3 Berechnung der Sekundäremission

Um Photoelektronenspektren zu simulieren, wurde sowohl die Primäremission als auch die Sekundäremission berechnet und daraus Photoelektronenspektren zusammengesetzt. Dieses Vorgehen entspricht im wesentlichen dem Drei-Schritt-Modell der Photoemission. Die Primäremission im Photoelektronenspektrum wurde nach der relativistischen Erweiterung der Voll-Potential Korringa-Kohn-Rostoker-Methode [102, 103, 207] bestimmt. Die Sekundäremission wurde mit Hilfe der „random- \mathbf{k} “-Näherung [15, 136] berechnet. Um die Winkelaufösung des Experiments zu berücksichtigen, wurde die random- \mathbf{k} -Näherung modifiziert und von G. H. Fecher in einem Computerprogramm implementiert [24]. Das für die Berechnung der Primäremission verwendete Programm wurde von J. Braun erstellt [24, 102].

Die Random- \mathbf{k} -Näherung Zur Berechnung der Sekundäremission ist es notwendig, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung korrekt zu beschreiben, damit die inelastische Streuung von Elektronen durch die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren, die zum Sekundärelektronenuntergrund führt, berücksichtigt werden kann. Im Rahmen der random- \mathbf{k} -Näherung [136] wird zur Vereinfachung der Übergangsmatrixelemente für die Elektron-Elektron Streuung angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuung nur von der Energie der Elektronen abhängt und der Streuprozess bei Vernachlässigung der Impulserhaltung isotrop ist [15]. Dies bedeutet, dass die Übergangsmatrixelemente für die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren in dieser Näherung als konstant angenommen werden. Die Rate der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren ist damit proportional zu der aus den Ausgangs- und Endzuständen kombinierten Dichten der beteiligten Zustände.

Die Rate $w(E', E)$, mit der ein Elektron der Energie E' durch inelastische Streuung auf eine Energie E abfällt, ist proportional zur sogenannten Elektronenverteilung der kombinierten Zustandsdichte D_{JDOS} (auch: EDJDOS, Electron Distribution of the Joint Density-of-states) und zur Zustandsdichte der Endzustände ρ_f (auch: DOS, Density-of-states). Aus der D_{JDOS} , gegeben durch [184]

$$D_{\text{JDOS}} \propto \sum_{n,n'} \int_{\text{BZ}} d^3\mathbf{k} \delta(E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) - (E' - E)) \delta(E_{n'}(\mathbf{k}) - E) \quad (3.1)$$

$$\propto \int_0^\infty dE_0 \rho(E_0) f_{\text{F}}(E_0) \rho(E_0 + (E' - E)) [1 - f_{\text{F}}(E_0 + (E' - E))], \quad (3.2)$$

worin BZ die Brillouin Zone, n die besetzten Bänder, n' die unbesetzten Bänder, ρ die Zustandsdichte und f_{F} die Fermifunktion ist, ergibt sich für die Rate $w(E', E)$:

$$w(E', E) = \rho_f [1 - f_{\text{F}}(E)] D_{\text{JDOS}}(E' - E). \quad (3.3)$$

Die Verteilung des durch die Elektron-Loch-Paare erzeugten Untergrunds berechnet sich demnach aus der mit der Endzustandsdichte ρ_f modulierten D_{JDOS} . Um die Winkelauflösung im Experiment berücksichtigen zu können, wird für die Endzustandsdichte ρ_f statt der totalen Zustandsdichte, d. h. über alle Winkel im \mathbf{k} -Raum integrierten

Zustandsdichte (TDOS), die winkelaufgelöste Zustandsdichte (k DOS) verwendet. Die Struktur der Sekundäremission spiegelt so die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände wider. In der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy) wird diese Feinstruktur gezielt ausgewertet [16], um Informationen über die elektronische Struktur von Oberflächen zu gewinnen [216, 236, 237].

Damit Elektronen aus einer Elektron-Loch-Paar-Anregung beobachtet werden können, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Zum einen muss die Energie des an- oder abgeregten Elektrons oberhalb der Vakuumenergie liegen, zum anderen können nur solche Elektronen detektiert werden, deren Impuls in dem Bereich der Bandstruktur liegt, der vom Detektor einsehbar ist. Dies ist hier die $\Lambda \equiv \Gamma L$ -Richtung. Die erste Bedingung wird im Rahmen der random- \mathbf{k} -Näherung durch Einführung einer Transmissionsfunktion berücksichtigt [14]. Diese berücksichtigt sowohl die Austrittsarbeit der Pt(111)-Oberfläche als auch die Brechung der Elektronen beim Durchqueren der Oberfläche. Die zweite Bedingung wird mit einer geeigneten Wahl der Dichte der Endzustände erfüllt: Anstelle der winkelintegrierten TDOS wird die winkelaufgelöste k DOS verwendet.

In Abbildung 3.4a sind sowohl die winkelintegrierte als auch die in Λ -Richtung der Brillouinzone winkelaufgelöste Zustandsdichte für Platin dargestellt. Die Feinstruktur in der Sekundäremission (Abb. 3.4b) spiegelt die Zustandsdichte der berücksichtigten Endzustände wider. Bei der winkelaufgelösten Zustandsdichte wurde über die Winkelakzeptanz von 5° des Detektors gemittelt. Das für $h\nu = 41,9 \text{ eV}$ gemessene Spektrum wurde mit einem Spektrum verglichen, das durch die Addition der für $h\nu = 42 \text{ eV}$ berechneten Primäremission und des entsprechenden Sekundärelektronenuntergrunds simuliert wurde. Im Bereich der im Experiment gemessenen Strukturen finden sich ausgeprägte Strukturen im simulierten Spektrum bei $E_{\text{kin}} = 10,5, 15,0$ und zwischen 20 und 23 eV . Es stimmen jedoch weder die Intensitäten noch die Positionen der berechneten Strukturen mit den gemessenen überein: Die gemessenen Maxima liegen zwischen den berechneten und die Verhältnisse der Intensitäten werden falsch abgeschätzt. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass die Volumenbandstruktur nicht geeignet ist, um die Beobachtung zu beschreiben. Es ist anzunehmen, dass die Oberfläche eine wichtigere Rolle bei der Sekundärelektronenemission spielt (s. Kap. 3.5 auf S. 81).

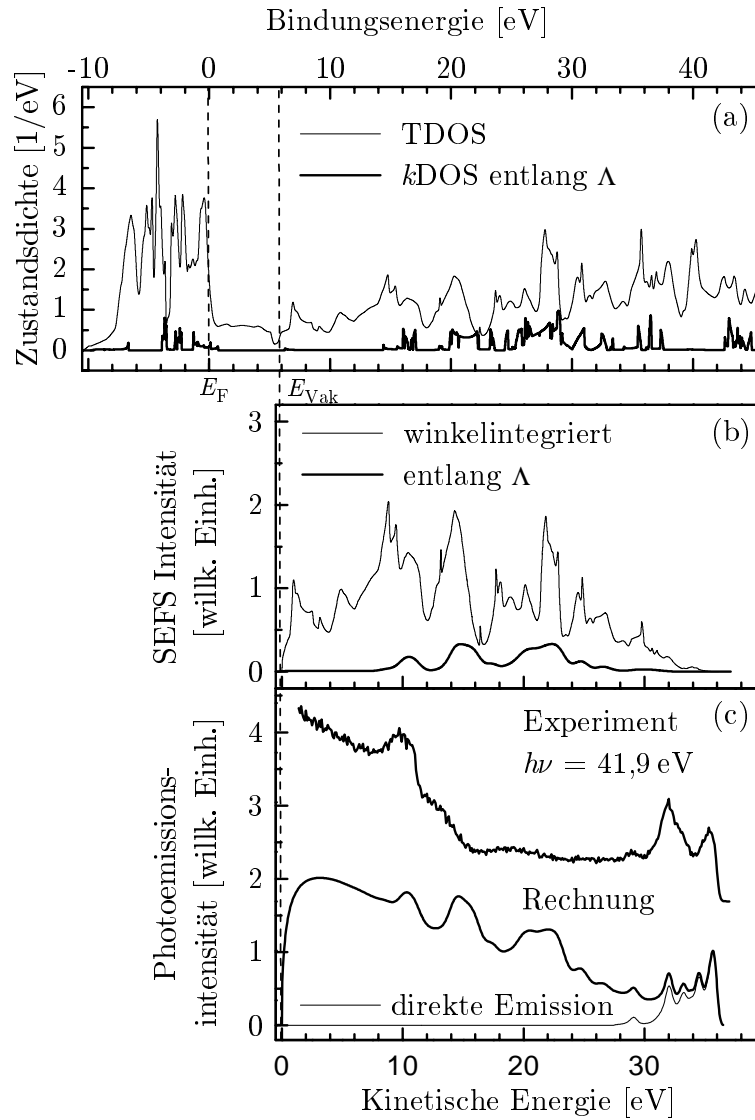


Abbildung 3.4: Zustandsdichte und Feinstruktur in der Sekundäremission von Platin. (a) Winkelintegrierte (totale) Zustandsdichte (TDOS) und entlang der Λ -Linie der Brillouinzone winkelaufgelöste Zustandsdichte (k DOS) des Platins. (b) Winkelintegrierte und winkelaufgelöste Feinstruktur der Sekundärelektronenemission (SEFS), die ausgehend von der Zustandsdichte der Volumenbandstruktur berechnet wurde. (c) Vergleich eines bei $h\nu = 41,9$ eV gemessenen Spektrums der Pt(111)-Oberfläche mit einem für $h\nu = 42$ eV berechneten Spektrum. Das simulierte Spektrum wurde durch Addition der berechneten direkten Photoemission bei $h\nu = 41,9$ eV und der Sekundäremission ermittelt.

3.4 Einfluss von Adsorbaten

Die Intensität der Sekundärelektronenstrukturen ist stark abhängig von der Präparation. Erst nach mehreren Zyklen der Probenreinigung mit Ar^+ -Ionen, Ausheilen der

Oberfläche bei hohen Temperaturen und nach Oxidieren [161, 174] konnten reproduzierbare Spektren aufgenommen werden, die mit in der Literatur für $h\nu = 21,2\text{ eV}$ berichteten Spektren übereinstimmen (vgl. Kap. 2.4.1 und Abb. 2.22 auf S. 64). Nach vollständiger Reinigung der Probe und als Bildladungs Zustände angeregt und untersucht werden konnten, wurden die Strukturen bei konstanter kinetischer Energie in den Photoelektronenspektren deutlich sichtbar. Aufgrund dieser Beobachtung und auch auf Basis der Auger-Messungen kann ausgeschlossen werden, dass es sich um adsorbatinduzierte Strukturen handelt. Ein weiterer Hinweis dafür, dass es sich um oberflächeninduzierte Strukturen handelt, ist die hohe Empfindlichkeit der Strukturen auf die Adsorption von CO.

In Abbildung 3.5 ist das für $h\nu = 41,9\text{ eV}$ aufgenommene Photoemissionsspektrum der sauberen Oberfläche (Abb. 3.5a) dem Spektrum der CO-bedeckten Pt(111)-Oberfläche (Abb. 3.5b) gegenübergestellt. An der sauberen Probe sind drei Strukturen bei $E_{\text{kin}} = 10, 12,5, \text{ und } 19\text{ eV}$ sichtbar. Nach der Adsorption von CO ist dagegen neben den CO-induzierten Strukturen ($4\sigma, 5\sigma/1\pi$ Zustände) bei $E_{\text{kin}} = 24,5 \text{ und } 26,8\text{ eV}$ nur noch eine Struktur bei $E_{\text{kin}} = 9,5\text{ eV}$ im Sekundärelektronenspektrum zu erkennen. Ihre Position ist gegenüber der ursprünglichen Position um $0,5\text{ eV}$ hin zu niedrigerer kinetischer Energie verschoben. Auch ihre Breite und Form hat sich verändert. Die Strukturen bei $E_{\text{kin}} = 12,5 \text{ und } 19\text{ eV}$ sind komplett unterdrückt. Die Emission aus dem Valenzband des Platins verändert sich ebenfalls nach Adsorption von CO, sowohl aufgrund der Wechselwirkung der CO-Moleküle mit dem Platin, da sie die elektronische Struktur des Platins verändert, als auch aufgrund der Streuung der Photoelektronen an den CO-Molekülen beim Verlassen der Oberfläche. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass es sich bei den in der Sekundäremission beobachteten Strukturen um oberflächeninduzierte Strukturen handelt.

3.5 IPE-Rechnungen

Um die elektronische Struktur der Oberfläche in der Sekundärelektronenemission zu berücksichtigen, wurden die Übergänge der Elektronen durch Berechnung der inversen Photoemission simuliert. Exemplarisch ist dies für die bei $E_{\text{kin}} = 19\text{ eV}$ gemessene Struktur im Rahmen einer Ein-Schritt-Berechnung der inversen Photoemissionsinten-

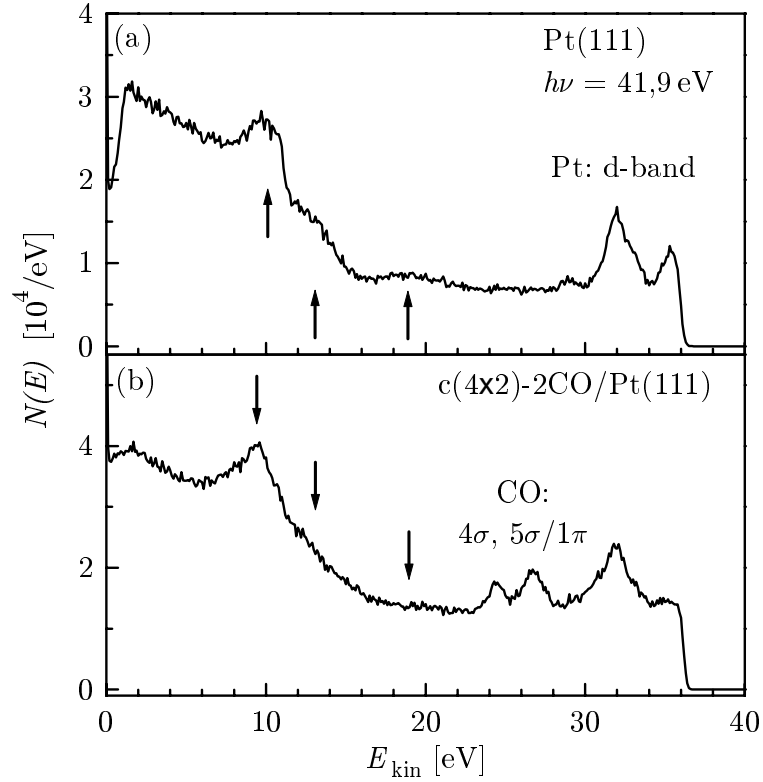


Abbildung 3.5: Photoelektronenspektren für eine saubere (a) und eine mit CO bedeckte (b) Pt(111)-Oberfläche, aufgenommen bei $h\nu = 41.9$ eV. Die Pfeile zeigen auf die Strukturen konstanter kinetischer Energie. Die saubere Probe zeigt Strukturen bei etwa $E_{\text{kin}} = 10, 12,5,$ und 19 eV. An der CO-bedeckten Probe ist hingegen nur eine Struktur bei $E_{\text{kin}} = 9,5$ eV sichtbar. Die CO-induzierten Strukturen ($4\sigma, 5\sigma/1\pi$ Zustände) sind bei $E_{\text{kin}} = 24,5$ und $26,8$ eV sichtbar.

sität durchgeführt worden. Unter Einsatz des Programms, das auch zur Berechnung der Photoemission eingesetzt wurde [102], konnte der Zerfall von angeregten Elektronen durch Photoemission in den Energiebereich zwischen $E_{\text{kin}} = 15$ eV bis 20 eV berechnet werden¹. Um die Oberflächen- von der Volumenemission trennen zu können, wird das Resonanzkriterium

$$D = |\det(1 - R_B R_C)|, \quad (3.4)$$

verwendet [238]. Darin ist R_C die Reflexionsmatrix des halb-unendlichen Volumens und R_B die der Oberflächenlage. Kleine Werte für D weisen auf eine innerhalb der

¹Private Mitteilung J. Braun (2003).

obersten Oberflächenlage lokalisierte Emission hin. Die Population der leeren Zustände durch alle primär angeregten Elektronen wird durch Integration über Spektren erhalten, die in 5° -Schritten sowohl für Azimutwinkel zwischen 0° und 120° , als auch für Polarwinkel zwischen 0° und 80° berechnet wurden. Bei der Berechnung wurden die Beiträge der Primärelektronen in 1 eV-Schritten berücksichtigt, die zwischen 9 und 14 eV oberhalb der Energie der Sekundärelektronen lagen. Die daraus ermittelte Intensität der Sekundäremission ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die einzelnen Spektren wurden in $0,02$ eV-Schritten berechnet und deren Summe durch Faltung mit einer Gauß-Funktion über $0,2$ eV, dies entspricht einer Halbwertsbreite von etwa 10 Punkten, geglättet. Gut zu erkennen ist, dass sich der Oberflächenanteil deutlich vom Volumenanteil unterscheidet. Der Beitrag der Oberfläche zeigt ausgeprägte Maxima an Stellen, an denen der Volumenanteil klein ist und umgekehrt. Daraus kann geschlossen werden, dass im Bereich zwischen $E_{\text{kin}} = 15$ und 20 eV die Oberfläche des Platins einen ähnlich großen Teil zur Sekundäremission beiträgt wie das Volumen. Zusätzlich zur winkelintegrierten IPE ist in Abbildung 3.6 ein winkelaufgelöstes IPE-Spektrum eingefügt. Dargestellt sind Übergänge senkrecht zur Oberfläche in den Bereich zwischen $E_{\text{kin}} = 15$ und 20 eV für Primärelektronen mit einer um 15 eV höheren Primärenergie. Zu erkennen sind ausgeprägte und schmale Strukturen bei $E_{\text{kin}} = 16,8$, $18,2$ und $19,8$ eV. Sie sind ein starkes Indiz dafür, dass Oberflächenzustände bzw. Oberflächenresonanzen vorliegen [238]. Ein Vergleich der Positionen dieser Resonanzen mit deren Lage in der Bandstruktur des Platins zeigt, dass sie bei Energien liegen, an denen die Bandstruktur Lücken in Γ L-Richtung aufweist. Ihre Position stimmt gut mit der Position der bei $E_{\text{kin}} = 19$ eV gemessenen Struktur in der Sekundärelektronenemission überein. Aufgrund der Winkelauflösung des Detektors und im wesentlichen aufgrund der Lebensdauer der beteiligten Zustände kann nur eine stark verbreiterte Struktur gemessen werden. Im Experiment wird die Struktur daher mit einer Halbwertsbreite von ca. $3,4$ eV beobachtet.

