

**ZEITAUFGELÖSTE
ZWEIPHOTONEN-PHOTOEMISSION AN
ULTRADÜNNEN NICKELOXIDSCHICHTEN AUF
SILBER(001)**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



am

Institut für Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät II
MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG

vorgelegt von
DIPL.-PHYS. KONRAD GILLMEISTER
geboren am 25.03.1983 in Jena

Gutachter:

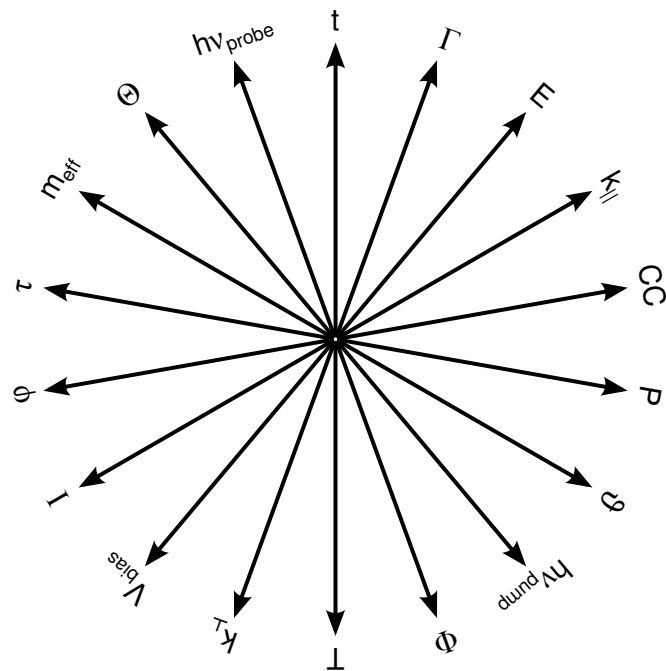
1. Prof. Dr. Wolf Widdra
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr. Georg Woltersdorf
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
3. Prof. Dr. Ulrich Höfer
Philipps-Universität Marburg

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 30.07.2014

Tag der öffentlichen Verteidigung: 24.11.2014

*Without facts, the decision cannot be made logically.
You must rely on your human intuition.*

MR. SPOCK



Zweidimensionale Projektion des hier untersuchten Parameterraums.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	11
2	GRUNDLAGEN	15
2.1	Beugung niederenergetischer Elektronen	15
2.2	Photoelektronen-Spektroskopie	16
2.3	Zweiphotonen-Photoemission	18
2.3.1	Energieaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission	18
2.3.2	Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission	20
3	EXPERIMENTELLE DETAILS	25
3.1	Die UHV-Kammer	25
3.2	Variabel einstellbares Femtosekunden-Lasersystem	27
3.3	Probenpräparation	28
3.4	Auswertung der Daten	30
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	31
4.1	Wachstum und magnetische Ordnung	31
4.1.1	Atomare Struktur	32
4.1.2	Schichtdickenabhängige magnetische Ordnung	34
4.1.3	Kapitelüberblick	36
4.2	Unbesetzte Zustände in der Nähe des Vakuumniveaus	37
4.2.1	Schichtdickenabhängige elektronische Struktur	38
4.2.2	Bildpotenzial- und Oxidzustände	50
4.2.3	Kapitelüberblick	59
4.3	Elektronische Zustände in der Nähe der Ladungstransfer-Bandlücke	61
4.3.1	Das Silbersubstrat	62
4.3.2	Schichtdickenabhängige elektronische Struktur	65
4.3.3	Besetzte und unbesetzte Zustände	87
4.3.4	Kapitelüberblick	95
4.4	Vielteilchenanregungen im stark korrelierten Elektronensystem	96
4.4.1	Intensitätsmodulationen im Sekundärelektronenuntergrund	97
4.4.2	Spin- und Gitterdynamik in NiO	102
4.4.3	Elektronenrelaxation im Mehrteilchensystem	104
4.4.4	Kapitelüberblick	108
5	ZUSAMMENFASSUNG	111

ANHANG	115
A.1 Optischer Aufbau	115
A.1.1 SHG-Erzeugung	115
A.1.2 Überlappsuche	115
A.2 Rohdaten-Korrektur und Auswertesoftware	116
A.2.1 Korrektur der Leuchtschirm-Intensität	116
A.2.2 Analysator-Dispersion	118
A.2.3 Winkelaufgelöste Messungen	119
A.2.4 Konvertierung der winkelabhängigen Daten in den k-Raum	121
A.3 Kalibrierung der Filmdicke eines NiO-Keils auf Ag(001)	124
A.4 Aufbereitung der Daten	128
A.4.1 Auswertung der Lebensdauer-messungen	128
A.4.2 Alternativer Fit der zeitaufgelösten Spektren für drei Monolagen	130
LITERATURVERZEICHNIS	133

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

2PPE	<i>Two-Photon Photoemission</i> – Zweiphotonen-Photoemission
AFM	antiferromagnetisch
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> – Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie
GVD	<i>Group Velocity Dispersion</i> – Dispersion der Gruppengeschwindigkeiten
IPES	Inverse Photoemissions-Spektroskopie
IPS	Image Potential State – Bildpotenzialzustand
LEED	<i>Low-Energy Electron Diffraction</i> – Beugung niederenergetischer Elektronen
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> – Molekularstrahl-Epitaxie
MCP	<i>Micro-Channel Plate</i> - Mikrokanal-Platte
MFT	<i>Mean Field Theory</i> – Molekularfeld-Theorie
ML	Monolage
NOPA	<i>Non-collinear Optical Parametric Amplifier</i> – nicht-kollinearer optisch-parametrischer Verstärker
OBE	<i>Optical Bloch Equations</i> – optische Blochgleichungen
PES	Photoelektronen-Spektroskopie
ROI	<i>Region Of Interest</i> – interessierende Region
SBZ	<i>Surface Brillouin Zone</i> – Oberflächeneinheitszelle
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i> – Erzeugung der Zweiten Harmonischen
SPA-LEED	<i>Spot Profile Analysis of Low-Energy Electron Diffraction</i> – Reflexprofilanalyse bei der Elektronenbeugung
STM	<i>Scanning Tunnelling Microscopy</i> – Rastertunnel-Mikroskopie
tr	<i>time-resolved</i> – zeitaufgelöst
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> – UV-Photoelektronen-Spektroskopie
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> – Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> – Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Grundlagen: LEED-Aufbau und Beugungsbild von Ag(001)	15
2.2	Grundlagen: 2PPE-Pump-Abfrage-Schemata	19
3.1	Experimentelles: Aufbau der Kammer	25
3.2	Experimentelles: Laser-Setup	27
3.3	Experimentelles: Messgeometrie	28
3.4	Experimentelles: Probenpräparation und XPS	29
4.1	LEED: Eine bis zwanzig Monolagen	33
4.2	LEED: Formation der Mosaik-Struktur	33
4.3	LEED: (2×1) -Struktur der AFM-Ordnung	35
4.4	LEED: Kritische Temperaturen für die AFM-Ordnung	35
4.5	Bildpotenzialzustände: Drei Monolagen	39
4.6	Bildpotenzialzustände: Vier Monolagen	41
4.7	Unbesetzte Zustände am Vakuumniveau: Fünf Monolagen	43
4.8	Unbesetzte Zustände am Vakuumniveau: Auf 700 K geheizte zwei Monolagen	44
4.9	Zerfallskurven, verbreitert mit verschiedenen Gauß-Profilen	45
4.10	Unbesetzte Zustände am Vakuumniveau: Sechs Monolagen	46
4.11	Unbesetzte Zustände am Vakuumniveau: Sieben Monolagen	48
4.12	Unbesetzte Zustände am Vakuumniveau: Acht und neun Monolagen	49
4.13	Unbesetzte Zustände am Vakuumniveau: Energieaufgelöster Überblick	51
4.14	Unbesetzte Zustände am Vakuumniveau: Energien (2PPE, STS), Lebensdauern, effektive Massen	53
4.15	Schematische Bandstruktur mit Wellenfunktionen	55
4.16	Unbesetzte Zustände am Vakuumniveau: Theorie zum Zustand O	57
4.17	Unbesetzte Zustände am Vakuumniveau: Projektion aus dem Volumen	59
4.18	Ag(001): Unbesetzte Zustände und Oberflächenbandstruktur	63
4.19	Ag(001): Bichromatische UV-UV-Lebensdauerermessung	64
4.20	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: Spektren einer Monolage	66
4.21	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: tr-2PPE an einer Monolage	67
4.22	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: Spektren einer Bilage	68
4.23	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: tr-2PPE an einer Bilage	69
4.24	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: Spektren von drei Monolagen	71
4.25	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: tr-2PPE an drei Monolagen	72
4.26	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: Spektren von vier Monolagen	75
4.27	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: tr-2PPE an 4,5 Monolagen	76
4.28	Beispielhafte Untergrundsbestimmung für 4,5 Monolagen	77
4.29	Elektronische Zustände nahe der Bandlücke: Rohdaten von sechs Monolagen	78
4.30	Elektronische Zustände nahe der Bandlücke: Spektren von sechs Monolagen	79

4.31	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: tr-2PPE an sechs Monolagen	80
4.32	Elektronische Zustände nahe der Bandlücke: Rohdaten von zehn Monolagen . . .	81
4.33	Elektronische Zustände nahe der Bandlücke: Spektren von zehn Monolagen . . .	82
4.34	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: tr-2PPE an zehn Monolagen	83
4.35	Elektronische Zustände nahe der Bandlücke: Spektren von zwanzig Monolagen . . .	85
4.36	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: tr-2PPE an zwanzig Monolagen	86
4.37	Elektronische Zustände nahe der Bandlücke: Zusammenfassung der UPS- und 2PPE-Spektren für verschiedene Schichtdicken	89
4.38	Elektronische Zustände nahe der Bandlücke: Zusammenfassung der energetischen Positionen aus 2PPE, UPS und STS	90
4.39	Unbesetzte Zustände nahe der Bandlücke: Zusammenfassung der Lebensdauern aus 2PPE und aus Bestimmung der Linienbreiten	91
4.40	Elektronische Zustände nahe der Bandlücke: Das punktförmige Intensitätsmaximum	93
4.41	Elektronische Zustände nahe der Bandlücke: Resonanzen bei Ag(001), 4 und 6 ML NiO/Ag(001)	94
4.42	THz-Oszillationen: zeitlicher Verlauf sowie Abhängigkeit von Θ und E_{kin}	98
4.43	THz-Oszillationen: Strahlintensitäts- und Pump-Probe-Energie-Abhängigkeit	100
4.44	THz-Oszillationen: Fit und Temperatur-Abhängigkeit	101
4.45	THz-Oszillationen: Anregungsmechanismus	105
4.46	THz-Oszillationen: Simulation des 2PPE-Signals	108
A.1	Software: Korrektur der MCP-Intensität	117
A.2	Software: Korrektur der Analysator-Dispersion	118
A.3	Software: Aneinanderfügen der CCD-Bilder für winkelaufgelöste Messungen	120
A.4	Feldabhängige Trajektorien der Elektronen	121
A.5	Einfluss der Probenvorspannung	122
A.6	Software: Konvertierung winkelabhängiger Daten in den k -Raum	123
A.7	Filmkalibrierung: LEED	124
A.8	Filmkalibrierung: UPS	125
A.9	Filmkalibrierung: 2PPE	126
A.10	Datenaufbereitung: Untergrundabzugsprozedur	129
A.11	Alternativer Fit der Bildpotenzialzustände von drei Monolagen	131

1 EINLEITUNG

Jegliche Wechselwirkung zwischen einem Festkörper und seiner Umgebung geschieht an der Grenzfläche. Die ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse hängen dabei nicht nur von der Oberflächengeometrie auf atomarer Skala, sondern auch von den elektronischen und magnetischen Eigenschaften der jeweiligen Grenzflächen ab. Um die Wechselwirkungsmechanismen an Grenz- und Oberflächen zu verstehen, ist eine grundlegende Erforschung in Experiment und Theorie nötig. Spätestens seit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops, für die Gerd Binnig und Heinrich Rohrer 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden, gewann die Oberflächenphysik mehr und mehr an Bedeutung. Zeitgleich mit Binnig und Rohrer wurde 1986 Ernst Ruska für seine Leistungen auf dem Gebiet der Elektronenoptik, die zur Entwicklung des ersten Elektronenmikroskops führten, geehrt. Bereits 1981 erhielt Kai Siegbahn für seine Beiträge zur hochauflösenden Elektronenspektroskopie den Nobelpreis. Die genannten Techniken spielen eine fundamentale Rolle für die Oberflächen- und Grenzflächenphysik.

Die wirtschaftliche und technologische Bedeutung der Physik und Chemie an Oberflächen kann man anhand verschiedener konkreter Anwendungen abschätzen. So spielt im Bereich der Chemie die heterogene Katalyse, im Besonderen die Oxidation von Kohlenmonoxid und die Reduktion von Stickoxiden in Abgaskatalysatoren sowie die Ammoniaksynthese im Haber-Bosch-Verfahren¹, eine herausragende Rolle. Für seine Beiträge zu einem grundlegenden Verständnis der dabei ablaufenden Vorgänge erhielt Gerhard Ertl 2007 den Nobelpreis für Chemie. Im Bereich der Elektronik wird die Miniaturisierung von Bauelementen enorm vorangetrieben: so verdoppelt sich beispielsweise entsprechend dem Moore'schen Gesetz die Anzahl von Transistoren pro Schaltkreis in jedem Jahr [1]. Die Entdeckung des Riesenmagnetwiderstands, für die Albert Fert und Peter Grünberg 2007 den Nobelpreis für Physik erhielten, bewirkte die Entwicklung von Lese-/Schreibköpfen für magnetische Speichermedien und führte damit zu einer immensen Erhöhung der Speicherdichte. In beiden Fällen spielen die Grenz- sowie die Oberfläche der elektronischen Bauelemente aufgrund der Miniaturisierung eine immer bedeutendere Rolle.

Bei allen angesprochenen Anwendungen werden fundamentale physikalische Prinzipien ausgenutzt. Für die (Weiter-)Entwicklung derartiger Anwendungen ist es demnach essentiell, in aktiver Grundlagenforschung neue Gesetzmäßigkeiten und neue Materialien bzw. Materialzusammensetzungen zu entdecken oder zugänglich zu machen und zu verstehen. Eine Materialklasse, die eine besondere Vielfalt an physikalischen und chemischen Eigenschaften vereint, bilden die Übergangsmetalloxide. Sie können zum Beispiel (je nach Besetzung der *d*-Orbitale) Isolatoren oder Supraleiter sein, ferro- oder antiferromagnetische Struktur besitzen sowie sensitiv auf Änderung von äußeren Größen wie Druck oder Temperatur reagieren. Geht man vom dreidimensionalen Volumen zur zweidimensionalen Oberfläche über, so kann es aufgrund der reduzierten Symmetrie Abweichungen von diesen bekannten Volumeneigenschaften geben oder

¹Nobelpreis für Chemie 1918 an Fritz Haber

sogar zu neuen, bislang unbekanntem Effekten kommen. Die Beobachtung der lagen aufgelösten Entwicklung der vielfältigen strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften ultradünner Übergangsmetalloxid-Schichten liefert daher nicht nur einen wichtigen Beitrag zu einem fundamentalen Verständnis. Das Wissen um Wachstumsmechanismen und um den Übergang von volumen- zu grenzflächenartigen Eigenschaften der Filme ermöglicht im besten Fall die Herstellung maßgeschneiderter Systeme, deren Eigenschaften sich exakt auf die gestellten Anforderungen abstimmen lassen [2]. Ein aktuelles Beispiel sind multiferroische Heterostrukturen [3,4].

In der vorliegenden Dissertation werden ultradünne Filme des stark korrelierten Übergangsmetalloxids NiO auf dem Edelmetallsubstrat Ag(001) hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht. NiO gilt als Prototyp sowohl für ein Übergangsmetalloxid als auch für einen Ladungstransfer-Isolator. Trotz seiner einfachen Kristallstruktur weist es komplexe elektronische und magnetische Eigenschaften auf [5]. Auch nach jahrzehntelangen intensiven Untersuchungen stellen sich immer wieder die gleichen Fragen: Warum handelt es sich bei NiO um einen Isolator, obwohl die *d*-Bänder nur teilweise gefüllt sind? Auf welche Weise geschieht der Ladungstransport im Allgemeinen und speziell der Ladungstransfer eines Elektrons vom Liganden zum Metall-Ion? Mögliche Erklärungen finden sich in der starken Korrelation von Elektronen auf ihren Gitterplätzen und einer starken Coulomb-Wechselwirkung. Daher reicht das klassische Einteilchenbild zum physikalischen Verständnis der komplexen Eigenschaften von NiO nicht aus. Vielmehr ist es wichtig, auch Mehrteilcheneffekte zu berücksichtigen.

Bereits in den späten 1950er Jahren wurden zur Bestimmung der NiO-Bandlücke optische Absorptionsexperimente an NiO-Einkristallen durchgeführt [6]. Weiterhin existieren vielfältige experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Bandstruktur der besetzten Zustände von NiO-Einkristallen sowie dünnen Filmen NiO/Ag(001) [7–9]. Zu den unbesetzten Zuständen gibt es bislang jedoch nur wenige Informationen. Sie wurden mit inverser Photoemission (IPES) und Rastertunnelspektroskopie (STS) gewonnen [10–13]. Erste Messungen mit Zweiphotonen-Photoemission zu den unbesetzten Zuständen dünner NiO-Filme auf Ag(001) führte Mario Kiel während seiner Dissertation durch [14].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Spektroskopie unbesetzter Zustände sowie deren Dynamik für das System NiO/Ag(001). Dafür werden Filme von 1–20 Monolagen mithilfe winkel- und zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) untersucht. Die Arbeit schließt damit unmittelbar an die Dissertation von Mario Kiel an. Mithilfe eines Femtosekunden-Lasersystems, das ultrakurze Pulse mit einstellbaren Photonenenergien zwischen 1,2 und 5,0 eV liefert, ist es möglich, unbesetzte Zustände im kompletten Energiebereich zwischen der Fermienergie E_F und der Vakuumenergie E_{vac} nachzuweisen.

In dieser Arbeit werden zunächst in Kapitel 4.1 in knapper Form die atomare Struktur sowie die Entwicklung der antiferromagnetischen Ordnung der Filme lagen aufgelöst analysiert.

Kapitel 4.2 widmet sich den unbesetzten Zuständen nahe des Vakuumniveaus. Dort bilden sich spezielle Oberflächenzustände, die sogenannten Bildpotenzialzustände, aus. Sie entstehen durch Wechselwirkung zwischen den angeregten Elektronen vor der Oberfläche und oberflächennahen Volumenelektronen. Daher spiegeln sie nicht die elektronische Struktur der NiO-Filme wider. Aufgrund der Kopplung an die Oberfläche können die Bildpotenzialzustände allerdings als Sonden dienen, mithilfe derer sich NiO-Volumenzustände nachweisen lassen. Befinden sich Bildpotenzial- und Volumenzustände des Oxids bei einer ähnlichen Energie, so kommt es zu einer Hybridisierung zwischen ihnen. Damit geht eine teilweise drastische Veränderung hin-

sichtlich der Dispersion sowie der Lebensdauer der Zustände einher.

Unbesetzte Oxidzustände in der Nähe der NiO-Ladungstransfer-Bandlücke sind Thema in Kapitel 4.3. Während für Bedeckungen von ein bis zwei Monolagen NiO/Ag(001) die elektronischen Eigenschaften noch stark von der Wechselwirkung zwischen Film und Substrat geprägt sind, etabliert sich ab vier Monolagen die elektronische Struktur des Volumen-Nickeloxids. Es kommt zur Ausbildung der Ladungstransfer-Bandlücke. Die Dynamik der elektronischen Zustände in der Nähe der Ladungstransfer-Bandlücke wird in bichromatischen UV-UV-Experimenten untersucht. Die Lebensdauern der unbesetzten Zustände sind ultrakurz, die Elektronen relaxieren in weniger als 12 fs. Dies ist ein Zeichen für die starke Elektronenkorrelation im NiO und zugleich ein Hinweis auf zusätzliche Zerfallskanäle innerhalb der NiO-Bandlücke.

Obwohl ihre direkte Besetzung optisch verboten ist, können derartige Zustände *in der Bandlücke* mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission erstmalig beobachtet werden (Kapitel 4.4). Es kommt zu periodischen Modulationen der 2PPE-Intensität knapp oberhalb der Vakuumkante. Diese Intensitätsmodulationen lassen sich im Rahmen eines Mehrteilchenbildes erklären. Sie werden durch die Abfrage von kohärent angeregten Zuständen innerhalb der Ladungstransfer-Bandlücke nach Auger-artige Relaxation von Elektronen aus höherenergetischen elektronischen Zuständen verursacht.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

Sind Atome an der Oberfläche eines Kristalls regelmäßig angeordnet, so kann man diese Ordnung mithilfe von Beugung niederenergetischer Elektronen, im folgenden mit LEED bezeichnet, sichtbar machen. Langsame, im Idealfall monochromatische Elektronen mit einer kinetischen Energie von typischerweise 20 eV bis 500 eV werden aus einer Elektronenkanone auf die Oberfläche des Kristalls geschossen, dort elastisch rückgestreut und auf einem Leuchtschirm detektiert (Abb. 2.1 (a)). Unterscheiden sich die Wellenvektoren einer einfallenden ($\mathbf{k}_{\parallel,0}$) und einer auslaufenden Elektronenwelle (\mathbf{k}_{\parallel}) genau um einen reziproken Gittervektor \mathbf{G}_{ij} , ist die Laue-Bedingung

$$\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}_{\parallel,0} = \mathbf{G}_{ij} \quad (2.1)$$

erfüllt. Es kommt auf dem Leuchtschirm zu konstruktiver Interferenz, und man sieht Beugungsreflexe. Die de-Broglie-Wellenlängen der Elektronen betragen für den oben angegebenen

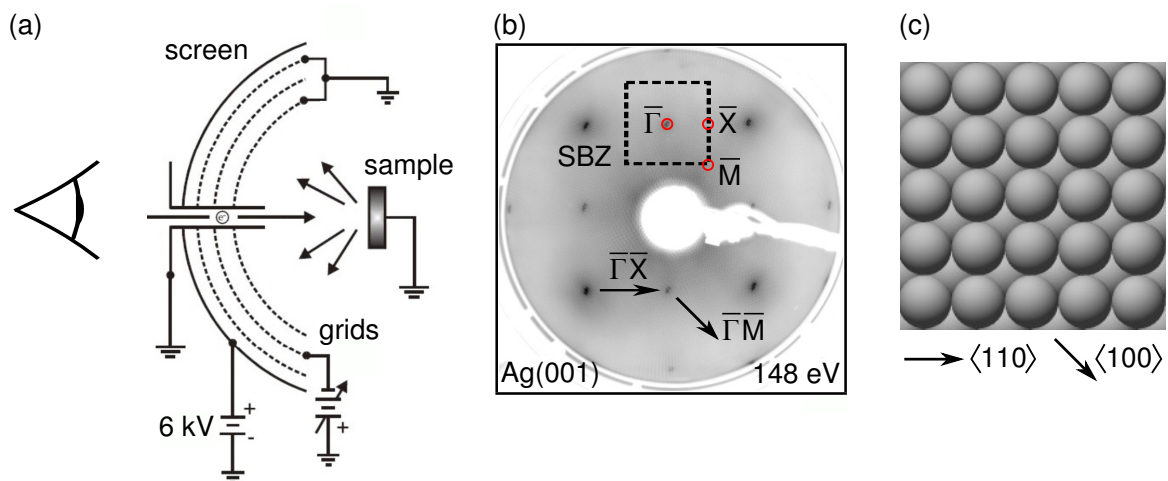


Abb. 2.1: (a) Aufbau eines LEED-Systems nach [15]: Elektronen, deren Pfade durch schwarze Pfeile symbolisiert sind, gelangen aus einer Elektronenkanone auf die Probe, werden dort gebeugt und auf einen fluoreszierenden Schirm beschleunigt. Dieser Schirm ist aus der Richtung, aus der die Elektronen kommen, für den Betrachter sichtbar. (b) Bild des Schirms für LEED an einer Ag(001)-Probe. Schwarz gestrichelt markiert ist die Oberflächen-Einheitszelle SBZ des Ag(001)-Kristalles, die sich aufgrund der vereinfachten zweidimensionalen Symmetrie ergibt. Die Hochsymmetrie-Punkte innerhalb der SBZ sind rot eingekreist. Mit schwarzen Pfeilen sind zwei Hochsymmetrie-Richtungen $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{X}$ entlang der SBZ angegeben. (c) Schematische Sicht auf die (001)-Oberfläche eines Ag-Kristalls (fcc-Struktur). Pfeile markieren die Hochsymmetrie-Richtungen $\langle 110 \rangle$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$ bzw. $\langle 100 \rangle$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$.

Energiebereich 0,5 bis 2 Å und liegen damit im Bereich atomarer Abstände in einem Kristall. Weiterhin ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche sehr klein und nur Elektronen, die innerhalb der obersten Atomlagen gestreut werden, tragen zum Beugungsmuster bei. Daher reduziert sich die Beugungsbedingung (2.1) im Wesentlichen auf den zweidimensionalen Raum. Die endliche Eindringtiefe der Elektronen in die Oberfläche spiegelt sich in Intensitätsvariationen der einzelnen Beugungsreflexe für verschiedene Elektronenenergien wider.

2.2 Photoelektronen-Spektroskopie

Das physikalische Prinzip der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) nutzt den photoelektrischen Effekt aus, der von Hertz und Hallwachs erstmalig experimentell untersucht [16, 17] und durch Einstein theoretisch erklärt worden ist [18]: Trifft ein Photon auf die Oberfläche einer Probe, kann ein Elektron aus der Probe herausgelöst werden. Dabei hängt es von der Energie $\hbar\omega$ des eingestrahnten Photons ab, ob das Elektron die Probe verlassen kann. Die Energie des auftreffenden Photons muss mindestens so groß sein wie die Summe aus der Bindungsenergie E_B des Elektrons¹ und der Austrittsarbeit Φ der Probe. Daraus ergibt sich die kinetische Energie E_{kin} des ausgelösten Elektrons bezogen auf die Probe zu

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi - |E_B|. \quad (2.2)$$

Bezieht man die detektierte Energie der Elektronen auf das Fermi-niveau E_F (dies ist in den hier vorgestellten Experimenten immer der Fall), so wandelt sich Gleichung (2.2) zu

$$E_{det} = \hbar\omega - |E_B|. \quad (2.3)$$

Informationen über die Bindungsenergie $|E_B|$ eines besetzten Zustands unterhalb der Fermienergie bekommt man nach Detektion der Energie der photoemittierten Elektronen unter Kenntnis der anregenden Photonen-Energie $\hbar\omega$.

Mit PES kann demnach die elektronische Struktur der *besetzten Zustände* ermittelt werden. Abhängig von der verwendeten Energie der Photonen teilt man die PES im Wesentlichen in zwei Bereiche. Für Photonenenergien von 5 bis 100 eV spricht man von ultravioletter PES, kurz UPS. UPS wird für Untersuchungen der Valenzbänder verwendet. Röntgenstrahlung im Bereich von 100 bis über 1000 eV kommt in der Röntgen-PES, kurz XPS, zum Einsatz. Mit XPS ist es möglich, kernnahe Niveaus zu untersuchen.

Aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung tragen nur Elektronen, die aus den obersten Atomlagen der Probe emittiert werden, zum Messsignal bei. Dies spiegelt sich in der Größe der *mittleren freien Weglänge* der Elektronen wider. Sie kann, abhängig von der Energie der eingestrahnten Photonen, zwischen 0,4 und 5 nm betragen [19]. Damit ist PES eine oberflächensensitive Methode.

Oftmals ist es zweckmäßig, den Prozess der Photoemission in einem (stark vereinfachten) Dreischritt-Modell zu betrachten. ① Zunächst wird ein Photon von der Probe absorbiert und ein Elektron unter Berücksichtigung der optischen Auswahlregeln angeregt. ② Danach erfolgt der Transport des Elektrons an die Probenoberfläche, wobei es zu Streuprozessen kommen kann.

¹Am Fermi-niveau E_F gilt $E_B = 0$.

③ In einem dritten Schritt verlässt das Elektron die Probe unter Überwindung des Oberflächenpotenzials, der Austrittsarbeit Φ .

Die Störung eines Systems durch ein elektromagnetisches Feld lässt sich mithilfe des Hamiltonoperators H_{int} ausdrücken [20]:

$$H_{int} = \frac{1}{2m} \left[-\frac{e\hbar}{ic} \mathbf{A} \cdot \nabla - \frac{e\hbar}{ic} (\nabla \cdot \mathbf{A}) + \left(\frac{e}{c}\right)^2 |\mathbf{A}|^2 \right]. \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet \mathbf{A} das Vektorpotenzial. Berücksichtigt man nur Einphotonenprozesse, so kann der dritte Term in Gleichung (2.4) vernachlässigt werden. Im Vergleich zum Atomabstand ist die Wellenlänge der Photonen groß. Daher kann die Dipolnäherung angewandt werden und aus $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ wird $\mathbf{A}(t)$. Desweiteren kann man die Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ anwenden, woraus folgt:

$$H_{int} = \frac{e}{2mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (2.5)$$

\mathbf{p} entspricht dabei dem Impulsoperator $-\hbar\nabla$.

Die Wahrscheinlichkeit w_{fi} , dass ein Elektron aus einem Anfangszustand $|i\rangle$ mit der Energie E_i in einen Endzustand $|f\rangle$ der Energie E_f angeregt werden kann, wird dann beschrieben durch

$$w_{fi} \propto |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot \delta(\mathbf{k}_{\parallel}^f - \mathbf{k}_{\parallel}^i + \mathbf{G}_{\parallel}). \quad (2.6)$$

Dabei gilt Energieerhaltung (erste δ -Funktion) sowie Erhaltung der Parallelkomponente k_{\parallel} des Impulses respektive eines reziproken Gittervektors G_{\parallel} (zweite δ -Funktion)². Aufgrund der starken Lokalisierung der Elektronen in kernnahen Anfangszuständen hängt deren Impuls kaum vom Wellenvektor ab. Damit kann für XPS-Messungen der letzte Term aus Gleichung (2.6) vernachlässigt werden. Das Übergangsmatrixelement M_{fi} ist proportional zum Hamiltonoperator aus Gleichung (2.4):

$$|M_{fi}|^2 \propto |\mathbf{A} \cdot \langle f | \mathbf{p} | i \rangle|^2 \propto |\mathbf{A} \cdot \langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2 \propto |\mathbf{A} \cdot \langle f | \nabla V | i \rangle|^2, \quad (2.7)$$

wobei V das Störpotenzial ist. Für eine korrekte Betrachtung des Photoemissionsprozesses ist es essenziell, Symmetrien zwischen den Wellenfunktionen der involvierten Zustände und der Polarisation des elektromagnetischen Feldes zu beachten. Dies führt zu den optischen Auswahlregeln, die beschreiben, ob optische Übergänge zwischen Zuständen erlaubt oder verboten sind [21].

Aus der Parallel-Impulserhaltung lässt sich nach Zerlegung des Wellenvektors $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\perp}$ die wohlbekannt Relation

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \cdot \sin\vartheta \quad (2.8)$$

herleiten. Dabei gibt ϑ den Winkel an, unter dem das Elektron die Oberfläche der Probe verlässt. Dieser Emissionswinkel ist gleichzusetzen mit dem Rotationswinkel ϑ der Probe während der hier erfolgten Messungen (vgl. Abb. 3.1 (a) in Kapitel 3.1). Die Beziehung (2.8) zwischen der Realraumgröße *Winkel* und der *parallelen Impulskomponente* k_{\parallel} erlaubt die Konvertierung der gemessenen Photoemissionsdaten in den reziproken k -Raum und führt damit zu einem direkten Zugang zur Bandstruktur. Im Anhangskapitel A.2.4 ist das hier angewandte Verfahren

²Die Erhaltung der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} ist beim Durchgang des Elektrons durch die Probenoberfläche im Allgemeinen nicht mehr gegeben.

zur Konvertierung der winkelabhängigen Daten in den k -Raum unter Berücksichtigung der experimentellen Randbedingungen beschrieben.

Für eine umfassende experimentelle und theoretische Behandlung der PES sei auf die Literatur verwiesen, z.B. [19].

2.3 Zweiphotonen-Photoemission

2.3.1 Energieaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission

Die Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie, kurz 2PPE, ist eine Pump-Abfrage-Spektroskopie. Sie beruht, wie die PES, auf dem elektrischen Photoeffekt. Während bei der PES Elektronen mit der Energie *eines* Photons über das Vakuumniveau E_{vac} angeregt werden (1PPE), geschieht diese Anregung bei 2PPE-Experimenten mithilfe *zweier* Photonen. Ein Elektron wird aus einem besetzten Zustand $|i\rangle$ zunächst unter Absorption des ersten Photons in einen unbesetzten Zwischenzustand $|n\rangle$ angeregt. Dabei kommt es noch nicht zur Photoemission, da die gewählte Energie des anregenden Photons kleiner ist als die Austrittsarbeit E_{vac} der Probe. Erst ein zweites Photon hebt das Elektron aus dem Zwischenzustand $|n\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ über E_{vac} an. Das so frei gewordene Elektron kann anschließend in einem Analysator hinsichtlich seiner Energie und seines Emissionswinkels detektiert werden. Aufgrund des oben beschriebenen Pump-Abfrage-Prozesses erhält man (im Gegensatz zur PES) mithilfe von 2PPE auch Informationen über *unbesetzte Zustände* oberhalb des Fermi-niveaus E_F .

