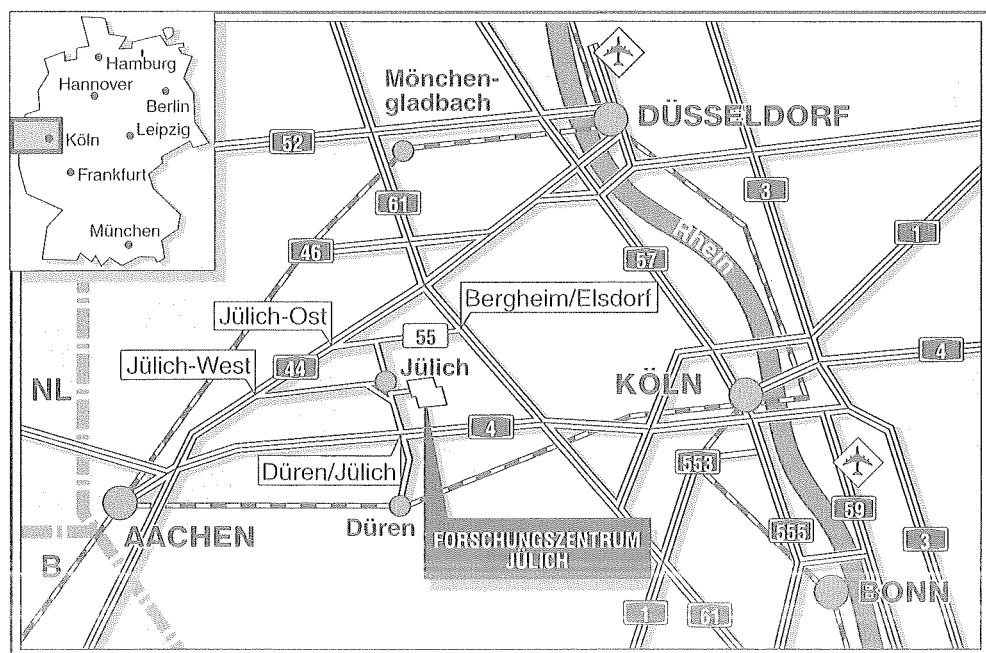




Institut für Festkörperforschung

***F-Sec Zeitaufgelöste Zwei-Photonen
Photoelektronen-Spektroskopie
an den Fullerenen C₆₀ und C₇₀***

Rainer Jacquemin



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3346
 ISSN 0944-2952
 Institut für Festkörperforschung Jül-3346
 D38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
 D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
 ☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

***F-Sec Zeitaufgelöste Zwei-Photonen
Photoelektronen-Spektroskopie
an den Fullerenen C₆₀ und C₇₀***

Rainer Jacquemin

Zusammenfassung

Die elektronisch angeregten Zustände in den Fullerenen C_{60} und C_{70} werden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt, deren zeitliche Entwicklung im Femtosekundenbereich untersucht werden konnte. Die Dynamik des physikalischen Systems kann mit der Zwei-Photonen Photoelektronenspektroskopie unmittelbar nach einer optischen Anregung bestimmt und die Relaxation der beteiligten Elektronen durch mehrere Relaxationskanäle hindurch verfolgt werden.

Die Untersuchungsmethode der Zwei-Photonen Photoelektronenspektroskopie wird vorgestellt und ein Experiment, welches dafür implementiert wurde, beschrieben. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann ein konventionelles Photoemissionsexperiment um den zusätzlichen experimentellen Freiheitsgrad der Zeitauflösung erweitert werden. Gleichzeitig besteht bei dieser Methode die Möglichkeit, normalerweise unbesetzte elektronische Zustände in Festkörpern zu untersuchen und deren Lebensdauern direkt zu messen.

In einem ersten Schritt werden dazu Elektronen aus den höchsten besetzten Zuständen durch die Absorption von Photonen eines ersten, ultrakurzen Laserpulses in unbesetzte Niveaus angeregt. Diese optische Anregung wird „*pump*“ genannt. Da das physikalische System durch den ersten Laserpuls sein thermodynamisches Gleichgewicht verloren hat, beginnen die beteiligten Elektronen unmittelbar, ihre Überschußenergie in Streuprozessen an die Umgebung abzugeben und so Zustände einer niedrigeren Gesamtenergie einzunehmen. Nach einem definierten Zeitversatz erzwingt ein zweiter Laserpuls Photoemission aus den (noch) besetzten Niveaus. Dieser Untersuchungspuls wird mit „*probe*“ bezeichnet. Die emittierten Photoelektronen werden im Vakuum spektroskopiert und anschließend verschiedenen angeregten Niveaus zugeordnet.

Die relative Verzögerung des zweiten Pulses kann im Femtosekunden-Bereich variiert und so die Lebensdauer der angeregten Zustände direkt abgetastet werden. Da bei dem Verfahren zwei Photonen benötigt werden, um ein Elektron aus der Probe zu photoemittieren, wird diese Methode „*Zwei-Photonen Photoelektronenspektroskopie*“ (2PPE) genannt. Als Lichtquelle wird im Experiment ein regenerativ verstärktes Ti:Saphir-Lasersystem eingesetzt, dessen Pulse im Femtosekundenbereich liegen und Spitzenleistungen von etwa 25 MW erreichen. Mit Hilfe nichtlinearer optischer Effekte wird die Frequenz der Laserstrahlung verdoppelt, so daß Photonen mit hinreichender Energie genutzt werden können.

Mit der Zwei-Photonen-Technik können Lebensdauern angeregter Zustände direkt gemessen werden. Im Umkehrschluß liefern diese Rückschlüsse auf die Wirkungsquerschnitte der beteiligten Streumechanismen und sollen dominanten Streuprozessen zugeordnet werden.

Dieses Verfahren wurde bei der Untersuchung der elektronischen Struktur der Fullerene C_{60} und C_{70} eingesetzt, um das zeitliche Verhalten angeregter Elektronen zu untersuchen. Bei den Messungen konnten verschiedene elektronische Zustände direkt beobachtet und die assoziierten Zeitkonstanten für die Streuprozesse aufgenommen werden.

Bei C_{60} wurden in dem ersten Schritt Elektronen aus dem HOMO in das (LUMO+1) angeregt, von wo sie mit einer Zeitkonstante von etwa 1 ps in Zustände niedrigerer Energie relaxierten. Die Elektronen streuen dabei nicht nur in das LUMO, sondern unmittelbar auch in exzitonische Zustände hinein. Aus dem LUMO relaxieren die Elektronen auf einer Zeitskala von 134 ps. Da die Intensität des Singulett- und des Triplett-Exzitons allerdings nicht mit einer ähnlichen Zeitkonstante anwächst, scheinen diese Elektronen nicht an die exzitonischen Zustände anzukoppeln. Das Singulett-Exziton im C_{60} zerfällt seinerseits auf den 1/e-Anteil im Bereich einer 1 ns, was durch Photolumineszenzmessungen bestätigt wird.

Das ellipsoidale Hohlmolekül C_{70} weist ein etwas komplizierteres Zeitverhalten auf, was teilweise durch ein gestrecktes Exponential modelliert werden kann. Während die freien Elektronen aus dem dritten Leitungsband einem gewöhnlichen Exponential folgen und daher mit einer einfachen Zeitkonstante $\tau \simeq 325$ fs in ihrer Dynamik beschrieben werden können, zeigen die Relaxationsprozesse aus dem (LUMO+1) und dem LUMO, die zeitgleich durch die Elektronen aus dem (LUMO+2) bevölkert werden, eine Zeitstruktur der Form $\exp((-t/\tau)^\beta)$. Der Parameter β kann dabei zwischen null und eins variieren. Für die Elektronen im (LUMO+1) wurde das Relaxationsverhalten zu $\tau = 36$ ps mit $\beta = 0,31$ bestimmt. Die Ladungsträger im LUMO streuen mit $\tau = 38$ ps mit $\beta = 0,22$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Untersuchung unbesetzter Zustände	3
1.2.1	Inverse Photoemission	3
1.2.2	Photolumineszenz	4
1.2.3	Energieverlust-Spektroskopie	4
1.2.4	Zwei-Photonen Photoemission	5
1.2.5	Vergleich der Methoden	5
1.3	Prinzip der Zwei-Photonen Photoemission	6
2	Theorie	9
2.1	Photoemission	9
2.1.1	Energieerhaltung bei der Photoionisation	9
2.1.2	Impulserhaltung bei der Photoionisation	10
2.2	Zwei-Photonen Photoemission	12
3	Fullerene	17
3.1	Der „Fußball“ C_{60}	18
3.1.1	Geometrische Struktur	18
3.1.2	Elektronische Struktur	19
3.2	Der „Rugbyball“ C_{70}	24
3.2.1	Geometrische Struktur	24
3.2.2	Elektronische Struktur	25

4	Experiment	29
4.1	Einführung	29
4.2	Probenpräparation	35
4.3	Elektronen-Analyse	36
5	Ergebnisse und Diskussion	39
5.1	C ₆₀	40
5.1.1	Valenzband-Zustände	40
5.1.2	Polymerisation	41
5.1.3	Dynamik der angeregten Zustände	46
5.2	C ₇₀	60
5.2.1	Valenzband-Zustände	60
5.2.2	Dynamik der angeregten Zustände	63
6	Zusammenfassung und Ausblick	75
6.1	Zusammenfassung	75
6.2	Ausblick	78
A	Laser	81
A.1	Das Laserprinzip	81
A.2	Modenkopplung	84
A.3	Erzeugung ultrakurzer Laserpulse	90
A.4	Laserverstärkung	93
A.5	Messung ultrakurzer Laserpulse	96
A.5.1	Einzelchuß-Autokorrelation	97
A.5.2	Dynamische Autokorrelation	97
A.5.3	Elektronische Autokorrelation	99
B	Nichtlineare Optik	103
B.1	Einführung	103
B.2	Der klassische Oszillator	105
B.3	Nichtlineare Effekte	106
B.4	Erzeugung der zweiten Harmonischen	109

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip der Zwei-Photonen Photoemission	7
2.1	Anregungsmechanismen bei der 2PPE	13
3.1	Buckminsterfullerene	18
3.2	Bandstruktur von C_{60}	21
3.3	Elektronische Zustände im C_{60}	23
3.4	Molekülschema von C_{70}	26
3.5	Dipolübergänge in C_{70}	27
4.1	Das UHV-System	30
4.2	Optischer Aufbau der 2PPE	31
4.3	Energieauflösung des Spektrometers	38
5.1	Valenzbandspektren von C_{60}	42
5.2	C_{60} -Polymer	43
5.3	Valenzbandspektren von C_{60} mit Laserlicht	47
5.4	Oberflächen-Photospannung	48
5.5	Anregungszustände in C_{60}	49
5.6	Elektronendynamik in C_{60}	52
5.7	Angeregte Zustände	53
5.8	Zeitliche Entwicklung in C_{60}	56
5.9	Zeitscan über das (LUMO+1) von C_{60}	59
5.10	Valenzband von C_{70}	61
5.11	Valenzbandspektrum von C_{70} mit Laserlicht	64
5.12	Anregungszustände in C_{70}	65
5.13	Elektronendynamik in C_{70}	67

5.14	Angeregte Zustände in C_{70}	69
5.15	Zeitliche Entwicklung in C_{70}	72
6.1	Drehanalysator	79
A.1	Laserprinzip	83
A.2	Modenkopplung	86
A.3	Passive Modenkopplung	88
A.4	Gruppengeschwindigkeits-Dispersion	91
A.5	Pulskompressor	92
A.6	Cavity Dumper	95
A.7	Summenfrequenz-Bildung	96
A.8	Einzelschuß-Autokorrelator	98
A.9	Dynamischer Autokorrelator	99
B.1	Elektronenpotentiale	106
B.2	Nichtlineare Polarisierung	108
B.3	Second Harmonic Generation	109

Tabellenverzeichnis

3.1	Energie-Bandlücke in C_{60}	24
4.1	Laserdaten	32
5.1	Energiegewinn bei Polymerisation	44
5.2	Polymerisation von C_{60}	45
5.3	Angeregte Zustände in C_{60}	54
5.4	Zeitkonstanten in C_{60}	58
5.5	Valenzbandstrukturen in C_{70}	62
5.6	Angeregte Zustände in C_{70}	70
5.7	Zeitkonstanten in C_{70}	73
A.1	Zeit-Bandbreiten-Produkte	89
A.2	Pulsbreiten im Experiment	101

Abkürzungsverzeichnis

2PPE	Zwei-Photonen Photoemission
AO	akusto-optisch
BBO	β -Barium Borat (Frequenz-Verdopplungs-Kristall)
CW	Dauerstrich-Laser („Continuous Wave“)
DOS	Zustandsdichte („Density of States“)
EDC	Energieverteilungskurve („Energy Distribution Curve“)
EELS	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie („Electron Energy-Loss Spectroscopy“)
fcc	kubisch-flächenzentriert („face-centered cubic“)
FH	Fourth Harmonic
FHG	Frequenz-Vervierfachung („Fourth Harmonic Generation“)
FWHM	Halbwertsbreite („Full Width at Half Maximum“)
GVD	Gruppengeschwindigkeitsdispersion („Group Velocity Dispersion“)
hcp	dichteste Kugelpackung („hexagonal close-packed“)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IPES	Inverse Photoelektronen-Spektroskopie
IR	infrarot
LBO	Lithium Borat (Frequenz-Verdopplungs-Kristall)
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LEED	Beugung langsamer Elektronen („Low Energy Electron Diffraction“)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MER	Materials & Electrochemical Research (Fulleren-Lieferant)
MKS	Meter-Kilogramm-Sekunde-System
MO	Molekülorbital („Molecular Orbital“)
MWC	Mikrowellen-Leitfähigkeit („Microwave Conductivity“)
NMR	Kernspinresonanz („Nuclear Magnetic Resonance“)
PES	Photoelektronen-Spektroskopie
PL	Photolumineszenz
QED	Quantenelektrodynamik

SEV	Sekundär-Elektronen-Vervielfacher
SH	Second Harmonic
SHG	optische Frequenz-Verdopplung („Second Harmonic Generation“)
SPM	Selbst-Phasen-Modulation
SPV	Oberflächen-Photospannung („Surface Photo Voltage“)
TB	Tight-Binding
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
UV	ultraviolett
XPS	X-Ray Photoelektronen-Spektroskopie
YAG	Yttrium Aluminium Garnet

Kapitel 1

Einführung

1.1 Motivation

Im Rahmen dieser Dissertation werden die angeregten elektronischen Zustände in Fullerenen vorgestellt. Dazu ist ein Experiment zur Zwei-Photonen Photoemission implementiert und angewandt worden, das die konventionelle Photoemission mit einem zusätzlichen experimentellen Freiheitsgrad versieht: Zeitauflösung im Femtosekundenbereich. Mit dieser Methode ist es möglich, die Dynamik elektronisch angeregter Zustände direkt zu messen.

Da in der Halbleitertechnik die Anregung von Elektronen in normalerweise unbesetzte Zustände (wie z.B. in Leitungsband-, Grenzflächen- oder Oberflächenzustände) eine zentrale Rolle spielt, ist die Kenntnis der Streuprozesse solcher Elektronen für eine Optimierung der Halbleiterbausteine wichtig, wie durch einige Beispiele belegt wird:

- Ein Phänomen, das für hohe Taktfrequenzen angewandt und in n -dotiertem GaAs beobachtet werden kann, wird als Gunn-Effekt bezeichnet: Die differentielle Leitfähigkeit $\sigma \doteq \partial j / \partial E$ wächst in einem Halbleiter proportional zu einem äußeren elektrischen Feld E an. Mit j ist hier die Stromdichte bezeichnet. Bei einigen Materialien (z.B. in n -GaAs) fällt die Leitfähigkeit mit wachsender Feldstärke ab, wenn ein „kritischer“ Wert überschritten ist. Ursache für ein derartiges anomales Verhalten ist die Reduktion der Elektronenmobilität. Die freien Elektronen können in den Leitungsbändern bei hinreichender Anregung zwischen verschiedenen Minima streuen, wobei sie an verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone unterschiedliche effektive Massen besitzen. Als Konsequenz ergeben sich Streuraten, die von der Richtung der Elektronenstreuung abhängen, die makroskopisch zu Ladungsträgeroszillationen im GHz-Bereich führen [1].

- Fullerene, die (z.B. in Kombination mit photoleitfähigen Polymeren) zunehmend an technischer Bedeutung gewinnen und die neben Graphit und Diamant eine weitere allotrope Form des Kohlenstoffs darstellen, zeigen je nach Präparation unterschiedliches elektrisches Verhalten. Ihre Eigenschaften reichen dabei von halbleitenden Phasen (intrinsischer Fulleren) bis hin zu metallischem Charakter (alkalidotiert). Sogar Supraleitung wurde bei einigen, ebenfalls alkalidotierten C_{60} -Kristallen gezeigt [2].

Das breite elektrische Spektrum und die Struktur des Hohlmoleküls C_{60} führt zu zahlreichen denkbaren Anwendungen:

- Durch Bestrahlung mit geeignetem Licht ist es möglich, C_{60} -Moleküle zu photopolymerisieren [3–5]. Dadurch geht die Löslichkeit des Materials in Toluol verloren, so daß eine mögliche Anwendung eines Fulleren-Filmes als Photoresist in der Lithographie liegt [6].
- In der Sensortechnik können Fullerene ebenfalls eingesetzt werden: In Kombination mit Donormolekülen (z.B. Amine oder Phosphine) ändern alkalidotierte Fullerene ihre elektrische Leitfähigkeit, wenn die Konzentration polarer Substanzen (etwa organischer Dämpfe) variiert. Dieses Verhalten ist über mehrere Größenordnungen linear in der Konzentration der Substanzen und außerdem reversibel [7], so daß hier ein weiteres, mögliches Anwendungsgebiet von C_{60} besteht.
- In Lösung zeigt C_{60} optisch limitierende Eigenschaften, wenn die eingestrahlte Lichtintensität hinreichend groß [8] wird. Dadurch ergeben sich neue Anwendungsgebiete, die auf dem gezeigten nichtlinearen Effekt beruhen.

Neben Anwendungen, die auf mechanischen oder chemischen Eigenschaften der Fullerene basieren (z.B. als Schmiermittel in der Technik oder als stabiles Hüllenmaterial für Fremdatome in der Nuklearmedizin), werden zunehmend Applikationen für Kombinationen aus Fullerenen und Polymeren entwickelt, bei denen Elektronen in unbesetzten Zuständen die zentrale Rolle spielen: Photozellen, optisch abfragbare Drucksensoren etc.

In derartigen Anwendungen besitzen die beteiligten Elektronen überschüssige Energie, die sie durch inelastische Streuprozesse an ihre Umgebung abgeben. Dadurch erreichen sie wieder ihr thermodynamisches Gleichgewicht, so daß das System nach den Elektronenrelaxationen seinen quantenmechanischen Grundzustand einnimmt. Die individuellen Streumechanismen bestimmen dabei die Relaxationsraten und somit die Lebensdauern der angeregten Zustände und können auf diese Weise ein detailliertes Verständnis der Halbleiter-Bauelemente vermitteln. Die Dynamik angeregter elektronischer Zustände ist daher von besonderem Interesse und wird in dieser Arbeit am Beispiel der Fullerene C_{60} und C_{70} untersucht.

1.2 Untersuchung unbesetzter Zustände

Obwohl ein elementares Interesse an der Untersuchung solcher Zustände besteht, gibt es nur wenige experimentelle Methoden, um derartige Informationen zu gewinnen. Drei mögliche Verfahren werden im folgenden vorgestellt.

1.2.1 Inverse Photoemission

Das etablierteste Prinzip, die unbesetzten Zustände einer Probe zu bestimmen, ist die *inverse Photoelektronen-Spektroskopie*¹ (IPES). Ein Strahl monochromatischer Elektronen wird auf die Probenoberfläche fokussiert. Diese Elektronen koppeln dabei von der Parabel des freien Elektrons im Vakuum an einen Festkörperzustand oberhalb des Vakuumniveaus an und gehen von dort instantan in einen tieferen unbesetzten Zustand der Probe über. Die Energie, die dem Übergang entspricht, wird in Form eines Lichtquants abgegeben. Die emittierten Photonen werden detektiert und gleichzeitig spektral analysiert, so daß man Informationen über die energetische Lage normalerweise unbesetzter Niveaus des Materials erhält. Da bei dem beschriebenen Verfahren Elektronen in die Probe eingebracht und gleichzeitig Photonen emittiert werden, spricht man von *inverser Photoemission*.

Bedingt durch das Meßprinzip gibt es bei der inversen Photoemission nur eine begrenzte Anzahl experimenteller Freiheitsgrade, um die unbesetzten Zustände in Festkörperproben zu untersuchen: Die Energieauflösung eines solchen Experimentes liegt im Bereich von 400 – 900 meV beim Einsatz von Geiger-Müller-Zählrohren [9]. Mit (Gitter-) Monochromatoren kann eine Auflösung von etwa 250 meV für sehr energiearme Photonen erzielt werden [9]. Eine direkte zeitliche Auflösung des Meßsignals ist nicht möglich, so daß Informationen über die Dynamik von Elektronen mit dieser Methode nur schwer gewonnen werden können.² Stattdessen kann es während einer Messung zu elektrostatischen Aufladungen kommen, wenn der Elektronen-Immissions-Strom hoch und die elektrische Leitfähigkeit der Probe niedrig ist. Durch die Coulomb-Abstoßung, die daraus resultiert, wird die kinetische Energie der eingestrahlten Elektronen unscharf und die Interpretation der IPES-Daten im Hinblick auf absolute Energiepositionen entsprechend schwierig.

Da ein zusätzliches Elektron durch das Meßprinzip der Probe zugeführt wird, betrachtet man mit der IPES ein $(N + 1)$ -Elektronen-System. Das physikalische

¹Für die Bezeichnung „Photoelektronen-Spektroskopie“ hat sich gleichbedeutend der Begriff „Photoemission“ eingebürgert.

²Da ein zusätzliches Elektron dem Atom zugeführt wird, befindet es in einem angeregten Zustand, bei dem sich die Elektronen aufgrund der zusätzlichen Ladung rekonfigurieren können. Die Probe vollzieht dabei eine instantan schnelle Relaxation, die zu einer Linienverbreiterung führen und nur bei einer hinreichend hohen Energieauflösung gemessen werden kann.

System hat anschließend ein zusätzliches Elektron in einem normalerweise unbesetzten Niveau und verliert dadurch seine elektrische Neutralität. Im Vergleich zum ungeladenen System ist die Gesamtenergie höher, es ist aber nicht „angeregt“ im Sinne einer Halbleiteranwendung.

1.2.2 Photolumineszenz

Eine andere Methode, mit deren Hilfe Zustände angeregt und in ihrem dynamischen Verhalten untersucht werden können, ist die *Photolumineszenz* (PL). Bei diesem Verfahren wird von der Probe ein Photon mit geeigneter Energie absorbiert und dabei ein Elektron in ein unbesetztes Niveau gehoben. Die erlaubten Übergänge ergeben sich für das individuelle System aus den Symmetrien der beteiligten Zustände und den entsprechenden quantenmechanischen Dipol-Auswahlregeln. Nach der optischen Anregung kann das Elektron mit einem Loch rekombinieren.³ Gemäß den Dipol-Auswahlregeln emittiert das System dabei ein Photon, welches nach seiner Energie und seinem zeitlichen Auftreten analysiert wird [10]. Auf diese Weise gewinnt man Informationen über die Energien der dipol-erlaubten Übergänge in dem untersuchten Material. Die zeitliche Auflösung dieses Verfahrens ist durch die Präzision und die Geschwindigkeit gegeben, mit der man elektronische Signale aufnehmen, verstärken und analysieren kann. In der Lumineszenz-Spektroskopie ist eine zeitliche Auflösung im Bereich einiger Picosekunden erreichbar, während die Photonenenergie mit Gittermonochromatoren auf einige meV genau gemessen werden kann [10]. Im Gegensatz zur inversen Photoemission werden mit der Lumineszenz *N*-Elektronen-Systeme untersucht. Die Probe behält somit ihre elektrische Neutralität.

1.2.3 Energieverlust-Spektroskopie

Durch einen Stoß mit Elektronen ist die Anregung einer Festkörperprobe ebenfalls möglich. Dazu wird ein monochromatisierter Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert und z.B. die reflektierten Elektronen energieanalysiert. Werden in der Probe durch den einfallenden Strahl Elektronen aus den besetzten in leere Zustände angeregt, wird die notwendige Energie den einfallenden Teilchen entnommen. Der Energieverlust bei derartigen inelastischen Streuungen ist ein Abbild für die Lage der unbesetzten Niveaus. Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) regt ohne Symmetriebeschränkungen Elektronen an und erzeugt dabei Elektronen-Loch-Paare [11]. Die elektrische Neutralität der Probe bleibt erhalten, so daß hier ein *N*-Elektronen-System untersucht werden kann. Die Dynamik der angeregten Zustände ist mit dieser Methode allerdings nicht zugänglich.

³Manchmal handelt es sich hier um einen mehrstufigen Prozeß, bei dem auch exzitonische Zustände als Zwischenniveaus beteiligt sind.

1.2.4 Zwei-Photonen Photoemission

Als direkte Methode zur Untersuchung angeregter elektronischer Zustände hat sich die *Zwei-Photonen Photoemission* (2PPE) herauskristallisiert. Hierbei wird, wie im Falle der Photolumineszenz, ein Elektron durch die Absorption eines geeigneten Photons in ein unbesetztes Niveau gehoben und so ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt. Ein zweites Photon, das sich in Energie und Polarisation von dem ersten unterscheiden kann, photoemittiert nach einer gewissen zeitlichen Verzögerung das (evtl. noch angeregte) Elektron. Das physikalische System befindet sich dann in einem $(N - 1)$ -Zustand. Diese Methode wird detailliert in Abschnitt 1.3 beschrieben.

Durch die Entwicklung leistungsfähiger Lasersysteme für ultrakurze Pulse im Pico- und Femtosekunden-Bereich können die Vorteile eines Photoemissionsexperimentes (z.B. die hohe Energieauflösung⁴ oder die Oberflächenempfindlichkeit) mit einem weiteren experimentellen Freiheitsgrad verknüpft werden: Der Zeitauflösung. Wie in Abschnitt 1.3 beschrieben wird, können die Elektronen während ihrer energetischen Abregung direkt beobachtet werden.

Im Gegensatz zur Photolumineszenz, in der nur dipol-erlaubte Übergänge ein Meßsignal liefern, wird die 2PPE nicht durch entsprechende Symmetriebedingungen im eigentlichen Photoemissionsschritt eingeengt. Der limitierende Faktor bei dieser neueren Methode liegt stattdessen in der Photonenenergie des zweiten Laserpulses, der die „Informationstiefe“ der Elektronen in der Bandstruktur bestimmt.

Alle übrigen Freiheitsgrade eines Photoemissionsexperimentes stehen in der 2PPE ebenfalls zur Verfügung. So können Elektronen unter Umständen selektiv angeregt und unabhängig davon photoemittiert (mit *s*- oder *p*-polarisiertem Licht), deren räumliche Emissionscharakteristik bei winkelaufgelöster Photoemission gemessen und ausgewertet und die Photoelektronen ggf. spinaufgelöst detektiert werden.

1.2.5 Vergleich der Methoden

Je nach angewandter Meßmethode untersucht man daher im Experiment bei gleicher Probe ein anderes physikalisches System. Da im Falle der inversen Photoemission eine elektrisch neutrale Probe mit Elektronen beschossen wird, untersucht man ein $(N + 1)$ -Elektronen-System. Bei Lumineszenz-Messungen, in der Energieverlust-Spektroskopie und in der Zwei-Photonen Photoemission werden

⁴An dem hemisphärischen Elektronenanalysator *SES-200* der Firma SCIENTA Instrument AB konnte zu 4,3 meV Halbwertsbreite an dem Xe $5p_{3/2}$ -Niveau bei einer Durchgangsenergie von 2,0 eV bestimmt werden [12]. Dieser Wert ist allerdings wegen des Doppler-Effekts verbreitert, so daß sich eine korrigierte experimentelle Auflösung von weniger als 2,7 meV ergibt.

Elektronen-Loch-Paare erzeugt, so daß die Elektronen der Valenzbänder die Leitungsbandzustände bevölkern, die Probe aus dem Grundzustand anregen und im Anregungsschritt weiterhin ein N -Elektronen-System vorliegt. Durch die Emission der angeregten Elektronen verbleibt nach dem zweiten Schritt das System bei der 2PPE wie in der konventionellen Photoemission in einem $(N - 1)$ -Zustand zurück.

Durch unterschiedliche Abschirmeffekte in einem $(N - 1)$ -, einem N - und einem $(N + 1)$ -Elektronensystem resultieren Energieverschiebungen in den Spektren, die bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden müssen.

Die drei beschriebenen, zur Zwei-Photonen Photoemission komplementären Untersuchungsmethoden, können wie folgt zusammengefaßt werden:

Inverse Photoemission: Als Konsequenz aus der $(N + 1)$ -Konfiguration bei der inversen Photoemission ergibt sich ein quantenmechanischer Zustand, durch den sich die inverse Photoemission signifikant von den anderen Meßmethoden unterscheidet. Ein Vergleich der gemessenen Energien aus der inversen Photoemission mit denen der anderen beschriebenen Methoden liefert die Energie der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen in der Probe.

Der wichtigste Vorteil der Zwei-Photonen Photoemission gegenüber der inversen Photoemission besteht in der Möglichkeit, die Dynamik angeregter Elektronen zu studieren.

Photolumineszenz: Die Elektronen werden bei der Photolumineszenz wie bei der Zwei-Photonen Photoemission durch die Absorption eines Photons angeregt. Im Gegensatz zu der letzteren Methode werden bei der PL nur die strahlenden Übergänge im Abregungsprozeß detektiert. Man gewinnt daher nur einen Teil der Gesamtinformation direkt aus dem Experiment. Die Zeitauflösung eines Photolumineszenz-Experimentes ist durch die Meßelektronik auf den Picosekunden-Bereich beschränkt.

Energieverlust-Spektroskopie: Da die inelastische Stoßanregung von Elektronen nicht durch Dipol-Auswahlregeln limitiert und die Energieauflösung bei der Detektion von Elektronen relativ hoch ist, können mit EELS sehr detaillierte Untersuchungen der unbesetzten Zustände durchgeführt werden. Das zeitliche Verhalten angeregter Elektronen ist jedoch nicht mit EELS zugänglich.

1.3 Prinzip der Zwei-Photonen Photoemission

Wenn ein ultrakurzer Laserpuls die Probe elektronisch anregt, verliert sie ihr thermodynamisches Gleichgewicht (wie im Falle der Zwei-Photonen Photoemission).

Die beteiligten Elektronen können verschiedene Wechselwirkungen mit ihrer lokalen Umgebung eingehen, um das thermodynamische Gleichgewicht wieder zu erreichen. Im allgemeinen haben dabei verschiedene Streuprozesse unterschiedliche Wirkungsquerschnitte und somit individuelle Zeitkonstanten.⁵ Welche individuellen Mechanismen bei den Relaxationen bevorzugt werden, hängt vom speziellen physikalischen System, der zugehörigen Bandstruktur, den Anregungsenergien, den Zustandsdichten der involvierten Bänder, der Elektronen- und Gittertemperatur ab. Daher sind für eine Interpretation der gemessenen Zeitkonstanten einer Probe eingehende theoretische Berechnungen notwendig.

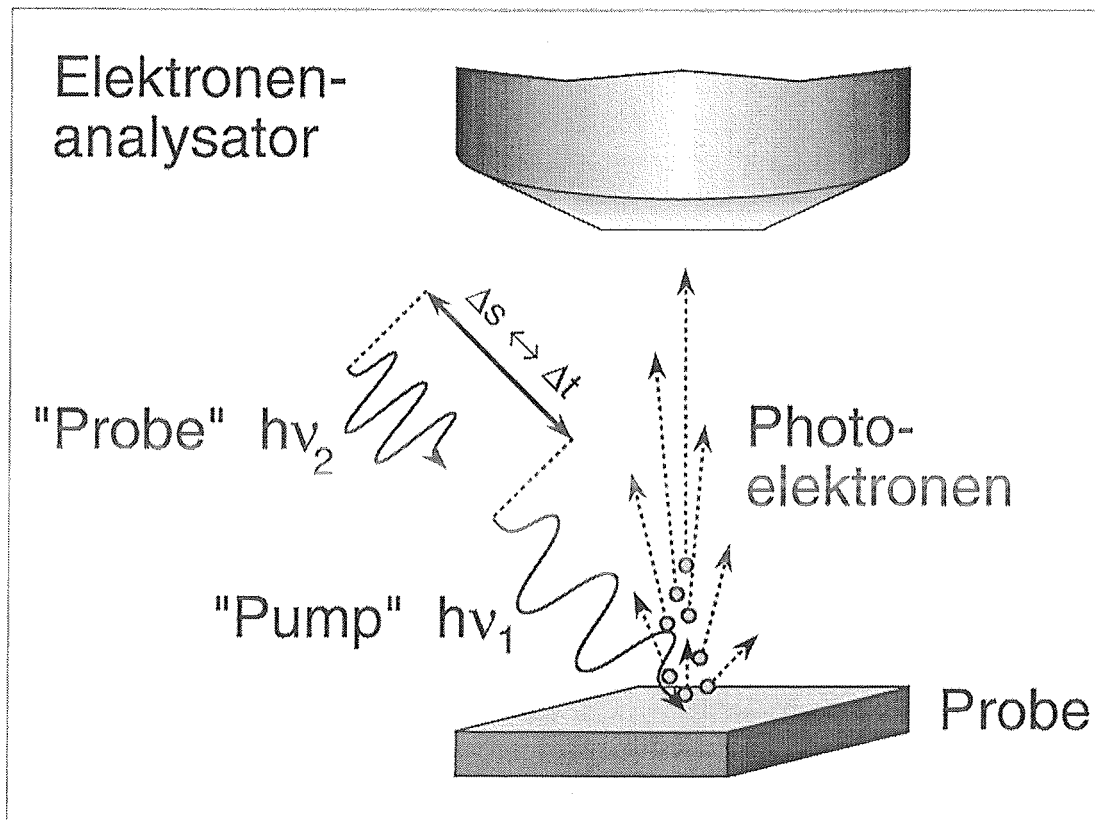


Abbildung 1.1: Bei der Zwei-Photonen Photoemission werden für den Emissionsprozeß eines Photoelektrons zwei Photonen geeigneter Energie benötigt. Das erste Lichtquant regt ein Elektron in ein unbesetztes Niveau unter Berücksichtigung der Dipol-Auswahl-Regeln an. Es pumpt die Elektronen in angeregte Zustände („pump“). Ein zweites Photon, das präzise zeitlich verzögert werden kann, tastet die Besetzung der angeregten Zustände ab, weswegen es auch als „probe“-Photon bezeichnet wird. Die photoemittierten Elektronen werden mit einem Spektrometer untersucht.

⁵Für konventionelle Halbleiter kann man typische Zeitkonstanten für verschiedene Streumechanismen in [13] finden.

Bei der Zwei-Photonen Photoemissions-Spektroskopie werden die Streuraten angeregter Elektronen direkt gemessen. Diese Werte korrelieren mit den Lebensdauern angeregter Zustände in dem untersuchten physikalischen System. Da verschiedene Streumechanismen unterschiedliche Wirkungsquerschnitte besitzen, wie in [13] angedeutet ist, sollen im Umkehrschluß die gemessenen Lebensdauern den dominanten Relaxationsprozessen zugeordnet werden. Man beachte, daß die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Prozesse von dem physikalischen System und den experimentellen Parametern (Temperatur, Aufladungseffekte etc.) abhängen. Zusätzlich gibt es Relaxationsmechanismen, die ähnliche zeitliche Verläufe besitzen, so daß dann eine eindeutige Zuordnung aufgrund der endlichen experimentellen Zeitauflösung nicht möglich ist.

Abb. 1.1 zeigt schematisch das Prinzip der Zwei-Photonen Photoemission. Zur Untersuchung der angeregten Zustände der Probe wird dabei ein Zwei-Photonen-Prozeß ausgenutzt. Das erste Photon, dessen Energie passend zu der Zustandsverteilung der Probe gewählt wird, ermöglicht einem Elektron einen dipol-erlaubten Übergang in ein unbesetztes Niveau. Das Elektron wird auf diese Weise in einen neuen Zustand „*gepumpt*“. Nach der Absorption des Pump-Photons beginnt das Elektron, in Zustände niedrigerer Energie hineinzustreuen. Nachdem die Elektronen für eine vorgegebene Zeit relaxieren konnten, wird das zweite Photon auf den gleichen Punkt fokussiert und verursacht dort (je nach Photonenenergie) Photoemission aus allen besetzten Zuständen. Durch Variation des relativen Zeitversatzes Δt beider Laserpulse können die Elektronen im Grundzustand ($\Delta t < 0$; der Probe-Puls erreicht die Probe zeitlich vor dem Pump-Puls), zur Zeit ihrer höchsten Anregung (bei $\Delta t = 0$) und im weiteren Verlauf ($\Delta t \rightarrow \infty$) der verschiedenen Relaxationen beobachtet werden. Der benötigte Zeitversatz wird im Experiment durch eine geometrische Verlängerung des optischen Weges für den Probe-Puls erzielt, wobei die Lichtgeschwindigkeit eine äußerst präzise Einstellgenauigkeit erlaubt (6,6 fs/ μm).

Man beachte, daß im Fall der inelastischen Streuung von Elektronen die Dipol-Auswahlregeln nicht ausschlaggebend sind, so daß sämtliche elektronischen Zustände, deren Energien unterhalb des ursprünglichen Anregungsniveaus liegen, im Laufe der Zeit mit Elektronen bevölkert und dort durch den zweiten Laserpuls nachgewiesen werden können. Im Gegensatz zur Photolumineszenz, wo nur dipol-erlaubte Relaxationsschritte sichtbar sind, können mit der Zwei-Photonen Photoemission *alle* „von oben“ bevölkerten Niveaus beobachtet werden. Eine Methode, bei der mit einem ersten Photon ein Elektron angeregt und mit einem zweiten Lichtquant nachgewiesen wird, bezeichnet man auch als „*Pump-Probe-Experiment*“.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Photoemission

Beim Photoeffekt wird ein Photon von einem Elektron absorbiert und dadurch vernichtet. Seine Energie geht vollständig auf das geladene Teilchen über und erhöht dessen kinetische Energie um exakt den Betrag der Photonenenergie. Dieser Energiebetrag hängt nur von der Lichtfrequenz ab, was im Gegensatz zur klassischen Theorie der elektromagnetischen Welle steht, bei der die Energie eine Funktion des Amplitudenquadrates (und damit der Lichtintensität) ist. Bei hinreichend hoher Photonenenergie kann das beschleunigte Elektron den Festkörper verlassen, ins Vakuum austreten und auf die Weise einen *Photostrom* bilden. Die *Photoelektronen* werden anschließend in einem Detektor energieselektiv gezählt. Tritt ein angeregtes Elektron nicht aus dem Festkörper aus, beginnt es zu streuen und seine Überschußenergie an die lokale Umgebung abzugeben.

Um Elektronen aus einer Festkörper-Probe zu photoemittieren, darf die Lichtfrequenz ein unteres Limit nicht unterschreiten. Der individuelle Wert hängt hierbei von der jeweiligen Probe und den gegebenen Oberflächenbedingungen¹ ab.

2.1.1 Energieerhaltung bei der Photoionisation

Wenn ein Photon in einem Festkörper absorbiert wird, geht der gesamte Energiebetrag auf ein Elektron in Form von potentieller oder kinetischer Energie über, wobei das Photon vernichtet wird. Das Elektron kann als Folge einer solchen Anregung den Festkörper verlassen und dann im Vakuum detektiert werden. Während des Durchgangs durch den Festkörper zur Oberfläche hin kann das Elektron

¹Die Austrittsarbeit eines Festkörpers ist unter anderem eine Funktion der jeweiligen kristallographischen Orientierung, der Oberflächenbedeckung mit Fremdatomen (wobei eine Alkali-Dotierung der Oberfläche die Austrittsarbeit absenkt [14–17]), etc.

vielfältig gestreut werden, so daß die meisten Elektronen ihre kinetische Energie teilweise oder ganz an die Umgebung abgeben. Ihr Ursprung kann nicht mehr den verschiedenen elektronischen Niveaus der Probe zugeordnet werden, so daß sie für Photoemissionsexperimente, bei der die elektronische Struktur eines Materials aufgeschlüsselt werden soll, keine verwertbare Information tragen. In der gemessenen Energie-Verteilungskurve (EDC) bilden solche Elektronen einen breiten Untergrund, dessen Amplitude zu niedrigen kinetischen Energien anwächst.

Diejenigen Elektronen, die im Festkörper nur elastisch gestreut werden und als Folge dessen ihre ursprüngliche kinetische Energie beibehalten, sind im Experiment nutzbar. Die resultierende Energieverteilung solcher Elektronen ermöglicht Rückschlüsse auf die Ausgangszustände der Ladungsträger. Für elastisch gestreute Elektronen gilt eine einfache Beziehung zwischen der gemessenen kinetischen Energie E_{kin} , der Bindungsenergie der Elektronen im Festkörper E_B , der Austrittsarbeit ϕ und der Photonenenergie $h\nu$:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (2.1)$$

Je länger der Weg eines Elektrons in der Probe ist, desto geringer ist seine Wahrscheinlichkeit, ohne inelastische Streuung den Festkörper zu verlassen. Die Distanz, die ein Elektron statistisch ohne einen solchen Streuprozess in einer Probe zurücklegen kann, wird „mittlere freie Weglänge“ genannt.

Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Probe eine Funktion ihrer kinetischen Energie ist, wodurch die „Ausdringtiefe“ der Ladungsträger aus dem Material von wenigen Å gegeben ist, kann man durch eine geschickte Wahl der Photonenenergie die Oberflächenempfindlichkeit des Photoemissionsexperimentes variieren.

2.1.2 Impulserhaltung bei der Photoionisation

Aufgrund unterschiedlicher Massen von Photon und Elektron können während der Absorption von einem nicht-relativistischen Elektron nicht sowohl die Gesamtenergie als auch der Gesamtimpuls erhalten bleiben. Freie, nicht-relativistische Elektronen sind daher nicht in der Lage, ein Photon zu absorbieren. Nur wenn Elektronen ihren Impuls mit einem Kristallgitter austauschen können, findet eine Wechselwirkung mit Licht statt. Die Impulserhaltung wird dabei durch das Kristallgitter sichergestellt. Ein Übergang vom Anfangszustand in den Endzustand kann also nur gelingen, wenn ein zusätzlicher Impuls von dem Gitter beigetragen wird. Elektronen können aufgrund dieser Randbedingung ihren Impuls nur um ganzzahlige Vielfache des reziproken Gittervektors des Kristalls ändern [18]. Demzufolge sind nur Übergänge möglich, die im reduzierten Bandschema senkrechten Übergängen entsprechen. Das Gesamtmoment bleibt auf diese Weise modulo eines

reziproken Gittervektors $\vec{G}$ konstant. Solche Übergänge werden „direkte Übergänge“ genannt.

Neben den Impulsbetrachtungen folgt aus der Energieerhaltung, daß nur bei ganz bestimmten Orten im reziproken Raum, an denen die Photonenenergie in das Bandstruktur-Diagramm „hineinpaßt“, Übergänge stattfinden können. Der Übergang zwischen den beiden beteiligten Bändern ist resonant. Er kann durch Variation der Photonenenergie in der Brillouin-Zone „geschoben“ und die relative Dispersion zweier Bänder auf diese Weise abgetastet werden [19]. Wird ein Elektron in der Nähe der Probenoberfläche angeregt und ist seine Energie größer als die Austrittsarbeit der Probe, so kann es zusätzlich an einen Vakuum-Zustand des freien Elektrons ankoppeln und wird dadurch photoemittiert.

Der Wellenvektor $\vec{k}$, der das Elektron innerhalb des Kristalls beschreibt (angedeutet durch einen entsprechenden oberen Index), kann in einen parallelen und einen senkrechten Anteil zur Oberfläche zerlegt werden. Die Periodizität des Kristalls senkrecht zu dieser Grenzfläche ist zerstört. Da die Symmetrie parallel zur Oberfläche des halb-unendlichen Kristalls erhalten bleibt, ändert sich seine Parallelkomponente des Elektronenimpulses modulo eines reziproken Gittervektors in dieser Ebene $\vec{G}_S$ nicht. Es gilt daher:

$$\vec{k}_{\parallel}^{in} = \vec{k}_{\parallel}^{out} + \vec{G}_S. \quad (2.2)$$

Im Gegensatz dazu unterliegt die senkrechte Komponente des Elektronenimpulses einer Renormalisierung. Diese beruht auf verschiedenen energetischen Referenz-Niveaus: Im Innern des Kristalls liegt der Energie-Nullpunkt am Boden des Ausgangsbandes, da die Bandstruktur nur von dem inneren Potential des Festkörpers abhängt. Die Energie des freien Elektrons bezieht sich dagegen stets auf das Vakuumniveau.

Mit Hilfe einer winkelaufgelösten Messung, bei der nicht nur die Energie der Elektronen analysiert, sondern auch der Winkel θ zur Oberflächennormalen detektiert wird, können beide Anteile des Elektronenimpulses gemessen werden. Eine vektorielle Zerlegung des Impulses liefert mit der Dispersionsrelation des freien Elektrons in Gl. (2.3):

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} \quad (2.3)$$

$$k_{\parallel}^{in} = k_{\parallel}^{out} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \cdot \sin(\theta) \quad (2.4)$$

$$k_{\perp}^{in} \neq k_{\perp}^{out} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \cdot \cos(\theta). \quad (2.5)$$

Da die Parallelkomponente beim Durchgang des Elektrons durch die Oberfläche konstant bleibt, kennt man sofort diesen Anteil des Impulses des angeregten Elektrons im Festkörper. Unterhalb von etwa 1 keV ist der Photonenimpuls gegenüber

dem Elektronenimpuls vernachlässigbar klein. Daher können der Impuls des angeregten Elektrons mit der des Elektrons im Grundzustand als gleich angenommen werden [20]. Alle relevanten Quantenzahlen bis auf die Normalkomponente des Elektronenimpulses können daher aus einem winkelaufgelösten Photoemissions-experiment bestimmt werden. In einem solchen Experiment kann der Elektronenimpuls eingeschränkt werden, indem nur die senkrecht aus der Probe austretenden Elektronen nachgewiesen werden.

2.2 Zwei-Photonen Photoemission

Seit der Verfügbarkeit von Hoch-Leistungs-Lasern können Experimente durchgeführt werden, die mit konventionellen Labor-Lichtquellen nur schwer realisierbar sind. Insbesondere sind mit intensiven Laserstrahlen Mehr-Photonen-Prozesse möglich, so daß als zusätzlicher experimenteller Freiheitsgrad eine Zeitauflösung in ein konventionelles Photoemissions-Experiment integriert werden kann. Stehen mehrere Photonenenergien für Pump und Probe zur Verfügung, können unterschiedliche Arten von Ein- und Zwei-Teilchen-Anregungen stattfinden, die in Abb. 2.1 skizziert sind. Auf der rechten Seite des Diagramms sind verschiedene elektronische Übergänge bei dem Pump-Probe-Experiment aus einem besetzten Valenzband in ein unbesetztes Leitungsband mit einer anschließenden Emission in das Vakuum gezeigt. Der linke Teil der Abbildung stellt eine schematische EDC dar, wie sie im Experiment zu erwarten wäre. Die Energieachse verläuft hier allerdings vertikal, wohingegen die Intensität nach links aufgetragen ist.

Die elektronischen Übergänge, die in Abb. 2.1 gezeigt sind, lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, die die ein- und zweistufigen Emissionsprozesse innerhalb der Dauer eines einzigen Laserpulses (A) – (C) einerseits und die zeitaufgelöste Photoemission (D) andererseits umfassen.