3.6 Zusammenfassung

Die bei konstanten kinetischen Energien in den Photoemissionsspektren beobachteten Zustände lassen sich auf Oberflächenresonanzen zurückführen [24]. Darauf weisen deren Sensitivität die Präparation und auf adsorbiertes CO sowie die Simulation der

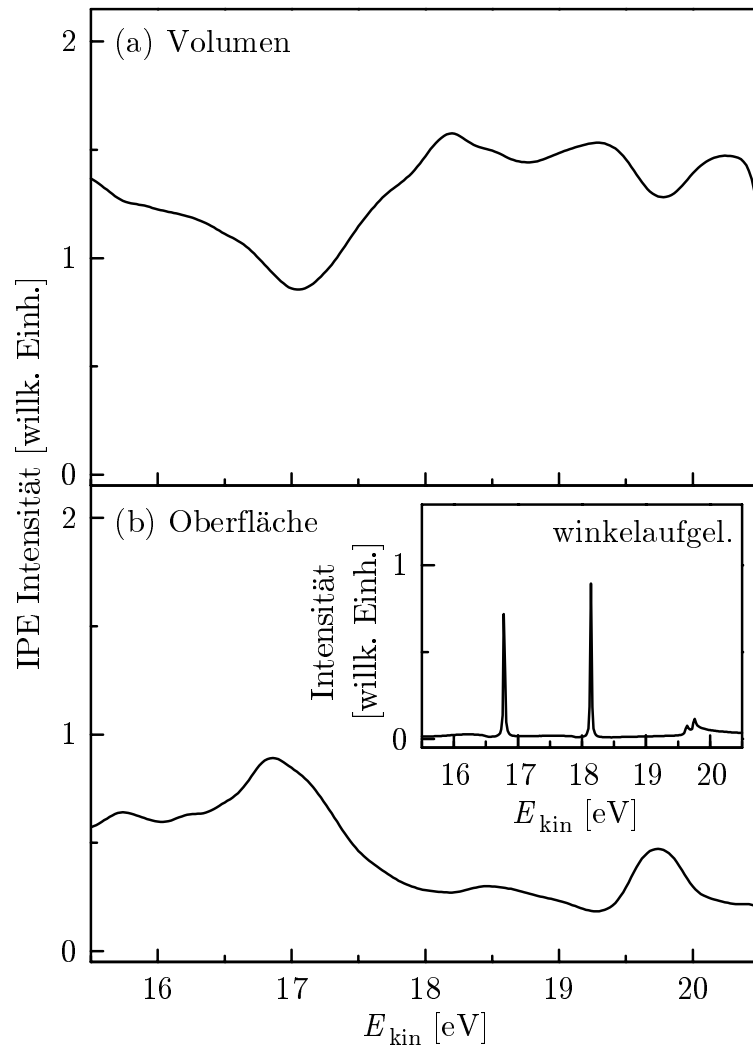


Abbildung 3.6: Berechneter Beitrag des Volumens (a) und der Oberfläche (b) zum Sekundärelektronenuntergrund für Pt(111) im Bereich zwischen $E_{\text{kin}} = 15,5$ eV und 20,5 eV. Die Spektren wurden auf Basis von Berechnungen der winkelaufgelösten inversen Photoemission (IPE) durch Winkel- und Energieintegration bestimmt. Durch Anwendung einer Oberflächenresonanzbedingung wurde der Volumen- vom Oberflächenanteil separiert (s. Text). Der Ausschnitt zeigt ein winkelaufgelöstes IPE-Spektrum für Übergänge von Elektronen senkrecht zur Oberfläche mit einer um 15 eV höheren Primärenergie. Die scharfen Strukturen bei $E_{\text{kin}} = 16,8$, 18,2 und 19,8 eV weisen auf Oberflächenresonanzen hin.

Sekundäremission durch IPE-Rechnungen eindeutig hin. Die in früheren Messungen bei $E_{\text{kin}} = 10$ eV beobachtete aber nicht hinreichend erklärte Struktur und auch die in dieser Arbeit erstmalig bei $E_{\text{kin}} = 12,5$ und 19 eV beobachteten Strukturen können Oberflächenresonanzen zugeordnet werden. Deren Beobachtung hat erst die Verfüg-

barkeit der eingesetzten XUV-Quelle ermöglicht.

Im Gegensatz zu den bekannten Oberflächenzuständen und -resonanzen [163, 204] sowie den Bildladungszuständen [171], die im Bereich weniger meV bis einiger eV von der Fermikante entfernt beobachtet werden, handelt es sich hier um Resonanzen, die weit oberhalb der Vakuumenergie beobachtet werden. Die Dynamik des Transfers von Elektronen aus diesen Oberflächenresonanzen in ein Adsorbat oder vom Adsorbat zurück in die Oberfläche sind nur mit einer wie der hier aufgebauten, gepulsten Lichtquelle im XUV möglich. Die Wechselwirkung könnte eine Rolle bei photochemischen Reaktionen oder der durch Elektronentransfer induzierten Desorption spielen, wie sie auch bei Anregung im sichtbaren Spektralbereich beobachtet werden (s. beispielsweise [239]).

4 Resonanzen in der Photoemission von CO/Pt(111)

Auf Übergangsmetallen¹ adsorbiertes CO ist vielleicht das am besten untersuchte System eines chemisorbierten Moleküls [18]. Für gewöhnlich adsorbiert CO aufrecht auf Metalloberflächen, wobei der Kohlenstoff zur Oberfläche hin orientiert ist. Dies konnte mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden gezeigt werden [240, 241]. Die Bindung des CO-Moleküls auf Übergangsmetallen wird nach dem sogenannten Blyholder-Modell [242] durch den Transfer von Elektronen aus den besetzten σ -Orbitalen des CO in die Metalloberfläche (σ -Donation) und durch den Transfer von Elektronen aus der Oberfläche zurück in die unbesetzten π -Orbitale des CO (π -Backdonation) vermittelt. Bei der π -Backdonation sind hauptsächlich das 5σ - und das unbesetzte $2\pi^*$ -Orbital beteiligt. Seit den ersten Untersuchungen [243] sind eine Reihe weiterer Studien durchgeführt worden. Die elektronische Struktur und der genaue Mechanismus der Bindung von adsorbiertem CO ist jedoch nicht vollständig aufgeklärt und wird gegenwärtig diskutiert [19–21, 244].

Die elektronische Struktur von adsorbiertem CO kann mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie untersucht werden. Die Messung des winkelabhängigen Photoemissionsquerschnitts gelingt nur an im Raum orientierten Molekülen. Dazu müssen die Moleküle beispielsweise durch Adsorption an einer Oberfläche „festgehalten“ werden. Jedoch ist es kürzlich auch gelungen, das winkelaufgelöste Photoelektronenspektrum von im Raum orientierten gasförmigen CO zu bestimmen. Dazu wurden sogenannte „vollständige“ Experimente durchgeführt, in denen gleichzeitig Photoelektronen und die dazugehörigen Ionen gemessen wurden (AR-PEPICO, angle-resolved photoelectron–photoion coincidence technique) [245, 246]. In symmetrieaufge-

¹Metalle mit einer unvollständigen d -Schale ($3d$ -, $4d$ -, $5d$ -Metalle)

lösten Photoabsorptionsmessungen [247] und auch in Photoemissionsmessungen [248] wurden die Beiträge der jeweiligen Partialwellen zum σ -Endzustand bestimmt.

Da die Adsorption von Molekülen an Oberflächen nicht nur zu einer Veränderung der besetzten Zustände führt, sondern auch die unbesetzten Zustände, d. h. die Endzustände in der Photoemission, beeinflusst, liefert die Untersuchung dieser Endzustände einen zusätzlichen Einblick in die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung. Im Folgenden wird daher besonders auf den Einfluss der Endzustände eingegangen. Der winkelaufgelöste Photoemissionsquerschnitt der $(4\sigma)^{-1}$ -, $(5\sigma)^{-1}$ - und $(1\pi)^{-1}$ -Emission von CO wurde für $c(4\times 2)$ -2CO/Pt(111) im Bereich $h\nu = 20\text{ eV}$ bis 50 eV gemessen und wird im Folgenden dargestellt.

4.1 UPS von $c(4\times 2)$ -2CO/Pt(111)

Identifizierung der Zustände Für auf Platin adsorbiertes CO gelten Auswahlregeln, aus denen die erlaubten Übergänge in der Photoemission in Abhängigkeit von der Polarisation des eingestrahlten Feldes hervorgehen (vgl. auch Kap. 3.1, S. 74). In Tabelle 4.1 sind die Auswahlregeln für erlaubte Dipolübergänge in orientiertem CO aufgeführt. In Richtung der Molekülachse, das heißt senkrecht zur Oberfläche, sind wie auch für die saubere Oberfläche nur Endzustände beobachtbar, die bezüglich Symmetrietransformationen um die Achse totalsymmetrisch sind. Es sind nur Endzustände mit σ -Symmetrie detektierbar, da diese keine Knotenebene haben, in der die Achse des Moleküls liegt [214]. Der Dipol-Übergangsoperator $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ des eingestrahlten Feldes hat für die Polarisationskomponenten senkrecht zur Molekülachse π -, und für die parallelen σ -Symmetrie.

Abbildung 4.1 zeigt Photoemissionsspektren für die CO bedeckte Pt(111)-Oberfläche, die bei einer Energie von $h\nu = 32,3\text{ eV}$ aufgenommen wurden. Beobachtet wurde die Emission senkrecht zur Oberfläche. Im Experiment lag die Molekülachse des parallel zur Oberflächennormalen adsorbierten CO in der vom einfallenden und der vom reflektierten Strahl definierten Einfallsebene. Daher hat das senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Licht, d. h. das s -polarisierte Licht, bezüglich der Achse des CO-Moleküls nur senkrechte Komponenten. Der dazugehörige Dipolübergangsoperator hat π -Symmetrie. Das in der Einfallsebene polarisierte Licht (p -polarisiertes Licht)

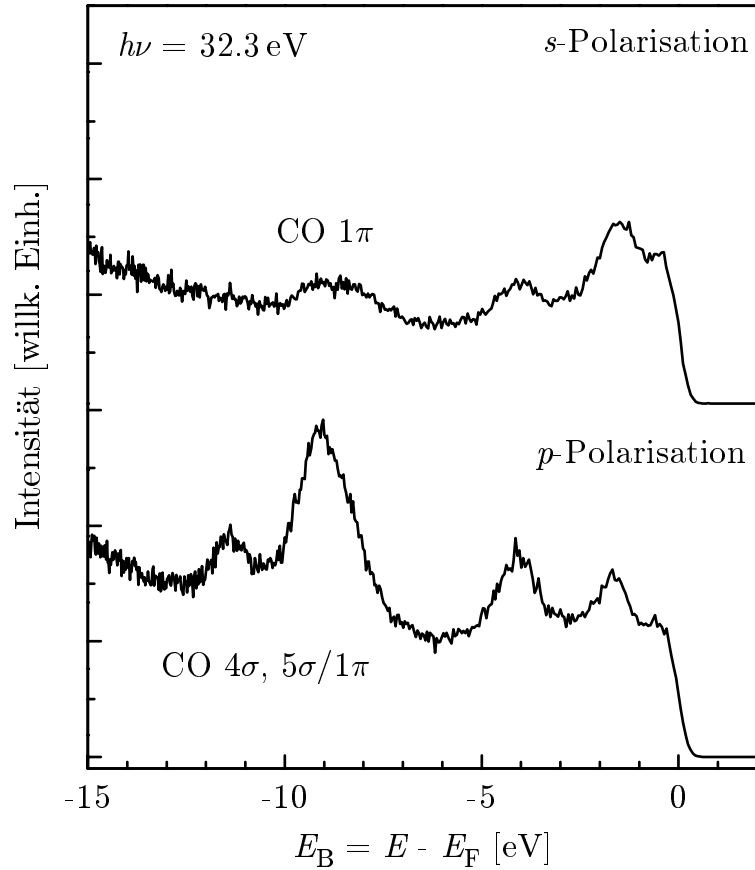


Abbildung 4.1: Photoemissionsspektren der CO-bedeckten Pt(111)-Oberfläche, die bei $h\nu = 32,3\text{ eV}$ mit s -polarisiertem (oben) und p -polarisiertem Licht (unten) senkrecht zur Oberfläche aufgenommen wurden.

enthält Feldkomponenten, die sowohl parallel als auch senkrecht zur Molekülachse orientiert sind. Damit hat der Übergangoperator sowohl Komponenten mit σ - als auch mit π -Symmetrie. In der senkrechten Photoemission des CO sind für p -polarisierte Strahlung π - und auch σ -Orbitale sichtbar. Bei einer Anregung mit s -polarisiertem Licht sind dagegen aufgrund der Auswahlregeln nur π -Orbitale in der Photoemission sichtbar.

Ein Vergleich der mit s -polarisiertem (Abb. 4.1 oben) und mit p -polarisiertem Licht (Abb. 4.1 unten) aufgenommene Spektren ergibt, dass die Emission bei der Bindungsenergie $E_B = -11,6\text{ eV}$ aus einem Orbital mit σ -Symmetrie stammt, da sie bei σ -symmetrischer Anregung nicht sichtbar ist. Die Struktur, die für die p -polarisierte Anregung um $E_B \approx -9\text{ eV}$ liegt, setzt sich aus einem σ -Orbital bei $E_B \approx -9,5\text{ eV}$ und

Tabelle 4.1: Auswahlregeln für Dipolübergänge in orientiertem CO [181] in Abhängigkeit von der Polarisation des eingestrahlten Feldes \mathbf{E} . Die \mathbf{x} - und die \mathbf{y} -Achsen liegen senkrecht zur Molekülachse bzw. parallel zur Oberfläche, die \mathbf{z} -Achse ist parallel zur CO-Verbindungsachse bzw. senkrecht zur Oberfläche orientiert.

Anfangszustand	Polarisation	Symmetrie des Dipoloperators $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$	Endzustand
σ	$p (\mathbf{E} \parallel \mathbf{z})$	σ	$\Rightarrow \sigma$
	$s (\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{y})$	π	$\Rightarrow \pi$
π	$p (\mathbf{E} \parallel \mathbf{z})$	σ	$\Rightarrow \pi$
	$s (\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{y})$	π	$\Rightarrow \sigma, \delta$

einem π -Orbital bei $E_B \approx -8,5$ eV zusammen. Bei π -symmetrischer Anregung, bei der die Polarisation des Lichts senkrecht zur Molekülachse steht, ist nur das π -Orbital in den Spektren sichtbar (s. Abb. 4.1 oben) [181, 241, 249–251].

4.2 Die $(4\sigma)^{-1}$ - und $(5\sigma)^{-1}$ -Resonanz

Die Photoemission aus der Anregung innerer Schalen der Atome in kleinen Molekülen zeigt breite Kontinuumsresonanzen im Bereich von 10 bis 50 eV oberhalb der Ionisierungsenergie [252, 253]. Dieses mehr oder weniger typische Verhalten wird als „Shaperesonanz“ (Form-Resonanz) bezeichnet. Sie wird dadurch verursacht, dass das emittierte Photoelektron in der Zentrifugalbarriere temporär gefangen [254] und mehrfach innerhalb des Moleküls kohärent gestreut wird [255, 256]. Alternativ dazu kann eine Resonanz auch als ein Übergang in ein antibindendes Valenzorbital, das im Kontinuum oberhalb der Ionisationsschwelle liegt, verstanden werden [257, 258]. Damit wird eine Shaperesonanz durch einen Zustand im Kontinuum verursacht. Für N_2 ist exemplarisch die Verbindung zwischen dem Konzept der Streuung und dem Konzept der Molekülorbitale durch einen Vergleich der erhaltenen Streu-Wellenfunktionen [259] mit den Konturdarstellungen für Molekülorbitale [93] hergestellt worden.