Für 2PPE gilt nach Gleichung (2.3) für die detektierte Energie E_{det} der Elektronen bezogen auf das Fermi-niveau

$$\begin{aligned} E_{det} &= E_f(\mathbf{k}) - E_F \\ E_{det} &= E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega_b \\ E_{det} &= \hbar\omega_a + \hbar\omega_b - |E_i(\mathbf{k})|. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dabei sind E_i , E_n und E_f die Energien des Anfangs-, Zwischen- und Endzustands³ sowie $\hbar\omega_a$ die Energie des Pump- und $\hbar\omega_b$ die Energie des Abfrage-Pulses. Die letzte Gleichung gilt strenggenommen nur, wenn keine Relaxation des mit $\hbar\omega_a$ gepumpten Elektrons aus dem Zwischenzustand stattfindet.

Benutzt man in 2PPE-Experimenten Photonen mit zwei verschiedenen Energien (bichromatische 2PPE), so kann es zu drei in Abb. 2.2 (a) schematisch dargestellten Pump-Abfrage-Prozessen (A) bis (C) kommen⁴. Schema (A) geht von einem definierten besetzten Anfangszustand $|i\rangle$ aus. Aus diesem werden Elektronen *nichtresonant* über einen virtuellen Zwischenzustand $|n\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ angeregt. Aus den experimentellen Daten zu derartigen Übergängen kann man Rückschlüsse auf den besetzten Anfangszustand ziehen, während die Reihenfolge des Pumpens und Abfragens nicht rekonstruiert werden kann. Eine Änderung der Photonenenergie von Pump- oder Abfragepuls verschiebt entsprechend Gleichung (2.9) lediglich die energetische Lage des Endzustands $|f\rangle$ um ebendiese Änderung.

³Sind dispergierende Zustände $|i\rangle$, $|n\rangle$ oder $|f\rangle$ involviert, so hängen E_i , E_n oder E_f von der parallelen Komponente $k_{||}$ oder auch der senkrechten Komponente k_{\perp} des Wellenvektors \mathbf{k} ab.

⁴Zur Vereinfachung wurden die Übergänge in Endzustände durch monochromatische 2PPE nicht berücksichtigt.

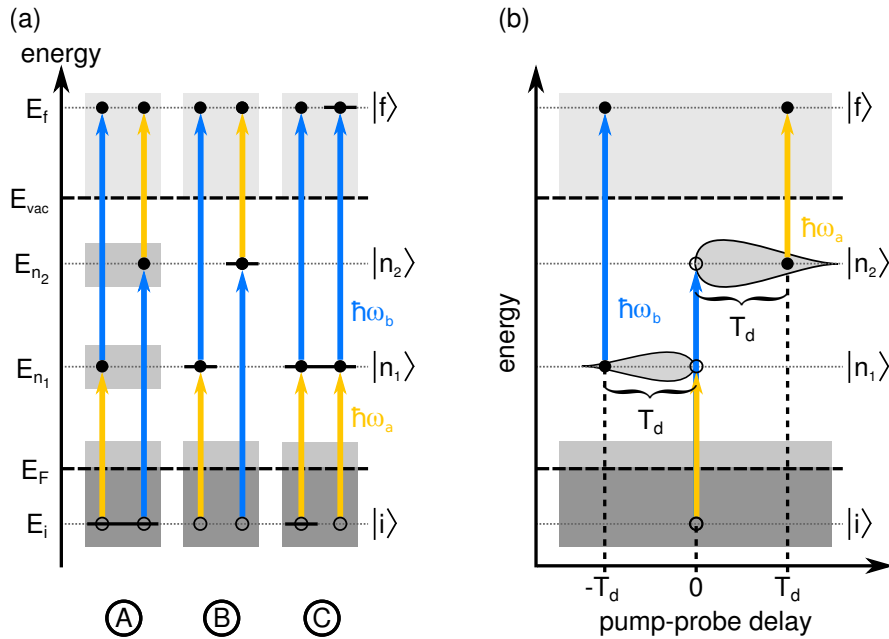


Abb. 2.2: (a) Mögliche Pump-Abfrage-Schemata für bichromatische 2PPE-Experimente. Die beiden benutzten Photonenenergien $\hbar\omega_a$ und $\hbar\omega_b$ sind unterschiedlich farbig gekennzeichnet. Zustände $|i\rangle$, $|n\rangle$ oder $|f\rangle$ definierter Energie sind schwarz durchgezogen eingezeichnet. Die zugehörigen Zustandsenergien sowie Fermi- und Vakuumniveau sind entsprechend beschriftet. Die auf die Oberfläche projizierte Zustandsdichte ist dunkelgrau für besetzte und hellgrau für unbesetzte Zustände gefärbt. Die Anregung in einen Zwischenzustand kann entweder über $\hbar\omega_a$ oder $\hbar\omega_b$ erfolgen (entsprechend eingezeichnet durch die vertauschte Abfolge von Pump- und Abfragepuls). Details im Text.

(b) Schematische Darstellung der zeitaufgelösten 2PPE. Mit T_d ist der zeitliche Versatz zwischen den Laserstrahlen gekennzeichnet. Die zeitliche abfallende Besetzung der Zwischenzustände ist ebenfalls verdeutlicht.

Schema (B) zeigt die Anregung aus einem Kontinuum von besetzten Anfangszuständen in definierte unbesetzte Zwischenzustände der Energien E_{n_1} bzw. E_{n_2} . Die detektierte Energie des entsprechenden Endzustands hängt entsprechend Gleichung (2.9) nur von der Energie des abfragenden Laserpulses ab. Damit lässt sich durch unabhängige Variation von $\hbar\omega_a$ und $\hbar\omega_b$ das Pump-Abfrage-Schema rekonstruieren.

Sind in den 2PPE-Prozess definierte Anfangs- und Zwischenzustände bzw. definierte Zwischen- und Endzustände involviert, so ergibt sich der Fall einer *resonanten* Anregung bzw. Abfrage. Dies ist für die beiden Fälle im Schema (C) dargestellt. Wie im Fall (B) hängt die Endzustandsenergie nur von der Energie des Abfragepulses ab. Entspricht die Energie des anregenden Pulses genau der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Zwischenzustand, so detektiert man eine erhöhte Elektronen-Intensität im Vergleich zu nichtresonanter Anregung. Analoges gilt für den Fall der resonanten Abfrage in einen definierten Endzustand.

In den Pump-Abfrage-Prozess können Zustände involviert sein, die in k_{\perp} -Richtung eine Dispersion aufweisen. Ändert man in einem solchen Fall die Energie von Pump- oder Abfragepuls, so kommt es zu energetischen Verschiebungen der detektierten Endzustandsenergien, die nicht notwendigerweise der Änderung der Photonenenergie entsprechen. Das gemessene Signal spiegelt dann mögliche resonante Übergänge zwischen den Zuständen in k_{\perp} -Richtung wider. Derartige Beobachtungen sind z.B. in [14, Kapitel 4.4.2] ausführlich beschrieben.

Mithilfe der drei oben geschilderten Szenarien und unter Verwendung von Gleichung (2.9) kann man folgendermaßen zusammenfassen:

- Konstanter Anfangs- und Zwischenzustand: Die Änderung der abfragenden Photonenenergie gibt Auskunft über die Energie möglicher involvierter Endzustände.
- Konstanter Zwischen- und Endzustand: Variiert man die Energie des Pump-Pulses, so kann man bei definiertem Zwischen- oder Endzustand den Einfluss des Anfangszustands bestimmen.
- Konstanter Anfangs- und Endzustand: Die energetische Position von Zwischenzuständen kann durch sukzessive Änderung der Photonenenergien von Pump- und Abfragepuls bestimmt werden, wobei die Gesamtenergie beider Pulse konstant bleibt.

Damit Übergänge zwischen Anfangs- und Zwischen- bzw. Zwischen- und Endzuständen möglich sind, müssen ihre Wellenfunktionen $|\Psi_l\rangle$ und $|\Psi_m\rangle$ im Ortsraum überlappen. Dies wird durch das Übergangsmatrixelement M_{lm} , das schon aus Gleichung (2.7) bekannt ist, ausgedrückt:

$$M_{lm} = \langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_l \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \Psi_m^*(\mathbf{r}) \hat{\mu} \Psi_l(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (2.10)$$

wobei $\hat{\mu}$ der entsprechende Übergangs-Operator ist. Sollte kein Überlapp der Ortswellenfunktionen vorhanden sein, wird $M_{lm} = 0$, und eine optische Anregung ist nicht mehr möglich.

2.3.2 Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission

Durch den Pump-Abfrage-Charakter der 2PPE bietet es sich an, über die Kontrolle des zeitlichen Versatzes zwischen Pump- und Abfragepuls Zugang zur Zeitdomäne und damit zur Dynamik der unbesetzten Zustände zu bekommen. Dies zeichnet 2PPE gegenüber anderen Methoden mit Zugang zur unbesetzten Bandstruktur wie z.B. der inversen Photoemission oder der Rastertunnelspektroskopie aus. Aufgrund von elastischen und inelastischen Streuprozessen zerfallen die durch den Pump-Puls besetzten Zwischenzustände auf einer Zeitskala von einigen Femtosekunden. Dieser Zerfall bewirkt eine zeitlich abnehmende Intensität der photoemittierten Elektronen. Fragt man einen Zwischenzustand mit nichtverschwindendem Zeitversatz T_d nach dessen Besetzung durch den Pump-Puls ab, so kann man die Intensitätsabnahme über die Zeit sichtbar machen.

Der Vorgang einer zeitlich verzögerten Abfrage ist in Abb. 2.2 (b) schematisch dargestellt. Zum Zeitpunkt Null werden Zwischenzustände $|n_1\rangle$ und $|n_2\rangle$ durch beide Laserpulse besetzt. Allein aus der energetischen Lage der entsprechenden Endzustände kann man das Pump-Abfrage-Schema mitunter nicht rekonstruieren, ohne die Photonenenergien zu variieren - im hier abgebildeten Szenario fallen beide Endzustände sogar zusammen. In zeitaufgelösten Messungen kann man an der zeitlichen Richtung des Intensitätsabfalls sofort den anregenden und den abfragenden Puls bestimmen. Für positive Zeitverzögerung T_d kommt der Pump-Puls $\hbar\omega_a$ zuerst, für negative Zeitverzögerung $-T_d$ der Abfrage-Puls $\hbar\omega_b$. Somit kann man nach Analyse der zeitaufgelösten Messungen Rückschlüsse auf die energetische Lage der Zwischenzustände ziehen.

Mit zeitaufgelöster 2PPE kann man die Zerfallsrate Γ direkt bestimmen. Sie spiegelt den inelastischen Zerfall⁵, der hauptsächlich durch Elektron-Elektron-Streuung dominiert wird, direkt

⁵d.h., die Energielaxation eines Zustands *inklusive* möglicher Änderungen des Impulses beteiligter Elektronen.

wider. Zusätzlich zur inelastischen Relaxation tragen ebenfalls (quasi-)elastische Prozesse zum Zerfall eines Zustands bei⁶ [22]. Dies sind z.B. elastische Streuung von Elektronen aus benachbarten Zuständen (Intrabandstreuung) oder Streuung an Phononen. Diese sogenannten *puren Dephasierungsprozesse* bewirken keine Änderung der Besetzungszahl eines Zustands, sondern beeinflussen die Phasenbeziehungen zwischen den Wellenfunktionen der beteiligten Anfangs-, Zwischen- und Endzustände und führen letztlich zur Dekohärenz der Wellenfunktionen.

Als physikalisch messbare Größe für den elastischen und inelastischen Zerfall von Zuständen eignet sich die intrinsische Linienbreite Γ_n eines Zustands. Sie setzt sich zusammen aus der effektiven Zerfallsrate Γ und der sogenannten puren Dephasierungsrate Γ^* :

$$\Gamma_n = \Gamma + \Gamma^* = \hbar \left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{2}{T_n^*} \right). \quad (2.11)$$

Die Größe τ_n gibt die inelastische Lebensdauer an, während T_n^* als Dephasierungszeit bezeichnet wird. Damit lässt sich nach der Messung der Linienbreite Γ_n aus den energieaufgelösten 2PPE-Spektren sowie der Messung der Zerfallsrate Γ aus zeitaufgelöster 2PPE indirekt die pure Dephasierungsrate bestimmen.

Eine theoretische Beschreibung der zeitaufgelösten 2PPE (tr-2PPE) ist unter Verwendung des Dichtematrix-Formalismus⁷ und den daraus folgenden *optischen Blochgleichungen* (OBE) möglich. Diese Gleichungen beschreiben in einem heuristischen, mikroskopischen Modell, wie sich ein Mehrlevel-System nach einer zeitlich veränderliche Störung, in unserem Fall dem Laserfeld, entwickelt. Dabei ermöglichen die OBE Zugang zu Kohärenzeffekten. Dies sei im Folgenden kurz ausgeführt:

Durch den Pump-Puls kommt es zur Kohärenz der angeregten Zustände $|n\rangle$, $n \in \{i, 1, 2, \dots, N, f\}$ und somit zu einer Superposition dieser Zustände mit fester Phase $a_n(t)$:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |n\rangle. \quad (2.12)$$

Ein besetzter Zwischenzustand $|n\rangle$ besitzt eine effektive Lebensdauer $\hbar/\Gamma = \tau_n$. Seine Besetzung $|a_n(t)|^2$ nimmt im einfachsten Fall mit der Zeit gemäß

$$|a_n(t)|^2 = |a_n(t=0)|^2 \cdot e^{-\Gamma t} \quad (2.13)$$

ab.

Zur Herleitung der OBE wird von der Liouville-von Neumann-Gleichung

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (2.14)$$

mit der Dichtematrix $\rho(t)$ und dem Hamiltonoperator

$$H = H_0 + H_{int} \quad (2.15)$$

ausgegangen. H_0 ist der Hamilton-Operator des ungestörten Systems: $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$, und H_{int} beschreibt den Einfluss des Lasers mit dem elektrischen Feld $\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_{pump}(t - T_d) + \mathbf{A}_{probe}(t)$ auf das System. Nach der sogenannten *rotating wave approximation* $\Phi(t) = \sum_n c_n \phi_n$ mit $c_n =$

⁶d.h., Prozesse mit vernachlässigbar kleinem Energieübertrag, aber signifikanter Änderung des Impulses.

$a_n e^{ik\omega t}$ für die Phasen der Wellenfunktionen wird ein gekoppeltes System aus Differenzialgleichungen hergeleitet, dessen Aussage in der Dichtematrix ρ zusammengefasst werden kann, hier beispielhaft für ein Drei-Niveau-System:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} & \rho_{02} \\ \rho_{10} & \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{20} & \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Die Diagonalelemente ρ_{nn} beschreiben dabei die Änderung der Population eines Zustands, während durch die Nicht-Diagonalelemente ρ_{nm} Änderungen durch (quasi-)elastische Prozesse berücksichtigt werden. Genaue Details zur Herleitung der Matrix (2.16) finden sich z.B. in [23, 24].

Um zeitaufgelöste 2PPE-Daten mithilfe der OBE simulieren zu können, benötigt man nach Gleichung (2.16) sehr viele Parameter. Dies sind namentlich die Dauer sowie Form des anregenden bzw. abfragenden Pulses, der zeitliche Nullpunkt, inelastische Lebensdauern des Anfangs-, Zwischen- und Endzustands sowie die elastischen Dephasierungsraten der beteiligten Zustände.

Mathematische Beschreibung der zeitabhängigen 2PPE-Spektren

In zeitaufgelösten 2PPE-Experimenten wird die Abhängigkeit von Intensitäten I vom zeitlichen Versatz zwischen Pump- und Abfragepuls untersucht. Dabei spiegelt die zeitabhängige Intensität die Besetzung eines Zustands wider. Für die mathematische Beschreibung eines solchen Intensitätsverlaufs wurden im Rahmen dieser Arbeit die optischen Blochgleichungen auf einfache Ratengleichungen zurückgeführt.

Im Experiment betrug die Kreuzkorrelation CC der Laserpulse zwischen 50 und 100 fs, während die untersuchten Zustände eine Lebensdauer τ von einigen bis einigen zehn Femtosekunden aufwiesen. Das bedeutet, dass der Pumpimpuls zumeist noch aktiv war, während die Zustände schon wieder zerfielen. Bei kleinem Verhältnis $\frac{\tau}{CC}$ gibt die Verschiebung des Maximums der zeitabhängigen Intensität gegenüber $t = 0$ ein oberes Maß für die Lebensdauer τ an [25, 26]. Die Analyse der Daten unter Zuhilfenahme von Ratengleichungen erlaubte zwar nicht die Determinierung einiger grundlegender physikalischer Zerfallsprozesse wie der Dephasierung. Die so bestimmten Lebensdauern geben aber *in jedem Fall* eine obere zeitliche Abschätzung für die inelastische Lebensdauer der Zustände an [27, 28].

Ein Zustand, der zum Zeitpunkt $t = 0$ durch den Pumpimpuls besetzt wird und danach exponentiell zerfällt, kann beschrieben werden durch

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau}, \quad (t \geq 0). \quad (2.17)$$

Dabei ist I_0 die Besetzung des Zustands direkt nach der Anregung zur Zeit $t = 0$, und τ beschreibt die Lebensdauer des Zustands. Bei diesem einfachen Ansatz werden die oben beschriebenen elastischen Stoßprozesse vernachlässigt, und man geht davon aus, dass sich die energetische Breite eines Zustands mit abnehmender Besetzung nicht ändert [29].

Es ist ebenso möglich, dass sich die gemessene Intensität aus der Überlagerung der Signale *mehrerer* angeregter Zustände ergibt. Für zwei angeregte Zustände ergibt sich z.B. das (zeitabhängige) Gesamtsignal I_g dann aus der Addition beider (zeitabhängiger) Signale I_1 und I_2 :

$$I_g(t) = I_{1,0} \cdot e^{-t/\tau_1} + I_{2,0} \cdot e^{-t/\tau_2}, \quad (t \geq 0). \quad (2.18)$$

Zur Beschreibung der hier vorliegenden Daten war es nötig, auch kompliziertere physikalische Besetzungsprozesse in die Überlegungen mit einzubeziehen. Neben der in (2.17) beschriebenen *direkten* Besetzung eines Zustands aus einem Kontinuum ist es auch möglich, dass ein Zustand *indirekt* besetzt werden kann. Das heißt, dass Elektronen, die aus einem energetisch höher liegenden, direkt besetzten Zustand K relaxieren, den energetisch niedriger liegenden Zustand L populieren können. Die zeitliche Änderung der Intensität I_L des indirekt angeregten Zustands I kann beschrieben werden durch

$$\dot{I}_L(t) = -\frac{1}{\tau_L} \cdot I(t) + I_{K,0} \cdot e^{-t/\tau_K}, \quad (I_L(t=0) = 0). \quad (2.19)$$

Dabei sind, analog zu Gleichung (2.17), $I_{K,0}$ die Anzahl der Elektronen, die in Zustand K zum Zeitpunkt $t = 0$ angeregt wurden, und τ_L bzw. τ_K die Lebensdauern der beteiligten Zustände. Eine Integration der Differenzialgleichung (2.19) liefert unter Beachtung der Randbedingung $I_L(t=0) = 0$

$$I_L(t) = I_{K,0} \frac{\tau_K \tau_L}{\tau_K - \tau_L} \cdot \left(e^{-t/\tau_K} - e^{-t/\tau_L} \right), \quad (t \geq 0). \quad (2.20)$$

Bezieht man eine mögliche gleichzeitige direkte Besetzung des Zustands L in die Überlegungen mit ein, so ändert sich die Randbedingung zu $I_L(t=0) = I_{L,0}$. Damit liefert die Integration von Gleichung (2.19)

$$I_L(t) = I_{L,0} \cdot e^{-t/\tau_L} + I_{K,0} \frac{\tau_K \tau_L}{\tau_K - \tau_L} \cdot \left(e^{-t/\tau_K} - e^{-t/\tau_L} \right), \quad (t \geq 0). \quad (2.21)$$

Aufgrund einer realen nicht-verschwindenden zeitlichen Breite der Laserstrahlen kommt es zu einer Verschmierung der in den obigen Gleichungen angegebenen Besetzungen in der Zeitdomäne. Mathematisch bedeutet dies, dass die angegebenen Intensitäten mit einer Funktion gefaltet werden müssen, die die zeitliche Einhüllende der Laserstrahlen beschreibt. Der experimentell zugängliche Parameter für diese Funktion ist die Kreuzkorrelation CC zwischen Pump- und Abfragepuls. Sie hatte in den hier durchgeführten Messungen ein gaußförmiges Profil und Halbwertsbreiten (oft auch bezeichnet mit FWHM) zwischen 50 und 100 fs. Die für die Simulationen verwandte Falt-Funktion $CC(t)$ ließ sich beschreiben als

$$CC(t) = e^{-0.5 \cdot t^2 / \sigma^2}. \quad (2.22)$$

Der Parameter σ dieser Gaußfunktion ist bis auf einen Faktor äquivalent zur FWHM. Die Umrechnung erfolgt mittels

$$FWHM = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma \approx 2,3548. \quad (2.23)$$

Der experimentelle Wert für die Kreuzkorrelation ergab sich direkt aus den Messungen. Für nichtresonante Übergänge aus einem Anfangs- in einen Endzustand über einen sogenannten *virtuellen* Zwischenzustand konnte sie aus dem Fit eines Intensitätsprofils mit einer Gaußfunktion gewonnen werden. Gleichzeitig war es so möglich, den zeitlichen Nullpunkt zu bestimmen [25]. Weitere Details dazu finden sich in Anhang A.4.1.

Der physikalische Pump-Abfrage-Prozess kann mathematisch in einem Ein-Schritt-Modell beschrieben werden. Die Kreuzkorrelation CC gibt dabei bereits die Faltung aus Pump- und Abfragepuls an. Die Simulationskurve $S(t)$ für die zeitabhängigen Intensitäten $I(t)$ in zeitaufgelösten 2PPE-Experimenten ergab sich schließlich aus der Faltung

$$S(t) = I(t) \circ CC(t). \quad (2.24)$$

3 EXPERIMENTELLE DETAILS

3.1 Die UHV-Kammer

In Abb. 3.1 (a) ist schematisch der Aufbau der Experimentierkammer gezeigt. Die Kammer wurde bereits detailliert in der Dissertation von Mario Kiel beschrieben [14], weshalb hier nur kurz auf wesentliche Details eingegangen werden soll.

Die Probe befindet sich in einem linear in x-, y- und z-Richtung bewegbaren, um den polaren Winkel ϑ rotierbaren Manipulator (in Abb. 3.1 (a) mit M gekennzeichnet). Der Manipulator ist auf einem um den Winkel Δ drehbaren Deckflansch montiert. Somit ist es möglich, über Einstellung von x, y und z sowie eine Drehung um Δ und ϑ die Position der Probe innerhalb der Kammer beliebig zu verändern.

Während dieser Arbeit wurde der Manipulator zusätzlich mit einer azimuthal rotierbaren Probenaufnahme versehen (Abb. 3.1 (b) und (c), Winkel φ). Die verbesserte Probenaufnahme ist mit vier Wolfram-Stäben auf einer im Schnitt rechteckigen Cu-Platte befestigt. Diese Platte befindet sich auf einer Scheibe aus Titan, die rotierbar gelagert ist. In der Mitte der Ti-Scheibe

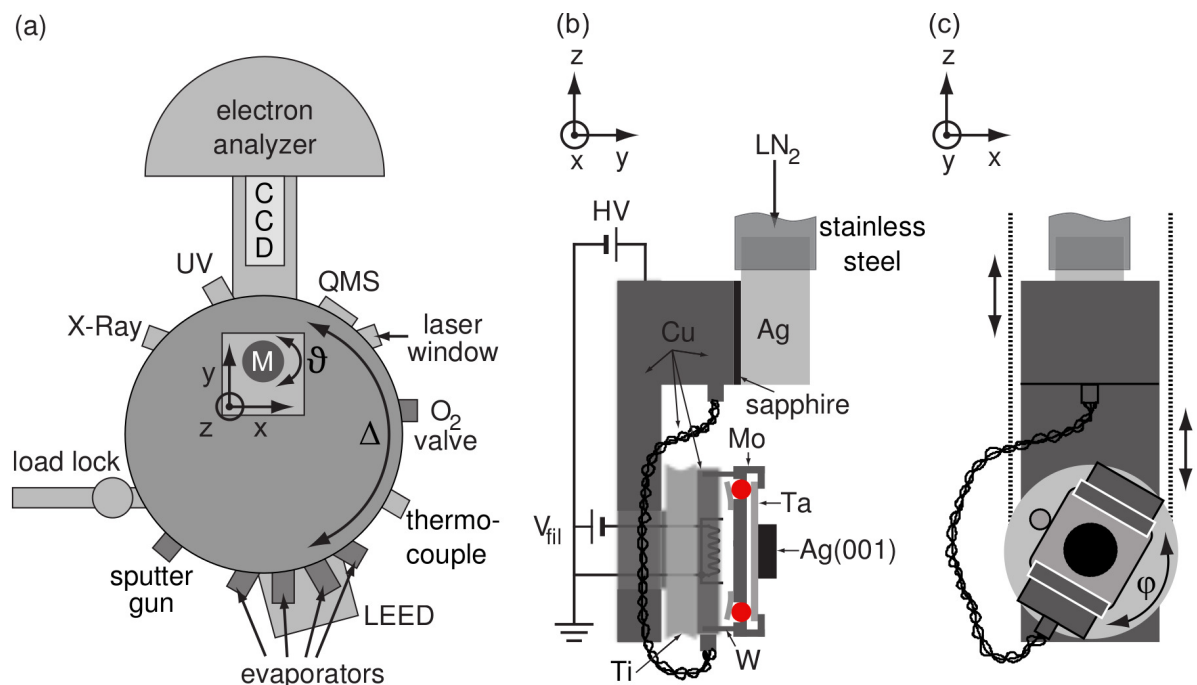


Abb. 3.1: (a) Schematischer Aufbau der UHV-Kammer nach [14]. Der Manipulator M kann in drei Richtungen x,y und z bewegt sowie polar um den Winkel ϑ rotiert werden. (b) und (c) Detailansichten des Manipulatorkopfes nach [14]. Die Probenaufnahme kann azimuthal um den Winkel φ gedreht werden. Weitere Details siehe Text.

gibt es eine Öffnung, durch die das (fest angebrachte) Filament zur Probenheizung elektrisch kontaktiert, jedoch von der Probe isoliert ist. So ist eine Heizung der Probe über Elektronenstoß möglich, wobei zwischen der Probe und dem Filament Spannungen bis zu 1000 Volt angelegt und Temperaturen von über 1500 K erreicht werden können. Um eine gute Temperaturankopplung bei einer Kühlung des Manipulators mit flüssigem Stickstoff oder Helium zu gewährleisten, ist die Cu-Platte mit einer 4 mm dicken Kupferlitze mit dem Cu-Block verbunden. Dieser Cu-Block ist an einem Silberkörper befestigt, der in ein Edelstahlrohr eingelötet ist. Zwischen Cu-Block und Silberkörper befindet sich eine dünne Saphir-Platte, die den gesamten Kopf des Manipulators gegen das Edelstahlrohr elektrisch isoliert. Die azimuthale Rotation der Probe wird über eine dünne Litze realisiert, die in einer Rille an der Seite der Ti-Scheibe geführt wird: bewegt man diese Litze auf und ab, so dreht sich aufgrund der Reibung zwischen Litze und Ti-Scheibe die Probe.

Innerhalb der Kammer herrschen Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen, der Druck beträgt während der Messungen ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Über eine Schleuse (load lock) ist es möglich, verschiedene Proben in die Kammer zu transferieren. Eine solche Probe kann mithilfe einer Ar-Sputterkanone (sputter gun) gereinigt werden. Zur anschließenden Präparation sind verschiedene Verdampfer angebracht (evaporators), für Oxid-Präparationen kann zusätzlich hochreiner Sauerstoff über ein Feindosierventil (O_2 valve) in die Kammer eingelassen werden. Desweiteren besteht die Möglichkeit, andere Gase über einen selbstkonstuierten sogenannten Gasbahnhof in die Kammer einzulassen (hier nicht gezeigt).

Für experimentelle Messungen stehen ein LEED-System sowie Quellen für Röntgenstrahlung (X-Ray) und harte UV-Strahlung zur Verfügung. Durch ein UV-transparentes Fenster (laser window) kann Laserlicht auf die Probe gelenkt werden. Die bei Photoemissionsexperimenten aus der Probe austretenden Elektronen werden in einem Halbkugel-Analysator (electron analyzer) detektiert und auf eine Mikrokanal-Platte (MCP) mit Leuchtschirm gelenkt. Dieser Schirm wird mit einer CCD-Kamera (Sensicam QE, PCO, Kehlheim) fotografiert, und die Aufnahmen werden anschließend ausgewertet. Während der Photoemissions-Experimente befindet sich die Probe innerhalb einer μ -Metall-Abschirmung, die das Erdmagnetfeld auf etwa 1/100 des magnetischen Flusses abschwächt.

Zur Restgasanalyse ist ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) an der Kammer angebracht. Die Temperatur der Probe kann über ein heranfahrbares Thermoelement (thermocouple) auf ± 5 K genau bestimmt werden.

Der Halbkugel-Analysator (Phoibos150, SPECS, Berlin) besitzt einen Radius von 150 mm. Um Elektronen auf den Detektor-Eintrittsspalt zu lenken, ist vor dem Analysator ein Linsensystem angebracht. Dieses erlaubt verschiedene Messmodi, von denen für eine winkelintegrierte Detektion der Elektronen bei XPS-Messungen der Modus *Large Area* verwendet wurde. Für winkel- und energieaufgelöste UPS- sowie 2PPE-Messungen wurden die Modi *Low Angular Dispersion* bzw. *Wide Angle Mode* verwendet [30, Kapitel 5]. Die Winkelauflösung kann mit $0,5^\circ$ angegeben werden. Die Energieauflösung variiert mit der verwendeten Pass-Energie und der Länge der Laserpulse zwischen 40 und 80 meV [14]. Soweit nicht anders angegeben, wurde während der UPS- und 2PPE-Experimente eine Absaug-Spannung V_{bias} von -2 V zwischen Probe und Analysator angelegt.

3.2 Variabel einstellbares Femtosekunden-Lasersystem

Das für die 2PPE-Experimente verwendete Lasersystem besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen (vgl. Abb. 3.2 (a)). Zunächst werden mit einer Repetitionsrate von bis zu zwei MHz Lichtpulse mit 1035 nm Wellenlänge in einem Pump-Faserlaser (IMPULSE, Clark MXR, Dexter) erzeugt (detailliert beschrieben in [31–35]). Diese Lichtpulse haben eine zeitliche Länge von ca. 200 fs und eine maximale Pulsenergie von 11 μJ . Mithilfe dieser Pump-Pulse wird ein Doppel-NOPA (*i*-NOPA *duo*) betrieben, der in der Gruppe von Professor Riedle an der LMU München entwickelt wurde [36]. Dazu wird der Pump-Strahl über einen Strahlteiler aufgespalten. Der erste Teil wird zur Weißlicht-Erzeugung in einer rotierenden Saphir-Platte genutzt. Mithilfe des zweiten Teils wird nacheinander Licht zweiter (SHG) und dritter Harmonischer (THG) erzeugt. In zwei unabhängig voneinander justierbaren nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärkern (NOPAs) pumpt der SHG- bzw. der THG-Strahl Frequenzanteile des Weißlicht. Damit stehen nach dem Doppel-NOPA zwei Laserstrahlen mit variablen Wellenlängen zur Verfügung. Die nutzbare Energie der Strahlen kann über einen weiten Bereich eingestellt werden, wie in Abb. 3.2 (b) zusammengefasst ist.

Da ein fs-Laserpuls beim Durchgang durch Materie aufgrund von positiver Gruppengeschwindigkeitsdispersion zeitlich verbreitert wird [23], werden im Experiment beide Laserstrahlen nach dem NOPA mithilfe von Prismenkompressoren zeitlich komprimiert¹. Zur Ermittlung der Pulslängen werden die Strahlen nach den Prismenkompressoren in einen kommerziellen Autokorrelator (NOPA pal, Horiba-Jobin Ivon) gelenkt. Die kürzesten im Experiment erreichten Pulsdauern betragen 28-35 fs für den SHG-gepumpten und 16-22 fs für den THG-gepumpten

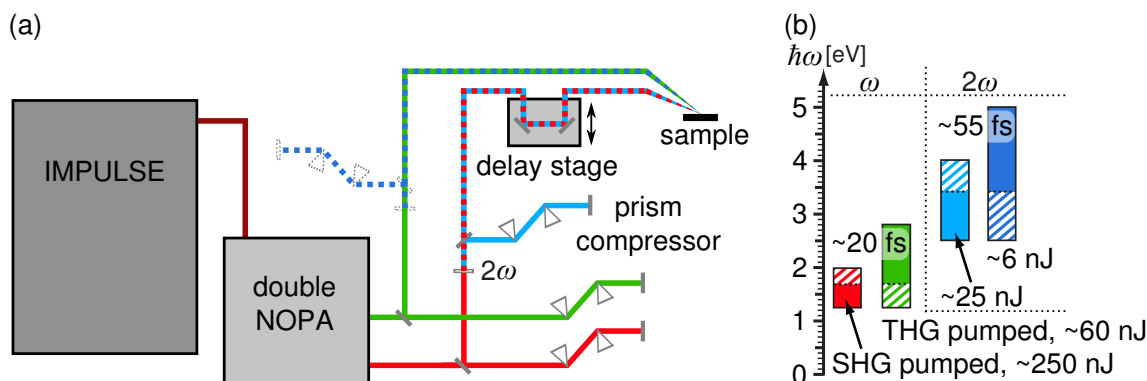


Abb. 3.2: (a) Schematische Darstellung des Laser-Setups. Nach dem Doppel-NOPA stehen zwei Laserstrahlen variabler Energie zur Verfügung, deren Frequenz mithilfe eines BBO-Kristalls verdoppelt werden kann (2ω). Die gepunktet dargestellten Strahlen (frequenzverdoppelt: dunkelblau, unverdoppelt: rot) verdeutlichen die Variabilität des Laser-Systems. Zur zeitlichen Kompression der Strahlen werden Prismenkompressoren verwendet. Einer der Strahlen läuft zur Kontrolle des zeitlichen Versatzes über eine Verzögerungsstrecke (delay stage). (b) Schema des Photonenergiebereichs, der eingestellt werden kann. Unter Benutzung eines CALFLEX-Bandfilters vor dem Doppel-NOPA, der das Weißlicht-Kontinuum in Hoch- und Niederfrequenzbereich teilt, können die einfarbig markierten Energien erreicht werden. Verwendet man anstelle des CALFLEX-Filters einen 50:50-Strahlteiler, so kann der Energiebereich auf die schraffierten Bereiche ausgedehnt werden. Die Angaben zu erreichbaren Photonenergien sowie zu Pulslängen sind theoretische Werte.