Das Signal, das der Photoemission der ersten Gruppe zugeordnet werden kann, hängt nur von der endlichen Länge eines Laserpulses ab. Innerhalb dieses Zeitfensters ergeben sich aufgrund der hohen Laserintensität im Fokus zufällige Absorptionen zweier Photonen durch ein Elektron (A), wobei während der Pulsdauer sehr schnelle Relaxationen, in (B) angedeutet, möglich sind. Innerhalb eines Laserpulses kann es daher zu zufällig verteilten Mehr-Photonen-Prozessen kommen, deren zeitliche Informationen nur schwer zugänglich sind. Durch die Untersuchung der niederenergetischen Photoelektronen kann man allenfalls eine 'mikroskopische' Zeitinformation über sehr schnelle Abregungsmechanismen bekommen, die innerhalb eines Laserpulses stattfinden. Durch Variation der Pulslänge kann das Zeitfenster der Detektion etwas modifiziert werden. Man beachte, daß die konventionelle Photoemission in (C) ein Ein-Teilchen-Prozeß ist und daher bei gleicher Lichtintensität eine wesentlich günstigere Wahrscheinlichkeit besitzt.²

²Bei einem Mehrteilchenprozeß variiert die Wahrscheinlichkeit eines Auftretens rein stati-

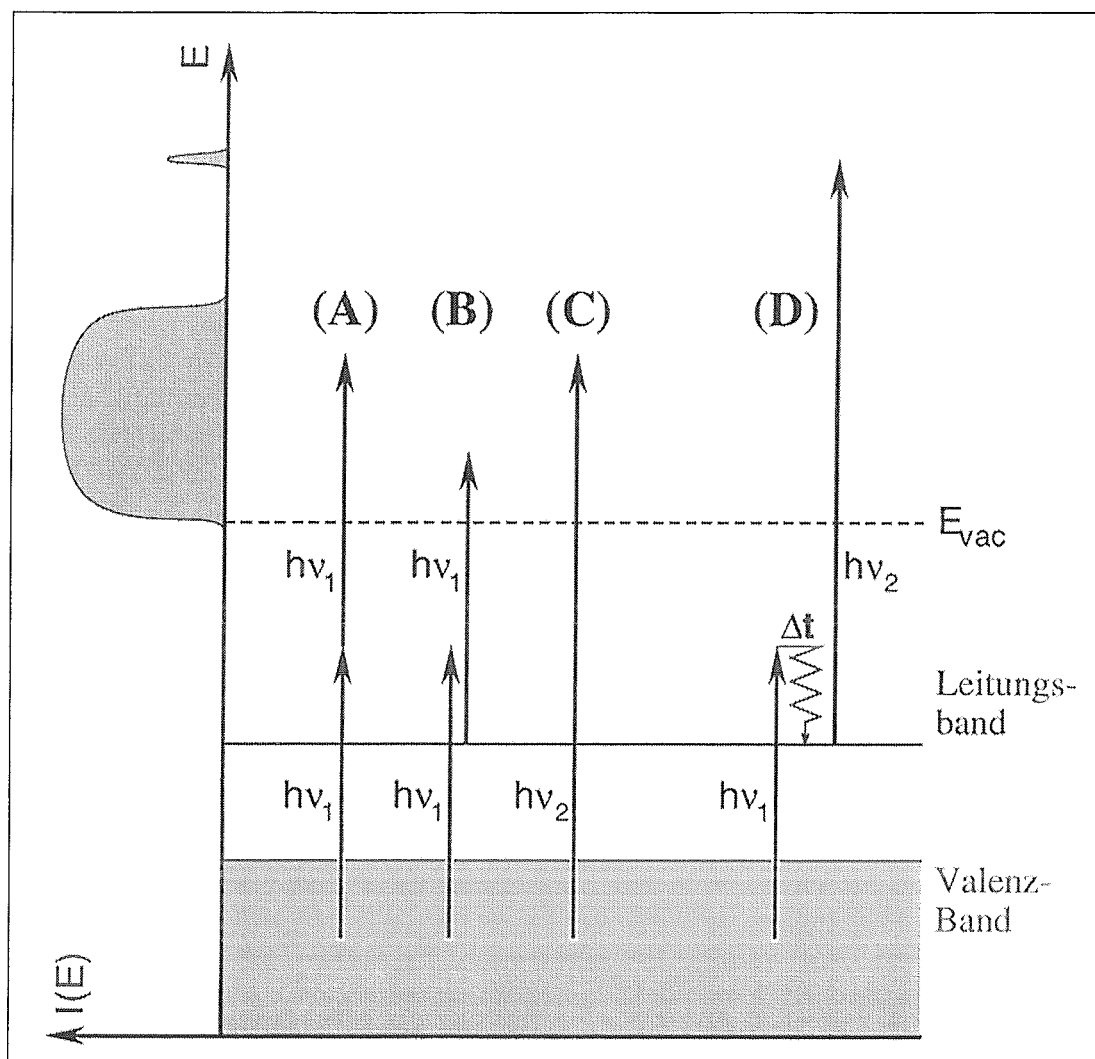


Abbildung 2.1: Die Anregungsmechanismen in der Zwei-Photonen Photoemission sind hier skizziert, von denen die Emissionen in (A) – (C) innerhalb eines Laserpulses stattfinden können und somit im Gegensatz zu (D) nur begrenzte zeitliche Information tragen. Am linken Bildrand ist eine schematische EDC angedeutet.

Die zweite Gruppe umfaßt eine Möglichkeit des elektronischen Übergangs, mit dem eine 'makroskopische' Zeitauflösung erzielt werden kann. In dem Fall

stisch mit dem Quadrat der Anzahl der beteiligten Teilchen. Im Experiment wird die Zahl der photoemittierten Elektronen allerdings durch physikalische Randbedingungen (z.B. verschiedene Photoionisationsquerschnitte bei unterschiedlichen Photonenenergien, Involvierung reeller oder virtueller Zwischenniveaus, etc.) signifikant reduziert, so daß das statistische Argument nur bei bestimmten Experimenten wie z.B. bei der elektronischen Autokorrelation (vgl. Anhang A.5.3 auf Seite A.5.3) Anwendung findet.

stammen beide Photonen des Zwei-Photonen-Prozesses (*D*) von verschiedenen Laserpulsen ab, die – wie im Diagramm angedeutet – unterschiedliche Photonenenergien besitzen. Im Gegensatz zu den zufälligen Anregungs- und Emissionsprozessen der ersten Gruppe, die eine zufällige zeitliche Verteilung beider involvierten Photonen einschließt, wird die zeitliche Struktur in (*D*) von außen vorgegeben: Der Zeitversatz zwischen beiden Laserpulsen kann definiert als eine Verzögerung Δt eingestellt werden.

Wie in der ersten Gruppe können auch in (*D*) wegen der endlichen Dauer der Laserpulse Koinzidenzen auftreten, die über die Pulsdauer statistisch verteilt sind und daher wie in (*B*) zu einer Energieverschmierung im Spektrum führen und kaum interpretiert werden können. Eine zeitliche Pulskompression minimiert diese Effekte und bestimmt das zeitliche Auflösungsvermögen der 2PPE. Die Breite der Laserpulse am Ort der Probe kann jedoch mit Hilfe eines *Autokorrelations-* oder eines *Kreuzkorrelationsexperimentes* gemessen werden. Siehe hierzu auch Anhang A.5.

Um die ‘makroskopische’ Zeitauflösung in das Photoemissionsexperiment zu integrieren, sind zwei verschiedene Photonenenergien im Pump- und Probe-Strahl notwendig, da die hohen Lichtintensitäten in beiden Teilstrahlen ein starkes, zeitlich nicht aufgelöstes Signal der Typen (*A*) und (*B*) bewirken. Als Funktion der Verzögerung Δt kommt es in den Spektren zu relativ schwachen Überstrukturen, die mit Hinblick auf Intensitätsschwankungen des Lasers nur sehr schwer zu finden und zu analysieren sind. Durch den Einsatz unterschiedlicher Photonenenergien in den Teilstrahlen kann in der EDC das Signal vom Typ (*D*) von denen der ersten Gruppe unterschieden werden. Die Elektronen, die durch Photoanregung und -emission aus beiden Strahlen resultieren, besitzen eine andere kinetische Energie, so daß die zugehörigen Strukturen im Spektrum an der hochenergetischen Seite erwartet werden. Dies ist auf der linken Seite in Abb. 2.1 angedeutet. Durch den Einsatz der nicht-linearen Optik können, wie im Anhang B gezeigt, in einem der beiden Teilstrahlen Photonen doppelter Energie erzeugt werden.

Zusammenfassend lassen sich die Emissionsprozesse, die bei der 2PPE auftreten und in Abb. 2.1 skizziert sind, wie folgt beschreiben:

Prozeß (A): Der erste Prozeß zeigt eine Photoemission ohne Relaxationen während eines einzigen, intensiven Laserpulses. Das zugehörige Meßsignal ist der ersten der beiden Gruppen zuzuordnen. Da zwei Photonen innerhalb eines Laserpulses zeitgleich absorbiert werden, besteht keine Möglichkeit für das Elektron, durch Streuprozesse Energie an die Umgebung abzugeben. Dem Photoemissionssignal, das auf diese Weise gewonnen wird, liegt eine Faltung der Zustandsdichte im Valenzband und der Wahrscheinlichkeit eines angeregten Elektrons, ein weiteres Photon zu absorbieren, zu Grunde. In diesem Fall kann der Übergang über einen virtuellen Zwischenzustand

ablaufen. Die hochenergetische Flanke der zugehörigen Energieverteilung im Spektrum variiert dabei mit der doppelten Photonenenergie ($f(2\hbar\omega)$).

Prozeß (B): Das Photoemissionssignal des zweiten Prozesses wird ebenfalls von zwei Photonen gleicher Energie verursacht. Zwischen dem Anregungs- und dem Emissionsprozeß kann das Elektron allerdings schon (teilweise) relaxieren, da die Photonen eines Laserpulses aufgrund seiner endlichen Dauer nicht exakt gleichzeitig absorbiert werden müssen. Die Absorptionen sind statistisch über die Dauer des Pulses verteilt, so daß zwischen Prozeß (A) und (B) ein fließender Übergang besteht. Können die Elektronen bis auf ein energetisches Niveau innerhalb der Pulsdauer relaxieren, bei dem sie eine größere Zeitkonstante besitzen und sich dort ansammeln, so wird sich die niederenergetische Flanke der EDC als Funktion der einfachen Photonenenergie variieren ($f(\hbar\omega)$). Dieser Mechanismus spiegelt die Faltung der Zustandsdichte des Valenzbandes für den Anregungsschritt, die des leeren Leitungsbandes für die Ladungsträgeransammlung und den Photoionisationsquerschnitt für (teilweise schnell relaxierte) angeregte Elektronen wider.

Prozeß (C): Aus dem Einsatz einer weiteren Frequenzverdopplung in einem der beiden Teilstrahlen, durch den die 'makroskopische' Zeitauflösung implementiert wird, resultiert in der Energieverteilung der Photoelektronenintensität durch die konventionelle (Ein-Photonen-) Photoemission. Die kinetische Energie der Photoelektronen ist dabei mit denen aus Prozessen (A) und (B) vergleichbar, so daß die zeitliche Interpretation durch ein hohes Untergrundsignal erschwert wird. Die konventionelle Photoemission (C) gibt die Zustandsdichte des Valenzbandes wieder, so daß in der EDC die höchsten kinetischen Energien der Elektronen zu den obersten besetzten Niveaus im Valenzband korrespondieren.

Prozeß (D): Die Mechanismen (A) – (C) ereignen sich während der Dauer eines einzigen Laserpulses. Unterscheiden sich in einem Mehr-Photonen-Prozeß die Photonenenergien beider Laserpulse (wie bei dem Einsatz nicht-linearer optischer Frequenzverdopplung), kann im Gegensatz zu den drei ersten Prozessen eine definierte Zeitstruktur in das Photoemissionsexperiment eingeführt und das zeitliche Verhalten der angeregten Elektronen direkt beobachtet werden. Daher ist nur in (D) eine 'makroskopische' Zeitauflösung durch eine Pump-Probe-Technik möglich. Nach Absorption des ersten Photons beginnt das angeregte Elektron, seine Überschußenergie durch Streuung an seine Umgebung abzugeben, um auf diese Weise in den stabilen, quantenmechanischen Grundzustand zu gelangen. Mit Hilfe des zweiten Laserpulses kann die Besetzung der elektronischen Zustände nach einer definierten Zeit abgebildet werden. Durch Variation des relativen Zeitversatzes zwischen beiden Teilstrahlen ist es daher möglich, die Relaxationsraten der angeregten Elektronen direkt zu messen. Das Meßsignal besteht aus einer

Faltung der Zustandsdichte des Valenzbandes und der Dichte der besetzten Leitungsband-Zustände. Durch eine solche Methode können Informationen über die DOS des Leitungsbandes und auch die Lebensdauern von angeregten Zuständen gewonnen werden.

Auch mit zwei Photonen im UV-Energiebereich sind Mehr-Teilchen-Prozesse möglich. Jedoch ist die Intensität nach der zweiten Frequenz-Verdopplungsstufe nicht ausreichend, um derartige Prozesse im Spektrum zu generieren. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Vorgang wächst, wie in Fußnote 2 angedeutet, quadratisch mit der Lichtintensität.

Das Spektrum, das sich aus allen vier beschriebenen Einzelprozessen ergibt, ist im linken Teil von Abb. 2.1 schematisch gezeigt. Während die Struktur bei niedrigen kinetischen Energien der Photoelektronen aus einer Mischung der drei ersten Emissionmechanismen resultiert, zeichnet sich am hochenergetischen Ende des Spektrums eine zusätzliche Intensität als Konsequenz von Prozeß (D) ab, bei der die Amplitude und unter Umständen die energetische Lage als Funktion der relativen Verzögerung des Probe-Pulses variiert.

Kapitel 3

Fullerene

Im November 1985 stellten H. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl und R.E. Smalley in „Nature“ eine Serie von Kohlenstoffclustern vor, in der zwei Massen besonders stabil unter veränderbaren Quellenbedingungen zu sein schienen. Insbesondere war deutlich zu erkennen, daß ab einer Größe von etwa 32 Atomen nur noch Cluster mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen auftraten [21]. Je nach den gewählten Bedingungen in der Clusterquelle zeigte sich eine unterschiedliche Massenverteilung der Kohlenstoffaggregate in den Spektren. Als Besonderheit fiel dabei jedoch auf, daß bei allen Quellenparametern in den Spektren die Massen 720 und 840 amu (C_{60} und C_{70}) auftraten, während die übrigen Massen drastisch in ihrer Intensität abnahmen. Die Autoren schlugen für diese beiden, besonders stabilen Kohlenstoffcluster eine Geometrie vor, bei der die einzelnen Cluster aus Fünf- und Sechsecken zusammengesetzt sein und ein Hohlmolekül bilden sollten [21]. In dieser Konstellation wäre jedes Kohlenstoffatom des Moleküls viervalent mit drei nächsten Nachbarn gebunden, was zu einer chemischen Reaktionsträgheit und damit zu der beobachteten Stabilität führen würde. In diesem Modell bildet jedes Kohlenstoffatom mit seinen Nachbarn σ -Bindungen aus, die das Gerüst für das Molekül darstellen. Die π -Bindungen der Kohlenstoffatome weisen radial nach außen, sind aber so weit delokalisiert, daß sie Molekülorbitale (MO) ausbilden können. Der Cluster sollte bei dieser Interpretation einen Durchmesser von ca. 7,1 Å [22] besitzen und im Innern Platz für die Einlagerung fremder Atome bieten. Im Laufe der Zeit konnte der Strukturvorschlag experimentell bestätigt werden, was im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch beschrieben wird. Durch das Laserverdampfungsexperiment von Kroto et al. [21] wurde neben den bekannten Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Diamant eine neue allotrope Form entdeckt, die eine Familie aus Hohlmolekülen, den sogenannten „Fullerenen“ darstellt. Für die Entdeckung der Fullerene und den Strukturvorschlag wurden H.W. Kroto, R.E. Smalley und R.F. Curl 1996 für den Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet.

Die anfänglichen Experimente mußten sich auf die Gasphase beschränken, weil

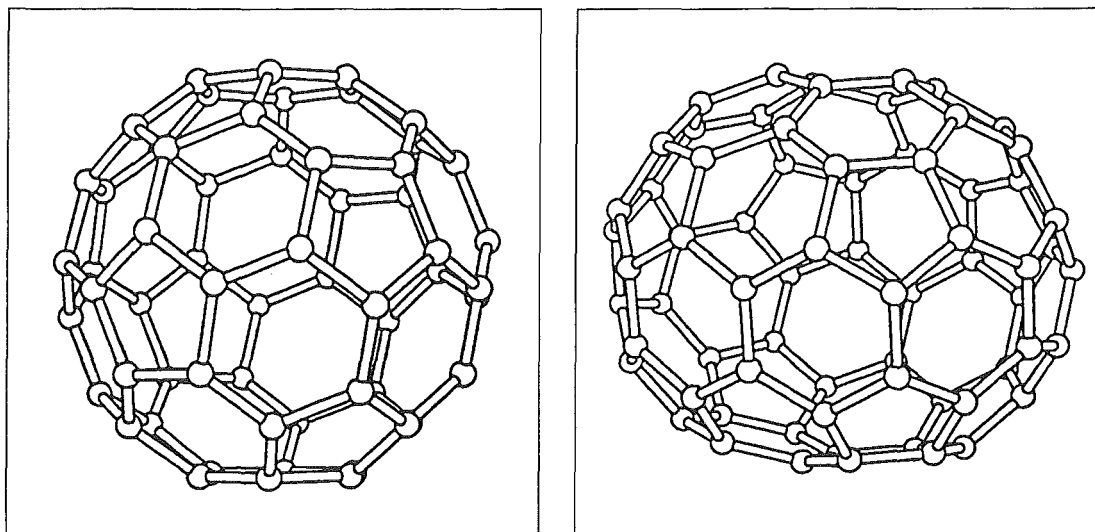
(a) C_{60} , der „Fußball“(b) C_{70} , der „Rugbyball“

Abbildung 3.1: Die beiden bedeutendsten Repräsentanten der Fullerene, das C_{60} und das C_{70} , benannt nach dem amerikanischen Architekten und Erbauer geodätischer Dome Richard Buckminster Fuller.

nicht genügend C_{60} für eine feste Phase, den sogenannten „Fulleriten“, hergestellt werden konnte. Erst die Methode von Krätschmer und Huffman ermöglichte die Produktion makroskopischer Mengen von C_{60} [23] und somit den experimentellen Zugang zu Fulleriten. Erst so waren die Strukturvorschläge für das C_{60} von Kroto et al. verifizierbar.

Allen Fullerenen ist gemein, daß ihre Kohlenstoffatome keine offenen Bindungen (*dangling bonds*) besitzen und so a priori keine kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen ausgebildet werden, wenn das Material zu einem Festkörper kondensiert. Aus dem Grund bilden die Fullerite lediglich *Van-der-Waals*-Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen aus. Obwohl sich bei der Kondensation aus den Molekülorbitalen elektronische Festkörperbänder entwickeln, ergibt sich als Konsequenz aus der schwachen Kopplung zwischen den Hohlstrukturen ein starker molekularer Charakter des Fullerits [24].

3.1 Der „Fußball“ C_{60}

3.1.1 Geometrische Struktur

C_{60} weist die größte räumliche Symmetrie auf: Das Hohlmolekül ist nahezu sphärisch mit einem Durchmesser von etwa 7,1 Å [22]. Wie in Abb. 3.1(a) dargestellt,

besteht der Käfig des Moleküls nur aus Fünf- und Sechsecken. Gemäß dem Eulerschen Polyedersatz [25] sind für eine derart geschlossene Struktur genau 12 Pentagone notwendig. Im Falle des C_{60} kommen noch 20 Hexagone hinzu, so daß ein 60 Atome umfassender Cluster entsteht. Durch die Geometrie des Moleküls bedingt, sind alle Kohlenstoffatome äquivalent und damit im Experiment ununterscheidbar. Als Konsequenz ergibt sich in ^{13}C -NMR-Spektren für die Kernresonanz nur eine einzige Linie [26–28]. Messungen mit IR-Absorption [23,29,30], Raman [31], Photoemissions-Spektroskopie [32,33] und ^{13}C -NMR-Methoden [26,27,34,35] sind zwar alle mit der Ikosaeder-Symmetrie konsistent und daher stark auf die ursprünglich vorgeschlagene Struktur hinweisend, aber der letzte Beweis für den Kohlenstoffkäfig konnte auf diese Weise nicht erbracht werden. Insbesondere vermag die schwache Kopplung der C_{60} -Moleküle untereinander im Festkörper nicht, die schnelle Rotation der Cluster auf ihren Gitterplätzen zu verhindern, was in den NMR-Messungen zu einem „*motional narrowing*“, also einer Verschmälerung der Resonanzlinie, führt. Dies zeigt an, daß sich ein C_{60} -Molekül im Festkörper auf einer Zeitskala von $\approx 0,1$ ms nahezu frei reorientieren kann [34]. Bei Zimmertemperatur sehen die Kerne aufgrund der schnellen isotropen Reorientierung daher nur ein gemitteltes effektives Magnetfeld.

Ein eindeutiger Nachweis, zum Beispiel durch eine Röntgen-Diffraktometrie, ist im Festkörper auf Grund der hohen Molekularbewegung a priori nicht möglich. Erst durch das Aufbrechen einer Hexagon-Hexagon-Doppelbindung und einer dortigen Anlagerung von organischen Liganden an das C_{60} -Molekül¹ konnte die 'freie' Rotation unterbunden, die Moleküle auf diese Weise in den Kristalliten fixiert und damit Diffraktometrie-Untersuchungen gemacht werden [36]. Obwohl durch die Liganden die Symmetrie des Moleküls an der Nahtstelle ein wenig gestört ist, konnte die Struktur des Käfigmoleküls erstmals als gekappter Ikosaeder der Punktsymmetriegruppe I_h experimentell bestätigt werden.

Ein einfacherer experimenteller Zugang zu der Struktur des Fulleren mit Hilfe der Diffraktometrie besteht darin, die Rotationen des Moleküls im Festkörper auszufrieren. Diese alternative Methode bestätigt die Ergebnisse von Messungen am „Bunnyball“. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen historischen Ansatz treten hierbei allerdings keine Verzerrungen durch chemisch gebundene Liganden auf, so daß ein schärferes Streubild zu erwarten ist.

3.1.2 Elektronische Struktur

Das Rahmengeflecht der verschiedenen Fulleren-Moleküle basiert auf kovalenten, sp^2 -ähnlichen σ -Bindungen zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen, wie sie von den Sechseckstrukturen des Graphits her bekannt sind. Die Richtungen

¹Die in [36] gewählten Liganden bildeten mit dem Fulleren das Derivat $C_{60}(\text{OsO}_4)(4\text{-tert-butylpyridin})_2$, das aufgrund seiner räumlichen Form „*Bunnyball*“ genannt wurde.

der reinen sp^2 -Hybridorbitale im Graphit liegen allerdings in einer Ebene und spannen jeweils einen Winkel von 120° auf. Die π -Orbitale dieser Kohlenstoffmodifikation besitzen reinen p_z -Charakter, stehen also senkrecht von der sp^2 -Ebene ab, und bilden sich als Molekülorbital ober- und unterhalb der Ebene aus. In der Diamant-Modifikation des Kohlenstoffs sind die atomaren Orbitale zu einem sp^3 -Orbital hybridisiert, so daß sich der Tetraeder-Winkel von $109^\circ 28'$ zwischen den einzelnen Bindungen bildet.

Im Falle der Fullerene kann man sich die Käfigstruktur aus graphitischen Hexagonen zusammengesetzt vorstellen, die durch den Einbau der 12 Pentagone eine räumliche Krümmung erfahren. Die sp^x -Orbitale der Fullerene müssen daher zwischen den sp^2 - und den sp^3 -Hybridorbitalen des Graphits beziehungsweise des Diamanten eingeordnet werden. Je nach Größe des Moleküls² führt der Einbau der Fünfecke zu unterschiedlichen Beimischungen von s -artigem Charakter zu den π -Orbitalen und p -Anteilen zu den σ -Bindungen [37].

Wie mit den ^{13}C -NMR-Experimente gezeigt wurde, sind im C_{60} -Molekül alle Kohlenstoffatome äquivalent [26] und somit im Versuch ununterscheidbar. Die Beimischungen von verschiedenen π - oder σ -artigen Anteilen sind daher für alle Atome gleich. Formal bildet jedes Kohlenstoffatom zwei Einfach- und eine Doppelbindung aus, so daß alle Valenzen abgesättigt werden. Experimentell konnten in der Tat zwei Bindungstypen gefunden werden, da in Elektronen-Streuversuchen und NMR-Experimenten die Meßdaten unter der Annahme zweier leicht unterschiedlicher Bindungslängen gut angepaßt werden konnten: Die erste Bindungslänge 1,40 Å kann dabei der Doppelbindung, die zweite mit 1,46 Å einer Einfachbindung zugeordnet werden [22,38]. Die Doppelbindungen zwischen zwei benachbarten Sechsecken sind dabei aber nicht so stark lokalisiert, wie in Zeichnungen angedeutet. Vielmehr bilden die π -Elektronen eine Mesomerie-Schale um das Molekül aus und sind aufgrund der räumlichen Anordnung schwächer als die lokalisierten σ -Elektronen gebunden. Tritt ein Fulleren-Molekül mit seiner Umgebung in Wechselwirkung, so sind zunächst die π -Elektronen involviert. Insbesondere wird bei einer Kondensation der Cluster zu einem Festkörper der Überlapp der einzelnen π -Molekülorbitale die intermolekulare Wechselwirkung darstellen.

Local Density Approximation

Auf der linken Seite von Abb. 3.2 sind die molekularen Energieniveaus der π -Elektronen eines isolierten C_{60} -Moleküls dargestellt. Sie wurden mit Hilfe der Hückelmethode³ berechnet und sind mit ihrer Entartung, der Besetzung mit Elek-

²Die Größe eines Fullerenmoleküls ist, wenn man von diversen isomeren Formen bei Riesenfullerenen absieht, ein Maß für die Krümmung des Kohlenstoffgitters.

³Die Hückelmethode ist ein Spezialfall des LCAO-Verfahrens, das die π -artigen elektronischen Zustände als eine Linearkombination atomarer Orbitale ansetzt und entsprechende Elektronen-Wellenfunktionen des Gesamtsystems annimmt. Besitzen in dem betrachteten Mo-

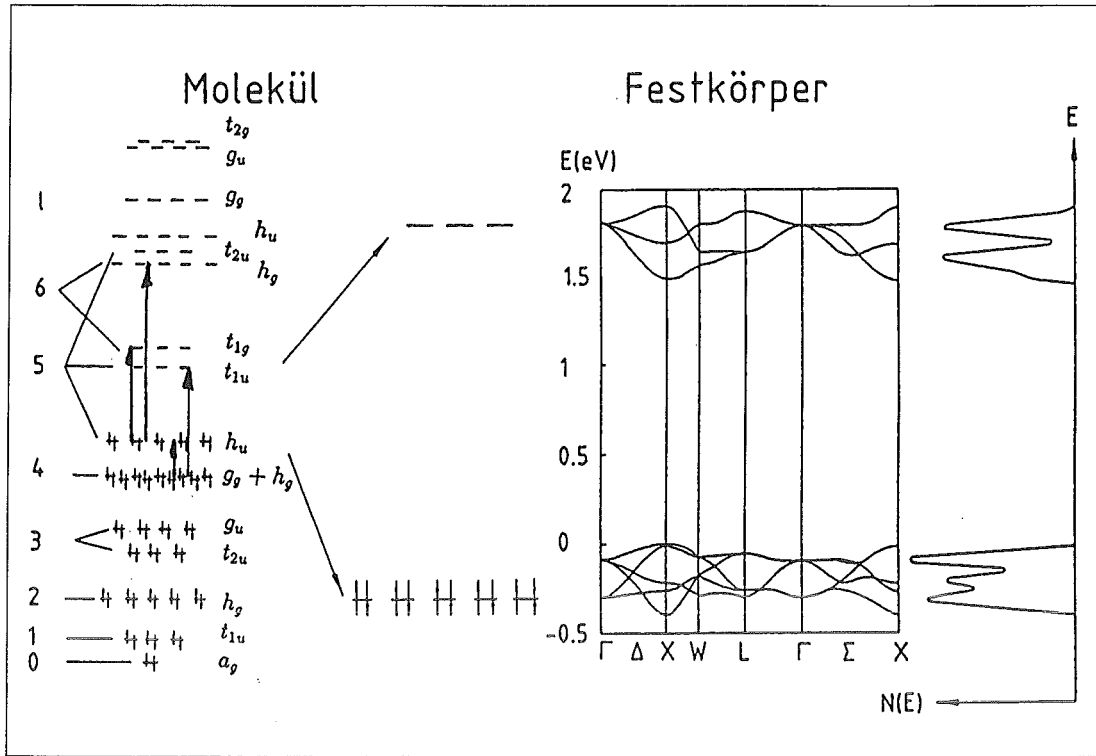


Abbildung 3.2: Im linken Teilbild ist das Energieschema der π -artigen Molekülorbitale mit dipolerlaubten Übergängen gezeigt. Die Orbitalsymmetrien sind ebenfalls angegeben [37]. Eine Ausschnittvergrößerung zeigt die energetische Lage des HOMO (h_u) und des LUMO (t_{1u}). Rechts ist die gerechnete Bandstruktur eines C_{60} -Kristalls in fcc -Struktur auf der gleichen Energieskala dargestellt (nach [40]).

tronen und der jeweiligen Symmetrie angegeben [40–42].

Aufgrund der quasi-sphärischen Struktur des Hohl moleküls und der weitgehend delokalisierten π -Elektronen kann das Energieniveau-Schema als Reihe der sphärischen Harmonischen $Y_l(\theta, \phi) = \sum a_l^m Y_l^m(\theta, \phi)$ nach Drehimpulsen entwickelt werden, die durch die Drehimpulsquantenzahl l klassifiziert werden können [40, 43]. Die Drehimpulsquantenzahlen beschreiben $(2l + 1)$ -fach gefaltete Orbitale, die teilweise entartet sind. Die Quantenzahlen sind in Abb. 3.2 neben den Energieniveaus angegeben. Das höchste besetzte Molekülorbital („highest occupied molecular orbital“, HOMO) ist fünffach entartet [40–43] und mit zehn Elektronen besetzt. Es weist eine h_u -Symmetrie auf.⁴ Das nächst höhere Niveau,

lekül das höchste besetzte und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital π -Charakter, so können mit dieser Methode qualitativ und quantitativ die Energien der Orbitale berechnet werden. Eine detaillierte Darstellung dieser Methode findet man beispielsweise in [39].

⁴Der untere Index „u“ zeigt eine ungerade Wellenfunktion für das Elektron an. Analog dazu

das niedrigste unbesetzte Molekülorbital („*lowest unoccupied molecular orbital*“, LUMO) zeigt mit t_{1u} ebenfalls eine ungerade Symmetrie. Es besitzt die gleiche Drehimpulsquantenzahl und weist drei entartete Orbitale auf.⁵ Der Übergang eines Elektrons vom HOMO in das LUMO ist im freien Molekül aufgrund der ungeraden (Teil-) Symmetrie der beiden Niveaus dipol-verboden. Die relativ große Energielücke zwischen HOMO und LUMO von ca. 2 eV im π -Elektronensystem ist für die hohe thermische Stabilität des Moleküls verantwortlich [44].

Das (LUMO+1), das energetisch als nächstes über dem LUMO liegt, gehört zu einem Zustand mit $l = 6$, hat daher eine andere Symmetrie (t_{1g}) und kann durch die Absorption eines Photons aus dem HOMO bevölkert werden.

In der Mitte von Abb. 3.2 ist der Energiebereich von HOMO und LUMO vergrößert dargestellt. Die Energieskala ist dabei an die Referenzmarken der Festkörperlösung, rechts im Bild, angepaßt. Ein direkter Vergleich der berechneten Energieniveaus zwischen isolierten und kondensierten C_{60} -Molekülen ist auf diese Weise möglich. Die Berechnungen zur festen Phase beruhen auf einem kubisch-flächenzentrierten (*fcc*) Bravais-Gitter mit einer Gitterkonstanten $a_0 = 14,2 \text{ \AA}$. Beide Parameter wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung an C_{60} -Pulver [45] bestimmt. Nach LDA-Rechnungen [40] hat die Kondensation der Moleküle zu einem Festkörper auf die energetische Lage kaum Einfluß. Der Kristall bildet – den Rechnungen zufolge – eine direkte Bandlücke aus, deren Energiebetrag bei verschiedenen Rechenmethoden variiert [40, 43]. Auch die Dispersion der beiden, aus dem HOMO und dem LUMO abgeleiteten Bänder ist sehr gering, so daß sich in diesem Fulleren Bandbreiten von $\approx 0,4 \text{ eV}$ für das besetzte und $\approx 0,5 \text{ eV}$ für das unbesetzte Band ergeben [40].⁶ Die Zustandsdichten (DOS), die die Zahl der Zustände als Funktion der zugehörigen Energie $N(E)$ ergeben, sind am rechten Bildrand von Abb. 3.2 angedeutet.

In Abb. 3.3 ist eine Messung mit Photoemission (für die besetzten Zustände) und inverser Photoemission (für die leeren Leitungsbandzustände) von Lof et al. gezeigt [46]. Die LDA-Rechnungen zeigen eine typische Abweichung mit den Daten dieser Art der Messung.

gibt es als Bezeichnung ein „g“ für gerade Wellenfunktionen.

⁵Der Zustand in C_{60} , der z.B. mit der Quantenzahl $l = 5$ beschrieben wird, spaltet in drei Bänder auf, von denen zwei dreifach und eines fünffach entartet sind. Vgl. dazu Abb. 3.2.

⁶Da im Festkörper weitgehend der molekulare Charakter der C_{60} -Cluster erhalten bleibt, werden die entsprechenden Bänder manchmal mit „HOMO“ und „LUMO“ bezeichnet, obwohl es sich hierbei nicht mehr um Molekülorbitale im strengen Sinne handelt.

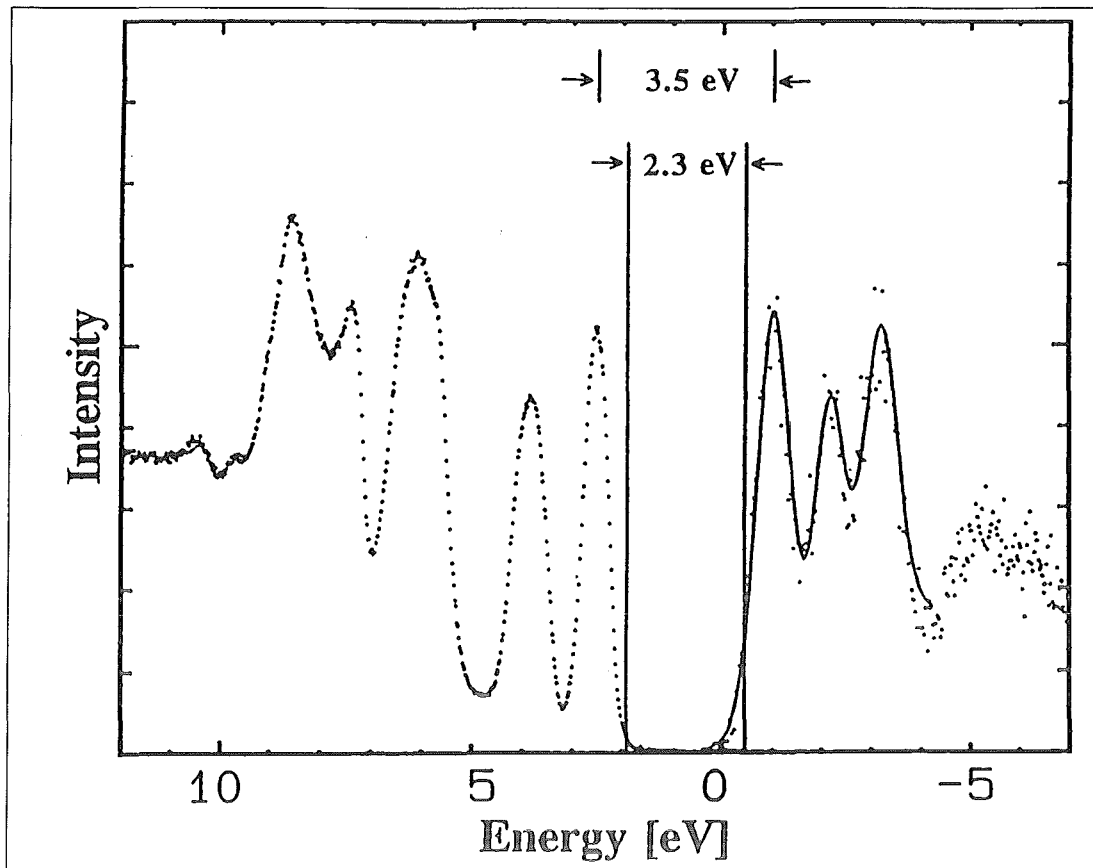


Abbildung 3.3: Auf der linken Seite sind die (besetzten) Valenzbänder des C_{60} -Festkörpers dargestellt. Die Daten wurden in Photoemission ($h\nu = 21,22$ eV) aufgenommen. Der rechte Teil zeigt eine Messung mit inverser Photoemission ($E_{kin} = 22,7$ eV), wodurch die (unbesetzten) Leitungsbänder abgebildet werden können. Die durchgezogene Linie zwischen 0 eV und -4 eV ist in dieser Darstellung allerdings lediglich ein „guide to the eye“. Die Energieskala ist auf die Fermi-Kante einer Ag-Referenzprobe bezogen. Die Bandlücke beträgt hier 2,3 eV, während die Zentren des h_u - und des t_{1u} -Bandes einen energetischen Abstand von 3,5 eV aufweisen [46].

Elektronen-Korrelation

Aufgrund der molekularen Eigenschaften des C_{60} -Festkörpers ist die Ladungsverteilung auf den Hohlmolekülen konzentriert. Die starke Coulomb-Energie der Elektronen auf einem Molekül (U), die von der räumlichen Lokalisierung herührt, wird bei der LDA nicht berücksichtigt. Die Coulomb-Energie U zwischen zwei Löchern auf einem C_{60} -Molekül konnte durch hochauflösende C_{KVV} Auger-Spektroskopie an dem Endzustand ($N - 2$) gemessen werden. Der Vergleich mit

	PES / IPES	MWC	LDA	GW [†]
E_g	2,3 eV [46] 2,5 eV [47] 2,6 eV [50]	1,85 eV [48]	1,5 eV [40] 1,04 eV [49]	2,15 eV [49]
$h_u \rightarrow t_{1u}$	3,5 eV [46, 47] 3,7 eV [50]		1,6 - 1,7 eV [49]	3,0 eV [49]
[†] Die „GW“-Approximation beinhaltet die Elektronen-Selbstenergie Σ , die sich durch die Coulomb-Abstoßung W und eine Green-Funktion G ausdrücken läßt [49, 51].				

Tabelle 3.1: Vergleich von Modellrechnungen mit experimentellen Daten zur Energie-Bandlücke und zum Abstand der Zentren von „HOMO“ zum „LUMO“ im C₆₀-Festkörper (mit fcc-Struktur).

dem selbst-gefalteten Valenzband-PES $((N - 1) \otimes (N - 1))$ zeigt die gleichen Strukturen, wenn dieses um einen Betrag von $\Delta E = U = 1,4 - 1,6$ eV verschoben wird [46, 52]. Diese Energie ist damit etwa dreimal so groß wie die Bandbreite des C₆₀-Fullerits aus LDA-Berechnungen [53]. Aus dem Grunde stellt sich die Frage, ob die Fullerite hinreichend gut durch LDA-Berechnungen dargestellt werden oder ob andere Methoden, die diese starke Korrelation explizit berücksichtigen, besser geeignet sind (z.B. das degenerierte Hubbard-Modell in [54]).

3.2 Der „Rugbyball“ C₇₀

3.2.1 Geometrische Struktur

In Abb. 3.1(b) ist das zweit-stabilste Fulleren, das C₇₀, angedeutet. Es ist aus 70 Kohlenstoffatomen zusammengesetzt, die auf der Hülle eines Rotationsellipsoides sitzen. Die Geometrie des Moleküls ergibt sich, wenn zwei halbkugelförmige C₆₀-Fragmente mit einem zusätzlichen äquatorialen Ring aus Sechsecken ergänzt werden, so daß eine neue, geschlossene Hohlstruktur entsteht.⁷ An den beiden Polen stehen dabei zwei Fünfecke senkrecht auf der fünfzähligen Symmetrieachse. Damit stellt C₇₀ das einfachste nicht-sphärische Käfigmolekül aus Kohlenstoff dar. Wie Messungen der magnetischen Kernresonanz (NMR) zeigen, gibt es fünf, inäquivalente Positionen für die Kohlenstoffatome: Im NMR-Signal tauchen fünf Peaks auf, deren Resonanzverschiebungen und das relative Intensitätsverhältnis von 1:1:2:2:1 unmittelbar der Symmetriegruppe D_{5h} zugeordnet

⁷Die reale C₇₀-Entstehung in einem Lichtbogen ist noch nicht geklärt; wahrscheinlich folgt sie nicht der obigen Konstruktionsvorschrift.

werden können [26, 28, 55]. Es ist daher möglich, seine Gestalt mit zwei Hauptachsen, einer „*Längsachse*“ und einer „*Querachse*“, zu beschreiben. Die Inäquivalenz der 70 Kohlenstoffatome bei diesem Fulleren ergibt sich auch aus theoretischen Berechnungen [56, 57]. Die räumliche Ausdehnung des Moleküls in Richtung der Längsachse ist in quanten-chemischen Berechnungen zu 7,966 Å und in der Äquatorebene zu 7,092 Å (dem Durchmesser eines C_{60} -Clusters) berechnet. Die Bindungslängen zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen liegen bei dieser Rechnung in einem Bereich von 1,364 Å („Doppelbindung“) bis 1,486 Å („Einfachbindung“) [58].

Die nahezu freie Rotation der Moleküle im Festkörper, wie sie beim C_{60} beobachtet werden kann [34], ist durch die reduzierte Symmetrie des Käfigs eingeschränkt. Die Bewegungsfreiheit hängt aber ebenso von der Temperatur der C_{70} -Probe ab, weil bei Abkühlung einzelne Rotationsfreiheitsgrade sukzessive ausfrieren. So zeigen NMR-Experimente teilweise anisotrope Rotationen des C_{70} -Moleküls in der kondensierten Phase: Oberhalb von etwa 300 – 400 K sind die Moleküle in der Lage, um die Längs- und auch die Querachse isotrop zu rotieren, so daß das einzelne Molekül effektiv sphärisch wird und daher eine *fcc*-Struktur für das Kristallgitter energetisch am günstigsten ist. Kühlt man die Probe ab, so friert im Bereich von 100 – 300 K zunächst die Rotation um die Querachse ein. Die Rotation um die Längsachse bleibt jedoch erhalten. Durch einen Phasenübergang 2. Ordnung geht der Kristall in eine *hcp*-Struktur über. Wird der Kristall noch weiter abgekühlt, so wird eine triklone Phase energetisch bevorzugt [35, 56, 59].

3.2.2 Elektronische Struktur

In Abb. 3.4 sind auf der linken Seite die Energieschemata der isolierten Moleküle C_{60} und C_{70} miteinander verglichen. Die Rechnung basiert auf der Hückelmethode, mit deren Hilfe die Energiewerte der verschiedenen Orbitale und deren Entartungsgrad ermittelt wurden [60]. Im Diagramm sind diese Angaben durch die vertikale Anordnung beziehungsweise durch eine entsprechende Anzahl von Strichen dargestellt. Entsprechend der höheren Entartung treten die Zustände bei C_{60} nur bei wenigen, diskreten Energien auf. Durch eine derartige Rechnung kann erklärt werden, warum die Valenzbandspektren von C_{60} sehr starke Strukturen aufweisen, die bei einer C_{70} -Probe wesentlich schwächer ausgeprägt sind.⁸ Solche Spektren sind in Kapitel 5 auf Seite 39 gezeigt.

Den angedeuteten Strukturreichtum der Energieverteilungen für die beiden Fullerene zeigen auch Rechnungen, die auf einer LDA-Methode beruhen. Die Ergebnisse sind im rechten Teil von Abb. 3.4 dargestellt (nach [61]). Um die Theorie mit dem Experiment vergleichen zu können, sind die Energieeigenwerte der

⁸Aufgrund der begrenzten Energieauflösung im Photoemissions-Experiment, sowie diverser Verbreiterungsmechanismen werden die Strukturen in einer EDC im Falle des C_{60} besser aufgelöst als bei C_{70} . Das Spektrum erscheint daher „strukturreicher“ zu sein.

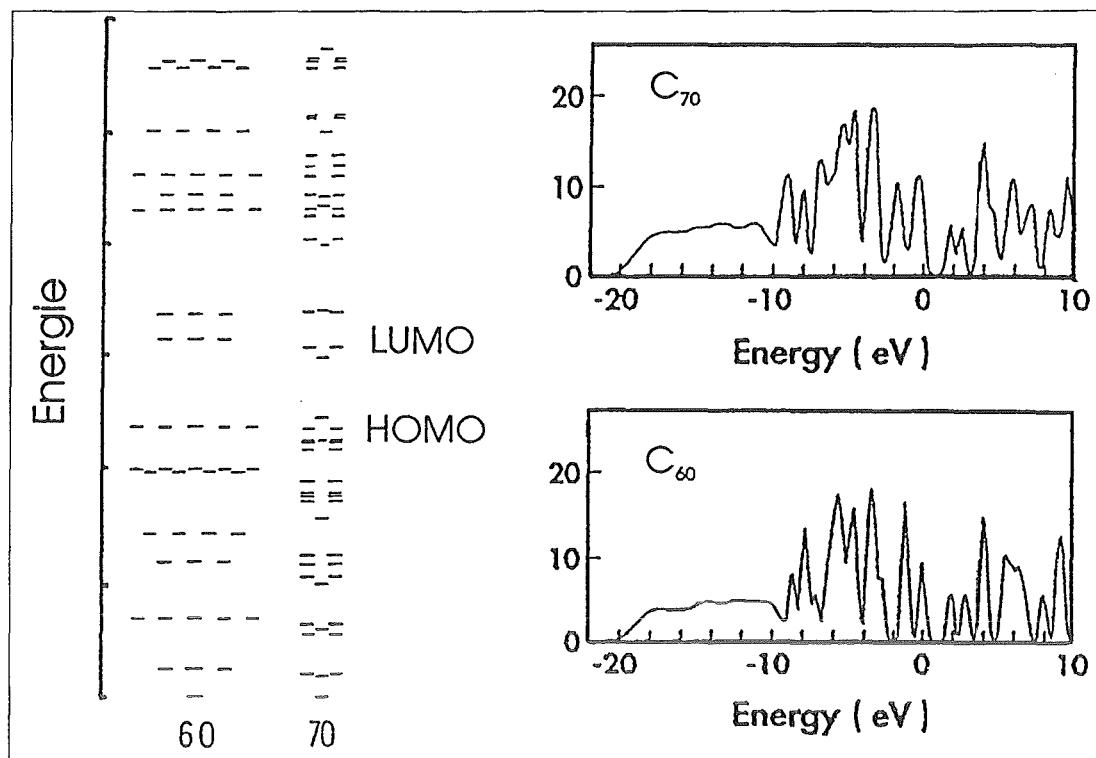


Abbildung 3.4: Auf der linken Seite sind die Energien der Molekülorbitale von C_{60} und von C_{70} gezeigt. Die Energiebeträge und Entartungsgrade (Zahl der Striche) stammen von einer Rechnung gemäß Hückelmethode [60]. Rechts sind berechnete Zustandsdichten der beiden Fullerene als isolierte Moleküle dargestellt (nach [61]).

molekularen Zustände mit einem Gauß-Profil der Breite 0,5 eV gefaltet und anschließend aufaddiert. Als Resultat ergeben sich Zustandsdichten, die mit experimentellen Photoemissionsdaten verglichen werden können. Im direkten Vergleich zum C_{60} weist die LDA-Rechnung für C_{70} genauso viel Struktur auf, was nach der Hückelmethode nicht erwartet (siehe Abb. 3.4) und im Experiment auch nicht gefunden wird (vgl. Kapitel 5).

Die angeführten Rechnungen zeigen im Vergleich mit Experimenten, daß die Fullerite schwach gebundene Festkörper sind, deren Käfigmoleküle nur Van-der-Waals-Bindungen miteinander eingehen. C_{60} bildet bei der Kondensation aus der Gasphase dabei eine *fcc*-Struktur aus, in der die einzelnen, quasi-sphärischen Moleküle isotrop rotieren können. Beim ellipsoidalen C_{70} hängt die Kristallstruktur, wie oben beschrieben, wesentlich von der Temperatur ab.