Abbildung 4.2 zeigt eine Serie von Photoelektronenspektren der CO-bedeckten Platinoberfläche für eine Anregung mit p -polarisiertem Licht zwischen $h\nu = 20$ eV und 50 eV. Die Spektren wurden mit p -polarisierter Strahlung aufgenommen und die Photoemissionsintensität wurde gegen die Bindungsenergie E_B , die sich aus der kinetischen

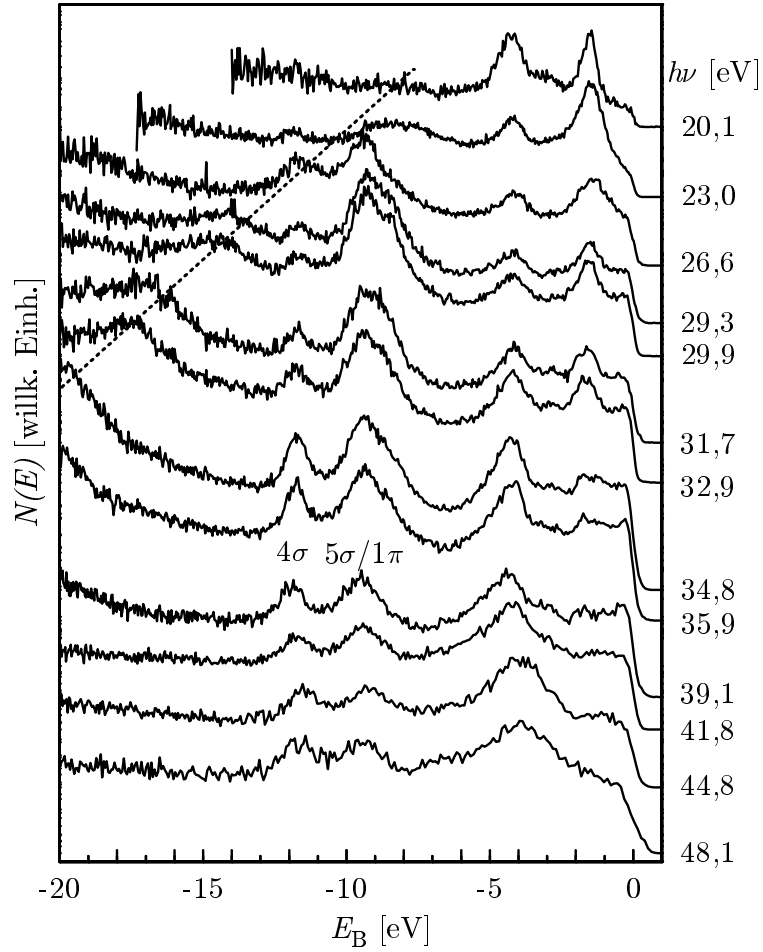


Abbildung 4.2: Photoelektronenspektren von $c(4\times 2)\text{-}2\text{CO/Pt}(111)$ im Energiebereich von $h\nu = 20$ bis 50 eV. Die Elektronen wurden senkrecht zur Oberfläche detektiert. Die Probentemperatur betrug $T_{\text{Probe}} = 150$ K. Neben der Emission aus den Valenzbändern des Platins zwischen $E_{\text{B}} = -6$ bis 0 eV sind die CO-induzierten Strukturen bei $E_{\text{b}} = -11$ eV und -9 eV zu erkennen. Der Platinzustand, der bei konstanter kinetischer Energie von $E_{\text{kin}} = 9,5$ eV beobachtet wird, ist durch die gepunktete Linie gekennzeichnet.

Energie der Photoelektronen E_{kin} aus $E_{\text{B}} = E_{\text{kin}} - E_{\text{F}}$ ergibt, aufgetragen. Für jedes gemessene Spektrum wurde die Fermienergie E_{F} bestimmt und aus der Differenz zur Energie der Photonen $h\nu$ die Austrittsarbeit E_{Vak} durch $E_{\text{Vak}} = h\nu - E_{\text{F}}$ bestimmt. Für die Austrittsarbeit von $c(4\times 2)\text{-}2\text{CO/Pt}(111)$ ergibt sich daraus $E_{\text{Vak}} = (5,8 \pm 0,3)$ eV. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit wie erwartet [260, 261] mit der Austrittsarbeit der sauberen Pt(111)-Oberfläche von $E_{\text{Vak}} = 5,80 \text{ eV} \pm 0,29 \text{ eV}$ überein (vgl. S. 66). In den Spektren sind die CO-induzierten Strukturen um $E_{\text{B}} = -10$ eV

deutlich zu erkennen. Ihre Intensität variiert in Abhängigkeit von der Energie der Photonen.

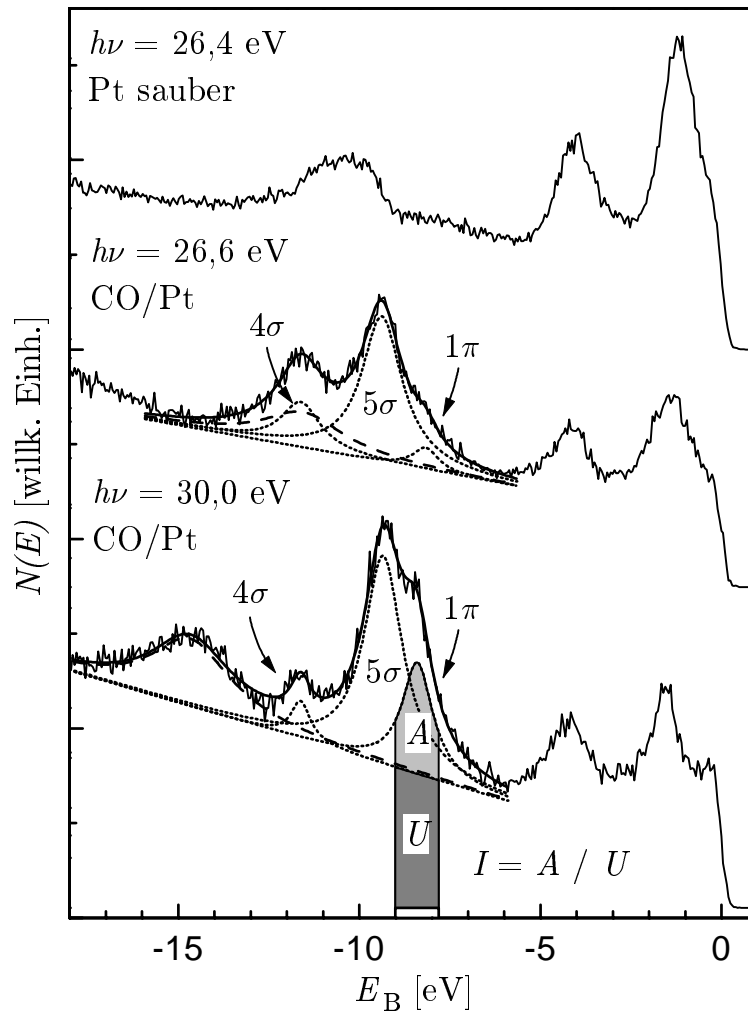


Abbildung 4.3: Photoelektronenspektren der sauberen Platinoberfläche gemessen bei $h\nu = 26,4$ eV (oben) und der CO-bedeckten Platinoberfläche gemessen bei $h\nu = 26,4$ eV (Mitte) und bei $30,0$ eV (unten). Die CO-induzierten Strukturen und die Pt-Sekundärelektronenemission werden durch Lorentzkurven auf einem linearen Untergrund angepasst. Diese Anpassung liefert die Intensität und den Untergrund für die jeweilige Struktur.

In Abbildung 4.3 sind Photoelektronenspektren der sauberen und der mit CO bedeckten Pt(111)-Oberfläche gezeigt. Im Spektrum der sauberen Probe ist neben der Valenzemission des Platins, die oberflächeninduzierte Struktur bei $E_B = -10$ eV zu erkennen (vgl. auch Abb. 3.5 und Kap. 3.4 auf S. 80). Diese ist bei der mit CO bedeckten Oberfläche leicht unterdrückt und zu kleineren Energien hin verschoben

(Abb. 4.3 oben und Mitte). Bei Erhöhung der Anregungsenergie verschiebt sich die Platin-induzierte Struktur hin zu negativeren Bindungsenergien, da sie bei konstanter kinetischer Energie von $E_{\text{kin}} = 9,4 \text{ eV}$ auftritt. Um $h\nu \approx 20 \text{ eV}$ bis 25 eV fällt die Emission aus dem CO mit dieser Platinemission zusammen. Für die Auswertung der Fläche und Position der CO-induzierten Strukturen wird hier angenommen, dass die Platinemission der CO-Emission additiv überlagert ist. Diese Annahme hat sich beispielsweise auch für die CO-bedeckte Ir(111)-Oberfläche bewährt, bei der eine ähnliche Überlagerung der CO-Strukturen durch Ir-Strukturen auftritt [262]. Um die Intensität der Platin- und CO-induzierten Strukturen zu bestimmen, wird eine Anpassung² mit Lorentzkurven vorgenommen.

Die Position der Platinstruktur bei gleichzeitiger Adsorption von CO wurde aus den Spektren, bei denen sie nicht mit der CO-Emission zusammenfällt, bestimmt. Sie liegt bei $E_{\text{kin}} = (9,38 \pm 0,06) \text{ eV}$ und hat eine volle Halbwertsbreite von $E_{\text{FWHM}} = (3,0 \pm 0,3) \text{ eV}$. Diese Emission ist im Bereich, für den sie mit der CO-Emission zusammenfällt, ebenfalls in der Anpassung berücksichtigt worden (Abb. 4.3 Mitte und unten). Die Anpassung liefert die Position, die Fläche A , die Breite und den Untergrund U der CO-Emission in den Spektren. Für die Position der CO-Orbitale ergeben sich die in der Tabelle 4.2 angeführten Werte. Sie stimmen mit den in früheren Arbeiten publizierten Werten überein [179]. Zum Vergleich sind auch die Werte für das 3σ - und das $2\pi^*$ -Orbital aufgeführt.

Die relative Intensität I_{rel} ergibt sich aus dem Verhältnis $I_{\text{rel}} = A/U$ [264]. Die relative Photoemissionsintensität kann so recht genau ermittelt werden, da nur ein relativ kleiner Energiebereich von $h\nu = 20$ bis 50 eV betrachtet wird, in dem Platin ein gleichmäßiges Absorptionsverhalten zeigt (s. Abb. 1.13 auf S. 31), die mittlere freie Weglänge der Elektronen nicht stark variiert und die Erzeugung von Sekundärelektronen nur schwach von der Energie der Primärelektronen abhängt [14, 111, 184]. Diese Methode stellt im Gegensatz zur Bestimmung des Wechselwirkungsquerschnitts aus der Intensität der CO-Emission normiert auf den Photonenfluss [240, 251, 262, 265, 266] ein einfacheres Verfahren zur Bestimmung der relativen Photoemissionsintensität dar. Weder der Photonenfluss³ noch die Nachweiswahrscheinlichkeit im Detektor/Spektrometer

²Levenberg-Marquardt Methode [263].

³Bei den hier durchgeführten Messungen war eine Messung der Intensität der XUV-Strahlung während der Messung nicht möglich. Dazu hätte ein Teil der Strahlung aus dem Austrittsarm des Monochromators ausgekoppelt werden müssen, um mit einem empfindlichen Detektor nachgewiesen

Tabelle 4.2: Position der CO-Orbitale. Alle Werte sind in eV angegeben.

Orbital	Orbital-energie ^c	Gasphase ^a	CO/Pt(111) ^b	Breite ^b	CO/Pt(111)
$2\pi^*$	3,5				$4,3^d$
5σ	-15,1	14,0	$-9,3 \pm 0,2$	$-1,4 \pm 0,1$	$-9,2^e$
1π	-17,4	16,5	$-8,4 \pm 0,4$	$-1,3 \pm 0,6$	$-8,3^e$
4σ	-21,9	19,7	$-11,6 \pm 0,2$	$-1,0 \pm 0,2$	$-11,7^e$
3σ	-41,2	39,0			$-28,5^e$

^aAus [267, 268].

^bEigene Messung [22, 23].

^cAus [93].

^dIPE-Messung aus [269] und 2PPE-Messung aus [270]. NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure) liefert sowohl für $C(1s)(2\sigma)^{-1}$ nach $2\pi^*$ bei 2,0 eV, als auch für 1σ O(1s) nach $2\pi^*$ bei 2,8 eV davon abweichende Werte. Die Lochkonfiguration $O(1s)^{-1}$ und $C(1s)^{-1}$ haben einen unterschiedlich starken Einfluss und die genaue Position des C1s und O1s muss bekannt sein. Darüber hinaus liegt auch eine Abhängigkeit der mit NEXAFS gefundenen Positionen vom Adsorptionsplatz des CO vor [175].

^eUPS-Messung aus [264, 271].

muss bekannt sein und berücksichtigt werden.

In Abbildung 4.4 ist der auf den Untergrund bezogene Photoemissionsquerschnitt für die $(4\sigma)^{-1}$ - und die $(5\sigma)^{-1}$ -Emission für $h\nu = 20$ eV bis 50 eV aufgetragen. Die von der Platinsekundäremission induzierte Struktur führt in den Querschnitten zu zusätzlichen Strukturen im Emissionsquerschnitt (s. Abb. 4.4 offene Symbole bzw. gestrichelte Linien). Unter Berücksichtigung der Platinsekundäremission ergeben sich die in der Literatur als „Shaperesonanzen“ bezeichneten Querschnitte [253]. Für die $(4\sigma)^{-1}$ -Resonanz liegt das Maximum bei etwa $h\nu = 37$ eV und für $(5\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei etwa $h\nu = 28$ eV. Beide haben eine volle Halbwertsbreite von etwa 14 eV. Obwohl auf Platin adsorbiertes CO ein viel untersuchtes Modellsystem für die Wechselwirkung von Metalloberflächen mit Adsorbaten ist [18], wurde die Lage der Resonanzen für dieses System bisher noch nicht bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit ist die Position und die Breite der Resonanzen für die Pt(111)-Oberfläche erstmalig gemessen worden.

Die in früheren Experimenten bestimmten Positionen der Resonanzen im Photoemissionsquerschnitt für $(2\times 1)p1g1-1CO/Pt(110)$ ($(4\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei $h\nu = 38$ eV, $(5\sigma)^{-1}$ bei $h\nu = 29$) stimmen sehr gut mit den hier gemessenen überein [266]. Für

zu werden.

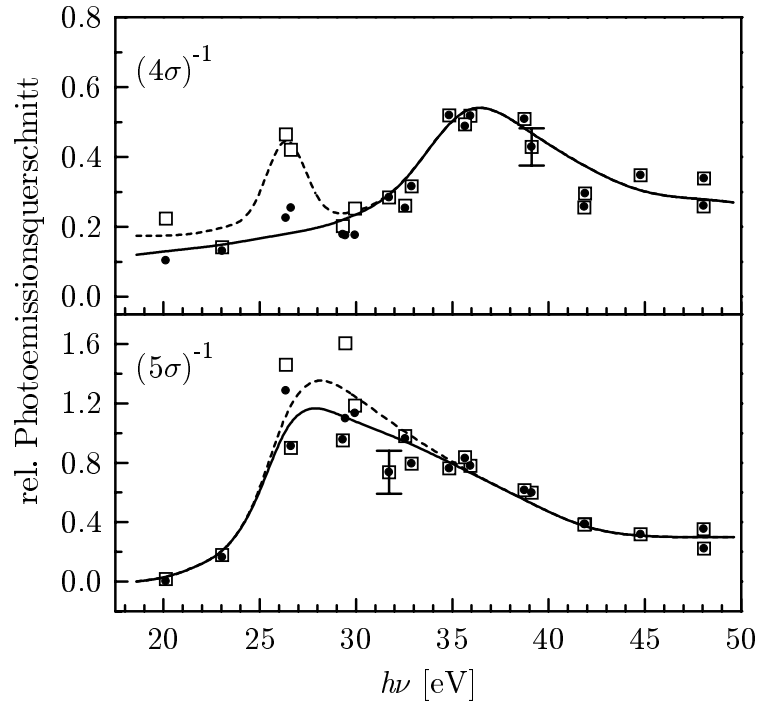


Abbildung 4.4: Relativer, auf den Untergrund bezogener Photoemissionsquerschnitt der $(4\sigma)^{-1}$ - (oben) und $(5\sigma)^{-1}$ -Emission (unten) von $c(4\times 2)$ -2CO bedecktem Pt(111). Die ausgefüllten Symbole bzw. die durchgezogenen Linien stellen die erhaltenen Werte unter Berücksichtigung der Sekundäremission, die offenen Symbole bzw. gestrichelten Linien die Werte ohne Berücksichtigung der Sekundäremission des Platins dar. Repräsentativ sind für zwei Messwerte Unsicherheiten angegeben, die sich bei der Bestimmung der relativen Intensitäten aus der Anpassung mit Lorentzkurven ergeben. Die Linien dienen nur zur Verdeutlichung des Verlaufs.