¹Detaillierte Informationen zur Funktionsweise von Prismenkompressoren finden sich u.a. in [37, 38].

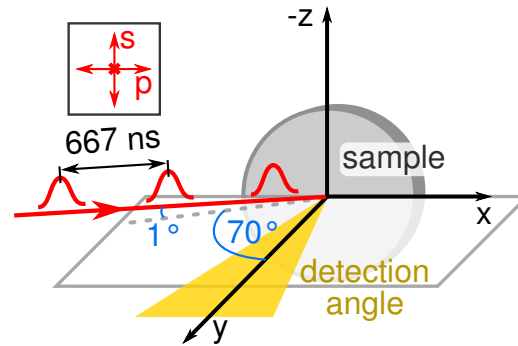


Abb. 3.3: Verwendete Messgeometrie. Die Laserstrahlen treffen unter einem Winkel von 70° bezüglich des Analysatoreintrittsspaltes auf die Probe. Die Polarisationsrichtungen sind oben links in Bezug auf die Laserstrahlen dargestellt.

Strahl. Nach erfolgter Justage der Prismen können die Laserstrahlen als sogenannte unverdoppelte Strahlen entweder direkt für das Experiment verwendet werden oder in BBO-Kristallen zusätzlich frequenzverdoppelt werden (Spalte 2ω in Abb. 3.2 (b)). Dieser Vorgang ist detailliert im Anhang beschrieben (A.1.1). Nach so erfolgter Justage stehen vier verschiedene Kombinationen von Laserlicht für bichromatische 2PPE-Experimente zur Verfügung:

- unverdoppelte \oplus unverdoppelte Farbe
- unverdoppelte \oplus frequenzverdoppelte Farbe (in zwei Kombinationsmöglichkeiten)
- frequenzverdoppelte \oplus frequenzverdoppelte Farbe

Die Prozedur, wie die justierten Strahlen in räumlichen und zeitlichen Überlapp für das Experiment gebracht wurden, ist im Anhang A.1.2 beschrieben. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Experimente mit Repetitionsraten von 1,5 MHz und p-polarisiertem Licht durchgeführt. Das mit einer Linse ($f = 750$ mm) fokussierte Laserlicht gelangte durch ein *fused silica*-Fenster unter einem Winkel von 70° bezüglich der Mittelachse des Analysator-Linsensystems auf die Probe (Abb. 3.3). Das Zusammenspiel zwischen Ansteuerung der Verzögerungsstrecke und Datenaufnahme bei zeitaufgelösten 2PPE-Messungen ist ausführlich in [14] beschrieben.

3.3 Probenpräparation

Zur Probenpräparation wurden die in Abb. 3.1 (a) dunkler markierten Bauteile verwendet. Zunächst wurde die Ag(001)-Probe in mehreren Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt. In der Sputter-Kanone wurden dazu Ar-Atome ionisiert und anschließend auf die Probe beschleunigt. Die angelegte Spannung betrug dabei 1 keV, der gemessene Sputterstrom an der Probe ca. $7 \mu\text{A}$. Beim Heizschritt wurde der Kristall bis auf 600 K geheizt. Die Sauberkeit der Probe wurde anhand von XPS-Messungen überprüft. Waren keine Ni $2p$ - und O $1s$ -Niveaus mit XPS mehr nachweisbar, wurde Nickel aus einem Elektronenstrahlverdampfer in einer Sauerstoff-Atmosphäre von typischerweise $2 \cdot 10^{-6}$ mbar auf das Ag(001)-Substrat verdampft. Die Dicke des NiO-Films wurde dabei über die Aufdampfzeit kontrolliert. Die Kalibrierung des Verdampfers erfolgte mithilfe von LEED (Nachweis der typischen (2×1) -Überstruktur der ersten Monolage (ML),

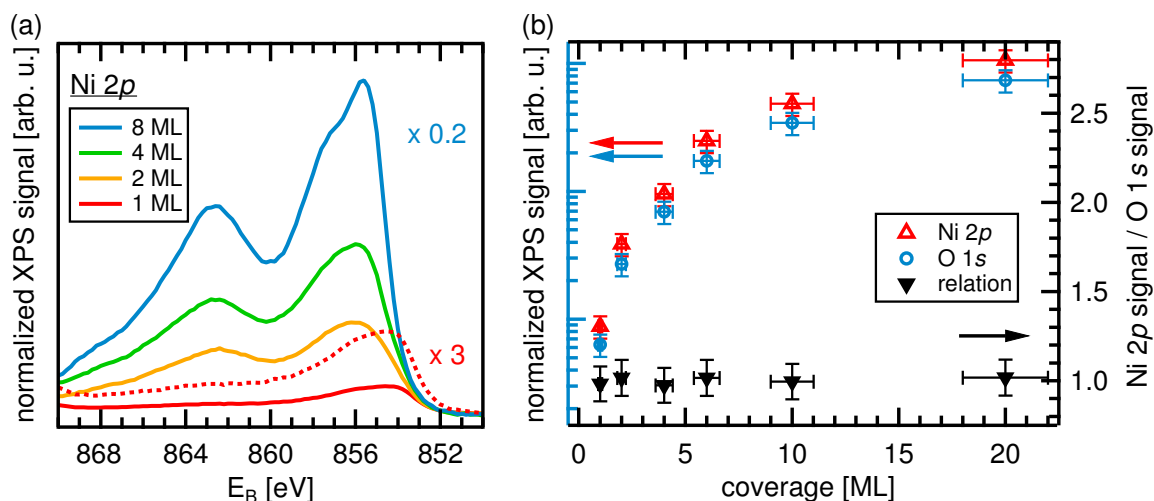


Abb. 3.4: (a) XPS-Signale des Ni 2*p*-Niveaus für verschiedene Filmdicken NiO auf Ag(001). Das Spektrum für eine Monolage (rot) ist gegenüber den anderen Spektren um ca. 1,5 eV verschoben. (b) Normalisierte XPS-Intensitäten bzw. das stöchiometrische Verhältnis Ni:O in Abhängigkeit von der Filmdicke. Erkennbar sind ein abnehmendes Ansteigen der XPS-Intensität mit zunehmender Bedeckung sowie ein gleichbleibendes 1:1-Verhältnis von Ni²⁺-Ionen zu O²⁻-Ionen. Von den Daten wurde ein Shirley-artiger Untergrund abgezogen und die Intensitäten wurden in allen Fällen auf die jeweilige Fläche des Ag 3*d*-Niveaus normiert.

vgl. Kapitel 4.1.1) sowie mit Photoelektronenspektroskopie der besetzten Zustände (mit UPS zur Bestimmung der Austrittsarbeit der Probe und mit XPS zur Bestimmung der Punkte auf der in Abb. 3.4 (b) gezeigten Abschwächungskurve). Wie von Mario Kiel in seiner Dissertation beschrieben, ist die Austrittsarbeit für die erste Monolage NiO auf Ag(001) maximal [14]. Dies konnte mit den hier durchgeführten Experimenten bestätigt werden (nicht gezeigt). Außerdem ergibt sich aufgrund der Sonderstellung der quasihexagonal rekonstruierten Monolage ein weiteres charakteristisches Merkmal dieser Schichtdicke aus dem XPS-Signal (Abb. 3.4 (a)): Vergleicht man die energetische Lage der Ni 2*p*-Niveaus der Monolage mit der Lage dieser Niveaus für höherer Schichtdicken, so erkennt man eine Verschiebung von ca. 1,5 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Diese Verschiebung resultiert aus einer geänderten chemischen Umgebung der Ni-Ionen in der quasihexagonal rekonstruierten Monolage bezüglich der in Steinsalzstruktur aufgewachsenen dickeren Schichten.

Das gleichzeitige Auftreten der drei Merkmale {(2×1)-Beugungsreflexe, maximale Austrittsarbeit und verschobenes Ni 2*p*-Niveau} diene als sicherer Indikator für die Präparation einer geschlossenen Monolage NiO auf Ag(001). Die ermittelte Aufdampftrate betrug (0,5 ± 0,05) ML NiO pro Minute. Über einen Flussmonitor an der Verdampferlektronik in Kombination mit einer Regelung konnte diese Rate reproduzierbar eingestellt werden.

Weiterhin wurde bei Präparationen von Schichten dicker als eine ML wie folgt vorgegangen: Untersuchungen zur Schichtqualität der Bilage (2 ML) mit LEED (Reflexschärfe) und XPS (gleichbleibendes Verhältnis von Ni 2*p*- und Ag 3*d*-Niveaus) ergab eine erhöhte Ordnung der Schicht nach moderatem Heizen auf Temperaturen zwischen 500 und 540 K, ohne dass der NiO-Film aufriss. Eine so präparierte wohlgeordnete Bilage diene als Ausgangsschicht, auf die *nach* dem durchgeführten Heizschritt weiteres Material aufgedampft wurde.

Neben Einzelpräparationen wurden auch keilförmig aufgewachsene NiO-Schichten untersucht. Dazu wurde ein Schattenblech genutzt, das in einem Abstand von etwa einem Zentimeter vor

der Probe angebracht werden konnte. Während des Verdampfungsvorgangs wurde die Probe mit dem montierten Schattenblech vor dem Verdampfer hin- und hergedreht, sodass mal mehr, mal weniger Bereiche der Probe vor der Verdampferöffnung abgeschattet wurden (vgl. [14]). So konnte sichergestellt werden, dass sich auf einer Seite des Ag-Kristalls mehr NiO ablagerte als auf der anderen. Durch konstantes Rotieren der Probe konnten NiO-Filme mit einem über die Probe linear ansteigenden Dickenprofil präpariert werden.

3.4 Auswertung der Daten

Die Aufnahmen vom MCP des Detektors wurden hinsichtlich ihrer winkel- und energieabhängigen Intensität mithilfe der Software IGOR Pro (Wavemetrics, Portland, USA) ausgewertet. Aufgrund fehlerhafter Bereiche auf dem MCP sowie einer chromatischen Aberration, die durch das Linsensystem des Analysators verursacht wurde [39], war es nötig, die Rohdaten zu korrigieren. Die angewandten Prozeduren sind ausführlich im Anhang A.2.1 sowie A.2.2 beschrieben. Eine zusätzliche Korrektur der Daten hinsichtlich schwankender Laserintensität [14, Kapitel 6.A] war nicht mehr nötig, da der Faserlaser nach einer Generalüberholung extrem stabil und ohne nennenswerte Fluktuationen arbeitete.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Wachstum und magnetische Ordnung

Das Wachstum von NiO auf Ag(001) wurde während der vergangenen zwei Jahrzehnte intensiv untersucht [13, 14, 40–56]. Marre und Neddermeyer waren die ersten, die Nickel in einer Sauerstoffatmosphäre auf Ag(001) aufdampften und mit Beugung niederenergetischer Elektronen und UV-Photoelektronen-Spektroskopie untersuchten [40]. Mit ihrer Präparationsmethode, der sogenannten reaktiven Molekularstrahl-Epitaxie (MBE), konnten sie wohlgeordnete NiO-Filme herstellen. Bertrams und Neddermeyer sowie Sebastian et al. untersuchten mittels MBE präparierte NiO-Filme von unter einer bis hin zu zehn Monolagen (ML) auf Ag(001) mit Rastertunnel-Mikroskopie (STM) [41, 42]. Sie fanden für Bedeckungen bis zu einer Monolage NiO eine (2×1) -Struktur und konnten ein lagenweises Wachstum der Filme nachweisen. Wie von Caffio et al. nach weiteren STM-Untersuchungen berichtet [49] und durch Stephan Großer während seiner Dissertation vertieft [13], handelt es sich bei der (2×1) -Struktur um eine uniaxial verzerrte, quasihexagonal rekonstruierte, monolagendicke Schicht. Durch deren Rekonstruktionsreihen ergibt sich die entsprechende (2×1) -Struktur. Erhöht man die Bedeckung, so verschwindet die (2×1) -Struktur und es bildet sich ab der zweiten Monolage ein pseudomorph (1×1) -NiO-Film aus [47, 49]. Nach leichtem Heizen der Monolagen-Filme auf 470–570 K kommt es ebenfalls zu dieser Transformation $(2 \times 1) \rightarrow (1 \times 1)$. Dies lässt sich durch eine Umordnung der Monolage in einen mindestens 2 ML dicken NiO-Film erklären [13, 41, 44, 53]. Giovanardi et al. konnten mit LEED-Untersuchungen zeigen, dass NiO-Filme dünner als 10 ML pseudomorph auf dem Ag(001)-Substrat wachsen und oberhalb 10 ML anfangen zu relaxieren [46]. Wollschläger et al. wiesen in einer SPA-LEED-Studie nach, dass ab etwa 5 ML die Formation einer Mosaik-Struktur einsetzt [44]. Diese Mosaikstruktur entsteht durch Fehlpassung zwischen Film und Substrat und ist somit ein Indikator für eine Relaxation der NiO-Filme. Dass die Gitterrelaxation ab einer Bedeckung von fünf Monolagen NiO beginnt, konnte von Dhaka et al. mittels mechanischen Spannungsmessungen bestätigt werden [54].

Mit wachsender Schichtdicke nähern sich die Eigenschaften der NiO-Filme denen von kompakten NiO-Einkristallen an. Neben den strukturellen Aspekten spielen auch die magnetischen Merkmale eine wesentliche Rolle. NiO weist eine antiferromagnetische Ordnung des Typs 2 (AFM2) auf [57–59], d.h., die magnetischen Momente der Ni^{2+} -Ionen sind innerhalb einer (111)-Ebene ferromagnetisch orientiert, während sich die Richtung der Magnetisierung in der jeweils benachbarten (111)-Ebene umkehrt (vgl. Abb. 4.3 (a), Seite 35). Diese magnetische Ordnung führt in der (100)-Oberfläche zu einer (2×1) -Symmetrie des Spin-Systems im Vergleich zur NiO-Volumeneinheitszelle (Abb. 4.3 (b)). Palmberg et al. waren die ersten, die diese magnetische (2×1) -Struktur mithilfe von LEED am NiO-Einkristall sichtbar machen konnten [60–62]. Sie erklärten ihre Beobachtungen durch die Austauschwechselwirkung benachbarter Spins. Ihre Untersuchungen konnten von Suzuki et al. [63] und für verschiedene Streugeometrien durch

Hayakawa et al. bestätigt werden [64]. Koiller und Falicov lieferten erste Rechnungen [65]. Auch NiO-Filme auf verschiedenen Substraten wurden hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht [66–70]. Altieri et al. fanden mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) heraus, dass die kritische Temperatur $T_{\text{Néel}}$, oberhalb derer die AFM2-Ordnung verschwindet, für 3 ML NiO auf Ag(001) 390 K beträgt [69]. Die gefundene Temperatur ist weit unterhalb des NiO-Volumenwertes von $T_{\text{Néel}}^{\text{bulk}} = 523,6$ K [71]. Die starke Temperaturabnahme wird durch mehrere Effekte erklärt. Zum einen kommt es zu einer Verringerung der kritischen Temperatur aufgrund der reduzierten Ausdehnung der NiO-Filme im Vergleich zum Volumen. Die Austauschwechselwirkung der Spins hängt von der Dicke des Films ab [66, 72] – je kleiner die Ausdehnung der Ebenen ist, in denen die Spins liegen, desto schneller wird das Spin-System instabil. Zum anderen gibt es eine Wechselwirkung zwischen Film und Substrat. Je schwächer diese Wechselwirkung ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Spin-System über das Substrat stabilisiert wird [73, 74]. Allerdings können die genannten Effekte einander abschwächen oder verstärken.

Im Folgenden werden Ergebnisse vorgestellt, die durch Beugung niederenergetischer Elektronen an Nickeloxidschichten auf Ag(001) gewonnen wurden. Zunächst wird die atomare Struktur der NiO-Filme beginnend von der Monolage bis hin zu Filmen von 20 ML Dicke untersucht. Zusätzlich dazu wird erstmals bereits für Filme ab 4 ML NiO auf Ag(001) die Entwicklung einer antiferromagnetischen Ordnung im LEED nachgewiesen. Mithilfe temperaturabhängiger LEED-Messungen wird gezeigt, wie die kritische Temperatur dieser Ordnung mit der Dicke des jeweiligen NiO-Films variiert.

4.1.1 Atomare Struktur

Abb. 4.1 (a) zeigt ein Beugungsbild für einen monolagendicken NiO-Film. Die mit LEED bis zu etwa 150 eV erkennbare (2×1) -Struktur wurde bereits von Bertrams und Neddermeyer mit dem STM untersucht [41]. Wie von Caffio et al. nach STM-Untersuchungen berichtet [49] und durch Stephan Großer während seiner Dissertation vertieft [13], handelt es sich hier um eine uniaxial verzerrte, quasihexagonal rekonstruierte Schicht. Durch die Rekonstruktionsreihen der Monolage ergibt sich die (2×1) -Struktur des Films, die sich im LEED in den entsprechenden halbzahligen Spots widerspiegelt. Wie aus Abb. 4.1 (b) zu entnehmen ist, verschwinden die (2×1) -Spots bereits ab einer Bedeckung Θ von 2 ML. Im LEED-Bild sind nur noch ganzzahlige Reflexe erkennbar. Dies lässt sich damit erklären, dass die Filme bereits ab der zweiten Monolage Steinsalzstruktur aufweisen [41, 50, 53], die auch der für NiO-Volumenstruktur entspricht. Bei Filmen bis zu 4 ML sind die (1×1) -Reflexe deutlich schärfer (rote Intensitätsprofile in Abb. 4.1 (b)). Dies ist ein Hinweis für eine langreichweitigere Filmordnung. Mit der Zunahme der Schichtdicke geht jedoch eine Verbreiterung der LEED-Spots und somit eine Abnahme der strukturellen Ordnung der NiO-Schichten einher. Das steht auch damit in Zusammenhang, dass NiO-Filme ab 5 ML Dicke auf Ag(001) zu relaxieren beginnen (blaue Profile in Abb. 4.1 (b)) [44, 54].

Mit der Verbreiterung der (1×1) -Reflexe ergibt sich für Bedeckungen ab 6 ML NiO zudem eine charakteristische Veränderung der Beugungsbilder: Wie in Abb. 4.2 (a) ersichtlich ist, erscheinen um die (1×1) -Spots Satelliten in $\langle 100 \rangle$ -Richtung, bezogen auf die Volumeneinheit zelle des Substrates. Untersucht man ihre Energieabhängigkeit (vgl. Abb. 4.2 (b)), so wird deut-

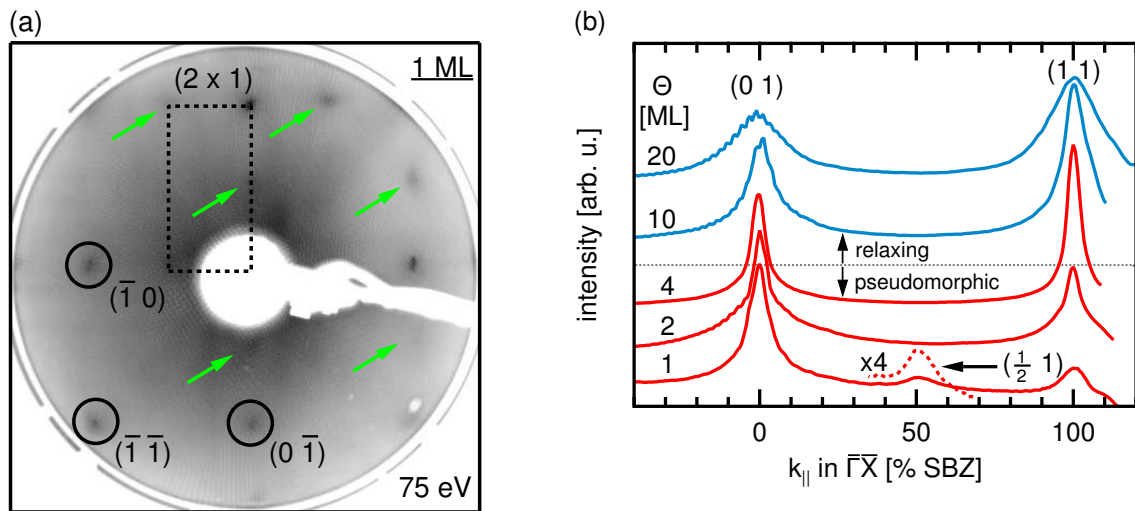


Abb. 4.1: LEED-Daten für verschiedene Bedeckungen NiO/Ag(001). (a) Beugungsbild bei 75 eV für eine bei RT aufgedampfte und auf 480 K geheizte Monolage NiO mit charakteristischer (2×1) -Struktur (grüne Pfeile). (b) Vergleich der LEED-Intensitäten bei 75 eV für den $(0 1)$ - und den $(1 \bar{1})$ -Spot für unterschiedliche Filmdicken (alle Filme bis auf die Monolage bei RT präpariert und ungeheizt). Die Intensitätsprofile (rot: pseudomorphe, blau: relaxierende Filme) wurden auf die Größe der Oberflächeneinheit SBZ des NiO-Films normiert.

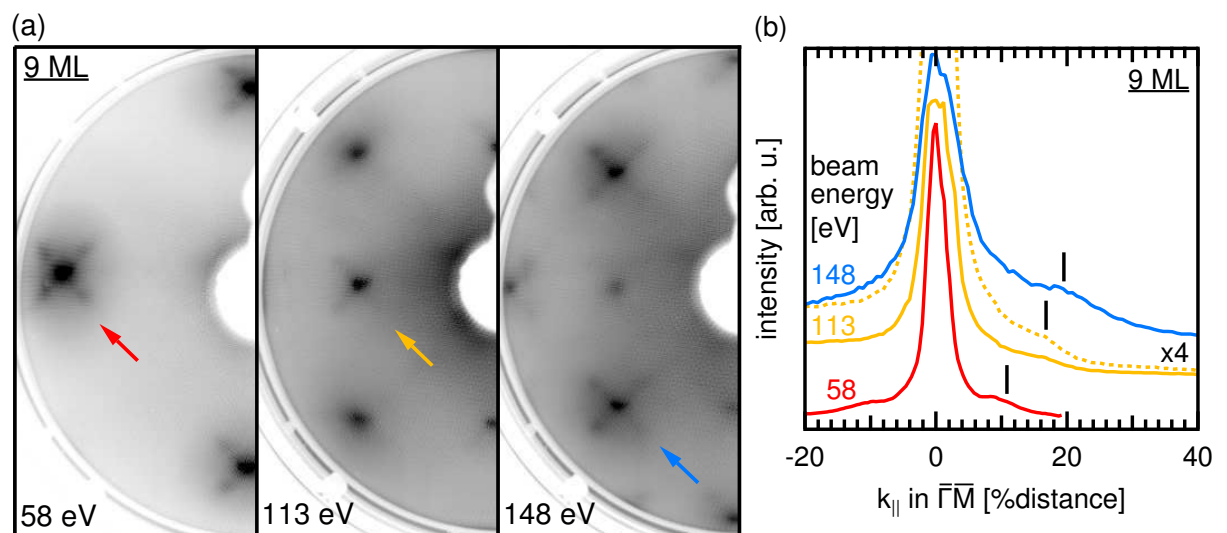


Abb. 4.2: LEED-Daten von 9 ML NiO/Ag(001), gemessen bei verschiedenen Elektronenenergien. (a) Satellitenstruktur um die LEED-Reflexe in $\langle 100 \rangle$ -Richtung. (b) Für Mosaikstrukturen charakteristisches Verschieben der Satelliten (markiert durch senkrechte Striche) mit steigender Elektronenenergie. Die Daten wurden auf den Abstand zwischen dem $(0 0)$ - und dem $(1 \bar{1})$ -Beugungsreflex des NiO-Films normiert.

lich, dass diese Satelliten (markiert durch senkrechte Striche) mit steigender Energie innerhalb der Einheitszelle nach außen wandern. Wie von Wollschläger et al. mittels SPA-LEED gezeigt werden konnte [44], lässt sich dieses Verhalten auf die Ausbildung einer Mosaik-Struktur zurückführen. Die sich bildenden Mosaikstrukturen sind in die vier äquivalenten $\langle 100 \rangle$ -Richtungen verkippt. Wollschläger et al. gaben für die kritische Schichtdicke, ab der Mosaikstrukturen in NiO-Filmen auftreten, etwa 5 ML an [44]. In den hier durchgeführten Untersuchungen konnte das Auftreten von Satelliten-Reflexen ab etwa 6 ML beobachtet werden, was gut mit den Ergebnissen von Wollschläger et al. übereinstimmt. Die hier beobachteten Satelliten-Spots waren auch noch für Oxidschichten bis 20 ML sichtbar. Aus der Lage der Satelliten bezüglich der ganzzahligen Reflexe kann man den Verkipfungswinkel der Mosaikstrukturen berechnen: für Schichten um 7 ML beträgt der mittlere Winkel $4,49 \pm 0,31^\circ$ und nimmt mit wachsender Schichtdicke ab, wie auch von Wollschläger et al. beobachtet [44]. Für einen 20 ML-Film beträgt der mittlere Verkipfungswinkel noch $2,56 \pm 0,52^\circ$.

Durch Heizen der Schichten ist es möglich, Defekte auszuheilen und somit die Ordnung der Filme zu erhöhen [13]. Für zu hohe Temperaturen kann die NiO-Schicht allerdings aufreißen, es kommt zu Schicht-Umlagerungen, wobei Bereiche mit freiliegendem Silber entstehen. Um die Geschlossenheit der Schichten nicht zu gefährden, wurde daher im Rahmen dieser Arbeit auf derartige Heizschritte verzichtet.

4.1.2 Schichtdickenabhängige magnetische Ordnung

Wie eingangs erwähnt, zeigt Volumen-NiO eine antiferromagnetische (AFM) Ordnung der magnetischen Momente der Ni^{2+} -Ionen in parallelen (111)-Ebenen (Abb. 4.3 (a), (b)). Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals, diese AFM-Ordnung bereits für NiO-Filme ab 4 ML Dicke auf Ag(001) im LEED nachzuweisen. In Abb. 4.3 (c) sind die aufgrund der magnetischen Überstruktur auftretenden halbzahligen LEED-Reflexe für eine Bedeckung von 4 ML zu sehen. Im Vergleich zu den halbzahligen Reflexen der Monolage (vgl. Abb. 4.1 (a)) sind die hier diskutierten Spots nur für LEED-Energien kleiner als 75 eV sichtbar, für Filme dünner als 6 ML sogar nur für Energien um 35 eV. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Palmberg et al. am NiO-Einkristall überein [61].

Altieri et al. berichteten, dass die Bildung einer magnetischen Ordnung bereits ab 3 ML NiO auf Ag(001) einsetzt [69], d.h. mit der Komplettierung der NiO-Volumeneinheitszelle. Dies konnte hier nicht bestätigt werden. Das kann zum einen daran liegen, dass Altieri et al. ihre Oxidschichten mit *atomarem* Sauerstoff präparierten. Dies führt zu einer hochgeordneten stöchiometrischen Grenzfläche zwischen Ag-Substrat und NiO-Film (vgl. Ref. [52]). Zum anderen bedeckten Altieri et al. ihre NiO-Filme mit einer 20-25 ML dicken MgO-Schutzschicht. Wie oben bereits beschrieben, könnten die Wechselwirkung sowie die geänderte Grenzflächenstruktur zwischen der MgO-Schutzschicht und dem NiO-Film die Ausbildung einer magnetischen Struktur schon ab 3 ML zur Folge haben.

Die AFM-Ordnung der hier präparierten Schichten wurde hinsichtlich ihrer kritischen Temperatur für verschiedene Bedeckungen und Proben temperaturen untersucht. Aus Abb. 4.4 ist ersichtlich, dass mit wachsender Schichtdicke die kritische Temperatur, oberhalb derer die magnetische Ordnung verschwindet, steigt. In Abb. 4.4 (a) ist die LEED-Intensität der halbzahligen Reflexe gegen die Proben temperature aufgetragen. Die Auswertung der Daten erfolgte mithilfe

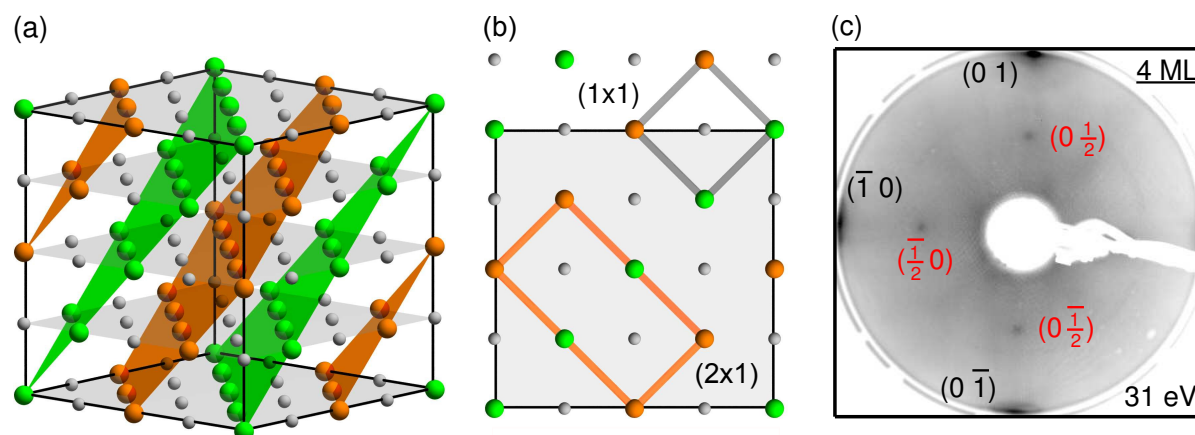


Abb. 4.3: Antiferromagnetische Ordnung vom Typ 2 beim Nickeloxid. (a) Magnetische NiO-Einheitszelle (grau: O^{2-} -Ionen, orange und grün: Ni^{2+} -Ionen mit entgegengesetzt orientiertem magnetischen Moment). Zur besseren Unterscheidung sind die parallelen (111)-Ebenen, innerhalb derer die Spins orientiert sind, farbig markiert. (b) Oberste Lage der magnetischen Einheitszelle aus (a) in der Draufsicht. Orange bzw. grau eingezeichnet sind die rekonstruierte magnetische (2×1) -Überstruktur sowie die (1×1) -Struktur bezogen auf das Substrat. (c) LEED-Bild einer 4 ML NiO-Schicht bei 31 eV. Die auftretenden halbzahligen (2×1) -Spots sind rot beschriftet. Die Orientierung des Kristalls ist gegenüber (b) um 45° rotiert.