Die erlaubten Dipol-Übergänge in einem C_{70} -Molekül sind in Abb. 3.5 skizziert. Neben den dipol-erlaubten Übergängen sind auch die Symmetrien der jeweiligen Orbitale angegeben. Wie ebenfalls dieser Abbildung entnommen werden

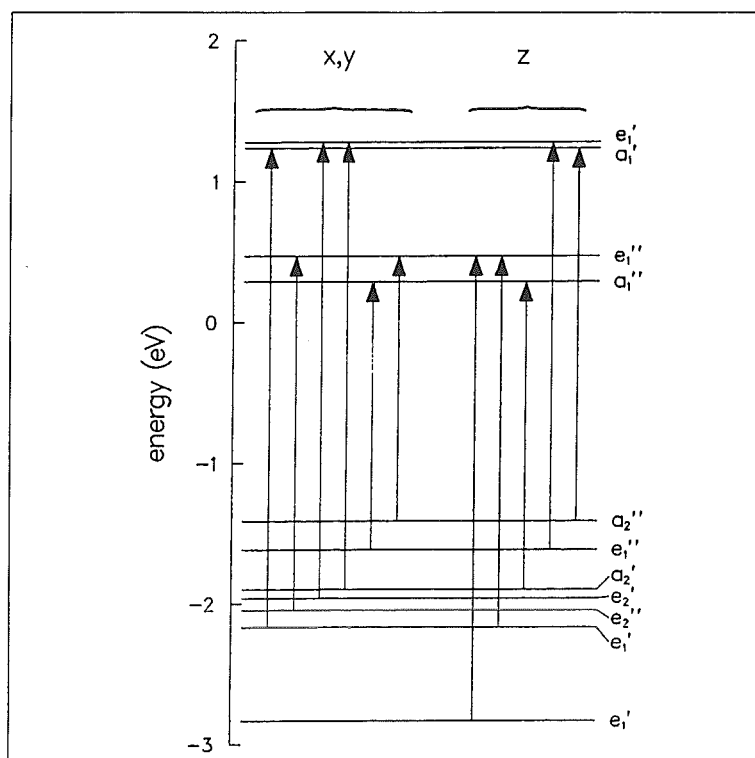


Abbildung 3.5: Orbitalschema eines C_{70} -Moleküls mit eingezeichneten, dipol-erlaubten Übergängen. Zu den einzelnen MOs sind die entsprechenden Symmetrien angegeben. Die Bezeichnungen „X,Y“ und „Z“ zeigen Übergänge an, die angeregt werden, wenn das Licht senkrecht zur Äquatorebene des Moleküls (X,Y) oder parallel zu ihr (Z) eingestrahlt wird [62].

kann, resultieren aus der asphärischen Gestalt des C_{70} je nach Richtung des einfallenden Lichtes in einkristallinen Proben unterschiedliche Übergänge bei einer optischen Anregung. Die berechnete Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus („HOMO-LUMO-Gap“) beträgt nach der quanten-chemischen Rechnung 1,7 eV [62], wobei beide Orbitale die gleiche Symmetrie besitzen. Ein direkter Dipolübergang vom HOMO in das LUMO ist im freien Molekül dieser Rechnung zufolge verboten. Im Kapitel 5 auf Seite 39 werden die Ergebnisse von experimentellen, elektronischen Anregungen im C_{70} -Film vorgestellt.

Kapitel 4

Experiment

4.1 Einführung

Das Experiment wird unter den Bedingungen eines Ultra-Hochvakuum (UHV) mit einem Basisdruck von unter $P = 6,0 \times 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Das UHV-System, das in Abb. 4.1 gezeichnet ist, besteht aus einer Meßkammer, in der die Zwei-Photonen Photoemission mit Hilfe eines Ti:Saphir-Lasersystems und die UPS mit einer Helium-Resonanzlampe (die Hauptlinie dieser Lichtquelle hat eine Photonenenergie $h\nu = 21,22$ eV) durchgeführt wurde. Diese hochenergetischen Photonen können sowohl für Messungen an Fulleren-Filmen, als auch zur Charakterisierung des Detektorsystems an Fermikanten der metallischen Substrate eingesetzt werden. Die emittierten Photoelektronen werden mit einem kommerziellen Energieanalysator¹ energieselektiv nachgewiesen.

Der untere Teil dieser Vakuumkammer ist verbreitert und mit einer Magnetfeldabschirmung versehen. Hierin soll in einer Ausbaustufe des Experiments ein drehbarer, hemisphärischer Analysator zur winkelaufgelösten Detektion in vacuo eingesetzt werden. Der Akzeptanzwinkel dieses zweiten Spektrometers beträgt $2,5^\circ$ [63].

Die Probenpräparation geschieht in einer Kammer, die durch ein Ventil von der Meßkammer abgeschottet werden kann. Dieser Rezipient ist mit einem horizontalen Proben-Transfersystem und den üblichen Geräten zur Oberflächenreinigung, -präparation und -charakterisierung ausgerüstet. Zur Reinigung und zur Präparation stehen eine Sputter-Kanone, verschiedene Verdampfer für C_{60} , C_{70} , Alkali-Metalle etc., ein Schwingquarz-Monitor, diverse Probenheizungen mit entsprechenden Thermoelementen, ein LEED/Auger-System und ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Verfügung. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, mit Hil-

¹Der eingesetzte hemisphärische Analysator *EA 200* der Firma Leybold/Heraeus hat einen mittleren Sphärenradius von 150 mm bei einem Abstand der beiden Halbkugeln von 80 mm.

fe einer Kühlfalle den Restdruck im UHV-System kurzzeitig auf $0,9 - 1,0 \times 10^{-10}$ mbar zu senken.

Durch ein Transfersystem können Proben in eine kleine Schleusenkammer gebracht werden und dort mit relativ wenig Aufwand ausgeschleust oder andere Proben eingeschleust werden.

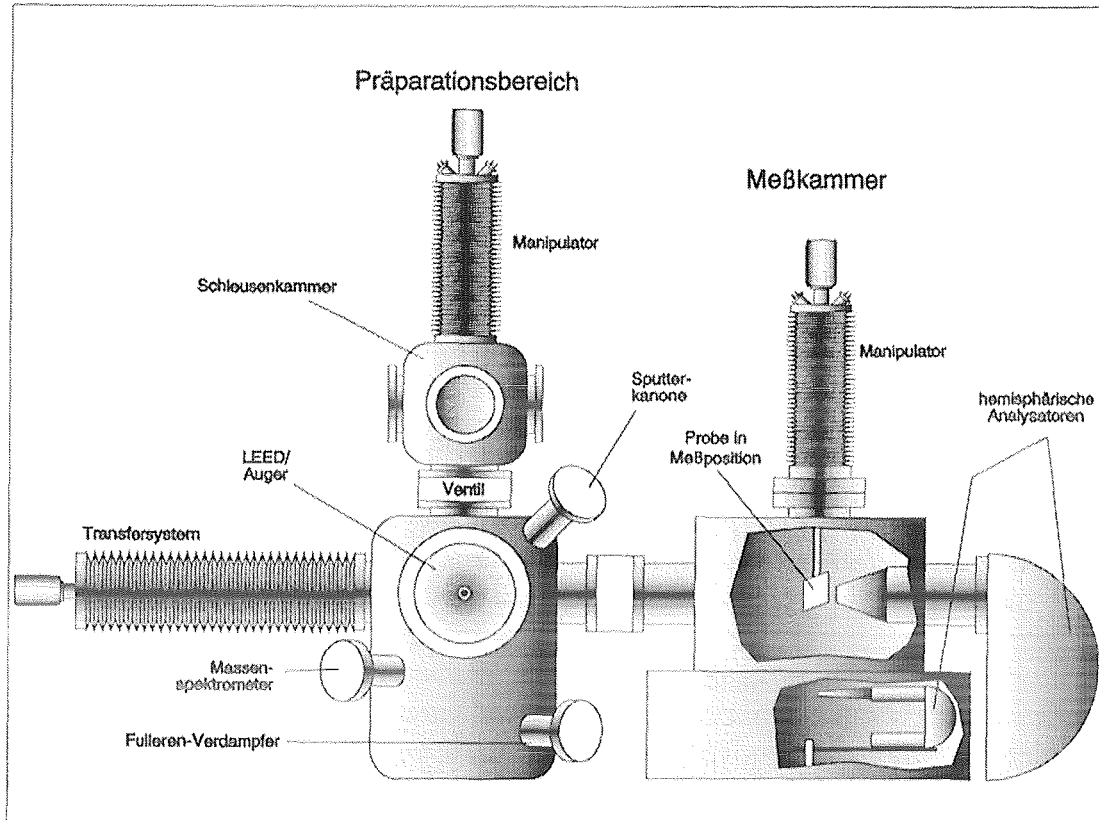


Abbildung 4.1: Das UHV-System besteht aus mehreren Einzelkammern, mit deren Hilfe neue Probenträger eingeschleust, in dem darunter liegenden Rezipienten präpariert, in den rechten Teil, die eigentliche Meßkammer, transferriert und dort mit der Zwei-Photonen Photoemissions-Technik oder mit einer Helium-Gasentladungslampe untersucht werden können.

Der optische Aufbau, der für das Zwei-Photoemissions-Experiment benötigt wird, ist in Abb. 4.2 skizziert. Die Gesamtlänge der optischen Wege beträgt ca. 3 m, wobei die einzelnen Teilwege bis auf wenige Mikrometer genau in ihrer Länge einjustiert werden müssen.

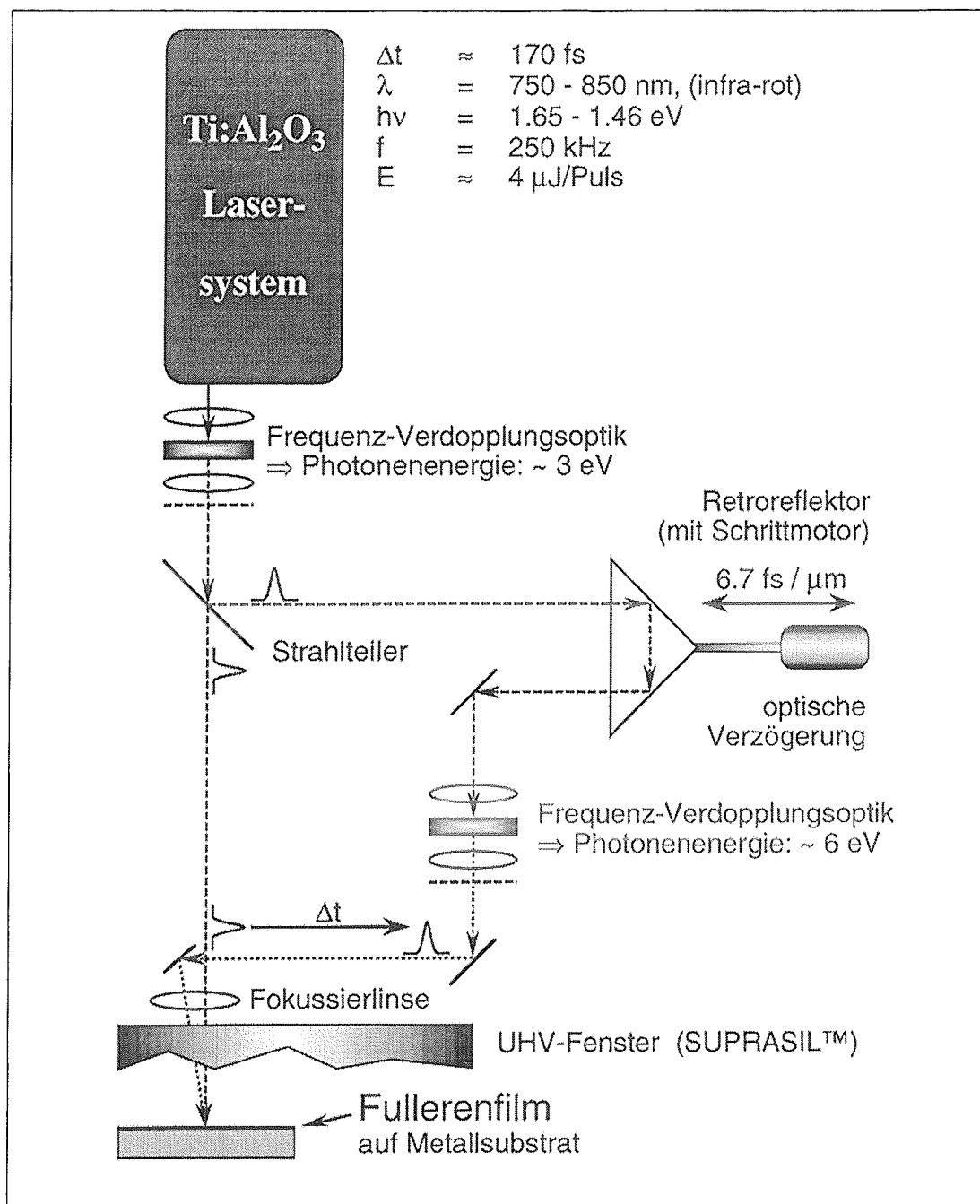


Abbildung 4.2: Die Photonen werden in einem Ti:Saphir-Lasersystem erzeugt und anschließend in einem nichtlinearen optischen Schritt in ihrer Frequenz verdoppelt. Der resultierende Laserstrahl wird in zwei Teilstrahlen unterteilt, von denen der erste direkt auf die Probe fokussiert wird. Der zweite Anteil wird durch eine geometrische Verlängerung des optischen Weges zeitlich verzögert, ein weiteres mal in der Frequenz verdoppelt und danach auf denselben Punkt auf der Probenoberfläche im UHV fokussiert.

Die ultrakurzen Laserpulse, die für das Zwei-Photonen Photoemissionsexperiment benötigt werden, kommen von einem Ti:Saphir-Lasersystem. Die emittierte Wellenlänge des Lasers ist im Bereich von 750 – 850 nm durchstimmbar. Die entsprechende Photonenenergie liegt damit zwischen 1,46 eV und 1,65 eV. Die Pulsdauer beträgt 150 – 170 fs. Die Repetitionsrate des Lasersystems kann zwischen 10 kHz und 300 kHz gewählt werden. Bei 250 kHz erreicht das System eine Pulsenergie von etwa 4 μJ /Puls. Allerdings steht aufgrund weiterer „technischer“ Randbedingungen, wie z.B. eine Limitierung durch das optische Verhalten der Frequenz-Verdopplungskristalle, nicht die gesamte Bandbreite des Lasersystems für die 2PPE zur Verfügung.

f-sec Ti:Saphir-Laser	
optische Pumpleistung (Ar-Ionenlaser)	22 W, aufgeteilt in 8 W für Oszillator und 14 W für Verstärker
Pulsenergie	$\approx 4 \mu\text{J}/\text{Puls}$
Zahl der Photonen [†]	$\approx 1,61 \times 10^{13}/\text{Puls}$ $\approx 4,03 \times 10^{18}/\text{s}$
Pulsbreite	$\approx 150 - 170 \text{ fs}$
Wellenlängenbereich	750 – 850 nm
Energiebandbreite	1,46 – 1,65 eV
Repetitionsrate	10 – 300 kHz
mittlere Ausgangsleistung	$\approx 1 \text{ W}$
[†] am Emissionsmaximum bei $\lambda = 800 \text{ nm}$	

Tabelle 4.1: Kenngrößen des Ti:Saphir-Lasersystems

Abgesehen von den Alkalimetallen weisen die meisten Festkörper Austrittsarbeiten von deutlich mehr als 3,5 eV auf [64]. Um ein Elektron aus einem Kristall zu photoemittieren, sind mit dem oben beschriebenen Lasersystem mindestens drei Photonen pro Elektron nötig. Da in einem Mehrteilchenprozeß aus statistischen Gründen die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses mit dem Quadrat der Anzahl der beteiligten Teilchen abnimmt, sind bei einer „3PPE“ Intensitäten in den Spektren nicht zu erwarten.²

Um diesen Engpaß zu umgehen, werden die Photonen des Lasers zunächst mit einem β -Bariumborat-Kristall (BBO) optisch frequenzverdoppelt, so daß die

²Die Wahrscheinlichkeit für eine Photoemission erniedrigt sich obendrein aus physikalischen Gründen drastisch. Fußnote 2 auf Seite 12 gilt für eine „3PPE“ entsprechend.

„zweite Harmonische“ („*second harmonic*“, SH) des Laserlichtes mit einer doppelten Photonenenergie resultiert. Dem Verfahren liegt ein nichtlinearer Respons des Kristalls auf sehr hohe Lichtintensitäten zu Grunde, der im Anhang B.4 auf Seite 109 beschrieben wird. Durch die Erzeugung der zweiten Harmonischen kann der Anregungsprozeß mit Photonen in einem Energiefenster von 2,92 – 3,30 eV durchgeführt werden. Die Wellenlängen dieser „blauen“ Photonen liegen zwischen 375 – 425 nm. Die Effizienz des ersten Frequenzverdopplungsschrittes liegt bei etwa 30%, so daß 300 mW in der optischen Oberwelle für das Experiment zur Verfügung stehen. Die Zahl der Photonen/Puls beträgt ca. $2,42 \times 10^{12}$.

Bei den meisten Materialien reichen solche Photonen immer noch nicht aus, um eine konventionelle (Ein-Photonen) Photoemission zu verursachen. Dennoch ist die Wahrscheinlichkeit eines Zwei-Teilchen-Prozesses erheblich höher, so daß sogar an Kupfer Photoemission durchgeführt werden konnte.³ Durch den Einsatz zweier Photonen kann eine Zeitauflösung in das Experiment involviert werden. Dazu wird der blaue Laserstrahl mit einem handelsüblichen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen geteilt.⁴ Das Teilungsverhältnis kann allerdings für verschiedene Anwendungen unterschiedlich gewählt werden:

1. Bei einer *Autokorrelation* werden die Laserpulse mit sich selbst abgetastet (siehe Anhang A.5). Dazu teilt man den Laserstrahl in zwei Teilstrahlen mit ähnlicher Intensität auf. Wegen derselben Photonenenergie in beiden Strahlen ergibt sich ein symmetrisches Signal als Funktion des Zeitversatzes, das eine Faltung der beiden Strahlprofile und der Zeitcharakteristik der Probe darstellt. Um die Laserpulslänge zu bestimmen, ist es zweckmäßig, Proben mit hohen Elektronenbeweglichkeiten (z.B. Metalle) zu verwenden. Die Signalverbreiterung durch den Festkörper gestattet somit, die Pulsdauer am Ort der Probe nach oben abzuschätzen.
2. Mit zwei gleich intensiven Strahlen und einer festen Photonenenergie in beiden Teilstrahlen kann ein Autokorrelationsexperiment auch als zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoemission betrieben werden. Dabei nutzt man die Verbreiterung des Autokorrelationssignals aus, die wegen der Lebensdauern angeregter Elektronen der Probe in der Faltung auftaucht. Durch eine mathematische Entfaltung des Signals gewinnt man bei bekannter Pulslänge Informationen über das Relaxationsverhalten der Probe. Einzelne Relaxationsschritte der Ladungsträger können dabei allerdings nicht aufgelöst werden. Aufgrund derselben Photonenenergie in beiden Teilstrahlen ergibt sich hier ebenfalls ein symmetrisches Signal als Funktion des Zeitversatzes.

³Die Austrittsarbeit von Kupfer liegt bei 4,4 eV (nach [64]), so daß hier definitiv zwei Photonen pro Elektron notwendig sind.

⁴Wie in Gleichung (B.21) auf Seite 111 ersichtlich, wächst die Intensität der zweiten Harmonischen mit dem Quadrat der Intensität der Fundamentalwelle. Um eine maximale Ausbeute an optischer Oberwelle zu haben, muß der Laserstrahl zuerst frequenzverdoppelt werden, bevor er in zwei Teilstrahlen gesplittet wird.

3. Im Gegensatz zu der indirekten Methode, über die Verbreiterung des Autokorrelationssignals die Lebensdauer der angeregten Zustände zu bestimmen, verfügt man bei einer *Kreuzkorrelation* über zwei unterschiedliche Photonenenergien in den beiden Strahlen und erhält auf diese Weise einen direkten Zugang zu den Relaxationsraten. In diesem Falle muß eine weitere nichtlineare Oberwellenerzeugung implementiert werden. Ein Teilungsverhältnis nahe an 10:90 ist notwendig, um hinreichend Intensität für die zweite Frequenzverdopplung zur Verfügung zu haben. Mit dem zweiten Strahl können die angeregten Elektronen photoemittiert werden. Das erwartete Signal ist nicht mehr symmetrisch bezüglich des Zeitnullpunktes.

Bei der dritten Applikation wird der schwächere Pumpstrahl durch eine invariable Verlängerung des optischen Weges soweit verzögert, daß mindestes eine Koinzidenz beider Pulse erzielt werden kann. Der zweite Teilstrahl kann relativ zum Pumpstrahl zeitlich verschoben werden. Dies geschieht durch eine geometrische Verlängerung oder Verkürzung des optischen Weges mit einer mikromechanischen Verschiebebühne. Sie trägt einen Retroreflektor und wird vom Meßrechner gesteuert. Ist der variable Weg kürzer als der für den Pumpstrahl, so kommt der Probe-Puls früher im Fokus an. Die Probe kann im Grundzustand untersucht werden. Bei Zeitgleichheit ist der Zustand der höchsten Anregung sichtbar, der dann in Abhängigkeit des Zeitversatzes zwischen beiden Teilstrahlen abklingt. Durch die Verlängerung des optischen Weges für den Probe-Strahl können die Relaxationen der angeregten Elektronen in der Probe direkt beobachtet werden.

In den beschriebenen Fällen wird die Kenntnis der geometrischen Weglängenänderung genutzt, einen äußerst sensitiven Zeitversatz der Pulse zu erhalten. Die Feinabstimmung ist derart empfindlich, daß die Mechanik nicht die Zeitauflösung limitiert: Durch den Einsatz eines Schrittmotors, der 1000 Schritte/mm zuläßt, ist eine „mechanische“ Zeitauflösung von $6,6 \text{ fs}/\mu\text{m}$ realisierbar. Eine solche Präzision kann problemlos realisiert werden.

Die eigentliche Zeitauflösung im Experiment ist — wie gerade angedeutet — nicht durch die Genauigkeit der mechanischen Verschiebung begrenzt. Der Laserpuls hat selbst eine endliche Breite, die die Genauigkeit der Messung bestimmt. Die zeitliche Pulsbreite, die am Ausgang des Laserverstärkers je nach Güte der Kompression 150 – 170 fs beträgt, verändert sich bei der Propagation durch optische Medien (Linsen, Frequenzverdopplungskristalle, Strahlteiler, Filter, UHV-Fenster etc.). Grund hierfür ist die große Frequenz-Bandbreite eines ultrakurzen Laserpulses (vgl. Gl. A.3) und die Gruppengeschwindigkeits-Dispersion (GVD), der Licht beim Durchgang durch Materie unterliegt. Die Pulsweite des Laserstrahls muß daher zuerst am Ort der Probe gemessen werden. Das Verfahren wird weiter unten im Detail beschrieben (Anhang A.5). Am Ort der Probe, d.h. hinter allen genannten dispersiven Elementen, haben wir eine Pulsbreite von 390 fs erzielt.

Die benötigte Frequenzverdopplung im retardierten Teilstrahl bei Kreuzkorrelationen wird durch den Einsatz eines zweiten BBO-Kristalls bewerkstelligt, der die vierte Harmonische (FH) mit einer Photonenenergie von $5,76 \text{ eV} \leq 4\omega\hbar \leq 6,20 \text{ eV}$ liefert.⁵ Der Wellenlängenbereich wird durch die Erzeugung der FH aufgrund optischer Eigenschaften des BBO-Kristalls weiter eingeschränkt, so daß ein Wellenlängen-Fenster von ca. 800 – 860 nm in der Fundamentalwelle resultiert.

4.2 Probenpräparation

Als Substrat für die aufzudampfenden Filme wird polykristallines Kupfer verwandt. Durch die Wahl von Kupfer als Trägermaterial ist ein guter elektrischer Kontakt zum Probenaufnehmer gegeben. Dieser ist gegen das Massopotential des UHV-Systems isoliert, so daß ein definiertes elektrisches Probenpotential angelegt werden kann. Durch die Veränderung der kinetischen Energie der Photoelektronen mit Hilfe eines Probenpotentials ist es möglich, den optimalen Transmissionsbereich des Spektrometers zu nutzen, da die Detektionswahrscheinlichkeit eine Funktion der Elektronenenergie ist.⁶ Das elektrische Potential der Proben während der 2PPE-Messungen betrug –10 V gegen Masse. Die Proben waren dagegen geerdet, wenn mit der Helium-Resonanzlampe gemessen wurde.

Der Probenträger wird, bevor er mit dem eigentlichen Probenmaterial bedampft wird, zunächst mechanisch poliert, um eine möglichst glatte und isotrope Oberfläche zu gewährleisten. Nach einer ersten Reinigung und Einschleusung in das UHV-System wird die Oberfläche auf atomarer Skala durch Sputtern ein weiteres Mal gereinigt, so daß der elektrische Kontakt zum Film gewährleistet ist. Für das Sputtern wird Argon eingesetzt, dessen Ionen mit 1 keV kinetischer Energie unter einem Winkel von etwa 20° zur Oberflächennormalen auf die Probe geschossen werden. Während dieses Reinigungsprozesses wird die Probe auf einer moderaten Temperatur (150 – 250°C) gehalten. Um einen Fullerenfilm vom Substrat zu entfernen, erweist es sich als zweckmäßig, den Probenträger in einem ersten Schritt auf etwa 700°C hochzuheizen. Als Folge dessen dampft der Film innerhalb einiger Minuten vollständig ab und wird nicht zuvor durch das Bombardement mit den Ar⁺-Ionen zu haftendem Graphit zerschlagen.

Die Fullerene stammen in Pulverform von der Firma *Materials & Electrochemical Research Corporation* (MER), Tucson, Arizona, und enthalten in der

⁵In der zweiten Konversionsstufe muß man einen Kompromiß zwischen hoher Intensität an UV-Strahlung und niedriger Pulsverbreiterung durch GVD finden. Da optische Frequenzvervielfachung unter anderem auch von der Kristalldicke abhängt, die GVD aber zu kurzen Wellenlängen (und damit auch die zeitliche Pulsverbreiterung) deutlich zunimmt, ist der zweite BBO lediglich 200 µm dick.

⁶Der Analysator *EA 200* ist für eine XPS-Anlage konzipiert und daher für sehr schnelle Elektronen optimiert. Er wird bei der Zwei-Photonen Photoemission zur Detektion sehr langsamer Photoelektronen eingesetzt.

Regel minimale Reste an Lösungsmittel. Im Falle von C_{60} hat das C_{60} -Pulver eine spezifizierte Reinheit von 99,95+%. Die Reinheit des C_{70} ist mit 98+% vom Hersteller angegeben.

Als Ofen für das Aufdampfen von Fullerenfilmen werden Tantal-Schiffchen eingesetzt, in die das pulverförmige Probenmaterial eingebracht wird. Durch einen elektrischen Strom von etwa 25 – 26 A, der durch das Ta-Blech fließt und dessen Stärke von dem individuellen Schiffchen abhängt, wird der Verdampfer aufgeheizt, so daß Temperaturen im Bereich von 550 – 650°C eingestellt werden können. Durch eine kleine Öffnung in dem Verdampfer wird das Material kegelförmig in das Vakuum emittiert. Die Temperatur kann dabei mit Hilfe eines angepunkteten NiCr:Ni-Thermoelementes kontrolliert werden. Der Druck im UHV-Rezipienten steigt während der Evaporation auf 1×10^{-8} mbar an. Die Aufdampfraten, die bei dieser Konstellation eingestellt werden können, liegen bei 2 Å/min, so daß beispielsweise nach etwa 4 Minuten eine Monolage C_{60} auf das Substrat aufgebracht ist. Die Dampfrate des Tantalschiffchens wird vor und nach der Probenpräparation mit dem Quarz-Monitor kontrolliert, nachdem der Verdampfer sein thermisches Gleichgewicht gefunden hat. Die Filmdicken für C_{60} und C_{70} der vorgestellten Messungen betragen 100 – 150 Å. Die elektronischen Zustände der polykristallinen Fullerenfilme sind daher durch die Volumeneigenschaften des Materials bestimmt.

4.3 Elektronen-Analyse

Zur Elektronenanalyse wird bei dem beschriebenen Experiment der *EA 200*, ein hemisphärischer Analysator der Firma LEYBOLD/HERAEUS eingesetzt. Er besteht aus einem Linsensystem für Elektronen, einer Blendenanordnung im Strahlengang der Elektronen, der energie-dispersiven Hemisphäre und nachgeschalteten Channel Plates. Alle Komponenten sind in ein UHV-kompatibles Gehäuse eingebaut und an kritischen Stellen mit einer Abschirmung gegen Magnetfelder ausgestattet.

Das Linsensystem des Spektrometers bildet die Elektronen, die vom Brennpunkt des Lasers auf der Probenoberfläche in das Vakuum emittiert werden, durch eine Blendenanordnung auf den Eintrittsspalt der Hemisphäre ab. Durch Einstellungen der Blenden lassen sich verschiedene Akzeptanz-Winkel und Detektionsflächen auf der Probe wählen, so daß die Orts- und Winkel-Auflösung des Spektrometers an die jeweiligen Anforderungen in gewissen Grenzen angepaßt werden können. Für diese Arbeit wurde eine Detektionsfläche von $4 \times 7 \text{ mm}^2$ und ein Akzeptanzwinkel von 8° gewählt. Das Licht fiel unter einem Winkel von etwa 70° zur Oberflächennormale ein, wohingegen die Photoelektronen in normaler Emission gemessen wurden.

Der Analysator kann in zwei verschiedenen Betriebsarten arbeiten: Einerseits kann er mit einer konstanten absoluten Energieauflösung ($\Delta E = \text{konstant}$) oder andererseits mit einer festen relativen Energieauflösung ($\Delta E/E = \text{konstant}$) eingesetzt werden. Die beiden Einstellungen entsprechen einer festen Durchgangsenergie bzw. einem festen Verzögerungsverhältnis des vorderen Linsensystems.

Die elektrostatische 180°-Ablenkungseinheit separiert die Photoelektronen in ihrer kinetischen Energie, da die Elektronen in dem Halbkugelkondensator einer radialen Energiedispersion unterliegen. Ein ortsauflösender Vielkanalzähler, der hinter der Austrittsebene angebracht ist, ermöglicht eine Elektronendetektion bei verschiedenen, simultan gemessenen Energien. Die ankommenden Elektronen werden mit Hilfe von Sekundärelektronenvervielfachern verstärkt und anschließend elektronisch als Impulse in jedem einzelnen Kanal gezählt. Zwischen benachbarten Kanälen besteht ein Energieunterschied, der eine Funktion des geometrischen Abstandes der verfügbaren Kanäle und der eingestellten Durchgangsenergie ist. Wird mit dem *EA 200* eine EDC aufgenommen, so zählt der Detektor bei einer bestimmten Energie für die vorgewählte Meßzeit die verstärkten Photoelektronen, stellt das neue elektrostatische Potential für die nächste Soll-Energie ein, verfährt also das Betrachtungsfenster um eine Kanalbreite, und registriert die Elektronen an der nächsten Position. Die Zählrate in Kanal $n + 1$ der neuen Messung wird anschließend in dem nachgeschalteten Addierwerk zu der Zahl aus Kanal n der vorangegangenen Messung hinzuaddiert. Auf diese Weise besteht eine EDC de facto aus 18 einzelnen, aufaddierten Spektren. Durch dieses Verfahren kann das Signal-Rausch-Verhältnis effizient verbessert bzw. die Meßzeit reduziert werden.

Die experimentelle Energieauflösung des Spektrometers wurde mit Hilfe der Helium-Resonanzlampe an der Fermikante einer sauberen Gold-Probe bestimmt. In Abb. 4.3 ist eine solche Meßkurve dargestellt, aus der die Daten durch Fit-Programme ausgewertet wurden. Diese Breite besteht hauptsächlich aus zwei Beiträgen: Zum einen mißt ein Spektrometer wegen seiner endlichen Energieauflösung eine Normalverteilung dieser diskreten Energie, was zu einer „technischen“ Verbreiterung führt, zum anderen ist die Fermikante wegen der Temperatur der Probe „physikalisch“ verbreitert.

Legt man als mögliche Definition der Breite einer Fermikante die FWHM ihrer Ableitung zu Grunde, so ergibt sich eine physikalische Verbreiterung, die proportional zu der absoluten Temperatur T wächst. Sie beträgt hierbei, wie eine kurze Rechnung zeigt, $2 \cdot \ln(3 + \sqrt{8}) \cdot k_B T \approx 3,525 \cdot k_B T$. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante ($= 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$). Dieser Weite entspricht die Breite der Kante zwischen 15% und 85% der Stufenhöhe. Bei Raumtemperatur (300 K) folgt eine physikalische Breite von ca. 91 meV, die aus der gemessenen Kantenbreite entfaltet werden muß.

Für verschiedene Durchgangsenergien des Analysators wurden die Fermikanten mit der Helium-Resonanzlampe aufgenommen und durch Fit-Programme aus-

gewertet. Als Funktion der Durchgangsenergie des Spektrometers, die mit einer Genauigkeit von 0,01% angenommen wurde, ergibt sich für den hemisphärischen Analysator *EA 200* eine maximale „technische“ Energieauflösung von 80 ± 5 meV bei einer minimalen Durchgangsenergie von $E_p = 1,2$ eV [65]. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind bis auf die Messung der Fermikante mit einer festen Durchgangsenergie von $E_p = 18$ eV für die Elektronen gemessen. Für sie findet man 100 ± 6 meV als Energieauflösung des Spektrometers [65]. Mit dieser Unschärfe sind daher alle vorgestellten Elektronenspektren behaftet.

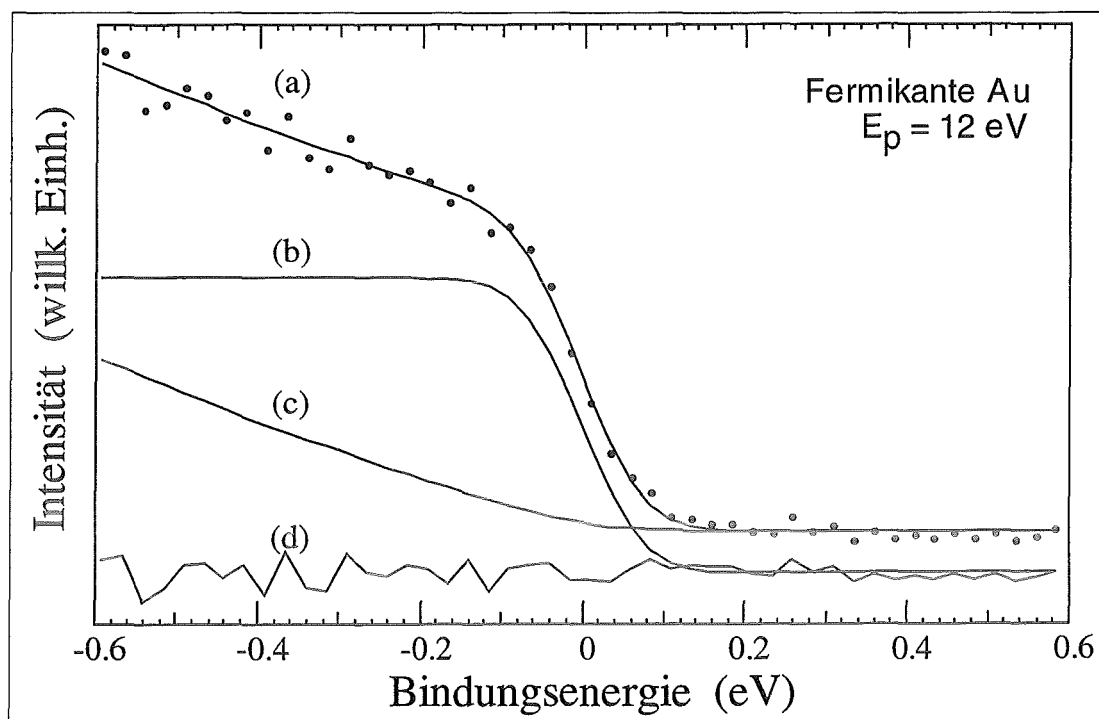


Abbildung 4.3: Die Breite der Fermikante einer sauberen Gold-Probe beinhaltet die Energieauflösung des Spektrometers und eine Temperaturverbreiterung. Durch eine Entfaltung können beide Beiträge bestimmt werden. Die Durchgangsenergie beträgt bei dieser Messung $E_p = 12$ eV. In einem Fit (a) kann das gemessene Signal (Punkte) in einen Anteil für die Fermikante (b) und den Untergrund (c) zerlegt werden. Die Differenz (d) resultiert aus statistischem Rauschen der Rohdaten.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Wie in Abschnitt 1.1 angedeutet ist, wird gerade durch das dynamische Verhalten angeregter Elektronen die Funktionsweise elektronischer Halbleiter-Bauelemente bestimmt. Ein detailliertes Verständnis der Streumechanismen solcher Ladungsträger ist daher Grundvoraussetzung für Optimierungsprozesse elektronischer Devices.

Mit Hilfe der Zwei-Photonen Photoemission kann das zeitliche Verhalten angeregter Elektronen direkt beobachtet werden, das im wesentlichen von den individuellen Streumechanismen bestimmt ist. Die Relaxationszeiten sollen anschließend individuellen Streuprozessen zugeordnet werden.

Im folgenden werden Messungen an halbleitendem C_{60} und C_{70} vorgestellt, deren zeitliche Auflösung im Bereich von Femtosekunden realisiert werden konnte. Der dazu eingesetzte Laser regt die Elektronen mit einem ultrakurzen Puls von 3 eV Photonenenergie an. Nach einer definierten zeitlichen Verzögerung photoemittiert ein zweiter Laserpuls mit 6 eV Photonenenergie die Elektronen aus den (noch) besetzten Zuständen, die anschließend mit dem Elektronenspektrometer analysiert werden (vgl. Abb. 1.1 auf Seite 7). Durch Variation des Zeitversatzes können die Elektronen durch alle beteiligten Abregungsschritte verfolgt werden. Wie die Energieverteilungskurven der Valenzbänder in C_{60} zeigen, führt die Anregung der C_{60} -Probe mit dem Pump-Puls zu einer photoinduzierten Polymerisation. Diese Konsequenz der zeitaufgelösten Untersuchungen wird in Abschnitt 5.1.2 auf Seite 41 diskutiert.

Bevor jedoch die Dynamik der angeregten Zustände in C_{60} und C_{70} betrachtet wird, werden an Hand der Spektren, die mit konventioneller Photoemission aufgenommen wurden, die jeweiligen besetzten Valenzband-Zustände erläutert. Die eingesetzte Lichtquelle ist eine Helium-Resonanzlampe, die in ihrer schmalbandigen Hauptlinie eine Photonenenergie von 21,22 eV liefert.

Mit Hilfe der theoretischen Betrachtungen über die Symmetrien der besetzten und der unbesetzten Molekülorbitale [40–43] und aus der Kenntnis heraus,

daß im Festkörper im wesentlichen die molekularen Eigenschaften erhalten bleiben [24], sind einige elektronische Übergänge im isolierten Molekül a priori dipol-verboden. Im Festkörper weichen die entsprechenden Dipol-Auswahlregeln jedoch leicht auf [66,67], so daß eine schwache Dipolanregung vom höchsten Valenz in das erste Leitungsband im Festkörper (wahrscheinlich insbesondere nach einer Photopolymerisation) stattfinden kann. In den Photoelektronenspektren beider untersuchter Fullerene, die im folgenden vorgestellt und diskutiert werden, ist schon bei der zeitlichen Koinzidenz der beiden Laserpulse Intensität bei einer Energie zu sehen, die der Photoemission aus dem LUMO zuzuordnen ist. Allerdings kann diese Interpretationsmöglichkeit aufgrund einer endlichen Laserpulsbreite in dem gezeigten Experiment weder definitiv ausgeschlossen, noch eindeutig bestätigt werden.

5.1 C₆₀

5.1.1 Valenzband-Zustände

Zunächst werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die aus Untersuchungen der besetzten Zustände heraus resultieren. Die Photoemissionsdaten sind mit einer Helium-Resonanzlampe von einer geerdeten Probe aufgenommen. Die EDC des gereinigten, kupfernen Substrates kann wegen der Fermikante genutzt werden, um die Energieauflösung des Detektors zu bestimmen (vgl. Abschnitt 4.3). Je nach gewählter Durchgangsenergie liegt die experimentelle Auflösung zwischen 0,08 und 0,10 eV [65]. Die energetische Lage der Fermikante definiert in den folgenden Spektren den Referenzpunkt, auf den sich die Energieskalen beziehen.

In Abb. 5.1 sind zwei Energieverteilungskurven (EDC) zu sehen, die mit einer Photonenenergie von $h\nu = 21,22$ eV aufgenommen sind. Die offenen Quadrate geben die elektronische Struktur der besetzten Zustände einer frisch präparierten Probe wieder.¹

Man erkennt bei $2,32 \pm 0,02$ eV Bindungsenergie bezüglich des Ferminiveaus des Kupfersubstrates das höchste besetzte Band (1), das im molekularen Bild dem HOMO entspricht. Es besitzt eine ungerade Symmetrie und weist einen reinen π -Charakter auf [33]. Obwohl die Elektronen, die dieses π_u -Band ausbilden, am schwächsten gebunden sind und somit am ehesten auf chemische Veränderungen reagieren, sind sie weitgehend auf dem ursprünglichen C₆₀-Molekül (makroskopisch) lokalisiert.² Aus dem hohen Entartungsgrad dieses Niveaus, der in Ab-

¹Es handelt sich wie in Abschnitt 4.2 auf Seite 35 beschrieben, um einen etwa 100 Å dicken C₆₀-Film, der auf ein polykristallines Kupfer-Substrat aufgedampft worden ist.

²Die „makroskopische Lokalisierung“ bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Molekül, d.h. die Elektronen propagieren nicht wie im metallischen Elektronengas durch den gesamten Kristall. Auf der Sphäre eines Moleküls sind die

schnitt 3.1 beschrieben ist, resultiert eine starke Intensität im Photoelektronen-Spektrum bei einer sehr schmalen Bandbreite. In diesem Falle beträgt die Halbwertsbreite (FWHM aus einem Gauß-Fit) nur $0,59 \pm 0,04$ eV.

Das zweite Band (2), das dem (HOMO-1) zuzuordnen ist, liegt bei einer Bindungsenergie von $3,66 \pm 0,05$ eV (2) und besitzt im Gegensatz zum HOMO eine gerade Symmetrie und daher π_g -Charakter [33]. Die Intensität beträgt relativ zum HOMO 72 %, was nicht von Dichte-Funktional-Rechnungen für die Zustandsdichte vorhergesagt wird [61].³ Der Grund dafür liegt darin, daß die Zustandsdichte lediglich an der elektronischen Struktur des C₆₀, nicht aber an der experimentellen Datenerfassung orientiert ist. Im Experiment wird die Zustandsdichte mit Eigenschaften gefaltet, die z.B. durch inelastische Streuung von Elektronen, die Bedingung der Paritätserhaltung bei Dipolanregung, energie-abhängige Übergangswahrscheinlichkeiten [68], Analysator-Transmissionscharakteristiken als Funktion der Elektronenenergie [4], etc. bedingt sind. Die Intensitäten können daher nur äußerst mühsam mit der Zustandsdichte aus LDA-Rechnungen verglichen werden. Die gemessene Bandbreite beträgt beim (HOMO-1) $0,77 \pm 0,05$ eV. Die energetischen Positionen der Peaks, die aus Rechnungen simuliert werden können, stimmen mit den gemessenen Strukturen relativ gut überein [61, 69].

Neben dem HOMO und dem (HOMO-1) sind weitere Strukturen im Spektrum sichtbar, die analog zu den oberen mit (3) und (4) in Abb. 5.1 bezeichnet sind. Das Maximum bei 7,18 eV (4) gehört zu einem tiefer liegenden Band (vgl. zum Beispiel [70]), das meßtechnisch nicht vollständig zugänglich war. Dem Peak (3) und der teilweise noch sichtbaren Struktur (4) am linken Rand der Abbildung liegen Bänder zu Grunde, die nicht mehr reinen π -Charakter besitzen, sondern schon σ -Beimischungen aufweisen [33, 43, 70]. Bezogen auf das Fermi-Niveau des Kupfersubstrates ergibt sich für (3) eine Bindungsenergie von $5,76 \pm 0,30$ eV für das Band, das eine Breite von $1,12 \pm 0,05$ eV aufweist. Hochaufgelöste Photoemissionsspektren von [70] deuten bei dieser Energie auf eine Dreifach-Struktur hin, die bei uns nicht aufgelöst werden konnte.

5.1.2 Polymerisation

In Abb. 5.1 ist neben der EDC der frisch präparierten Probe (offene Quadrate) eine weitere EDC derselben Probe dargestellt, nachdem mit dem Laser zwischenzeitlich ein 2PPE-Experiment durchgeführt worden ist (ausgefüllte Punkte).

Neben einer offensichtlichen Änderung der relativen Intensitäten zeigen die Peaks eine leichte energetische Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien.

π -Elektronen dagegen delokalisiert, was man entsprechend als „mikroskopische Delokalisierung“ bezeichnen könnte.

³In Abb. 3.4 auf Seite 26 erkennt man bei den LDA-Rechnungen andere relative Intensitäten zwischen HOMO und (HOMO-1), die nicht den experimentellen Beobachtungen entsprechen.

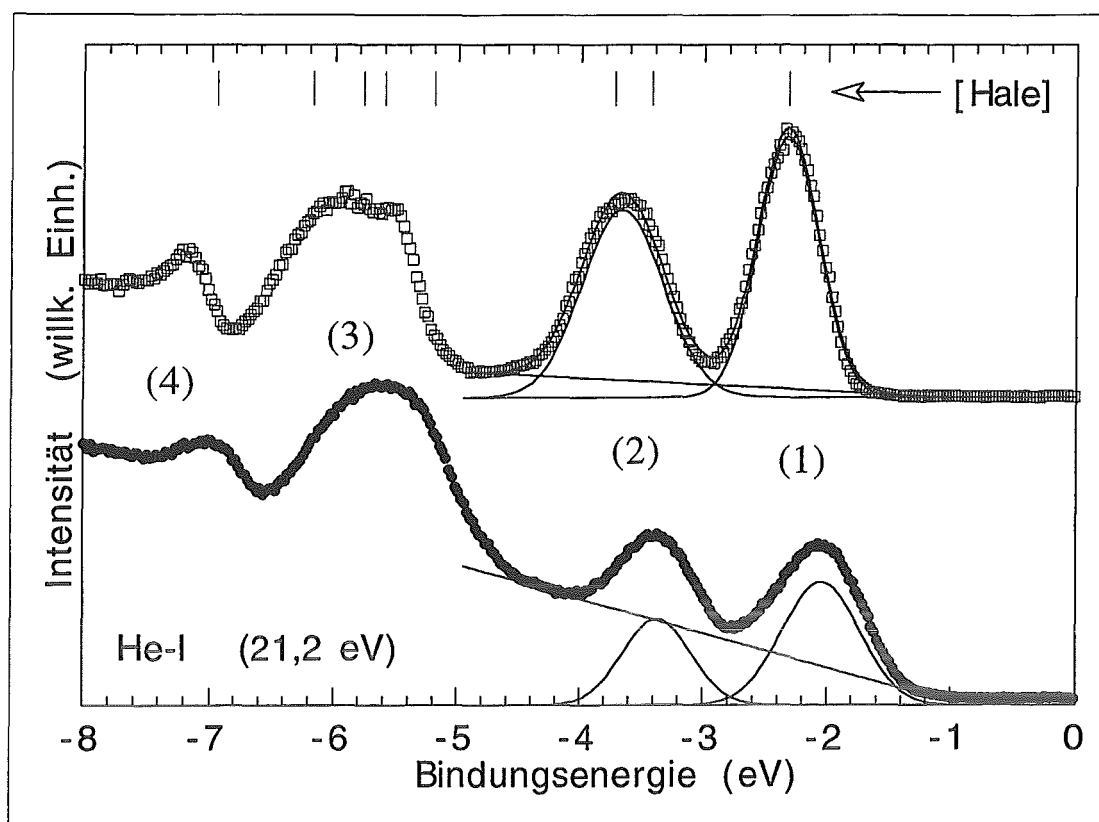


Abbildung 5.1: Valenzbandspektren einer frisch präparierten C_{60} -Probe (offene Quadrate) und derselben Probe nach Laserbeschuss (gefüllte Kreise). Als Balken sind berechnete Energieniveaus von Hale eingezeichnet [69].

Während sich die Energie der Strukturen (1) und (2) um etwa $-0,26$ eV auf $2,07 \pm 0,02$ eV für (1) beziehungsweise $3,39 \pm 0,05$ eV für (2) ändert, variiert der Peak (3) nur um $-0,18 \pm 0,03$ eV auf $5,58 \pm 0,17$ eV. Die beiden reinen π -Bänder, aus denen die Elektronen von (1) und (2) photoemittiert und die von den delokalisierten π -Orbitalen der Moleküle gebildet werden, reagieren auf den Laserbeschuss am stärksten, während die beiden Strukturen mit σ -Beimischungen in (3) und (4) weniger in ihrer Energie schieben. Neben der Änderung der relativen Intensitäten und der Verschiebung im Spektrum erkennt man signifikante Verbreiterungen einiger Strukturen, wohingegen andere leicht schmaler werden.

Ursache für die Veränderungen der elektronischen Struktur ist eine Polymerisation der C_{60} -Moleküle, die durch Absorption der Pump-Photonen induziert wird. Die Aufnahme der EDCs in Abb. 5.1 erfolgte bei Raumtemperatur, so daß die C_{60} -Moleküle im Film isotrope Rotationen ausführen konnten. Aufgrund der schnellen Rotation der Moleküle im Kristallgitter, wie sie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben wurde, stehen sich hin und wieder bei zwei benachbarten Fulleren-

molekülen zwei Doppelbindungen gegenüber. Durch die gleichzeitige Absorption der Photonen ist es dann möglich, die Elektronen lokal anzuregen und die beteiligten Bindungen neu zu koordinieren [6]. Als Resultat dieser stochastischen Rekonfigurierung werden einige Doppelbindungen gelöst und zwischen den C_{60} -Molekülen zwei Einfachbindungen ausgebildet. In Abb. 5.2 ist eine derartige [2+2]-Zykloaddition angedeutet [71, 72]. Durch die Ausbildung eines C_{60} -Dimers wird die isotrope Rotation auf eine anisotrope Drehung um die Dimer-Achse eingeschränkt. Die Kopplung weiterer C_{60} -Moleküle wird mit zunehmender Clustergröße trotz eines Energiegewinns (siehe Tab. 5.1) immer unwahrscheinlicher. Ist das Polymer jedoch gebildet, ist es aufgrund des Energiegewinns räumlich stabil.