CO/Pt(111) konnten in früheren Studien die Position und die Breite der Resonanzen nicht genau bestimmt werden [264], da winkelintegriert in der „verbotenen Geometrie“, also mit s -polarisiertem Licht, jedoch mit einem Anteil von 15% an p -polarisiertem Licht gemessen wurde. In Gegensatz dazu konnten in der hier durchgeführten Messung die Shaperesonanzen wegen der Geometrie und der Winkelauflösung des Flugrohres eindeutig zugeordnet werden. Darüberhinaus wurde in der früheren Studie bei Raumtemperatur gemessen, was ebenfalls einen Einfluss auf die Position hat [251]. In den im Rahmen dieser Arbeit an $c(4\times 2)$ -2CO/Pt(111) durchgeführten Messungen betrug die Proben temperatur etwa $T_{\text{Probe}} = 150$ K.

Versteht man die Shaperesonanzen als einen Übergang von einem besetzten in ein unbesetztes Orbital, so entspricht der hier beobachtete Übergang einer Anregung des $6\sigma^*$ -

Zustands mit nachfolgender Ionisation. Da dieser Zustand im Kontinuum liegt, spricht man in diesem Fall auch von einem $\varepsilon\sigma$ -Kontinuum oder von einer σ^* -Shaperesonanz. Unter der Annahme eines solchen Übergangs liegt die Position des Zustands damit bei $E_B = h\nu((5\sigma)^{-1}) - E_B(\text{CO}(5\sigma)) \approx 19 \text{ eV}$ für die $\text{CO}(4\sigma)^{-1}(6\sigma^*)^1$ -Konfiguration und bei $E_B = h\nu((4\sigma)^{-1}) - E_B(\text{CO}(4\sigma)) \approx 25 \text{ eV}$ für die $\text{CO}(5\sigma)^{-1}(6\sigma^*)^1$ -Konfiguration. Aus NEXAFS-Messungen⁴ folgt für die Position in der $\text{CO}(1\sigma)^{-1}(6\sigma^*)^1$ -Konfiguration $E_B = 16,8 \text{ eV}$ (O(1s) K-Absorptionskante) und in der $\text{CO}(2\sigma)^{-1}(6\sigma^*)^1$ -Konfiguration $E_B = 17,4 \text{ eV}$ (C(1s) K-Absorptionskante) [272]. Für gasförmiges CO liegen die Resonanzen in der Photoemission für $X^2\Sigma^+$ ($(5\sigma)^{-1}$) bei 23,6 eV, für $B^2\Sigma^+$ ($(4\sigma)^{-1}$) bei 31,5 eV und für $^2\Sigma^+$ ($(3\sigma)^{-1}$) bei etwa 50 eV [250]. Obwohl die Anregung des 1π -Zustands in einen σ -Endzustand in der Gasphase durch keine Auswahlregel verboten ist [240], wird keine Resonanz beobachtet. Die Bindungsenergie des $6\sigma^*$ -Zustands liegt für gasförmiges CO in der $\text{CO}(3\sigma)^{-1}(6\sigma^*)^1$ -Konfiguration bei etwa 11 bis 12 eV, in der $\text{CO}(4\sigma)^{-1}(6\sigma^*)^1$ -Konfiguration bei 12,3 eV und in der $\text{CO}(5\sigma)^{-1}(6\sigma^*)^1$ -Konfiguration bei 9,6 eV. Mit resonanter Elektronenstreuung ergibt sich bei CO in der Gasphase für $\text{CO}e^-$ $E_B = 19,5 \text{ eV}$ und mit EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) für $(1\sigma)^{-1}\text{CO}^+$ $E_B = 7,7 \text{ eV}$ [273, und Zitate darin]. Die Unterschiede in der Bindungsenergie erklären sich aus der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration des spektroskopierten Endzustands. Die geringere Streuung der gefundenen Bindungsenergien für die $(4\sigma)^{-1}$ -Konfiguration deutet darauf hin, dass das 4σ -Orbital weniger an der Wechselwirkung mit dem Endzustand und den Oberflächen beteiligt ist als das 5σ -Orbital.

Auf anderen Metallen wird ebenfalls eine Resonanz im Photoemissionsquerschnitt der 4σ - und 5σ -Niveaus des CO beobachtet [240]. Beispielsweise liegen sowohl für CO auf der hexagonalen Co(0001)-Oberfläche die Positionen der CO Resonanzen ($(4\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei $h\nu = 35 \text{ eV}$ und die $(5\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei $h\nu = 32 \text{ eV}$ [251]) als auch für CO auf Ni(111) ($(4\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei $h\nu = 36 \text{ eV}$ und die $(5\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei $h\nu = 32 \text{ eV}$ [181]) auf ähnlichen Positionen wie für Pt(111). Ebenso stimmen die Werte für CO auf Ir(111) und Ir(100) ($(4\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei $h\nu = 38 \text{ eV}$ und $(5\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei $h\nu = 28 \text{ eV}$) [262] mit den hier gemessenen überein. Bei CO auf Cu(100) wird nur die $(4\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei $h\nu = 34 \text{ eV}$ beobachtet [274].

Für CO/Ni(001) wurde die Lage der Resonanzen durch verschiedene Messmethoden ermittelt. Mit IPE wurde die Position der σ^* -Shaperesonanz bei $E_B = 24,0 \text{ eV}$ be-

⁴NEXAFS: Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure.

stimmt [273]. Dies stimmt gut mit der in der Photoemission bestimmten Position von $\text{CO}(4\sigma)^{-1}(6\sigma^*)^1$ bei $E_B = 24,8 \text{ eV}$ überein [265]. In NEXAFS ergibt sich abweichend $E_B = 17,2 \text{ eV}$ für $\text{CO}(1\sigma)^{-1}(6\sigma^*)^1$ [275]. Diese Abweichung lässt wie beim gasförmigen CO auf einen starken Einfluss der kernnahen Elektronenkonfiguration schließen. Bei der Bestimmung der Position des nicht besetzten Zustands im gasförmigen und auch im adsorbierten CO spielt die Konfiguration des Endzustands eine wichtige Rolle. Dies erklärt die Unterschiede in den gemessenen Energien für die einzelnen Resonanzen.

4.3 Die $(1\pi)^{-1}$ -Resonanz

Abbildung 4.5 zeigt Photoelektronenspektren für die $c(4\times 2)$ -2CO-bedeckte Oberfläche. Vom gemessenen Signal wurde der aus der Anpassung bestimmte lineare Untergrund und für $h\nu = 26,6 \text{ eV}$ die Platinemission abgezogen. Zu erkennen ist eine starke Abhängigkeit der $(1\pi)^{-1}$ -Emissionsintensität von der Photonenenergie. Um die „Schulter“ zu beschreiben, muss die CO-Emission durch drei Lorentzkurven angepasst werden.

Für p -polarisierte Strahlung ist in Abbildung 4.6 die aus den Anpassungen bestimmte Intensität der Photoemission relativ zum Untergrund aufgetragen. Um keine Artefakte zu erhalten (s. gestrichelte Linie und offene Symbole in Abb. 4.6), ist für die Berechnung des Querschnitts auch hier die Platinemission berücksichtigt worden. Zu erkennen ist eine erhöhte $(1\pi)^{-1}$ -Emission bei $h\nu = 31 \text{ eV}$ mit einer Breite von etwa 5 eV .

Eine Messung mit s -polarisierter Strahlung bietet gegenüber einer Messung mit p -polarisierter Strahlung den Vorteil, dass ausschließlich Emission aus dem 1π -Orbital beobachtet wird. Abbildung 4.7 zeigt den mit s -polarisierter Strahlung gemessenen relativen Photoemissionsquerschnitt. In Übereinstimmung mit der Messung für p -polarisiertes Licht ergibt sich eine erhöhte Photoemission bei $h\nu = 32 \text{ eV}$ mit einer Breite von etwa 7 eV . Die Bindungsenergie für den 1π -Zustand ergibt sich zu $8,6 \pm 0,2 \text{ eV}$. Dies stimmt mit der Messung für p -polarisiertes Licht überein (s. Tab. 4.2 auf S. 93).

Diese Resonanz im Querschnitt der $(1\pi)^{-1}$ -Emission ist experimentell bisher noch nicht

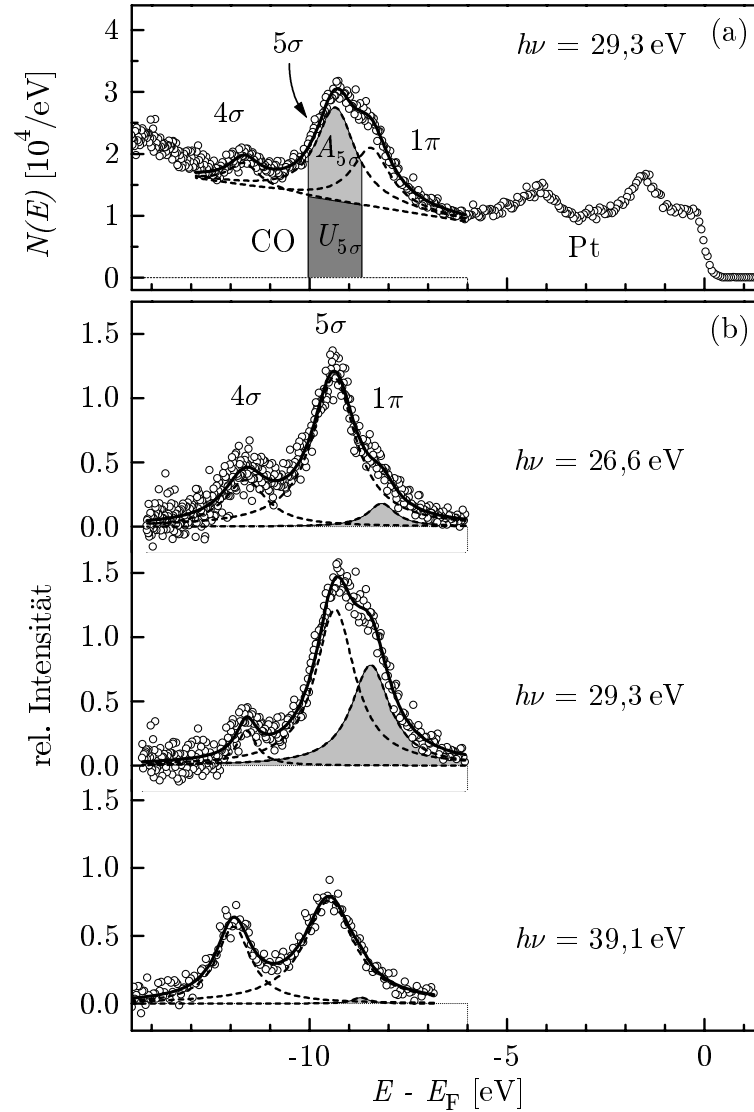


Abbildung 4.5: Photoelektronenspektrum der mit CO bedeckten Platinoberfläche, gemessen bei verschiedenen Energien der Photonen. Die CO-induzierten Strukturen und die Pt-Sekundärelektronenemission werden durch Lorentzkurven auf einem linearen Untergrund angepasst (in (a) ist der Pt-Zustand nicht aufgetragen). Die Intensität der $(1\pi)^{-1}$ -Emission variiert stark in Abhängigkeit von der eingestrahelten Energie (b).

beobachtet worden. Sie ist weder für gasförmiges CO [17, 250] noch für adsorbiertes CO [240, 276] sichtbar. Vielmehr kann beobachtet werden, dass der Photoemissionsquerschnitt bei gasförmigem CO für die $(1\pi)^{-1}$ -Emission ab der Ionisationsschwelle kontinuierlich abfällt (s. Abb. 4.8). Auch theoretische Einelektronrechnungen ergeben

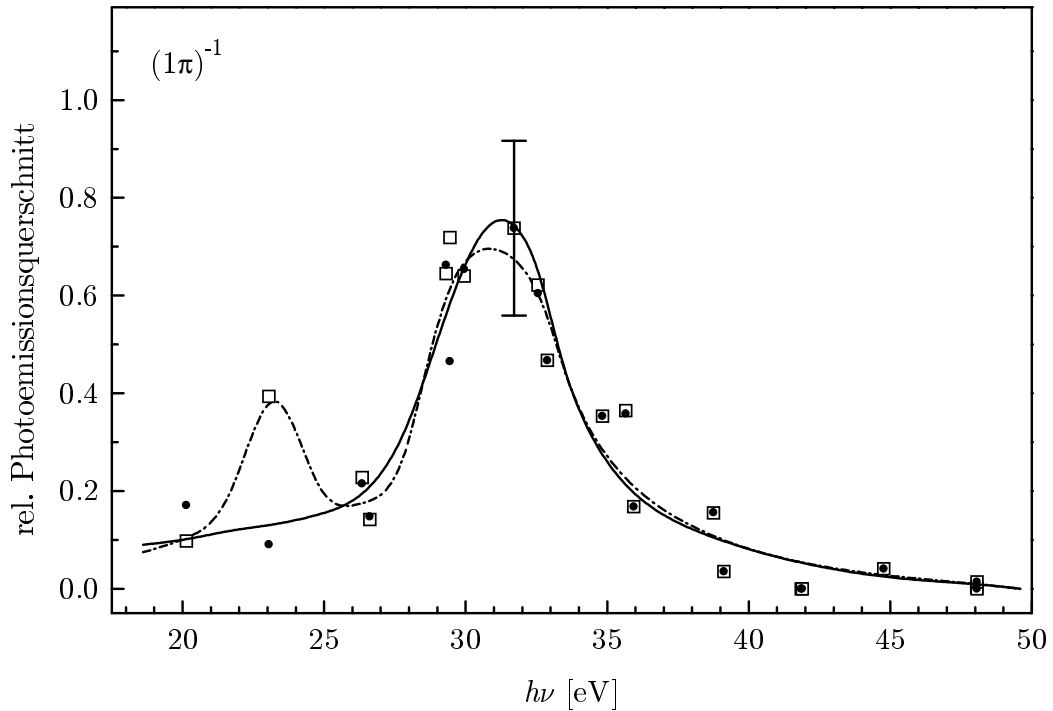


Abbildung 4.6: Relativer, auf den Untergrund bezogener Photoemissionsquerschnitt der $(1\pi)^{-1}$ -Emission von mit $c(4\times 2)$ -2CO bedecktem Pt(111) für p -polarisierte Strahlung im Bereich zwischen $h\nu = 20$ und 50 eV. Das E -Feld liegt parallel zur $\bar{\Gamma M}$ -Richtung der Brillouinzone der Pt(111)-Oberfläche. Die ausgefüllten Symbole bzw. die durchgezogene Linie sind die unter Berücksichtigung der Sekundärelektronenstruktur erhaltenen Werte. Die offenen Symbole bzw. die gestrichelte Linie zeigen die ohne Berücksichtigung der Sekundärelektronenstruktur des Platins erhaltenen Werte. Für einen Messpunkt ist repräsentativ die Unsicherheit angegeben, die sich bei der Bestimmung der relativen Intensität aus der Anpassung mit Lorentzkurven ergibt. Die Linien dienen der Verdeutlichung des Verlaufs.

weder für die Gasphase [256] noch für adsorbiertes CO [277] einen Hinweis auf eine erhöhte Emission aus dem 1π -Zustand. Im Vergleich mit der σ^* -Shaperesonanz der σ -Orbitale ist die $(1\pi)^{-1}$ -Resonanz weniger als halb so breit. Die Energie des Endzustands ist für eine angenommene $\text{CO}(1\pi)^{-1}(6\sigma^*)^1$ -Konfiguration bei $E_B = 22,4$ eV. Dies liegt im Rahmen der für die Anregung aus den σ -Zuständen ermittelten Bindungsenergien. Theoretisch kommt damit eine Anregung in die σ^* -Resonanz in frage. Allerdings stimmt die Breite der $(1\pi)^{-1}$ -Resonanz nicht mit der Breite der $(4\sigma)^{-1}$ - bzw. der $(5\sigma)^{-1}$ -Resonanz überein.