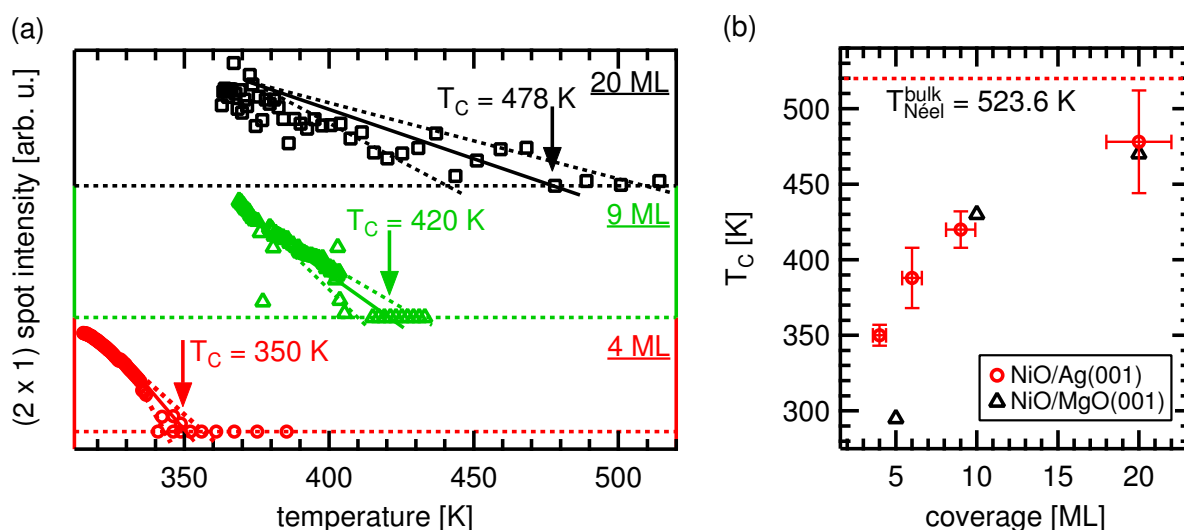


Abb. 4.4: Bestimmung der kritischen Temperatur, oberhalb derer die antiferromagnetische Ordnung in Abhängigkeit von der NiO-Filmdicke verschwindet. (a) Intensitäten der (2×1) -Spots für 4, 9 und 20 ML NiO, gemessen mit steigender Temperatur. Die waagerechten gestrichelten Linien markieren die Untergrundintensität. (b) Kritische Temperaturen für verschiedene Bedeckungen NiO/Ag(001) (rote Kreise) sowie NiO/MgO(001) (schwarze Dreiecke, [67]). Die gestrichelte rote Linie gibt die Volumen-Néel-Temperatur $T_{\text{Néel}}^{\text{bulk}}$ an [71].

des von Michael Huth entwickelten Software-Paketes zur Reflexintensitäts-Analyse für LEED-I(V)-Daten, das in seiner Dissertation detailliert beschrieben ist [75, Kapitel 3]. Aufgrund hoher Schärfe und eines guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der (2×1) -Reflexe für 4, 6 und 9 ML ließen sich die Intensitäten innerhalb eines Fehlers von $\pm 2-5 \%$ bestimmen. Der Messfehler steigt für eine 20 ML dicke Schicht durch die defektinduzierte Zunahme der (2×1) -Reflexbreite und des Untergrundes auf $\pm 10 \%$ an. In Abb. 4.4 (b) sind die kritischen Temperaturen T_C für verschiedene NiO-Schichtdicken auf Ag(001) als rote Kreise aufgetragen. T_C nimmt mit der Filmstärke zu und nähert sich für dicke Filme dem Wert für die Volumen-Néel-Temperatur an (rote gestrichelte Linie). Ein ähnliches Verhalten wurde auch von Alders et al. für NiO-Filme auf MgO(001) mittels XAS-Messungen beobachtet [67] (schwarze Dreiecke in Abb. 4.4 (b)). Es kann durch Grenzflächeneffekte sowie die mit der Schichtdicke zunehmende Stabilisierung der magnetischen Ni^{2+} -Momente innerhalb der (111)-Ebenen erklärt werden (vgl. Einleitung des Kapitels). Theoretische Rechnungen zur Abhängigkeit der Ordnungstemperatur von der Dicke antiferromagnetischer Filme wurden von verschiedenen Gruppen mithilfe der Molekularfeld-Theorie (MFT) durchgeführt [74, 76]. Altieri et al. gaben für einen 3 ML NiO-Film auf Ag(001), bedeckt mit einer 25 ML MgO-Schutzschicht, eine Néel-Temperatur von 390 K an [69]. Dieser Wert liegt höher als der hier gefundene für 4 ML (350 K). Erklärbar wäre diese Abweichung erneut damit, dass Altieri et al. ihre NiO-Schichten anders präparierten (s.o.) und zusätzlich dazu einen Schutzfilm aus MgO aufbrachten.

4.1.3 Kapitelüberblick

Mithilfe von LEED-Messungen wurde die Entwicklung der atomaren Struktur dünner NiO-Filme auf Ag(001) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Filme ab etwa 6 ML zu relaxieren beginnen. Desweiteren wurde erstmalig mit LEED die antiferromagnetische Ordnung für NiO-Filme auf Ag(001) anhand von zusätzlich auftretenden halbzahligen Reflexen nachgewiesen. Die magnetische Ordnung entwickelt sich ab einer Dicke von 4 ML. Die kritische Temperatur, oberhalb derer keine halbzahligen Beugungsreflexe mehr sichtbar waren, ist abhängig von der Dicke der NiO-Filme und beträgt für 4 ML ca. 350 K. Dieser Wert nähert sich für dicker werdende Schichten der Néel-Temperatur für Volumen-NiO an.

Weiterführende Experimente sollten an besser geordneten dickeren NiO-Schichten durchgeführt werden. Aufgrund breiter Reflexe war das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für die Untersuchung an 20 ML NiO/Ag(001) sehr klein, sodass die kritische Temperatur nur mit einem großen Fehler bestimmt werden konnte. Eine bessere Ordnung der Filme kann durch Heizen zu höheren Temperaturen erreicht werden und würde zu schärferen Beugungsreflexen führen.

4.2 Unbesetzte Zustände in der Nähe des Vakuumniveaus

Für Metalle, deren auf die Oberfläche projizierte Bandstruktur eine Energielücke in der Nähe der Vakuumenergie E_{vac} aufweist, findet man eine spezielle Klasse von Oberflächenzuständen, die sogenannten Bildpotenzialzustände (IPS). Diese Zustände bilden sich aus, wenn ein Elektron vor eine polarisierbare Oberfläche gebracht wird. Dies hat zur Folge, dass es aufgrund der Reaktion der oberflächennahen Volumenelektronen zur Ausbildung eines attraktiven Bildpotenzials kommt:

$$V(z) = E_{vac} - \frac{Ze^2}{z}, \quad (4.1)$$

$$Z = \frac{1}{4} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \implies Z = \frac{1}{4} \quad \text{für Metalle.} \quad (4.2)$$

Dabei ist e die elektrische Ladung, z der Abstand von der Oberfläche, und mit ϵ ist die statische Dielektrizitätskonstante bezeichnet, die für Metalle gegen unendlich geht. Durch die Präsenz der Bandlücke auf der einen sowie des Bildpotenzials $V(z)$ auf der anderen Seite können die Elektronen senkrecht zur Oberfläche in Zuständen ähnlich denen eines Elektrons in einem Wasserstoffatom gebunden werden. Diese Serie von möglichen Zuständen, die gegen das Vakuumniveau konvergieren, kann beschrieben werden durch die Energie-Eigenwerte

$$E_n = Ry \cdot \frac{Z^2 m_{eff}}{(n+a)^2} \implies E_n = \frac{0,85}{(n+a)^2} \quad \text{für Metalle.} \quad (4.3)$$

Hier ist n die Quantenzahl des Zustands, Ry die Rydbergenergie (13,6 eV), m_{eff} die effektive Masse des Elektrons und $0 \leq a \leq 0,5$ der Quantendefekt [77]. Das gebundene Elektron kann sich parallel zur Oberfläche frei bewegen und besitzt damit eine effektive Masse von etwa Eins. Bildpotenzialzustände wurden von Echenique und Pendry 1978 vorausgesagt [78] und einige Jahre später mit inverser Photoemission nachgewiesen [79,80]. Der erste experimentelle Zugang mit 2PPE gelang Giesen et al. [81]. Seitdem spielen Bildpotenzialzustände in der Zweiphotonen-Photoemission als Modellsysteme zur Untersuchung fundamentaler physikalischer Zerfallsprozesse eine wesentliche Rolle. Ab den 1990er Jahre wurden nicht nur reine [82–89], sondern auch mit Edelgasen und Adsorbaten bedeckte Metalloberflächen intensiv untersucht [22, 77, 90–93]. Aufgrund der zunehmend interessanten Anwendungsmöglichkeiten in der Halbleiterelektronik sind auch 2PPE-Untersuchungen an organischen Molekülen auf Metalloberflächen zu erwähnen, z.B. [29, 94–97]. Theoretisch sind die IPS gut verstanden, und es ist möglich, auch die Dynamik von Elektronen in Bildpotenzialzuständen zu beschreiben [98–100].

Bislang sind Untersuchungen mit Zweiphotonen-Photoemission an Metalloxiden vergleichsweise selten [101–103], und auch für Systeme „Metalloxid auf Metallen“ sind 2PPE-Studien rar.

Im Verlauf des folgenden Kapitels werden systematische 2PPE-Untersuchungen zu Bildpotenzialzustände von ultradünnen NiO-Filmen von drei bis neun Monolagen auf Silber(001) vorgestellt. Mit wachsender Schichtdicke entwickelt sich die Bandstruktur der Oxidfilme hin zu der von NiO-Einkristallen. Damit einhergehend, bilden sich im Bereich des Vakuumniveaus neben den IPS auch Oxidzustände aus. Durch die energetische Nähe von Oxid- und Bildpotenzialzuständen kommt es ab fünf Monolagen NiO/Ag(001) zu einer Hybridisierung, die zu stark verkürzten Lebensdauern sowie hohen effektiven Massen der ($n=1$)-Bildpotenzialzustände

führt. Es wird gezeigt, dass sich Bildpotenzialzustände in 2PPE als Sonden nutzen lassen, um die energetische Lage der Oxidzustände zu bestimmen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate für das System NiO(001)/Ag(001) vertiefen und erweitern dabei Untersuchungen von Mario Kiel aus seiner Dissertation [14]. Außerdem werden die vorliegenden Erkenntnisse mit komplementären Resultaten, die mit Rastertunnelspektroskopie gewonnen wurden [13], verglichen.

Die Ergebnisse wurden in bichromatischen 2PPE-Experimenten mit Pumpenergien im UV- und Abfrageenergien im Infrarot(IR)-Bereich gewonnen. Die Untersuchungen wurden größtenteils an einem keilförmig aufgewachsenen NiO-Film durchgeführt¹. Die Präparation eines solchen NiO-Keils erlaubte es, die Entwicklung der elektronischen Struktur mit ansteigender Filmdicke schrittweise zu verfolgen.

4.2.1 Schichtdickenabhängige elektronische Struktur

Drei und vier Monolagen

Für zwei Monolagen NiO auf Ag(001) existieren unbesetzte Zustände mit einer effektiven Masse $m_{\text{eff}} \approx 1 m_e$ im Energiebereich von 3,5–4,5 eV oberhalb der Fermienergie [14]. Dies weist darauf hin, dass die Zustände IPS-Charakter besitzen, da ihre Dispersion der eines freien Elektrons vor einer Oberfläche entspricht. In den hier vorliegenden Untersuchungen konnten derartige Zustände für drei und vier Monolagen ebenfalls nachgewiesen werden.

Abb. 4.5 zeigt Ergebnisse für 3 ML NiO. Die normierten energieaufgelösten Spektren sind in Abb. 4.5 (a) für unterschiedlichen zeitlichen Versatz zwischen UV- und IR-Strahl gezeigt. Dabei wurde stets die Summe der Beiträge, die allein durch den UV- bzw. IR-Puls verursacht wurden (der sogenannte Einzelfarben-Untergrund), abgezogen (vgl. Anhang A.4.1). Es konnten drei Zustände bei 3,79 eV (blau), 3,90 eV (lila) und 4,11 eV (rot) ermittelt werden². Aufgrund ihrer effektiven Massen $m_{\text{eff}} \approx 1 m_e$ werden die Zustände bei 3,79 eV und 4,11 eV ($n=1$)- und ($n=2$)-Bildpotenzialzuständen zugeordnet. Ihre inelastischen Lebensdauern konnten zu 27 ± 4 fs bzw. zu 44 ± 6 fs ermittelt werden und stimmen im Rahmen der Messfehler mit denjenigen für die Bildpotenzialzustände von 2 ML NiO überein ($n=1$: 30 ± 5 fs, $n=2$: 50 ± 5 fs [14]). Die zeit aufgelöste Intensität für den ($n=1$)-IPS (Abb. 4.5 (b)) kann mithilfe des in Gleichung (2.17) in Kapitel 2.3.2 angegebenen einfach-exponentiellen Zerfall beschrieben werden. Der Fit für den Intensitätsverlauf des ($n=2$)-IPS beinhaltet dagegen zwei Komponenten. Er besteht aus der Summe zweier zeitlich verbreiterter Gaußfunktionen mit Zeitkonstanten von ≤ 1 fs und 44 fs (vgl. Gleichung (2.18)). Durch einen solchen Fit können die experimentellen Daten mit großer Genauigkeit beschrieben werden. Aus Abb. 4.5 (b) (rote Kreise) ist offensichtlich, dass der Hauptanteil der zeitabhängigen Intensität durch eine extrem kurzlebige Komponente verursacht wird. Daher ist – im Gegensatz zum ($n=1$)-IPS – das Maximum der Intensitätsverteilung nahe bei $\Delta t=0$ fs. Der Ursprung der kurzlebigen Komponente kann durch eine direkte Abfrage von

¹Informationen zur Präparation eines solchen Filmes und zur Schichtdickenkalibrierung finden sich in Kapitel 3.3 bzw. in Anhang A.3

²Die Messunsicherheit beträgt bei allen hier angegebenen Zustandsenergien ± 50 meV durch die limitierte Energieauflösung des Detektors

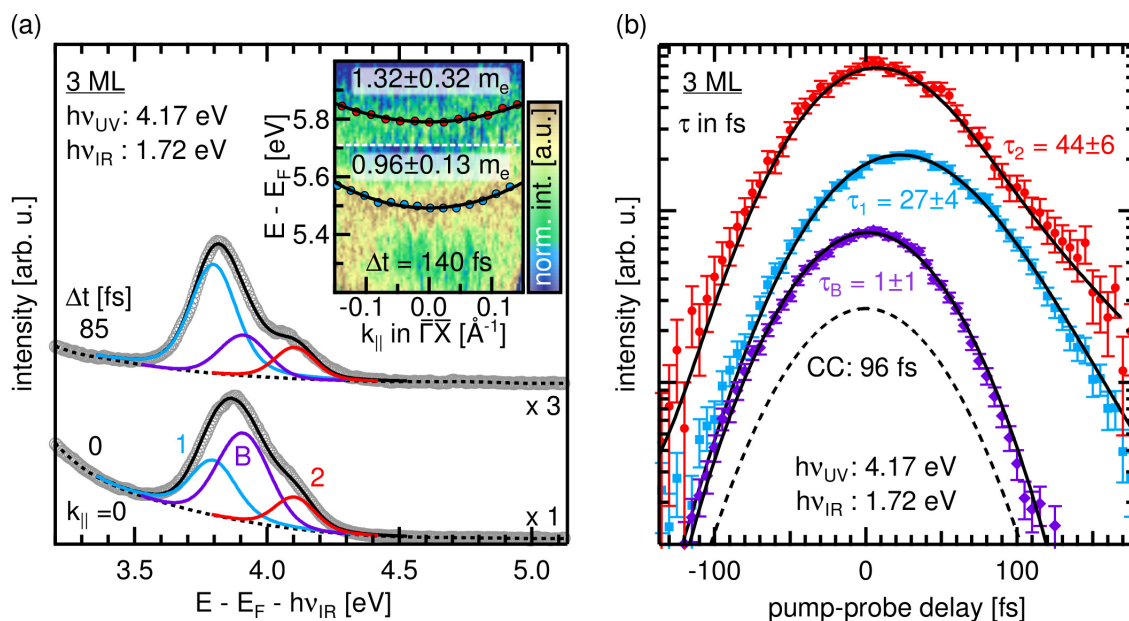


Abb. 4.5: 2PPE-Daten für 3 ML NiO auf Ag(001), gepumpt mit 4,17 eV, abgefragt mit 1,72 eV. (a) Energieaufgelöste 2PPE-Spektren bei $\Delta t = 0$ und $\Delta t = 85$ fs Zeitversatz zwischen Pump- und Abfragestrahl (graue Kreise), an die Daten angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linie). Inset: Winkelaufgelöste Daten bei $\Delta t = 140$ fs. (b) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände aus (a) in Abhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz (lila Rauten, blaue Quadrate und rote Kreise) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Die Kreuzkorrelation zwischen UV- und IR-Puls ist gestrichelt eingezeichnet.

Elektronen von der Ag-Fermikante erklärt werden.³ Da diese Abfrage über einen virtuellen Zustand geschieht (letzte Formel aus Gleichung (2.9)), besitzt die Komponente praktisch keine Lebensdauer. Die zweite Fitkomponente beschreibt die Asymmetrie des Intensitätsverlaufs. Es ist möglich, dem Verlauf der experimentellen Daten ab 80 fs Zeitversatz über etwa eine Größenordnung zu folgen und so eine Lebensdauer von 44 fs für den ($n=2$)-IPS zu extrahieren.

Der dritte gefundene Zustand bei 3,9 eV (B, lila in Abb. 4.5) besitzt praktisch keine Lebensdauer. Um ihn zu charakterisieren, gibt es drei Möglichkeiten:

Es könnte sich um einen Bildpotenzialzustand des Ag-Substrates handeln. Bei der geringen Schichtdicke von 3 ML könnten noch Bereiche freien Silbers auf der Probenoberfläche existieren. Die kurze Lebensdauer des möglichen Silber-Bildpotenzialzustands B könnte mithilfe des energetisch tieferliegenden Zustands 1 erklärt werden. Dieser wäre dann ein zusätzlicher effizienter Zerfallskanal für Zustand B.

Womöglich handelt es sich bei Zustand B um einen resonant aus dem besetzten Ag-*sp*-Band angeregten Volumenzustand des Silbersubstrats [14]. Auch dies würde die verschwindende Lebensdauer erklären.

Nicht zuletzt ist es ebenfalls denkbar, dass Zustand B ein unbesetzter NiO-Volumenzustand ist, der aufgrund hoher Elektronenkorrelation extrem schnell zerfällt.

Ein ähnlicher Zustand wurde auch für 2 ML NiO gefunden [14]. Er befindet sich da bei einer Zwischenzustandsenergie von 3,93 eV und hat eine Lebensdauer von 15 fs. Für eine gesicherte

³Aufgrund möglicher freiliegender Ag-Bereiche auf der Probenoberfläche ist eine Abfrage direkt aus dem Substrat denkbar.

Bestimmung des Charakters des Zustands B sind daher weitere Messungen mit gezielter Variation der Photonenenergien von Pump- und Abfragestrahl nötig (vgl. auch Kapitel 2.3.1). Eine weiterführende Diskussion des Zustands B unter Einbeziehung sämtlicher Daten findet man in Abschnitt 4.2.2.

Die Form der in Abb. 4.5 (a) dargestellten Spektren lässt sich auch gut mithilfe von nur zwei statt drei Profilen beschreiben. Ein alternativer Lebensdauerfit der Intensitätsverläufe unter der Annahme von zwei angeregten Zustände wird in Anhang A.4.2 diskutiert.

Die 2PPE-Spektren für 4 ML NiO auf Ag(001) sind in Abb. 4.6 (a) für zwei verschiedene Zeiten dargestellt. Es können deutlich drei beteiligte Zustände bei 3,73, 3,89 sowie 4,02 eV ausgemacht werden (blau, lila bzw. rot markiert). Für eine korrekte mathematische Beschreibung der Daten nach den oben aufgeführten Grundsätzen war es nötig, einen vierten Zustand bei 4,14 eV anzunehmen (grün markiert). Da seine Intensität aber vergleichsweise klein ist und seine energetische Position immer stark in der Flanke des rot markierten Zustands liegt, gilt er als schlecht gesichert und ist daher nur gestrichelt eingezeichnet.

Die in Abb. 4.6 (a) blau bzw. rot markierten Zustände werden aufgrund ihrer effektiven Masse $m_{\text{eff}} \approx 1 m_e$ erneut dem ($n=1$)- bzw. ($n=2$)-IPS zugeordnet. Im Vergleich zu 3 ML sind die Bildpotenzialzustände leicht um 30 bzw. 90 meV zu niedrigeren Zwischenzustandsenergien verschoben. Daher ist es plausibel anzunehmen, dass der ($n=3$)-IPS unter das Anregungslimit von 4,17 eV verschiebt und dann ebenfalls abgefragt werden kann. Vermutlich ist der grün gestrichelt eingezeichnete Zustand der gerade angeregte ($n=3$)-IPS für 4 ML NiO auf Ag(001). Um diese Annahme zu sichern, sind Experimente mit höherer Anregungsenergie durchzuführen, um den Zustand sicher besetzen zu können.

Die Lebensdauern der Bildpotenzialzustände für 4 ML (Abb. 4.6 (b)) unterscheiden sich von denen für 2 und 3 ML. Zunächst besitzt der ($n=1$)-IPS mit wohldefinierten 37 ± 4 fs eine 7–10 fs längere Lebensdauer als die ($n=1$)-Zustände für 2 und 3 ML. Dies könnte durch eine höhere strukturelle Qualität des NiO-Films für 4 ML erklärt werden, die zu längeren Lebensdauern angeregter Zustände führen kann [104]. Allerdings sollte sich der ($n=2$)-Zustand dann ähnlich verhalten und länger leben als der ($n=2$)-IPS für zwei bzw. drei Monolagen. Dies ist aber nicht der Fall. Der zweikomponentigen Fit enthält erneut extrem kurzlebige Beiträge durch von der Fermikante abgefragte Elektronen (vgl. oben 3 ML). Für den Intensitätsverlauf an der asymmetrischen Flanke der Daten folgt für positiven Zeitversatz (rote Kreise in Abb. 4.6 (b)) eine Lebensdauer von 33 ± 7 fs für den ($n=2$)-IPS. Diese ist damit nicht nur geringer als die Lebensdauern für die ($n=2$)-Zustände von 2 und 3 ML NiO, sondern auch etwas kleiner als die des ($n=1$)-IPS von 4 ML.

Die *schichtübergreifenden* sowie *schichtinternen* Unterschiede lassen sich durch eine Kopplung der Bildpotenzialzustände an unbesetzte NiO-Volumenzustände erklären. Dies wird in Kapitel 4.2.2 ausführlich diskutiert.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass sich die Intensität für den ($n=3$)-IPS der vierten Monolage offensichtlich aus zwei Beiträgen zusammensetzt: einer kurzlebigen Komponente (Maximum nahe $\Delta t=0$) durch von der Fermikante des Substrats abgefragte Elektronen (s.o.) und einer langlebigen Komponente mit mindestens 70 fs Lebensdauer (Asymmetrie des Intensitätsverlaufs). Dies ist ein ungefähres Maß für die Lebensdauer des ($n=3$)-IPS. Um genauere Werte zu bekommen, sollte nochmals mit etwas höheren Photonenenergien sowie zu längerem Zeitversatz hin gemessen werden.

Wie für 2 und 3 ML NiO lässt sich auch für einen 4 ML dicken NiO-Film ein Zustand zwischen dem ersten und dem zweiten Bildpotenzialzustand nachweisen (B, lila in Abb. 4.6 (a)). Er

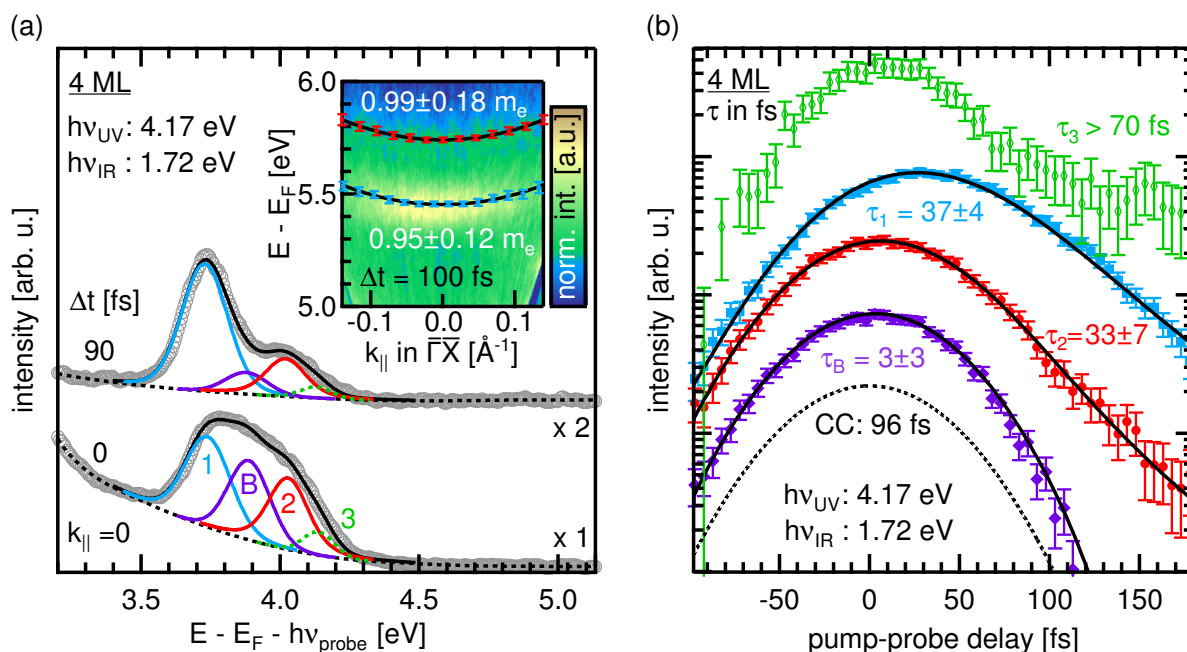


Abb. 4.6: 2PPE-Daten für 4 ML NiO auf Ag(001). (a) Energieaufgelöste 2PPE-Spektren bei $\Delta t = 0$ und $\Delta t = 90$ fs Zeitversatz (graue Kreise), an die Daten angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linie). Inset: Winkelaufgelöste Daten bei $\Delta t = 100$ fs. (b) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände aus (a) in Anhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz (lila Rauten, blaue Quadrate, rote Kreise und grüne Rauten) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Gestrichelte Kurve: Kreuzkorrelation zwischen UV- und IR-Puls.

befindet sich erneut bei einer Zwischenzustandsenergie von ca. 3,9 eV, und aus Abb. 4.6 (b) lässt sich wieder eine extrem kurze Lebensdauer $\tau \leq 6$ fs entnehmen. Der obigen Diskussion für 3 ML folgend handelt es sich vermutlich entweder um einen Ag-IPS, der sich über kleinen freien Silberbereichen ausbildet, oder um einen resonant angeregten Zustand aus dem *sp*-Band des Silbersubstrats. Für einen vom Ag-Substrat stammenden Zustand würde sowohl die unveränderte energetische Position als auch die sinkende Intensität in den energieaufgelösten Spektren im Vergleich zu 3 ML passen. Der Diskussion für 3 ML folgend, könnte Zustand B aber auch ein unbesetzter NiO-Volumenzustand sein.

Die IPS-Daten für 4 ML NiO aus der Dissertation von Mario Kiel [14] unterscheiden sich fundamental von den hier vorgestellten. Dort wurden zwei Zustände bei 3,5 eV (bezeichnet mit K) und 3,74 eV (bezeichnet mit F) gefunden. Die effektive Masse des Zustands K wurde mit $0,98 m_e$ angegeben. Im Unterschied zur hier vorliegenden Arbeit wurden die Filme in [14] anders präpariert. Dort wurde zunächst Material auf das Silbersubstrat aufgebracht und dann erst nachträglich durch Heizen geordnet. Hier wurden zunächst 2 ML aufgedampft und leicht geheizt, um einen wohlgeordneten Film zu bekommen. Auf diesen wurden dann dickere Schichten gewachsen (vgl. Kapitel 3.3). Aufgrund dieses präparativen Unterschieds kann man annehmen, dass die Vier-Monolagen-Schicht aus [14] weniger gut geordnet und eventuell sogar leicht entnetzt war. Damit wäre Zustand K eventuell ein zu niedrigeren Energien verschobener Bildpotenzialzustand des Ag(001)-Substrats. Dazu würde auch die ermittelte vergleichsweise hohe Lebensdauer von 43 fs passen⁴.

⁴Die Lebensdauer des bei 3,87 eV über E_F liegenden ($n=1$)-IPS von Ag(001) wurde zu 57 ± 10 fs bestimmt [34]

Fünf und sechs Monolagen

Die mit 2PPE gewonnenen Spektren für 5 ML NiO auf Ag(001) sind in Abb. 4.7 (b) dargestellt. Interessanterweise gibt es große Unterschiede zu den bisher gezeigten Spektren für 3 und 4 ML. Zunächst fällt die hohe Anzahl von fünf verschiedenen Zuständen auf, deren Einhüllende die experimentelle Kurve ergibt. Sie folgte notwendigerweise aus dem mathematischen Fit, der angewandt wurde, um die Spektren nach den auf Seite 128 angegebenen Grundsätzen zu *jedem* Zeitversatz zwischen Pump- und Abfragestrahl beschreiben zu können. Die so ermittelten energetischen Positionen der Zustände betragen 3,66 eV (Zustand O), 3,79 eV (Zustand 1), 3,88 eV (Zustand B), 3,99 eV (Zustand 2) sowie 4,11 eV (Zustand 3). Aus den winkelaufgelösten Daten in Abb. 4.7 (a) lassen sich zudem folgende effektive Massen ermitteln: $0,537 \pm 0,056 m_e$ für Zustand O sowie $0,94 \pm 0,15 m_e$ für Zustand 2.

Die energetischen Positionen der Zustände 2 und 3 folgen unmittelbar aus den zeitaufgelösten Daten in Abb. 4.7 (b). Dagegen kann keine klare Aussage über die exakte Lage von Zustand 1 sowie Zustand B getroffen werden. Die Positionen der gestrichelt eingezeichneten Voigt-Profile ergaben sich aus der Annahme, dass Zustand B bei der gleichen Energie wie bei 3 und 4 ML auftritt. Es gibt jedoch eine alternative Möglichkeit, um die energie- und winkelaufgelösten Daten zu interpretieren: Wie in Kapitel 4.2.2 diskutiert wird, handelt es sich bei Zustand O womöglich um einen *s*- oder *sp*-artigen NiO-Volumenzustand, der auf die Oberfläche projiziert wird. In diesem Fall würde man erwarten, dass man direkt nach der Besetzung dieses Zustands eine gefüllte Parabel in den winkelaufgelösten 2PPE-Daten sehen sollte (vgl. Abb. 4.17 (b)). Daher lassen sich die Profile für Zustand 1 und Zustand B auch als Anteile dieser gefüllten Parabel verstehen.

Die Zustände 2 und 3 zeigen Lebensdauern, die im Bereich von 30–50 fs (Zustand 2) bzw. von 40–70 fs (Zustand 3) liegen⁵ (vgl. Abb. 4.7 (c)). Ähnliche Werte wurden auch für die (*n*=2)- und (*n*=3)-Bildpotenzialzustände bei 3 bzw. 4 ML gefunden. Außerdem zeigt Zustand 2 eine Dispersion, die der eines freien Elektrons entspricht. Dies rechtfertigt die Charakterisierung als Bildpotenzialzustand.

Bleibt man bei der Interpretation von Zustand O als unbesetztes *s*- oder *sp*-Band, so spiegeln die Lebensdauern, die für die Zustände 1 und B ermittelt wurden, die Relaxation von Elektronen aus höherenergetisch angeregten Anteilen dieses Bandes wider (vgl. Abb. 4.17 (c)). Diese Relaxation zum Bandboden erfolgt demnach umso schneller, je größer die Energie der angeregten Elektronen ist.

Zustand O, der bei ca. 3,7 eV liegt, besitzt eine vergleichsweise kleine effektive Masse von ca. $0,5 m_e$. Seine Lebensdauer kann nach zwei verschiedenen physikalischen Ansätzen bestimmt werden (durchgezogene bzw. gepunktete Fitfunktion in Abb. 4.7 (c) für den mit orangen Dreiecken beschriebenen Intensitätsverlauf). Zunächst wurde angenommen, dass der Zustand direkt angeregt werden konnte. Aus dem entsprechenden Fit (Gleichung (2.17)) ergibt sich die Lebensdauer des Zustands zu 33 ± 4 fs.

Eine Beschreibung der zeitaufgelösten Daten für Zustand O ist aber auch auf andere Weise möglich. Dieser alternative Zugang ist motiviert durch Ergebnisse aus der Dissertation von Mario

⁵Wie bei den IPS höherer Ordnung für 3 und 4 ML NiO/Ag(001) wurden auch hier wieder zweikomponentige Fits laut Gleichung (2.18) zur korrekten Beschreibung der Intensitätsverläufe benötigt. Die jeweils erste Komponente ist dabei wie oben sehr kurzlebig (≤ 2 fs) und beschreibt die direkte Abfrage von Elektronen von der Fermikante des Silbers. Daraus folgt unmittelbar, dass auch für 5 ML NiO das Substrat noch Einfluss auf die Messung zeigt. Die jeweilige zweite Komponente beschreibt die asymmetrische Flanke bei positivem Zeitversatz, also die Lebensdauer der IPS.