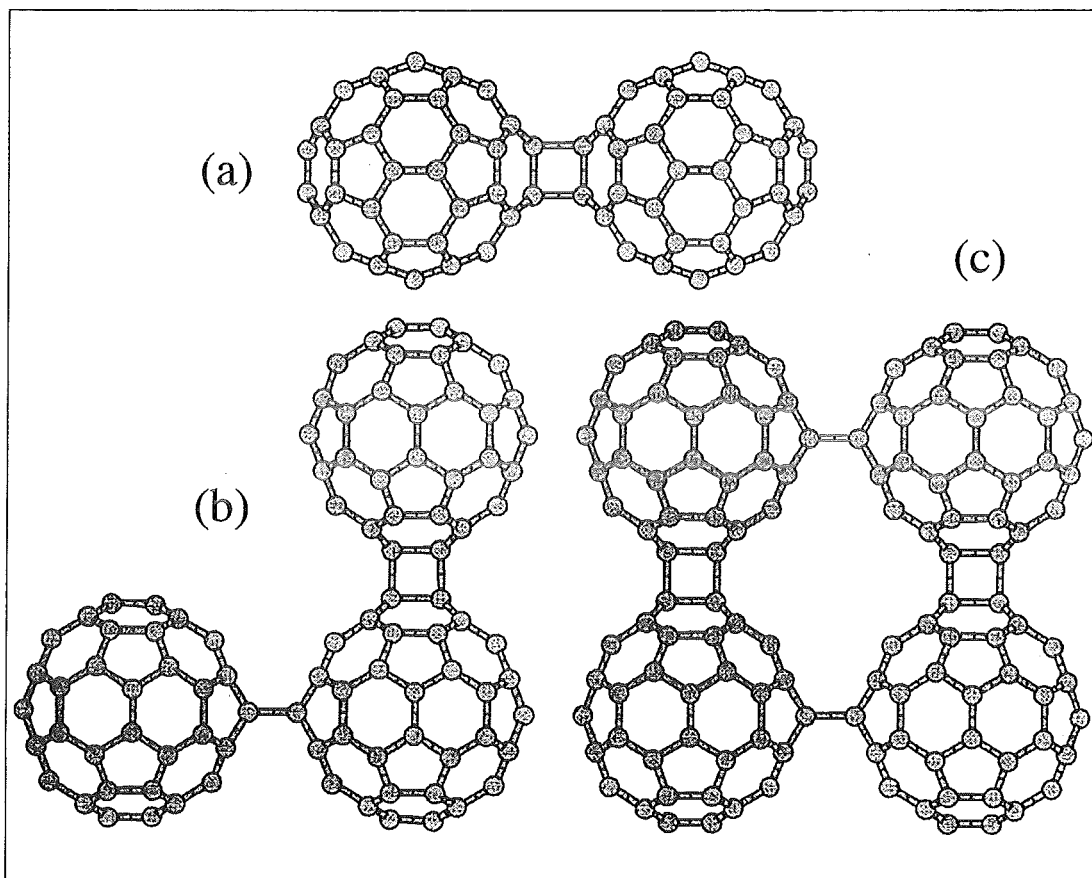


Abbildung 5.2: Unter Laserbeschuß können C_{60} -Moleküle im Festkörper polymerisieren, wobei im einfachsten Fall das Dimer $(C_{60})_2$ (a) entsteht. Für das Trimer gibt es mehrere Strukturvorschläge, von denen einer das L-förmige $(C_{60})_3$ prognostiziert (b). Das Tetramer $(C_{60})_4$ kann sich als Quadrat konfigurieren (c) [71].

Die Polymerisation ist ein statistischer Prozeß, bei dem die relative Orientierung

der C_{60} -Moleküle innerhalb der Laserpulsdauer und die Strahlungsintensität von entscheidender Bedeutung sind. Itchkawitz et al. [5] bestimmten die Dosen, ab denen der Polymerisationseffekt bei Raumtemperatur evident wurde, zu $0,5 \text{ kJ/cm}^2$. Bei einer eingestrahlten Dosis von 20 kJ/cm^2 wurde eine Sättigung in der chemischen Kopplung festgestellt. Mit den eingestrahlten Leistungen in unserem Pumpstrahl ($h\nu = 3,0 \text{ eV}$), die im Bereich von 25 mW bis etwa 75 mW lagen, und einem Durchmesser des Brennflecks von ca. $0,3 - 0,4 \text{ mm}$ wird die Dosis nach etwa 60 bis 100 Sekunden (bei 25 mW Lichtleistung) bzw. innerhalb von 20 bis 30 Sekunden (bei 75 mW) erreicht, so daß ein Polymerisationseffekt in den vorgestellten Messungen unvermeidbar ist.⁴

Struktur	$\Delta E \text{ (eV)}$	$\Delta E_{zpc} \text{ (eV)}$
C_{120} (Dimer)	0,30	0,32
C_{180} (lineares Trimer)	0,58	0,61
C_{180} (L-Trimer)	0,60	0,63
C_{240} (lineares Tetramer)	0,86	0,90
C_{240} (quadrat. Tetramer)	1,20	1,26

Tabelle 5.1: Durch Polymerisation kann der Cluster Energie gewinnen. Die angegebenen Werte basieren auf einer Dichte-Funktional-Rechnung. $\Delta E \doteq E[(C_{60})_N] - N \times E(C_{60})$ bezeichnet den Energiegewinn bei der Polymerisation. Mit ΔE_{zpc} ist ein korrigierter Wert der Bindungsenergie in Hinblick auf die Nullpunktsbewegung der Moleküle [71].

Im Photoelektronenspektrum äußert sich die $[2+2]$ -Zykloaddition, die die C_{60} -Moleküle ausführen, besonders stark bei den schwach gebundenen, reinen π -artigen Bändern (1) und (2). Die zugehörigen Zustände sind im wesentlichen für die Kopplung der Moleküle im Festkörper untereinander verantwortlich. Daher erwartet man, daß diese beiden Bänder am empfindlichsten auf die chemische Veränderung der Probe reagieren. In der Tat zeigt sich eine energetische Verschiebung der beiden Peaks um $0,26 \pm 0,13 \text{ eV}$ in den Spektren, die einhergeht mit einer Verbreiterung von (1) auf $0,74 \pm 0,05 \text{ eV}$ und einer Verschmälerung des (HOMO-1) auf $0,65 \pm 0,05 \text{ eV}$. Die Verbreiterung des HOMO ist ebenfalls von Itchkawitz et al. in [5] beschrieben.

Die Zykloaddition beeinflusst ebenfalls die σ -Bindungen, die das kovalente Netzwerk zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen eines Hohl moleküls bilden.

⁴Die Strahlungsdosen von etwa 20 kJ/cm^2 , ab denen der Polymerisationsprozeß Sättigungsverhalten zeigt [5], werden in dem 2PPE-Experiment bei der niedrigsten Intensität nach etwa 40 min bis 1 h erreicht. Bei den intensiveren Pump-Pulsen (70 mW) ist dieser Wert je nach Brennfleck schon nach etwa 10 bis 30 Minuten erreicht.

Durch die Polymerisation wird die hohe Symmetrie des isolierten Moleküls gebrochen. Als Folge dessen werden die σ -Zustände, aus denen die Photoelektronen der Struktur (3) stammen und die dem (HOMO-2) entsprechen, in ihrer Entartung aufgehoben und spalten je nach Polymerisationsgrad des Films auf.⁵ Die beobachtete Verbreiterung auf $1,17 \pm 0,07$ eV ist mit dem Verlust der hohen Symmetrie und damit mit der Aufhebung der Entartung erklärbar.

Struktur	E (eV)	ΔE (eV) [†]	W (eV)	ΔW (eV) [†]
(1) HOMO	$2,32 \pm 0,02$	$-0,25 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,04$	$+0,15 \pm 0,06$
(2) HOMO-1	$3,66 \pm 0,05$	$-0,27 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,05$	$-0,12 \pm 0,06$
(3) HOMO-2	$5,76 \pm 0,30^\ddagger$	$-0,18 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,05^\ddagger$	$+0,05 \pm 0,09$
(4) HOMO-3	7,18	-0,17		
[†] Verursacht durch die Photopolymerisation [‡] Da in dieser Struktur mehrere Zustände enthalten sind, ist der angegebene Wert sehr „unscharf“.				

Tabelle 5.2: Zusammenstellung von Veränderungen der elektronischen Struktur im C₆₀ aufgrund einer laser-induzierten Photopolymerisation. Die einzelnen Spalten bezeichnen die Energieposition (E) und Breiten (W) der Strukturen, deren Verschiebung (ΔE) und Verbreiterung (ΔW) als Folge der Polymerisation.

Eine Möglichkeit, die Polymerisationsrate in einem C₆₀-Film um den Faktor ~ 100 zu reduzieren, besteht darin, den Film während der Bestrahlung zu kühlen [5]. Dadurch wird die Rotation der Käfigmoleküle eingeschränkt, so daß die Wahrscheinlichkeit einer statistischen Ausrichtung zweier Sechsecke zueinander erheblich reduziert wird. Im Falle unserer Laserleistungen entspräche das einer verlängerten Meßzeit ohne evidente Polymerisation von etwa 3 Minuten (bei einem Fokus von 0,3 mm Durchmesser und 75 mW Pumpleistung). Man beachte, daß die Zwei-Photonen Photoemission ein Mehrteilchen-Prozeß ist, bei dem die Stärke des Meßsignals drastisch von der Pumpleistung abhängt.

Eine weitere Möglichkeit, die Photopolymerisation zu unterbinden, besteht darin, die Probe zu heizen: Bei hinreichend hohen Temperaturen rotieren die Moleküle derart schnell, daß die [2+2]-Zykloaddition zweier Käfigmoleküle, während der zwei Doppelbindungen gelöst und zu zwei Einfachbindungen umkoordiniert werden müssen, nicht stattfinden kann [73]. Zusätzlich kann durch moderates Heizen ein C₆₀-Polymer wieder separiert werden. Ab einer Temperatur

⁵Nach [40] liegen im (HOMO-2) vier Zustände, die im freien Cluster vier-, drei und zweimal fünffach entartet sind.

oberhalb 100° C transformiert sich das C₆₀-Oligomer durch thermisches Abspalten einzelner C₆₀-Moleküle von dem residualen Gebilde zurück in den monomeren Festkörper [73, 74].

Nach Beschuß des C₆₀-Films mit den intensiven Pump-Photonen war der Film unter dem Brennfleck nicht mehr löslich in Toluol. Dieses Verhalten unterstützt die Annahme der Photopolymerisation bei C₆₀.

Die nachfolgende Diskussion beschreibt die Dynamik angeregter Elektronen in C₆₀-Oligomeren bzw. in kleinen C₆₀-Netzwerkfragmenten. Ein Vergleich mit den Zeitkonstanten für angeregte Elektronen auf isolierten Fullerenen oder in Lösung (vgl. hierzu [75–78]) kann dabei in aller Strenge nicht durchgeführt werden. Itchkawitz et al. zeigen jedoch in einer Analyse der C 1s-Satelliten, daß die unbesetzten Energieniveaus des Polymers nicht in ihrer Energie schieben, sondern lediglich relative Intensitätsänderungen aufweisen [3]. Die Polymerisation scheint daher bei den unbesetzten Zuständen keine dominante Rolle zu spielen. Daher werden die angeregten Zustände des C₆₀ zur Interpretation der Daten herangezogen. Daraus resultiert eine gewisse Unsicherheit, die aber zur Zeit in Kauf genommen werden muß, da keine Ergebnisse von komplementären Meßmethoden vorliegen.

5.1.3 Dynamik der angeregten Zustände

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse diskutiert, die mit der Zwei-Photonen Photoemission aufgenommen sind. Statt der Helium-Resonanzlampe wird dazu der gepulste Ti:Saphir-Laser eingesetzt. Nach einer ersten optischen Frequenz-Verdopplungsstufe liefert er Photonen einer Energie von 3,0 eV (blau) und nach einer weiteren nicht-linearen Konvertierung von 6,0 eV (UV). Die Energieverteilungskurven, die aus der konventionellen Ein-Photonen Photoemission mit dem UV-Photonen an C₆₀ resultieren, sind in Abb. 5.3 dargestellt.

Die linke Flanke der EDCs in Abb. 5.3 ist durch die Austrittsarbeit der Probe bestimmt, wohingegen die rechte Seite durch die höchsten besetzten elektronischen Zustände des C₆₀-Filmes gegeben ist. Die Energieskala in dem Diagramm ist auf das Zentrum des obersten Valenzbandes (HOMO) bezogen. Die Elektronen, die in der EDC als Struktur erkennbar sind, stammen aus der Oberkante des HOMO, deren Ausläufer sich sogar teilweise bis in die Bandlücke erstrecken. Die absolute Energiereferenz ist dabei mit einer leichten Unsicherheit behaftet, die von einer Oberflächenphotospannung (SPV) herrührt [20]. Sie wird durch die intensive Laser-Bestrahlung generiert. Da die Interpretation der zeitaufgelösten Daten aber auf den relativen Energieabständen basiert, kann eine derartige Unsicherheit — wie im folgenden diskutiert wird — in Kauf genommen werden.

Die Kurve, die durch ausgefüllte Punkte dargestellt ist, stellt im wesentlichen die gleiche EDC dar, wobei allerdings eine energetische Verschiebung bezüglich

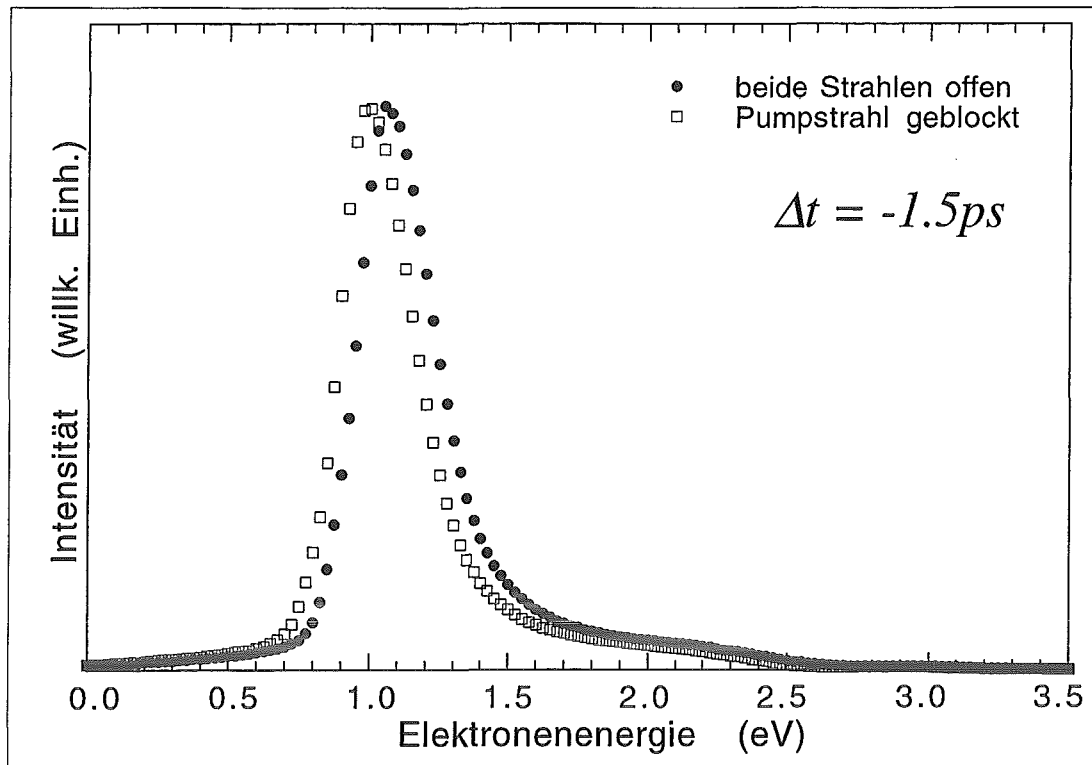


Abbildung 5.3: Die erste EDC (offene Quadrate) stammt von einer Messung, die mit ultravioletten Photonen der Energie $h\nu = 6,0$ eV aufgenommen und bei der der blaue Pump-Strahl geblockt ist. Sie stellt ein Untergrundsignal dar. Die zweite Verteilung (Punkte) repräsentiert eine Messung, bei der zusätzlich zum Probe- ($6,0$ eV) auch der blaue Pump-Strahl ($3,0$ eV) auf die gleiche Stelle der Probenoberfläche fokussiert wird.

der ersten Kurve ersichtlich ist. Im Gegensatz zu der ersten EDC wurde hier die Probe mit den blauen Pump-Photonen kurz vor den UV-Laserpulsen beschossen.

Durch die Beleuchtung eines C_{60} -Filmes werden als Funktion der Photonenenergie unterschiedlich viele Elektronen-Loch-Paare erzeugt, da die Effizienz der Ladungsträgererzeugung stark von der Energie der Lichtquanten abhängt: Ab einer Photonenenergie oberhalb von $2,4$ eV, d.h. knapp oberhalb der Bandlücke, steigt erwartungsgemäß die Wahrscheinlichkeit zur Generierung von Elektronen-Loch-Paaren. Die optische Absorption nimmt entsprechend ab dieser Energie deutlich zu und weist bei $3,0$ eV ein leichtes, relatives Maximum auf. Mit der gewählten Anregungsenergie in der 2PPE werden daher in dem vorgestellten Experiment relativ viele Ladungsträger generiert, was durch optische Absorptions-[85,88] und auch mit Hilfe von Photoleitfähigkeitsmessungen [79,80] erklärt werden kann.

Die Probe, als halbleitender Film auf ein metallisches Substrat aufgedampft,

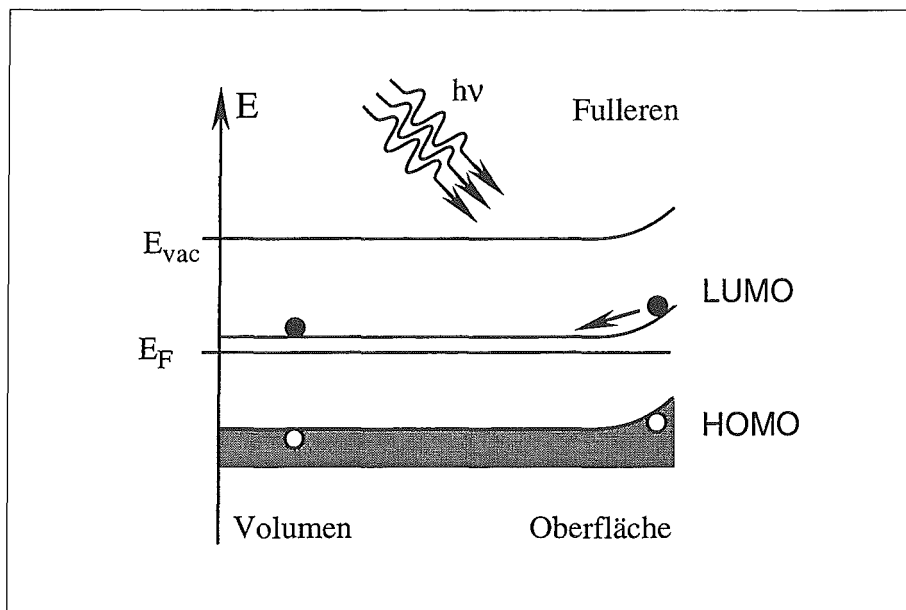


Abbildung 5.4: Durch die Erzeugung zahlreicher Ladungsträger kann an der Oberfläche der Probe eine Bandverbiegung resultieren. Als Konsequenz ist eine Ladungstrennung möglich, wobei, wie im hier skizzierten Fall, die Elektronen in das Volumen der Probe driften können. In der mikroskopischen Umgebung des Laserfokus ergibt sich eine Oberflächen-Photospannung, so daß das Probenpotential hier nur unscharf definiert ist.

bildet eine Schottky-Diode aus, die im Falle einer optischen Anregung von Elektronen-Loch-Paaren durch entsprechende Bandverbiegungen Löcher an der Oberfläche einfangen kann. Analog dazu können die freien Elektronen über das gebogene Leitungsband in das Volumen der Probe entweichen, so daß es durch eine Oberflächenphotospannung zu lokal unterschiedlichen Probenpotentialen kommen kann, deren Beträge von der jeweiligen Lichtintensität abhängt [81,82]. Eine solche Situation ist in Abb. 5.4 skizziert. Daraus resultiert eine uniforme Verschiebung des gesamten Spektrums, wie in Abb. 5.3 gezeigt ist. Der blaue Laserpuls folgte bei dieser Messung dem Probe-Puls in einem zeitlichen Abstand von 1,5 ps.⁶ Bei einer Repetitionsrate des Lasersystems von 250 kHz bedeutet diese zeitliche Konstellation, daß die Probe durch Photonen der Energie 3,0 eV angeregt und erst nach einer Zeitspanne von knapp 4 μ s mit 6,0 eV-Photonen die EDC aufgenommen wurde. Die SPV besteht offenbar für mehr als 4 μ s.

Trotz der Generierung einer SPV ist an der hochenergetischen Flanke keinerlei

⁶Da der Pump-Strahl eine invariable Zeitstruktur besitzt und zu wohl-definierten Zeitpunkten die Elektronen der Probe anregt, setzt dieser Puls den zeitlichen Nullpunkt einer Messung fest. Mit dieser Konvention hat der ultraviolette Probe-Puls im obigen Experiment einen Zeitversatz von -1,5 ps.

Struktur zu erkennen. Da der zeitliche Versatz der beiden Laserpulse negativ ist, was einer langen Relaxationszeit gleichkommt (vgl. Fußnote 6), ist zu erwarten, daß die hochangeregten Elektronen in tiefere Zustände gestreut sind.

Dynamische Prozesse bei der Elektronen-Relaxation

Werden beide Foki auf der Probenoberfläche in räumlichen und zeitlichen Überlapp gebracht, so resultieren im Photoelektronen-Spektrum an der hochenergetischen Flanke neue Strukturen, die als Funktion der Verzögerung des Probe-Pulses in Intensität und (je nach untersuchtem System) auch in ihrer energetischen Lage variieren sollten. In Abb. 5.5 ist die gleiche Messung wie in Abb. 5.3 gezeigt, wobei aber beide Laserpulse auf der Probenoberfläche zeitlich koinzidieren.

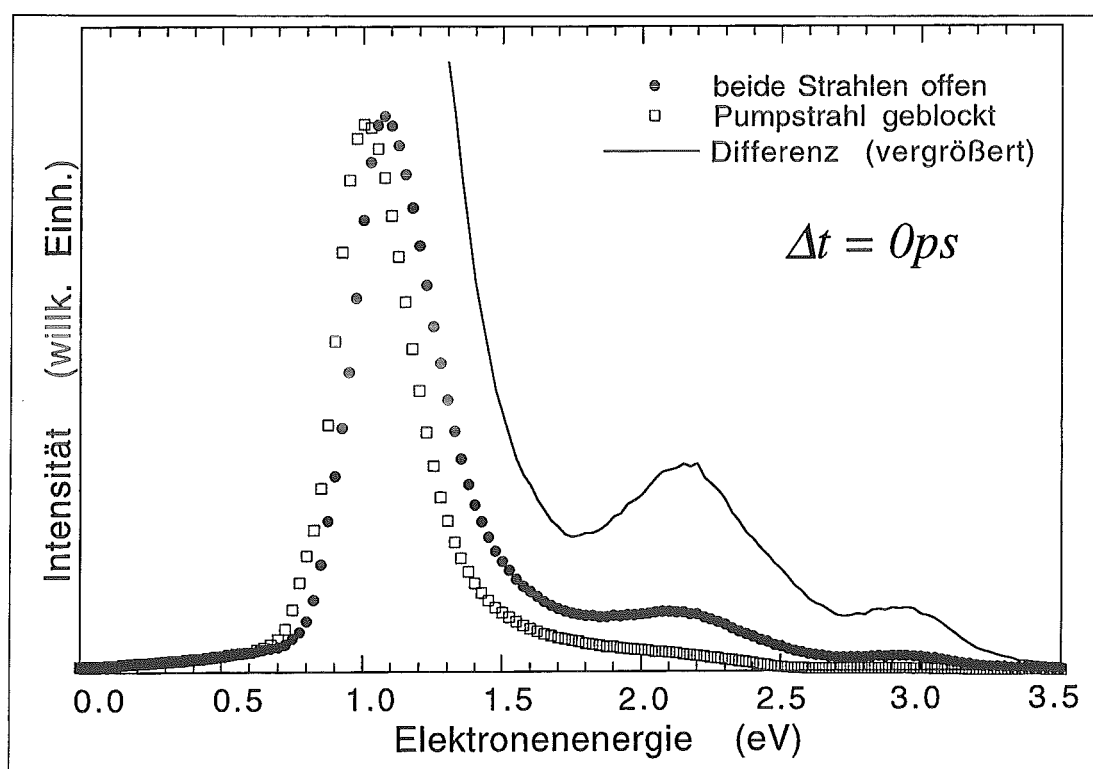


Abbildung 5.5: Wie in Abb. 5.3 ist das Untergrundspektrum bei blockiertem Pump-Strahl aufgenommen (offene Quadrate, $h\nu = 6,0$ eV). Wird zeitgleich zu dem Probe-Puls der C₆₀-Film mit Pump-Photonen (3,0 eV) optisch angeregt, so tauchen neue Strukturen in der EDC (gefüllte Kreise) auf, die in der vergrößerten Differenzkurve (durchgezogene Linie) stärker betont werden.

Bei 2,2 eV und bei 3,0 eV tauchen in Abb. 5.5 Überstrukturen auf, die sich in der

durchgezogenen Differenzkurve⁷ signifikant hervorheben. Es wird erwartet, daß sich eine derartige Differenzkurve als Funktion des Zeitversatzes der beiden Laserpulse ändert. Aus dem Grund werden im folgenden nur solche Differenzkurven betrachtet.

In Abb. 5.6 auf Seite 52 ist eine Serie von Differenzkurven (gefüllte Kreise) gezeigt, bei denen als Versuchsparameter der Zeitversatz zwischen Pump- und Probe-Puls variiert wurde. Die Spektren entsprechen Verzögerungszeiten von 0 ps bis zu 1 ns. Der Energie-Nullpunkt ist wie in den vorherigen Diagrammen gewählt. Die Differenzkurven wurden mit Gauß-Profilen gefittet, die ebenfalls eingezeichnet sind. Für die Gaußkurven wurden dabei folgende Annahmen zugrundegelegt:

- Mit EELS-Messungen sind die angeregten elektronischen Zustände in C₆₀ untersucht und (im Vergleich mit komplementären Untersuchungsmethoden) identifiziert worden [11, 44, 46, 83, 84]. Den Meßergebnissen wurden die Anregungsenergien für elektronische Zustände entnommen und als Startparameter für die Peak-Positionen in der Fitprozedur für die Differenzkurven vorgegeben. Als Fitprofile wurden Gauß-Glocken gewählt, deren relative Abstände durch die erwähnte EELS-Messung festgesetzt sind. Die zugehörigen Peakbreiten wurden mit einer Breite von etwa 200 meV angesetzt (Durchgangsenergie = 18 eV). Um die Unschärfe des Probenpotentials aufgrund der Oberflächen-Photospannung mitzuberücksichtigen, konnte der Satz an Gauß-Profilen in cumulo in der Energie schieben.
- Als Folge der SPV verbleibt bei der Subtraktion der Untergrundmessung, die als EDC bei $\Delta t = -1,5$ ps angenommen wird, von der zeitaufgelösten EDC eine endliche Intensität. Zur Kompensation dieses Fehlers wurde in der Fitprozedur zusätzlich der Fuß einer Gauß-Glocke abgezogen, der im wesentlichen einem exponentiellen Abklingen gleicht und die hochenergetischen Strukturen kaum in ihrer Form beeinflusst. Ihr Zentrum lag weit im niederenergetischen Bereich. Durch die Unsicherheit dieser Anpassung wurde in der quantitativen Analyse eine entsprechende Varianz der Daten verursacht. Um die Meßpunkte bestmöglich zu beschreiben, konnten in der Fitprozedur bis auf den Untergrund alle Peaks in cumulo in der Energie schieben, wobei aber die relativen Abstände konstant gehalten wurden.

In Abb. 5.6 erkennt man, daß die Differenzkurve bei 0 ps von zwei Gaußkurven wiedergegeben werden kann. Die Breiten der beiden Profile sind im Falle der heißen Anregung durch den simultanen Pump-Puls relativ groß. Zusätzlich ist wegen der SPV ein weiteres Profil für die Untergrundkorrektur mitberücksichtigt.

⁷Da die Untergrundkurve relativ strukturlos ist, wurde sie ohne Kompensation der Oberflächen-Photospannung von den Rohdaten subtrahiert. Eine „Unschärfe“ in der Differenzkurve wird dabei in Kauf genommen.

Bei größeren Verzögerungszeiten müssen weitere Peaks berücksichtigt werden, um die Differenzkurven zu fitten. Die Summe aller Einzelkomponenten ist ebenfalls in der Abbildung als durchgezogene Linie eingezeichnet. Sie dient dem direkten Vergleich zwischen den gemessenen Datenpunkten und der rechnerunterstützten Interpretation der Daten.

Schon eine qualitative Analyse der Daten zeigt drastische Veränderungen in der Form der Spektren. Zum einen erkennt man, daß verschiedene Strukturen ein unterschiedliches Zeitverhalten zeigen. Zum anderen wird die Erwartung bestätigt, daß die Elektronen aus den höher liegenden Zuständen in tiefere hineinstreuen.

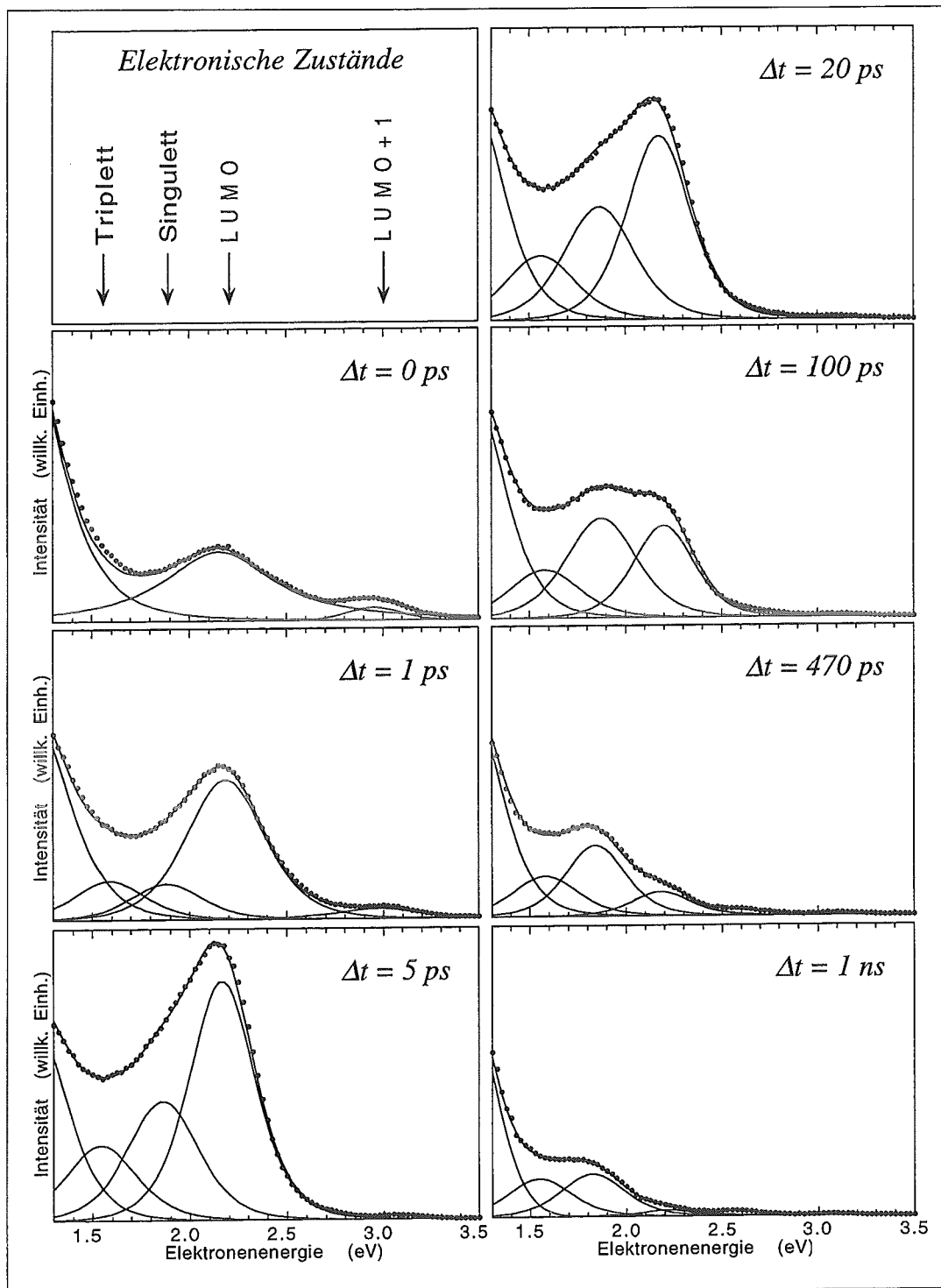


Abbildung 5.6: Eine Serie von Differenzkurven für C_{60} (Punkte) bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten, bei der verschiedene elektronische Zustände (durchgezogene Linien) mit Hilfe von Fits in ihrer zeitlichen Entwicklung direkt verfolgt werden können.

Identifikation der angeregten Zustände

Zur Identifikation der einzelnen Strukturen werden Elektronen-Energieverlust-Daten (EELS) von Lucas et al. verwandt [84], die mit theoretischen Vorhersagen [40], C 1s-EELS- [44], IPES-Daten [46] und optischen Absorptionsdaten [85] verglichen wurden. Die EELS-Daten sind in Abb. 5.7 gezeigt.

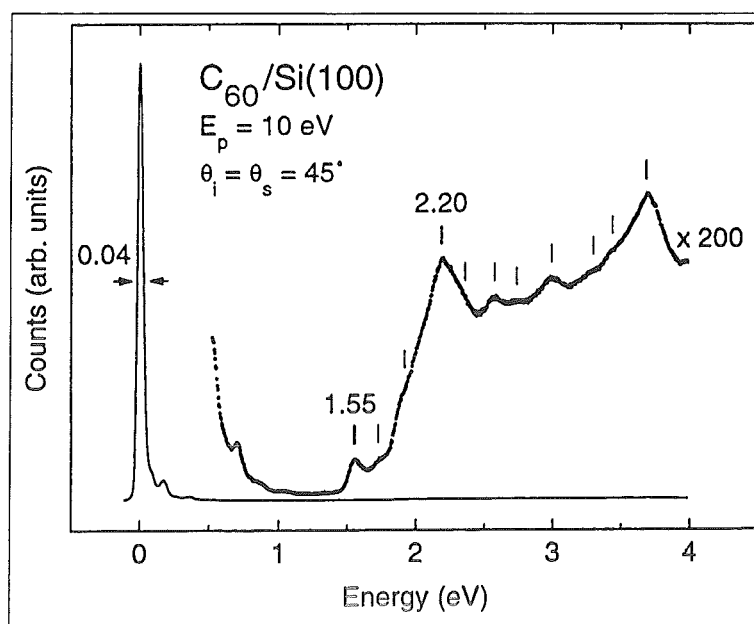


Abbildung 5.7: EELS-Daten eines C_{60} -Filmes, aufgenommen mit einer Primärenergie von $E_p = 10$ eV und unter einem Einfallswinkel von 45° [84].

Die Energieachse in Abb. 5.7 entspricht dem Energieverlust der eingestrahlichten Primärelektronen, so daß die aufgezeigten Strukturen dem direkten elektronischen Übergang entsprechen. Einige Anregungen, die für Interpretationen in der 2PPE wichtig sind, werden im folgenden kurz vorgestellt. Durch Vergleich mit anderen, komplementären Meßmethoden (z.B. optische Absorption, XPS oder UPS), bei denen Dipol-Auswahlregeln die Art der Übergänge beeinflussen, und durch Rechnungen können einige Peaks elektronischen Zuständen zugeordnet werden.

Neben der Hauptlinie der elastisch gestreuten Elektronen tauchen im Bereich von 0,1 eV bis etwa 1,4 eV schwache Strukturen im Spektrum auf, die auf IR-Banden zurückzuführen sind und für die zeitaufgelöste Photoemission kaum von Bedeutung ist. Sie werden daher nicht weiter diskutiert. Der Energiebereich von 0,8 – 1,4 eV weist keinerlei Struktur auf. In der Probe ist daher eine energetische Bandlücke vorhanden, in der keine elektronischen Zustände zu finden sind. Bei einer Energie von 2,2 eV ist eine Struktur zu sehen, die sich zu einem breiten

Band unbesetzter Zustände formiert. Messungen mit Hilfe von Photoemission und inverser Photoemission weisen eine Bandlücke in C_{60} von etwa 2,3 eV nach, wie sie in Abb. 3.3 wiedergegeben ist (nach [46]).

Der erste Peak, der klar bei 1,55 eV (und somit in der Bandlücke) liegt, stammt von dem Exziton niedrigster Energie im C_{60} ab, das in diesem Falle einen Triplett-Zustand bildet [11, 84, 86]. Die nächste Struktur bei 1,8 eV, die lediglich als Schulter des dominanten Peaks bei 2,2 eV zu erkennen ist, entspricht dem niederenergetischsten Singulett-Exziton im C_{60} -Festkörper [86]. Die starke Struktur bei 2,2 eV kann dem LUMO zugeordnet werden, das im isolierten C_{60} -Cluster durch eine Dipolanregung nicht direkt aus dem HOMO bevölkert werden kann. In optischen Absorptionmessungen fehlt daher eine entsprechende Struktur in den Spektren. Bei 3,07 eV erscheint in den Absorptionsspektren der erste scharfe Peak [85], der in dem obigen EELS-Experiment [11, 84] mit einer Energie von 3,0 eV gemessen wurde. Er entspricht dem dipol-erlaubten Übergang eines Elektrons aus dem HOMO-artigen in das (LUMO+1)-artige Band. Die Anregungen bei höheren Energien sind in dem vorgestellten Zwei-Photonen-Experiment durch den Pump-Puls nicht erreichbar. Die vier wesentlichen Zustände, die – wie in Abb. 5.6 angedeutet – in ihrer zeitlichen Entwicklung verfolgt und alle simultan detektiert werden können, sind daher in Tab. 5.3 zusammenfassend aufgelistet (nach [11, 44, 46, 84]). Die Energiewerte sind relativ zum h_u -Band angegeben.

Struktur		E (eV) diese Arbeit	E (eV) Lucas et al.
(Triplett-Exziton)	T_1	$1,57 \pm 0,02$	1,55
(Singulett-Exziton)	S_1	$1,86 \pm 0,02$	1,79
(HOMO $\rightarrow$ LUMO)	$h_u \rightarrow t_{1u}$	$2,18 \pm 0,02$	2,2
(HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)	$h_u \rightarrow t_{1g}$	$2,95 \pm 0,04$	3,0

Tabelle 5.3: Die Identifikation der elektronischen Zustände und deren Energien in dem EELS-Spektrum von Lucas et al. [84] ist konsistent mit komplementären Meßmethoden (vgl. [11, 44, 46]). Sie werden zur Interpretation der 2PPE-Daten [Abb. 5.7] herangezogen.

Zeitverhalten angeregter Elektronen

Die Auswertung der Differenzkurven, die in Abb. 5.6 auf Seite 52 gezeigt sind, ist in der folgenden Grafik dargestellt. Auf der Abszisse ist dabei der Zeitversatz zwischen Pump- und Probe-Photon aufgetragen, wohingegen die Ordinate die jeweilige Amplituden der gefitteten Peaks in der oben erwähnten Abbildung

widerspiegelt.⁸ Den gefitteten Kurven liegen als einfache Ansätze eine Bevölkerungscharakteristik ($\propto (1 - \exp(-t/\tau_1))$) und ein exponentielles Relaxationsverhalten ($\propto \exp(-t/\tau_2)$) zugrunde. Da jedoch zur Zeit $\Delta t = 0$ ps bereits Intensität bei der Photoemission aus dem LUMO sichtbar ist (vgl. Abb. 5.6), muß die endliche Laserpulsbreite eines Profils des quadrierten hyperbolischen Sekans ($\text{sech}^2(x/w) = \cosh^{-2}(x/w)$) mitberücksichtigt werden. Für $w \approx 442$ fs ergibt sich eine FWHM-Pulsbreite von etwa 390 fs, die in einem Zeitscan ermittelt wurde (vgl. Abb. 5.9). Die Fitfunktion $h(t)$ in diesem Modell ergibt sich somit eine Faltung der „physikalischen“ und der „technischen“ Zeitstruktur:

$$\begin{aligned} f(t) &\propto \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \\ g(t') &\propto \text{sech}^2\left(\frac{t'}{w}\right) \\ h(t) &\propto \int_{-\infty}^t f(t-t')g(t')dt' \end{aligned} \quad (5.1)$$

Das höchste angeregte Niveau, aus dem die Elektronen sehr schnell relaxieren, liegt $2,95 \pm 0,04$ eV über den Zentrum des HOMO und kann als (LUMO+1) identifiziert werden. Der entsprechende elektronische Übergang in C₆₀ ($h_u \rightarrow t_{1g}$) ist mit optischer Anregung erlaubt. Bereits nach 5 ps ist keine Emission von freien Elektronen aus diesem zweit-untersten Leitungsband mehr erkennbar. Eine Approximation der eingezeichneten Daten mit Hilfe einer Exponentialfunktion ergibt eine Zeitkonstante von $1,0 \pm 0,2$ ps, mit der die Intensität auf den Wert $1/e$ abfällt.

Unter der Annahme, die Elektronen in den nachfolgenden Niveaus stammten via Streuung aus dem (LUMO+1), wurde die Zeitkonstante, mit der die Elektronen aus dem höchsten angeregten Niveau streuen, als Bevölkerungszeitkonstante in die nachfolgenden Fitroutinen eingegeben. Die relativen Intensitäten der einzelnen Strukturen in den EDCs hängen empfindlich von dem Photoionisationsquerschnitt der Elektronen in den jeweiligen Zuständen ab, so daß die absoluten Peakflächen nicht direkt verglichen werden können. Die Zeitkonstanten ergeben sich jedoch als relative Größen direkt aus den Rechnungen.

Als zweiter Peak taucht bei einer Energie von $2,18 \pm 0,02$ eV Emission von freien Elektronen aus dem LUMO-abgeleiteten Band auf, das offenbar schon bei Laserpulsen mit $\Delta t = 0$ ps Zeitversatz bevölkert ist. Einerseits kann diese Intensität aus einer Aufweichung der Dipol-Auswahlregeln stammen, so daß durch

⁸Aus technischen Gründen wird die Amplitude statt der Peakfläche benutzt. Da die jeweiligen Peakbreiten im Fit bis auf $\Delta t = 0$ ps konstant gehalten wurden, spiegelt das zeitliche Verhalten der Amplituden die Gesamtintensität gleichermaßen wider.

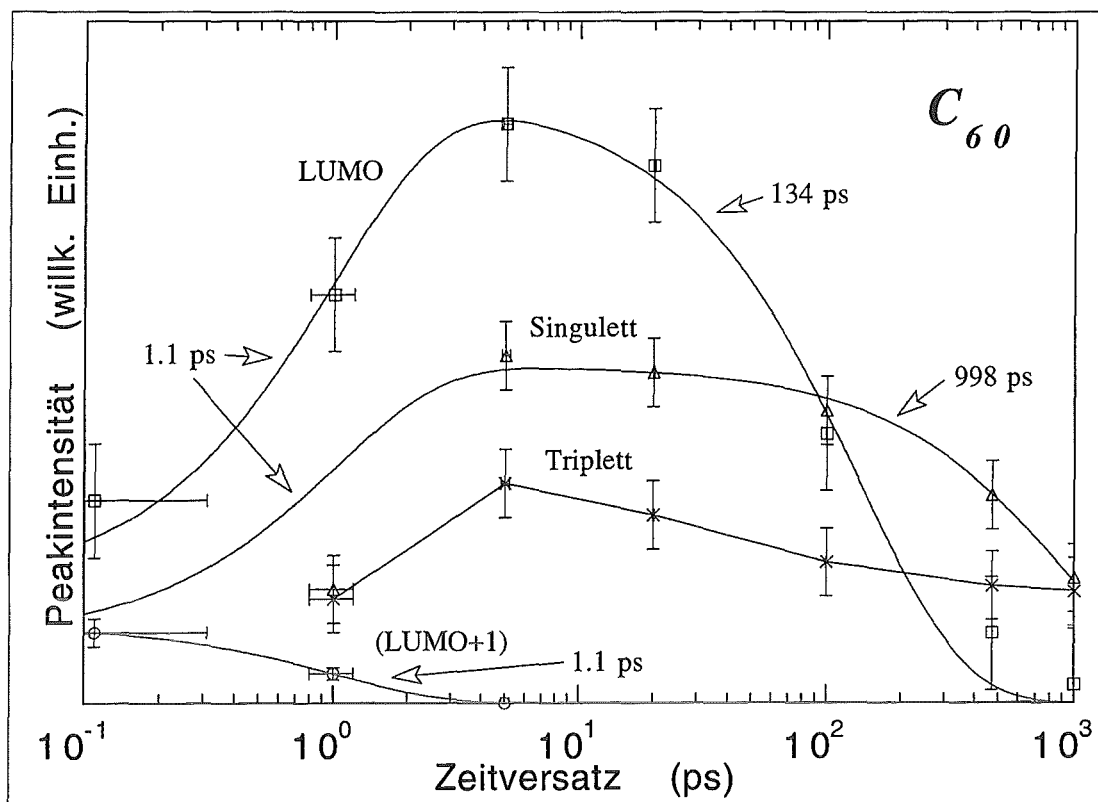


Abbildung 5.8: Die Intensitäten der einzelnen Beiträge zur EDC von C_{60} sind als Funktion des Zeitversatzes der beiden Laserpulse aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven resultieren aus dem angefitzten Modell, das im Text näher beschrieben ist (die Linien des Triplett-Zustandes sind „guides to the eye“). Aus den Fits erhält man die angegebenen Zeitkonstanten.

den Pumpuls Elektronen direkt aus dem HOMO in das LUMO angeregt werden können [66,67]. Andererseits besitzt der Pumpuls eine endliche Breite. Auf einer Femtosekunden-Zeitskala werden die Pulsbreite und das zeitliche Betrachtungsfenster vergleichbar, so daß schon vor dem Zeitnullpunkt⁹ eine elektronische Anregung stattfindet. Durch die oben beschriebene Faltung kann dieser Mechanismus beschrieben werden.

Da die Meßpunkte im Rahmen der Fehlergrenzen durch das Modell der Zeitunschärfe in Gl. (5.1) beschrieben werden können, wird durch das vorgestellte Experiment die Aufweichung der Dipol-Auswahlregeln nicht zwingend bestätigt. Ob ein Beitrag durch direkte HOMO-LUMO-Anregung vorliegt, bedarf weiterer, detaillierter Untersuchungen.

⁹Der Zeitnullpunkt ist definiert als der Punkt, an dem beide Pulsamplituden maximal sind. Daraus resultiert bei einem Zeitscan ein maximales Signal der höchsten, angeregten Zustände.

Mit der Bevölkerungskonstante von $1,1 \pm 0,2$ ps ergibt sich für die Streuprozesse der freien Elektronen mit dem Modell, das durch Gleichung (5.1) beschrieben wird, aus dem untersten Leitungsband eine Zeitkonstante von 134 ± 24 ps.

Innerhalb des Zeitfensters von 1 ps bilden sich die beiden niederenergetischsten exzitonischen Zustände aus. Bei einer Energie von $1,57 \pm 0,02$ eV erkennt man in Abb. 5.6 den Triplett-Zustand, wogegen bei $1,86 \pm 0,02$ eV die Emission aus dem Singulett-Zustand erscheint. Dieser nimmt mit der gleichen Zeitkonstante an Intensität wie das LUMO zu, so daß die Elektronen des exzitonischen Zustandes nicht aus dem LUMO stammen können. Stattdessen scheinen die Elektronen aufgrund des zeitlichen Verlaufs ihrer Population aus dem (LUMO+1) direkt in den energetisch niedrigeren Zustand zu streuen. Eine ähnliche Aussage kann beim Triplett-Exziton kaum gemacht werden, da die Daten hier wegen der SPV eine große statistische Fluktuation aufweisen.