Werden in der Berechnung des Photoemissionsquerschnitts Mehrelektronen-Effekte

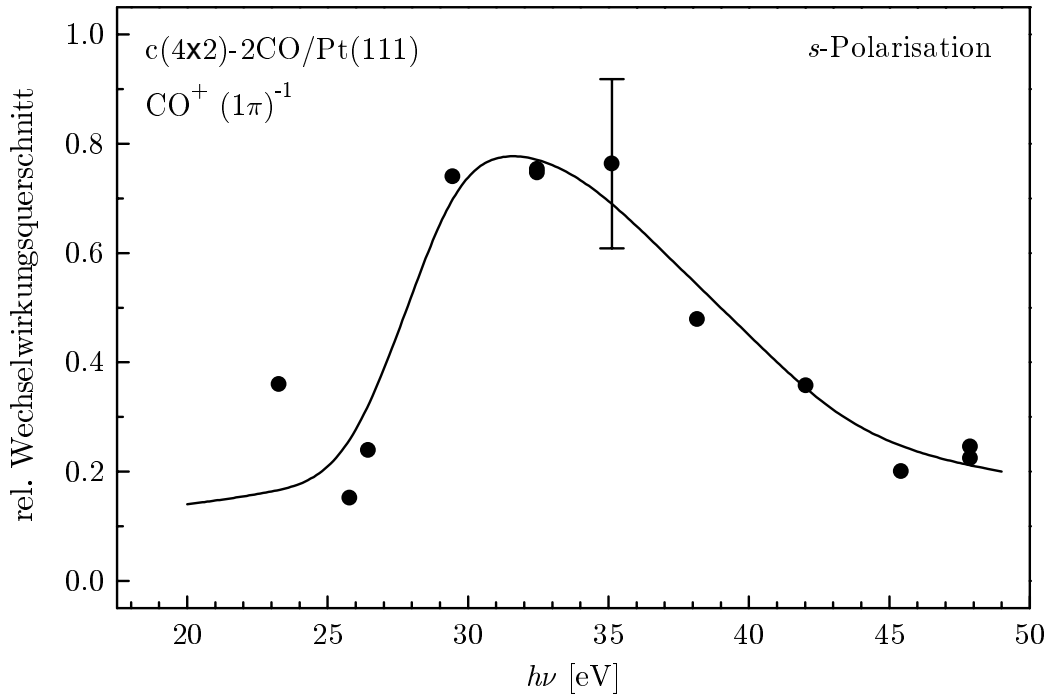


Abbildung 4.7: Relativer auf den Untergrund bezogener Photoemissionsquerschnitt der $(1\pi)^{-1}$ -Emission von $c(4\times 2)\text{-}2\text{CO}/\text{Pt}(111)$ für s -polarisierte Strahlung im Bereich von $h\nu = 20$ bis 50 eV. Das E -Feld liegt parallel zur $\overline{\Gamma K}$ -Richtung in der Brillouinzone der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche. Für einen Messpunkt ist repräsentativ die Unsicherheit angegeben, die sich bei der Bestimmung der relativen Intensität aus der Anpassung mit Lorentzkurven ergibt.

berücksichtigt, so ergibt sich eine wenn auch nur kleine Struktur im partiellen Wechselwirkungsquerschnitt für die Photoemission aus dem $\text{CO}(1\pi)$ -Zustand bei 30 eV [278]. Diese wird durch eine Autoionisation aus dem 3σ -Kanal erklärt. In Abbildung 4.9 sind mögliche Prozesse gezeigt, die eine erhöhte Emission erklären können. Vereinfacht dargestellt, wird im adsorbierten CO -Molekül der Übergang vom besetzten $\text{CO}(3\sigma)$ -Zustand bei $E_B = -28,5$ eV [271] in den unbesetzten $\text{CO}(2\pi^*)$ -Zustand bei $E_B = 4,3$ eV [269] mit etwa $h\nu = 31$ bis 33 eV resonant angeregt. Der angeregte $2\pi^*$ -Zustand kann zum einen durch einen Autoionisationsübergang zerfallen (Abb. 4.9 links), bei dem die absorbierte Energie in ein Elektron aus dem 1π -Zustand transferiert wird. Zum anderen kann auch ein Auger-artiger Prozess vorliegen (Abb. 4.9 rechts), bei dem der nach der Anregung unbesetzte 3σ -Zustand durch ein Elektron aus dem 1π -Zustand aufgefüllt und das Elektron aus dem $2\pi^*$ -Zustand emittiert wird. Diese zusätzlichen Anregungskanäle können zu einer erhöhten $(1\pi)^{-1}$ -Emission füh-

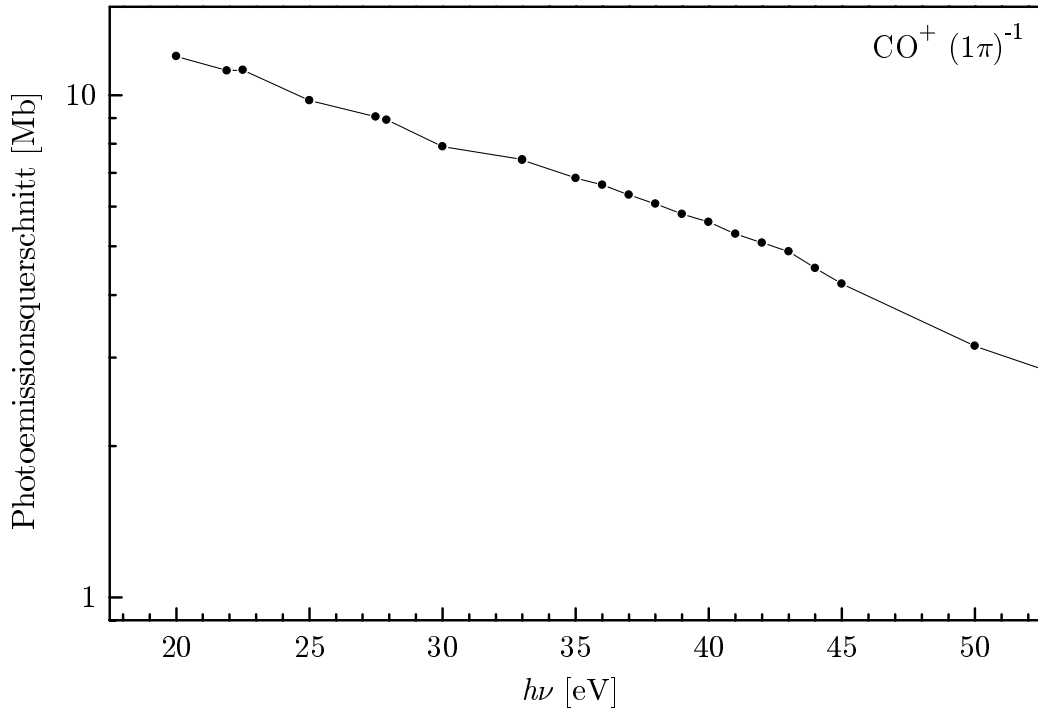


Abbildung 4.8: Photoemissions-Wechselwirkungsquerschnitt für die $(1\pi)^{-1}$ -Emission für gasförmiges CO (nach [17]).

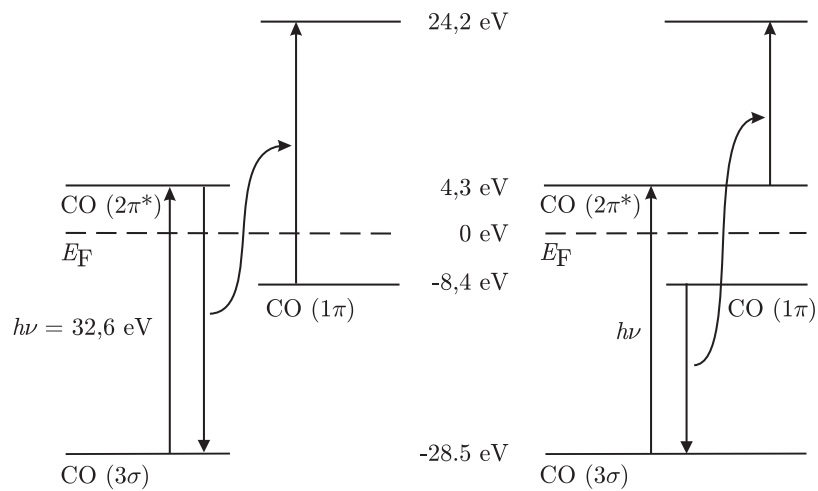


Abbildung 4.9: Niveaudiagramm für die durch den $(3\sigma \rightarrow 2\pi^*)$ -Kanal unterstützte Ionisation des 1π -Zustands des auf Pt(111) adsorbierten CO (Niveaus vgl. Tab. 4.2). Sowohl ein Auger-artiger Übergang (links) als auch eine Autoionisation (rechts) können zur Emission beitragen.

ren [278]. Für das zum CO isoelektronische N_2 ergibt sich unter Berücksichtigung von Mehrelektronen-Wechselwirkungen ebenfalls ein Einfluss von mehreren Anregungskanälen auf die Photoemission [279, 280].

Die Wechselwirkung des adsorbierten CO mit den Oberflächenzuständen der Platinoberfläche (s. auch Kap. 3.4) kann ebenfalls einen Einfluss auf die Intensität der $(1\pi)^{-1}$ -Emission haben. In Abbildung 4.10 sind Photoelektronenspektren der sauberen und

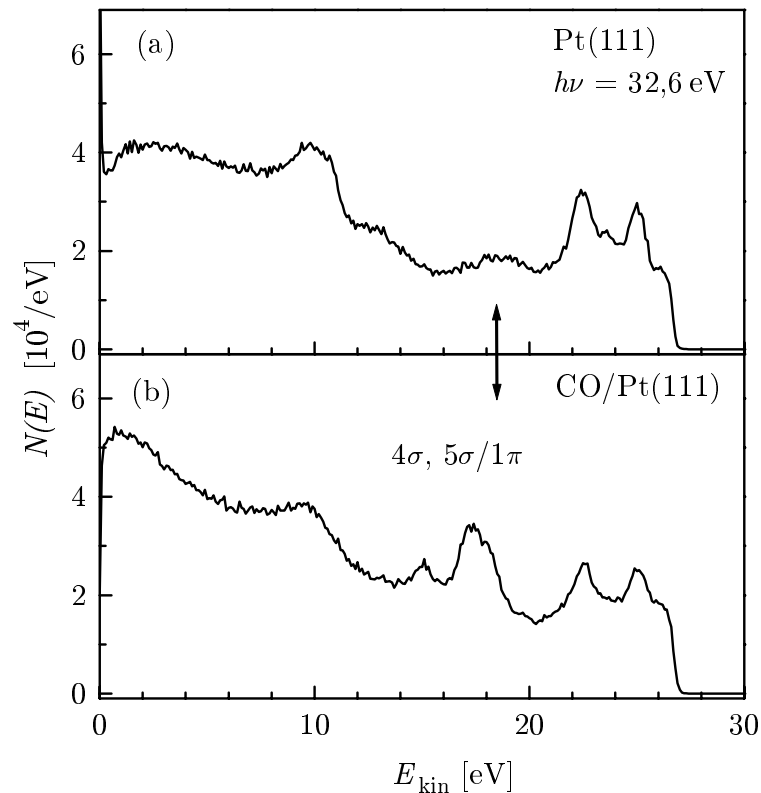


Abbildung 4.10: Photoelektronenspektren der sauberen (a) und der mit CO bedeckten Pt(111)-Oberfläche (b) aufgenommen bei $h\nu = 32,6 eV$. Bei der sauberen Probe sind drei Strukturen bei etwa $E_{kin} = 10, 12,5, \text{ und } 19 eV$ zu erkennen (a). Die CO-induzierten Strukturen (4σ und $5\sigma/1\pi$ Orbitale) sind bei $E_{kin} = 15,1 eV$ und $17,6 eV$ sichtbar. Die $(5\sigma)^{-1}/(1\pi)^{-1}$ -Emission fällt bei einer Anregung mit $h\nu = 32,6 eV$ mit der Pt-Struktur der Sekundärelektronenemission bei $E_{kin} = 19 eV$ zusammen (Pfeil).

der mit CO bedeckten Pt(111)-Oberfläche für $h\nu = 32,6 eV$ gezeigt. Die Emission aus dem $CO(1\pi)$ -Orbital fällt für diese Energie in den Bereich der Oberflächenemission des Platins. Die Oberflächenresonanzen des Platins haben daher eventuell einen Einfluss auf die elektronische Struktur des CO und möglicherweise findet auch eine Anregung aus

dem CO in die Platin-Endzustände statt. Darüber hinaus kann die Wechselwirkung des an der Emission aus dem CO beteiligten Endzustands mit der Platinoberfläche zu einer veränderten elektronischen Struktur des CO führen. Ein Vergleich mit einer berechneten elektronischen Struktur des CO/Pt(111)-Systems ist jedoch nicht möglich, da bisher keine theoretischen Rechnungen für diesen Bereich existieren.

Der $(1\pi \rightarrow 6\sigma^*)$ -Übergang ist für die Anregung mit senkrecht zur CO-Molekülachse polarisiertem Licht, d. h. mit s -polarisiertem Licht (π -symmetrischer Dipolübergangoperator), symmetrie-erlaubt, zeigt jedoch in der Gasphase keine Resonanz [240, 250]. Dies bedeutet, dass das Übergangsmatrixelement in den σ -Endzustand klein sein muss. Im Fall des auf Platin adsorbierten CO ist die elektronische Struktur des gebundenen CO so verändert, dass ein $(1\pi \rightarrow 6\sigma^*)$ -Übergang mit größerer Wahrscheinlichkeit möglich ist. Auch auf einer Pt(110)-Oberfläche, auf der CO unter einem Winkel von etwa $\vartheta = 25^\circ$ zur Oberflächennormalen adsorbiert, wird keine erhöhte $(1\pi)^{-1}$ -Emission beobachtet [266].

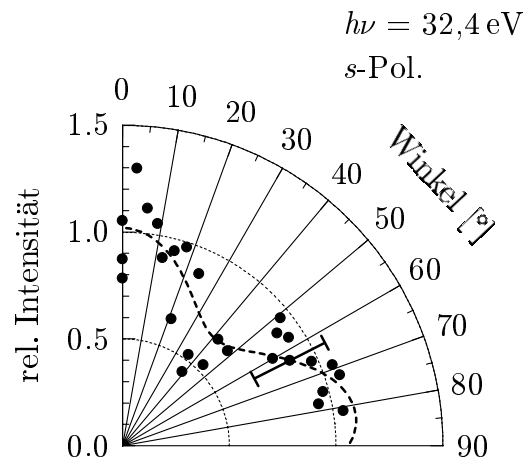


Abbildung 4.11: Relativer, in der Einfallsebene des Lichts bei $h\nu = 32,4$ eV mit s -polarisierter Strahlung gemessener winklabhängiger Photoemissionsquerschnitt der $(1\pi)^{-1}$ -Emission. Aufgetragen ist der Emissionswinkel bezüglich der Molekülachse. Exemplarisch ist für einen Wert die Unsicherheit angegeben, die sich aus der Bestimmung der relativen Intensität ergibt. Die gestrichelte Linie stellt eine Anpassung mit Legendre-Polynomen [245, 248] an die gemessenen Daten dar.

Der winklabhängige relative Emissionsquerschnitt der $(1\pi)^{-1}$ -Emission bei $h\nu = 32,4$ eV für s -polarisierte Strahlung ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Der Winkel ϑ ist dabei bezüglich der Oberflächennormalen bzw. der dazu parallelen Molekülachse auf-

getragen. Sowohl in Richtung der Molekülachse als auch senkrecht dazu ist eine hohe Emission zu erkennen. Bei einem Winkel von etwa $\vartheta = 35^\circ$ hat die Emission ein Minimum. Eine Anpassung mit Legendre-Polynomen $P_l(\cos(\vartheta))$ mit $l \leq 4$ (nach [248]) ergibt, dass der Anteil des ($l = 3$)-Terms an der Winkelverteilung ca. 40% und der des ($l = 4$)-Terms ca. 15% ist. Die restlichen 45% bestehen aus einem winkelunabhängigen Untergrund ($l = 0$). Die Phasen zwischen den einzelnen Komponenten wurde bis auf deren Vorzeichen nicht angepasst. Der beobachtete Endzustand setzt sich hauptsächlich aus f - und g -Partialwellen zusammen.

Die Form der Winkelverteilung deckt sich nicht mit berechneten Verteilungen für gasförmiges CO [180, 256]. Beispielsweise tritt in der für $h\nu = 41,8 \text{ eV}$ berechneten Verteilung eine starke Emission entlang der Molekülachse auf. Im Gegensatz dazu wird bei Messungen an orientierten CO-Molekülen in der Gasphase bei Anregung mit senkrecht zur Achse polarisierter Strahlung für $h\nu = 304,5 \text{ eV}$ ($C(1s)^{-1}$ -Emission) und für $h\nu = 556,0 \text{ eV}$ ($O(1s)^{-1}$ -Emission) keine Emission im winkelaufgelösten Photoemissionsspektrum in Richtung der Molekülachse beobachtet [245, 246]. Für adsorbiertes CO ergibt sich aus Rechnungen im Fall von auf einer Ni(111)-Oberfläche adsorbiertem CO bei Berücksichtigung der Nickeloberfläche als zusätzlichem Streuer eine Verteilung, die der hier für CO/Pt(111) gemessen ähnelt [277]. Eine Resonanz in der $(1\pi)^{-1}$ -Emission wird jedoch für CO/Ni(111) in der Berechnung nicht beobachtet.