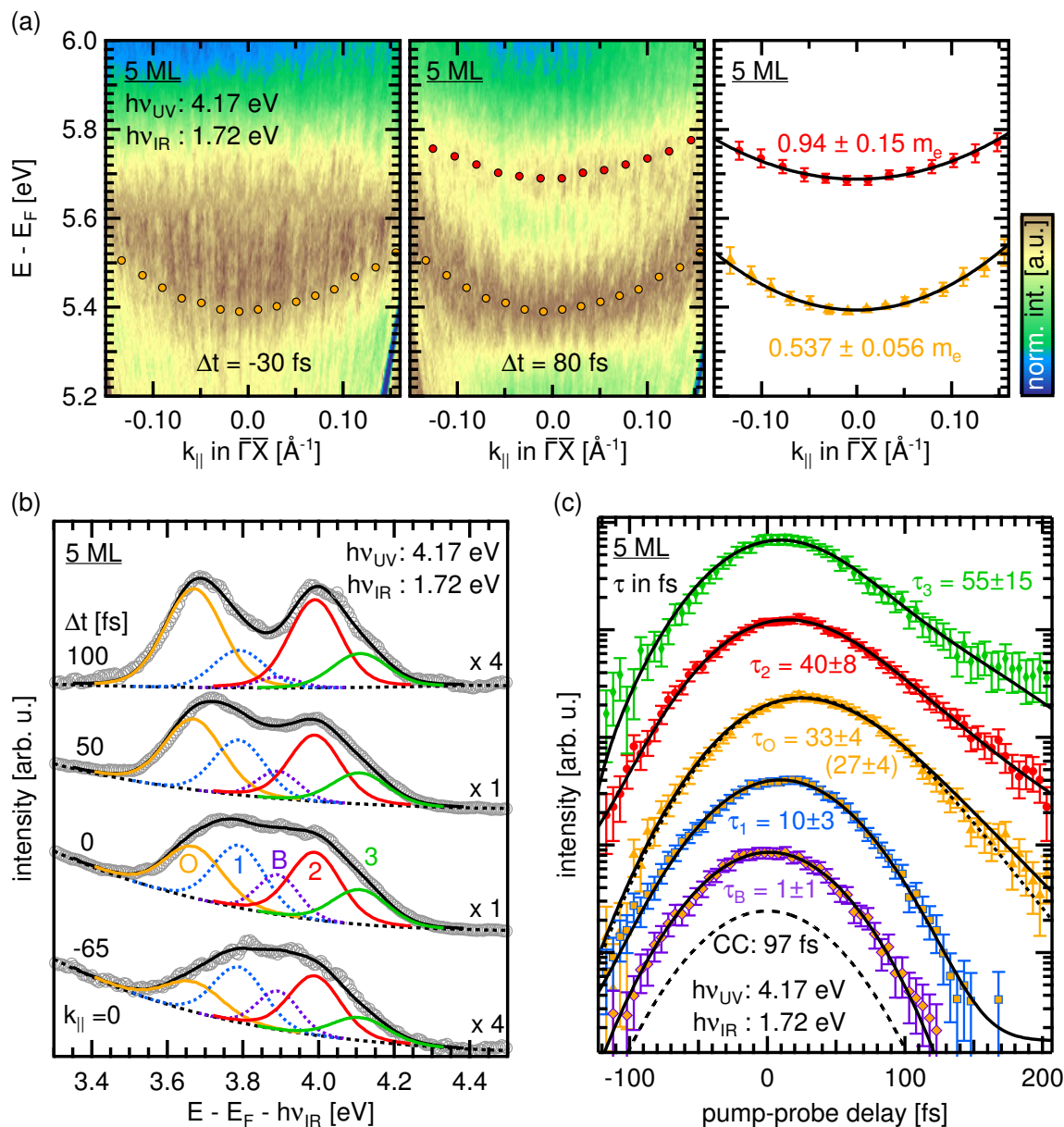


Abb. 4.7: 2PPE-Daten für 5 ML NiO auf Ag(001). (a) Winkelaufgelöste Daten bei $\Delta t = -30$ fs und $\Delta t = 80$ fs. (b) Energieaufgelöste 2PPE-Spektren bei $\Delta t = -80$ fs, $\Delta t = 0$ und 90 fs Zeitversatz (graue Kreise), an die Daten angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linie). (c) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände aus (b) in Abhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz (lila Rauten, blaue Quadrate, orange Dreiecke, rote Kreise und grüne Rauten) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Eine alternative Fitfunktion für den Zustand O ist gepunktet dargestellt. Gestrichelte Kurve: Kreuzkorrelation zwischen UV- und IR-Puls.

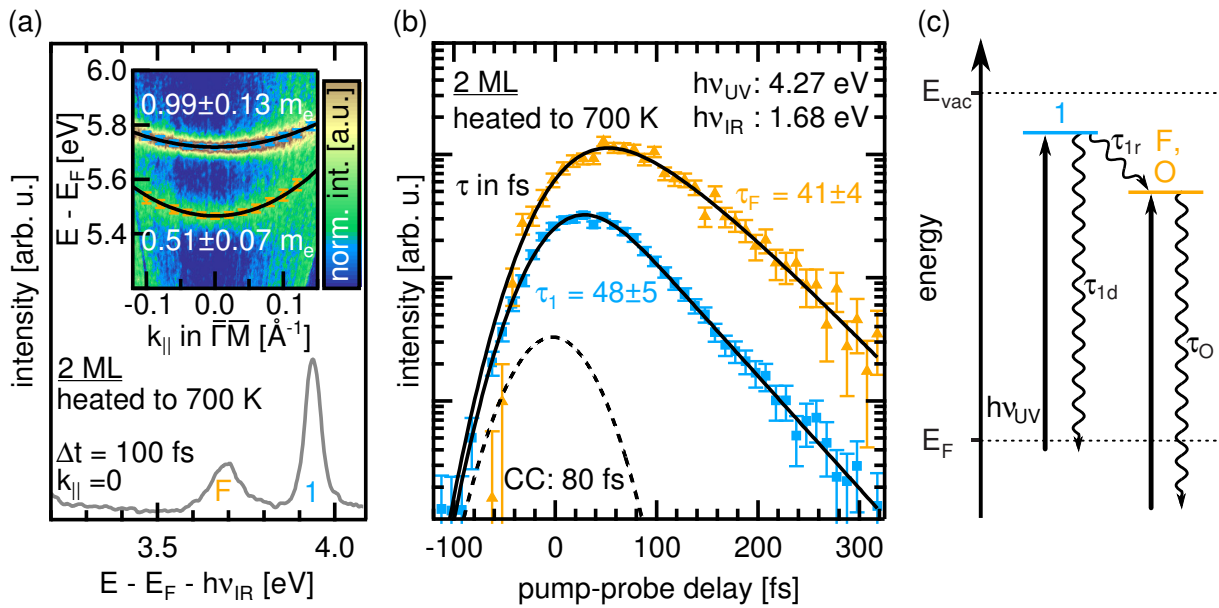


Abb. 4.8: 2PPE-Daten für auf 700 K geheizte 2 ML NiO auf Ag(001), aus [14]. (a) Energieaufgelöstes 2PPE-Spektrum für $\Delta t = 100$ fs. Inset: Winkelaufgelöste Daten (b) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände aus (a) in Anhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz (blaue Quadrate und orange Dreiecke) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Gestrichelte Kurve: Kreuzkorrelation zwischen UV- und IR-Puls. (c) Besetzungsschema der beteiligten Zustände. Während Zustand 1 nur direkt angeregt werden kann, kann der energetisch tiefer liegende Zustand F sowohl durch direkte Anregung als auch durch den Zerfall von Zustand 1 populiert werden.

Kiel [14]. Dort fand Kiel für eine auf 700 K geheizte 2 ML dicke NiO-Schicht auf Ag(001) einen mit F bezeichneten Zustand bei 3,7 eV oberhalb der Fermienergie. Die effektive Masse dieses Zustands beträgt $0,51 \pm 0,07 m_e$ (Inset in Abb. 4.8 (a)) und ist somit nahezu identisch mit der, die hier für Zustand O ermittelt wurde. Mario Kiel konnte weiterhin zeigen, dass Zustand F nicht nur direkt aus einem besetzten Zustand unterhalb des Fermienergielevel populiert wurde, sondern auch durch den Zerfall eines energetisch höherliegenden Zustands (Abbildungen 4.8 (b) und (c)).

Aufgrund ähnlicher Energiepositionen und der nahezu gleichen effektiven Masse kann man davon ausgehen, dass Zustand F aus [14] und der hier gefundene Zustand O identisch sind. Das würde bedeuten, dass ein Zwei-Monolagen-NiO-Film nach Heizen auf 700 K aufreißt und Inseln von mindestens 5 ML Dicke auf dem Substrat bildet. Derartig massive Umordnungen nach Heizen des Films wurden auch von Stephan Großer mit STM beobachtet [13].

Die zeitlich abfallende Intensität des Zustands O lässt sich, ähnlich wie bei Zustand F für die geheizte 2 ML-Schicht, auch für die hier untersuchten 5 ML NiO auf Ag(001) mit einer Kombination aus direkter und indirekter Besetzung analog zu Gleichung (2.21) beschreiben. Dies zeigt die gepunktete Fitfunktion in Abb. 4.7 (c). Sie ist kaum von der durchgezogenen Fitfunktion zu unterscheiden und liefert im Rahmen der Messgenauigkeit eine ähnlich gute Übereinstimmung mit den zeitaufgelösten Daten. Für die Simulation wurde davon ausgegangen, dass Zustand O nicht nur direkt, sondern auch indirekt aus Zustand 1 besetzt wurde (vgl. Schema in Abb. 4.8 (c)). Der Fit ergab eine Anregung von Zustand O, die zu 50 % direkt und zu 50 % aus dem Zerfall von Zustand 1 zustande kam. Die Lebensdauer des Zustands O ist mit 27 ± 4 fs etwas kürzer als die, die unter Annahme einer ausschließlich direkten Besetzung ermittelt wurde.

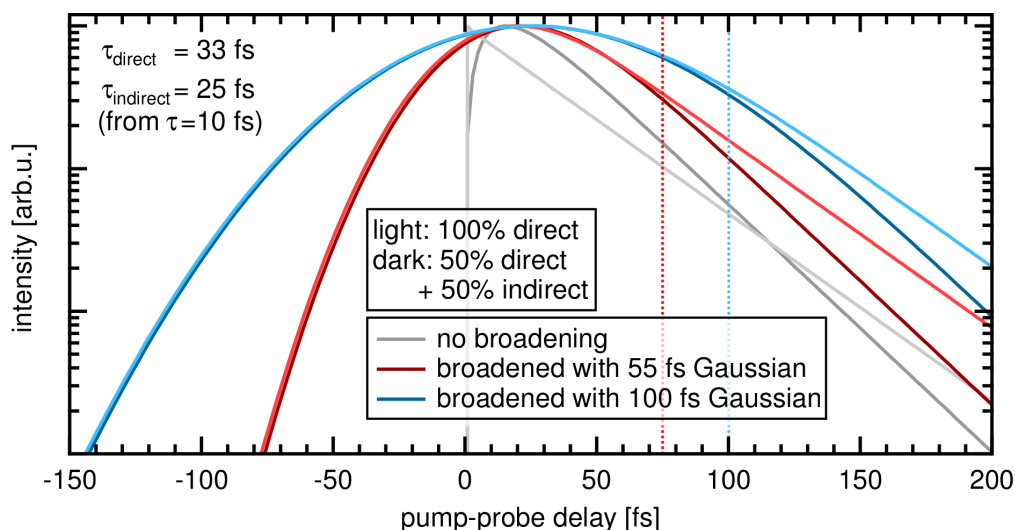


Abb. 4.9: Simulierte Zerfallskurven für einen 33 fs lebenden, direkt besetzten Zustand (helle Farben) sowie einen zu 50% aus einem 10 fs lebenden Zustand und zu 50% direkt besetzten Zustand (dunkle Farben). Die unverbreiterten Kurven sind grau dargestellt. Rot: Verbreiterung mit einem 55 fs (FWHM) Gaußprofil, blau: Verbreiterung mit einem 100 fs (FWHM) Gaußprofil.

Die Kreuzkorrelation zwischen den Laserstrahlen war hier mit 96 fs vergleichsweise groß, so dass die Zeitauflösung im Experiment entsprechend gering war. Um den Einfluss der Breite der Kreuzkorrelation abschätzen zu können, wurden verschiedenen Simulationen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 4.9 zusammengefasst sind. Zum einen sind Zerfallskurven für einen direkt besetzten Zustand mit $\tau_{\text{direct}} = 33$ fs Lebensdauer dargestellt (helle Farben). Zusätzlich dazu wurden Zerfallskurven unter der Annahme simuliert, dass ein Zustand mit $\tau_{\text{indirect}} = 25$ fs Lebensdauer zu 50 % direkt und zu 50 % indirekt über einen Zustand mit 10 fs Lebensdauer besetzt wird (dunkle Farben). Die mathematische Beschreibung ist in Kapitel 2.3.2 ausgeführt. Durch den experimentellen Messprozess kommt es zu einer Verbreiterung der Zerfallskurve, in die die Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Abfragepuls direkt mit eingeht. Für eine Abschätzung der Genauigkeit für Messungen mit zeitlich (relativ) kurzen oder langen Laserpulsen sind in Abb. 4.9 jeweils zwei Fälle dargestellt: die Faltung der Zerfallskurven mit einer 55 fs breiten Gaußfunktion (rote Kurven, kurze Pulse) sowie mit einer 100 fs breiten Gaußfunktion (blau, lange Pulse).

Zunächst sind für die unverbreiterten Kurven (grau) die beiden unterschiedlichen Anstiege ab ca. 40 fs Zeitversatz zu erkennen. Im Fall einer Messung mit kurzen Laserpulsen (Kreuzkorrelation von 55 fs zwischen Pump- und Abfragestrahl) ist bereits ab ca. 75 fs Zeitversatz zu unterscheiden, ob es sich um einen direkt besetzten oder einen indirekt besetzten Zustand handelt (rot gepunktete senkrechte Linie). Der unterschiedlich starke Abfall der Signale liefert einen klar unterschiedlichen Verlauf bei höheren Zeitversätzen. Für eine Messung mit langen Pulsen (100 fs Kreuzkorrelation) gilt dies erst für einen Versatz zwischen Pump- und Abfragestrahl von ca. 100 fs (blau gestrichelte senkrechte Linie). Dennoch sind die Kurven *im Verlauf* ebenso deutlich zu unterscheiden wie für eine Messung mit kurzen Pulsen. Die Unterscheidbarkeit setzt jedoch zu einem späteren Zeitpunkt ein. Man sollte daher bei langen Pulsen zu ausreichend hohem zeitlichen Versatz hin messen.

Für sechs Monolagen NiO auf Ag(001) sind in Abb. 4.10 zwei verschiedene Datensätze dar-

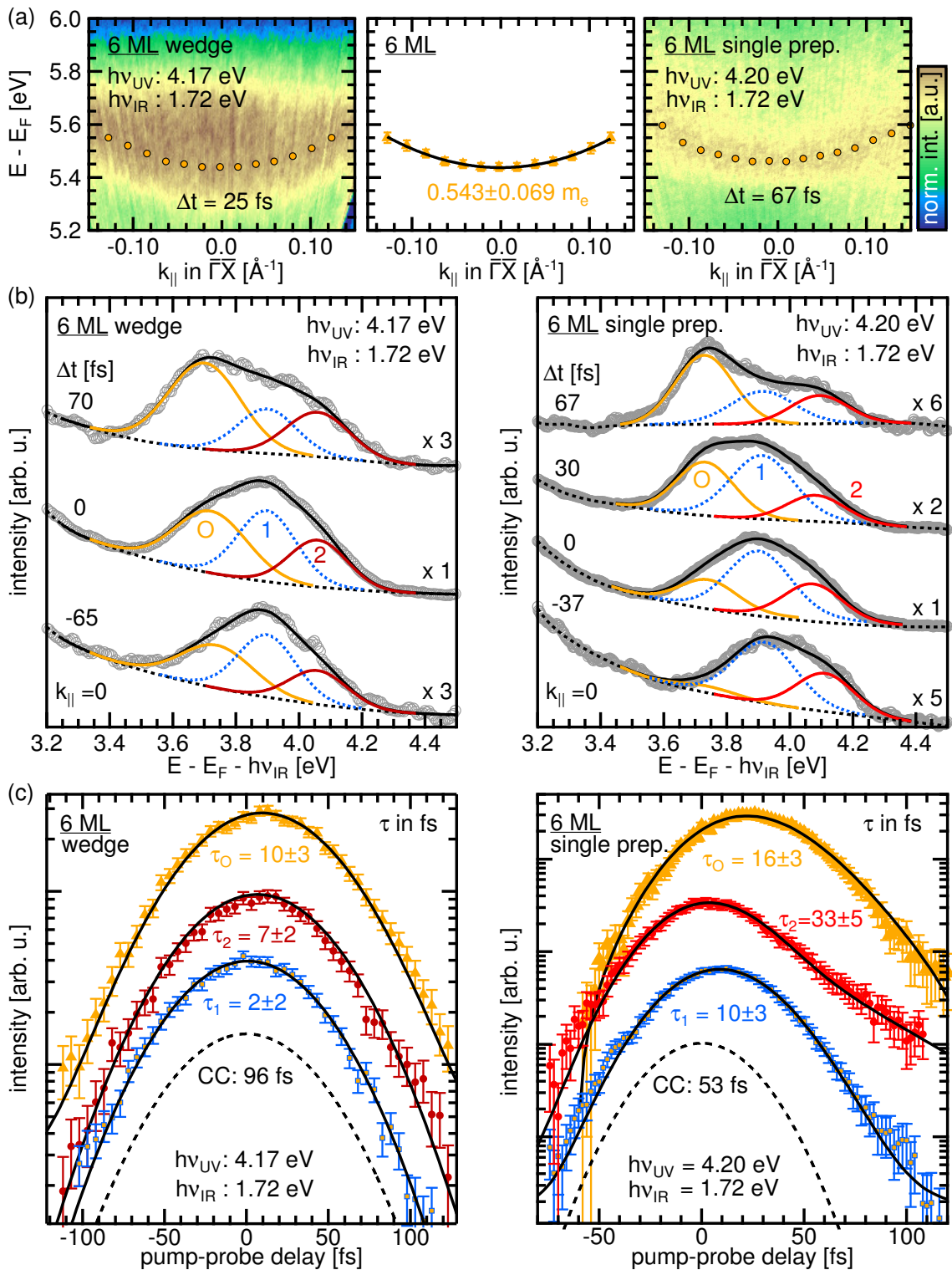


Abb. 4.10: 2PPE-Daten für 6 ML NiO auf Ag(001), links für die aus einer Keilpräparation gewonnenen Daten, rechts für eine Einzelpräparation. (a) Winkelaufgelöste Daten bei $\Delta t = 25$ fs und $\Delta t = 67$ fs. (b) Energieaufgelöste 2PPE-Spektren bei verschiedenen Zeitversätzen Δt (graue Kreise), an die Daten angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linien). (c) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände aus (b) in Abhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz (orange Dreiecke, blaue Quadrate und rote Kreise) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Gestrichelte Kurven: Kreuzkorrelation zwischen UV- und IR-Puls.

gestellt. Die Ergebnisse aus der oben beschriebenen Keilpräparation sind links abgebildet, während rechts die Daten aus einer Einzelpräparation gezeigt sind. In beiden Messungen finden sich im Vergleich zu 5 ML NiO statt fünf verschiedener Zuständen nur noch drei Zustände bei den Energiepositionen 3,7 eV, 3,9 eV sowie 4,1 eV oberhalb der Fermienergie. Unter Zuhilfenahme der winkelaufgelösten Daten aus Abb. 4.10 (a) kann man für beide Präparationen einen stark dispergierenden Zustand mit einer effektiven Masse von $0,543 \pm 0,069 m_e$ erkennen (orange dargestellt). Es handelt sich hierbei um den bereits für 5 ML gefundenen Zustand O. Der in Abb. 4.10 (b) rot markierte Zustand 2 kann dagegen nicht eindeutig identifiziert werden, da seine Dispersion in den winkelaufgelösten Daten nicht deutlich genug sichtbar war. Entweder handelt es sich um einen Bildpotenzialzustand (vgl. auch 5 ML) oder um einen NiO-Volumenzustand. Der gestrichelt eingezeichnete Zustand 1 kann wie bei 5 ML als höherenergetischer Anteil des projizierten Zustands O interpretiert werden.

Die Intensitätsverläufe der Zustände 1, 2 und O aus zeitaufgelösten 2PPE-Messungen sind in Abb. 4.10 (c) dargestellt. Man erkennt fundamentale Unterschiede für die beiden Präparationen. Während bei der Keilpräparation alle Zustände eine Lebensdauer von ≤ 10 fs aufweisen (links), liegen die für die Einzelpräparation gefundenen Lebensdauern der Zustände (rechts) im Bereich derjenigen, die schon für 5 ML gefunden wurden. Dies kann präparative Gründe haben. Der NiO-Keil (Daten links) wurde nicht höher als 510 K geheizt, um die dünnen Schichtanteile des Keils nicht zu zerstören. Die 6 ML aus der Einzelpräparation (Daten rechts) wurden dagegen auf mehr als 620 K geheizt. Dies führte offensichtlich zu einer besseren Ordnung des einzeln präparierten 6 ML-Films. Das heißt, hier dürften weniger Fehlstellen und Stufenkanten vorliegen, was zu längeren Lebensdauern der Zustände führt [22, 82, 104, 105]. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Messung am NiO-Keil eine nicht-homogene Schichtdicke mit zwar nominell 6 ML, aber eben auch mit Anteilen von 5 und/oder 7 ML NiO untersucht wurde. Andererseits ist es ebenso möglich, dass aufgrund der hohen Heiztemperatur der Film bei der Einzelpräparation entnetzt und die lokale Bedeckung somit größer als 6 ML ist. Dies würde auch den Intensitätsverlauf für den ($n=2$)-IPS aus der Einzelpräparation erklären, der nur mit einem zweikomponentigen Fit mit einer kurzlebigen (≤ 2 fs) und einer langlebigen Komponente beschrieben werden konnte: Die kurzlebige Komponente weist auf Elektronen hin, die von der Fermikante des (freiliegenden) Substrats direkt abgefragt wurden. Offensichtlich existiert auch für 6 ML-Schichten eine starke Abhängigkeit der Zustandslebensdauern von der Art der Filmpräparation. Für eine abschließende Diskussion dieses Sachverhalts sind weiterführende Experimente nötig, die systematisch Umlagerungsprozesse von NiO-Schichten ≥ 6 ML in Abhängigkeit von der Probenheiztemperatur untersuchen.

Der zweite große Unterschied zwischen Keil- und Einzelpräparation zeigt sich für die zeitaufgelösten Messungen für Zustand O. Beim Keil kann die Lebensdauer aus einem einkomponentigen Fit (Gleichung (2.17): direkte Besetzung, keine Beteiligung anderer Zustände), der die Daten sehr gut beschreibt, extrahiert werden. Für die Einzelpräparation konnte der zeitliche Intensitätsverlauf nur simuliert werden für eine zu 100 % *indirekte* Besetzung des Zustands O aus dem 10 fs lebenden Zustand 1 (vgl. Gleichung (2.21) sowie Abb. 4.8 (c)). Aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer des Zustands 1 für die Keilpräparation ist es jedoch ebenso möglich, dass der Zustand O auch dort nur indirekt besetzt werden konnte. Ein sofortiger Zerfall des Zustands 1 in den Zustand O würde entsprechend der Gleichungen (2.21) und (2.17) die gleiche Zeitabhängigkeit der Intensität aufweisen wie bei einer direkten Anregung.

Sieben bis neun Monolagen

Die energieaufgelösten 2PPE-Spektren für sieben, acht und neun Monolagen NiO (Abbildungen 4.11 (a) und 4.12 (a) bzw. (c)) weisen große Ähnlichkeiten auf. Ein in allen Spektren dominanter Zustand 1 befindet sich bei 3,91 eV, 3,90 eV bzw. 3,85 eV (blau gekennzeichnet). Zudem gibt es ein Nebenmaximum bei höheren Zwischenzustandsenergien von 4,10 eV, 4,09 eV bzw. 4,10 eV (rot, 2). Aus der hohen Übereinstimmung der Spektren für 7–9 ML NiO/Ag(001) lässt sich schlussfolgern, dass es mit wachsender Schichtdicke zu einer Etablierung der elektronischen Struktur des NiO-Filmes kommt. Dies wird in Kapitel 4.2.2 eingehend diskutiert.

Für 7 ML ist der oben diskutierte Zustand O noch sichtbar und im Vergleich zum Zustand O bei 6 ML um 50 meV zu einer geringeren Energie von 3,65 eV verschoben. Die Lebensdauer des Zustands O beträgt 5 ± 3 fs (Abb. 4.11 (b)) und ist somit gerade noch halb so groß wie bei 6 ML Schichtdicke. Offenbar gibt es entweder mit wachsender Schichtdicke zusätzliche Zerfallskanäle, über die die Elektronen aus dem Zustand relaxieren können, oder die Abnahme der Lebensdauer hängt mit der Verschiebung der energetischen Lage des Zustands O zusammen (vgl. Diskussion in Kapitel 4.2.2).

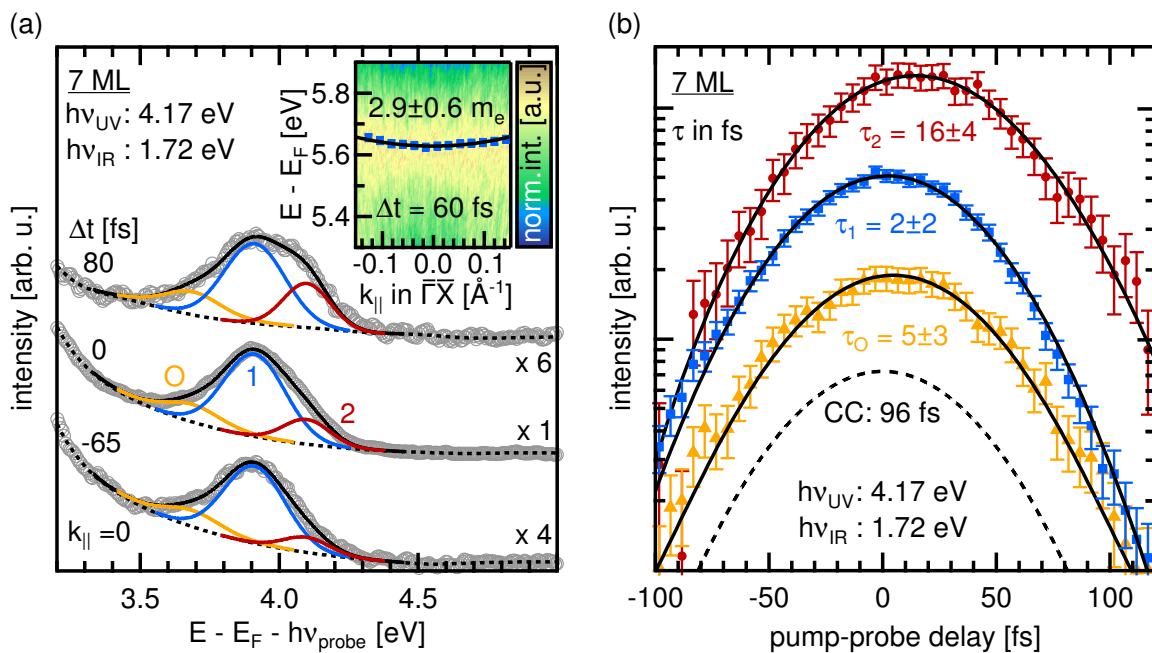


Abb. 4.11: 2PPE-Daten für 7 ML NiO auf Ag(001). (a) Energieaufgelöste 2PPE-Spektren bei $\Delta t = -65$ fs, $\Delta t = 0$ und 90 fs Zeitversatz (graue Kreise), an die Daten angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linie). Inset: Winkelauflöste Daten bei $\Delta t = 60$ fs (graue Kreise), an die Daten angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linie). (b) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände aus (a) in Abhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz (orange Dreiecke, blaue Quadrate und rote Kreise) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Gestrichelte Kurve: Kreuzkorrelation zwischen UV- und IR-Puls.

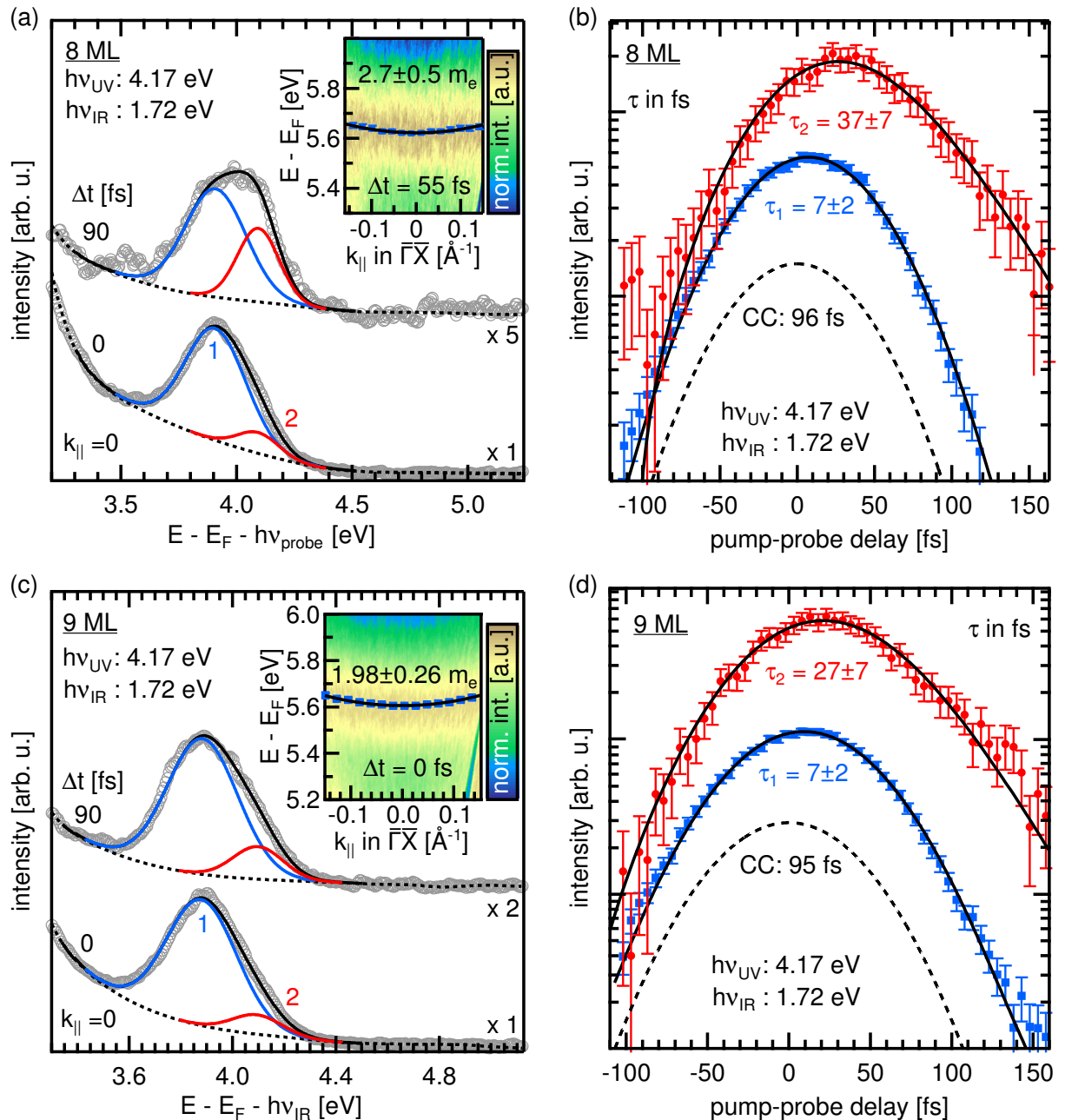


Abb. 4.12: 2PPE-Daten für 8 und 9 ML NiO auf Ag(001). (a) und (c) Energieaufgelöste 2PPE-Spektren bei $\Delta t = 0$ und $\Delta t = 90$ fs Zeitversatz (graue Kreise), an die Daten angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linie). Inset: Winkelaufgelöste Daten. (b) und (d) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände aus (a) bzw. (c) in Abhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz (blaue Quadrate und rote Kreise) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Gestrichelte Kurve: Kreuzkorrelation zwischen UV- und IR-Puls.

Die in den Abbildungen 4.11 (a) sowie 4.12 (a) und (c) blau bzw. rot gekennzeichneten Zustände 1 und 2 werden im Folgenden als NiO-Volumenzustände bezeichnet. Vergleicht man die Dispersion des NiO-Zustands 1, so stellt man einen abnehmenden Verlauf von $2,92 \pm 0,60$ m_e für 7 ML über $2,70 \pm 0,50$ m_e für 8 ML zu $1,98 \pm 0,26$ m_e für 9 ML fest. Dagegen nimmt die Lebensdauer von 2 fs auf 7 fs zu (Abbildungen 4.11 (b) sowie 4.12 (b) und (d)). Erklärt wird dieser Sachverhalt durch eine nachlassende Hybridisierung des NiO-Volumenzustands mit einem NiO-IPS, die zu einer abnehmenden effektiven Masse und einer höheren Lebensdauer führt. Dies wird für alle Schichtdicken in einer Zusammenschau ausführlich im folgenden Kapitel 4.2.2 erläutert.

Die ermittelten Lebensdauern für Zustand 2 betragen 16 ± 7 fs, 37 ± 7 fs und 27 ± 7 fs für sieben, acht und neun Monolagen und folgen keinem einheitlichen Verlauf. Dies liegt vermutlich ebenfalls an einer unterschiedlich starken Kopplung zwischen unbesetzten Oxidzustände und Bildpotenzialzuständen.

Ein Vergleich mit den Daten für 8 ML aus der Dissertation von Mario Kiel [14] liefert eine sehr gute Übereinstimmung. Auch dort wurden zwei Zustände bei 3,9 eV und 4,1 eV gefunden, deren Lage mit der hier analysierten Zustände exakt übereinstimmt. Auch die ermittelten Lebensdauern sind ähnlich: in [14] betragen sie 9 ± 3 fs bzw. 50 ± 15 fs und entsprechen damit innerhalb des Fehlers den in dieser Arbeit gefundenen.

4.2.2 Bildpotenzial- und Oxidzustände

Zusammenfassende Darstellung

Nachdem die 2PPE-Daten zu Bildpotenzialzuständen von dünnen NiO-Filmen auf Ag(001) im letzten Kapitel vorgestellt wurden, soll im Folgenden detailliert auf die Ausbildung der elektronischen Struktur im Schichtdickenbereich von drei bis neun Monolagen eingegangen werden. Dazu findet sich in Abb. 4.13 eine Zusammenstellung der energieaufgelösten 2PPE-Spektren für alle gemessenen Bedeckungen, wobei insbesondere der Bereich zwischen 3,5 und 4,5 eV oberhalb der Fermienergie betrachtet wird. Der Charakter der einzelnen Zustände wurde folgendermaßen farblich hervorgehoben:

- Bildpotenzialzustände mit den Quantenzahlen $n=1$, $n=2$ und $n=3$ sind blau, rot und grün markiert. Zustände, die eher NiO-Volumenzuständen entsprechen, werden in dunkleren Farben dargestellt.
- Ein extrem kurzlebiger Zustand B, der für Bedeckungen von 3-5 ML bei etwa 3,9 eV oberhalb E_F auftritt, ist lila gekennzeichnet. Sein Charakter ist allerdings noch nicht vollständig geklärt. Es handelt sich entweder um einen weiteren Bildpotenzialzustand, der sich über unbedeckten Ag-Bereichen auf der Probe ausbildet, oder um einen resonant angeregten Zustand aus dem Silber-*sp*-Band. Ebenfalls möglich ist, dass dieser Zustand ein unbesetzter NiO-Volumenzustand ist.