Die beiden exzitonischen Zustände weisen, nachdem sie sich gebildet haben, über einen relativ langen Zeitraum ein nahezu konstantes Intensitätsverhältnis auf. Erst nach etwa 1 ns Relaxationszeit ändert sich dieses Verhältnis erkennbar. Hier kommt es zu einem „*intersystem crossing*“ zwischen beiden exzitonischen Zuständen, welches durch Photolumineszenz-Messungen bestätigt wird [87, 88]. Die Lebensdauer des Singulett-Exzitons ergibt sich in vorgestellten Experiment zu 988 ± 125 ps. Damit ist unser Meßwert etwas kürzer als bei PL-Messungen. Dies kann ein Artefakt sein, der durch mangelnde Parallelität von optischer und mechanischer Achse verursacht wird.¹⁰ Nach unseren Messungen ergibt sich demnach eine Lebensdauer des Singulett-Exzitons von etwa 1 ns.

Die Zeitkonstante für den Zerfall des Triplett-Exzitons ist in dem vorgestellten Experiment nicht zugänglich. Wie in Abb. 5.8 erkennbar ist, nimmt das Signal, das dem Triplett-Exziton zugeordnet wird, kaum an Intensität ab. Untersuchungen des analogen Zustandes an freien C₆₀-Molekülen und an Clustern in Toluollösung ergeben Lebensdauern dieses Exzitons von 42 ± 4 μ s (für die Gasphase [75]) und 40 ± 4 μ s (in der Flüssigkeit bei Raumtemperatur [89]). Unter der Annahme vergleichbarer Lebensdauern des Triplett-Exzitons in dem C₆₀-Polymer, den isolierten C₆₀-Molekülen und in C₆₀-Lösungen, kann die Zeitkonstante in dem vorgetellten Zwei-Photonen Photoemissions-Experiment nicht gemessen werden.

Zusammenfassend konnten die folgenden Zeitkonstanten in dem vorgestellten 2PPE-Experiment an polymerisiertem C₆₀ gemessen werden:

¹⁰Wie in der Beschreibung des experimentellen Aufbaus dargelegt ist, wird der Zeitversatz durch die Verlängerung des optischen Weges eines der beiden Teilstrahlen verwirklicht. Sind die mechanische Achse der Verschiebebühne und die optische Achse dabei nicht exakt parallel ausgerichtet, so wandert der Fokus auf der Probenoberfläche als Funktion des Zeitversatzes. Als Konsequenz nimmt die Signalstärke schneller ab, weil sich die Überlappfläche reduziert, aus der das Signal stammt. Die gemessene Zeitkonstante ist daher nicht nur von den physikalischen Streueigenschaften in der Probe abhängig, sondern weicht auch durch infinitesimale Winkel zwischen den Achsen nach unten ab.

Angeregter Zustand		Zeitkonstante (ps)
Triplet-Exziton	T_1	<i>nicht zugänglich</i>
Singulett-Exziton	S_1	988 ± 125
freie Elektronen im ersten Leitungsband		134 ± 24
freie Elektronen im zweiten Leitungsband		$1,1 \pm 0,2$

Tabelle 5.4: Gemessene Zeitkonstanten für angeregte Elektronen in C_{60} .

Einige Zustände können in ihrem Zeitverhalten durch das Experiment auch direkt beobachtet werden. Als Beispiel ist in Abb. 5.9 ein Zeitscan über die Emission aus dem (LUMO+1) dargestellt. Für diese Messung wurde die Photoelektronenintensität in dem Energiefenster integriert, das im Idealfall nur Emission aus dem beobachteten Zustand beinhaltet. Ein mögliches Intervall ist als Zusatz in die Abbildung eingefügt, in dem die EDC für koinzidente Laserpulse dargestellt ist.¹¹ Bei dem Zeitscan wird die integrierte Intensität gegen den Zeitversatz der beiden Laserpulse aufgetragen.

Zunächst erkennt man ein konstantes Signal, das zu einem scharfen Maximum anwächst. Diese Anstiegsflanke ist in praxi eine Kreuzkorrelationsmessung (vgl. Anhang A.5 auf Seite 96) und gibt Aufschluß über die Pulsbreite hinter allen optisch dispersiven Elementen (Linsen, Filter, UHV-Fenster, etc.) direkt am Ort der Probe. In dem vorgestellten Experiment zeigt der gefaltete Anstieg eine Halbwertsbreite von etwa 300 fs. Bei der Annahme gleicher Pulslängen in beiden Teilstrahlen und einer Pulsform wie das Quadrat des hyperbolischen Sekans ergibt sich nach einer Entfaltung eine eigentliche Pulsbreite von etwa 390 fs, durch die die Zeitauflösung des Experimentes limitiert ist. Beobachtet man die Zustände höchster Energie für angeregte Elektronen, so definiert das Intensitätsmaximum den Zeitnullpunkt.¹²

Die abfallende Flanke stellt ihrerseits eine Faltung dar, in die die jeweiligen Pulsbreiten und die Lebensdauer der angeregten Zustände eingehen. Da der Gradient der rechten Flanke fast so steil ist wie auf der ansteigenden Seite, liegt eine sehr schnelle Elektronenrelaxation vor. Bei dem integrierten Zeitscan kann man ein $1/e$ -Abklingen innerhalb 750 ± 250 fs erahnen. Es schließt sich eine zweite Relaxation an, deren Abklingverhalten auf eine wesentlich längere Zeitkonstante

¹¹Man beachte, daß hier keine Differenzkurven aufgenommen werden, sondern die Integration der Photoelektronen bei den Rohdaten erfolgt.

¹²Es sei hier vermerkt, daß die Lage des Maximums in einem Zeitscan von dem beobachteten Zustand abhängen kann: Wenn über ein Niveau niedrigerer Energie integriert wird, kann das Maximum später auftauchen, wenn der Zustand „von oben“ durch Streuprozesse mit Elektronen bevölkert wird. Dieses Verhalten ist in Abb. 5.15 auf Seite 72 erkennbar.

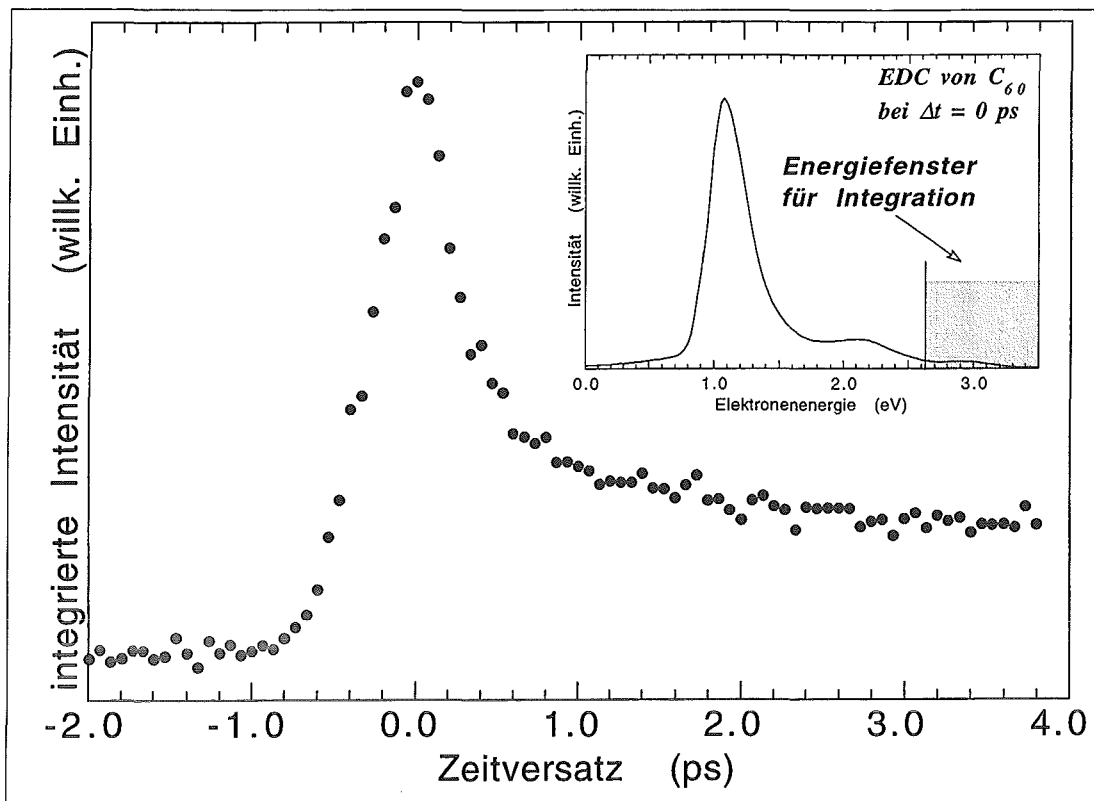


Abbildung 5.9: Wenn das Elektronensignal über ein schmales Energiefenster integriert und anschließend als eine Funktion des Zeitversatzes zwischen den beiden Laserpulsen aufgetragen wird, kann die Dynamik der Elektronen in dem gewählten Energiefenster direkt beobachtet werden. Im kleinen Bild ist die EDC für C_{60} bei $\Delta t = 0$ ps gezeigt und das Integrationsfenster um das (LUMO+1) herum angedeutet.

hinweist. Während die erste Zeitkonstante die hohen Streuraten aus Abb. 5.6 widerspiegelt, findet das zweite Relaxationsverhalten seine Ursache in dem Ausläufer des LUMO, der in das Energiefenster hineinragt und daher mitintegriert wird.

5.2 C₇₀

Wie beim C₆₀ werden auch beim „Rugby-Ball“ zunächst die Valenzbandzustände beschrieben, aus denen die Elektronen in die unbesetzten Festkörperzustände optisch angeregt werden sollen. Es ist durch experimentelle Arbeiten gezeigt worden, daß die Valenzbandspektren des Festkörpers beinahe mit denen der Gasphase übereinstimmen [24, 44, 83, 90]. Daran erkennt man, daß auch im Falle des C₇₀ der molekulare Charakter der Cluster bei einer Kondensation zu einem Festkörper weitgehend erhalten bleibt. Wie beim C₆₀ bewerkstelligen relativ schwache Van-der-Waals-Kräfte die Kopplung zwischen benachbarten Molekülen im Kristall. Aus diesen Beobachtungen heraus erwächst die Annahme, daß die Symmetrien der Bänder im Festkörper denen der Molekülorbitale eines isolierten Käfigmoleküls entsprechen.¹³ Diese Symmetrien und die daraus erwachsenden Dipol-Auswahlregeln für optische Anregungsprozesse sind in zahlreichen Berechnungen zur elektronischen Struktur des C₇₀-Moleküls bestimmt worden [41, 57, 61, 62, 91, 92].

5.2.1 Valenzband-Zustände

Zunächst wird in diesem Abschnitt die elektronische Struktur von C₇₀ unterhalb des Fermi-Niveaus vorgestellt, die mit Hilfe der Helium-Resonanzlampe in Photoemission abgebildet wurde. Ein Vergleich der Spektren, die unmittelbar nach der Probenpräparation und nach der zeitaufgelösten Meßreihe mit den intensiven Laserpulsen aufgenommen wurden, zeigt keine signifikanten Veränderungen. Das deutet darauf hin, daß der Polymerisationseffekt, der bei C₆₀ auftritt, im Falle des C₇₀ keine große Rolle spielt.

In Abb. 5.10 sind die Energie-Verteilungskurven des C₇₀-Filmes gezeigt, wobei wiederum die Energieskala auf die Fermi-Kante des kupfernen Probenträgers bezogen ist. Als Lichtquelle dient die Helium-Resonanzlampe. Die offenen Quadrate zeigen die EDC der Probe, bevor sie mit dem Laser zeitaufgelöst untersucht wurde. Nach der intensiven Laserbestrahlung findet man mit der Heliumlampe die Verteilungskurve, die durch die ausgefüllten Punkte dargestellt ist. Die leichten relativen Intensitätsschwankungen der einzelnen Strukturen sind möglicherweise auf Alterungsprozesse der Probe (z.B. Verunreinigungen durch das Restgas im UHV-Rezipienten) während der zweiwöchigen Laser-Meßreihe zurückzuführen. Derart signifikante Veränderungen der Peakpositionen und der Peakbreiten, wie sie bei C₆₀ auftraten (vgl. Abb. 5.1 auf Seite 42), sind hier nicht erkennbar. Eine Polymerisation scheint daher bei C₇₀ nicht in demselben Ausmaß wie bei

¹³Wie im Falle des „Fußballs“ werden auch beim C₇₀ gelegentlich die Bänder des Festkörpers mit „HOMO“, „LUMO“, etc. bezeichnet, wohl wissend, daß sie sich von den Molekülorbitalen ableiten lassen und daher leicht veränderte Eigenschaften (z.B. Aufweichung der Dipol-Auswahlregel) zeigen können.

C₆₀ stattgefunden zu haben. Eine mögliche Ursache für das erhaltene Monomer liegt in der eingeschränkten Bewegungsfreiheit der C₇₀-Moleküle im Festkörper aufgrund ihrer ellipsoidalen Form. Daraus folgt eine geringere Wahrscheinlichkeit für die Käfigmoleküle, sich zur Polymerisation passend anzuordnen, so daß eine [2+2]-Zykloaddition hier kaum stattfinden kann.

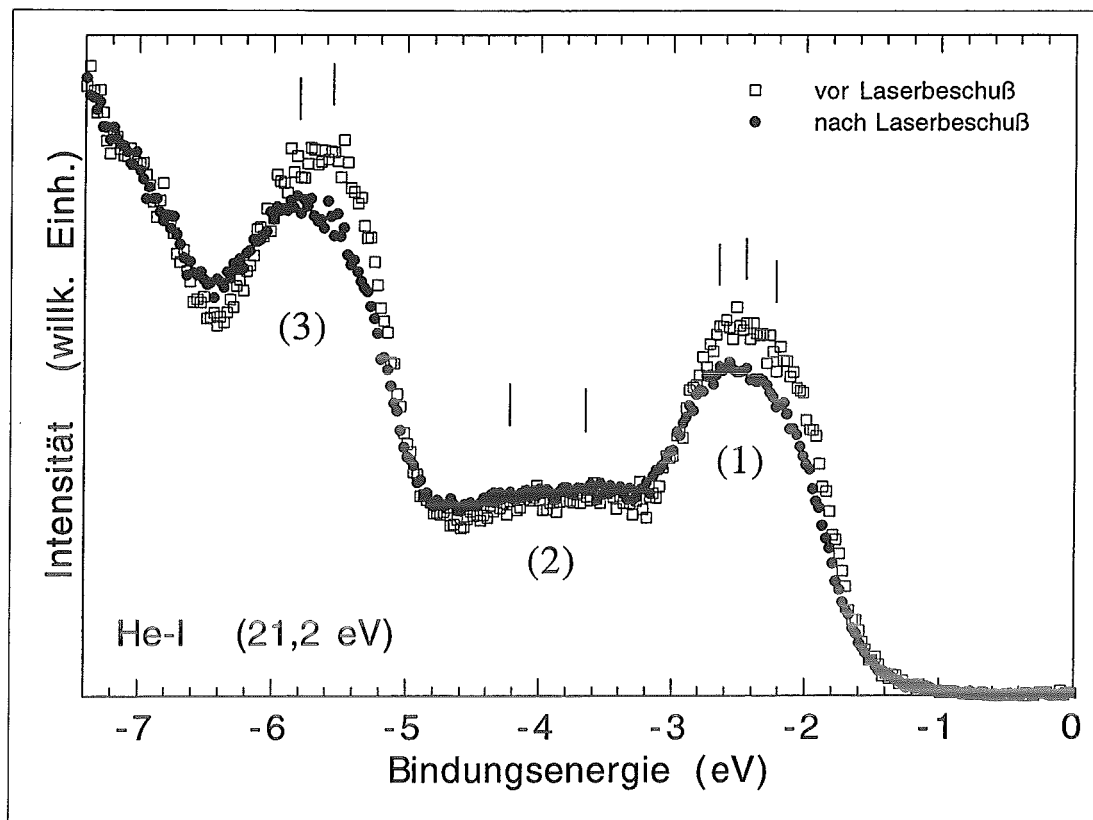


Abbildung 5.10: Die Valenzband-Spektren von C₇₀ zeigen keine wesentlichen Veränderungen nach der Bestrahlung mit den intensiven Laserpulsen, weder in der energetischen Lage der Strukturen noch in deren Breite. Die Energieskala ist auf die Fermikante des Kupfer-Substrates bezogen. Die eingezeichneten Markierungen deuten die Energiepositionen einzelner Zustände an [90].

Die elektronische Struktur des Valenzbandes von C₇₀ ist im Vergleich zu dem „Fußball-Molekül“ komplexer, wie eine detaillierte Untersuchung der oben dargestellten Energie-Verteilungskurven zeigt. Jost et al. [90] leiten aus einem Valenzband-Spektrum bei einer Photonenenergie $h\nu = 45$ eV in den Strukturen (1) und (2) von Abb. 5.10 drei bzw. zwei elektronische Zustände ab, was durch Rechnungen von Mintmire et al. prognostiziert wurde [93]. Die Energiepositionen sind durch entsprechende Balken in der Abbildung angedeutet. Eine mögliche

Ursache dafür ist die niedrigere Symmetrie des Moleküls mit seinen fünf inäquivalenten Atompositionen [26,55], so daß die Entartung der elektronischen Zustände im Gegensatz zum C_{60} leicht gestört ist und die Niveaus dadurch separieren.

Rechnungen ergeben für das C_{60} -Molekül in der Beschreibung mit Hilfe der sphärischen Harmonischen die Drehimpulsquantenzahl $l = 5$ für die höchsten besetzten und die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale [40,94]. Die sphärischen Harmonischen zeigen dabei mit wachsender Quantenzahl l immer mehr Knotenebenen der Elektronenwellenfunktionen an, die durch das Molekül verlaufen. Beim Übergang von den sphärischen Harmonischen bei C_{60} zu den elliptischen Harmonischen im Falle des C_{70} sollten die Zustände umso mehr durch die Geometrieänderung beeinflusst werden, je höher die Drehimpuls-Quantenzahl eines Zustandes ist [90]. Zusätzlich erwartet man aufgrund der räumlichen Anordnung der außenliegenden π - und der lokalisierten σ -Bindungen eine höhere Sensitivität für Änderungen der Bindungsverhältnisse.¹⁴ Gerade in den höchsten besetzten und den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen erwartet man daher Unterschiede zwischen C_{60} und C_{70} . Diese Erwartung wird durch Vergleich der Abb. 5.1 und 5.10 bestätigt, in denen sich gerade die obersten Zustände auffallend unterscheiden.

Struktur	E (eV) diese Arbeit [†]	E (eV) Jost et al. [‡]	Zustände Jost et al. [‡]
(1) HOMO	$2,51 \pm 0,27$	2,24 2,49 2,77	3
(2) HOMO-1	$3,90 \pm 0,48$	3,77 4,23	2
(3) HOMO-2	$5,70 \pm 0,07$	5,55 5,86	2
[†] Photonenenergie: $h\nu = 21,2$ eV			
[‡] Photonenenergie: $h\nu = 45,0$ eV			

Tabelle 5.5: Zusammenstellung der Strukturen im Valenzband von C_{70} im Vergleich mit Daten von Jost et al. [90].

Im Gegensatz zu C_{60} , wo die hohe Symmetrie des Moleküls und die hohe Entartung des höchsten besetzten Molekülorbitals einhergehen, spaltet bei C_{70} die Entartung leicht auf. In dem Bereich von 2,0 – 2,8 eV Bindungsenergie (1) liegen mehrere (nach [90] drei, nach [93] fünf, nach [61] sechs) Zustände, die im Spektrum alle mit dem HOMO assoziiert werden.¹⁵

¹⁴Bei der Polymerisation des C_{60} zeigte sich der stärkste Effekt in dem HOMO, da sich hier Bindungslängen und -winkel der π -artigen Bindungen durch eine Verkettung mehrerer Moleküle ändern.

¹⁵Durch den Umstand, daß im C_{70} die Ununterscheidbarkeit der Elektronen und damit die Entartung der Energieniveaus nur so leicht verzerrt werden, daß die Niveaus überlappen, be-

Unter dem Plateau von 3,4 – 4,5 eV (2) liegen zwei elektronische Zustände, die bei der Photonenenergie von 21,22 eV allerdings nicht so ausgeprägt sind, wie bei $h\nu = 45$ eV in [90]. Der nächste Peak in der EDC (3) von Abb. 5.10, der dem (HOMO–2) entspricht, wird ebenfalls von zwei Zuständen gebildet. Für die zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoemission sind diese beiden Strukturen aber nicht weiter relevant.

Wie C₆₀ zeigt auch C₇₀ allgemein einen relativ hohen Entartungsgrad der einzelnen Bänder im Gegensatz zu Graphit oder Diamant, der durch die schwache Van-der-Waals-Kopplung zwischen benachbarten Molekülen bedingt ist. Die Fullerite behalten im wesentlichen die molekulare, elektronische Struktur selbst bei der Kondensation zu einem Festkörper bei und weisen daher in den strukturreichen Energie-Verteilungskurven scharfe, intensive Peaks auf [24].

5.2.2 Dynamik der angeregten Zustände

Analog zu der Beschreibung der Anregungszustände in C₆₀ werden hier die Ergebnisse diskutiert, die mit Hilfe des Ti:Saphir-Lasers in der Zwei-Photonen Photoemission gewonnen wurden. Wie zuvor beträgt die Photonenenergie für den Pumpstrahl $h\nu_{\text{pump}} = 3,0$ eV (blau) und für den ultravioletten Detektionsstrahl $h\nu_{\text{probe}} = 6,0$ eV.

Die Analyse des Valenzbandes ergibt einen Abstand des höchsten Leitungsbandes zur Fermikante des Kupfer-Substrates von etwa 2,51 eV (vgl. Tab. 5.5 auf Seite 62). Eine direkte Photoemission der Elektronen aus dem obersten Leitungsband des C₇₀-Films mit den blauen Photonen ist nicht möglich. Wie bei der Spektroskopie des C₆₀-Filmes ist selbst mit den energiereicheren UV-Photonen eine Photoemission nur aus dem Fuß des HOMOs zu erzielen, der sich auch bei C₇₀ in die Bandlücke erstreckt.

In Abb. 5.11 sind zwei Energie-Verteilungskurven dargestellt, deren Energieachse auf das Zentrum des HOMOs bezogen ist.¹⁶ Die EDC, die durch die offenen Quadrate symbolisiert wird, stellt das Untergrundspektrum der Meßreihe mit geblocktem Pump-Strahl dar. Als Lichtquelle dient hier nur der ultraviolette Teilstrahl, der mit seiner Photonenenergie konventionelle Photoemission an der Probe bewirkt. Die linke Flanke der EDC ist durch die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem C₇₀-Film, der eine Dicke von etwa 100 Å besitzt, bestimmt. Die rechte Flanke reflektiert die höchsten besetzten elektronischen Zustände des Materials.

zeichnet man diese Gruppe an Zuständen als höchstes Valenzband bzw. als „HOMO“.

¹⁶Wie im Falle des C₆₀ ist auch hier bei dem absoluten Energiewert eine Unsicherheit aufgrund einer möglichen Oberflächenphotospannung gegeben. Da im weiteren jedoch nur relative Energiewerte betrachtet werden, kann die „Unschärfe“ hingenommen werden.

Die Meßkurve, die in Abb. 5.11 durch die ausgefüllten Punkte beschrieben ist, stellt das Elektronenspektrum dar, für das beide Teilstrahlen auf die Probe fokussiert wurden. Die Spektren weisen keine nennenswerten Unterschiede auf. Daß die hochenergetische Flanke beinahe deckungsgleich mit dem Untergrundspektrum ist, liegt in der Verzögerung der beiden Laserpulse relativ zueinander begründet: Die optische Weglängendifferenz zwischen den Pulsen aus beiden Teilstrahlen ist so eingestellt, daß der UV-Puls dem blauen Laserschuß um $90\text{ }\mu\text{m}$ vorausseilt. Diese Distanz entspricht einer Verzögerungszeit von $-0,3\text{ ps}$. Die elektronische Anregung erfolgt daher *nach* der Detektion durch die UV-Photonen, so daß keine signifikanten Strukturänderungen im Spektrum zu erwarten sind.

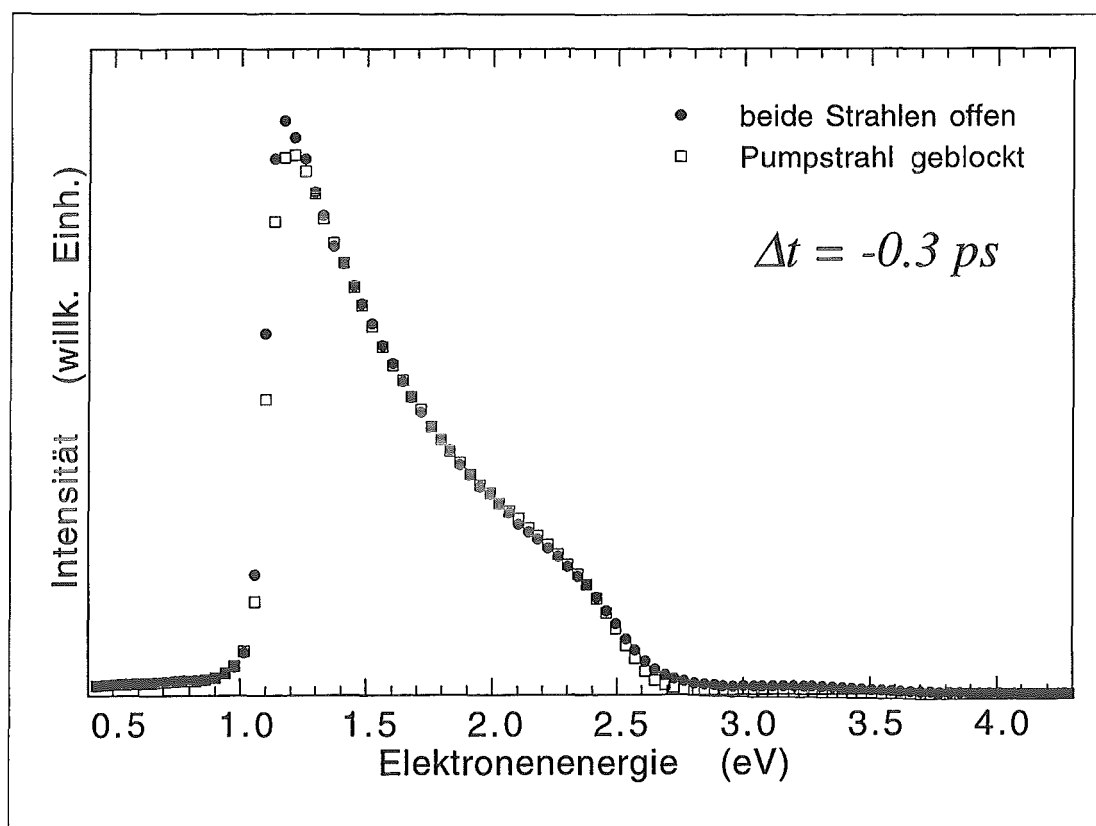


Abbildung 5.11: Die offenen Quadrate symbolisieren die EDC, die mit geblocktem Pumpstrahl aufgenommen ist und somit ein Emissionsuntergrund von dem ultravioletten Licht ($h\nu = 6,0\text{ eV}$) darstellt. Bei der anderen EDC wird die Probe bei einem Zeitversatz von $-0,3\text{ ps}$ mit Photonen der Energie $3,0\text{ eV}$ gepumpt (Punkte).

Sind beide optischen Lichtwege auf die gleiche Länge einjustiert, erreichen die Pulse zeitgleich die Probenoberfläche und können so räumlich und zeitlich koinzidieren. Abb. 5.12 zeigt den Vergleich der Untergrundmessung (offene Qua-

drate) mit einer EDC (Punkte), bei der Elektronen zusätzlich mit dem blauen Laserstrahl synchron gepumpt werden.

Auf diese Weise werden einige Valenzelektronen in normalerweise unbesetzte Niveaus angehoben und von dort aus photoemittiert. Als Folge dessen tauchen an der hochenergetischen Flanke neue Strukturen auf, deren Intensität empfindlich von dem Zeitversatz zwischen beiden Pulsen abhängt. In der vergrößerten, durchgezogenen Differenzkurve in Abb. 5.12 sind diese neuen Strukturen besser zu erkennen. Sie werden im folgenden als Funktion des Zeitversatzes zwischen den beiden Laserpulsen untersucht, so daß das Hauptaugenmerk auf den Differenzkurven liegen wird.

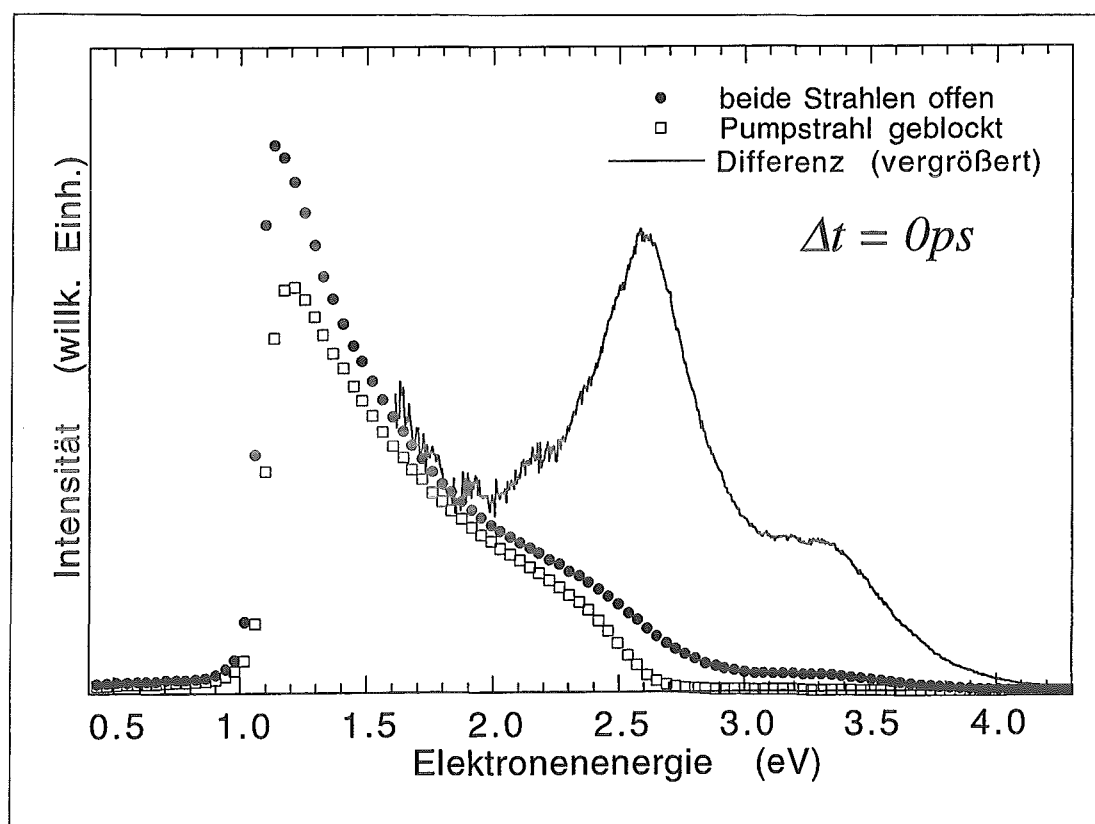


Abbildung 5.12: Während die Untergrundkurve (offene Quadrate) unverändert bleibt, erwachsen bei koinzidenten Laserpulsen ($\Delta t = 0$ ps) in der Pump-Probe-Meßkurve (Punkte) neue Strukturen auf der hochenergetischen Flanke, die von Photoemission aus zusätzlich bevölkerten Zuständen in C_{70} resultieren.

Dynamische Prozesse bei der Elektronen-Relaxation

In der Differenzkurve tauchen mehrere Strukturen auf, die sich als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen entwickeln, wie weiter unten gezeigt wird. Bei Zeitgleichheit, in Abb. 5.12 dargestellt als Differenz von Rohdaten, kann daher die energetisch höchste Anregung gefunden werden.

In Abb. 5.13 ist ein Auszug einer Serie von Differenzspektren gezeigt, bei denen der Zeitversatz zwischen Pump- und Probe-Puls von $\Delta t = 0$ ps bis 500 ps variiert. In jedem Teilbild ist der zeitliche Versatz der beiden Laserpulse angegeben. Wie im Falle von C_{60} bezieht sich die Energieskala auf das HOMO. Im ersten Teilbild sind die Daten von Abb. 5.12 dargestellt, wobei die experimentellen Werte nun durch Punkte symbolisiert werden. Zusätzlich sind fünf gefittete Profile als durchgezogene Linien eingezeichnet, deren Anzahl und Abstände in Anlehnung an EELS-Daten ermittelt wurden. Die Berechtigung dieser Anzahl an Peaks wird deutlich durch einen Vergleich der Differenzkurven beispielsweise für $\Delta t = 0$ ps, 5 ps und 500 ps. Man findet so insgesamt fünf involvierte Zustände, deren energetische Abstände während der Fitprozedur konstant gehalten wurden. Um mögliche Einflüsse einer Oberflächenphotospannung miteinzubeziehen, konnte das Paket von Gauß-Profilen in cumulo ein wenig in der Energie variieren. Die Amplituden und die Breiten der Gauß-Glocken wurden analog zur Auswertung für das polymerisierte C_{60} mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Der Fuß eines zusätzlichen Gauß-Profiles wurde als Untergrund für eine mögliche SPV und einer daraus resultierenden, zeitabhängigen Signalüberhöhung bei der koinzidenten Zwei-Photonen Photoemission (vgl. Abb. 5.12) für die rechnerische Behandlung von den Differenzkurven abgezogen. Die Summe aller Einzelbeiträge ist ebenfalls als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Schon bei einem Zeitversatz von $\Delta t = 0$ ps sind alle fünf Zustände von Elektronen bevölkert und können mit Hilfe der Fits verdeutlicht werden. Für die Struktur mit der niedrigsten Energie ergibt sich dabei wegen des zusätzlichen Gauß-Profiles die größte Unsicherheit. Dennoch ist eine zeitliche Entwicklung in Form und Intensität des Spektrums erkennbar, bei der tendenziell die Strukturen bei den höheren Energien oberhalb des HOMOs zugunsten der Zustände niedrigerer Energie in ihrer Intensität abnehmen. Die Elektronen streuen demnach (ohne Beschränkungen durch Dipol-Auswahlregeln) in niedrigere elektronische Niveaus. Ein derartiges Verhalten wird von den angeregten Elektronen erwartet.

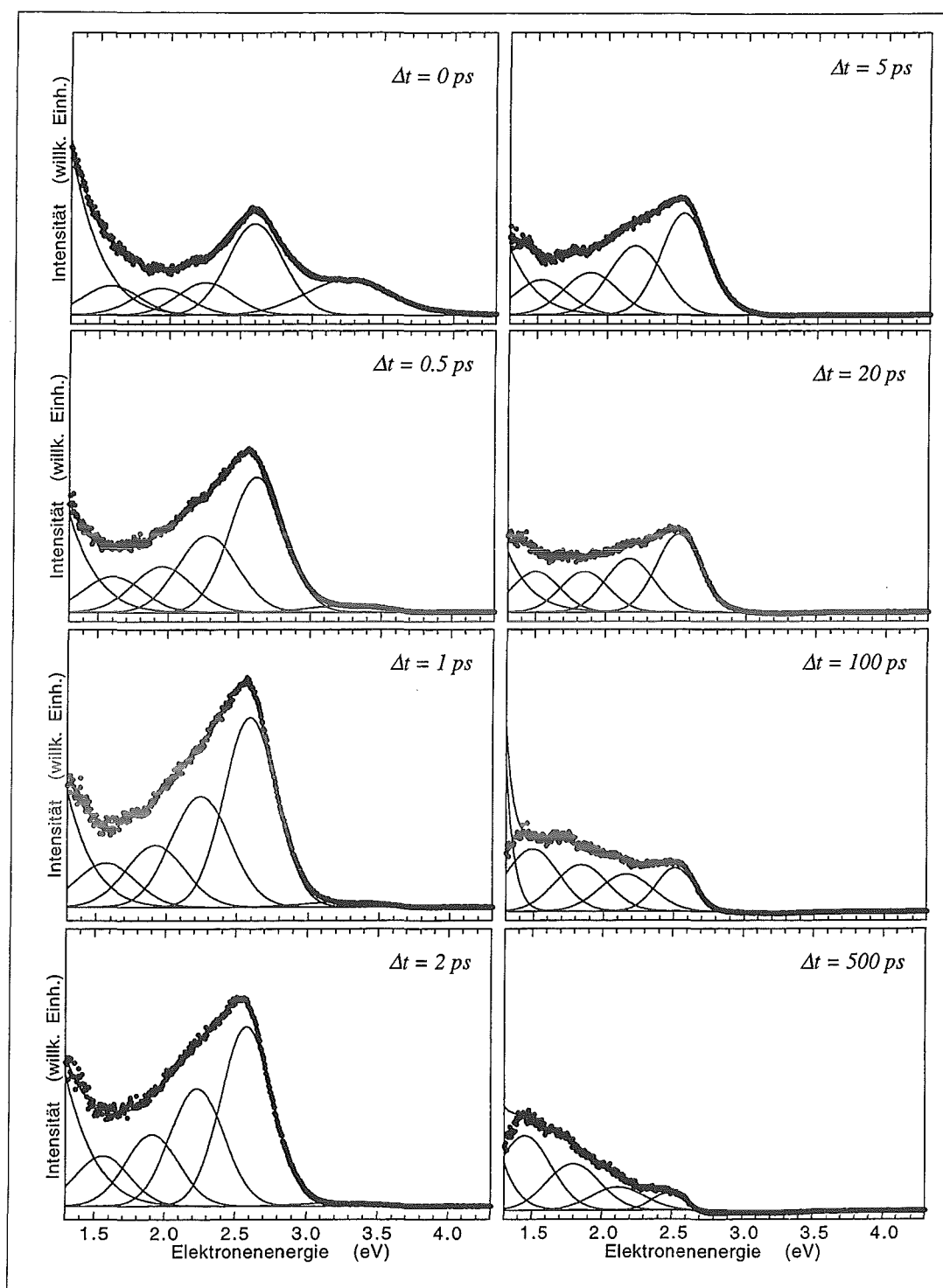


Abbildung 5.13: Serie von Differenzkurven für C_{70} (Punkte) zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten, bei der verschiedene elektronische Zustände (durchgezogene Linien) mit Hilfe von Fits in ihrer zeitlichen Entwicklung direkt verfolgt werden können.

Identifikation der angeregten Zustände

Im Vergleich zu der Identifikation im C_{60} ist die Interpretation der Daten bei dem größeren der untersuchten Fullerenen ein wenig komplexer. Grund hierfür ist eine leicht veränderte elektronische Struktur, die von dem Übergang der sphärischen zur ellipsoidalen Geometrie herrührt [90]. Wie Rechnungen von Saito [61] und Scuseria [95] zeigen, treten bei molekularem C_{70} Häufungen von Zuständen in der Nähe des HOMO und des LUMO auf, die sich entsprechend im Valenz- und Leitungsband des Festkörpers widerspiegeln [90].

Obwohl man mit inverser Photoemission die unbesetzten Festkörperzustände untersucht, ergeben sich Energiewerte eines $(N + 1)$ -Elektronensystems. Sie unterscheiden sich von denen eines elektrisch neutralen C_{70} -Filmes in Hinblick auf ihre absolute Energieposition [96]. Da bei der inversen Photoemission keine Löcher im Valenzband vorhanden sind, können exzitonische Zustände mit dieser Technik nicht gebildet und untersucht werden.

Mit einer EELS-Messung können in dem C_{70} -Film jedoch alle unbesetzten Zustände mit Elektronen des Valenzbandes ohne eine Limitierung durch Auswahlregeln bevölkert werden. Die Probe bleibt selbst elektrisch neutral, und somit sind auch Exzitonen in den zugehörigen EDCs sichtbar. In Abb. 5.14 ist das Resultat eines hochaufgelösten EELS-Experimentes gezeigt, das von Han et al. an einkristallinem C_{70} durchgeführt wurde [97]. Der aufgetragene Energieverlust entspricht der Anregungsenergie des jeweiligen Zustandes. Die signifikanten Strukturen in der gemessenen EDC sind durch Balken angedeutet.

Der niederenergetischste Peak bei 1,53 eV im EELS-Spektrum taucht in optischen Absorptionsmessungen nicht auf [85]. Im EELS-Experiment nimmt seine Intensität obendrein mit wachsender Primärenergie der eingestrahlten Elektronen ab [97]. Han et al. führen dieses Verhalten auf das niedrigste Triplett-Exziton im C_{70} -Festkörper zurück, das energetisch dem Niveau des entsprechenden Zustandes im C_{60} -Film (1,55 eV) sehr ähnlich ist. Im Vergleich zum Energieabstand von dem untersten Triplett zu dem entsprechenden Singulett in C_{60} [46] und durch weitere Photolumineszenz-Messungen am C_{70} -Film [86] wird der nächst höhere Zustand in Abb. 5.14 als unterstes Singulett-Exziton im C_{70} interpretiert [97].

Wie die oben angeführte optische Absorptionsmessung zeigt, ist der Übergang, der der Schulter bei 2,20 eV entspricht, nur sehr schwach dipol-erlaubt [85]. Rechnungen prognostizieren für das isolierte C_{70} -Molekül ebenfalls eine dipol-verbotene Energielücke zwischen dem HOMO (a_2'' -Symmetrie) und dem LUMO (a_1'' -Symmetrie) [62]. Bei 2,20 eV liegt daher ein Zustand, dessen Energie dem ersten elektronischen Übergang über die Bandlücke entspricht (HOMO $\rightarrow$ LUMO) [97]. Hier werden demnach freie Elektronen in dem untersten Leitungsband detektiert.

Der erste Peak, der durch einen optischen Übergang angeregt werden kann, liegt bei 2,55 eV [85] und wird dem zweiten Leitungsband (LUMO+1) zugeord-

net. Bei 3,20 eV taucht ein fünfter Peak auf, der ebenfalls dipol-erlaubt aus dem HOMO bevölkert werden kann [85, 97] und daher als drittes Leitungsband in Frage kommt. Der allgemeinen Nomenklatur entsprechend handelt es sich daher hier um das (LUMO+2). Obwohl die Photonenenergie des Pump-Strahls für diesen Übergang nicht ausreicht, erscheinen in den Spektren von Abb. 5.13 dennoch Strukturen, die auf freie Elektronen im dritten Leitungsband hinweisen. Als Erklärung kann hier eine Anregung aus dem Fuß des Valenzbandes angeführt werden, der weit in die Bandlücke hineinragt und aus dem auch die photoemittierten Elektronen in den Abb. 5.11 und 5.12 stammen. Überdies ist eine SPV gerade für $\Delta t = 0$ ps nicht auszuschließen, die, wie bereits beim C_{60} diskutiert, die Energiepositionen der Zustände lokal im Fokus verschieben kann.

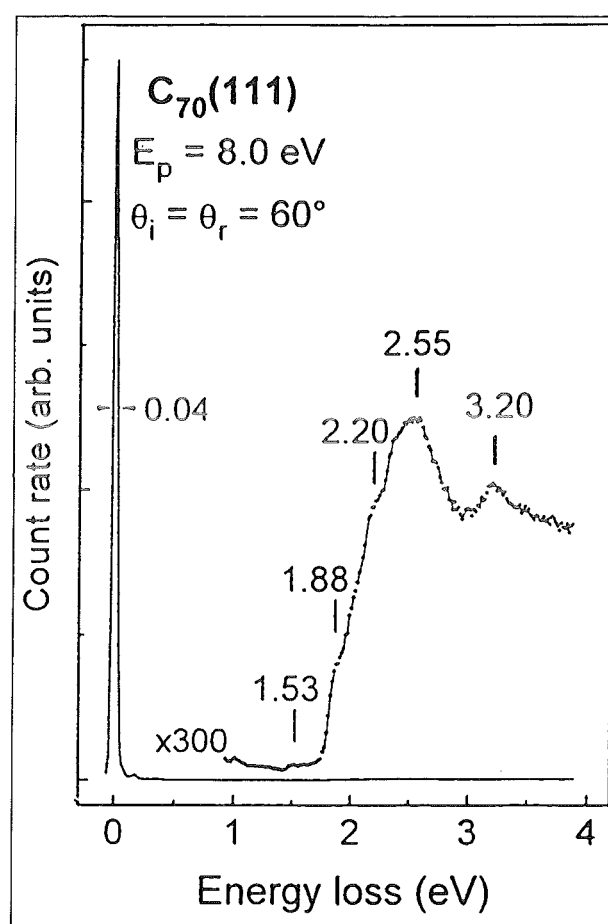


Abbildung 5.14: EELS-Spektrum eines C_{70} -Kristalls läßt bei einer Anregungsenergie von $E_p = 8,0$ eV bei einem Winkel von 60° fünf angeregte Zustände erkennen [97].

Zusammenfassend findet man in EELS-Messungen und bei der optischen Absorption folgende Zustände, deren Identifikation teilweise durch Anlehnung an

Rechnungen für isolierte Systeme stattfindet:

Struktur		E (eV) diese Arbeit	E (eV) Han et al.
(Triplett-Exziton)	T_1	$1,56 \pm 0,03$	1,53
(Singulett-Exziton)	S_1	$1,91 \pm 0,03$	1,88
(HOMO $\rightarrow$ LUMO)		$2,23 \pm 0,03$	2,20
(HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)		$2,58 \pm 0,02$	2,55
(HOMO $\rightarrow$ LUMO+2)		$3,23 \pm 0,04$	3,20

Tabelle 5.6: Unbesetzte Zustände in C_{70} (Abb. 5.13) können durch komplementäre Meßmethoden zu der Photoemission als elektronische Übergänge in verschiedene Zustände identifiziert werden [85,97]. Die Energiewerte sind auf das Zentrum des „HOMOs“ bezogen.

Zeitverhalten angeregter Elektronen

Für eine Analyse des zeitlichen Verhaltens müssen die einzelnen Momentaufnahmen der Besetzungen elektronischer Niveaus, die in Abb. 5.13 gezeigt sind, gefittet werden. Es zeigt sich bei diesem Fulleren dabei ein komplizierteres Streuverhalten, als es beim C_{60} der Fall ist, so daß der Ansatz, der in C_{60} in Form von Gl. (5.1) modelliert ist, die Dynamik der relaxierenden Elektronen in C_{70} nur unzureichend beschreibt.¹⁷ Die Zeitkonstanten folgen nicht mehr einem reinen Exponential, sondern verlaufen stattdessen wie ein „gestrecktes“ Exponential der Form $f(t) = \exp(-(t/\tau)^\beta)$, wobei $0 < \beta < 1$ gilt. Obwohl dieses Verhalten in lichtinduzierten Absorptionsmessungen auch an C_{60} beobachtet wurde [67], kann eine derartige Zeitcharakteristik mit Hilfe des hier vorgestellten Experimentes nur bei C_{70} nachgewiesen werden. Ein solches Verhalten wird als „Williams-Watts“- oder auch „Kohlrausch“-Relaxation bezeichnet und ist mit der Anwesenheit lokalisierter elektronischer Zustände im Festkörper assoziiert [98,99].

Die Entwicklung der einzelnen Peaks in der Zeit kann in der Darstellung von Abb. 5.15 studiert werden. Die Peakintensitäten sind in diesem semilogarithmischen Diagramm als Funktion des relativen Zeitversatzes beider Laserpulse gegeneinander aufgetragen. Die Fehlerbalken resultieren dabei wie im Falle des polymerisierten C_{60} aus den Variationsmöglichkeiten der gefitteten Gauß-Profile und können daher von Punkt zu Punkt differieren.

¹⁷Zum Vergleich des einfachen Ansatzes sind die Daten des ellipsoidalen Fullerens ebenfalls nach Gl. (5.1) gefittet und in Abb. 5.15 als gepunktete Kurve für die Elektronen des (LUMO+1) eingezeichnet.

Der Zeitnullpunkt ist definiert durch die maximale Intensität des Peaks der höchsten Anregungsenergie, die experimentell in einem ähnlichen Zeitscan wie beim C₆₀ bestimmt werden kann.

Für das Abklingverhalten der Intensität aus dem (LUMO+2) ist ein Exponentialfit eingezeichnet, der die 1/e-Zeitkonstante von höchstens 320 fs liefert. Da dieser Wert im Bereich des zeitlichen Auflösungsvermögens des Experimentes bei den aktuellen Einstellungen liegt, kann hier nur eine obere Abschätzung für die Zeitkonstante gegeben werden.