4.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die energieabhängige Photoemissionsintensität aus dem 4σ -, 5σ - und dem 1π -Orbital des auf Platin adsorbierten CO untersucht. Erstmals wurden die genauen Positionen der σ^* -Shaperesonanzen im Photoemissionsquerschnitt der $(4\sigma)^{-1}$ - und $(5\sigma)^{-1}$ -Anregung von $c(4 \times 2)\text{-}2\text{CO/Pt(111)}$ bestimmt [23]. Die $(4\sigma)^{-1}$ -Resonanz liegt bei $h\nu = 37 \text{ eV}$, die $(5\sigma)^{-1}$ -Resonanz bei $h\nu = 28 \text{ eV}$ mit einer vollen Halbwertsbreite von jeweils etwa 14 eV .

Darüber hinaus wurde erstmalig eine Resonanz in der $(1\pi)^{-1}$ -Emission des auf Pt(111) adsorbierten CO bei $h\nu = 32 \text{ eV}$ beobachtet [25]. Diese wird weder bei CO auf anderen Metalloberflächen noch bei gasförmigem CO beobachtet. Zur Erklärung der $(1\pi)^{-1}$ -Resonanz kommt sowohl eine σ^* -Shaperesonanz aufgrund der durch die Adsorption

veränderten elektronischen Struktur als auch eine Mehrelektronen-Wechselwirkung bei der Anregung unter Beteiligung eines $(3\sigma - 2\pi^*)$ -Übergangs in Frage.

Zur Klärung der Ursache für die $(1\pi)^{-1}$ -Resonanz können sowohl weiterführende Untersuchungen bei unterschiedlichen Bedeckungen und damit in Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz als auch winkelaufgelöste Messungen für weitere Photonenenergien beitragen. Für CO/Ni(100) konnte beispielsweise beobachtet werden, dass sich abhängig vom Adsorptionsplatz die Zustände des CO verschieben und sich ihre Intensität ändert [20]. Da die Symmetrien der Zustände des adsorbierten CO vom Adsorptionsplatz abhängen, sind in Abhängigkeit von der Polarisation des eingestrahlten Lichts, nur bestimmte Übergänge erlaubt und damit unterschiedliche Zustände adressierbar. Darüber hinaus deuten Rechnungen für CO auf der Pt(111)-Oberfläche darauf hin, dass das einfache Blyholder-Modell [242] zur Beschreibung der Bindung des CO an die Platinoberfläche nicht ausreicht, da die Orbitale des CO bei der Adsorption rehybridisieren [19], was im Blyholder-Modell nicht berücksichtigt wird. Eine Kopplung des 1π -Zustands an das $6s^*$ -Kontinuum bei der Photoemission könnte damit erklärt werden. Um ein detailliertes Bild der Photoemission des auf Platin adsorbierten CO zu erhalten, müssen bei der Berechnung der Photoemission die angeregten Zustände des CO und auch deren Wechselwirkung mit der Oberfläche und den Oberflächenresonanzen berücksichtigt werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Quelle für Strahlung im extremen ultravioletten Spektralbereich, die auf der Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung beruht, aufgebaut und in mehreren Experimenten zur Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Die erzeugte Strahlung wurde charakterisiert und zur Untersuchung der elektronischen Struktur der sauberen Pt(111)-Oberfläche und der mit CO bedeckten Pt(111)-Oberfläche eingesetzt.

Erstmalig wurden elektronische Zustände an der sauberen Pt(111)-Oberfläche gemessen, die weit oberhalb der Vakuumenergie liegen. Bekannt waren bisher nur Bildlängenzustände und Resonanzen in der Nähe der Fermikante. Darüberhinaus wurde im energieabhängigen Photoemissionsquerschnitt der $(1\pi)^{-1}$ -Emission des auf Pt(111) adsorbierten CO eine Resonanz beobachtet, die auf Beteiligung mehrerer Anregungskanäle bei der Anregung schließen lässt.

Bei der Untersuchung der sauberen Pt(111)-Oberfläche wurden drei Strukturen im Sekundärelektronenuntergrund der Photoemissionsspektren bei festen kinetischen Energien von $E_{\text{kin}} = 10 \text{ eV}$, $12,5 \text{ eV}$ und 19 eV gefunden. Aufgrund ihrer Sensitivität auf die Präparation und auf die Adsorption von CO kann darauf geschlossen werden, dass es sich bei den Strukturen um Emission aus der Oberfläche handelt. Gestützt auf theoretische Inverse-Photoemissionsrechnungen für die energetisch höchstgelegene der drei Struktur kann angenommen werden, dass die Ursache der Strukturen Oberflächenresonanzen weit oberhalb der Fermikante bei Bindungsenergien von $E_{\text{B}} = 16 \text{ eV}$, $18,5 \text{ eV}$ und bei etwa 25 eV sind. Aus diesen Resonanzen können gestreute Elektronen leichter als aus Volumenzuständen ins Vakuum emittiert werden. Da die Resonanzen an der Oberfläche liegen, werden Elektronen die einmal in diese hineingestreut

wurden, mit größerer Wahrscheinlichkeit emittiert als aus Volumenzuständen. Die beobachteten Resonanzen erscheinen in den Spektren stark verbreitert. Das lässt auf eine kurze Lebensdauer der Elektronen in den entsprechenden Zuständen schließen. Zur Bestimmung der Lebensdauer kann die Strahlung der hier aufgebauten Quelle in zeitaufgelösten Pump-Probe-Experimenten ideal eingesetzt werden: Zum einen haben Harmonische hoher Ordnung eine Zeitstruktur, die Untersuchungen von Prozessen im Femtosekundenbereich bis hin zum Attosekundenbereich ermöglicht, zum Anderen ist deren Photonenenergie hoch genug, um diese Zustände energetisch auch zu erreichen.

In dieser Arbeit wurde erstmalig die Position der sogenannten σ^* -Shaperesonanzen im energieabhängigen Photoemissionsquerschnitt der 4σ - und 5σ -Orbitale des CO von einer $c(4\times 2)$ -2CO/Pt(111)-Oberfläche bestimmt. Die Resonanz der $(4\sigma)^{-1}$ -Emission liegt bei $h\nu = 37$ eV und die der $(5\sigma)^{-1}$ -Emission bei $h\nu = 28$ eV. Bei den Shaperesonanzen handelt es sich um eine resonante Überhöhung der Emission, da die Elektronen nach der Anregung zunächst in der sogenannte Drehimpulsbarriere gefangen sind, die sie überwinden müssen, bevor sie emittiert werden. Alternativ kann die erhöhte Emission als resonanter Übergang in den $\text{CO}(6\sigma^*)$ -Zustand im Kontinuum betrachtet werden. Die gefundenen Positionen der Shaperesonanzen von CO/Pt(111) liegen in einem ähnlichen Bereich wie für CO auf anderen Übergangsmetallen (beispielsweise Nickel oder Cobalt).

Für die Emission aus dem $\text{CO}(1\pi)$ -Orbital wurde ein Maximum im energieabhängigen Photoemissionsquerschnitt bei $h\nu = 32$ eV beobachtet. Dies wird weder bei CO in der Gasphase noch bei adsorbiertem CO auf anderen Metallen beobachtet. Es kann erklärt werden durch eine Kopplung der Anregung aus dem (3σ) -Niveau in das unbesetzte $2\pi^*$ -Niveau mit der Anregung der Elektronen aus dem 1π -Niveau beispielsweise über eine Autoionisation oder einen Auger-artigen Prozess. Zusätzliche Anregungskanäle können auch für CO zu einer erhöhten $(1\pi)^{-1}$ -Emission führen. Die Dynamik einer derartigen resonanten Anregung, bei der mehr als ein Elektron beteiligt ist, stellt einen Testfall für die theoretische Beschreibung der Photoemission dar. Für das zum CO isoelektronische N_2 ergibt sich unter Berücksichtigung von Mehrelektronen-Wechselwirkungen ebenfalls ein Einfluss von mehreren Anregungskanälen auf die Photoemission. Besonders herausfordernd ist die Berechnung der Photoemission von adsorbierten Molekülen, da bei ihr auch die elektronische Struktur der Oberfläche und deren Einfluss berücksichtigt werden muss. In weiterführenden Untersuchungen sollten im Fall von

CO auf Platin zunächst winkelaufgelöste Messungen bei unterschiedlichen Energien durchgeführt werden, um die Natur des in der Resonanz beobachteten Endzustands zu klären. Daran schließen zeitaufgelöste Experimente an, in denen die Dynamik der Mehrelektronen-Wechselwirkung vermessen werden kann. Die Durchstimmbbarkeit der hier aufgebauten XUV-Quelle und die Zeitstruktur der erzeugten XUV-Pulse ermöglicht solche Experimente.

Abschließend stellt sich die Frage, ob ein Elektronentransfer aus den beobachteten Oberflächenresonanzen des Platins in Zustände des adsorbierten CO stattfindet. Die Dynamik solcher Elektronentransferprozesse unter Beteiligung unbesetzter Zustände spielt beispielsweise bei lichtinduzierten chemischen Reaktionen an Oberflächen eine wichtige Rolle. Sie kann mit Hilfe der Harmonischen hoher Ordnung in zeitaufgelösten Experimenten untersucht werden und damit neue Einblicke in die Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung liefern. Sinnvoll ist auch die Untersuchung anderer Systeme, bei denen das Substrat ebenfalls eine Feinstruktur in der Sekundäremission zeigt, wie beispielsweise CO/Ir(111), um verallgemeinerte Aussagen, die über das Modellsystem CO/Pt(111) hinausgehen, zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [2] K. W. Kolasinski, *Surface Science. Foundations of Catalysis and Nanoscience* (John Wiley & Sons, West Sussex, England, 2002).
- [3] W. Schattke und M. A. Van Hove (Hg.), *Solid-State Photoemission and Related Methods* (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- [4] D. Attwood, *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [5] M. Lenzner, C. Spielmann, E. Winter, F. Krausz und A. J. Schmidt, *Opt. Lett.* **20**, 1379–1399 (1995).
- [6] S. Backus, R. Bartels, S. Thompson, R. Dollinger, K. H. C. und M. M. Murnane, *Opt. Lett.* **26**, 465–467 (2001).
- [7] T. Brabec und F. Krausz, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 545–591 (2000).
- [8] Z. Chang, A. Rundquist, H. Wang, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2967–2970 (1997).
- [9] C. Spielmann, N. H. Burnett, S. Sartania, R. Koppitsch, M. Schnürer, C. Kan, M. Lenzner, P. Wobrauschek und F. Krausz, *Science* **278**, 661–664 (1997).
- [10] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, C. Spielmann, G. A. Reider, P. B. Corkum und F. Krausz, *Science* **291**, 1923–1927 (2001).
- [11] R. Haight und D. R. Peale, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3979–3982 (1993).
- [12] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. B. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher und F. Krausz, *Nature* **414**, 509 (2001).
- [13] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann und F. Krausz, *Nature* **419**, 803–807 (2002).

- [14] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [15] C. N. Berglund und W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1030–A1044 (1964).
- [16] R. F. Willis und B. Fitton, *Phys. Rev. B* **5**, 1926–1937 (1974).
- [17] U. Becker und D. A. Shirley, in: U. Becker und D. A. Shirley (Hg.), *VUV and Soft X-ray Photoionization*, S. 135–180 (Plenum Press, New York, 1996).
- [18] J. T. Yates, Jr, *Surf. Sci.* **299/300**, 731–741 (1994).
- [19] H. Aizawa und S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.* **399**, L364–L370 (1998).
- [20] A. Fölisch, M. Nyberg, J. Hasselström, O. Karis, L. M. G. Pettersson und A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3309–3312 (2000).
- [21] P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe und J. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4018–4025 (2001).
- [22] G. Tsilimis, C. Benesch, J. Kutzner und H. Zacharias, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 246–253 (2003).
- [23] G. Tsilimis, J. Kutzner und H. Zacharias, *Appl. Phys. A* **76**, 743–749 (2003).
- [24] G. Tsilimis, G. H. Fecher, J. Braun, J. Kutzner und H. Zacharias, *Appl. Phys. A* **78**, 177–181 (2004).
- [25] G. Tsilimis, J. Kutzner und H. Zacharias, *Surf. Sci.* **528**, 171–176 (2003).
- [26] M. Schnürer, C. Spielmann, P. Wobrauschek, C. Strelt, N. H. Burnett, C. Kan, K. Ferencz, R. Koppitsch, Z. Cheng, T. Brabec und F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3236–3239 (1998).
- [27] M. Schnürer, Z. Cheng, M. Hentschel, G. Tampea, P. Kálmán, T. Brabec und F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 722–725 (1999).
- [28] R. Haight und D. R. Peale, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 1853–1857 (1994).
- [29] R. Haight und P. F. Seidler, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 517–519 (1994).
- [30] A. Rettenberger und R. Haight, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1912–1915 (1996).
- [31] R. Haight, *Appl. Opt.* **35**, 6445–6448 (1996).
- [32] P. Siffalovic, M. Drescher, M. Spieweck, T. Wiesenthal, Y. C. Lim, R. Weidner, A. Elizarov und U. Heinzmann, *Rev. Sci. Instr.* **72**, 30 (2001).
- [33] P. Siffalovic, M. Drescher und U. Heinzmann, *Europhys. Lett.* **60**, 924–930 (2002).

- [34] P. Siffalovic, *Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy in the Extreme Ultraviolet Region* (Dissertation, Universität Bielefeld, 2002).
- [35] M. Bauer, C. Lei, K. Read, R. Tobey, J. Gland, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 025501 (2001).
- [36] C.-F. Lei, M. Bauer, K. Read, R. Tobey, Y. Liu, T. Popmintchev, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. B* **66**, 245420 (2002).
- [37] C.-F. Lei, *Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy in the Extreme Ultraviolet Region* (PhD Theses, University of Michigan, Ann Arbor, 2003).
- [38] L. Nugent–Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, A. M. Mulhisen, E. R. Grant, X. Yang, V. M. Biernbaum und S. R. Leone, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 193002 (2001).
- [39] D. Riedel, J. L. Hernandez–Pozos, R. E. Palmer, S. Baggott, K. W. Kolasinski und J. S. Foord, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1977–1983 (2001).
- [40] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1941).
- [41] J.-C. Diels und W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [42] G. A. Reider, *Photonik: Eine Einführung in die Grundlagen* (Springer-Verlag, Wien, 1997).
- [43] A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Sausalito, California, 1986).
- [44] A. M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1929–1960 (2000).
- [45] J. D. Simon, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3597–3624 (1989).
- [46] S. A. Akhmanov, V. A. Vysloukh und A. S. Chirkin, *Optics for Femtosecond Laser Pulses* (American Institute of Physics, New York, 1992).
- [47] I. Walmsley, L. Waxer und C. Dorrer, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1–29 (2001).
- [48] G. Steinmeyer, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5**, R1–R15 (2003).
- [49] P. F. Moulton, *Proceedings of the IEEE* **80**, 348–364 (1992).
- [50] P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 125–133 (1986).
- [51] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering* (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- [52] D. H. Sutter, G. Steinmeyer, L. Gallmann, N. Matuschek, F. Morier-Genoud, U. Keller, V. Scheuer, G. Angelow und T. Tschudi, *Opt. Lett.* **23**, 631–633 (1999).

- [53] R. Ell, U. Morgner, F. X. Kartner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, M. J. Lederer, A. Boiko und B. Luther-Davies, *Opt. Lett.* **26**, 373–375 (2001).
- [54] J. Borkowski, *Aufbau eines Ti:Saphir Femtosekunden-Lasers mit Anwendung zur Multiphotonen-Ionisation von Edelgasen* (Dissertation, Universität Bielefeld, 1996).
- [55] D. E. Spence, P. N. Kean und W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, 42–44 (1991).
- [56] R. L. Fork, O. E. Martinez und J. Gordon, *Opt. Lett.* **9**, 150–152 (1984).
- [57] A. Stingl, C. Spielmann und Krausz, *Opt. Lett.* **19**, 204–206 (1994).
- [58] A. Stingl, M. Lenzner, C. Spielmann, F. Krausz und R. Szipöcs, *Opt. Lett.* **20**, 602–604 (1995).
- [59] S. Backus, C. G. Dufree III, M. M. Murnane und K. H. C., *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1207–1223 (1998).
- [60] D. Strickland und G. Mourou, *Opt. Commun.* **56**, 219–221 (1985).
- [61] U. Keller, *Nature* **424**, 831–838 (2003).
- [62] E. B. Treacy, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-5**, 454–458 (1969).
- [63] O. E. Martinez, *IEEE Jour. Quantum Electron.* **QE-23**, 1385–1387 (1987).
- [64] E. Heybrock, *Aufbau eines Ti:Saphir Femtosekunden-Lasersystems und Multiphotonen-Ionisation mit gechirpten Pulsen* (Dissertation, Universität Bielefeld, 1996).
- [65] C. Spielmann, M. Lenzner, F. Krausz und Szipöcs, *Opt. Commun.* **120**, 321–324 (1995).
- [66] S. Sartania, Z. Cheng, G. Lenzner, M. Tempea, C. Spielmann, F. Krausz und K. Ferencz, *Opt. Lett.* **22**, 1562–1564 (1997).
- [67] H. P. Weber, *J. Appl. Phys.* **38**, 2231 (1967).
- [68] J.-C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael und F. Simoni, *Appl. Opt.* **24**, 1270–1282 (1985).
- [69] D. J. Kane und R. Trebino, *Opt. Lett.* **18**, 823–825 (1993).
- [70] R. Trebino und D. J. Kane, *J. Opt. Soc. Am. A* **10**, 1101–1111 (1993).
- [71] G. Tsilimis, *Entwicklung eines FROG-Systems*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld (1997).