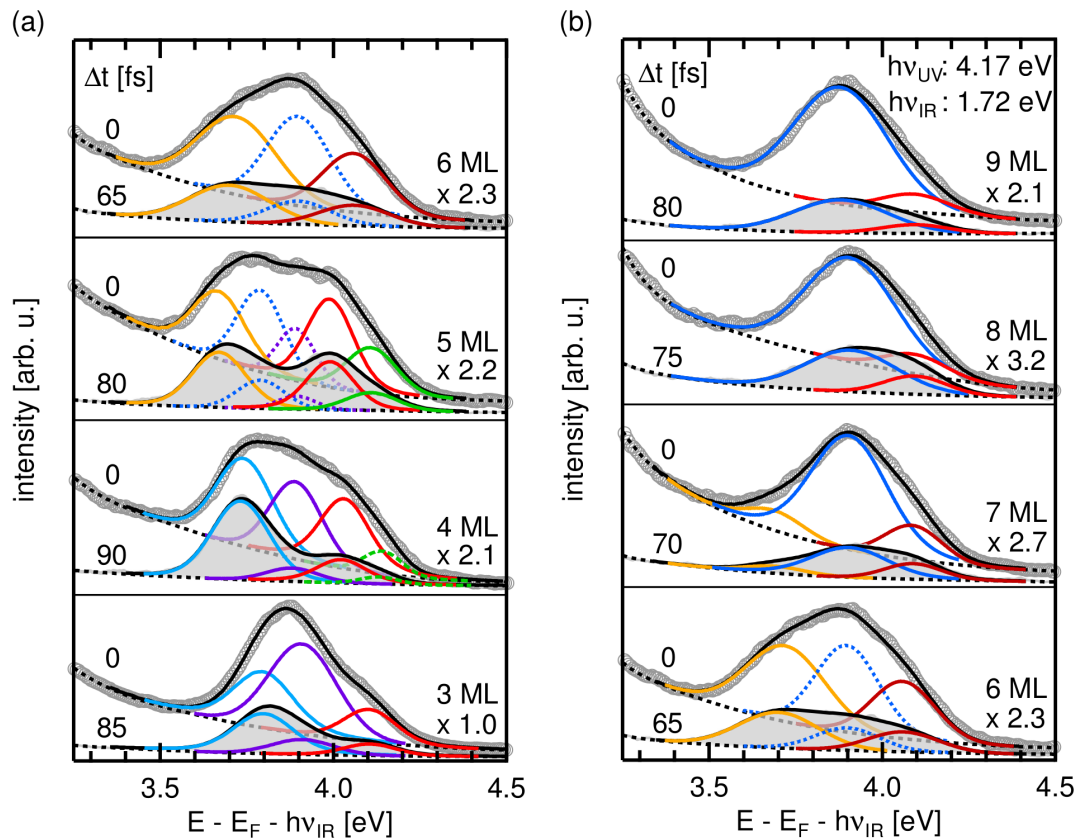


Abb. 4.13: Überblick über alle gefundenen Zustände im Bereich zwischen 3,5 und 4,5 eV oberhalb der Fermienergie für verschiedene Bedeckungen NiO auf Ag(001) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Aufgetragen sind energieaufgelöst Spektren für (a) 3–6 ML und (b) 6–9 ML für jeweils $\Delta t = 0$ und $\Delta t \geq 60$ fs. Die Spektren bei $\Delta t = 0$ sind auf das Maximum für 3 ML bei $\Delta t = 0$ normiert. Alle Spektren für $\Delta t \geq 60$ fs sind innerhalb einer Bedeckung maßstabsgetreu dargestellt. Von sämtlichen Daten wurde der Einzelfarben-Untergrund abgezogen. Weitere Details im Text.

- Orange eingefärbt sind Profile für einen Zustand O mit einer sehr kleinen effektiven Masse um $0,54 m_e$. Er tritt für Bedeckungen von 5–7 ML NiO auf Ag(001) auf. Der Charakter dieses Zustands wird nachfolgend ausführlich diskutiert werden.
- Für 5 und 6 ML sind Zustände teilweise gestrichelt eingezeichnet. Für ihre Charakterisierung gibt es zwei mögliche Alternativen (vgl. Diskussion zum Zustand O).

Verfolgt man als erstes die Intensitätsanteile des lila markierten Zustands B bei etwa 3,9 eV mit wachsender Schichtdicke, so erkennt man, dass er für 3 ML zunächst das Spektrum bei $\Delta t = 0$ dominiert. Für vier Monolagen sind bei $\Delta t = 0$ die Intensitäten des (n=1)- und (n=2)-IPS sowie die des Zustands B gleichermaßen am Gesamtspektrum beteiligt. Bei fünf Monolagen nimmt der Anteil von Zustand B an der Gesamtintensität weiter ab.

Aufgrund des oben beschriebenen Verhaltens liegt die Vermutung nahe, dass Zustand B vom Silbersubstrat herrührt. Durch die zunehmende Bedeckung des Substrats durch den wachsenden Oxidfilm kann er weniger gut angeregt werden. Mögliche Zustände, die vom Ag-Substrat her-

rühren können, sind zum einen Bildpotenzialzustände⁶. Im Vergleich zu den (n=1)-Bildpotenzialzuständen von NiO ist das Signal des (n=1)-IPS von Ag(001) in den Messungen ca. 150 mal höher. Nimmt man dies als Maß, so ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis von Zustand B und den (n=1)-IPS der NiO-Filme eine ungefähre Abschätzung, wieviel freie Ag-Bereiche auf der Oberfläche noch vorliegen. Die Werte betragen weniger als ein Prozent für 3 ML und weniger als 0,5 % für 5 ML.

Zum anderen könnte Zustand B resonant aus dem besetzten Silber-*sp*-Band angeregt worden sein [14]. Eine derartige Bandanregung ist bei den verwendeten Photonenenergien jedoch erst in der Nähe des L-Punktes innerhalb der fcc-Brillouinzone des Ag-Substrats möglich. Für einen experimentellen Nachweis dieser Anregung bei $k_{||} = 0$ wäre somit eine Rückfaltung des \bar{X} -Punkt auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouin-Zone von Ag(001) nötig. Dies ist jedoch für homogene Schichten von 2 und 3 ML nicht zu erwarten, da hier eine für die Rückfaltung nötige (2×1)-Überstruktur fehlt. Sollte es sich bei Zustand B also um einen resonant angeregten Ag-Zustand handeln, so müssten die NiO-Filme auch für nominell 3 ML lokal Dicken von entweder einer oder bereits 4 ML aufweisen⁷.

Desweiteren ist auch denkbar, dass es sich bei Zustand B um einen unbesetzten NiO-Volumenzustand handelt. Dagegen würde allerdings sprechen, dass für niedrige Bedeckungen kein Zustand im interessierenden Energiebereich von 3,5–4,5 eV mit Rastertunnelspektroskopie nachgewiesen werden konnte [13].

Es ist nach den obigen Ausführungen am wahrscheinlichsten, dass Zustand B ein Bildpotenzialzustand des Ag-Substrats ist. Für eine sichere Bestimmung des Charakters von Zustand B sind weitere Experimente mit einer hinreichend großen Variation der Photonenenergien für Pump- und Abfragestrahl nötig. Dies würde zeigen, ob eine resonante Anregung aus besetzten, dispergierenden Ag-Zuständen erfolgt. Interessant wäre auch, NiO-Schichten von 3–5 ML auf Ag(001) schrittweise zu hohen Temperaturen zu heizen, um zu sehen, ob sich am Intensitätsverhältnis von Zustand B und Zustand 1 Änderungen ergeben. Sollte Zustand B tatsächlich ein silberinduzierter Zustand sein, würde man einen Anstieg des Signals mit steigender Heiztemperatur erwarten, da bei hohen Proben Temperaturen Umlagerungsprozesse auf der Oberfläche stattfinden und zunehmend mehr Silber freiliegt [13].

Die Intensitätsabnahme von Zustand B mit steigender Bedeckung rechtfertigt, dass der Zustand, der für 7–9 ML bei einer Energie um 3,9 eV über E_F auftritt, als neu auftretender NiO-Volumenzustand 1 charakterisiert wird. Zwar ist seine Lebensdauer ebenfalls extrem klein (vgl. Abb. 4.14), aber seine Intensität trägt maßgeblich zum Gesamtspektrum für 7–9 ML bei $\Delta t = 0$ und bei $\Delta t \geq 70$ fs bei.

Weiterhin ist aus Abb. 4.13 das abrupte Auftreten des orange markierten Zustand O ab 5 ML NiO auf Ag(001) gut ersichtlich. Schon bei $\Delta t = 0$ ist sein Intensitätsanteil am Gesamtspektrum hoch, für $\Delta t = 85$ fs dominiert er gemeinsam mit dem (n=2)-IPS. Für 6 ML nimmt diese Dominanz ab, für 7 ML ist Zustand O gerade noch sichtbar und für höhere Bedeckungen ist er nicht mehr nachweisbar.

Nach dem Verschwinden von Zustand O ähneln sich die energieaufgelösten 2PPE-Spektren sehr stark (4.13 (b)). Wesentliche Änderungen ergeben sich noch aus den unterschiedlichen

⁶Der (n=1)-IPS von Ag wurde bei einer Energie von 3,87 eV über der Fermienergie gefunden. Damit würde seine energetische Lage in etwa mit der von Zustand B übereinstimmen.

⁷vgl. Kapitel 4.1: Dort wurden (2×1)-Überstrukturen für die erste Monolage NiO/Ag(001) (aufgrund der quasi-hexagonalen Filmrelaxation) sowie für mehr als 4 ML gefunden (magnetische Überstruktur aufgrund der AFMII-Ordnung).

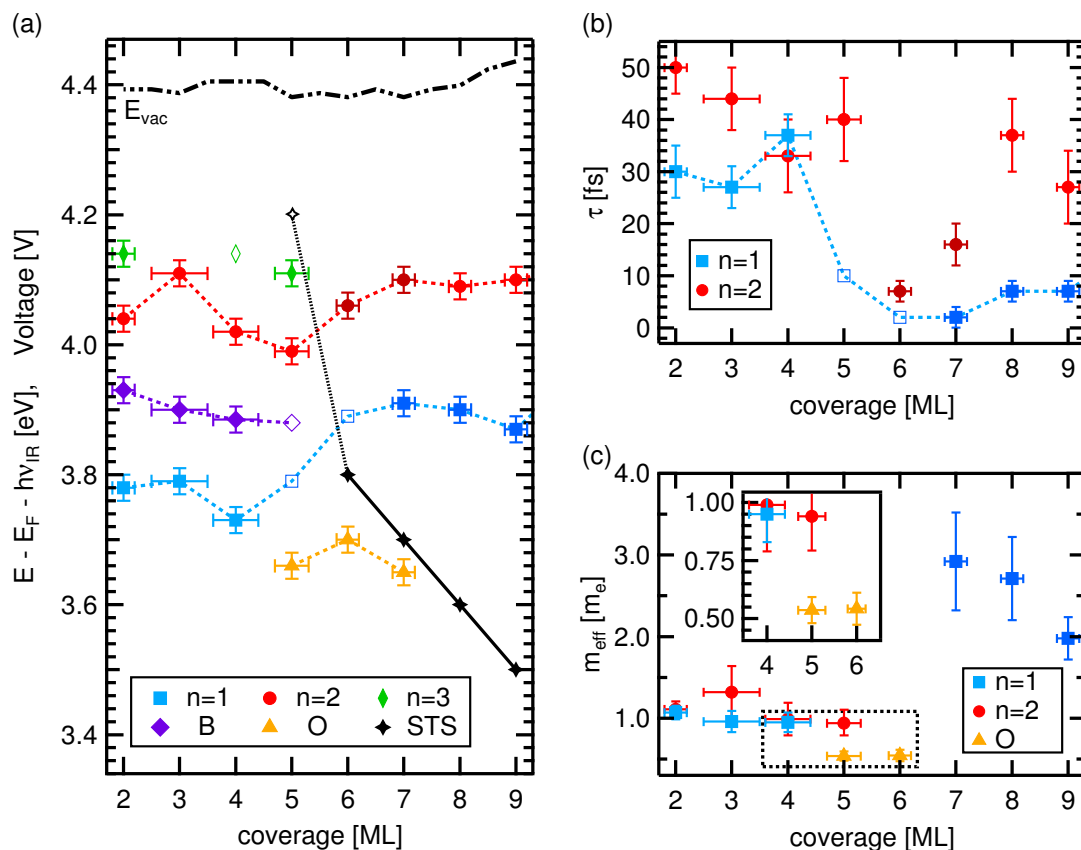


Abb. 4.14: Bildpotenzialzustände von NiO-Filmen auf Ag(001): Zusammenfassung aller gefundenen (a) Zwischenzustandsenergien, (b) Lebensdauern und (c) effektiven Massen in Abhängigkeit von der Bedeckung inklusive der Daten für 2 ML aus [14]. Der Charakter der Zustände ist farblich und mit verschiedenen Symbolen codiert und aus den Legenden der Graphen zu entnehmen (vgl. auch Seite 50). Zusätzlich sind in (a) das Vakuumniveau E_{vac} sowie die Positionen von Zuständen, die mit Rastertunnelspektroskopie gefunden wurden (schwarze Sterne, [13]), eingetragen.

Anteilen von Zustand 2. Dagegen sind die elektronischen Unterschiede zwischen 3 und 6 ML Bedeckung enorm groß (Abb. 4.13 (a)). Dies bedeutet, dass die elektronische Struktur des NiO-Films zunächst stark bedeckungsabhängig ist (3–6 ML) und ab etwa sieben Monolagen Filmdicke stabil wird bzw. sich zunehmend den elektronischen NiO-Volumeneigenschaften annähert. Die starke Bedeckungsabhängigkeit für niedrige Schichtdicken lässt sich intuitiv aus dem Verhältnis zwischen Grenzfläche und NiO-Volumen verstehen: je dünner die NiO-Schicht ist, desto stärker beeinflusst das Substrat die Eigenschaften des Films. Mit zunehmender Dicke sinkt der Anteil der Grenzfläche am Gesamtsystem und die (dicken) NiO-Filme zeigen eher den Charakter eines Einkristalls. Dies wurde für die atomare Struktur der NiO-Schichten bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert: zwischen fünf und sechs Monolagen lässt der Einfluss der Ag-NiO-Grenzfläche nach, und die (komprimierten) NiO-Filme beginnen zur Gitterkonstante des NiO-Volumekristalls zu relaxieren.

In Abb. 4.14 sind jeweils die ermittelten bedeckungsabhängigen Energiepositionen der Zustände, das Vakuumniveau sowie Lebensdauern und effektive Massen für die Zustände 1 und 2 sowie für Zustand O aufgetragen. Zusätzlich dazu wurden im Graph aus Abb. 4.14 (a) die mit STS gefundenen Positionen für Oxid-Zustände angegeben [13]. Die ungefüllten Symbole

markieren jeweils Energiepositionen und Lebensdauern von Zuständen, deren Charakter auf unterschiedliche Weise interpretiert werden kann.

Alle drei Graphen weisen abrupte Änderungen in mindestens einem der dargestellten Parameter für eine Schlüsselbedeckung zwischen fünf und sechs Monolagen NiO auf:

- Die inelastische Lebensdauer des Zustands 1 nimmt abrupt von Werten um die 30–40 fs für zwei bis vier Monolagen auf Werte < 10 fs für höhere Bedeckungen ab.
- Gleichzeitig kommt es zwischen vier und sieben Monolagen zu einem enormen Anstieg der effektiven Masse des Zustands 1 von etwa einer auf etwa drei freie Elektronenmassen. Für höhere Bedeckungen nimmt die effektive Masse langsam wieder ab.
- Ab fünf Monolagen wurden mit STS für Tunnelspannungen zwischen 3,4 und 4,3 Volt unbesetzte NiO-Zustände gefunden, deren Position mit zunehmender Schichtdicke zu kleineren Tunnelspannungen verschiebt. Für Bedeckungen ≤ 4 ML NiO konnten mit STS keine unbesetzten Zustände im untersuchten Energieintervall nachgewiesen werden.
- Ab fünf Monolagen tritt Zustand O auf und verschwindet nach sieben Monolagen wieder.

Hybridisierung der Bildpotenzialzustände

Im Folgenden wird ein Modell vorgestellt, das die beobachteten Sachverhalte erklären kann. Dabei werden die Bildpotenzialzustände vor der Oberfläche als Sonden verstanden, mithilfe derer sich Volumenzustände nachweisen lassen.

Güdde et al. konnten in 2PPE-Experimenten an Edelmetalloberflächen sowie an Edelgasen auf Metalloberflächen nachweisen, dass die Lebensdauern der Bildpotenzialzustände solcher Systeme stark von ihrer energetischen Lage abhängen [106]. Befindet sich ein IPS in der Mitte einer Bandlücke, so besitzt er eine hohe Lebensdauer. Seine Wellenfunktion kann kaum in das Substratvolumen eindringen, sondern wird stark gedämpft. Dies ändert sich, wenn sich die Lage des IPS hin zur Bandkante verschiebt. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein IPS-Elektron im Volumen aufhalten kann, erhöht sich drastisch. Daher wird eine Kopplung zwischen Volumen- und Bildpotenzialzuständen sehr wahrscheinlich, was zu einer bedeutend niedrigeren Lebensdauer des Bildpotenzialzustands führen kann. Die diesen Sachverhalt beschreibende Theorie ist unter dem Namen *bulk penetration approximation* bekannt [84]. Kernannahme dieses Modells ist, dass die Lebensdauer τ eines Zustands invers proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte p , die Zustandswellenfunktion im Volumen zu finden, ist:

$$p = \int_0^{-\infty} |\Psi(z)|^2 dz, \quad (4.4)$$

$$\tau = \frac{\hbar}{p\Gamma_B}.$$

$\Psi(z)$ ist hierbei die Wellenfunktion eines Bildpotenzialzustands normal zur Oberfläche, Γ_B beschreibt die empirisch gefundene Linienbreite des beteiligten Volumenzustands. Es wird demnach davon ausgegangen, dass die Wellenfunktion eines Zustands mit hoher Lebensdauer nur wenig in das Volumen eintaucht. Umgekehrt lässt sich aus Gleichung (4.4) ableiten, dass

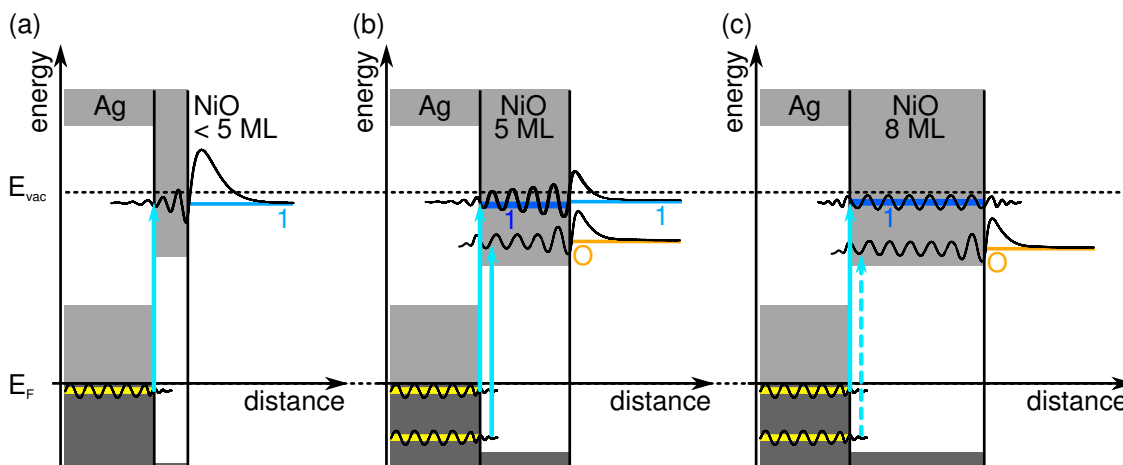


Abb. 4.15: Schematische Energiediagramme mit Energieposition und Wellenfunktionen der Zustände 1 (blau, (a)-(c)) und O (orange, (b)-(c)). Mögliche Anregungen aus einem besetzten Ag-Zustand (gelb) durch einen Laserpuls sind durch hellblaue Pfeile gekennzeichnet. Der in (c) bei großen Schichtdicken aufgrund eines geringen Wirkungsquerschnittes kaum noch mögliche Übergang ist gestrichelt markiert.

bei geringer Lebensdauer eines IPS eine starke Kopplung der Wellenfunktion an das Substrat vorliegt. Damit können die Elektronen aus dem IPS stärker mit denen aus dem Volumen wechselwirken, was zu einem schnelleren Zerfall des Bildpotenzialzustands führt.

Die Lebensdauer des ($n=1$)-Bildpotenzialzustands der reinen Ag(001)-Oberfläche ist mit 57 fs fast doppelt so groß wie die des IPS für 2 ML NiO/Ag(001) (30 fs). Die Abnahme um etwa 50% lässt sich mit Gleichung (4.4) durch eine erhöhte Kopplung des ($n=1$)-IPS an Zustände des NiO-Films erklären (vgl. Abb. 4.15 (a)). Da die Lebensdauern für Schichten von 3 und 4 ML ebenfalls im Bereich von 30–40 fs liegen, kann man schlussfolgern, dass eine ähnlich starke Kopplung wie für 2 ML vorliegt.

Abb. 4.15 zeigt schematisch, wie sich die Bandstruktur mit wachsender NiO-Schichtdicke zu der eines NiO-Volumeneinkristalls hin entwickelt. Wie angedeutet, besitzt das Ag-Substrat am $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine Bandlücke zwischen 1,8 eV und 6 eV, NiO dagegen (lagenabhängig) zwischen etwa -1,7 eV und 2,7 eV (vgl. Kapitel 4.3.3). Tunnelspektren zeigen das Auftreten unbesetzter NiO-Zustände im Bereich positiver Tunnelspannungen zwischen 3,5 V und 4,5 V ab einer Schichtdicke von 5 ML (schwarze Sterne in Abb. 4.14 (a)). Für niedrigere Schichtdicken konnte mit STS jedoch kein Zustand in diesem Energiebereich gefunden werden⁸. Dies erklärt die relativ großen Lebensdauern des ($n=1$)-IPS für 2–4 ML von 30–40 fs: die projizierte (unbesetzte) NiO-Zustandsdichte ist für 2–4 ML NiO/Ag(001) im Energiebereich der IPS so gering, dass es zu einer nur schwachen Kopplung zwischen den Wellenfunktionen der IPS und denen der NiO-Volumenzuständen kommt (Abb. 4.15 (a)). Da die Elektronen in den IPS nur schwach mit dem NiO-Volumen wechselwirken, relaxieren sie mit vergleichsweise großen Zeitkonstanten.

Dieser Argumentation folgend, lässt sich mit dem Auftreten von Oxidzuständen die starke Abnahme der mit 2PPE gefundenen Lebensdauer des ($n=1$)-IPS zwischen 4 und 7 ML erklären: Für höhere Bedeckungen existieren im Energiebereich der IPS NiO-Volumenzustände mit einer hohen Zustandsdichte. An diese Zustände können die Bildpotenzialzustände ankoppeln, und

⁸Es ist dennoch möglich, dass für 2-4 ML NiO auf Ag(001) Oxid-Volumenzustände im Energiebereich zwischen 3,5 und 4,5 eV existieren. Ihre Zustandsdichte wäre dann jedoch so klein, dass sie nicht mehr nachgewiesen werden können.

es kommt zu einer starken Wechselwirkung mit dem NiO-Volumen. Daher wird die Lebensdauer der Bildpotenzialzustände sehr klein. Dies ist schematisch in Abb. 4.15 (b) gezeigt. Ein IPS (hellblau) und ein unbesetzter NiO-Zustand (dunkelblau) treten bei der gleichen Energie auf, wodurch es zu einer effektiven Kopplung zwischen den Wellenfunktionen dieser Zustände kommt. Damit erhöht sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im NiO-Volumen drastisch, und wegen Gleichung (4.4) folgt eine rapide Abnahme der Lebensdauer. Da die unbesetzten NiO-Volumenzustände mit wachsender Bedeckung zu kleineren Energien verschieben (vgl. STS in Abb. 4.14 (a)), lässt die Kopplung zwischen Bildpotenzial- und Volumenzuständen nach, und die Lebensdauer steigt leicht auf 7 fs an. Auf ähnlich Weise kann für den ($n=2$)-IPS argumentiert werden. Mit sich entwickelnder Bandstruktur des Oxidfilms ändern sich die Kopplungsbedingungen auch für den zweiten Bildpotenzialzustand. Für ihn ist die Kopplung zum Volumen offenbar zwischen sechs und sieben Monolagen am größten, da hier die Lebensdauer des ($n=2$)-Zustands am kleinsten sind.

Man kann in der Argumentation unter Einbeziehung der winkelaufgelösten Daten noch einen Schritt weiter gehen. Wie in Abb. 4.14 (c) zusammengefasst, kommt es zu einem enormen Anstieg der effektiven Masse des ($n=1$)-IPS zwischen 4 und 7 ML. Dies ist durch eine Hybridisierung zwischen Bildpotenzialzustand und Volumenzustand zu erklären, die auch Auswirkungen auf die Dispersion hat. Die effektive Masse des beobachteten Hybridzustands $m_{\text{eff}}^{\text{Hyb}} \approx 3 m_e$ für 7 ML ist im Vergleich zu einem reinen IPS mit $m_{\text{eff}}^{\text{IPS}} \approx 1 m_e$ stark vergrößert. Man kann daher davon ausgehen, dass der NiO-Volumenzustand eine effektive Masse besitzt, die sicher noch größer als die des Hybridzustands ist. Schlussfolgernd handelt es sich bei dem Volumenzustand um einen $\text{Ni}3d$ -Zustand. Die Dispersion von d -Zuständen ist schwach und ihre effektive Masse somit sehr groß. Die Abnahme der effektiven Masse des ($n=1$)-Bildpotenzialzustands von 7 zu 9 ML deutet auf eine nachlassende Hybridisierung hin. So ließen sich auch die etwas längeren Lebensdauern des ($n=1$)-IPS für 8 und 9 ML erklären.

Abschließend lässt sich feststellen, dass für die verschiedenen Filmdicken zwei Regime existieren: zum einen findet man echte Bildpotenzialzustände mit einer effektiven Masse $m_{\text{eff}} \approx 1 m_e$ und relativ langer Lebensdauer für Bedeckungen von 2–4 ML. Zum anderen etabliert sich ab sieben Monolagen eine elektronische Struktur, die sich mit wachsender Filmdicke kaum noch ändert. Der Übergang zwischen diesen beiden Regimen findet bei Bedeckungen von 5–6 ML statt. Interessanterweise fällt dieser Übergangsbereich in der elektronischen Struktur genau zusammen mit einem Phasenübergang in der atomaren Struktur: wie in Kapitel 4.1 in Einklang mit der Literatur [44, 54] gezeigt, beginnt zwischen fünf und sechs Monolagen die Relaxation der vorher komprimierten NiO-Filme. Diese Koinzidenz deutet darauf hin, dass es hier ein enges Zusammenspiel zwischen Filmrelaxation und Entwicklung der elektronischen Struktur gibt.

Der Zustand O

Abschließend soll das Auftreten des Zustands O diskutiert werden. Die ermittelte effektive Masse dieses Zustands ist mit $0,54 m_e$ nur etwa halb so groß wie die, die man für einen Bildpotenzialzustand erwarten würde. Daher liegt es nahe anzunehmen, dass Zustand O einen anderen Ursprung besitzt.

In Abb. 4.16 (b) ist die von Terakura et al. berechnete Bandstruktur besetzter und unbesetzter Zustände für einen NiO-Einkristall gezeigt [108]. Neben den flachen d -Bändern ist in den Hochsymmetrierichtungen vom Γ -Punkt ausgehend auch ein stark dispergierendes Band zu se-

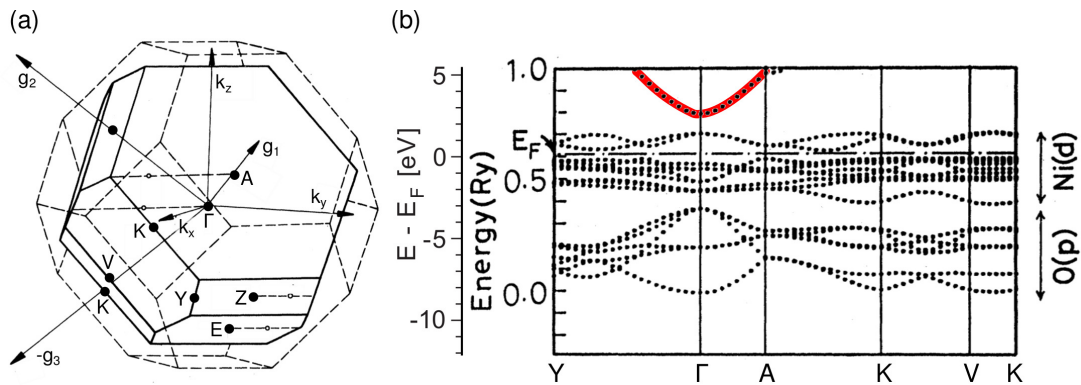


Abb. 4.16: (a) Antiferromagnetische Einheitszelle von NiO mit Hochsymmetrierichtungen und -punkten im Vergleich zur fcc-Einheitszelle, aus [107]. (b) Errechnete Bandstruktur der besetzten und unbesetzten Zustände von NiO-Volumen, aus [108]. Ein stark um den Γ -Punkt dispergierender unbesetzter Zustand ist rot markiert.

hen (rot unterlegt). Dieses Band besitzt s - oder sp -artigen Charakter. Berechnet man die effektive Masse dieses Bandes, so kommt man auf Werte zwischen 0,6 und 0,66 m_e für die effektive Masse in verschiedenen Kristallrichtungen. Auch in anderen theoretischen Bandstruktur-Berechnungen für Volumen-NiO findet sich um den Γ -Punkt ein stark dispergierender, unbesetzter NiO-Zustand mit s - oder sp -Charakter [109–112]. In Tabelle 4.1 sind die ermittelten effektiven Massen für verschiedene Kristallrichtungen sowie die energetische Lage des Zustands am Γ -Punkt zusammengefasst.

Zunächst fällt auf, dass die energetische Position des Zustands am Γ -Punkt enorm variiert. Dies hat seinen Ursprung in den unterschiedlichen Methoden, die für die Rechnungen benutzt wurden. So geht etwa die Dichtefunktionaltheorie (DFT) von einem Einteilchenproblem aus, während die sogenannte GW -Methode eine Vielteilchen-Störungstheorie ist. NiO ist ein stark korreliertes Elektronensystem; die d -Elektronen sind stark lokalisiert. Daher lässt sich dieses Oxid mithilfe der DFT nur hinreichend gut beschreiben, wenn zusätzliche Korrekturen beachtet werden [113]. Ohne solche Näherungen sagt z.B. die lokale Spindichte-Näherung LSDA⁹, eine Methode der DFT, für NiO metallisches Verhalten und eine Bandlücke von 0,2 eV voraus [114]. Durch Selbstwechselwirkungs-Korrekturen (SIC¹⁰) kann die energetische Lage der Bänder und damit auch die Größe der Bandlücke besser beschrieben werden. So erklären sich die großen Energieunterschiede zwischen den Rechnungen von Terakura et al. [108] sowie Däne et al. [110]. Andere DFT-Ansätze wählten Rödl und Bechstedt mit der *general gradient approximation* (GGA) und weiteren Korrekturtermen U und Δ [111] sowie Haverkort et al. (DFT kombiniert mit Multiplet-Ligandenfeld-Theorie MLFT [112]). Die in Tabelle 4.1 angegebenen Energiepositionen liegen zumindest in der Nähe der Zwischenzustandsenergie von 3,7 eV oberhalb der Fermienergie, bei der Zustand O gefunden wurde.

Die errechneten Bänder zeigen eine Dispersion im Volumen, die sich für unterschiedliche Kristallrichtungen kaum ändert. Die theoretisch bestimmten effektiven Massen der unbesetzten s - bzw. sp -Bänder schwanken zwischen ca. 0,3 und 0,6 m_e und sind damit alle deutlich kleiner als die effektive Masse von ca. 0,5 m_e , die für Zustand O gefunden wurde, liegt im gleichen Bereich wie die der errechneten Bänder. In den hier durchgeführten Experimenten wurde die aus den Hochsymmetrierichtungen ΓK sowie ΓL der fcc-Brillouin-Zone auf die Oberfläche

⁹Local Spin-Density Approximation

¹⁰Self Interaction Correction

Tab. 4.1: Energetische Lage sowie effektive Massen in den angegebenen Kristallrichtungen für einen stark dispergierenden unbesetzten Zustand von NiO-Volumen, aus ausgewählten Veröffentlichungen. (* – die angegebene Energie bezieht sich hier auf das Valenzbandmaximum)

E - E _F [eV]	m _{eff} [m _e]	Richtung	Brillouin-Zone	Methode	Referenz
10,85	0,613	ΓY	AFM II	LSDA	[108]
	0,658	ΓA			
3,45*	0,323	ΓY	AFM II	GW	[109]
	0,335	ΓA			
1,96	0,59	ΓZ	AFM II	SIC-LSDA	[110]
	0,508	ΓA			
3,2*	0,446	ΓZ	AFM II	GGA + U + Δ	[111]
	0,481	ΓA			
	0,371	ΓE			
1,6	0,45	ΓX	fcc	DFT + MLFT	[112]
	0,45	ΓL			

projizierte Bandstruktur untersucht. Nimmt man vereinfachend an, dass sich NiO durch eine kubische Einheitszelle beschreiben lässt (und vernachlässigt die magnetische Struktur), so würde folgen, dass die Dispersion der Bänder in den drei Raumrichtungen äquivalent ist (und damit auch ihre effektive Masse). In Abb. 4.17 (a) ist vereinfachend für zwei Dimensionen k_x und k_y im reziproken Raum der energetische Verlauf eines stark dispergierenden Bandes in einem isotropen Festkörper dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass keine Richtung bevorzugt wird, ergibt sich ein Rotations-Ellipsoid, der am Γ -Punkt ein Minimum besitzt. Projiziert man diesen Ellipsoiden nun z.B. auf die k_x -Ebene, so entsteht eine gefüllte Parabel (Abb. 4.17 (b)). Man würde erwarten, dass man eine solche Projektion der Bandstruktur eines Zustands auf die Oberfläche mit Photoemission vermessen kann.