Unter der Annahme, daß die Elektronen aus dem (LUMO+2) in die energetisch niedrigeren Zustände hineinstreuen, stellt dieser Wert die Zeitkonstante für die Besetzung der übrigen Niveaus dar. Als Erweiterung des einfachen Modells bei C₆₀ wird hier der folgende Ansatz für $h(t)$ gewählt und die Profile entsprechend an die experimentellen Peakintensitäten angefitet:

$$\begin{aligned} f(t) &\propto \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) \exp\left(\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)^\beta\right) \\ g(t') &\propto \operatorname{sech}^2\left(\frac{t'}{w}\right) \\ h(t) &\propto \int_{-\infty}^t f(t-t')g(t')dt' \end{aligned} \quad (5.2)$$

In der gleichen Nomenklatur wie bei C₆₀ beschreibt $f(t)$ das physikalische Zeitverhalten der Probe, $g(t')$ stellt die technische Zeitunschärfe dar, die sich in einer Faltung $h(t)$ in Gl. (5.2) widerspiegeln.

Die übrigen Strukturen beinhalten (abgesehen von den beiden Exzitonen) mehrere Zustände, die energetisch nicht aufzulösen sind. Wie die Fits in Abb. 5.15 andeuten, scheint das genaue Zeitverhalten nicht dem gewöhnlichen Exponentialgesetz, sondern dem Verlauf „gestreckter“ Exponentiale zu folgen, wie sie durch Gl. (5.2) beschrieben sind.

Bis auf die Struktur, die mit dem (LUMO+2) korreliert ist, zeigen alle Peaks ihr Maximum erst deutlich nach dem Zeitnullpunkt: Der Peak vom (LUMO+1) bei $2,58 \pm 0,02$ eV wird nach etwa 0,4 ps am stärksten, wenn die Intensität der (LUMO+2)-Emission bereits auf den Bruchteil 1/e abgefallen ist. Das legt den Schluß nahe (vgl. ebenso die individuellen Strukturen in Abb. 5.13), daß die freien Elektronen aus dem dritten Leitungsband direkt in das zweite Leitungsband relaxieren und dieses so von oben auffüllen. Die Elektronen im (LUMO+1)-Band relaxieren mit einer Zeitkonstanten von etwa $\tau = 36 \pm 4$ ps bei einem Streckfaktor $\beta = 0,31 \pm 0,02$.

Die zeitliche Lage des Intensitätsmaximums der Struktur bei $2,23 \pm 0,03$ eV, die dem LUMO zuzuordnen ist, kann mit einer Verzögerung von etwa 1 ps in

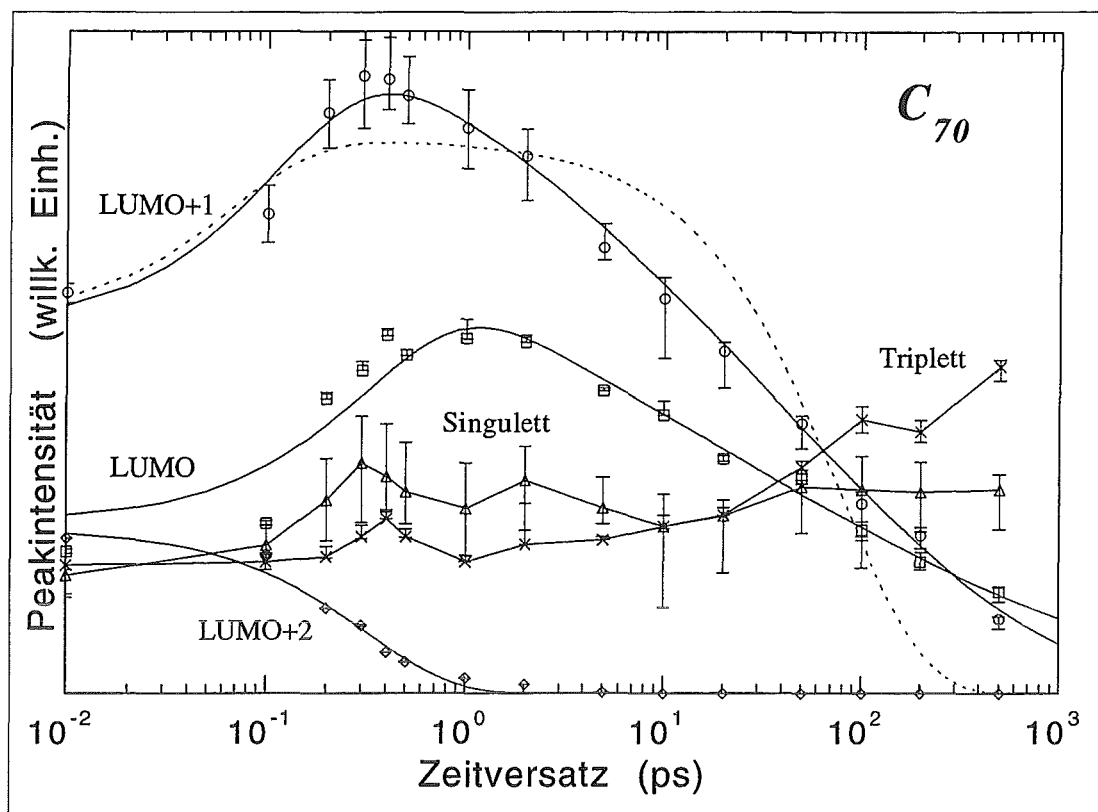


Abbildung 5.15: Einzelne Beiträge zur EDC von C_{70} sind als Funktion des Zeitversatzes der beiden Laserpulse aufgetragen. Die Linien der beiden exzitonischen Zustände sind „guides to the eye“. Bei dem energetisch höchsten Zustand (LUMO+2) wurde ein Exponentialfit an die Daten und bei den restlichen das Modell aus Gl. (5.2) angepaßt. Die so bestimmten Zeitkonstanten sind im Text angegeben. Die gestrichelte Kurve ist zum Vergleich ein exponentieller Fit eines Datensatzes mit dem Ansatz aus Gl. (5.1).

bezug auf das (LUMO+2) lokalisiert werden. Ein derart schneller Anstieg der LUMO-Struktur in den EDCs und ihr früh einsetzendes Abklingen legen wie beim C_{60} den Schluß nahe, daß die Elektronen in diesem Zustand nicht aus dem unmittelbar darüberliegenden (LUMO+1) stammen, sondern direkt aus dem höchsten, angeregten Niveau in das LUMO hineinstreuen. Die zeitlichen Parameter, die sich aus dem Fit ergeben, betragen für die freien Elektronen im ersten Leitungsband $\tau = 38 \pm 4$ ps und $\beta = 0,22 \pm 0,02$.

Die beiden exzitonischen Zustände in Abb. 5.15 können im Bereich bis 1 ns nicht detailliert untersucht werden: Das Singulett-Exziton bei $1,91 \pm 0,03$ eV weist nach ca. 0,3 ps eine Intensität in den Spektren auf, die während der gesamten Messung einigermaßen konstant bleibt. Nach dem Kontinuitätsprinzip scheint hier die Zerfallsrate für diese Exzitonen die gleiche Dynamik zu besitzen wie

die Bildungsrate neuer Singulett-Exzitonen. Erst wenn die Elektronen aus den energetisch höher liegenden Zuständen bereits drastisch relaxiert sind und somit die exzitonischen Zustände nicht mehr von oben auffüllen können (nach etwa 100 ps), sollte eine Abnahme der Singulett-Intensität mit einem exponentiellen Zeitverhalten zu erwarten sein. C₇₀ in Toluol-Lösung zeigt einen Zerfall dieses Exzitons mit einer Zeitkonstante von 600 ps [76] bis 670 ps [100].

Das Triplett-Exziton bei $1,56 \pm 0,03$ eV gewinnt dagegen im Laufe der Zeit immer mehr an Dominanz, so daß es am Ende der Meßreihe die bedeutendste Struktur in der EDC darstellt. Seine Lebensdauer kann allerdings auf der hochauflösenden Zeitskala, auf der dieses Experiment operiert, nicht gemessen werden. Die gestreuten Elektronen werden bei hinreichend niedriger Energie von Löchern eingefangen, so daß es zur Bildung von exzitonischen Zuständen kommt. Innerhalb des Zeitfensters scheinen die Elektronen-Loch-Paare im Triplett-Zustand eine relativ stabile Konfiguration zu bilden, so daß eine Anhäufung solcher Zustände auftritt.¹⁸

Zustand	Zeitkonstante (ps)	Streckung	Delay (ps)
Triplett-Exziton	<i>nicht zugänglich</i>	—	—
Singulett-Exziton	<i>nicht zugänglich</i>	—	—
LUMO	38 ± 4	$0,22 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,4$
(LUMO+1)	36 ± 4	$0,31 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,1$
(LUMO+2)	$0,32 \pm 0,01$	1,0	0,0

Tabelle 5.7: Gemessene Zeitkonstanten für angeregte Elektronen in C₇₀. Die Streckung beschreibt die Abweichung von einem gewöhnlichen Exponential für den Zerfall. Mit Delay ist der Zeitversatz angegeben, nach dem der jeweilige Zustand seine maximale Besetzung mit Elektronen einnimmt.

Als Literaturwerte dienen zum Vergleich für die Lebensdauer des niedrigsten Triplett-Zustandes Meßdaten aus einem Gasphasen-Experiment und C₇₀ in Lösung. Die Zeitkonstante eines Triplett-Exzitons wurde beim isolierten C₇₀-Molekül zu $35 \mu\text{s}$ [75] bestimmt und in Lösung sogar zu $> 200 \mu\text{s}$ extrapoliert [100]. Für derartige Zeiträume ist das hier vorgestellte Zwei-Photonen Photoemissions-Experiment nicht konzipiert.

Zusammenfassend können einige Zeitkonstanten für schnelle Relaxationen in volumenartigen C₇₀-Filmen bestimmt werden. Sie sind in Tab. 5.7 zusammengestellt.

¹⁸Die drei letzten Datenpunkte in dieser Meßreihe sind mit einer experimentellen Unsicherheit behaftet, der durch die endliche Präzision bei der optischen Justage bedingt ist; vgl. Fußnote 10 auf Seite 57. Die Tendenz in der zeitlichen Entwicklung der Exzitonen kann aber trotz dieser Unsicherheit abgelesen werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Die vorgestellte Arbeit behandelt zwei Schwerpunkte. Das Hauptinteresse liegt dabei auf der zeitlich aufgelösten Untersuchung angeregter Elektronen in relativ dicken Filmen von C_{60} und C_{70} , so daß hier die Volumeneigenschaften der Probe dominierten. Die Fullerene zeigen je nach Präparation unterschiedliche elektronische Eigenschaften, die von halbleitenden über metallische bis hin zu supraleitenden Phasen reichen. Im vorliegenden, intrinsischen Fall sind die Filme beider Moleküle halbleitend.

Für die Untersuchungen an diesen beiden Fullerenen wurde ein Photoemissionsexperiment konzipiert und implementiert, was einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt. Das Experiment, mit dem die elektronische Struktur der Valenz- und Leitungsbänder in Materie in Photoemission spektroskopiert werden können, basiert auf Hochleistungslasern. Sie produzieren ultrakurze Lichtpulse bei sehr großen Laserintensitäten. Dank der hohen Leistung der involvierten Lasersysteme ist es möglich, optisch nichtlineare Effekte (optische Frequenzverdopplung, Summenfrequenz-Bildung, etc.) anzuwenden, Mehr-Photonen-Prozesse zu generieren und dadurch in ein konventionelles Photoemissionsexperiment als neuen experimentellen Freiheitsgrad eine Zeitauflösung im Bereich von 200 – 400 fs zu integrieren. Da die Bandbreite der Laserpulse drastisch im Bereich von Femtosekunden zunimmt, ist bei der Implementierung auf eine möglichst geringe Verbreiterung geachtet worden, die durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion verursacht wird. Insbesondere wurde ein Meßverfahren entwickelt, um die Breite der Laserpulse am Ort der Probe, d.h. hinter allen optisch dispersiven Elementen (wie z.B. Linsen, Filter, Strahlteiler, UHV-Kammerfenster) direkt zu messen. Mit dieser Methode wurde die oben genannte Zeitauflösung bestimmt. Die *Zwei-Photonen Photoemission*, die hier vorgestellt wird, kann eingesetzt werden, um

die Anregungsmechanismen zu studieren, die bei fast allen Halbleiteranwendungen eine zentrale Rolle spielen.

Die Fullerene stellen aufgrund der oben skizzierten elektronischen Eigenschaften neuartige Materialien dar, für die ein breites Anwendungspotential (u.a. aufgrund der Löslichkeit in Toluol als Photoresist, wegen seinen photoleitenden Eigenschaften in Solarzellen oder Kopiertechnik, in der Sensorik einzelner Gase, optische Begrenzer oder Frequenzvervielfacher, ...) prognostiziert wird. Einige Applikationen sind bereits realisiert worden. Um Einblicke in die elektronische Struktur der Fullerene und die Kurzzeit-Dynamik der Elektronen kurz nach ihrer Anregung zu bekommen, wurde die Zwei-Photonen Photoemission auf C_{60} und C_{70} angewandt.

Wie sich in den Valenzband-Untersuchungen an C_{60} gezeigt hat, polymerisieren die Moleküle, wenn sie mit intensivem Laserlicht bestrahlt werden. Bei dieser photoinduzierten Reaktion, einer [2+2]-Zykloaddition, werden zwei Doppelbindungen benachbarter Moleküle unter bestimmten Voraussetzung neu koordiniert. Als Reaktionsprodukt liegen anschließend Oligomere der Form $(C_{60})_n$ ($n=1, \dots, 4$) vor. Je größer das Oligomer anwächst, desto unwahrscheinlicher wird dabei eine weitere Addition. Aufgrund eines Energiegewinns ist das Polymer zeitlich stabil, kann aber durch moderates Heizen wieder in die einzelnen Fulleren-Moleküle separiert werden.

Aufgrund der hohen Laserleistungen wird stets ein Polymerisationseffekt bei diesem Fulleren induziert, aus dem sich neue technische Anwendungen ableiten lassen könnten. Aus dem Grund wurden die Relaxationen angeregter Elektronen in diesem Material mit der Zwei-Photonen Photoemission untersucht. Dabei wurden mit einem ersten Laserschuss ($h\nu = 3,0$ eV) Elektronen-Loch-Paare erzeugt, die dann nach einer definierten Zeit, in der die angeregten Elektronen relaxieren konnten, durch einen zweiten Laserpuls ($h\nu = 6,0$ eV) nachgewiesen wurden. Durch Variation des Zeitversatzes konnten die Elektronen entlang der einzelnen Relaxationsschritte auf einer Femtosekunden-Zeitskala beobachtet werden.

Nach der Anregung der Elektronen vom obersten Valenzband, das im isolierten Fulleren dem HOMO entspricht, in das energetisch zweit-niedrigste Leitungsband (LUMO+1) beginnen die Elektronen mit einer Zeitkonstanten von etwa 1 ps in das energetisch darunterliegende LUMO und die exzitonischen Zustände zu relaxieren, was auf Elektron-Elektron-Streuung hindeutet. Dort regen sie sich innerhalb von etwa 134 ps ab, bevölkerten jedoch nicht die exzitonische Zustände, da diese mit der gleichen Dynamik wie das LUMO an Intensität gewinnen und somit ebenfalls nur aus dem (LUMO+1) „gefüttert“ werden. Der niederenergetischste Singulett-Zustand zeigt ein $1/e$ -Abklingverhalten von ca. 1 ns. Der Zerfall des zugehörigen Triplett-Exzitons ist auf der hochauflösenden Zeitskala der 2PPE nicht zugänglich.

Die gleichen Experimente, die an C_{60} durchgeführt wurden, sind auch an C_{70}

realisiert worden. Die Valenzbandstudie an C_{70} , mit der die Beeinflussung des polykristallinen Fullerenfilms durch die intensiven Laserpulse abgeschätzt werden sollte, wies im Gegensatz zu C_{60} keine Polymerisationseffekte auf. Dieses Verhalten kann mit einer eingeschränkten Rotationsmöglichkeit des ellipsoidalen Moleküls erklärt werden, so daß sich die benötigten Doppelbindungen nur sehr schwer zueinander ausrichten können und die Zykloaddition daher sehr unwahrscheinlich ist.

Die optische Anregung der Elektronen erfolgt bei C_{70} vom HOMO aus in das (LUMO+2), aus dem sie mit einer Zeitkonstanten von etwa 320 fs wegstreuen. Da sich die maximale Intensität der Emission aus dem (LUMO+1) nach der gleichen Zeit einstellt, scheinen die Elektronen Zustände im (LUMO+1) aufzufüllen. Dort streuen sie mit einem „gestreckten“ Exponential der Form $\exp((-t/\tau)^\beta)$ mit $\tau = 36$ ps und $\beta = 0,31$ in Zustände niedrigerer Energie. Wie beim C_{60} scheinen die Elektronen wegen der zeitlichen Entwicklung der einzelnen Intensitäten dabei nicht das darunterliegende LUMO zu bevölkern: Das LUMO wird mit der gleichen Zeitkonstanten aus dem (LUMO+2) populierte, von wo die Elektronen mit einer Dynamik von $\tau = 38$ ps und $\beta = 0,22$ relaxieren.

Der Singulett- und der Triplett-Zustand sind aufgrund ihrer langen Lebensdauern nicht auf der kurzen Zeitskala des 2PPE-Experimentes zugänglich. Wie beim C_{60} scheinen schnelle Elektron-Elektron-Wechselwirkungen Ursache für die Relaxation aus dem (LUMO+2) zu sein, wohingegen für die anderen Abregungsschritte auch noch andere, komplexere Mechanismen in Frage kommen können.

Da verschiedene Streuprozesse i.a. unterschiedliche Wirkungsquerschnitte besitzen, resultieren in der Probe spezifische Streuraten, die mit der Zwei-Photonen Photoemission direkt beobachtet und gemessen werden können.¹ Mit Hilfe eingehender theoretischer Modellierung möglicher Streuprozesse, die für jedes physikalische System unterschiedliche dynamische Eigenschaften aufweisen können, soll versucht werden, die gemessene Dynamik einem individuellen Streuprozess zuzuordnen. Die Zuordnung der gemessenen Streuraten und der korrelierten Lebensdauern der angeregten Zustände zu möglichen Streumechanismen ist allerdings ein sehr komplexes Unterfangen.

Neben den optischen Anregungen von Elektronen aus dem HOMO in das (LUMO+1) bzw. das (LUMO+2) und den chemischen Reaktionen, die zumindest im C_{60} -Film induziert und in den Valenzbandspektren deutlich wurden, wiesen beide Fullerenfilme aufgrund der hohen Laserintensitäten eine Oberflächen-Photospannung auf. Als Konsequenz ergab sich kurzzeitig im Brennfleck lokal ein anderes Probenpotential, so daß das gesamte Spektrum in der absoluten Energiebestimmung Unsicherheiten beinhaltet. Die relativen Energieabstände der normalerweise unbesetzten Niveaus bleiben davon aber unberührt, so daß sie trotz der

¹Ähnliche Wirkungsquerschnitte verschiedener Streuprozesse sind in der 2PPE wegen der endlichen Zeitaufösung ununterscheidbar.

experimentellen Unbestimmtheit mit komplementären Untersuchungsmethoden verglichen und so identifiziert werden können.

6.2 Ausblick

Neben den polykristallinen Fullerenfilmen aus C_{60} und C_{70} , die Gegenstand dieser Dissertation waren, lassen sich mit der Zwei-Photonen Photoemission auch andere Strukturen untersuchen. Der Einfluß der Temperatur, der bei den Fullerenmolekülen die einzelnen Rotationsfreiheitsgrade, wie bereits beschrieben, sukzessive einfriert, läßt andere Relaxationszeiten und so Rückschlüsse auf die individuellen Wechselwirkungen zu. Insbesondere können hier Abweichungen aufgrund von Phasenübergängen der Kristallstruktur neue Effekte ergeben, die die Kopplung der angeregten Zustände an das Wirtsgitter beeinflussen. Bei bestimmten Polarisierungen der Anregungsphotonen im Falle des C_{70} sind dann selektive Elektronenanregungen möglich, was zu Änderungen des Meßsignals führen sollte.

Hierfür ist die Implementierung einer optischen Frequenz-Verdreifachungszelle hilfreich, die die zweite in eine sechste Harmonische konvertiert (mit typischen Photonenenergien von $h\nu = 9 - 10$ eV) und so das oberste Valenzband in das Vakuum abbildet. Dadurch wird auch die absolute Energieposition des HOMO's in den Laserspektren sichtbar. Dadurch ist eine Kompensation der SPV möglich, so daß sich mit Hilfe einer entsprechenden Subtraktion der korrigierten Untergrundspektren die experimentelle Unsicherheit drastisch senken läßt. Die Frequenz-Verdreifachung liefert Vakuum-UV-Strahlung, die eine besondere Handhabung bei der optischen Justage erfordert.

Die Methode der zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemission wird in Zukunft um weitere experimentelle Freiheitsgrade erweitert. Wie bereits in der Beschreibung des UHV-Systems geschildert, ist die Meßkammer teilweise mit einer magnetischen Abschirmung versehen, in die ein drehbarer, hemisphärischer Analysator integriert werden kann. Mit diesem Spektrometer, das in Abb. 6.1 gezeigt und auf einer differentiell gepumpten Drehdurchführung montiert ist, können dann elektronische Zustände in einkristallinen Proben eingehend charakterisiert werden.

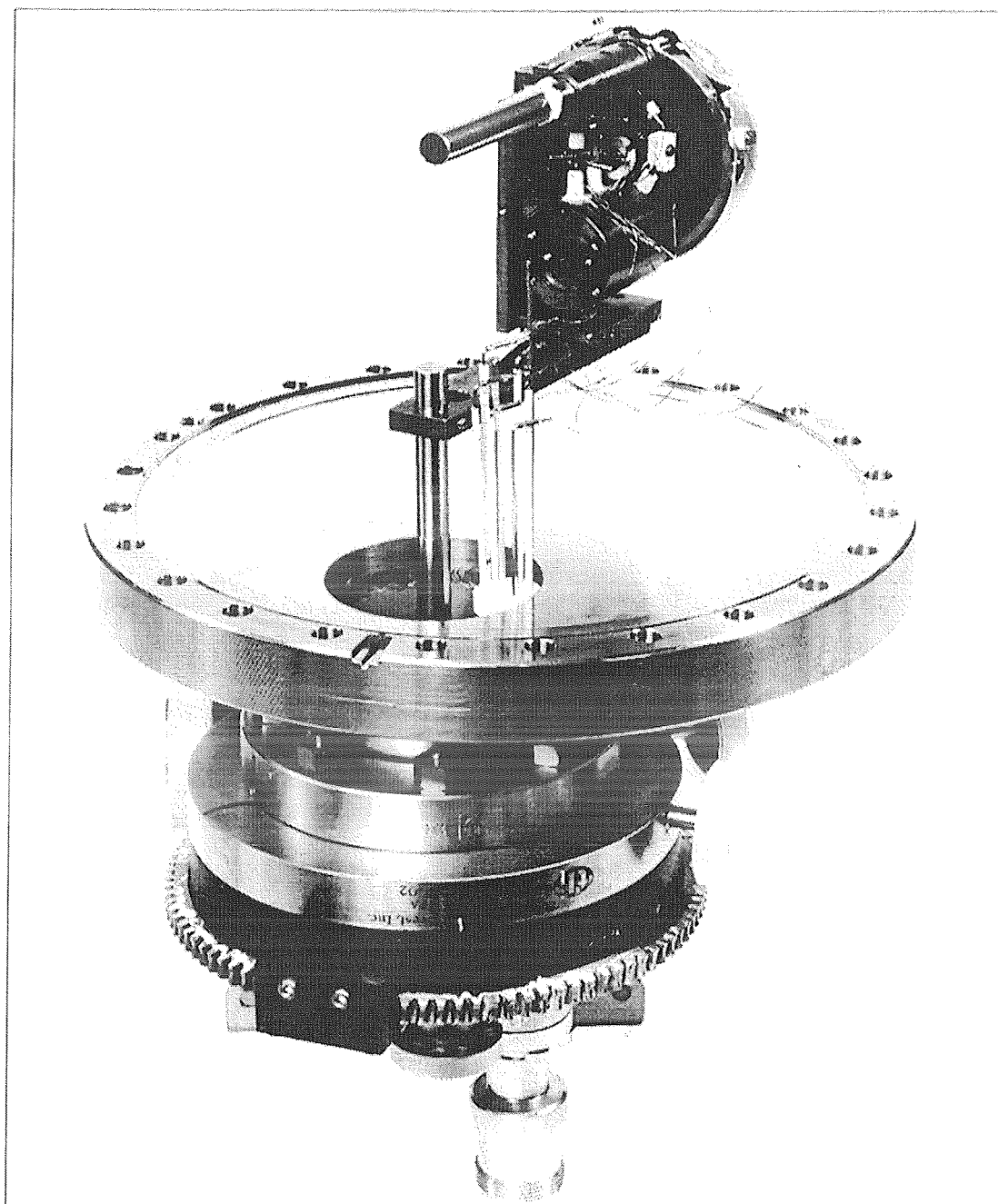


Abbildung 6.1: Mit Hilfe des abgebildeten Spektrometers kann die winkelaufgelöste Photoemission mit der zeitaufgelösten Zwei-Photonentechnik kombiniert werden. Das Spektrometer ist auf eine Drehdurchführung montiert und kann so direkt ins UHV-System integriert werden.

Anhang A

Laser

In der Spektroskopie der zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemission besteht das Hauptziel, mit Hilfe zweier ultrakurzer Laserpulse Elektronen anzuregen und nach einer definierten Relaxationszeit die Besetzung der elektronischen Zustände durch Photoemission nachzuweisen. Um eine hohe zeitliche Auflösung zu erreichen und damit gerade die schnellen Streuprozesse untersuchen zu können, sind Laser unverzichtbare Lichtquellen. Im Vergleich zu einem Elektronen-Speicher-Ring, der als Synchrotron betrieben wird, weist ein Lasersystem einen signifikanten Nachteil aus, weil die relativ enge Bandbreite von Lasern nur einen kleinen spektralen Emissionsbereich zulassen. Im Gegensatz dazu sind Laser aber in der Lage, ultrakurze Lichtpulse zu erzeugen, deren Photonenzahlen die eines typischen Undulator-Synchrotronpulses um mehrere Größenordnungen übertrifft [101].

A.1 Das Laserprinzip

Bei einem Laser handelt es sich um einen optischen Oszillator, der einen sehr intensiven und stark gebündelten Lichtstrahl erzeugt. Je nach Lasertyp ist sogar die Wellenlänge fest vorgegeben. Das Wort „Laser“ beinhaltet in sich schon die Funktionsweise einer derartigen Lichtquelle, weil der Name die Abkürzung für *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* ist. Jeder Laser besteht aus drei wesentlichen Komponenten, die die Lichtverstärkung ermöglichen, die in der Reihenfolge ihrer räumlichen Anordnung kurz beschrieben werden:

Hochreflektierender Spiegel: Ein Ende des Bereiches, in dem die Laseraktivität stattfindet, ist durch einen hochreflektierenden Spiegel gegeben. Solche Laserspiegel bestehen gewöhnlich aus einem Glassubstrat, auf das dünne Interferenz-Schichten aufgedampft sind. Die Schichten sind so in der

Dicke und der Materialwahl konzipiert, daß für eine bestimmte Wellenlänge in Vorwärtsrichtung eine destruktive und in der Rückrichtung eine konstruktive Interferenz stattfindet. Auf diese Weise wird die Lichtintensität zu mehr als 99,95% in den Laser zurückreflektiert. Aus dem Grunde wird dieser Spiegel, der bei den meisten Lasertypen als Planspiegel ausgelegt ist, „hochreflektierend“ genannt.

Verstärkermedium: In dem Verstärkermedium findet der Prozeß der Lichtverstärkung statt. Dazu müssen die Atome des Mediums in einer bestimmten Weise angeregt sein, um eine Laseraktivität zu erlauben, wenn Licht durch das Medium geführt wird. Durch die Wahl des Lasermediums ist die Wellenlänge des verstärkbaren Lichtes, die an die Photonenenergie gekoppelt ist, vorgegeben. Das Prinzip, das sich hinter einer solchen Aktivität verbirgt, wird im folgenden beschrieben.

Auskoppelspiegel: An der anderen Seite des Verstärkermediums reflektiert ein Auskoppelspiegel (im Gegensatz zu dem ersten Spiegel) nur einen Teil des Lichtes in das Lasersystem zurück. Der Rest wird aus dem Gerät als nutzbare Strahlung emittiert. Je nach Lasersystem können die Auskoppelraten variieren und die zugehörigen Spiegel verschiedene Geometrien besitzen¹.

Aufgrund der Geometrie eines Lasers erfährt nur das Licht eine signifikante Verstärkung, das genau entlang der Symmetrieachse des Lasers propagiert. Als Symmetrieachse ist hier die Achse durch das Lasermedium gemeint, zu der beide Spiegel senkrecht ausgerichtet sind, so daß das Licht sehr oft durch das Medium reflektiert werden kann. Im anderen Falle, wenn beispielsweise einer der beiden Spiegel leicht verkippt ist, sind nur wenige Durchläufe durch das Medium möglich, so daß der Strahl nicht signifikant verstärkt werden kann. Er steht als nutzbare Strahlung dem Experiment nicht zur Verfügung. Durch diese Bedingungen erzeugt ein Laser einen scharf gebündelten, monochromatischen Lichtstrahl entlang der Laserachse.

Der Bereich, der von den beiden Spiegeln begrenzt wird, bezeichnet man als „Kavität“ oder als „Resonator“ des Lasersystems. Die geeignete Wahl des Lasermediums und eine passende Anregung sind für die Verstärkereigenschaften Grundvoraussetzungen.

In Teil (a) von Abbildung A.1 wird ein Elektron im Lasermedium von einem niedrigen auf ein höheres Energieniveau gehoben. Das Atom geht dabei vom

¹Für spektroskopische Zwecke, bei denen ein monochromatischer und besonders wenig divergenter Strahl benötigt wird, empfiehlt sich ein System mit einem zweiten Planspiegel. Soll ein Laser als Energiequelle (zum Beispiel für weitere, nachgeschaltete Laser) dienen, wird ein sphärischer Hohlspiegel als Auskoppler (mit Sphärenradien im Bereich mehrerer Meter) verwandt, weil hierbei der reflektierte Strahl im Lasermedium fokussiert und dadurch besser verstärkt wird. Wird ein Hohlspiegel eingesetzt, vergrößert sich der Akzeptanzwinkel des Lasers und die Divergenz des Strahls nimmt zu.

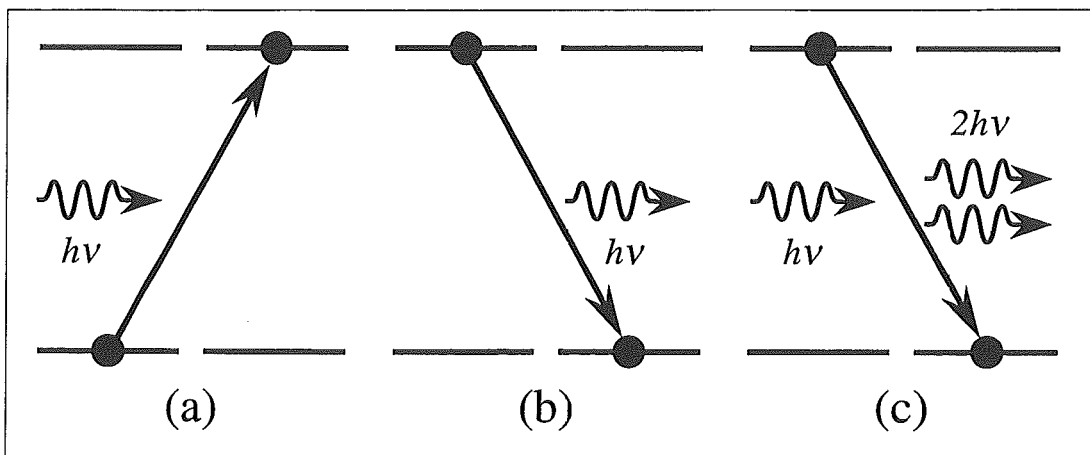


Abbildung A.1: In (a) ist die Absorption eines Photons gezeigt, dessen Energie vollständig auf ein Elektron übergeht und dieses in einen angeregten Zustand versetzt. Nach einer gewissen Zeit geht das Elektron in den energetisch günstigeren Ausgangszustand zurück (b) und emittiert dabei ein Photon der entsprechenden Energie. Im Gegensatz zu dieser spontanen Emission wird im Falle der erzwungenen Emission das angeregte Elektron zur Aussendung eines Lichtquants von außen stimuliert. Dieser Fall ist in (c) gezeigt.

Grundzustand in einen angeregten Zustand über. Die Energie für diesen elektronischen Übergang wird durch die *Absorption* eines Photons aufgebracht, dessen Energie der Energiedifferenz des Übergangs entspricht. Nach einer gewissen Verweildauer, die vom jeweiligen Medium und den lokalen Bedingungen abhängt, regt sich das Elektron ohne äußere Einflüsse wieder ab (b), geht in den Ausgangszustand über und gibt die freiwerdende Energie als Lichtquant ab. Auch bei dieser *spontanen Emission* ist die Photonenenergie (bzw. die Wellenlänge) des Lichtes spezifisch für das Atom des Mediums. Das emittierte Photon ist nur in der Energie bestimmt, wohingegen die Ausbreitungsrichtung und die Polarisation zufällig isotrop verteilt sind. Da der Grundzustand der Regelfall für alle Materialien bedeutet, wird Licht von Medien in der Regel absorbiert und nicht verstärkt.

Der eigentliche Umkehrprozeß zur Absorption in einem Laser ist die *erzwungene* oder *stimulierte Emission*. Sie beruht auf der Wechselwirkung eines Photons mit einem angeregten Elektron: Ein einfallendes Photon stimuliert das Elektron, seine Überschußenergie abzugeben, dadurch selber in den energetisch stabileren Zustand überzugehen und ein zusätzliches Lichtquant zu emittieren. Als Resultat dieses Prozesses liegen ein Atom im Zustand niedrigerer Energie und zwei Photonen derselben Wellenlänge, Polarisation und Ausbreitungsrichtung vor. Betrachtet man das Atom, so ist ein Photon in die Umgebung gelangt, aber zwei

Lichtquanten verlassen sie, so daß sich ein „Verstärkungsfaktor“ von 2 ergibt. Dieser Prozeß ist in Teil (c) angedeutet. Während der Propagation durch das Lasermedium ist es möglich, lawinenartig Photonen zu verstärken, die alle dieselbe Wellenlänge, Polarisierung und Ausbreitungsrichtung aufweisen. Mit Hilfe der beiden beschriebenen Spiegel läßt sich die Verstärkung wiederholen.

Die Prozesse (a) und (c) konkurrieren miteinander, so daß der Verstärkungsfaktor des Mediums von der Statistik des Lasermediums abhängt: Sind mehr Atome in einem angeregten Zustand, so überwiegt die Lichtverstärkung. Bei statistischer Gleichverteilung halten sich stimulierte Emission und Absorption die Waage. Ist die Mehrzahl der Atome im Grundzustand, absorbiert das Lasermedium, und die Lichtintensität nimmt beim Durchgang durch das Medium ab. Um ein Lasersystem zu betreiben, ist es demnach unbedingt erforderlich, die Mehrzahl der Atome in einen angeregten Zustand zu versetzen. Eine solche Konfiguration wird „*Inversionszustand*“ genannt, und die Anregung der Elektronen, um einen solchen Zustand zu erreichen, wird mit „*Pumpen*“ bezeichnet. Je nach Lasermedium gibt es verschiedene Verfahren, den Inversionszustand zu erzeugen: Bei Gaslasern (wie zum Beispiel bei dem Ar-Ionenlaser) genügt in der Regel eine Spannungsversorgung, so daß in der Laserröhre ein Plasma erzeugt werden kann, in dem fast alle Atome angeregt sind. Die Titanatome im Ti:Saphir-Lasersystem werden optisch – nämlich mit Hilfe des Ar-Ionenlasers – gepumpt.

A.2 Modenkopplung

Je nach Wahl des Lasermediums werden verschiedene Photonenenergien verstärkt. Bei Gaslasern (wie zum Beispiel einem Ar-Ionenlaser) gibt es zwar verschiedene erlaubte Übergänge, die man mit Hilfe eines Prismas selektieren kann, aber die zugehörigen Laserlinien haben atomar schmale Bandbreiten und damit extrem scharfe Laserlinien. Im Gegensatz dazu gibt es Laser, die ein kontinuierliches Spektrum verstärken können. Hier sei auf den Ti:Saphir als Lasermedium verwiesen, dessen Laseraktivitäten sich homogen auf den Wellenlängenbereich von 680 - 1100 nm erstrecken.² Um Photoelektronen-Spektroskopie zu betreiben, ist man an möglichst scharfen und wohldefinierten Photonenenergien interessiert. Dieses Ziel kann in einem Laser wie dem Ti:Saphir-System durch den Einsatz weniger optischer Komponenten in der Kavität erreicht werden: Die Laserspiegel, die den Resonator ausbilden, reflektieren nicht in der gesamten Bandbreite des Kristalls, so daß ein Wellenlängenfenster von etwa 150 nm Breite, zentriert um die Zentralwellenlänge des entsprechenden Spiegelsatzes³, ausgestanzt wird. Die

²Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, gibt es einige „technische“ Faktoren, die nicht das gesamte Spektrum als nutzbare Wellenlängen für das Experiment zulassen.

³Durch Mehrschicht-Spiegel, bei denen Interferenzschichten für verschiedene Wellenlängen aufgedampft sind, kann man den Wellenlängenbereich eines Laserspiegels ausdehnen, so daß

Linienbreite wird anschließend weiter durch den Einsatz eines doppelbrechenden Filters eingeengt, so daß nur Licht in einem sehr schmalen Wellenlängenbereich in der Kavität gehalten wird. Die schärfste Kondition, die aus dem schmalen, aber immer noch kontinuierlichen Spektrum schließlich nur diskrete Linien zuläßt, ist die *Resonanzbedingung*, da das Licht eine elektromagnetische Welle ist: Die Wellen überlagern sich zwischen den Spiegeln und addieren so die elektrischen Feldstärken auf, so daß als Resultat dieser Superposition mehrere stehende Wellen übrigbleiben. Jede residuale Welle erfüllt dabei die Resonanzbedingung, daß nur solche Wellenzüge in den Resonator passen, bei denen ganzzahlige Vielfache der zugehörigen halben Wellenlänge mit der optischen Länge der Kavität übereinstimmen. Daher bezeichnet man eine Laserkavität auch als „*Resonator*“. Die passenden Wellenzüge, die die Resonanzbedingung erfüllen, nennt man „*Longitudinalmode*“.

Verschiedene Longitudinalmoden sind in der Lage, unabhängig voneinander im Resonator Licht zu verstärken. Ihre elektrischen Felder superponieren dabei mit einer zufälligen Phasenbeziehung, die zeitlich nicht konstant sein muß. In einem solchen Fall können die einzelnen Moden statistisch verteilt manchmal konstruktiv oder destruktiv interferieren, was bei der Lichtintensität zu Gaußschem Rauschen führt. Gelingt es jedoch, eine zeitlich konstante Phasenbeziehung zwischen einzelnen Moden aufzubauen, so unterscheidet sich das modensynchronisierte System qualitativ von dem unkorrelierten Laser: Unter der Annahme, alle M Moden hätten die gleiche Amplitude E_0 und eine feste relative Phasenbeziehung $\varphi_m - \varphi_{m-1} \doteq \alpha = \text{const}$ für $-(M-1)/2 \leq m \leq (M-1)/2$, so läßt sich die resultierende elektrische Feldstärke mit $\varphi_m = (m\alpha + \varphi_0)$ analytisch berechnen [102]:

$$E(t) = \sum_m \frac{1}{2} E_m \cdot \exp(i\varphi_m + i(\omega_0 + m\delta_\omega)t) + \text{KK} \quad (\text{A.1})$$

$$= E_0 \cdot \frac{\sin\left(\frac{M}{2}(\delta_\omega t + \alpha)\right)}{\sin\left(\frac{\delta_\omega t + \alpha}{2}\right)} \cdot \exp(i(\omega_0 t + \varphi_0)) + \text{KK}. \quad (\text{A.2})$$

E_m bezeichnen hier die Amplituden der einzelnen Longitudinalmoden, δ_ω die Modenabstandsfrequenz, φ_m die zugehörigen Phasen, ω_0 ist die Frequenz und φ_0 die Phase der zentralen Mode des Modenpakets, KK bedeutet den jeweils komplex konjugierten Anteil. Eine Überhöhung der Amplitude tritt auf, wenn der Nenner in Gleichung (A.2) verschwindet, das heißt für $(\delta_\omega t_m + \alpha)/2 = m \cdot \pi$ interferieren die Moden konstruktiv.

Es bedarf keiner besonderen Betonung, daß die Intensitätsüberhöhung umso stärker und die Halbwertsbreiten der Pulse umso schmaler sind, je mehr Longitudinalmoden aneinander „*gekoppelt*“ werden. Um Moden zu synchronisieren,

in Falle des Ti:Saphir-Systems der gesamte Wellenlängenbereich mit nur drei Spiegelsätzen auskommt.

müssen alle Laseraktivitäten bis auf die gewünschten Lichtanteile unterdrückt werden. Es gibt im wesentlichen drei Verfahren, mit deren Hilfe verschiedene Longitudinalmoden gekoppelt werden.

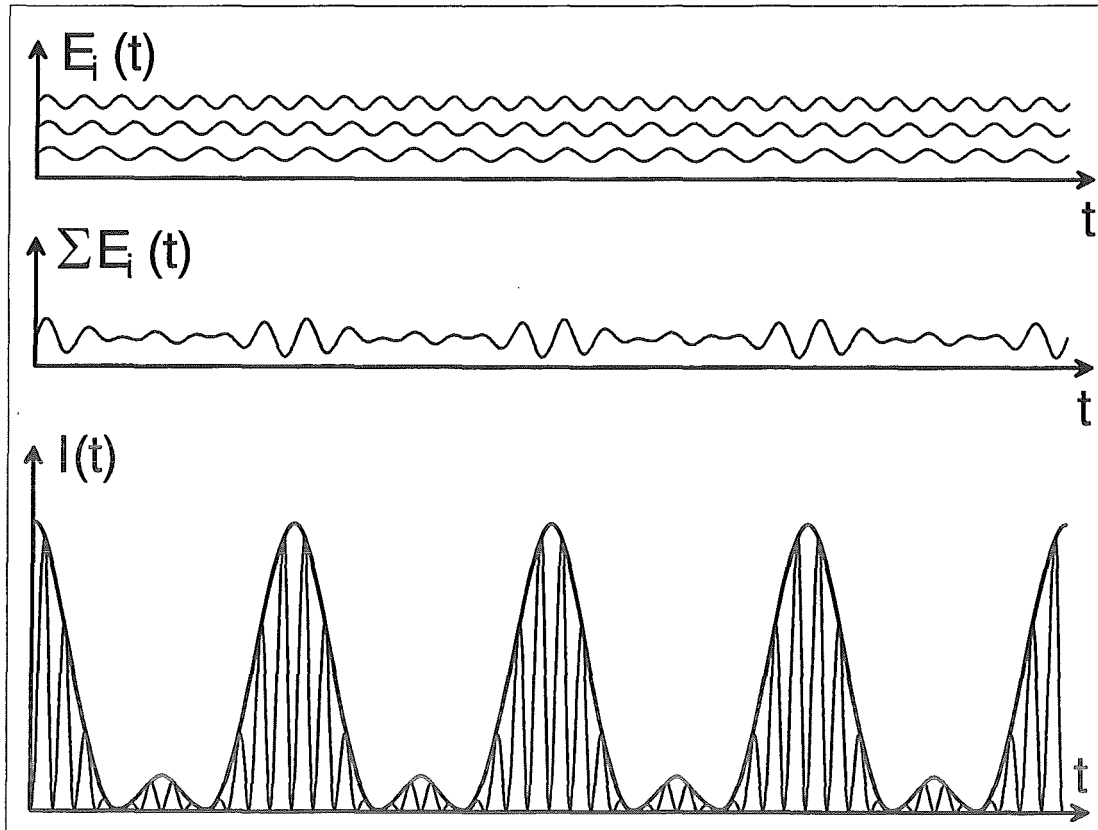


Abbildung A.2: Im oberen Teil sind die Amplituden mehrerer elektromagnetischer Wellen gezeichnet, deren halbe Wellenlängen sich um ein ganzzahliges Vielfaches voneinander unterscheiden. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sind die relativen Phasen dieser Longitudinalmoden zu null festgesetzt. Bei einer Interferenz ergibt sich eine Modulation in der Amplitude des elektrischen Feldvektors, wie im mittleren Teil gezeigt ist. Die resultierende Lichtintensität entspricht dem Quadrat des elektrischen Feldes. Die Einhüllende, die im unteren Teil mit eingezeichnet ist, zeigt deutlich eine gepulste Struktur.

Aktive Modenkopplung: Bei der aktiven Modenkopplung ist in die Kavität des Lasers ein Modulator eingebaut, der die Laseraktivität modulieren und auf diese Weise steuern kann. Um einen Puls zu initiieren, wird durch den Modulator der Strahlengang zeitlich so geöffnet, daß ein propagierender Puls gerade den Modulator ohne Intensitätsverlust passieren kann. Danach schließt das optische Bauelement (meistens handelt es sich

hierbei um einen akusto- oder elektrooptischen Modulator) den Strahlengang und unterdrückt die Lichtverstärkung, bis der Puls nach der Reflexion am Spiegel wieder bei ihm ankommt. Im Falle der aktiven Modenkopplung müssen die Modulations- und die Puls-Umlauffrequenz äußerst präzise aufeinander abgestimmt sein.⁴ Bei einer Modulationsfrequenz, die der Moden-Abstandsfrequenz δ_ω entspricht, ergibt sich zwangsweise eine feste Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Longitudinalmoden.

Synchron gepumpte Laser: Eine weitere Methode besteht darin, nicht zu bestimmten Zeiten eine Laseraktivität zu unterbinden, sondern zu gewissen Zeiten eine Lichtverstärkung hervorzurufen. Eine (etwas rudimentäre) Möglichkeit dafür besteht im synchronen Pumpen des Lasermediums. Entspricht auch hier die extern vorgegebene Frequenz gerade δ_ω , so gelten die obigen Überlegungen auch hier. Durch den Umstand, daß bei gepulstem Pumpen sich erst eine Besetzungsinversion aufbauen muß, ergeben sich bei synchron gepumpten Lasersystemen zeitlich kürzere Pulse als sie vom Pumplaser vorgegeben werden [102].

Passive Modenkopplung: Bei dem eingesetzten Ti:Saphir-Lasersystem wird die dritte Variante benutzt, die im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Verfahren den inhärenten Vorteil aufweist, daß ultrakurze Pulse generiert werden können. Die Modulation ist nicht durch Schaltgeschwindigkeiten der Steuerungselektronik limitiert, den sie beruht auf dem physikalischen Phänomen des *sättigbaren Absorbers*: Einige Materialien sind in der Lage, erst ab einer gewissen Schwellenintensität für die Laserstrahlen transparent zu werden. Unterschreitet die Lichtintensität diesen Wert, wird das Licht stark absorbiert und somit die Laseraktivität unterdrückt.⁵ Hat sich in einem solchen Lasersystem erst einmal ein Puls durch zufällige Phasensynchronisation gebildet, so kippt das System in einen stabilen Zustand, in dem die Phasen automatisch in einer festen Beziehung zueinander stehen [103]. Zusätzlich zu der intrinsischen „Schaltgeschwindigkeit“ eines sättigbaren Absorbers treten bei der passiven Modenkopplung keine Synchronisationsprobleme auf. Die Repetitionsrate des Lasers ist nur durch die optische Länge der Kavität bestimmt.

Im Falle des Ti:Saphir-Systems besteht der sättigbare Absorber aus zwei Komponenten, die in die Kavität eingebaut sind: Ist der Puls gebildet, so gelangt zeitweise eine sehr hohe Lichtintensität in den Ti:Saphir-Kristall. Dieser ändert, dem *optischen Kerr-Effekt* entsprechend, seinen Brechungsindex $n = n(\lambda, I)$ und

⁴Eine zeitliche Korrektur der Frequenz-Übereinstimmung ist empfehlenswert, falls zum Beispiel sich die optische Länge der Kavität aufgrund von thermischen Effekten verändert und somit die Puls-Umlauffrequenz variiert.

⁵Für solche Zwecke eignen sich beispielsweise einige organische Farbstoffe.

bildet auf diese Weise eine sogenannte „Kerr-Linse“. Da die Lichtintensität im äußeren Bereich der Strahles niedriger als im Zentrum ist, bildet der Kristall auf diese Weise sogar eine Gradientenlinse aus, deren Brechungsindex nicht homogen größer wird, sondern den mittleren Teil des Pulses besonders stark fokussiert. Dieser Effekt ist nur bei extrem hohen Lichtintensitäten zu beobachten, so daß nur die instantane Intensität des Pulses ausreicht, um die Kerr-Linse zu formen.

Hat der Puls den Kristall passiert und ist so die Intensität auf eine residuale, ungepulste Laseraktivität zurückgegangen, verliert das Medium die Eigenschaft der Kerr-Linse, so daß ein größeres Strahlprofil verbleibt. In Abb. A.3 ist das Strahlprofil für beide Fälle skizziert. Eine Blende, an geeigneter Stelle eingebaut, unterdrückt permanent jede Laseraktivität der breiten Strahlen.