- [72] C. Iaconis und I. A. Walmsley, *Opt. Lett.* **23**, 792–794 (1998).
- [73] R. Loudon, *The quantum theory of light* (Clarendon Press, Oxford, 1997).
- [74] A. Variv und P. Yeh, *Optical Waves in Crystals* (John Wiley & Sons, New York, 1984).
- [75] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan und D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [76] C.-G. Wahlström, J. Larsson, A. Persson, T. Starczewski, S. Svanberg, P. Saliérs, P. Balcou und A. L’Huillier, *Phys. Rev. A* **48**, 4709–4720 (1993).
- [77] A. L’Huillier und P. Balcou, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 774–777 (1993).
- [78] J. J. Macklin, J. D. Kmetec und C. L. Gordon III, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 766–769 (1993).
- [79] K. Kondo, N. Sarukura, K. Sajiki und S. Watanabe, *Phys. Rev. A* **47**, R2480–R2483 (1993).
- [80] J. L. Krause, K. J. Schafer und K. C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3535–3538 (1992).
- [81] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994–1997 (1993).
- [82] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L’Huillier und P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **49**, 2117–2131 (1994).
- [83] K. Kulander, K. Schafer und J. Krause, in: P. Piraux (Hg.), *Proceedings of the Workshop on Super-Intense Laser Atom Physics (SILAP) III* (Plenum Press, New York, 1993).
- [84] K. Miyazaki und H. Takada, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 3007–3021 (1995).
- [85] T. Hermann, *Frequenzkonversion und Analytik ultrakurzer Laserpulse*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld (1997).
- [86] H. T. Kim, D. G. Lee, K.-H. Hong, J.-H. Kim, I. W. Choi und C. H. Nam, *Phys. Rev. A* **67**, 051801 (2003).
- [87] A. Rundquist, C. G. Durfee III, Z. Chang, C. Herne, M. M. Backus, S. and Murnane und H. C. Kapteyn, *Science* **280**, 1412–1415 (1998).
- [88] T. Hesselmann, *Analytische Herleitung und numerische Untersuchung von Moden in Kapillaren mit linearen und nichtlinearen Kernmedien*, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2000).
- [89] A. Paul, R. A. Bartels, R. Tobey, H. Green, S. Weiman, I. P. Christov, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn und S. Backus, *Nature* **421**, 51–54 (2003).

- [90] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag, München, 2001).
- [91] P. W. Atkins und R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [92] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle* (Teubner, Stuttgart, 1996).
- [93] W. L. Jorgensen und L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals* (Academic Press, New York, 1973).
- [94] P. H. Krupenie, *The Band Spectrum of Carbon Monoxide* (U. S. Government Printing Office, Washington D. C., 1966).
- [95] T. Grabo, M. Petersilka und E. K. U. Gross, *J. Molec. Struct.: THEOCHEM* **501–502**, 353–367 (2000).
- [96] M. Rohlfing, *Int. J. Quant. Chem.* **80**, 807–815 (2000).
- [97] R. Courths und S. Hufner, *Physics Reports* **112**, 53–171 (1984).
- [98] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [99] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [100] J. Korringa, *Physica* **13**, 392–400 (1947).
- [101] W. Kohn und N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111–1120 (1954).
- [102] J. Braun, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1267–1338 (1996).
- [103] S. bei der Kellen und A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **54**, 11187–11198 (1996).
- [104] F. Reinert und S. Hufner, *Physik Journal* **1**, 43–49 (2002).
- [105] H. R. Hertz, *Annalen der Physik und Chemie* **31**, 983 (1887).
- [106] W. Hallwachs, *Annalen der Physik und Chemie* **33**, 301 (1888).
- [107] A. Einstein, *Ann. Physik* **17**, 132 (1905).
- [108] G. Ertl und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry* (VCH, Weinheim, 1985).
- [109] A. C. Thompson und D. Vaughan, *X-Ray Data Booklet* (Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, 2001), IBNL/PUB-490 Rev. 2.
- [110] G. Andrè und M. Sauerborn, *Highlights 2002*, BESSY GmbH, Berlin und URL: http://www.bessy.de/publications/05.annual_reports/files/...Highlights2002.pdf (2003).

- [111] B. Feuerbacher, B. Fitton und R. F. Willis, *Photomission and the Electronic Properties of Surfaces* (John Wiley & Sons, Chichester, 1978).
- [112] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- [113] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570–586 (1957).
- [114] I. Adawi, Phys. Rev. **134**, A788–A798 (1964).
- [115] L. V. Keldysh, Sov. Phys.–JETP **20**, 1018 (1965).
- [116] G. D. Mahan, Phys. Rev. B **2**, 4334–4350 (1970).
- [117] W. L. Schaich und N. W. Ashcroft, Solid State Commun. **8**, 1959–1963 (1970).
- [118] W. L. Schaich und N. W. Ashcroft, Phys. Rev. B **3**, 2452–2465 (1971).
- [119] C. Caroli, D. Lederer-Rozenblatt, B. Roulet und D. Saint-James, Phys. Rev. B **8**, 4552–4569 (1973).
- [120] P. J. Feibelman und D. E. Eastman, Phys. Rev. B **10**, 4932–4947 (1974).
- [121] A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. **32**, 1203–1206 (1974).
- [122] D. J. Spanjaard, D. W. Jepsen und P. M. Marcus, Phys. Rev. B **15**, 1728–1737 (1977).
- [123] J. B. Pendry, J. Phys. C **8**, 2413–2422 (1975).
- [124] J. B. Pendry, Surf. Sci. **57**, 679–705 (1976).
- [125] J. F. L. Hopkinson, J. B. Pendry und D. J. Titterington, Comput. Phys. Commun. **19**, 69–92 (1980).
- [126] J. B. Pendry, Phys. Rev. Lett. **45**, 1356–1358 (1980).
- [127] W. Greiner, *Quantenmechanik* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1992).
- [128] A. Lindner, *Grundkurs Theoretische Physik* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1997).
- [129] P. J. Feibelman, Phys. Rev. B **12**, 1319–1336 (1975).
- [130] H. J. Levinson, E. W. Plummer und P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. **43**, 952–955 (1979).
- [131] G. Borstel, Appl. Phys. A **38**, 193–204 (1985).
- [132] W. Nolting, J. Braun, G. Borstel und W. Borgiel, Phys. Scr. **41**, 601–606 (1990).

- [133] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Orlando, 1985).
- [134] M. P. Seah und W. A. Dench, *Surf. and Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979).
- [135] R. F. Willis und B. Feuerbacher, in: B. Feuerbacher, B. Fitton und F. R. Willis (Hg.), *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, S. 281–314 (John Wiley & Sons, Chichester, 1978).
- [136] E. O. Kane, *Phys. Rev.* **159**, 624–631 (1967).
- [137] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709–4714 (1972).
- [138] S. Sartania, *Entwicklung eines 20-fs 1-kHz Titan:Saphir Verstärkersystems und seine Anwendung zur Materialbearbeitung* (Dissertation, Technische Universität Wien, 1998).
- [139] Z. Cheng und C. Krausz, F. Spielmann, *Opt. Commun.* **201**, 145–155 (2002).
- [140] C. Iaconis und I. A. Walmsley, *IEEE Jour. Quantum Electr.* **35**, 501–509 (1999).
- [141] A. G. Michette und C. J. Buckley, *X-ray Science and Technology* (Institute of Physics Publishing, Bristol, 1993).
- [142] M. C. Huttley, *Diffraction Gratings* (Academic Press, London, 1982).
- [143] URL: http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/filter2.html (2002).
- [144] *Datenblatt zum Gitter 540 00 210*, Instruments S. A. GmbH (2001).
- [145] R. Früke, G. Tsimilis, M. Wieland, U. Vogt, J. Kutzner, H. Zacharias und T. Wilhein, *Verhandl. DPG (VI)* **38**, 6/133 (2003).
- [146] P. Lingemann, *Entwicklung und Aufbau einer computergestützten Schrittmotorsteuerung zum Antrieb eines Toroidgitter-Monochromators*, Staatsexamensarbeit, Universität Münster (2000).
- [147] S. Szatmari, G. Kuhnle und P. Simon, *Appl. Opt.* **29**, 5372–5379 (1990).
- [148] *Datasheet AXUV-100*, IRD, Inc. und URL: <http://www.ird-inc.com/...text/axuvopeprin.txt> (1995).
- [149] C. Benesch, *Technische Dokumentation zum Analog-Digital-Wandler: Die Interface-Kisten-Kurzbeschreibung*, Universität Münster (1995).
- [150] *Datenblatt für das Gitter Typ: 540 00 210*, Instruments S.A. GmbH (2002).
- [151] L. Nugent–Glandorf, M. Scheer, M. Krishnamurthy, J. W. Odom und S. R. Leone, *Phys Rev. A* **62**, 023812 (2000).

- [152] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [153] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1991).
- [154] S. Riese, *Aufbau und Erprobung eines Augerelektronenspektrometers in einer Apparatur zur energieaufgelösten Messung der Spinpolarisation von Photoelektronen aus Halbleitereinkristallen*, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1985).
- [155] D. Sundermann, *Oberflächenanalyse von Ge-Photokathoden durch Augerelektronenspektroskopie*, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1986).
- [156] C. Jabs, *Flugzeit-PES an Ni(111)- und NiO(111)/Ni(111)-Oberflächen*, Diplomarbeit, Universität Essen (1996).
- [157] *Technical Information: MCP Assembly*, Hamamatsu Photonics (1994).
- [158] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E. E. Latta, *Surf. Sci.* **57**, 475–484 (1976).
- [159] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki und W. J. Siekhaus, *Appl. Surf. Sci.* **10**, 143–207 (1982).
- [160] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [161] K. Nolting, *Präparation und Charakterisierung von sauberen Einkristalloberflächen Pd(111), Pt(111) und Ni(100) mit LEED und Augerspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld (1987).
- [162] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach und R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, Minnesota, 1976).
- [163] P. Roos, E. Ertel und K. D. Rendulic, *Chem. Phys. Lett.* **232**, 537–541 (1995).
- [164] F. J. Himpsel, *Adv. Phys.* **32**, 1–51 (1983).
- [165] P. M. Echenique und J. B. Pendry, *J. Phys. C* **11**, 2065–2075 (1978).
- [166] M. W. Cole und M. H. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1238–1241 (1969).
- [167] A. Goldmann, V. Dose und G. Borstel, *Phys. Rev. B* **32**, 1971–1980 (1985).
- [168] A. Goldmann, V. Dose und G. Borstel, *Phys. Rev. B* **33**, 2851 (1986).
- [169] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess und W. Steinmann, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 300–303 (1985).

- [170] I. Kinoshita, T. Anazawa und Y. Matsumoto, Chem. Phys. Lett. **259**, 445–450 (1996).
- [171] S. Link, H. A. Dürr und W. Eberhardt, Appl. Phys. A **71**, 525–528 (2000).
- [172] D. Straub und F. J. Himpsel, Phys. Rev. B. **33**, 2256–2262 (1986).
- [173] H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach, Surf. Sci. **123**, 264–282 (1982).
- [174] K. L. Kostov, P. Jakob und D. Menzel, Surf. Sci. **377–379**, 802–907 (1997).
- [175] F. Bondino, G. Comelli, F. Esch, A. Locatelli, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Paolucci und R. Rosei, Surf. Sci. **459**, L467–L474 (2000).
- [176] H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach und S. Lehwald, Appl. Phys. **13**, 147–151 (1977).
- [177] M. Lynch und P. Hu, Surf. Sci. **458**, 1–14 (2000).
- [178] G. Apai, P. S. Wehner, R. S. Williams, J. Stöhr und D. A. Shirley, Phys. Rev. Lett. **37**, 1497–1500 (1976).
- [179] P. Hofmann, S. R. Bare, N. V. Richardson und D. A. King, Solid State Commun. **42**, 645–651 (1982).
- [180] M. Trenary, S. L. Tang, R. J. Simonson und F. R. McFeely, Surf. Sci. **124**, 555–562 (1983).
- [181] H.-P. Steinrück, Vacuum **45**, 715–731 (1994).
- [182] M. Kawai und J. Yoshinobu, Surf. Sci. **368**, 239–246 (1996).
- [183] I. Panas, P. Siegbahn und U. Wahlgren, J. Chem. Phys. **90**, 6791–6801 (1989).
- [184] M. Cardona und L. Ley, in: M. Cardona und L. Ley (Hg.), *Photoemission in Solids I*, S. 1–104 (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- [185] P. Heimann, J. Hermanson, H. Miosga und H. Neddermeyer, Phys. Rev. Lett. **42**, 1782–4 (1979).
- [186] F. J. Himpsel, Appl. Opt. **19**, 3964–3970 (1980).
- [187] R. Courths, Solid State Commun. **40**, 529–33 (1981).
- [188] N. E. Christensen, Solid State Commun. **37**, 57–59 (1981).
- [189] M. Wöhlecke, A. Baalman und M. Neumann, Solid State Commun. **49**, 217–21 (1984).
- [190] R. Hora und M. Scheffler, Phys. Rev. B **29**, 692–702 (1984).

- [191] O. Madelung, *Festkörpertheorie II* (Springer-Verlag, Berlin, 1972).
- [192] J. F. Cornwell, *Group Theory in Physics* (Academic Press, London, 1984).
- [193] N. V. Richardson und J. K. Sass, Jour. Phys. F (Metal Physics) **8**, L99–102 (1978).
- [194] N. V. Richardson, J. K. Sass, D. R. Lloyd und C. M. Quinn, Surf. Sci. **80**, 165–70 (1979).
- [195] J. K. Sass, Surf. Sci. **51**, 199–212 (1976).
- [196] H. Becker, E. Dietz, U. Gerhardt und A. H., Phys. Rev. B **12**, 2084–96 (1975).
- [197] H. Laucht, J. K. Sass, H. J. Lewerenz und K. L. Kliewer, Surf. Sci. **62**, 106–118 (1977).
- [198] E. Dietz und F. J. Himpsel, Solid State Commun. **30**, 235–8 (1979).
- [199] P. Zürcher, F. Meier und N. E. Christensen, Phys. Rev. Lett. **43**, 54–57 (1979).
- [200] S. F. Lin, D. T. Pierce und W. E. Spicer, Phys. Rev. B **4**, 326–9 (1971).
- [201] G. Thornton, R. F. Davis, K. A. Mills und D. A. Shirley, Solid State Commun. **34**, 87–90 (1980).
- [202] G. Leschik, R. Courths, H. Wern, S. Hübner, H. Eckardt und J. Noffke, Solid State Commun. **52**, 221–225 (1984).
- [203] A. Eyers, F. Schäfers, G. Schönhense, U. Heinzmann, H. P. Oepen, K. Hünlich, J. Kirschner und G. Borstel, Phys. Rev. Lett. **52**, 1559–1562 (1984).
- [204] W. Di, K. E. Smith und S. D. Kevan, Phys. Rev. B **45**, 3652–3658 (1992).
- [205] V. M. Tapilin, D. Y. Zemlyanov, M. Y. Smirnov und V. V. Gorodetstskii, Surf. Sci. **310**, 155–162 (1994).
- [206] D. Briggs und M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Chirchester, 1983).
- [207] T. Huhne, C. Zecha, H. Ebert, P. H. Dedrichs und R. Zeller, Phys. Rev. B **58**, 10236 (1998).
- [208] B. Schmiedeskamp, B. Vogt und B. Heinzmann, Phys. Rev. Lett. **60**, 651–654 (1988).
- [209] E. Tamura, W. Piepke und R. Feder, Journal of Physics: Condensed Matter **1**, 6469–6482 (1989).
- [210] W. Eberhardt und F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **21**, 5572–5576 (1980).