Tatsächlich lässt sich aus den winkelaufgelösten 2PPE-Daten das erwartete Verhalten extrahieren: Werden Elektronen in das unbesetzte Band (Zustand O) angeregt, erhält man aufgrund der Projektion dieses NiO-Volumenbandes auf die Oberfläche in den Messungen eine gefüllte Parabel (vgl. z.B. Seite 43, Abb. 4.7 (a) ganz rechts). Innerhalb extrem kurzer Zeit relaxieren die Elektronen jedoch zum Bandboden (Abb. 4.17 (c)), sodass einige zehn Femtosekunden nach der Anregung nur noch der untere Rand des Bandes auf dem Messschirm erscheint (Seite 43, Abb. 4.7 (a) ganz links)). Aus dieser Interpretation der Daten für 5 und 6 ML NiO/Ag(001) folgt, dass die ermittelten Zustände 1 und B Anteile des projizierten *s*- oder *sp*-Bandes darstellen. Die Lebensdauer dieser Zustände ist demnach ein zeitliches Maß für das Abklingen von Elektronen aus energetisch höher liegenden projizierten Bereichen des NiO-Volumenbandes O.

Es ist jedoch auch eine alternative Deutung des Charakters von Zustand 1 für 5 und 6 ML möglich (z.B. Abb. 4.13). Im letzten Abschnitt wurde die Kopplung zwischen Bildpotenzial- und Ni3*d*-Volumenzuständen beschrieben. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine derartige Hybridisierung bereits für 5 und 6 ML vorliegt. Möglicherweise handelt es sich daher bei dem Zustand 1 um einen Ni3*d*-Volumenzustand, der kaum dispergiert. Dies würde ebenfalls die winkelaufgelösten Daten aus den Abbildungen 4.7 und 4.10 (a) sowie die gefundenen geringen

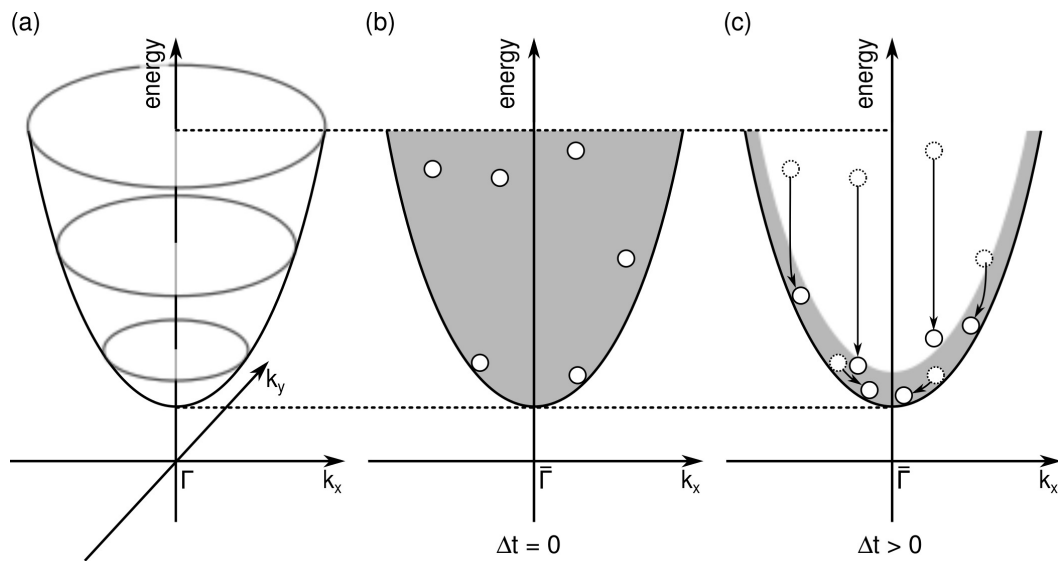


Abb. 4.17: (a) Unbesetztes dispergierendes Band in einem zweidimensionalen Festkörper. (b) Vollbesetztes, auf die k_x -Ebene projiziertes Band zum Zeitpunkt $t=0$ der Anregung. (c) Schematisch dargestellte Relaxation der Elektronen (weiße Kreise) zum Bandboden einige Zeit nach der Anregung.

Lebensdauern ≤ 10 fs erklären.

Der unbesetzte Volumenzustand O muss gemäß Gleichung (2.10) aus dem Silbersubstrat immer direkt zu besetzten sein. Seine Wellenfunktion sollte in der gesamten Oxidschicht existieren und erst an den Schichträndern zum Vakuum bzw. zum Substrat hin abklingen. Damit sollte sie sicher mit Wellenfunktionen von besetzten Ag-Zuständen überlappen (vgl. Abb. 4.15 (b)). Allerdings wird mit wachsender Schichtdicke der Anteil der Wellenfunktion, der mit der eines Ag-Volumenzustands überlappt, geringer. Somit kann Zustand O für dickere Filme schlechter besetzt werden als für dünne. Möglicherweise ist der erwähnte Überlapp bereits ab einer Schichtdicke von acht Monolagen NiO so gering (Abb. 4.15 (c)), dass Zustand O mit 2PPE nicht mehr nachgewiesen werden kann. Es wären Experimente mit höheren Laserstrahl-Intensitäten nötig, um zu prüfen, ob sich Zustand O auch für höhere NiO-Filmdicken noch besetzten bzw. abfragen lässt.

4.2.3 Kapitelüberblick

In bichromatischen UV-IR-2PPE-Messungen wurden unbesetzte elektronische Zustände in der Nähe des Vakuumniveaus für 3–9 ML NiO/Ag(001) untersucht. Für Schichtdicken bis 7 ML variiert die gefundene elektronische Struktur stark. Für 3 und 4 ML wurden reine Bildpotenzialzustände gefunden, die anhand ihrer effektiven Massen $m_{\text{eff}} \sim 1 m_e$ sowie ihrer relativ langen Lebensdauern um 30 fs identifiziert werden konnten. Zwischen 4 und 7 ML entwickeln sich zusätzlich unbesetzte Oxidzustände, die mit den IPS hybridisieren. Dies führt zu effektiven Massen $\geq 2 m_e$ sowie Lebensdauern < 15 fs. Zusätzlich dazu tritt für 5–7 ML ein unbesetzter Zustand mit einer effektiven Masse von ca. $0,5 m_e$ auf. Er wurde im Einklang mit theoretischen Ergebnissen einem s - bzw. sp -artigen NiO-Volumenzustand zugeordnet.

Die vorgestellten Ergebnisse hängen mitunter stark von der Präparation der jeweiligen Oxid-

schichten ab. Daher sollte in zukünftigen Experimenten systematisch das Entnetzungsverhalten der NiO-Filme sowie der Einfluss von freiliegendem Substrat auf die elektronische Struktur nahe des Vakuumniveaus untersucht werden. Wünschenswert wäre eine gezielte Präparation geschlossener Oxidfilme auch für niedrige Bedeckungen ≤ 6 ML NiO/Ag(001). Dies ließe sich z.B. durch eine gekühlte Ag(001)-Probe erreichen.

4.3 Elektronische Zustände in der Nähe der Ladungstransfer-Bandlücke

Nickeloxid ist ein korreliertes Elektronensystem. Da die Ni- d -Elektronen an ihren Gitterplätzen stark lokalisiert sind, ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen ihnen sehr hoch. Somit beeinflussen sich die d -Elektronen in ihrer Bewegung im Gitter sehr viel stärker als dies z.B. für die delokalisierten Elektronen in Metallen der Fall ist. Eine Beschreibung mithilfe der Bändertheorie ist für stark korrelierte Systeme nicht mehr möglich. Derartige Berechnungen sagen für NiO metallisches Verhalten voraus [108, 115]. Experimentelle Untersuchungen zeigen jedoch, dass NiO trotz unvollständig gefüllter $3d$ -Schalen ein Isolator ist. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist die Ursache dafür, dass die elektronischen Eigenschaften von NiO während der letzten Jahrzehnte intensiv experimentell (s.u.) sowie theoretisch [8, 108–112, 116–121] untersucht wurden.

Aufgrund fehlender Bänder, in denen sich Elektronen frei bewegen können, finden elektronische Anregungen in NiO zwischen zwei Metallionen statt. In Experimenten mit (inverser) Photoemission kann die Lage derartiger angeregter Zustände beobachtet werden [10, 122]. Die in den Photoemissionsspektren auftretenden Maxima sind charakteristisch für optisch erlaubte elektronische Übergänge der n Elektronen eines Systems. Innerhalb dieses Übergangsbildes lassen sich zwei Klassen von Isolatoren definieren [116]:

$$\begin{aligned} \text{Mott-Hubbard-Isolatoren: } & 2 \cdot 3d^n + U \longrightarrow 3d^{n-1} + 3d^{n+1}, \\ \text{Ladungstransfer-Isolatoren: } & 2 \cdot 3d^n L + \Delta \longrightarrow 3d^n L^{-1} + 3d^{n+1} L. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Bei Mott-Hubbard-Isolatoren ist der Transport eines Elektrons von Metall-Ion zu Metall-Ion energetisch favorisiert, d.h. die hierfür benötigte Coulomb-Korrelationsenergie U ist kleiner als die Ladungstransfer-Energie Δ . Für Ladungstransfer-Isolatoren ist die Erzeugung eines Loches am Metall-Ion dagegen verbunden mit einem Elektronentransfer vom benachbarten Liganden L zum Metall-Ion ($\Delta < U$). NiO ist ein Ladungstransfer-Isolator, weshalb die Energielücke von ca. 4 eV um das Fermi-niveau, die in kombinierten PES-IPES-Experimenten gefunden wurde [10], die Ladungstransfer-Bandlücke Δ beschreibt¹¹. Die Energie U beträgt für NiO dagegen etwa 7,5 eV [123].

Die Größe der Ladungstransfer-Bandlücke Δ hängt allerdings stark davon ab, wie sie experimentell definiert wurde [11, und Referenzen darin]. Nach Auswertung von optischen Absorptionmessungen kann so die Größe der Energielücke zu 3,1 bis 4,3 eV bestimmt werden, kombinierte XPS- und IPES-Messungen ergeben sogar mögliche Werte zwischen 3,2 und 5,7 eV. In der Literatur wird die Bandlücke zumeist mit 4 eV angegeben.

Im folgenden Kapitel werden mithilfe von 2PPE NiO-Schichten von einer bis hin zu zwanzig Monolagen auf Ag(001) hinsichtlich besetzter und unbesetzter Zustände im Bereich der Ladungstransfer-Bandlücke Δ untersucht. Monochromatische 2PPE-Experimente mit variablen Energien im UV-Bereich erlauben dabei die Bestimmung von besetzten Anfangs- und unbesetzten Zwischenzuständen. In diesem Zusammenhang wird auch die Größe der Bandlücke diskutiert. Zusätzlich wird der Charakter der Zustände mithilfe von winkelaufgelösten Daten

¹¹Dabei ist noch immer nicht vollständig geklärt, ob es sich bei diesem Übergang um eine lokalisierte $3d^8 \longrightarrow 3d^9 L^{-1}$ - oder eine ionenübergreifende $2 \cdot 3d^8 \longrightarrow 3d^8 L^{-1} + 3d^9$ -Anregung handelt [5].

diskutiert. In zeitaufgelösten, bichromatischen UV-UV-Messungen werden außerdem erstmals die Lebensdauern unbesetzter NiO-Zustände nahe der Bandlücke Δ bestimmt.

4.3.1 Das Silbersubstrat

Zunächst wird auf die elektronische Struktur des Ag(001)-Substrats eingegangen, um später mögliche Einflüsse auf die NiO-Schichten abschätzen zu können. Die Bandstruktur der besetzten und unbesetzten Zustände von Ag(001) ist weitestgehend bekannt [124–128]. Mit den hier vorliegenden 2PPE-Untersuchungen wird ein zusätzlicher Beitrag zur Struktur der unbesetzten Zustände geliefert. Diese Untersuchungen sind kein zentrales Thema dieser Arbeit, weshalb sie hier nur knapp abgehandelt werden. Ausführliche 2PPE-Experimente an Ag(001) findet man z.B. in der Dissertation von Marks [129].

In Abb. 4.18 (a) sind energieaufgelöste 2PPE-Spektren, die mit verschiedenen Photonenenergien gewonnen wurden, für den $\bar{\Gamma}$ -Punkt gezeigt. Für Photonenenergien oberhalb von 4 eV sind mit IPS bezeichnete Maxima ab 3,9 eV zu sehen. Dies sind die Ag-Bildpotenzialzustände, deren energetische Lage gut mit der aus anderen Untersuchungen übereinstimmt¹² [34, 82, 130]. Zusätzlich zu diesen Oberflächenzuständen treten noch weitere Maxima auf. Unterhalb von 0,7 eV ist in zwei Spektren ein Maximum T bei unterschiedlichen Zwischenzustandsenergien erkennbar. Dieses Maximum wird dem besetzten Tamm-Oberflächenzustand zugeordnet [129, 131, 132]. Desweiteren ist bei etwa 1,8 eV Zwischenzustandsenergie eine Kante sp erkennbar, die dem Bandboden des aus der Richtung ΓX projizierten, unbesetzten unteren sp-Band des Substrats zugeordnet wird. Im Spektrum für $h\nu = 4,32$ eV erkennt man zusätzlich dazu ein breites Maximum zwischen 1,2 und 1,8 eV, das der (flachen) Bandkante überlagert ist. Es stammt wahrscheinlich von einer Shockley-artigen Resonanz [129], die bei einer Energie von ca. 1,3 eV oberhalb der Fermienergie liegt [133, 134]. Ein weiteres, schwach ausgeprägtes breites Maximum sp-sp findet sich bei einer Zwischenzustandsenergie von 3,3 bis 3,5 eV. Es handelt sich hierbei um eine direkte nicht-resonante Anregung mit $2 \cdot h\nu$ zwischen dem in k_{\perp} -Richtung dispergierenden unteren und oberen sp-Volumenband des Silbers [135, 136]

Abb. 4.18 (b) zeigt eine winkelaufgelöste 2PPE-Messung der Oberflächenbandstruktur von Ag(001) in $\bar{\Gamma X}$ -Richtung. Das Bild wurde aus mehreren Detektoraufnahmen bei unterschiedlichen Emissionswinkeln zusammengesetzt und dann in den k -Raum konvertiert (vgl. Anhang A.2.3 und A.2.4). Die gemessene Oberflächenbandstruktur der unbesetzten Zustände stimmt sehr gut mit der von Goldmann et al. und Altmann et al. mit IPES ermittelten überein [128, 137]. Mithilfe parabolischer Fits konnte die Dispersion der oben diskutierten Zustände bestimmt werden. Die effektive Massen von ca. $1,1 m_e$ für den ($n=1$)-IPS stimmt mit den Werten aus der Literatur gut überein [128, 130]. Die negative Dispersion des Zustands T entspricht der, die auch in anderen 2PPE-Experimenten gefunden wurde [129].

Für das mit sp bezeichnete Ag-sp-Band ergibt sich für $|k_{\parallel}| \leq 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ eine effektive Masse von ca. $0,33 m_e$. Wie aus Abb. 4.18 (b) ersichtlich, nimmt die Steigung des projizierten unteren sp-Bandes für Werte von $|k_{\parallel}| > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ leicht ab. Die vollständige Dispersion dieses Bandes lässt sich daher nicht mehr durch einen parabolischen Fit beschreiben.

¹²Die Austrittsarbeit von Ag(001) beträgt hier 4,45 eV.

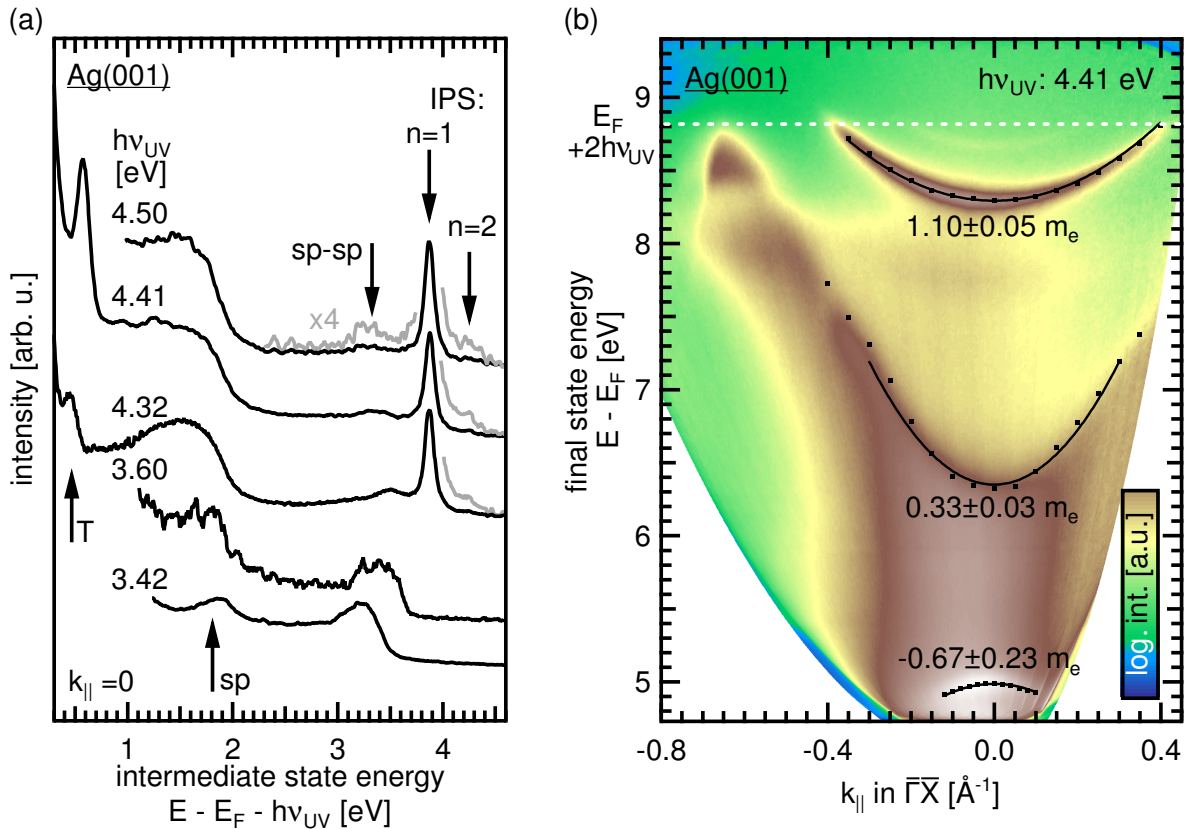


Abb. 4.18: Monochromatische 2PPE-Messungen am Ag(001)-Substrat. (a) Energieaufgelöste Spektren am $\bar{\Gamma}$ -Punkt für verschiedene Photonenenergien. (b) Oberflächenbandstruktur in $\bar{\Gamma}X$ -Richtung mit gefitteten effektiven Massen.

Mithilfe zweier UV-Strahlen verschiedener Energie konnten in nur einer Messung die Lebensdauern für die unbesetzten Zustände des Ag(001)-Substrates bestimmt werden (Abb. 4.19). Dabei wurde der neue Aufbau des Laser setups für bichromatische UV-UV-Messungen (Anhang A.1) getestet. In Abb. 4.19 (a) ist eine energie- und zeitaufgelöste Messung am $\bar{\Gamma}$ -Punkt dargestellt. Dafür wurden zu jedem Zeitversatz zwischen den UV-Strahlen Intensitätsprofile am $\bar{\Gamma}$ -Punkt aneinandergesetzt. Die Analyse des zeitlichen Intensitätsabfalls des ($n=1$)-IPS bei ca. 7,5 eV Endzustandsenergie ergab eine Lebensdauer von 58 ± 8 fs (hier nicht gezeigt). Dieser Wert stimmt sehr gut mit Angaben aus der Literatur überein [34, 85] und spiegelt gleichzeitig die prinzipielle Funktionsfähigkeit des neuen optischen Aufbaus für bichromatische UV-UV-2PPE-Messungen wider.

Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen am unbesetzten *sp*-Band von Ag(001), das mit der Shockley-artigen Resonanz entartet ist, sind in den Abbildungen 4.19 (b)-(d) dargestellt. Da eine Besetzung des *sp*-Bandes sowohl durch den einen als auch durch den anderen UV-Strahl verursacht wird, ergeben sich zusätzlich zu den zeitunabhängigen monochromatischen Signalen zwei zeitabhängige Signale bei Endzustandsenergien von $1,8 \text{ eV} + h\nu_{\text{pump}}$ und $1,8 \text{ eV} + h\nu_{\text{probe}}$. Dies ist in Abb. 4.19 (b) sichtbar: der obere Pfeil markiert das durch $h\nu_{\text{probe}}$ besetzte und mit $h\nu_{\text{pump}}$ abgefragte *sp*-Band. Der untere Pfeil markiert die umgekehrte Situation: das *sp*-Band wird durch den Pumpimpuls besetzt und durch den Probestimpuls abgefragt. Dabei bedeutet positiver Zeitversatz, dass der Pumpimpuls mit $h\nu_{\text{pump}}$ zuerst kommt und danach der Probestimpuls mit $h\nu_{\text{probe}}$ folgt (vgl. auch Abb. 2.2 (b)). Aufgrund des besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde

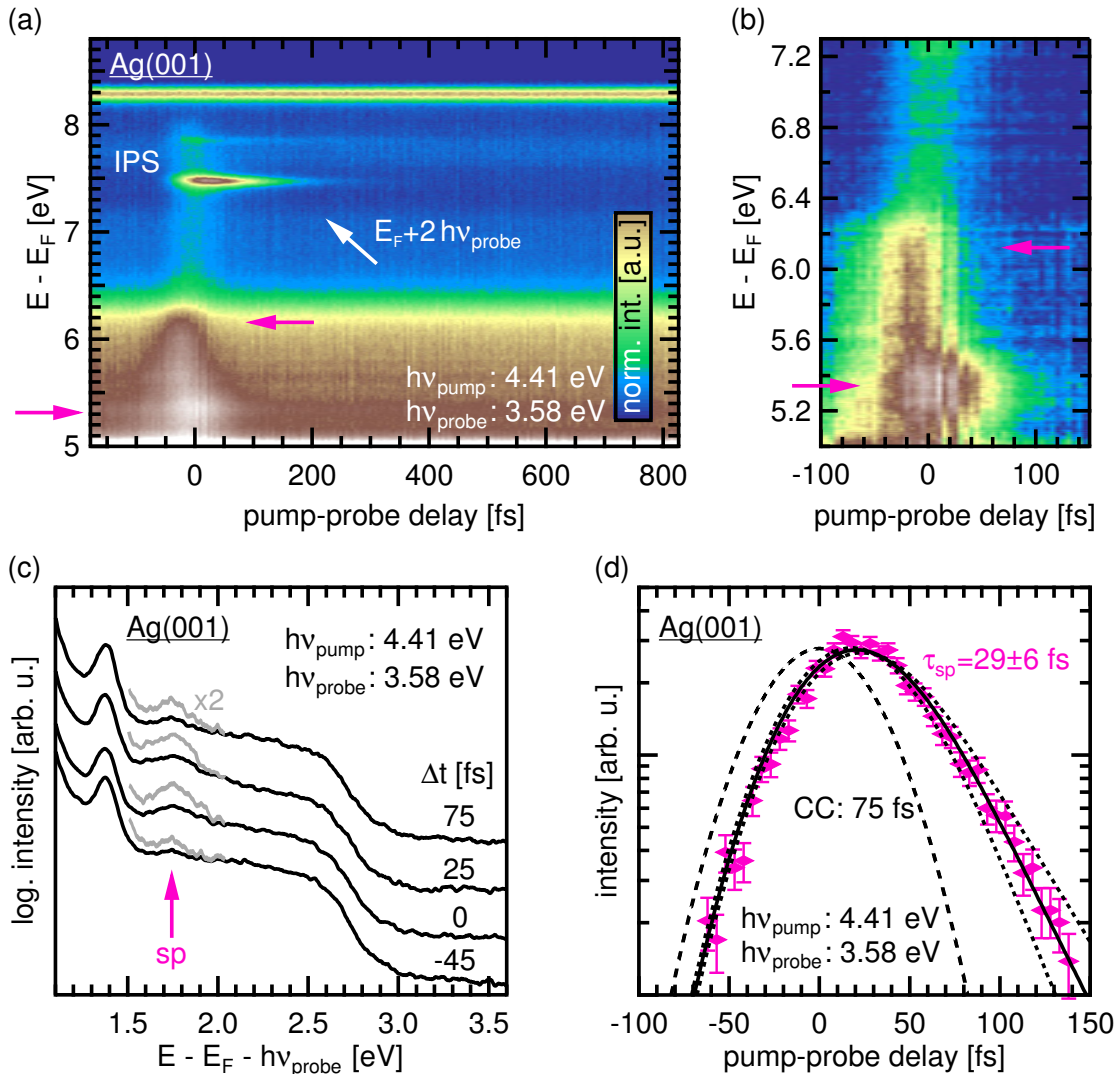


Abb. 4.19: Bichromatische 2PPE-Messung mit den UV-Energien 3,58 und 4,41 eV an Ag(001). (a) Simultane energie- (y-Achse) und zeitaufgelöste (x-Achse) Messung am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die 2PPE-Intensität wird durch den Farbbalken wiedergegeben. Die Rohdaten wurden auf den monochromatisch besetzten und abgefragten ($n=1$)-IPS bei ca. 8,3 eV normiert. (b) Detail aus (a) zur Verdeutlichung: einmal durch 4,41 eV (Pfeil oben) bzw. durch 3,58 eV (Pfeil unten) abgefragtes sp -Band. (c) Spektren zu verschiedenen Zeitverzögerungen Δt . Der Pfeil markiert das lokale Maximum vom mit 3,58 eV abgefragten sp -Band. (d) Intensitätsverlauf des in (c) markierten Maximums in Abhängigkeit von Pump-Abfrage-Zeitversatz (rosa Rauten). Schwarz durchgezogen: beste Fitfunktion; schwarz gepunktet: Fits zur Bestimmung des Messfehlers der Lebensdauer; schwarz gestrichelt: Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Abfragestrahl.

zur Bestimmung der Lebensdauer des sp -Bandes nur das Signal um 5,3 eV Endzustandsenergie ausgewertet (unterer Pfeil in Abb. 4.19 (b)). Die zeitliche Intensitätsänderung ist in Abb. 4.19 (d) dargestellt. Aus den Daten ergibt sich eine Lebensdauer von 29 ± 6 fs¹³. Dies ist ein erstaunlich hoher Wert. Man würde erwarten, dass die angeregten Elektronen auf einer Zeitskala von wenigen fs in den Grundzustand relaxieren. Eine mögliche Erklärung für diese lange Lebensdauer wäre, dass die Elektronen über einen weiten Winkelbereich angeregt werden (vgl. Abb. 4.18 (b)) und zunächst zum Bandboden am $\bar{\Gamma}$ -Punkt relaxieren, bevor sie wieder in den Grundzustand übergehen. Um dies zu prüfen, sollte in einer weiterführenden Analyse die Lebensdauer des sp -Bandes in Abhängigkeit von $k_{||}$ bestimmt werden.

4.3.2 Schichtdickenabhängige elektronische Struktur

Mono- und Bilage

Wie im Folgenden gezeigt wird, spielen die Mono- und die Bilage NiO auf Ag(001) bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften eine Sonderrolle. Sie werden noch stark durch das Ag-Substrat beeinflusst, und es kann aufgrund der extrem geringen Filmdicke zu Grenzflächeneffekten kommen.

In Abb. 4.20 sind monochromatische 2PPE-Daten für 1 ML NiO/Ag(001) dargestellt. Aus den winkel- und energieabhängigen Messungen in (a) und den Spektren in (b) findet man für normale Emission ein breites Maximum bei ca. 5,8 eV sowie eine Überhöhung der Intensität in der Nähe der oberen Abschnittskante bei ca. 7 eV. Aus der Abhängigkeit der Zustandsenergie von der eingestrahlten Photonenenergie am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ergibt sich (nach Abzug der Photonenenergie) ein unbesetzter Zwischenzustand M bei $2,4 \pm 0,1$ eV oberhalb der Fermienergie (Abb. 4.20 (c)). Wie in Abb. 4.20 (d) gezeigt, steigt die gemessene Zustandsenergie im Rahmen der Fehlerbalken einfach linear mit der Photonenenergie an. Der Zwischenzustand M für die Monolage NiO/Ag(001) wurde auch von Mario Kiel mit 2PPE gefunden [14]. Die Intensitätsüberhöhung, die für Photonenenergien über 3,4 eV nahe der oberen Abschnittskante sichtbar ist (Abb. 4.20 (c)), markiert den Beginn eines weiteren unbesetzten Zustands der Monolage, der sich bei 3,75 eV oberhalb der Fermienergie befindet [14].

Aus den winkelabhängigen Messungen in Abb. 4.20 (a) und (b) wird deutlich, dass sich das Maximum M am $\bar{\Gamma}$ -Punkt aus zwei verschiedenen Beiträgen zusammensetzt: einem stark dispergierenden sowie einem kaum dispergierenden Zustand. Das unterschiedliche winkelabhängige Verhalten dieser beiden Zustände ist in den normierten Daten aus Abb. 4.20 (e) noch deutlicher sichtbar. Die in Abb. 4.20 (e) rosa gestrichelte Kurve entspricht dabei der Dispersion des Ag- sp -Bandes aus Abb. 4.18 (b).

Zeitaufgelöste 2PPE-Daten sind in Abb. 4.21 für $k_{||} = 0$ gezeigt. Wie im Folgenden für höhere Schichtdicken auch, sind in Abb. 4.21 (a) Rohdaten zu verschiedenen positiven und negativen Zeitversätzen unterschiedlich farbig dargestellt. Diese unbearbeiteten Daten spiegeln die reine Messung wider. Für die Analyse wurden diese Daten zumeist stark aufbereitet (vgl. Anhang A.4.1). Zustand M wurde hier durch einen sichtbaren Laserpuls der Energie $h\nu_{VIS}$ besetzt und durch

¹³Eine Auswertung des zeitlichen Intensitätsverlaufs bei ca. 6,1 eV ist dazu kompatibel.

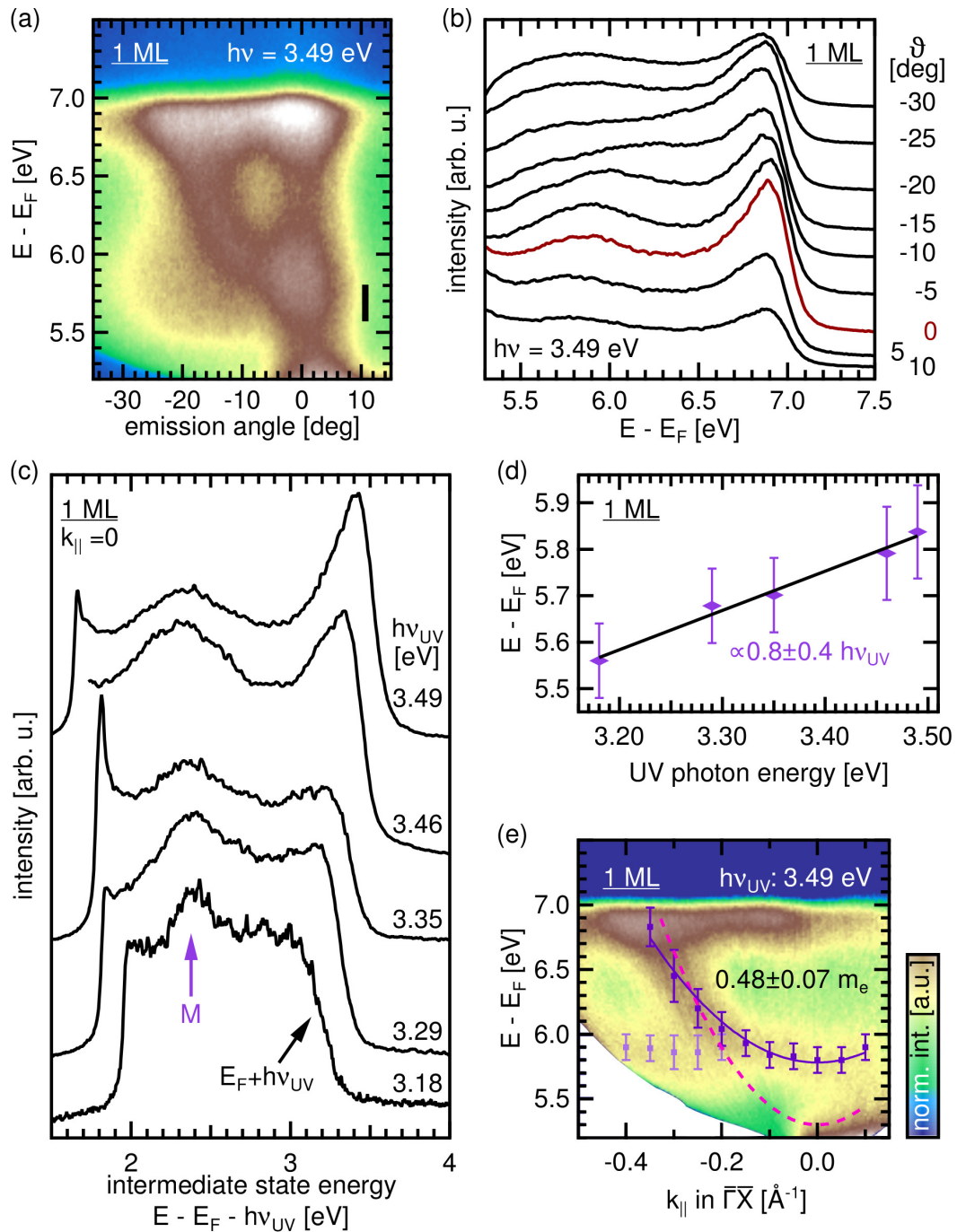


Abb. 4.20: Monochromatische 2PPE-Daten für 1 ML NiO/Ag(001). (a) Winkelabhängige Rohdaten aus aneinandergesetzten Detektoraufnahmen (Farbskala aus (e), nicht-normalisiert). (b) Intensitätsprofile aus (a) mit 2° Breite. ϑ gibt den zentralen Emissionswinkel an. (c) Spektren für verschiedene Photonenenergien am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. (d) Abhängigkeit der gemessenen Zustandsenergie aus (c) von der verwendeten Photonenenergie. (e) Auf das Maximum im Bereich mit schwarzem Balken in (a) normalisierte, in den k -Raum konvertierte Daten mit effektiver Masse.