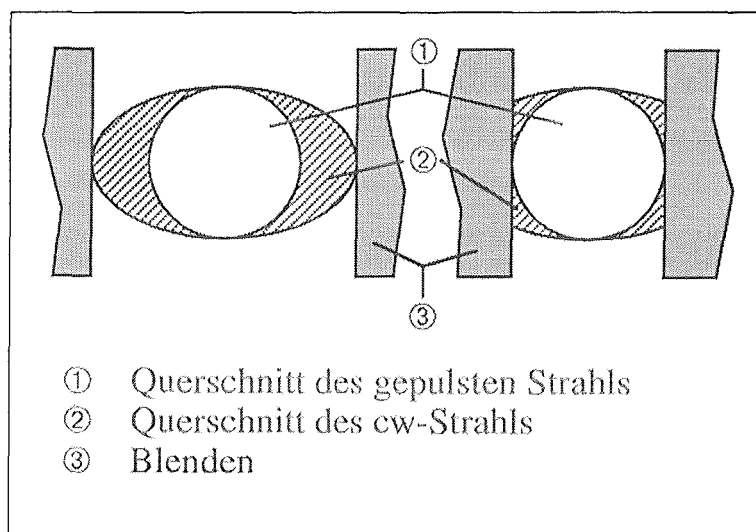


Abbildung A.3: Das transversale Strahlprofil ist in beiden Teilbildern skizziert. Der schraffierte Innenbereich entspricht beim Ti:Saphir-Lasersystem dem gepulsten Anteil, während der äußere Bereich dem kontinuierlichen Anteil zuzuordnen ist. Durch eine Blende kann ein „sättigbarer Absorber“ gebildet werden, der nur einen gepulsten Laserbetrieb verlustfrei zuläßt.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus dem Prinzip der aktiven oder passiven Modenkopplung, das das Verhältnis der Laserintensitäten vom gepulsten Anteil zur restlichen, kontinuierlichen Lichtverstärkung beeinflusst. Ist ein intensiver Puls beim Durchgang durch das Lasermedium verstärkt worden und wird in der Zwischenzeit (durch einen Modulator oder durch den gesättigten Absorber) eine Laseraktivität unterbunden, so kann zwischen zwei subsequenten Pulsen ein hoher Inversionsgrad im Medium aufgebaut werden. Die Besetzungsinversion „regeneriert“ sich und ermöglicht eine größere Verstärkung des Laserpulses.

Die transversale Modenstruktur des Ti:Saphir-Lasersystems kann nicht der ei-

Pulsform	Intensitätsverteilung	τ_p/τ_{ac}	$\Delta\nu\tau_{ac}$	$\Delta\nu\tau_p$
Quadrat	$I(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t \leq \tau_p/2 \\ 0 & \text{für } t > \tau_p/2 \end{cases}$	1	1	1
Gauß-Profil	$I(t) = \exp\left(-\frac{4 \cdot \ln(2) \cdot t^2}{\tau_p^2}\right)$	0,707	0,624	0,441
hyperbolischer Sekans	$I(t) = \operatorname{sech}^2\left(\frac{1,76t}{\tau_p}\right)$	0,648	0,486	0,315
Lorentz-Profil	$I(t) = \frac{1}{1 + (4t^2/\tau_p^2)}$	0,500	0,441	0,2206
Doppelexponential	$I(t) = \exp\left(-2 \left \frac{t \cdot \ln(2)}{\tau_p}\right \right)$	0,413	0,344	0,142
τ_p : FWHM der Einhüllenden für die Intensitätsfunktion in s τ_{ac} : FWHM der Einhüllenden für die zug. Autokorrelationsfunktion in s $\Delta\nu$: FWHM der spektrale Bandbreite in Hz				

Tabelle A.1: Zeit-Bandbreiten-Produkte für verschiedene Profile $I(t)$ von Laserpulsen mit zugehörigen Entfaltungs-Faktoren für Autokorrelations-Messungen.

nes Edelgas-Ionenlasers verglichen werden.⁶ Stattdessen sind in dem Festkörper-Lasersystemen optische Komponenten installiert, die das transversale Strahlprofil beeinflussen: Ti:Al₂O₃-Kristalle, Linsen, Hohlspiegel, doppelbrechende Bandpaßfilter, Cavity Dumper, eine Blende, Q-Switch, etc. Dadurch wird der (infra-) rote Laserstrahl in einem sehr genau definierten Volumen längs der optischen Achse geführt und bei einigen Komponenten (z.B. den Ti:Saphir-Kristallen oder dem Cavity Dumper) besonders stark fokussiert. Dieses Volumen, das der Laserstrahl in der Kavität definiert, wird im Ti:Saphir-Laser als „Transversalmode“ bezeichnet. Durch die passive Modenkopplung treten in dem vorgestellten Lasersystem zwei Transversalmoden auf, die sich in ihrer räumlichen Ausdehnung unterscheiden: Einerseits existiert zwischen den beiden Laserspiegeln ein selbstfokussierter Strahl mit einer Femtosekunden-Zeitstruktur. Andererseits kann sich im Lasersystem zwischen zwei Pulsen eine kontinuierliche Laseraktivität aufbauen, bei der der Strahldurchmesser größer als der ersten Mode ist. Mit Hilfe der eingebauten Blende können daher alle „freilaufenden“ Transversalmoden unterdrückt werden, so daß die gepulste Mode als Laserlicht alleine genutzt werden kann.

⁶In dem Resonator des Ionenlasers bilden sich Eigenschwingungen hoher Symmetrie aus, so daß bei der gaußförmigen Intensitätsverteilung „transversal-elektromagnetische“ (TEM) Moden entstehen. Der Ar⁺-Ionenlaser strahlt seine Leistung in einer radialen Gaußverteilung, also einer TEM₀₀-Mode, ab.

A.3 Erzeugung ultrakurzer Laserpulse

Gemäß der Heisenberg-Relation für die Energie-Zeit-Unschärfe in Gl. (A.3) [104] wird ein Laserpuls energetisch umso unschärfer, je kürzer er ist. Bei einer zeitlichen Dauer von 95 fs ergibt sich eine intrinsische Energieunschärfe von ca. 7 meV. Eine einzelne Laserlinie einer Wellenlänge von 850 nm hat durch die Energie-Zeit-Unschärfe eine Bandbreite von ± 4 nm. Um jedoch ultrakurze Lichtpulse zu erzeugen, muß das Wellenpaket aus mehreren superponierten Wellenzügen mit unterschiedlichen Frequenzen zusammengesetzt sein.

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (\text{A.3})$$

Je kürzer Laserpulse sein sollen, desto mehr Frequenzen müssen sie beinhalten, da ein Laserpuls die Summe verschiedener elektromagnetischer Wellen ist. Daher hat ein Puls immer eine endliche Bandbreite, die ihn vom Einmoden-Laserlicht eines CW-Lasers unterscheidet. Im Falle des Ti:Saphir-Lasersystems ergibt sich daraus eine Bandbreite von etwa ± 5 nm um die Zentralwellenlänge herum, die invers proportional zu der Kürze der Pulse anwächst. Die endliche Breite der Laserlinie ist demnach eine notwendige Bedingung für kurze Laserpulse.

Betrachtet man Abb. A.2, kann man sich leicht vorstellen, wie sehr die Pulsdauer des Lasers von der zeitlichen Korrelation der einzelnen Beiträge eines Wellenpaketes abhängt. Ändert sich die Verteilung im Laufe der Zeit, was zum Beispiel durch verschiedene Geschwindigkeiten der Wellenzüge verursacht wird, verlängert sich die Dauer des Laserpulses. Propagiert ein ultrakurzer Laserpuls durch optische Medien, wie zum Beispiel durch den Ti:Saphir-Kristall oder den doppelbrechenden Filter, so unterliegen die einzelnen Frequenz-Komponenten des Wellenpaketes der Gruppengeschwindigkeits-Dispersion (GVD). Daraus ergeben sich für die verschiedenen Frequenzen unterschiedliche Brechungsindizes, die in der Regel mit abnehmender Wellenlänge stark zunehmen, und damit verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten im Medium für verschiedene Photonen. Der längerwellige („rote“) Anteil passiert das Medium schneller als die kürzeren („blauen“) Wellenzüge. Der Laserpuls verbreitert sich zeitlich⁷ bei jedem Umlauf in der Kavität.

Die meisten optischen Medien weisen ein Verhalten auf, bei dem der optische Brechungsindex mit abnehmender Wellenlänge anwächst. Entsprechend erniedrigt sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes im Medium. In diesem Fall spricht man von „positiver“ Gruppengeschwindigkeits-Dispersion. In Abb. A.4 ist die Pulsverbreiterung beim Durchgang durch ein optisches Medium mit positiver GVD angedeutet.

⁷In Vorwärtsrichtung verbreitert sich der Puls auch räumlich, wobei er eine spezielle Frequenzverteilung aufweist: Von der führenden Flanke bis zum hinteren Ende des Pulses wachsen die Frequenzen an. Derartige Pulse nennt man „gechirpt“, weil die zeitliche Frequenzveränderung an das Zwitschern von Vögeln erinnern soll.

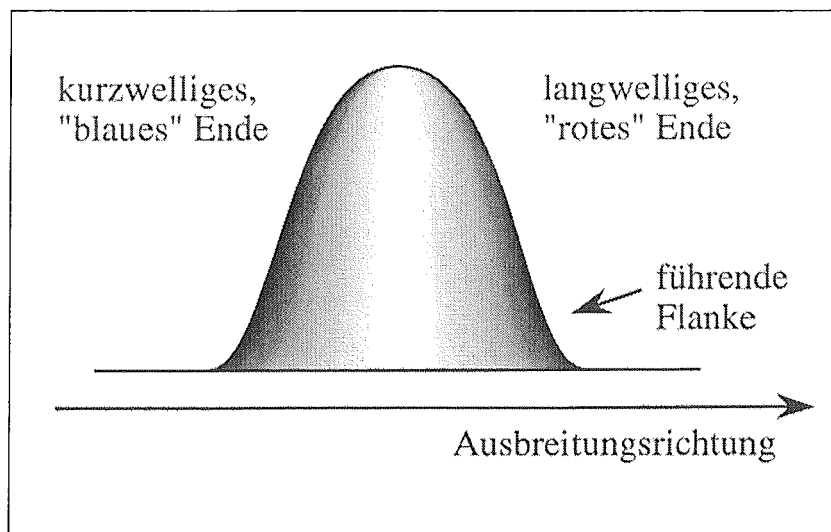


Abbildung A.4: Durch die positive Gruppengeschwindigkeits-Dispersion verbreitert sich ein ultrakurzer Laserpuls zeitlich, wobei eine Aufspaltung nach Wellenlängen erfolgt.

Neben der Pulsverbreiterung durch eine positive GVD kommt im Falle des Ti:Saphir-Lasersystems eine weitere Ursache für die Formänderung der Laserpulse hinzu, die in der extrem hohen Lichtintensität bei der Bildung der Kerr-Linse liegt. Wie auf Seite 88 beschrieben ist, ändert sich der Brechungsindex des Ti:Saphir-Kristalls durch die hohe Feldstärke des Pulses und fokussiert so den gepulsten Anteil des Laserlichtes. Da der Puls aber eine führende und eine nachfolgende Flanke niedrigerer Intensität im Vergleich zum Zentrum besitzt, ändert sich der Brechungsindex durch die Flanken unmerklich, so daß sich erst im zentralen Bereich des Pulses im Kristall die Kerr-Linse ausbildet. Dadurch bedingt propagieren einige Anteile des Pulses schneller durch das Medium als andere, und die Pulsform ändert sich. Dieser Effekt der „Selbst-Phasen-Modulation“ (SPM) beruht – wie auch der Kerr-Effekt – auf dem nichtlinearen optischen Response des Mediums auf die Störung durch die elektromagnetische Welle und ist äquivalent zur Pulsverbreiterung durch eine positive Gruppengeschwindigkeits-Dispersion [105].

Um die Verbreiterung des Laserpulses durch die beiden Effekte zu kompensieren, wird in dem Ti:Saphir-Lasersystem ein Paar dispersiver Prismen eingesetzt. Durch die spezielle Anordnung dieser beiden optischen Elemente zueinander, die in Abb. A.5 skizziert ist, ist eine optische Konfiguration mit „negativer“ Gruppengeschwindigkeits-Dispersion entstanden. Das Prismenpaar wird bei jedem Umlauf des Pulses zweimal durchlaufen.

Wenn der gechirpte Puls durch das erste Prisma propagiert, wird er spektral zerlegt und in verschiedene Raumwinkel gebrochen. Dabei werden die „langsa-

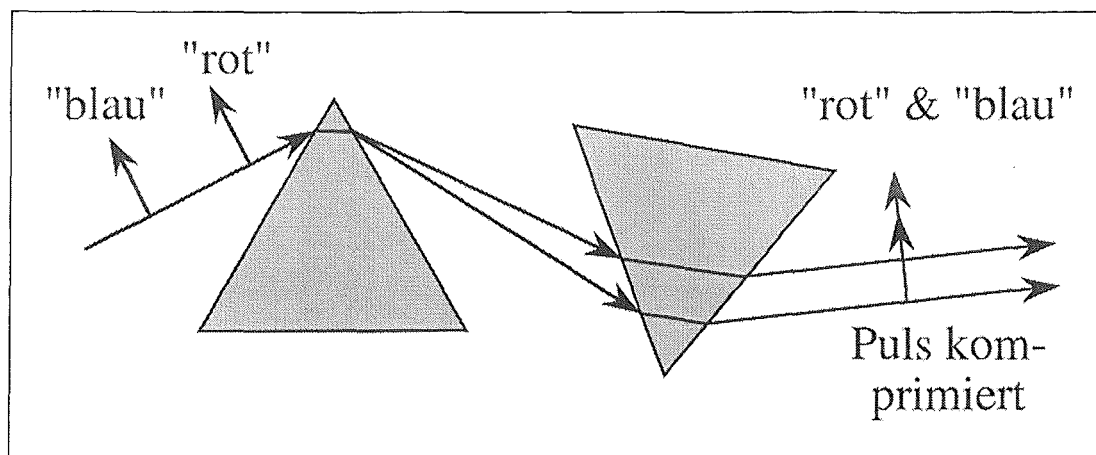


Abbildung A.5: Ein Pulskompressor ist ein Element mit negativer optischer Dispersion, d.h. kurzwelliges Licht kann schneller die Anordnung passieren als langwelliges Licht.

men“ Wellenlängen stärker gebrochen als die „schnellen“ Wellenzüge. Anschließend erreicht der aufgeweitete Strahl das zweite Prisma, dessen räumliche Orientierung dem ersten entgegengesetzt ist. Dadurch ist der geometrische Lichtweg für die blaue Komponente wesentlich kürzer, so daß nach dem Durchlauf durch das Prisma die beiden Wellenfronten teilweise gleichgezogen haben. Der Laserstrahl weist nach dem Durchgang durch das erste Prismenpaar einen großen Strahlquerschnitt auf. Hinter den Prismen ist ein Spiegel angebracht, der den Lichtstrahl in sich zurückwirft, so daß die Kompensation der Gruppengeschwindigkeits-Dispersion ein zweites Mal durchgeführt wird. Da bei dieser Anordnung der beiden Prismen, die jeweils zweimal durchlaufen werden, kurzwelliges Licht schneller propagieren kann als längerwelliges, stellt das Prismenpaar ein optisches Element mit „negativer“ optischer Dispersion dar. Die relative Orientierung und der Abstand der beiden Prismen ist für die Güte der Kompensation der GVD von entscheidender Bedeutung. In Abb. A.5 ist aus Gründen der Übersicht nur der erste Durchlauf (dafür aber mit vollständiger Kompensation) gezeichnet, was leider nicht ganz den technischen Gegebenheiten entspricht.

Die gesamte Gruppengeschwindigkeits-Dispersion des Systems addiert sich aus der Selbst-Phasen-Modulation, der positiven GVD, der die Wellenpakete in der Kavität beim Durchgang durch Medien unterliegen, und der negativen GVD des Prismenpaares, das als Kompensator wirkt. Eine einfache Möglichkeit, die Pulslänge zu Gunsten der Lichtausbeute zu verschlechtern – oder im umgekehrten Fall auf Laserleistung zu Gunsten besonders kurzer Pulse zu verzichten – besteht in der Veränderung der Position eines der Prismen, weil dadurch mehr oder weniger Glas in den optischen Weg geschoben und dadurch die optischen Weglängendifferenzen geändert werden können.

Der Kompensationsprozeß der Gruppengeschwindigkeits-Dispersion ist bei genauerer Betrachtung ein dynamischer Prozeß, da im Falle einer guten Kompensation ein kurzer Puls entsteht, der seinerseits (da die transportierte Energie gleich ist) dadurch viel intensiver wird, was wiederum die Selbst-Phasen-Modulation⁸ bedeutender werden läßt. Als Konsequenz wird die Pulsintensität gesenkt. Das Lasersystem ist demnach selbstregelnd, wodurch sich die Amplitude und die zeitliche Breite eines Pulses auf einen Gleichgewichtswert einpegelt. Die entstehende Welle wird als „*Soliton*“ des Lasersystems bezeichnet.

A.4 Laserverstärkung

Der passiv modengekoppelte Ti:Saphir-Laseroszillator liefert bei einer Repetitionsrate von 76 MHz ultrakurze Pulse (typische Breiten 95 - 120 fs) mit einer Pulsennergie von einigen Nanojoule bei einer kontinuierlichen optischen Leistungsaufnahme von 8 W eines Ar-Ionenlasers. Alle 4 μs wird ein Puls als Keim-Puls („*seed pulse*“) genutzt und in den regenerativen Laserverstärker eingefädelt. Der Laserverstärker ist seinerseits ein Ti:Saphir-Laser, der von dem gleichen Ar-Ionenlaser mit 14 W Dauerstrichleistung P_{cw} gepumpt wird. Die maximale Verstärkung dieses nachgeschalteten Ti:Saphir-Systems hängt von der Zeitdauer τ_2 ab, in der das Lasermedium die pumpete Energie speichern kann, bevor sie durch spontane Emission wieder abgegeben wird. Bei einem Ti:Saphir-Kristall beträgt diese Zeit etwa 2,5 μs . Die maximal erzielbare Pulsenergie E_P ist somit durch $E_P = P_{cw} \cdot \tau_2$ gegeben. Bis hin zu einer Repetitionsrate von $R = 1/3\tau_2 = 130 \text{ kHz}$ wird keine Verringerung der Pulsenergie eines Ti:Saphir-Lasers beobachtet. Bei höheren Laserfrequenzen R verhält sich die Pulsenergie [106] allgemein wie in Gl. (A.4) beschrieben; für $R = 250 \text{ kHz}$ beträgt die Lichtverstärkung 80% des Maximalwertes bei relativ hoher Repetitionsrate:

$$E_P = P_{cw} \cdot \tau_2 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{\tau_2 R}\right)\right). \quad (\text{A.4})$$

Bei einem gepulsten Verstärkersystem nimmt die Lichtenergie pro Puls auf Kosten der Wiederholfrequenz zu. Dazu wird mit Hilfe eines akusto-optischen (AO) Modulators ein Laserpuls des Oszillators in die Kavität des Verstärkers eingefädelt, in der er eine bestimmte Anzahl von Durchläufen absolviert. Bei jedem Durchlauf wird er im Ti:Saphir-Kristall weiter verstärkt und nach ca. 30 Umläufen, wenn die Verstärkung gesättigt ist, wieder durch den akusto-optischen Modulator ausgekoppelt. Nach der Verstärkung dieses einen Pulses unterbindet ein *Q-Switch*⁹

⁸Man beachte, daß die absolute Gruppengeschwindigkeits-Dispersion durch die eingebauten Elemente bestimmt und damit invariant ist. Nur die Selbst-Phasen-Modulation ist eine Funktion der Lichtintensität und variiert in diesem Regelprozeß.

⁹Der eingesetzte *Q-Switch* ist ein TeO_2 -Kristall, der als akusto-optischer Modulator arbeitet: Wird eine Schallwelle von 80 MHz über die aufgedampften Piezo-Elemente eingestrahlt, so wird

jede weitere Laseraktivität, so daß bei gleichzeitigem Pumpen die Energie im Ti:Saphir gespeichert werden kann. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen wird auf diese Weise der Inversionszustand des Lasers „regeneriert“. Neben der Unterdrückung der Lichtverstärkung erfüllt der *Q-Switch* eine weitere wesentliche Funktion im Verstärker. Aufgrund der Gruppengeschwindigkeits-Dispersion wird der Laserpuls bei jedem Durchgang durch den Schalter zeitlich verbreitert, so daß eine Beschädigung der optischen Komponenten (wie zum Beispiel der beschichteten Spiegel oder des Ti:Saphir-Kristall selbst) bei zu großer Spitzenintensität ausgeschlossen ist. Die Dauer des gechirpten Pulses beträgt etwa 30 - 50 ps.

Nach der Verstärkung wird der Puls auf die gleiche Weise ausgekoppelt, auf die er in die Kavität eingefädelt wurde: Ein zweiter akusto-optischer Modulator wird eingesetzt, um den Laserstrahl um einen kleinen Winkel aus der Kavität wegzubeugen. Da der Modulator in Idealfall die gesamte Lichtintensität mit einem Schlag aus der Kavität auskoppeln und damit keine verbleibende Intensität hinterlassen soll, wird er als „*Cavity Dumper*“ bezeichnet. Der Dumper besteht aus einem Quarz-Plättchen, auf dessen Unterseite ein Piezo-Schallgeber aufgedampft ist. Die gegenüberliegende Seite ist unter einem leichten Winkel geschliffen, damit die Schallwelle nicht in sich zurückreflektiert werden und sich so eine stehende Welle formieren kann. Wenn Ultraschall mit 380 MHz in den Kristall eingestrahlt wird, bildet sich dort eine Schallwelle aus, die Fluktuationen in den Abständen der Gitterebenen verursacht. Da durch die Schallwellen Bereiche höherer und solche mit niedrigerer Massedichte und damit unterschiedlicher optischer Dichte erzeugt werden, wirkt der Dumper wie ein optisches Phasengitter. Der kohärente Laserstrahl wird durch dieses Transmissionsgitter gebeugt. In Abb. A.6 ist die Geometrie des Dumpers skizziert.

Im allgemeinen wird Licht von einem optischen Phasengitter längs der verschiedenen Beugungsordnungen des Gitters gebeugt (Raman-Nath-Effekt [107, 108]). Während diese Situation bei einer stehenden Welle in einem rechtwinkligen Kristall akzeptabel ist, sofern die Lichtintensität nicht weiter verwendet wird, müssen im Falle des Laserverstärkers die Prioritäten anders gesetzt werden: Hier macht das gebeugte Licht die Ausgangsleistung des Laserverstärkers aus, so daß die gesamte Intensität in einem einzigen Strahl begrenzt sein muß. Wird das Licht unter einem bestimmten Einfallswinkel, der zwischen der optischen Achse des Laserstrahles und der Normalen auf den Ebenen gleicher Phase des Gitters aufgespannt wird, durch den Kristall geführt, wird das Licht nur in eines der beiden ersten Beugungsmaxima umgelenkt. Als Beugungswinkel θ ergibt sich (analog zur Bragg-Beugung in Kristall)

$$\sin(\theta) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda f^*}{nv} \quad (\text{A.5})$$

der Laserstrahl aus der Kavität abgebeugt. Ohne äußere Ansteuerung kann der Lichtstrahl verstärkt werden.

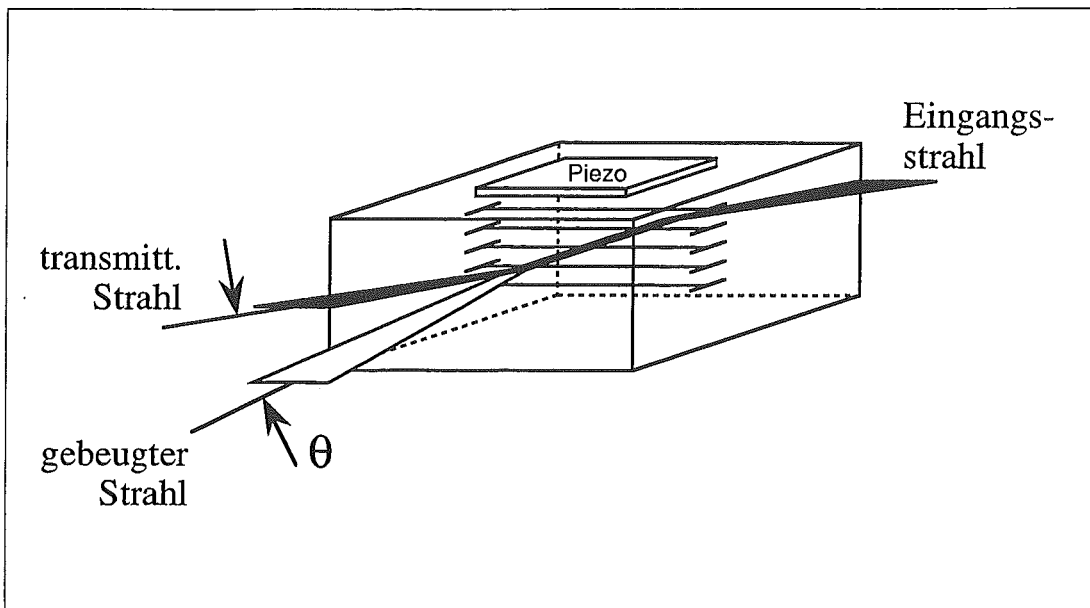


Abbildung A.6: Bei akusto-optischen Modulator wird mit Hilfe einer Ultraschallwelle ein Phasengitter erzeugt, durch das ein transmittierender Lichtstrahl von seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt werden kann.

mit der Lichtwellenlänge im Vakuum λ , der akustischen Trägerfrequenz f^* , dem mittleren Brechungsindex für das Material n und der Schallgeschwindigkeit v im Medium.

Der verstärkte Laserpuls wird im Anschluß an die Auskopplung mit Hilfe eines holographisch hergestellten Gitters, das eine negative Gruppengeschwindigkeits-Dispersion durch die spezielle Anordnung aufweist, komprimiert. Im Gegensatz zur Pulskompression im Oszillator handelt es sich bei der zweiten Variante um eine Anordnung außerhalb der Kavität. Am Gitter wird der Laserstrahl insgesamt viermal gebeugt, wobei im ersten Durchgang der Laserstrahl dispersiv aufgefächert wird. Die zweite Beugung parallelisiert den Strahl, kompensiert dabei teilweise den Chirp und richtet ihn auf einen flachen Spiegel, der das Licht in sich zurückwirft. Bei dem zweiten Durchgang erfolgt auf gleiche Weise ein Kompensationschritt, so daß die Pulsbreite nun (aus technischen Gründen) minimal ca. 150% des Seed-Pulses beträgt. Eine andere Art, mit Hilfe von Gittern Puls-kompressoren zu konstruieren, besteht darin, zwei Gitter parallel anzuordnen, von denen das erste den Strahl auffächert und das zweite den räumlich aufgeweiteten Strahl auf einen senkrecht stehenden Spiegel wirft. Bei der Rückreflexion wird das Licht durch jedes Gitter ein weiteres Mal gebeugt, wodurch insgesamt vier Beugungen stattfinden. Je nach Chirp muß der Einfallswinkel des Lichtes in Bezug auf die Gitteroberfläche und deren Abstand angeglichen werden. Hier sieht man (neben den hohen Kosten für zwei Gitter) ein technisches Limit: Je

näher die Gitter zueinander justiert werden müssen und je senkrechter das Licht auf die Gitteroberflächen treffen muß, desto schwieriger ist es, den Lichtstrahl durch die Kompressor-Anordnung hindurchzufädeln. Diesen Nachteil weist die oben beschriebene Ein-Gitter-Version nicht auf.

A.5 Messung ultrakurzer Laserpulse

Um das zeitliche Auflösungsvermögen des Experimentes zu ermitteln, muß die Breite des Laserpulses bestimmt werden. Da die ultrakurzen Lichtpulse wesentlich kürzer sind als alle üblichen Photodetektoren auflösen können¹⁰, integrieren sie das gemessene Signal.

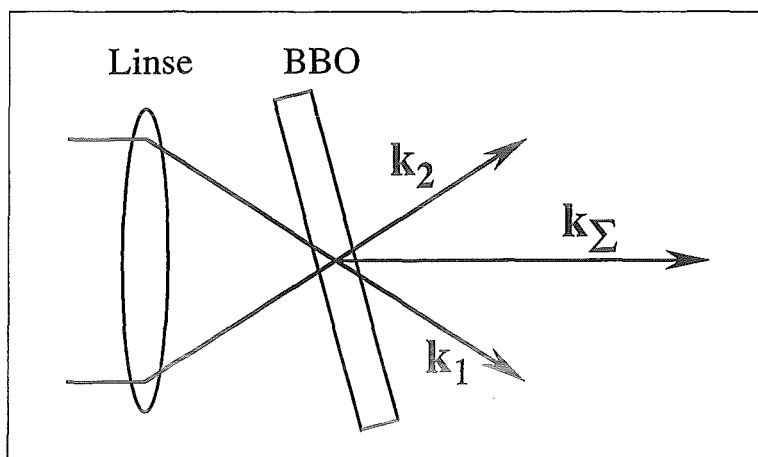


Abbildung A.7: Bei der nicht-kollinearen Phasenanpassung bildet sich bei zeitlicher Koinzidenz der beiden einfallenden Strahlen eine Summenfrequenz $\vec{k}_\Sigma$, deren Ausbreitungsrichtung den Winkel der Fundamentalstrahlen $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ halbiert. Die gezeigte Geometrie ist aus Gründen der Übersicht nicht maßstabsgerecht.

Aufgrund langer Relaxationszeiten, mit denen konventionelle optische Meßgeräte behaftet sind, ist es nicht möglich, Femtosekunden-Laserpulse direkt zu charakterisieren. Um dennoch Informationen über die Zeitstruktur des Einzelpulses zu erhalten, kann man eine „Autokorrelation“ durchführen. Dazu wird der gepulste Laserstrahl in zwei Teilstrahlen mit annähernd gleicher mittlerer Intensität zerlegt und später wieder in einem Fokus vereinigt. Die Idee einer Autokorrelation besteht nun darin, einen der beiden Teilstrahlen mit Hilfe des zweiten

¹⁰Allgemein haben Photomultiplier, Leistungs- oder andere optischen Meßgeräte im Vergleich zu den Laserpulsen sehr große Zeitkonstanten. Selbst die schnellsten Photodioden, die im Picosekunden-Bereich eingesetzt werden können, sind für Femtosekunden-Laserpulse viel zu langsam.

Anteils, der je nach Meßmethode zeitlich versetzt sein kann, abzutasten. Da der Laserstrahl mit sich selbst korreliert wird, nennt sich das Verfahren „Autokorrelation“.¹¹ Die gängigsten Verfahren beruhen auf optisch nichtlinearen Effekten, wobei hier zwischen einer statischen und einer dynamischen Methode unterschieden werden kann.

A.5.1 Einzelschuß-Autokorrelation

Eine optische Autokorrelation besteht darin, die beiden zu charakterisierenden (Fundamental-) Strahlen unter einem kleinen Winkel in einen nichtlinearen optischen Kristall zu fokussieren. Der Kristall ist so orientiert, daß er beide Strahlen in ihrer Frequenz verdoppelt. Durch verschiedene Einfallswinkel bedingt, ist die Frequenz-Verdopplung in beiden Fällen nicht optimal.¹² Zusätzlich zu den beiden frequenz-verdoppelten Strahlen kann sich im zeitlichen Überlapp die Summenwelle bilden, die die gleiche Lichtwellenlänge wie die frequenz-verdoppelten Strahlen besitzt, aber den Winkel zwischen den SH Strahlen halbiert (vgl. hierzu Abb. A.7). Durch eine Blende ist es möglich, nur die überlapp-abhängigen Summenfrequenz mit einem Detektor untergrundfrei zu messen.

Bei der statischen Messung der Pulsbreite kommt es auf die Projektion der beiden Lichtintensitäten an: Sind die Pulse breit, so resultiert eine breite (aber schwache) Summenwelle. Im Falle von kurzen Pulsen ist der zeitliche und räumliche Überlapp aufgrund der verkippten Geometrie klein, und ein scharfes und intensives Summen-Frequenz-Signal ist sichtbar. Mit Hilfe eines ortsauflösenden Detektors (beispielsweise einer CCD-Zeile), kann die gefaltete Pulsbreite gemessen werden. Unter der Annahme eines gleichen zeitlichen Profils der Laserpulse in beiden Teilstrahlen kann das Meßsignal entfaltet und die Pulslänge so bestimmt werden.

A.5.2 Dynamische Autokorrelation

Im Gegensatz zu solchen „statischen“ Meßmethoden werden auch dynamische Verfahren eingesetzt, da für das erste Meßprinzip sehr hohe Pulsenergien benötigt werden. Als eine „dynamische“ Variante der optischen Autokorrelationsmessung hat sich ein Verfahren etabliert, bei dem der aufgeteilte Strahl ebenfalls unter einem spitzen Winkel in einen nichtlinearen optischen Kristall fokussiert und anschließend die Summenfrequenz-Bildung untersucht wird. Dazu kann einer der beiden Teilstrahlen definiert verzögert (zum Beispiel durch Verlängerung

¹¹Benutzt man zwei Teilstrahlen verschiedener Photonenenergie, so spricht man von einer *Kreuzkorrelation*, die wie bei einer Autokorrelation als Resultat die gefalteten Breiten beider Laserpulse ergibt.

¹²Die Intensität bei einer optischen Frequenz-Verdopplung ist eine Funktion der Kristallorientierung, wie in Kapitel B.4 auf Seite 109 beschrieben ist.

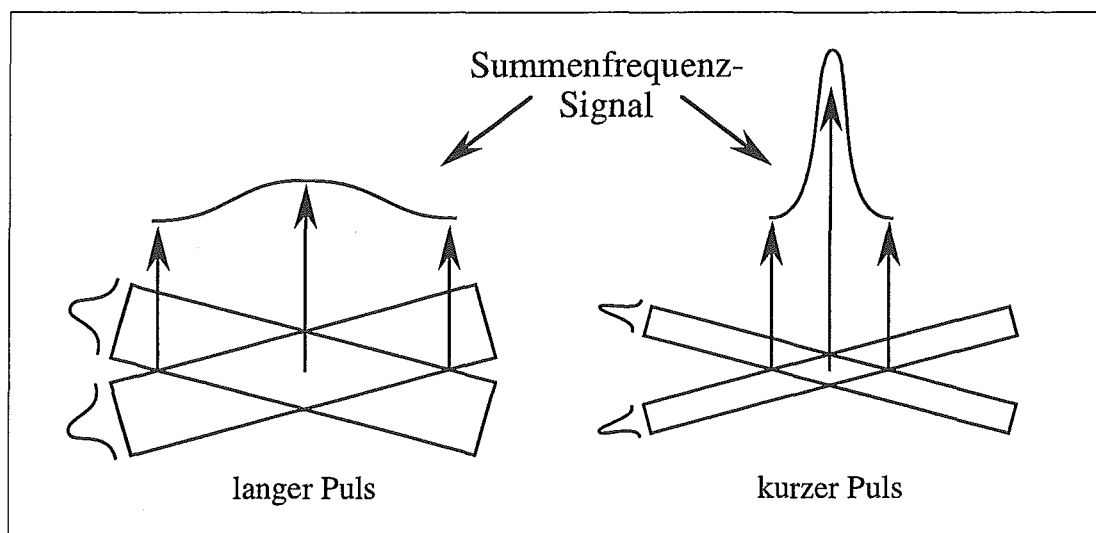


Abbildung A.8: Die beiden verkippten Strahlen, deren Intensitäten hier als rechteckige Wellenfronten angedeutet sind, haben je nach zeitlicher Länge eine entsprechende räumliche Ausdehnung, so daß der Überlappbereich sich als Funktion der Pulslänge ändert. Bei langen Pulsen (links im Bild) ergibt sich ein großer überlappender Bereich, so daß eine flache, breite Summenfrequenzverteilung resultiert. Nach einer Pulskomprimierung stellt sich die rechts angedeutete Konstellation ein.

des optischen Weges) und zeitlich in Überlapp mit dem anderen Strahl gebracht werden. Das Summenfrequenz-Signal kann mit einem einfachen Photomultiplier verstärkt und zeitintegriert gemessen werden. Auch in diesem Fall entspricht das Signal einer Faltung der tatsächlich involvierten Pulsbreiten, die bei Kenntnis der Pulsform entsprechend ausgerechnet werden können. Bei der konventionellen optischen Autokorrelation wird die Lichtgeschwindigkeit ausgenutzt, um eine definierte Verzögerung einzustellen. Die Präzision, die sich dabei erzielen läßt, hängt maßgeblich von der Kontrollierbarkeit der mechanischen Schwingung ab. Je nach gewähltem Oszillationsmechanismus können bei starken Auslenkungen nichtlineare Verzerrungen des Signals die Messung verfälschen, was allerdings durch eine Renormierung behoben werden kann.¹³ In Abb. A.9 ist ein möglicher Aufbau für eine konventionelle optische Autokorrelations-Messung gezeigt. Aufgrund der verschiedenen Ausbreitungsrichtungen der beiden erzeugten zweiten Harmonischen und der Summenfrequenz-Welle kann durch eine einfache Blende der zeitlich invariable Untergrund, der von den beiden SH hervorgerufen wird,

¹³Man beachte, daß beispielsweise sich der Rotationswinkel bei einer Exzentrerscheibe im vorderen und hinteren Umkehrpunkt bei einer optischen Verzögerung nicht linear zum Zeitversatz verhält, sondern einer Funktion wie $\sin(\varphi)(1 - r \cos(\varphi)/l[1 - (r/l)^2 \sin^2(\varphi)]^{1/2})$ gehorcht mit dem Scheibenradius r , der Pleuellänge l und dem Drehwinkel φ [10].

unterdrückt werden.

Das Meßsignal ist eine Faltung zweier endlich breiter Signale, deren Form zur Entfaltung als Quadrat des hyperbolischen Sekans betrachtet werden kann. Die eigentliche Pulslänge beträgt dann nur 64,8% der gemessenen Autokorrelation (vgl. Tab. A.1 auf Seite 89).

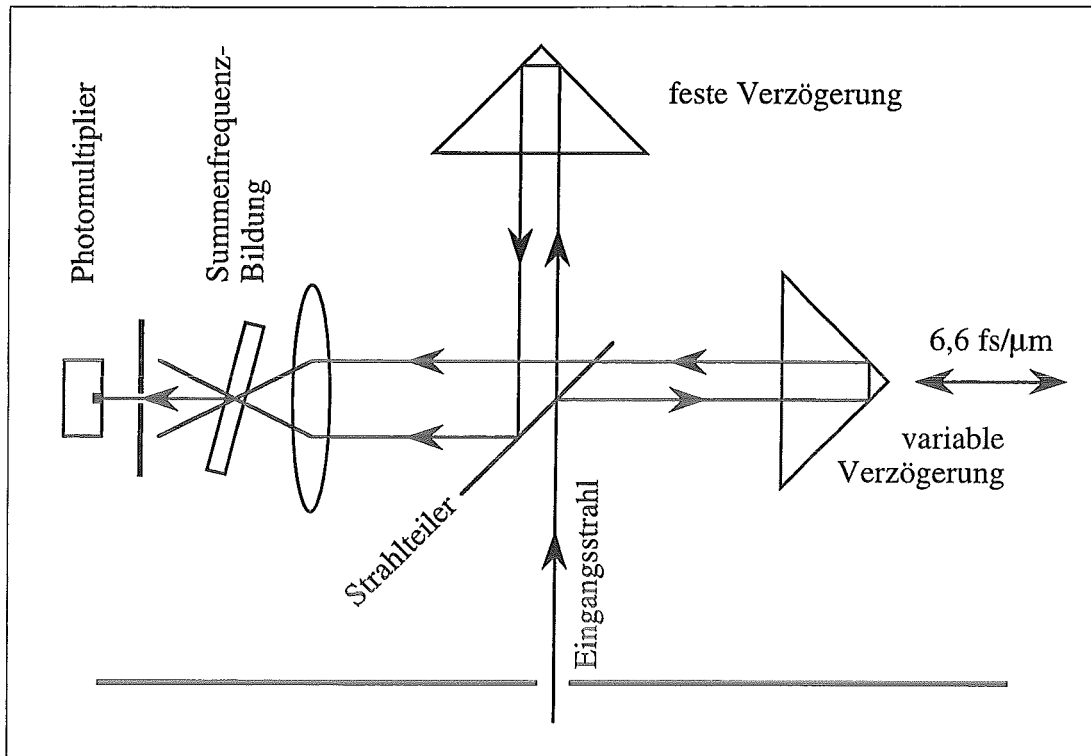


Abbildung A.9: Eine mögliche Realisierung eines dynamischen Autokorrelators, bei der der geteilte Laserstrahl mit sich selber überlagert wird, wobei der zeitliche Überlapp durch die Verlängerung eines der optischen Wege kontrolliert werden kann. Als Meßsignal wird die Summenfrequenz-Welle detektiert.

A.5.3 Elektronische Autokorrelation

Die beschriebenen Verfahren, die Breite der Laserpulse zu bestimmen, werden zur Justage des Lasersystems eingesetzt. Dabei wird der (infra-) rote Strahl mit sich selber korreliert und die zweite Harmonische in der untergrundfreien Summenfrequenz-Messung detektiert. Auf dem Weg zur Probenoberfläche unterliegt der Laserstrahl einer Pulsverbreiterung, die von der GVD herrührt: Durch die Frequenz-Verdopplung mit Hilfe der nichtlinearen Kristalle, deren Effizienz unter mit dem Brechungsindex variiert (siehe Abschnitt B auf Seite 103), durch

Filter oder Abschwächer, durch Fokussierlinsen und durch das UHV-Fenster¹⁴ unterliegt der ultrakurze Laserpuls einer Verbreiterung, die sich stark von der ursprünglichen Dauer unterscheiden kann. Es ist daher zweckmäßig, die Pulslänge am Ort der Probe hinter allen dispersiven optischen Elementen zu bestimmen.

Im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen Verfahren, die a priori nur die Fundamentalwelle charakterisieren, ist man bei der Zwei-Photonen Photoemission hauptsächlich an der zweiten und vierten Harmonischen interessiert, weil aus ihnen der Pump- und der Probe-Strahl gebildet werden. In dem vorgestellten Experiment kommt eine Modifikation der dynamischen Methode zum Tragen, da optional in beiden Teilstrahlen die SH bei annähernd gleicher Intensität angewandt werden kann. Als nichtlineares Signal wird aber keine weitere Frequenzverdopplung durchgeführt, sondern eine symmetrische¹⁵ Zwei-Photonen Photoemission an Metallproben. Da die Photonenenergie (typischerweise) ~ 3 eV beträgt, sind für einen Photoemissionsprozeß eines Elektrons aus Kupfer oder Gold zwei Photonen notwendig.¹⁶ Da es sich hierbei um einen Mehrteilchenprozeß handelt, hängt die Zählrate an Elektronen quadratisch von der Zahl der Photonen und damit quadratisch von der eingestrahnten Lichtintensität I ab. Man findet demnach aus statistischen Überlegungen für die Intensität des Emissions-Meßsignals I_e als Funktion der Lichtintensitäten im ersten I_1 und im zweiten Teilstrahl I_2 folgende Beziehung:

$$\begin{aligned}
 I_e &\propto \int I^2(t) dt \\
 &= \int (I_1 + I_2)^2(t) dt \\
 &= \int (I_1)^2(t) dt + \int (I_2)^2(t) dt + 2 \cdot \int (I_1 \cdot I_2)(t) dt \\
 &\hat{=} (I_1)^2 + (I_2)^2 + 2 \cdot (I_1 \cdot I_2)(\Delta t).
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

In Gl. (A.6) findet man durch die Restintensitäten in den beiden Teilstrahlen ein zeitlich unabhängiges Elektronensignal, das durch die beiden ersten Terme ausgedrückt wird, und ein zeitlich veränderliches Signal, das von dem Mischterm resultiert und daher die physikalische Information trägt. Wie im Falle der zweiten Meßmethode muß das gemessene Signal entfaltet werden, wodurch man so die zeitliche Ausdehnung der (als gleich angenommenen) Laserpulse ermitteln kann.

Im Gegensatz zu der optischen Summenfrequenz-Bildung kann bei der elektronischen Methode problemlos die zweite Harmonische ausgemessen werden, die Wellenlänge also, die im Experiment eingesetzt wird. Überdies wird bei diesem Verfahren – wie eingangs erwähnt – die reale Pulsdauer hinter allen dispersiven

¹⁴Das Fenster ist als 10 mm dicke SUPRASILTM-Scheibe in einen CF-100-Flansch integriert.

¹⁵Da in beiden Teilstrahlen die gleiche Photonenenergie verwandt wird, resultiert daraus eine Symmetrie des Meßsignals in Hinblick auf die zeitliche Verschiebung.

¹⁶Die Austrittsarbeiten von polykristallinem Kupfer und Gold sind 4,4 bzw. 4,3 eV nach [64].

Elementen (vgl. Fußnote 14) gemessen und spiegelt so die zeitliche Auflösung der Zwei-Photonen Photoemission wider. Ein weiterer Effekt dieses Mehr-Teilchen-Prozesses kann ausgenutzt werden, um den Brennfleck zu minimieren: Da die Signalintensität ebenfalls sehr empfindlich in der räumlichen Photonendichte ist, kann durch die Maximierung der Zahl der Photoelektronen der Fokus minimiert werden. Als Folge des kleineren Quellbereiches der Elektronen werden die Abbildungseigenschaften des Elektronenanalysators besser ausgenutzt, was zu einer marginal besseren Energieauflösung im Experiment führt.

Laserpuls	Pulsbreite	Meßverfahren
τ_ω	120 ± 5 fs	optische Autokorrelation
$\tau_{2\omega}$	180 ± 9 fs	elektronische Autokorreldaion
$\tau_{2\omega} \otimes \tau_{4\omega}$	600 ± 20 fs	elektronische Kreuzkorrelation

Tabelle A.2: Durch verschiedene Meßmethoden kann die zeitliche Breite der Laserpulse und deren Veränderungen aufgrund von Frequenzvervielfachungen und GVD gemessen werden.

Anhang B

Nichtlineare Optik

Wie bereits in Abschnitt 1.3 auf Seite 6 angedeutet wurde, ist die Verfügbarkeit verschiedener Photonenenergien in den beiden Teilstrahlen ein wesentlicher Bestandteil der zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemission. Erst mit zwei unterschiedlichen Lichtfrequenzen ist es möglich, die emittierten Photoelektronen zu unterscheiden, ob sie durch Mehr-Photonen-Emission aus einem individuellen Teilstrahl oder aus der Absorption von Photonen aus beiden, relativ zeitversetzten Strahlen resultieren.

Um mit einem Femtosekunden-Lasersystem unterschiedliche Photonenenergien zu generieren, kann man sich unter gewissen Voraussetzungen nichtlinearer optischer Effekte bedienen, die eine optische Frequenz-Verdopplung ermöglichen. Im folgenden soll kurz das Phänomen beschrieben und auf Möglichkeiten verwiesen werden, die sich durch den Einsatz derartiger Effekte ergeben.

B.1 Einführung

Den einfachsten Zugang zur Theorie der nichtlinearen Optik gewinnt man im Wellenbild des Lichtes. In ihm wird die Propagation von Licht durch Materie von den vier Maxwell-Gleichungen in Kombination mit einigen Materialgleichungen beschrieben [109]. In einem unmagnetischen, ungeladenen und transparenten Medium lauten die beiden für die Frequenz-Vervielfachung wichtigen Maxwell-Gleichungen

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (\text{B.2})$$

Hierbei bezeichnet $\vec{D}$ den elektrischen Verschiebevektor, $\vec{E}$ ist das elektrische Feld und $\vec{B}$ die magnetische Induktion. Da die magnetischen Eigenschaften für

die Frequenz-Verdopplung unerheblich sind, wird hier nicht weiter zwischen der magnetischen Induktion und dem magnetischen Feld unterschieden, so daß in diesem Zusammenhang per definitionem $B \doteq H$ und $\mu \doteq 1$ gilt.