- [211] G. Borstel, M. Neumann und M. Wöhlecke, Phys. Rev. B **23**, 3121–3124 (1981).
- [212] M. Wöhlecke und G. Borstel, Phys. Rev. B **23**, 980–985 (1981).
- [213] M. Wöhlecke und G. Borstel, in: F. Meier und B. P. Zakharchenya (Hg.), *Optical Orientation*, S. 423–462 (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- [214] J. Hermanson, Solid State Commun. **22**, 9–11 (1977).
- [215] A. P. Cranell, *Group theory in solid-state physics* (Taylor & Francis Ltd., London, 1975).
- [216] R. F. Willis, Phys. Rev. Lett. **34**, 670–674 (1975).
- [217] F. J. Himpsel und D. E. Eastman, Phys. Rev. B **18**, 5236–5239 (1978).
- [218] P. S. Wehner, R. S. Williams, S. D. Kevan, D. Denley und D. A. Shirley, Phys. Rev. B **19**, 6164–6170 (1979).
- [219] P. O. Nilsson und I. Lindau, in: J. D. Fabian und W. M. L. (Hg.), *Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys*, S. 55–72 (Academic Press, London, 1973).
- [220] G. Leschik, *Untersuchungen der elektronischen Struktur des Volumens und der Oberfläche von Kupfer, dem Adsorbatsystem Cu(001)–Schwefel und Nickelsulfid* (Dissertation, Universität des Saarlandes, Sbrücken, 1989).
- [221] J. F. van der Veen, F. J. Himpsel und D. E. Eastman, Phys. Rev. B **22**, 4226–4233 (1980).
- [222] J. Garbe, *Untersuchung elektronischer Zustände in unmagnetischen Einkristallen mit spinaufgelöster Photoemission* (Dissertation, RWTH Aachen, 1988).
- [223] J. Garbe und J. Kirschner, Phys. Rev. B **39**, 6115–6120 (1989).
- [224] K. K. Kleinherbers, A. Goldmann, E. Tamura und R. Feder, Solid State Commun. **49**, 735–738 (1984).
- [225] P. E. Best, Phys. Rev. B **19**, 2246–2294 (1979).
- [226] F. Maeda, T. Takahashi, H. Ohsawa, S. Suzuki und H. Suematsu, Phys. Rev. B **37**, 4482–4488 (1988).
- [227] A. Nagashima, N. Tejima und C. Oshima, Phys. Rev. B **50**, 17487–17495 (1994).
- [228] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai und C. Oshima, Phys. Rev. B **51**, 4606–4613 (1995).
- [229] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai und C. Oshima, Phys. Rev. Lett. **75**, 3918–3921 (1994).

- [230] D. Venus, J. Garbe, S. Suga, C. Schneider und J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **34**, 8435–8443 (1986).
- [231] R. C. Cinti, T. T. A. Nguyen und Y. Capiomont, *J. Phys. Lett.* **40**, L377–L379 (1979).
- [232] A. Eyers, *Winkel- und spinaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Pt (111) mit zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung* (Dissertation, Universität Bielefeld, 1984).
- [233] J. Garbe und J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **39**, 1530–1539 (1989).
- [234] C. Ostertag, *Zirkularer und linearer Dichroismus in der winkelaufgelösten Photoemission von Metalloberflächen und Physisorbaten* (Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, 1996).
- [235] B. Lang, *Surface Sci.* **66**, 527–541 (1977).
- [236] R. F. Willis, B. Feuerbacher und N. E. Cristensen, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1087–1091 (1977).
- [237] R. F. Willis und N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **18**, 5140–5161 (1978).
- [238] J. Braun und M. Donath, *Europhys. Lett.* **59**, 592–598 (2002).
- [239] D. N. Denzler, C. Hess, S. Funk, G. Ertl, M. Bonn, C. Frischkorn und M. Wolf, in: A. Douhal und S. J. (Hg.), *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science*, S. 652–662 (World Scientific, Singapore, 2002).
- [240] E. W. Plummer und W. Eberhardt, *Adv. Chem. Phys.* **49**, 533–656 (1982).
- [241] H. J. Freund und M. Neumann, *Appl. Phys. A* **47**, 3–23 (1988).
- [242] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68**, 2772–2778 (1964).
- [243] D. E. Eastman und J. K. Cashion, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1520–1523 (1971).
- [244] F. Illas, S. Zurita, A. M. Márquez und J. Rubi, *Surf. Sci.* **376**, 279–296 (1997).
- [245] S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev und N. A. Cherepkov, *J. Phys. B* **33**, 4193–4212. (2000).
- [246] N. A. Cherepkov, G. Raseev, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, M. Sano, K. Soejima und A. Yagishita, *J. Phys. B* **33**, 4213–4236 (2000).
- [247] E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki und A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **47**, 1824–1829 (1993).
- [248] E. Shigemasa, J. Adachi, K. Soejima, N. Watanabe, A. Yagishita und N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1622–1625 (1998).

- [249] R. J. Smith, J. Anderson und G. J. Lapeyre, Phys. Rev. Lett **37**, 1081–1084 (1976).
- [250] E. W. Plummer, T. Gustafsson, W. Gudat und D. E. Eastman, Phys. Rev. A **15**, 2339–2355 (1977).
- [251] F. Greuter, D. Hesket, E. W. Plummer und H.-J. Freund, Phys. Rev. B **27**, 7117–7135 (1983).
- [252] V. McKoy, T. A. Carlson und R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **88**, 3188–3196 (1984).
- [253] M. N. Piancastelli, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **100**, 167–190 (1999).
- [254] J. L. Dehmer, J. Chem. Phys. **56**, 4496–4504 (1972).
- [255] J. L. Dehmer und D. Dill, Phys. Rev. Lett. **35**, 213–215 (1975).
- [256] J. W. Davenport, Phys. Rev. Lett. **36**, 945–949 (1976).
- [257] F. A. Gianturco, C. Guidotti und U. Lamanna, J. Chem. Phys. **57**, 840–846 (1972).
- [258] T. J. Gil, C. L. Winstead, J. A. Sheely und R. E. Farren, Physica Scripta **T31**, 179–188 (1990).
- [259] D. Loomba, S. Wallace, D. Dill und J. L. Dehmer, J. Chem. Phys. **75**, 4546–4552 (1981).
- [260] G. Ertl, M. Neumann und K. M. Streit, Surf. Sci. **64**, 393–410 (1977).
- [261] P. R. Norton, J. W. Goodale und E. B. Selkirk, Surf. Sci. **83**, 189–227 (1979).
- [262] C. W. Seabury, T. N. Rhodin, M. M. Traum, R. Benbow und Z. Hurych, Surf. Sci. **97**, 363–367 (1980).
- [263] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [264] D. Rieger, R. D. Schnell und W. Steinmann, Surf. Sci. **143**, 157–176 (1984).
- [265] C. L. Allyn, T. Gustafsson und E. W. Plummer, Chem. Phys. Lett. **47**, 127–132 (1977).
- [266] S. R. Bare, K. Griffiths, P. Hofmann, D. A. King, G. L. Nyberg und N. V. Richardson, Surf. Sci. **120**, 367–375 (1982).

- [267] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Norberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johanson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindgren, *ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy* (Almqvist and Wicksells, Upsala, 1967).
- [268] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johanson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. D. Werme, R. Manne und Y. Bear, *ESCA-Applied to Free Molecules* (North Holland, Amsterdam, 1969).
- [269] V. Dose, J. Rogozik, A. M. Bradshaw und K. C. Price, *Surface Sci.* **179**, 90–100 (1987).
- [270] T. Anazawa, I. Kinoshita und Y. Matsumoto, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88–91**, 585–590 (1998).
- [271] J. N. Miller, D. T. Ling, P. M. Stefan, D. J. Weissman, M. L. Shek, I. Lindau und W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **24**, 1917–1926 (1981).
- [272] F. Sette, J. Stöhr, E. B. Kollin, D. J. Dwyer, J. L. Gland, J. L. Robbins und A. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 935–938 (1985).
- [273] S. L. Hulbert, X. Pan und P. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **35**, 7710–7712 (1987).
- [274] C. L. Allyn, T. Gustafsson und E. W. Plummer, *Solid State Commun.* **47**, 531–524 (1977).
- [275] J. Stöhr und R. and Jaeger, *Phys. Rev. B* **26**, 4111–4131 (1982).
- [276] T. Gustafsson, *Surf. Sci.* **94**, 593–614 (1980).
- [277] P. Budau und G. Raşeev, *Phys. Rev. B* **51**, 16993–17006 (1995).
- [278] M. Stener, P. Decleva, I. Cacelli, R. Moccia und R. Montuoro, *Chem. Phys.* **272**, 15–25 (2001).
- [279] S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, G. H. Fecher und G. Schoenhense, *Phys. Rev. A* **61**, 032704 (2000).
- [280] M. Stener und P. Decleva, *J. Chem. Phys.* **112**, 10871–10879 (2000).

Diese Arbeit wurde mit \LaTeX 2 ϵ , WinEdt 5, Origin 5.0, PowerPoint 7.0 und CorelDRAW! 4 erstellt. Darüberhinaus wurden Borland C++ 3.1 und MAPLEV (Release 5) verwendet.

Eigene Publikationen und Konferenzbeiträge

Die folgenden Publikationen und Konferenzbeiträge sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden:

Publikationen

1. G. Tsilimis, C. Benesch, J. Kutzner und H. Zacharias, „Laser based soft-x-ray pulses for photoelectron spectroscopy“, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 246–253 (2003).
2. G. Tsilimis, J. Kutzner und H. Zacharias, „Photoemission study of clean and c(4×2)-2CO covered Pt(111) using high-harmonic radiation“, *Appl. Phys. A* **76**, 743–749 (2003).
3. G. Tsilimis, J. Kutzner und H. Zacharias, „Resonance in the 1π photoemission cross-section of CO on Pt(111) measured by high-harmonic radiation“, *Surf. Sci.* **528**, 171–176 (2003).
4. G. Tsilimis, G. H. Fecher, J. Braun, J. Kutzner und H. Zacharias, „Observation of high-energy Pt(111) surface resonances excited by laser-generated XUV radiation“, *Appl. Phys. A* **78**, 177–181 (2004).
5. M. Hagedorn, J. Kutzner, G. Tsilimis und H. Zacharias, „High-repetition-rate hard X-ray generation with sub-millijoule femtosecond laser pulses“, *Appl. Phys. B* **77**, 49–57 (2003).
6. J. Kutzner, M. Silies, T. Witting, G. Tsilimis und H. Zacharias, „Efficient high-repetition-rate fs-laser based X-ray source“, *Appl. Phys. B*, akzeptiert zur Veröffentlichung (2004).

Konferenzbeiträge

1. G. Tsilimis, C. Benesch, R. Urschel, A. Junk, T. Hesselmann und H. Zacharias, „Photoelektronenspektroskopie von Adsorbaten an Ni(111) mit Femtosekunden EUV-Laserpulsen“, *Verhandl. DPG (VI)* **36**, 4/834 (2000).
2. G. Tsilimis, C. Benesch, R. Urschel, A. Junk, T. Hesselmann und H. Zacharias, „Erzeugung ultrakurzer EUV-Pulse durch High-Harmonic Generation und deren Anwendung zur Photoelektronenspektroskopie“, *Verhandl. DPG (VI)* **36**, 5/1098 (2000).
3. G. Tsilimis, C. Benesch und H. Zacharias, „Femtosecond soft x-ray pulses for photoelectron spectroscopy of surfaces“, *Adriatico Research Conference on Lasers in Surface Science*, Triest, Italien (2000).

4. G. Tsilimis, P. Lingemann, C. Benesch, J. Kutzner und H. Zacharias „Untersuchung der elektronischen Struktur von $c(4\times 2)$ -CO auf Pt(111) mit ultrakurzen EUV-Pulsen“, Verhandl. DPG (VI) **37**, 1/378 (2001).
5. G. Tsilimis, L. Brockamp, C. Benesch, J. Kutzner und H. Zacharias, „Femtosecond soft x-ray pulses for photoelectron spectroscopy of surfaces“, Applications of High Field and Short Wavelength Sources IX, Palm Springs, California (2001).
6. G. Tsilimis, J. Kutzner, J. Braun, G. H. Fecher und H. Zacharias, „Beobachtung der direkten Emission aus elektronischen Zuständen des Platins oberhalb der Vakuumenergie“, Verhandl. DPG (VI) **38**, 1/312 (2002).
7. J. Kutzner, G. Tsilimis und H. Zacharias, „Erzeugung Harmonischer im diskreten Spektralbereich des Konversionsmediums“, Verhandl. DPG (VI) **38**, 2/149 (2002).
8. M. Hagedorn, J. Kutzner, G. Tsilimis und H. Zacharias, „Spektroskopische Untersuchung lasererzeugter harter Röntgenstrahlung“, Verhandl. DPG (VI) **38**, 2/149 (2002).
9. G. Tsilimis, J. Kutzner und H. Zacharias, „Femtosecond high-harmonic pulses for electron excitation at surfaces“, 9th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions (DIET9), Aussois, Frankreich, (2002).
10. G. Tsilimis, S. Wegner, J. Kutzner und H. Zacharias, „Resonance in the $(1p)^{-1}$ photoemission cross-section of CO on Pt(111) measured by high-harmonic radiation“, Verhandl. DPG (VI) **39**, 5/441 (2003).
11. R. Fröhe, G. Tsilimis, M. Wieland, U. Vogt, J. Kutzner, H. Zacharias und T. Wilhein, „Charakterisierung einer Hohen Harmonischen Quelle, basierend auf einem Toroidgittermonochromator“, Verhandl. DPG (VI) **39**, 6/133 (2003).
12. J. Kutzner, M. Hagedorn, G. Tsilimis und H. Zacharias, „Ultrafast hard x-ray source with high repetition rate based on femtosecond laser pulse irradiated audio cassette tapes“, Verhandl. DPG (VI) **39**, 6/133 (2003).
13. J. Hüve, T. Haarlammert, J. Kutzner, G. Tsilimis und H. Zacharias, „Ultraschort pulse Ti:Sapphire laser system with a high and adjustable repetition rate“, Verhandl. DPG (VI) **39**, 6/165 (2003).
14. G. Tsilimis, T. Witting, M. Köller, J. Kutzner und H. Zacharias, „Photoelectron spectroscopy in the XUV with optimized high-order harmonics“, Gordon Research Conference on Quantum Control of Light and Matter, South Hadley, Massachusetts (2003).

15. G. Tsilimis, J. Kutzner, J. Braun, G.H. Fecher und H. Zacharias, „Observation of high-energy Pt(111) surface resonances excited by laser-generated XUV radiation“, Gordon Research Conference on Dynamics at Surfaces, Andover, New Hampshire (2003).
16. J. Kutzner, M. Silies, T. Witting, G. Tsilimis und H. Zacharias, „A high repetition rate femtosecond laser based ultrafast hard x-ray source“, Applications of High Field and short Wavelength Sources X, Biarritz, Frankreich (2003).
17. G. H. Fecher, A. Oelsner, G. Schönhense, J. Kutzner, G. Tsilimis und H. Zacharias, „TOF-PEEM excited by a femtosecond laser based EUV photon source for time resolved microscopic surface investigations“, Applications of High Field and short Wavelength Sources X, Biarritz, Frankreich (2003).
18. R. Früke, G. Tsilimis, T. Witting, J. Kutzner, H. Zacharias und T. Wilhein, „Characterisation of a high harmonic source for a scanning microscope in the EUV-range“, Applications of High Field and short Wavelength Sources X, Biarritz, Frankreich (2003).
19. T. Witting, M. Köller, G. Tsilimis, J. Kutzner, H. Maurer und H. Zacharias, „Adaptive shaping of high-power broadband femtosecond laser pulses“, *4th* International Workshop on Adaptive Optics for Industry and Medicine, Münster (2003).

Dank an...

- ... Prof. Dr. Helmut Zacharias für die Möglichkeit, dieses Projekt im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Wechselwirkung intensiver Laserfelder mit Materie“ durchführen zu können, seine kontinuierliche Unterstützung, seine zahlreichen Anregungen und sein Vertrauen.
- ... Dr. Jörg Kutzner für die partnerschaftliche Zusammenarbeit, seine Unterstützung bei der Veröffentlichung der Ergebnisse und vor allem für die vielen und anregenden Diskussionen vor, während und nach den Messungen.
- ... meine Diplomanden Thomas Hesselmann, Andreas Jung, Sebastian Wegner, Tobias Witting und Martin Köller sowie an meinen Staatsexamenskandidaten Peter Lingemann für ihre kritischen Fragen, ihre tatkräftige Unterstützung und die tolle Zusammenarbeit.
- ... Dr. Jürgen Braun und Dr. Gerhard H. Fecher für ihre Unterstützung bei der Interpretation der Platinspektren, bei der Berechnungen der Sekundärelektronenemission und die angenehme sowie gewinnbringende Zusammenarbeit.
- ... Dr. Carsten Benesch für seinen Optimismus, seine Hilfsbereitschaft und die von intensiven Diskussionen begleitete gemeinsame Zeit.
- ... Michael Hagedorn für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei den Hard-X-Ray-Messungen.
- ... Dr. Georg Sommerer, für die schöne und lehrreiche Zeit am Max-Born-Institut in Berlin Anfang 1999.
- ... Werner Mai für seine Hilfsbereitschaft bei allen Fragen und Problemen mit jeglicher Elektronik und den Lasernetzteilen.
- ... Frank Wahlert, Werner David und an alle weiteren Mitarbeiter der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts, die in der Anfangszeit des Projekts meine zahlreichen Aufträge in kürzester Zeit erledigt haben.
- ... Dr. Eckhard Heybrock, weil er mich nach Münster „gelockt“ hat.
- ... alle Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Zacharias für das angenehme Klima, den kollegialen Umgang, die vielen Antworten, die Zafernafahrten, das Grillen und den Kaffeeraum.
- ... Stefanie Kuschel für die gründliche Durchsicht des Manuskripts, für ihr Drängeln und ihre wunderbare Unterstützung mit Tipps und Tricks in allen Lebenslagen und ab und zu auch bei einer physikalischen Frage.
- ... alle anderen für ihre Geduld!