Durch Kombination der Gleichungen (B.1) und (B.2) kann der magnetische Term aus den Maxwell-Gleichungen eliminiert werden. Für die elektromagnetische Welle folgt daraus für die Propagation im optischen Medium

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}. \quad (\text{B.3})$$

Die elektrische Verschiebung beschreibt mathematisch den Respons des Systems auf die äußere Störung durch Photonen. Der Verzicht auf magnetische Materialien für die Frequenz-Konversion ermöglicht es, die elektrische Verschiebung $\vec{D}$ auszudrücken als

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (\text{B.4})$$

$$= (\underline{1} + 4\pi \underline{\chi}) \vec{E} \quad (\text{B.5})$$

$$= \underline{\epsilon} \vec{E}, \quad (\text{B.6})$$

wobei $\vec{P}$ die Polarisation des Mediums, $\underline{\epsilon}$ und $\underline{\chi}$ die Tensoren zweiter Stufe für die elektrische Permittivität beziehungsweise für die dielektrische Suszeptibilität bedeuten. Bei der Ersetzung der Polarisation in Gl. (B.4) durch den Ausdruck $\vec{E} = \underline{\chi} \vec{P}$ wird ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden physikalischen Größen vorausgesetzt. Im Falle der klassischen Optik ist diese Annahme ausreichend. Darin liegt auch der Grund, hier von der „linearen Optik“ zu sprechen. In Gl. (B.6) wurde die Definition der Permittivität $\underline{\epsilon} \doteq (\underline{1} + 4\pi \underline{\chi})$ angewandt. Alle optischen Parameter eines Mediums, insbesondere die optischen „Konstanten“ wie der Brechungsindex $n = n(\omega)$ oder der Extinktionskoeffizient $\alpha = \alpha(\omega)$, werden mathematisch durch den Tensor der elektrischen Permittivität $\underline{\epsilon}$ beschrieben [110].

Die optischen „Konstanten“ können direkt im Experiment bestimmt werden. Unter normalen Bedingungen findet man eine Abhängigkeit des Betrages von der Frequenz des eingestrahnten Lichtes. Im Gegensatz dazu hängen sie nicht von der Intensität des Lichtes ab. Aufgrund dieser Unabhängigkeit gilt in der linearen Optik das *Prinzip der Superposition*, nach dem sich elektromagnetische Wellen nicht gegenseitig beeinflussen, wenn sie durch optische Medien propagieren. Als wichtigste Konsequenz leitet sich daraus die Möglichkeit ab, das Spektrum des Lichtes in einer Fourier-Analyse spektral zu zerlegen [105]. Wegen des Prinzips der Superposition ist es nicht möglich, neue Lichtfrequenzen bei dem Durchgang durch Material zu generieren.

Die Methoden der linearen Optik genügen zur Beschreibung der optischen Phänomene, wenn die Lichtintensitäten hinreichend niedrig und die assoziierten

elektrischen Feldstärken klein sind im Vergleich zu den interatomaren Coulomb-Wechselwirkungen. Die entsprechenden optischen Gesetzmäßigkeiten können unter diesen Annahmen vollständig im Rahmen der Theorie der elektromagnetischen Welle aus den Maxwell-Gleichungen abgeleitet werden. Ist die Bedingung der schwachen Lichtintensität nicht erfüllt, so werden optische Nichtlinearitäten beobachtet, da die dielektrische Verschiebung $\vec{D}$ die Ausbreitung des Lichtes im Medium beeinflusst. Derartige Effekte haben Franken und Mitarbeiter 1961 zum ersten Mal beschrieben [111]: Sie fokussierten den intensiven Strahl eines Rubin-Lasers auf einen Quarzkristall und zerlegten mit Hilfe eines Prismas spektral den transmittierten Strahl. Auf einer photographischen Platte fanden sie anschließend neben der eigentlichen Laserlinie (694 nm) eine weitere Intensität bei exakt der doppelten Lichtfrequenz (entsprechend einer Wellenlänge von 347 nm). Dieser Effekt basiert auf der hohen Lichtintensität des Lasers und ist durch das Modell der linearen Optik nicht zu beschreiben.

B.2 Der klassische Oszillator

Um die Wechselwirkung zwischen Licht und einem Medium zu beschreiben, schlug Lorentz das Modell des klassischen Oszillators vor [112]. In diesem Modell werden Elektronen als Teilchen interpretiert, die elastisch an die zugehörigen Atomrümpfe gebunden sind. Bei einer Auslenkung des Elektrons aus seinem Gleichgewichtsabstand zum Kern erfährt das geladene Teilchen eine Rückstellkraft, die linear mit der Auslenkung anwächst. In diesem Bild bewirkt das einfallende Licht als äußere Störung Oszillationen der Elektronen um ihre Gleichgewichtspositionen, die dann aufgrund ihrer Ladung Hertz-Dipole ausbilden. Die Polarisation des Mediums setzt sich aus der Addition aller individuellen elektronischen Dipolmomente p_i pro Einheitsvolumen zusammen:

$$P = \sum_i p_i. \quad (\text{B.7})$$

Die Polarisation P wird in diesem Falle als eine lineare Funktion der relativ schwachen Feldstärke E betrachtet. Dies impliziert ein quadratisches Anziehungspotential, dessen Wert von der Auslenkung der Elektronen aus der Gleichgewichtslage abhängt. Ein derartiger Potentialverlauf ist in Abb. B.1 als gepunktete Kurve skizziert. In der Realität verläuft die Potentialkurve nicht parabolisch, sondern ähnelt eher dem durchgezogenen Verlauf. Nur für sehr kleine Auslenkungen kann der Potentialverlauf durch eine Parabel angenähert werden, so daß die lineare Optik nur bei schwachen Anregungen die Physik korrekt beschreibt.

Die mikroskopischen elektrischen Dipole emittieren in dem Bild des klassischen Oszillators ihrerseits als Strahler eine elektromagnetische Welle, deren Frequenz der des einfallenden Lichtes entspricht. Beide elektrischen Felder überlagern

sich und formen auf diese Weise eine neue elektromagnetische Welle. Aufgrund des bedeutenden Masseunterschiedes von Photon und Elektron gibt es eine Phasenverschiebung zwischen der einfallenden und der emittierten Lichtwelle, die makroskopisch als (dispersiver) Brechungsindex $n = n(\omega)$ beobachtet werden kann [105].

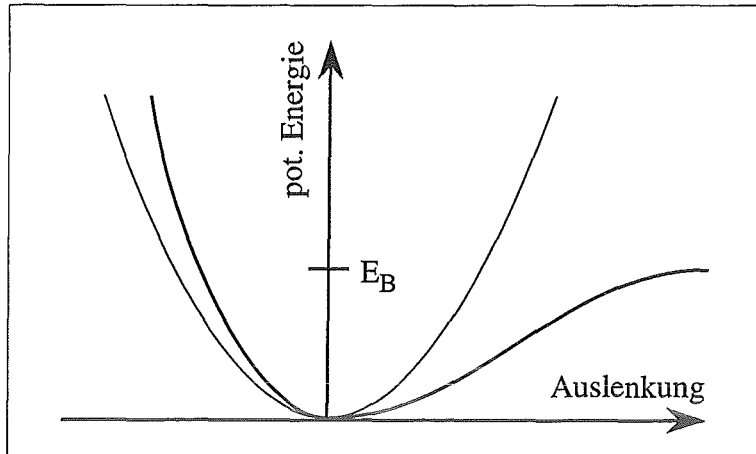


Abbildung B.1: Die dünne Kurve symbolisiert den Verlauf eines „idealen“ attraktiven Potentials eines Atomkernes für Elektronen. In praxi verläuft das Potential nicht parabelförmig, wie in der massiveren Kurve schematisch angedeutet ist.

Die Annahme eines linearen Respons des Systems auf die propagierende elektromagnetische Welle kann mit dem Polarisationsvektor $\vec{P}$, dem zugehörigen elektrischen Feld des Lichtes $\vec{E}$ und der allgemeinen elektrischen Feldkonstanten $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ formuliert werden als:

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \underline{\chi}(\omega) \vec{E}(\omega). \quad (\text{B.8})$$

B.3 Nichtlineare Effekte

Ist die eingestrahelte Lichtintensität so hoch, daß signifikante Abweichungen von dem idealen Potentialverlauf (vgl. Abb. B.1) bei der Propagation von Licht im Medium bemerkbar werden, kann Gl. (B.8) als Beginn einer Taylor-Entwicklung angesehen werden. Diese Taylor-Reihe, die die Antwortfunktion des physikalischen Systems beschreibt, muß dann um weitere Terme ergänzt werden.

Um die optische Frequenz-Verdopplung mathematisch zu beschreiben, muß dem Ansatz in Gl. (B.8) ein Term einer höheren Ordnung in $\vec{E}$ hinzugefügt werden. Als allgemeine Beschreibung der physikalischen Phänomene findet man da-

her

$$\begin{aligned}
 \vec{P} &= \epsilon_0 \left[\underline{\chi}_1 + \underline{\chi}_2 \cdot \vec{E} + (\underline{\chi}_3 \cdot \vec{E}) \cdot \vec{E} + \dots \right] \cdot \vec{E} \\
 &= \underbrace{\epsilon_0 \underline{\chi}_1 \cdot \vec{E}}_{P_L} + \underbrace{\epsilon_0 (\underline{\chi}_2 \cdot \vec{E}) \cdot \vec{E} + \epsilon_0 ((\underline{\chi}_3 \cdot \vec{E}) \cdot \vec{E}) \cdot \vec{E} + \dots}_{P_{NL}} \quad (\text{B.9}) \\
 &= \vec{P}_L + \vec{P}_{NL}.
 \end{aligned}$$

In diesem Gleichungssystem bezeichnet χ_i die Suszeptibilität der i -ten Ordnung, die sich mathematisch durch einen Tensor der i -ten Stufe darstellen läßt. Der erste Term in Gl. (B.9) entspricht der linearen Polarisation P_L , der von der klassischen Optik her bekannt ist. Alle nachfolgenden Terme beschreiben eine nichtlineare Antwort des Systems auf die äußere Störung, wobei der zweite Term als zweite Ordnung in der Suszeptibilität die einfachste Nichtlinearität darstellt.¹ Der erste anharmonische Term hat aufgrund seiner Intensität in der Anwendung die größte Bedeutung. Insbesondere kann mit ihm die Frequenz-Verdopplung beschrieben werden.

Betrachtet man das elektromagnetische Feld zweier Lichtwellenzüge $\vec{E}$ mit der gemeinsamen Amplitude $\vec{A}$ als Ansatz für die erste Näherung das nichtlineare Verhalten eines optischen Mediums, so folgt:

$$\begin{aligned}
 \vec{E}(\omega) &= \frac{1}{2} \vec{A} \left[\exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{r})) + \exp(-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})) \right] \quad (\text{B.10}) \\
 \vec{P}(\vec{E}(\omega)) &= \epsilon_0 \underline{\chi}_1 \cdot \vec{E} + \epsilon_0 (\underline{\chi}_2 \cdot \vec{E}) \cdot \vec{E} \\
 &\stackrel{(\text{B.10})}{=} \underline{\chi}_1 \cdot \vec{A} \frac{\epsilon_0}{2} \left[\exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{r})) + \exp(-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})) \right] \\
 &\quad + (\underline{\chi}_2 \cdot \vec{A}) \cdot \vec{A} \frac{\epsilon_0}{2} \exp(2i(\omega t - \vec{k}\vec{r})) \\
 &\quad + (\underline{\chi}_2 \cdot \vec{A}) \cdot \vec{A} \epsilon_0 \\
 &\quad + (\underline{\chi}_2 \cdot \vec{A}) \cdot \vec{A} \frac{\epsilon_0}{2} \exp(-2i(\omega t - \vec{k}\vec{r})) \\
 &= \vec{P}^{(0)}(0) + \vec{P}^{(1)}(\omega) + \vec{P}^{(2)}(2\omega). \quad (\text{B.11})
 \end{aligned}$$

In Gl. (B.11) beschreibt $\vec{P}^{(0)}(0)$ eine frequenz-unabhängige Polarisation des Mediums.² Wegen der Unabhängigkeit des Feldes von der Frequenz des Lichtes wird dieses Phänomen auch als „optische Gleichrichtung“ bezeichnet [114]. Der Term,

¹Bei allen Prozessen, die in einer derartigen Reihe entwickelt werden können, nimmt der Einfluß mit der Ordnung der Nichtlinearität drastisch ab. Bloembergen hat über mehrere Größenordnungen die Effekte berechnet, mit denen die höheren Terme die Polarisation beeinflussen. Für einen typischen Festkörper fand er $\chi_1 \doteq 1$, $\chi_2 \simeq 10^{-10}$ cm/V und $\chi_3 \simeq 10^{-18}$ cm²/V² [113].

²Durch das intensive Licht wird ein statisches elektrisches Feld im Medium induziert, dessen Stärke empfindlich von der eingestrahnten Lichtintensität abhängt. Dieses Feld kann im Umkehrschluß beispielsweise zur Messung der Lichtintensität starker Laser ausgenutzt werden.

der mit der einfachen Lichtfrequenz variiert, $\vec{P}^{(1)}(\omega)$, beschreibt die lineare Polarisation, die bei der Propagation von Licht in Materie und allen Intensitäten auftritt. Sie ist aus der klassischen Optik bekannt. Der dritte Term variiert mit exakt der doppelten Lichtfrequenz und beschreibt eine optische Oberwelle zum einfallenden Licht. Für diesen Beitrag hat sich allgemein der Begriff „Zweite Harmonische“ eingebürgert. In dieser Terminologie wird das einfallende Licht als „Fundamentalwelle“ bezeichnet. Der Vorgang der Erzeugung nennt man „Frequenzverdopplung“.

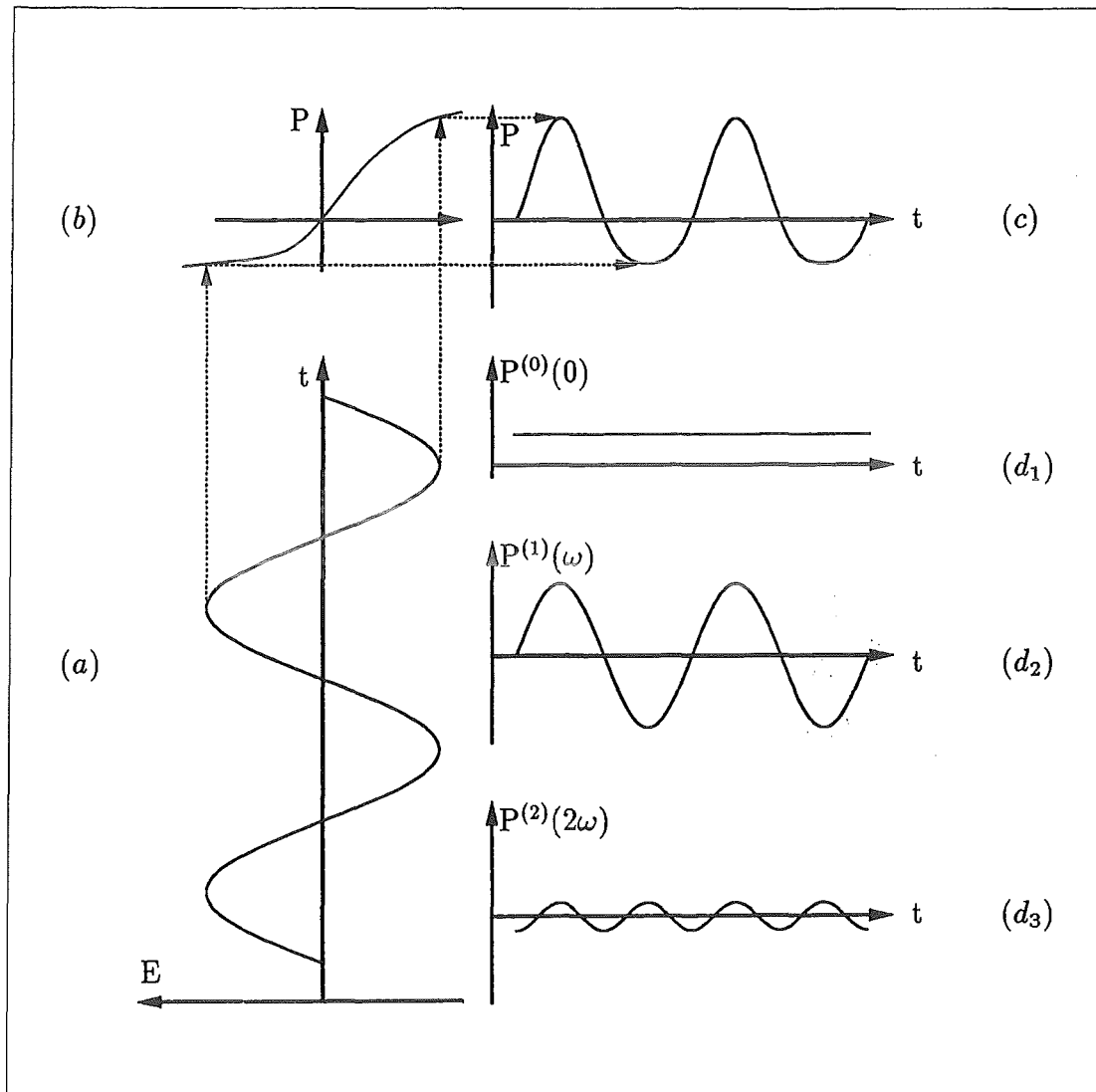


Abbildung B.2: Durch die weite Auslenkung eines Elektrons aus seinem Gleichgewichtsabstand um den Atomkern verliert die rücktreibende Kraft ihre Proportionalität. Die Polarisation des Mediums wird durch diese Verzerrung nichtlinear.

In Abb. B.2 ist die Antwort des Systems auf eine starke Störung angedeutet. Die einfallende Welle (a) ist dabei rein sinusförmig und wird von elastisch gebundenen Elektronen absorbiert. Diese beginnen daraufhin, um ihren Gleichgewichtsabstand zum Kern zu oszillieren. Für eine große Auslenkung aus der Gleichgewichtslage verliert die rücktreibende Kraft der Elektronen jedoch ihre Proportionalität, so daß die Ladungsträger eine nichtlineare Kennlinie (b) aufweisen. Die Oszillationen der Elektronen um ihre Gleichgewichtslage werden verzerrt, so daß der meßbare Respons (c) nicht mehr sinusförmig ist. Stattdessen enthält er mehrere Fourier-Komponenten, die frequenz-unabhängig (d_1), von gleicher (d_2) oder von doppelter Frequenz wie das einfallende Licht (d_3) sind. Diese drei Beiträge entsprechen den drei Summanden in Gl. (B.11).

B.4 Erzeugung der zweiten Harmonischen

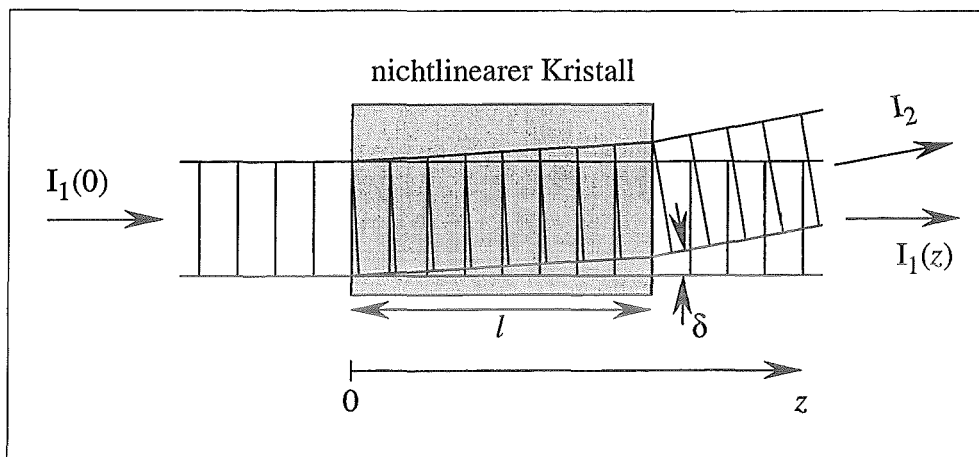


Abbildung B.3: Die Fundamentallwelle tritt mit einer anfänglichen Intensität $I_1(0)$ in das nichtlineare Medium ein und bewirkt dort die Erzeugung der optischen Oberwelle („Second Harmonic Generation“), die mit $I_2(z)$ bezeichnet ist. Im allgemeinen sind beide Strahlen nicht parallel zueinander, sondern bilden einen kleinen, für die experimentelle Anwendung wichtigen „walk-off angle“ δ .

Für die Anwendung der optischen Oberwelle („Second Harmonic Generation“, SHG) in einem Zwei-Photonen Photoemissionsexperiment sind besonders die erreichbaren Intensitäten und physikalischen Randbedingungen für die Erzeugung der anderen Photonenenergie von großem Interesse. Im folgenden wird daher die SHG in nichtlinearen Kristallen skizzenhaft dargestellt.

In Abb. B.3 ist ein optischer, nichtlinearer Kristall der Länge l dargestellt, dessen linke Kante den Koordinatenursprung definiert und die Richtung der z -Achse

von der Lichtpropagation der sehr intensiven Fundamentalwelle $I_1(0)$ vorgegeben ist.³ Nach der Energieerhaltung muß bei der Frequenz-Konversion die Intensität der Fundamentalwelle abnehmen und die der Oberwelle zunehmen. Die Amplitudenänderung der ersten Welle kann im Rahmen der klassischen Elektrodynamik durch Lösung der „Grundgleichung der nichtlinearen Optik“⁴ bestimmt werden:

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = i \frac{\mu_0}{2k} \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}}{\partial t^2} \exp(-i(\omega t - kz)), \quad (\text{B.12})$$

mit der Amplitude $\vec{A}$ der elektromagnetischen Welle, die durch das Medium propagiert, ihrer Komponente des Wellenvektors k in z -Richtung und dem ersten nichtlinearen Beitrag der Polarisierung $\vec{P}_{NL}$, der bei der Reihenentwicklung der Suszeptibilität auftritt. Mit Hilfe dieser Gleichung können die angesprochenen Intensitätsveränderungen für die Grundwelle und die frequenz-verdoppelte Lichtwelle berechnet werden. Als Ansatz können dazu die folgenden beiden ebenen Wellen dienen:

$$\vec{E}_1(\omega_1) = \vec{A}_1(z) \exp(i(\omega_1 t - k_1 z)) \quad (\text{B.13})$$

$$\vec{E}_2(\omega_2) = \vec{A}_2(z) \exp(i(\omega_2 t - k_2 z)) \quad (\text{mit } \omega_2 = 2\omega_1). \quad (\text{B.14})$$

Für die Polarisierung der zweiten Harmonischen folgt aus dem Ansatz in Verbindung mit Gl. (B.11)

$$\vec{P}^{(2)}(2\omega_1) = \frac{\epsilon_0}{2} (\underline{\chi}_2 \cdot \vec{A}_1) \cdot \vec{A}_1 \exp(i(2\omega_1 t - 2k_1 z)). \quad (\text{B.15})$$

Dieser Anteil der Polarisierung kann nun mit Hilfe der Grundgleichung der nichtlinearen Optik weiter untersucht werden, um die Variation der Amplitude der Oberwelle zu bestimmen. Mit der Bezeichnungen $\Delta k = 2k_1 - k_2 = 2\omega_1(n_1 - n_2)/c_0$ und $k_2/n_2 = \omega_2/c_0$ kann Gl. (B.12) umformuliert werden zu

$$\frac{\partial \vec{A}_2}{\partial z} = -i \frac{k_2}{n_2^2} \frac{\chi_2}{4} \vec{A}_1 \cdot \vec{A}_2(z) \exp(-i\Delta k z), \quad (\text{B.16})$$

bei der c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet. Als Randbedingung muß die Intensität der Oberwelle aus Gründen der Energieerhaltung für $z = 0$ verschwinden. Aus dieser Bedingung folgt unmittelbar für die Amplituden

$$n_1 |\vec{A}_1(0)|^2 = n_1 |\vec{A}_1(z)|^2 + n_2 |\vec{A}_2(z)|^2. \quad (\text{B.17})$$

Unter der Annahme einer relativ niedrigen Intensität der Frequenz-Verdopplung, da es sich um einen Effekt höherer Ordnung handelt, wird somit ebenfalls die

³Durch diese Wahl des Koordinatensystems kann die Betrachtung der dreidimensionalen SHG auf ein Problem einer Dimension reduziert werden.

⁴Die Herleitung dieser Gleichung wird im folgenden skizziert.

Amplitude der zweiten Harmonischen im Vergleich zu der Fundamentalwelle gering sein. $\vec{A}_1$ kann daher in Gl. (B.17) als konstant betrachtet werden. Für die Amplitude der optischen Oberwelle folgt daraus das eindimensionale Integral in Gl. (B.18):⁵

$$A_2(l) = \int_0^l \frac{\partial A_2}{\partial z} dz \quad (\text{B.18})$$

$$= \int_0^l -i \frac{k_2}{n_2^2} \frac{\chi_2}{4} A_1^2 \exp(-i\Delta k z) dz \quad (\text{B.19})$$

$$= \frac{k_2}{n_2^2} \frac{\chi_2}{4} \frac{A_1^2}{\Delta k} (\exp(-i\Delta k l) - 1) \quad (\text{B.20})$$

$$I_2(l) \propto I_1^2 \frac{1}{\lambda_1^2} \left[\frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k / 2} \right]^2. \quad (\text{B.21})$$

I_1 ist in der verwendeten Terminologie die Intensität und λ_1 die Wellenlänge der Fundamentalwelle. Der Proportionalitätsfaktor, auf den in Gl. (B.21) verzichtet wird, hängt in praxi unter anderem von den individuellen Materialeigenschaften des nichtlinearen Verdopplungskristalles (zum Beispiel dem Brechungsindex), dem Einstrahlwinkel der Grundwelle relativ zu der kristallographischen Orientierung und auch von der Polarisierung des Lichtes ab.

Eine universelle Eigenschaft der optischen Frequenz-Verdopplung wird dagegen in Gl. (B.21) betont: Die Intensität der optischen Oberwelle (und damit die Konversionseffizienz) hängt quadratisch von der Wellenlänge und der Intensität des eingestrahlten Lichtes ab.⁶ Ebenfalls bemerkenswert ist das Abnehmen der Konversion mit wachsender Wellenlänge, wobei diese Eigenschaft noch nicht die Materialeigenschaften (wie zum Beispiel das Absorptionsverhalten) des Verdopplungskristalls berücksichtigt. Der letzte Term in Gl. (B.21) beschreibt Oszillationen in der Intensität der zweiten Harmonischen als Funktion der Länge des optischen Weges im Kristall l . Ursache für derartige Fluktuationen sind unterschiedliche Phasengeschwindigkeiten der beiden individuellen Teilstrahlen c_1 und c_2 [105,109]. Nach einer gewissen Wegstrecke tritt eine Phasen-Verstimmung und damit verbunden eine Modulation der Intensität auf. Dieses Phänomen ist als „*Maker Interferenzen*“ bekannt [115]. Eine Phasenanpassung kann im Experiment durch Variation der Kristalldicke (z.B. durch den Einsatz keilförmig geschliffener Kristalle oder durch Verkippen des Kristalls, so daß die optische Wegstrecke verlängert wird) erreicht werden. Dies ist jedoch nur für eine gewisse

⁵Die vektoriellen Eigenschaften sind hier vernachlässigt, da es sich um ein eindimensionales Problem handelt und die Lichtintensität, die für das Experiment zur Verfügung steht, dem Amplituden-Quadrat entspricht ($I \propto |\vec{A}|^2$).

⁶Aus dem Grund wird in unserem experimentellen Aufbau (vgl. Kapitel 4 auf Seite 29) die erste Frequenzkonversion des Laserstrahls vor der Separation des Lichtes in die beiden Teilstrahlen durchgeführt.

Bandbreite möglich, die von den optischen Eigenschaften des Kristalls vorgegeben ist: Die eingesetzten BBOs weisen eine Gruppengeschwindigkeitsdispersion auf, die durch

$$\begin{aligned} n_o^2(\lambda) &= 2.7359 + \frac{0.0187}{\lambda^2 - 0.01822} - 0.01354\lambda^2 \\ n_e^2(\lambda) &= 2.3753 + \frac{0.01224}{\lambda^2 - 0.01667} - 0.01516\lambda^2 \end{aligned}$$

approximiert werden kann [116]. Der ordentliche und der außerordentliche Brechungsindex werden mit n_o bzw. mit n_e bezeichnet; die Wellenlänge λ ist in μm angegeben. Für die Anpassung der Phase θ , die eine Randbedingung an die Bandbreite der Frequenzverdopplung stellt, gilt bei dem eingesetzten Kristall (mit Lichtgeschwindigkeit c):

$$\sin^2(\theta) \propto \frac{n_o^{-2}(c/\lambda) - n_o^{-2}(2c/\lambda)}{n_e^{-2}(2c/\lambda) - n_o^{-2}(2c/\lambda)}$$

Je nach zu verdoppelnder Wellenlänge muß der BBO in seiner Orientierung nachjustiert werden [116]. Mit abnehmender Fundamentalwellenlänge wird der Einstellungswinkel des Kristalls dabei immer empfindlicher.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im *Institut für Elektronische Eigenschaften* (IEE) des *Instituts für Festkörperforschung* des *Forschungszentrums Jülich GmbH* angefertigt. Mein Dank gilt allen, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Dem gesamten IEE-Team möchte ich dabei an erster Stelle danken. In einer freundlichen und anregenden Atmosphäre war es stets leicht, Gesprächspartner für konstruktive Diskussionen zu finden. Es war mir Freude und Gewinn, in dieser Gruppe meine Arbeit anfertigen und echten Teamgeist erleben zu dürfen.

Mein besonderer Dank gilt hier Herrn PROF. DR. WOLFGANG EBERHARDT, der mir diese Arbeit in seinem Institut ermöglichte und mich während dieser Zeit tatkräftig unterstützte. Durch seine direkte Betreuung konnte ich viele fruchtbare Anregungen in den ungezählten Diskussionen gewinnen, für die er immer erreichbar war und die maßgeblich zu dem Erfolg dieser Arbeit geführt haben.

Herrn DR. KEVIN COLBOW bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet. Er wies mich in die Physik der Zwei-Photonen Photoemission ein und weckte dadurch mein Interesse an dieser neuartigen Technologie.

In aufopfernder Weise hat sich Frau DR. BARBARA KESSLER um diese Promotion verdient gemacht, da sie Tag und Nacht für ausgiebige Diskussionen und dramatische (aber immer erfolgreiche) Probenwechsel zur Verfügung stand. Ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft steigerte sich sprunghaft gegen Ende der Promotion. Ihr möchte ich für dieses selbstlose Engagement herzlich danken.

Ebenso gilt mein aufrichtiger Dank Herrn ANDREAS SCHOLL für die gründliche Durchsicht dieser Dissertation. Viele Tippfehler fielen seinem Rotstift zum Opfer.

It was a great pleasure for me to work together with PROF. DR. ZHIPING JIANG during the last few months. I really enjoyed this fruitful cooperation and the inspiring discussions with him.

An die hervorragende und stimulierende Zusammenarbeit mit den Herren HUBERT ERVENS und SASCHA KRAUS erinnere ich mich sehr gerne. Sie setzten mit ihrer technischen Erfahrung und der daraus resultierenden Sorgfalt meine Ideen in die Realität um und waren immer bei Laserproblemen hilfreich in der Nähe. Dafür bin ich ihnen zu großem Dank verpflichtet.

Weiterhin danke ich den Herren JÜRGEN LAUER und HEINZ PFEIFER für ihre schnelle, spontane und unkomplizierte Hilfe bei Soft- und Hardwareproblemen, die das Leben „interessanter“ machen. Ohne ihre Unterstützung hätte das Experiment nicht in der vorgegebenen Zeit und in seiner heutigen Form realisiert werden können.

Besonderen Dank möchte ich Frau JUTTA GOLLNICK aussprechen, die die meiste Verwaltungsarbeit während der Promotion von mir fernhalten konnte und sehr viele administrative Angelegenheiten für mich regelte.

Für die gute Zusammenarbeit und die schnelle Bearbeitung meiner Aufträge danke ich der IFF-Werkstatt, allen voran den Herren WINFRIED REINBOTH und KURT HIRTZ, die mir stets mit wertvollen Tips und Hinweisen hilfreich zur Seite standen.

Mein weiterer Dank gilt Frau SUSANNE VERING-RAMOWSKY, Frau BEATE SCHULZE und Frau HEIKE LEXIS für ihren entgegenkommenden Einsatz und die weiterführenden Ratschläge, die meine Literatursuche in der Zentralbibliothek des Forschungszentrums wesentlich effizienter gestalteten.

Herrn PROF. DR. HANS MICKLITZ danke ich für seine spontane Bereitschaft, diese Dissertation trotz seines engen Terminplanes zu begutachten.

Bei Herrn THEO PRÜMPER und Frau GISELA PELTZER möchte ich mich für die freundliche Aufnahme bedanken, die ich mehrere Jahre lang genießen durfte.

Meinen Eltern, meinen Schwestern und meinem Schwager gilt mein ganz besonderer persönlicher Dank. Sie haben mich stets aus vollen Kräften unterstützt und gefördert.

Carpe diem? — Carpe femtosecundam!

Literaturverzeichnis

- [1] R. Dalven, in *Introduction to Applied Solid State Physics*, Plenum Press, New York (1990)
- [2] X.D. Xiang, J.G. Hou, G. Briceño, W.A. Vareka, R. Mostovoy, A. Zettl, V.H. Crespi and M.L. Cohen, *Science* **256**, 1190 (1992)
- [3] B.S. Itchkawitz, J.P. Long, T. Schedel-Niedrig, M.N. Kabler, A.M. Bradshaw, R. Schlögl and W.R. Hunter, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 211 (1995)
- [4] R. Jacquemin, S. Kraus, K.M. Colbow and W. Eberhardt „*Direct Observation of the Dynamics of Excited Electronic States of Photopolymerized C₆₀ by F-Sec Time-Resolved Photoemission*“, in *Proc. of the Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, H. Kuzmany et al. (Hrsg.), World Scientific, Singapore (1996)
- [5] B.S. Itchkawitz, J.P. Long, T. Schedel-Niedrig, W.R. Hunter, R. Schlögl, A.M. Bradshaw and M.N. Kabler, „*Time Resolved Photoemission from Excitons in C₆₀ Films*“, in *Proc. of the 22. Int. Conf. Phys. Semicond.*, Vol. **3**, 2057-2060, D.J. Lockwood (Hrsg.), World Scientific, Singapore (1995)
- [6] A.M. Rao, P. Zhou, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan and I.J. Amster, *Science* **259**, 955 (1993)
- [7] A.W. Synowczyk, J. Heinze, „*Application of Fullerenes as Sensor Materials*“, in *Proc. of the Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, H. Kuzmany et al. (Hrsg.), Springer-Verlag Heidelberg (1993)
- [8] D. McBranch, L. Smilowitz, V. Klimov, J.M. Robinson, B.R. Mattes, J.C. Hummelen, F. Wudl, J.C. Withers and N.F. Borelli, „*Optical limiting and excited-state absorption in fullerene solutions and doped glasses*“, in *Proc. of the SPIE Conf. on Fullerenes and Photonics II*, Vol. **2530**, 196 (1995)
- [9] P.D. Johnson and S.L. Hulbert, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 2277 (1990)

- [10] C. Gerthsen, H. Kneser und H. Vogel, in *Physik*, 16. Aufl., H. Vogel (Hrsg.), Springer, Heidelberg (1989)
- [11] G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, J.P. Vigneron, Ph. Lambin and A.A. Lucas, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2171 (1991)
- [12] N. Mårtensson, P. Baltzer, P.A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg and B. Wannberg, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **70**, 117 (1990)
- [13] J. Shah, „*Ultrafast Luminescence Studies of Carrier Relaxation and Tunneling in Semiconductor Nanostructures*“, in *Hot Carriers in Semiconductor Nanostructures: Physics and Applications*, J. Shah (Hrsg.), Academic Press, Boston (1992)
- [14] M. Kamaratos and E. Bauer, *J. Appl. Phys.* **70**, 7564 (1991)
- [15] B. Goldstein, *Surf. Sci.* **47**, 143 (1975)
- [16] B.J. Stocker, *Surf. Sci.* **47**, 501 (1975)
- [17] D. Rodway, *Surf. Sci.* **147**, 103 (1984)
- [18] S.D. Kevan, „*Angle-Resolved Photoemission*“, Elsevier, Amsterdam (1992)
- [19] A. Liebsch, „*Photoelektronen-Spektroskopie*“, in *23. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich GmbH („Synchrotronstrahlung“)*, W. Eberhardt und W. Schilling (Hrsg.), Forschungszentrum Jülich GmbH (1992)
- [20] E.W. Plummer and W. Eberhardt, „*Angle-Resolved Photoemission as a Tool for the Study of Surfaces*“, in *Advances in Chemical Physics*, Vol. **XLIX**, I. Prigogine und S.A. Rice (Hrsg.), John Wiley & Sons, New York (1982)
- [21] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985)
- [22] K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, C.A. Brown, H.C. Dorn, R.D. Johnson, M. De Vries, *Science* **254**, 410 (1991)
- [23] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990)
- [24] M. Biermann, in „*Experimentelle Untersuchung der elektronischen Struktur der Fullerene C₆₀ und C₇₀ im Festkörper und in der Gasphase*“, Dissertation an der Universität zu Köln (1994)

- [25] Siehe allgemein die Lehrbücher oder Tabellen der Mathematik, z.B.: I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, 23. Aufl., G. Grosche, V. Ziegler und D. Ziegler (Hrsg.), Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M (1987)
- [26] R. Taylor, J.P.Hare, A.K. Abdul-Sada and H.W. Kroto, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **20**, 1423 (1990)
- [27] R.D. Johnson, G. Meijer and D.S. Bethune, J. Am. Chem. Soc. **112**, 8983 (1990)
- [28] H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma and R.L. Whetten, J. Phys. Chem. **94**, 8630 (1990)
- [29] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, Chem. Phys. Lett. **170**, 167 (1990)
- [30] W. Krätschmer, Z. Phys. D **19**, 405 (1991)
- [31] D.S. Bethune, G. Meijer, W.C. Tang and H.J. Rosen, Chem. Phys. Lett. **174**, 219 (1990)
- [32] D.L. Lichtenberger, K.W. Nebesny, C.D. Ray, D.R. Huffman and L.D. Lamb, Chem. Phys. Lett. **176**, 203 (1991)
- [33] J.H. Weaver, J.L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T.R. Ohno, G.H. Kroll, N. Troullier, R.E. Haufler and R.E. Smalley, Phys. Rev. Lett. **66**, 1741 (1991)
- [34] C.S. Yannoni, R.D. Johnson, G. Meijer, D.S. Bethune and J.R. Salem, J. Phys. Chem. **95**, 9 (1991)
- [35] R. Tycko, R.C. Haddon, G. Dabbagh, S.H. Glarum, D.C. Douglas and A.M. Mjssce, J. Phys. Chem. **95**, 518 (1991)
- [36] J.M. Hawkins, A. Meyer, T.A. Lewis, D.S. Loren and F.J. Hollander, Science **252**, 312 (1991)
- [37] P.S. Bechthold, „Fullerene, Fullerite, Fulleride, Buckyrohre, Buckyzwiebeln etc., etc ... – Auf dem Wege zu neuen Werkstoffen auf Kohlenstoffbasis –“, in 25. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich GmbH („Komplexe Systeme“), W. Zimmermann, K. Sturm, K. Kremer und G. Eilenberger (Hrsg.), Forschungszentrum Jülich GmbH (1994)
- [38] C.S. Yannoni, P.P. Bernier, D.S. Bethune, G. Meijer and J.R. Salem, J. Am. Chem. Soc. **113**, 3190 (1991)

- [39] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Teubner-Verlag, Stuttgart (1985)
- [40] S. Saito and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **66**, 2637 (1991)
- [41] S. Saito, A. Oshiyama, Y. Miyamoto, N. Hamada and S.-I. Sawada, Nanotechnology **3**, 167 (1992)
- [42] R.C. Haddon, L.E. Brus and K. Raghavachari, Chem. Phys. Lett. **125**, 459 (1986)
- [43] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **46**, 1754 (1992)
- [44] M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J.F. Armbruster, T.R. Cummins, H.A. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt and E. Sohmen, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 8219 (1995)
- [45] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstien, J.P. McCauley Jr., A.B. Smith III, and D.E. Cox, Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991)
- [46] R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **68**, 3924 (1992)
- [47] T. Takahashi, S. Suzuki, T. Morikawa, H. Katayama-Yoshida, S. Hasegawa, H. Inokuchi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, K. Ikemoto and Y. Achiba, Phys. Rev. Lett. **68**, 1232 (1992)
- [48] T. Rabenau, A. Simon, R.K. Kremer and E. Sohmen, Z. Phys. B **90**, 69 (1993)
- [49] E.L. Shirley and S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **71**, 133 (1993)
- [50] J.H. Weaver, P.J. Benning, F. Stepiak and D.M. Poirier, J. Phys. Chem. Solids **53**, 1707 (1992)
- [51] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965); L. Hedin and S. Lundqvist, Solid State Phys. **23**, 1 (1969)
- [52] P.A. Brühwiler, A.J. Maxwell, A. Nilsson, N. Mårtensson and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **48**, 18296 (1993)
- [53] S. Satpathy, V.P. Antropov, O.K. Andersen, O. Jepsen, O. Gunnarson and A.I. Liechtenstein, Phys. Rev. B **46**, 1773 (1992)
- [54] J.P. Lu, Phys. Rev. B **49**, 5687 (1994)
- [55] R.D. Johnson, G. Meijer, J.R. Salem and D.S. Bethune, J. Am. Chem. Soc. **113**, 3619 (1991)

- [56] A. Cheng and M.L. Klein, Phys. Rev. B **46**, 4958 (1992)
- [57] W. Andreoni, F. Gygi and M. Parrinello, Chem. Phys. Lett. **189**, 241 (1992)
- [58] P.W. Fowler, P. Lazzeretti, M. Malagoli and R. Zanasi, Chem. Phys. Lett. **179**, 174 (1991)
- [59] E. Grivei, B. Nysten, M. Cassart, J.P. Issi, C. Fabre and A. Rassat, Phys. Rev. B **47**, 1705 (1993)
- [60] P.W. Fowler and J. Woolrich, Chem. Phys. Lett. **127**, 78 (1986)
- [61] S. Saito and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **44**, 11532 (1991)
- [62] J. Shumway and S. Satpathy, Chem. Phys. Lett. **211**, 595 (1993)
- [63] C.L. Allyn, T. Gustafsson and E.W. Plummer, Rev. Sci. Instrum. **49**, 1197 (1978)
- [64] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, in *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976)
- [65] R. Jacquemin, in „*Experimental Setup for Time-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy*“, Diplomarbeit an der Universität zu Köln (1993)
- [66] W.Y. Ching, M.-Z. Huang, Y.-N. Xu, W.G. Harter and F.T. Chan, Phys. Rev. Lett. **67**, 2045 (1991)
- [67] R.A. Cheville and N.J. Halas, Phys. Rev. B **45**, 4548 (1992)
- [68] J.J. Yeh and I. Lindau, in *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. **32**, Academic Press Inc. (1985)
- [69] P.D. Hale, J. Am. Chem. Soc. **108**, 6087 (1986)
- [70] P.J. Benning, D.M. Poirier, N. Troullier, J.L. Martins, J.H. Weaver, R.E. Haufler, L.P.F. Chibante and R.E. Smalley, Phys. Rev. B **44**, 1692 (1991)
- [71] D. Porezag, M.R. Pederson, T. Frauenheim and T. Köhler, Phys. Rev. B **52**, 14963 (1995)
- [72] M.R. Pederson and A.A. Quong, Phys. Rev. Lett. **74**, 2319 (1995)
- [73] H. Kuzmany, private Mitteilung
- [74] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, J. Raman Spectr. **27**, 351 (1996)

- [75] R.E. Haufler, L.-S. Wang, L.P.F. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai and R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **179**, 449 (1991)
- [76] L. Yang and R. Dorsinville, Optics Communications **124**, 45 (1996)
- [77] M.J. Rosker, H.O. Marcy, T.Y. Chang, J.T. Khoury, K. Hansen and R.L. Whetten, Chem. Phys. Lett. **196**, 427 (1992)
- [78] M.Lee, O.-K. Song, J.-C. Seo, D. Kim, Y.D. Suh, S.M. Jin and S.K. Kim, Chem. Phys. Lett. **196**, 325 (1992)
- [79] S. Kazaoui, R. Ross and N. Minami, „*Electric Field Induced Luminescence Quenching in C₆₀ Films: Evidence of Intermolecular Charge Transfer Excitation*“, in Proc. of the Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, H. Kuzmany et al. (Hrsg.), World Scientific, Singapore (1995)
- [80] S. Kazaoui, R. Ross and N. Minami, Phys. Rev. B **52**, 11665 (1995)
- [81] M. Henzler und W. Göpel, in *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, Stuttgart (1991)
- [82] S.M. Sze, in *Semiconductor Devices – Physics and Technology*, John Wiley & Sons, New York (1985)
- [83] E. Sohmen, J. Fink and W. Krätschmer, Z. Phys. B **86**, 87 (1992)
- [84] A.A. Lucas, G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, Ph. Lambin and W. Krätschmer, Phys. Rev. B **45**, 13694 (1992)
- [85] J.P. Hare, H.W. Kroto and R. Taylor, Chem. Phys. Lett. **177**, 394 (1991)
- [86] Y. Wang, J. Phys. Chem. **96**, 764 (1992)
- [87] H.J. Byrne, W. Maser, W.W. Rühle, A. Mittelbach, W. Höhnle, H.G. von Schnering, B. Movaghar and S. Roth, Chem. Phys. Lett. **204**, 461 (1993)
- [88] T.W. Ebbesen, K. Tanigaki and S. Kuroshima, Chem. Phys. Lett. **181**, 501 (1991)
- [89] J. W. Arbogast, A.P. Darmanyan, C.S. Foote, Y. Rubin, F.N. Diederich, M.M. Alvarez, A.J. Anz and R.L. Whetten, J. Phys. Chem. **95**, 11 (1991)
- [90] M.B. Jost, P.J. Benning, D.M. Poirier, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante and R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **184**, 423 (1991)
- [91] S. Saito, S.-I. Sawada, N. Hamada and A. Oshiyama, Materials Science and Engineering B **19**, 105 (1993)

- [92] J. Baker, P.W. Fowler, P. Lazzeretti, M. Malagoli and R. Zanasi, Chem. Phys. Lett. **184**, 182 (1991)
- [93] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, D.W. Brenner, R.C. Mowrey and C.T. White, Phys. Rev. B **43**, 14281 (1991)
- [94] J.L. Martins, N. Troullier and J.H. Weaver, Chem. Phys. Lett. **180**, 457 (1991)
- [95] G.E. Scuseria, Chem. Phys. Lett. **180**, 451 (1991)
- [96] J.H. Weaver, J. Phys. Chem. Solids **53**, 1433 (1992)
- [97] B.-Y. Han, L.-M. Yu, K. Hevesi, G. Gensterblum, P. Rudolf, J.-J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Gaudano, P. Lambin and A.A. Lucas, Phys. Rev. B **51**, 7179 (1995)
- [98] G. Williams and D.C. Watts, Trans. Faraday Soc. **66**, 80 (1970)
- [99] R. Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig) **12**, 393 (1847)
- [100] K. Tanigaki, T.W. Ebbesen and S. Kuroshima, Chem. Phys. Lett. **185**, 189 (1991)
- [101] V. Saile, „*Properties of Synchrotron Radiation*“, in *23. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich GmbH („Synchrotronstrahlung“)*, W. Eberhardt und W. Schilling (Hrsg.), Forschungszentrum Jülich GmbH (1992)
- [102] J. Herrmann und B. Wilhelmi, in *Laser für ultrakurze Lichtimpulse*, Physik-Verlag, Weinheim (1984)
- [103] A.E. Siegman, in *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, California (1986)
- [104] H. Weber, „*Quantenoptik*“, in *Bergmann-Schaefer Bd. III (Optik)*, H. Niedrig (Hrsg.), W. de Gruyter, New York (1993)
- [105] H. Weber, „*Nichtlineare Optik*“, in *Bergmann-Schaefer Bd. III (Optik)*, H. Niedrig (Hrsg.), W. de Gruyter, New York (1993)
- [106] RegA Model 9000, *Operator's Manual*, COHERENT Laser Group, Santa Clara, CA 95054, 1996
- [107] C.V. Raman and N.S.N. Nath, in *Diffraction of Light by Sound Waves of High Frequency: I and II*, in Proc. of the Ind. Acad. Sci. **2A**, 406 (1935) and **3A**, 75 (1936)

- [108] M.V. Berry, in *Solution of the Raman-Nath-Equation for Light Diffracted by Ultrasound at Normal Incidence*, Physica **32**, 1582 (1966)
- [109] P.S. Bechthold, „Optische Frequenzvervielfachung und Frequenzmischung“, in *14. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich GmbH („Nichtlineare Dynamik in kondensierter Materie“)*, G. Eilenberger und H. Müller-Krumbhaar (Hrsg.), Forschungszentrum Jülich GmbH (1983)
- [110] K. Sturm, „Wechselwirkung von Licht und Materie“, in *23. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich GmbH („Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie“)*, W. Eberhardt und W. Schilling (Hrsg.), Forschungszentrum Jülich GmbH (1992)
- [111] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters and G. Weinrich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961)
- [112] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York (1972)
- [113] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, W.A. Benjamin, New York (1965)
- [114] Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York (1984)
- [115] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenhoff and C.M. Savage, Phys. Rev. Lett. **8**, 21 (1962)
- [116] BBO-Datenblatt, Fujian Castech Crystals, Inc., Fujian, 350002 P.R. China

Forschungszentrum Jülich



Jül-3346
Februar 1997
ISSN 0944-2952