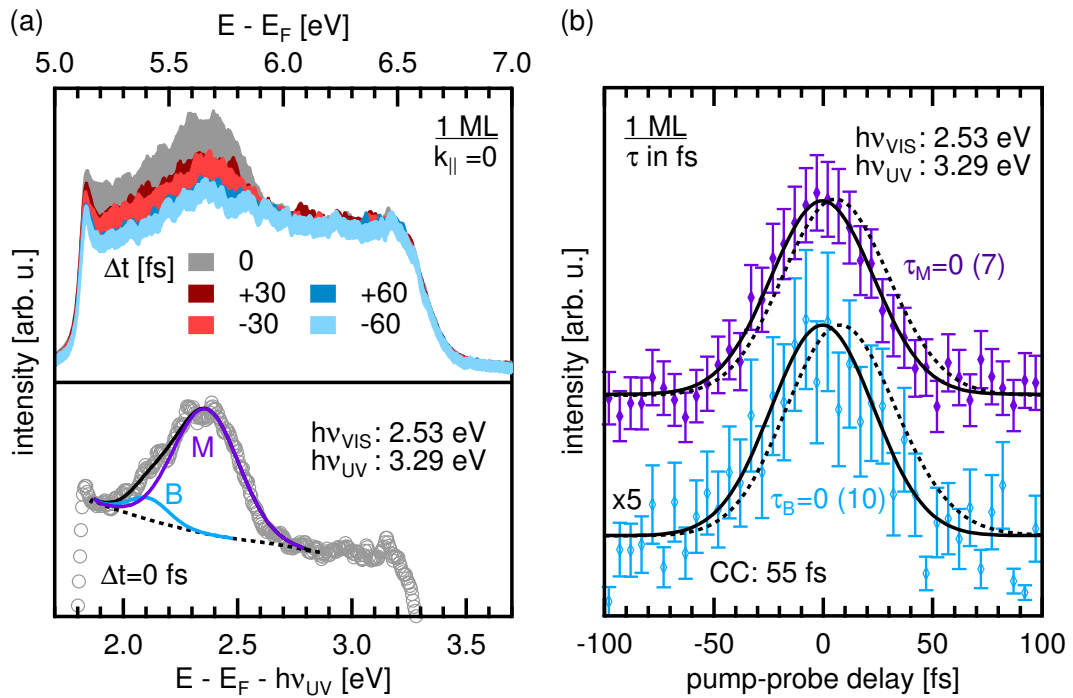


Abb. 4.21: Zeitaufgelöste 2PPE-Daten für 1 ML NiO/Ag(001). (a) Energieaufgelöste Rohdaten für unterschiedliche Pump-Abfrage-Zeiten Δt (oben) sowie an die Daten (graue Kreise) für $\Delta t=0$ angepasste Profile (lila) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linie). (b) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände in Abhängigkeit von Δt (lila (M) bzw. hellblaue Rauten (B)) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Gepunktet: aus den Fehlerbalken ermittelte Fitkurven für die maximale Zustandslebensdauer, die jeweils in Klammern angegeben sind.

einen UV-Puls der Energie $h\nu_{UV}$ abgefragt. Aus der Analyse ergab sich im Rahmen des Fehlers eine maximale Lebensdauer von 7 fs (Abb. 4.21 (b)). Diese extrem kurze Lebensdauer lässt sich durch die räumliche Nähe der NiO-Monolage zum Ag-Substrat erklären. Die Elektronen können daher effektiv durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung relaxieren. Die zeitaufgelösten Daten konnten allerdings nur mithilfe zweier Voigt-Profile angefitet werden (Abb. 4.21 (a) unten). Vermutlich handelt es sich bei dem blau markierten Zustand B um ein schwaches Untergrundsignal, das durch Sekundärelektronen verursacht wurde.

Energie- und winkelaufgelöste 2PPE-Daten für eine Bilage NiO auf Ag(001) sind in Abb. 4.22 dargestellt. Wie aus Abb. 4.22 (c) und (d) ersichtlich, findet sich am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ein Zwischenzustand I bei $2,65 \pm 0,05$ eV oberhalb der Fermienergie. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Dissertation von Mario Kiel [14]. Wie aus Abb. 4.22 (a), (b) und (e) hervorgeht, zeigt dieser Zustand eine deutliche Dispersion. Seine effektive Masse beträgt $0,74 m_e$. Wie für die Monolage auch, kann daher angenommen werden, dass es sich bei Zustand I um einen unbesetzten Grenzflächenzustand handelt.

In Abb. 4.22 (a) und (e) erkennt man bei Emissionswinkeln von -33° bzw. bei $k_{||} \sim -0,45 \text{ \AA}^{-1}$ eine ellipsenförmige Überhöhung der Intensität bei ca. 7,6 eV. Eine derartige Struktur findet sich auch in den winkelaufgelösten Daten für 3 bis 10 ML NiO/Ag(001) (s.u.). Der Ursprung dieser Überhöhung ist eine resonante Anregung aus einem besetzten Anfangszustand und wird in Kapitel 4.3.3 diskutiert.

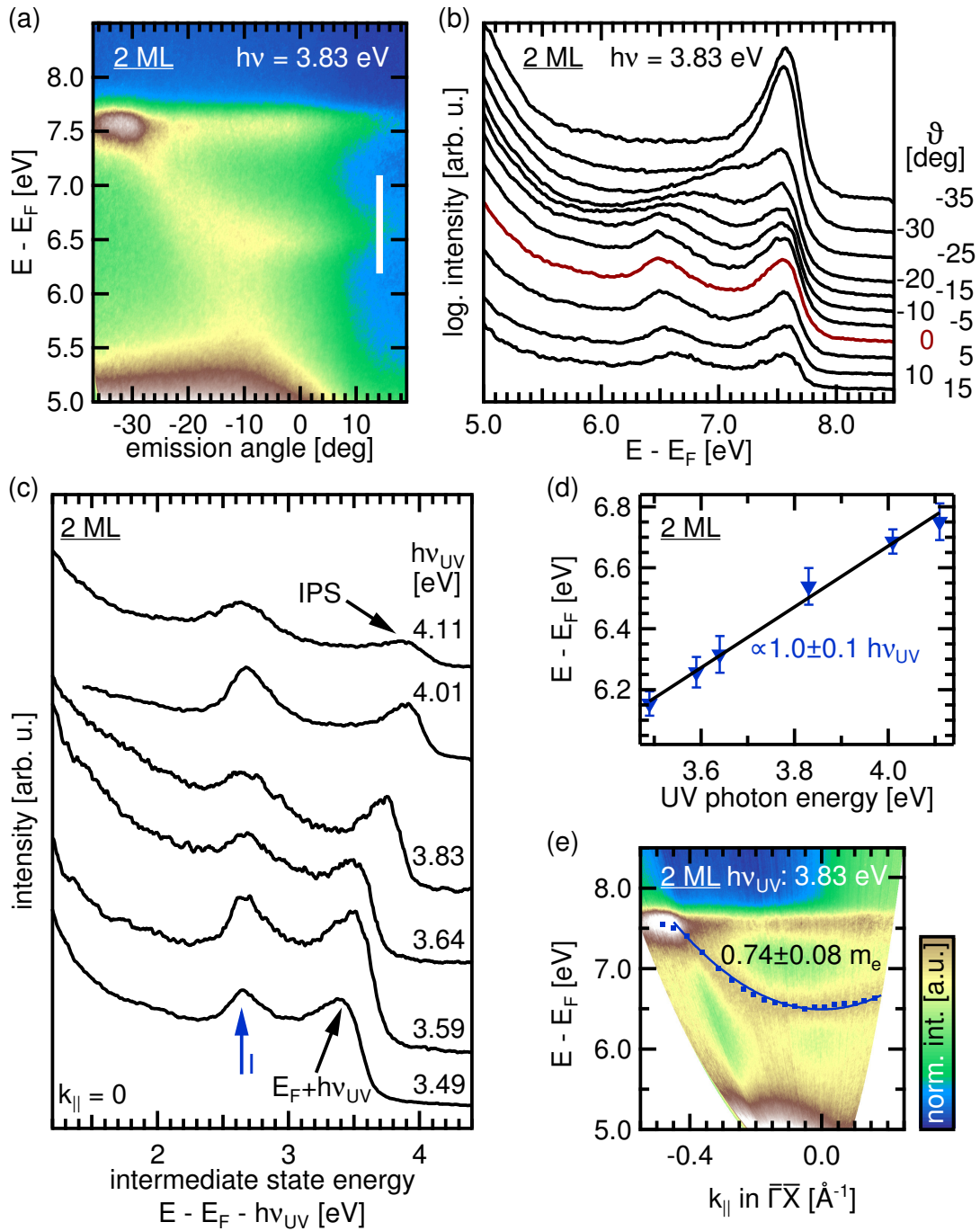


Abb. 4.22: Monochromatische 2PPE-Daten für 2 ML NiO/Ag(001). (a) Winkelabhängige Rohdaten aus aneinandergestellten Detektoraufnahmen (Farbskala aus (e), nicht-normalisiert). (b) Intensitätsprofile aus (a) mit 2° Breite. ϑ gibt den zentralen Emissionswinkel an. (c) Spektren für verschiedene Photonenenergien am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. (d) Abhängigkeit der gemessenen Zustandsenergie aus (c) von der verwendeten Photonenenergie. (e) Auf das Maximum im Bereich mit weißem Balken in (a) normalisierte, in den k -Raum konvertierte Daten mit effektiver Masse.

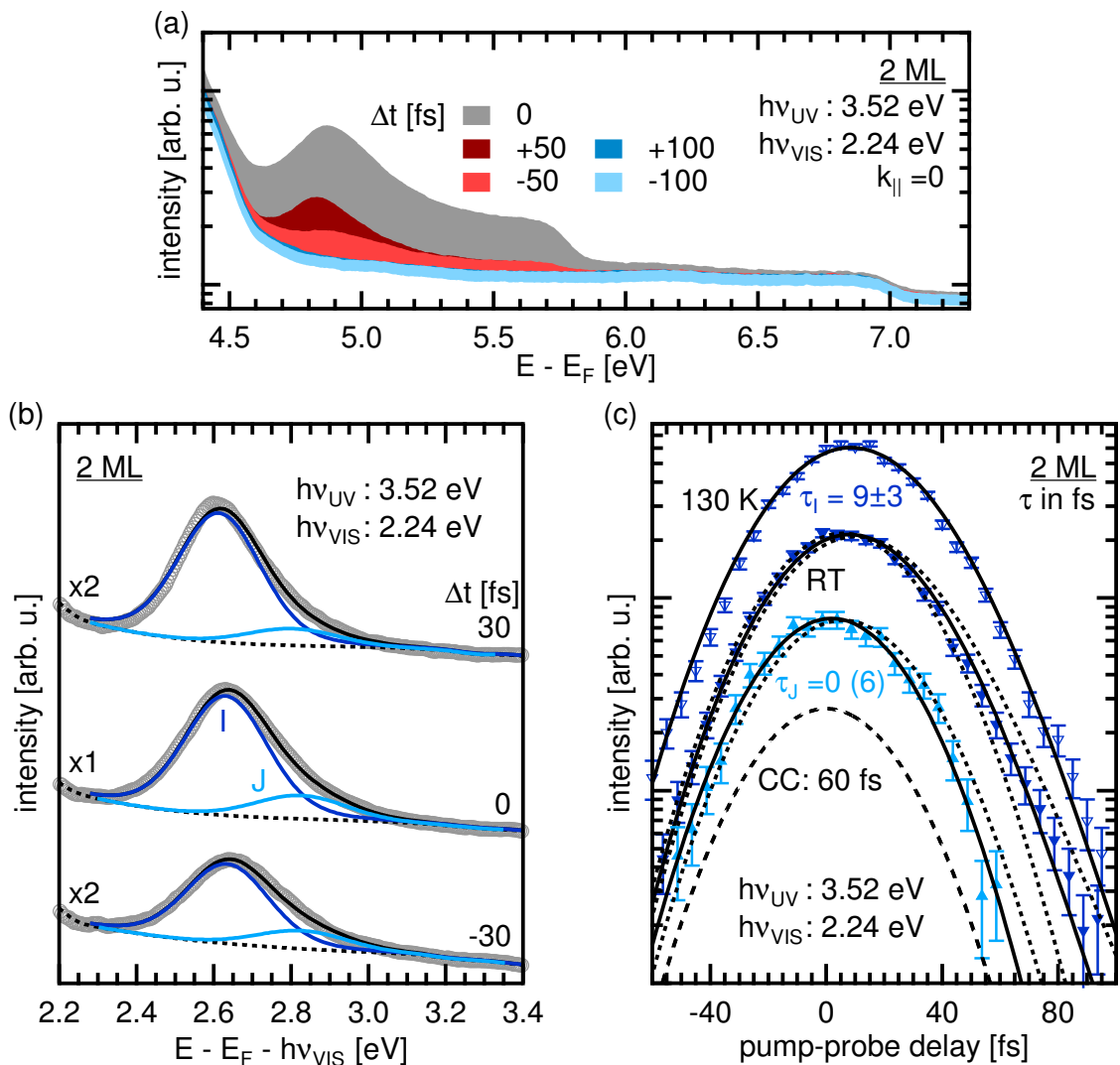


Abb. 4.23: Zeitaufgelöste 2PPE-Daten für 2 ML NiO/Ag(001). (a) Energieaufgelöste Rohdaten für unterschiedliche Pump-Abfrage-Zeiten Δt . (b) An die Daten (graue Kreise) für $\Delta t = -30, 0$ und 30 fs angepasste Profile (blau) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linien). Von den Daten wurde der Einzelfarben-Untergrund subtrahiert. (c) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände in Abhängigkeit von Δt (blaue Dreiecke, hell (J) und dunkel (I)) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Die Lebensdauer für Zustand I wurde bei RT (gefüllte dunkle Dreiecke) sowie 130 K (ungefüllte dunkle Dreiecke) ermittelt. Gepunktet: aus den Fehlerbalken ermittelte Fitkurven für die minimale bzw. maximale Lebensdauer der Zustände. Gestrichelt: Kreuzkorrelation zwischen UV- und sichtbarem Puls.

In zeitaufgelösten Messungen konnte die Lebensdauer des Zustands I bestimmt werden (Abb. 4.23). Bereits an den Rohdaten aus Abb. 4.23 (a) erkennt man, dass es sich bei Zustand I um ein asymmetrisches Maximum handelt. Aus einem Fit mit zwei verschiedenen Voigt-Profilen (vgl. Anhang A.4.1) ergeben sich zwei verschiedene Lebensdauern: Für den wohldefinierten Zustand I beträgt die Lebensdauer 9 ± 3 fs, während der asymmetrische Anteil J im Rahmen des Fehlers höchstens 6 fs lebt. In Abb. 4.23 (c) ist der zeitliche Intensitätsverlauf von Zustand I auch für eine Messung bei 130 K Proben temperatur dargestellt (ganz oben). Für die Tieftemperaturmessung ergibt sich für die Lebensdauer von Zustand I der gleiche Wert wie bei RT. Dies deutet darauf hin, dass beim Zerfallsprozess von Zustand I Phononen nur eine untergeordnete Rolle

spielen. Andernfalls würde man erwarten, dass sich die Lebensdauer bei tiefen Temperaturen deutlich erhöht. Für eine abschließende Aussage sind jedoch weitere temperaturabhängige Experimente auch bei deutlich tieferen Temperaturen als 130 K nötig.

Drei und vier Monolagen

Wie im Verlauf dieses Abschnitts deutlich werden wird, beginnt sich für drei und vier Monolagen die elektronische Struktur des Oxids langsam zu etablieren. Es zeigt sich, dass es zur Ausbildung von Zuständen kommt, die auch für vergleichsweise dicke Schichten NiO/Ag(001) gefunden werden und die damit denen einer NiO-Einkristalloberfläche ähnlich sind.

In Abb. 4.24 sind energie- und winkelabhängige Daten aus monochromatischen 2PPE-Experimenten für 3 ML NiO/Ag(001) dargestellt. Aus den Spektren für verschiedene Photonenenergien in Abb. 4.24 (c) und der Photonenenergieabhängigkeit der Maximapositionen in (d) erkennt man, dass es zwei Zustände mit fester Zwischenzustandsenergie gibt: einen neu auftretenden Zustand S bei $1,80 \pm 0,05$ eV und einen Zustand I bei $2,68 \pm 0,05$ eV. Zustand S tritt neu auf, während Zustand I bereits von zwei Monolagen bekannt ist.

Aus den winkelabhängigen Daten in Abb. 4.24 (a), (b) und (c) folgt, dass es einen kaum dispergierenden dritten Zustand geben könnte: aus den Spektren bei negativen Emissionswinkeln (Abb. 4.24 (b)) erkennt man bei ca. 6,0 eV ein breites Intensitätsmaximum. Die zugehörige Zwischenzustandsenergie beträgt ca. 2,5 eV. Die Position dieses möglichen Zustands ist in Abb. 4.24 (c) grün gestrichelt eingezeichnet und mit C beschriftet. Wegen der hohen energetischen Breite der gefundenen Zustände ist eine Bestimmung ihrer effektiven Masse kaum möglich. Die effektiven Massen von ca. 0,6 und 0,2 m_e für Zustand I bzw. S, die in Abb. 4.24 (e) angegeben sind, sind nicht gut gesichert. Die effektiven Massen für die Zustände von 2 ML (Abb. 4.22 (e), Zustand I) und von 4 ML (Abb. 4.26 (e), Zustand S) können jedoch gut ermittelt werden. Daher ist eine entsprechende, wenn auch grobe Angabe für 3 ML NiO/Ag(001) gerechtfertigt.

Die Lebensdauern der Zustände für 3 ML NiO/Ag(001) wurden in bichromatischen UV-UV-Messungen bestimmt (Abb. 4.25). Derartige Daten wurden generell folgendermaßen analysiert. Zunächst wurde der Einzelfarben-Untergrund von allen Spektren subtrahiert und danach der Sekundärelektronen-Untergrund bestimmt. An die so korrigierten Daten wurden mathematische Voigt-Profile angepasst (vgl. auch Anhang A.4.1). Unter Zuhilfenahme der aus monochromatischen 2PPE-Experimenten bekannten Zwischenzustandsenergien konnten die erwarteten Endzustandsenergien für bichromatische Messungen berechnet werden (vgl. Tab. 4.2). Damit war

Tab. 4.2: Feste Zwischenzustandsenergien E_{int} und zugehörige gemessene Endzustandsenergien E_{fin} in bichromatischen 2PPE-Experimenten unter Verwendung der entsprechenden Photonenenergie $h\nu_{\text{UV}}$.

E_{int} [eV]	E_{fin} [eV] aus 2PPE	
	$h\nu_{\text{UV}_1} = 4,18$ eV	$h\nu_{\text{UV}_2} = 3,39$ eV
1,80 (S)	5,98	5,19
2,68 (I)	6,86	6,07

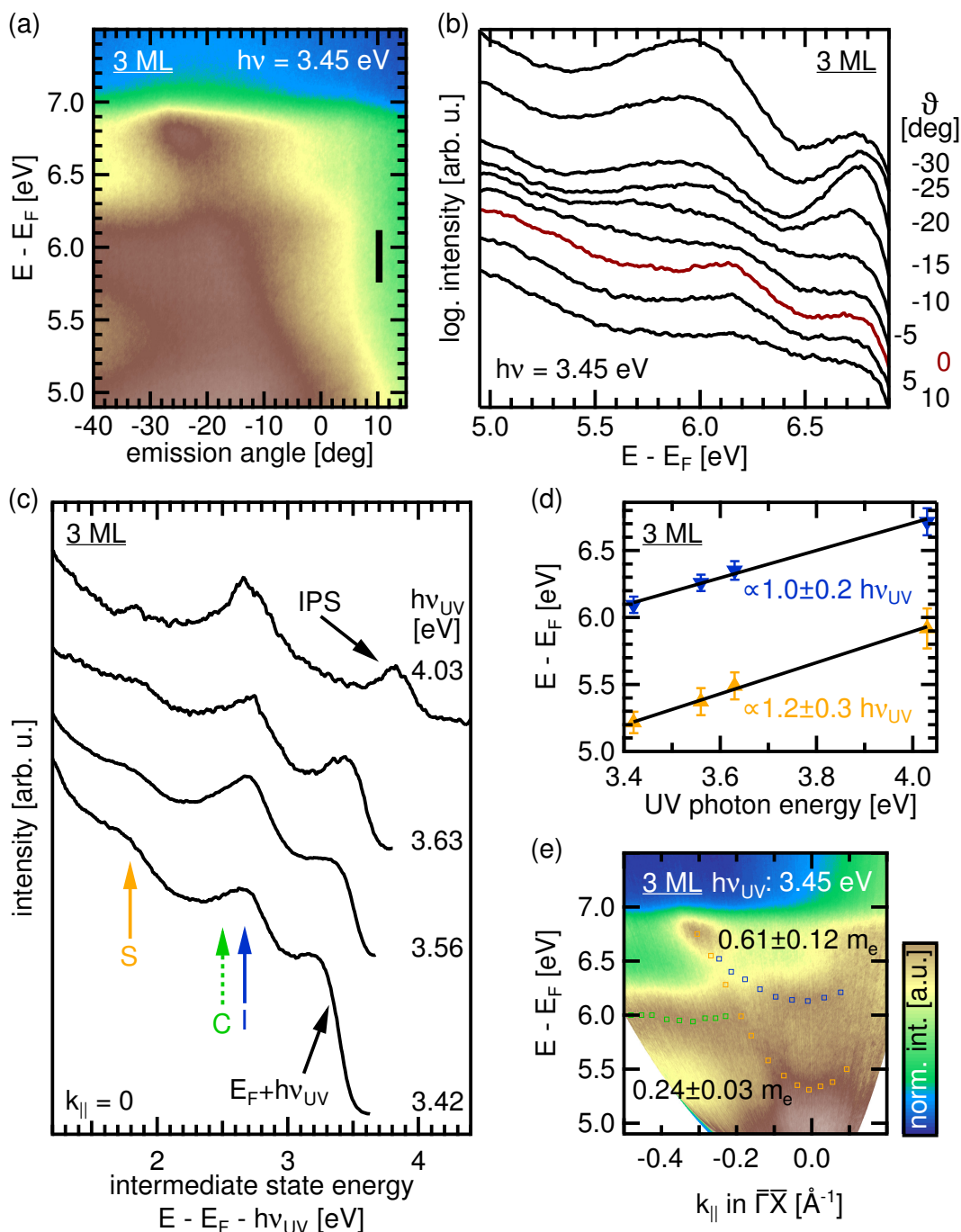


Abb. 4.24: Monochromatische 2PPE-Daten für 3 ML NiO/Ag(001). (a) Winkelabhängige Rohdaten aus aneinandergesetzten Detektoraufnahmen (Farbskala aus (e), nicht-normalisiert). (b) Intensitätsprofile aus (a) mit 2° Breite. ϑ gibt den zentralen Emissionswinkel an. (c) Spektren für verschiedene Photonenenergien am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. (d) Abhängigkeit der gemessenen Zustandsenergien aus (c) von der verwendeten Photonenenergie. (e) Auf das Maximum im Bereich mit schwarzem Balken in (a) normalisierte, in den k -Raum konvertierte Daten mit effektiver Masse.

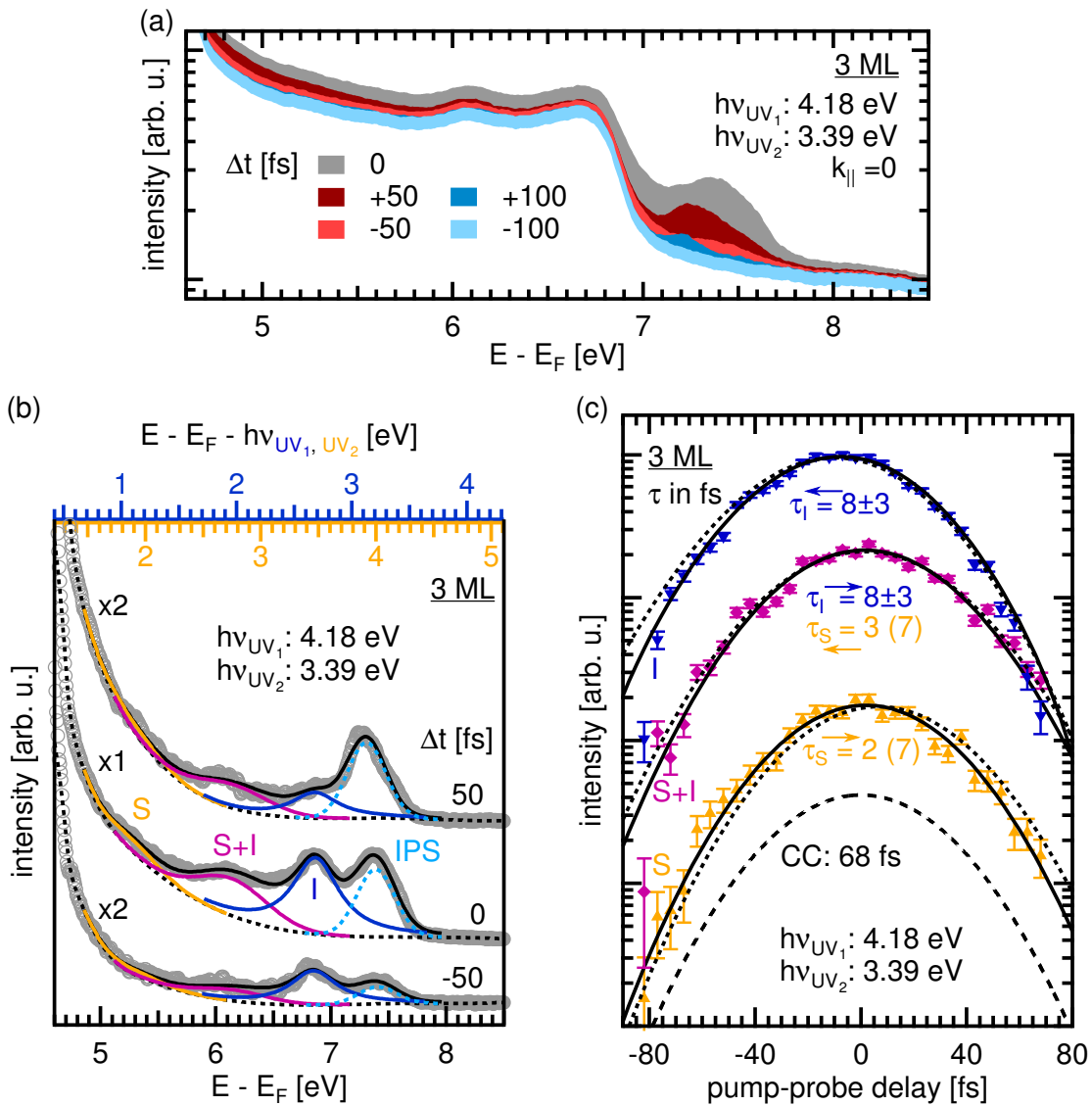


Abb. 4.25: Zeitaufgelöste 2PPE-Daten für 3 ML NiO/Ag(001). (a) Energieaufgelöste Rohdaten für unterschiedliche Pump-Abfrage-Zeiten Δt . (b) An die Daten (graue Kreise) für $\Delta t = -50, 0$ und 50 fs angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linien). Von den Daten wurde der Einzelfarben-Untergrund subtrahiert. (c) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände in Abhängigkeit von Δt (orange Dreiecke (S), lila Rauten (S+I) und blaue Dreiecke (I)) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Positiver Zeitversatz bedeutet Abfrage durch $h\nu_{UV_2}$ (Pfeile nach rechts), negativer Zeitversatz bedeutet Abfrage durch $h\nu_{UV_1}$ (Pfeile nach links). Gepunktet: aus den Fehlerbalken ermittelte Fitkurven für die maximale Lebensdauer der Zustände, die jeweils in Klammern angegeben sind. Gestrichelt: Kreuzkorrelation zwischen den UV-Pulsen.

dann die Lage der Maxima der Voigt-Profilen bekannt und wurde für den Fit verwendet. Bei der Analyse der bichromatischen Daten ergab sich generell die Schwierigkeit, dass die energetisch breiten Oxid-Zustände teilweise überlappende Signale lieferten. Dies ist beispielhaft für 3 ML in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Für den mit 4,18 eV abgefragten Zustand bei 1,8 eV ergibt sich eine um nur 90 meV kleinere Endzustandsenergie als für den mit 3,39 eV abgefragten Zustand bei 2,68 eV. Die Endzustandsenergien liegen also für die gemessenen unbesetzten Zustände nahe beieinander. Für die Analyse der zeitabhängigen Intensitäten wurde daher mitunter auf die mathematische Entfaltung des Mess-Signals über mehrere Voigt-Profilen verzichtet und stattdessen die integrierte Intensität ausgewertet.

In Abb. 4.25 (a) sind die experimentellen Rohdaten auf logarithmischer Intensitäts-Skala abgebildet. Für Energien ≥ 7 eV erkennt man ein durch $h\nu_{UV_2}$ abgefragtes, langlebiges Signal, das durch die Bildpotenzialzustände von 3 ML NiO/Ag(001) verursacht wird. Diese Zustände wurden bereits in Kapitel 4.2 eingehend diskutiert. In Abb. 4.25 (b) sind untergrundkorrigierte Spektren für $\Delta t=0$ und ± 50 fs dargestellt. Für $\Delta t=0$ sind deutlich drei Maxima bei ca. 6,15, 6,85 und 7,4 eV Endzustandsenergie zu erkennen. Das Maximum bei 7,4 eV wurde durch ein Voigt-Profil beschrieben, das die Signale der Bildpotenzialzustände widerspiegelt. Es wurde benutzt, um die Einhüllende der Daten hinreichend gut zu simulieren. In die Auswertung der Lebensdauern gingen dagegen die Profile bei 6,85 und 6,15 eV ein. Sie beschreiben den mit $h\nu_{UV_2}=3,39$ eV besetzten und mit $h\nu_{UV_1}=4,18$ eV abgefragten Zustand I (dunkelblaue Skala für die Zwischenzustandsenergie) sowie ein Signal, das Komponenten vom mit 3,39 eV abgefragten Zustand I und dem mit 4,18 eV abgefragten Zustand S enthält (lila, vgl. auch Tabelle 4.2). Aus Abb. 4.24 (c) ist bekannt, dass Zustand S bei einer Zwischenzustandsenergie von 1,8 eV liegt. Daher wird das schwache Signal bei ca. 5,2 eV Endzustandsenergie als Zustand S interpretiert, der mit 3,39 eV abgefragt wurde (orange Skala für die Zwischenzustandsenergie). Wertet man die Intensitätsverläufe der gefundenen Zustände aus (Abb. 4.25 (c)), so ergeben sich die Lebensdauern für Zustand I und Zustand S aus den Einzelsignalen (blau oben und orange unten) zu 8 und 2 fs. Der Fehler für Zustand S ist dabei mit +5 fs groß, was an dem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis liegt. Der Intensitätsverlauf in der Mitte der Abbildung (lila) wurde durch einen zweikomponentigen Fit nach Gleichung (2.18) beschrieben. Die so ermittelten Lebensdauern von Zustand I (8 ± 3 fs, durch 3,29 eV, also *nach rechts* abgefragt) und Zustand S ($3+4$ fs, durch 4,18 eV, also *nach links* abgefragt) stimmen gut mit denen aus den Fits für die Einzelsignale überein.

Die Lebensdauer für Zustand I bei 3 ML NiO/Ag(001) ist vergleichbar zu der für 2 ML gefundenen. Dies ist – neben nahezu gleicher energetischer Lage und ähnlicher Dispersion – ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich um ein und denselben Zustand handelt. Aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses kann die Lebensdauer von maximal 7 fs für den Zustand S lediglich als ungefähre Abschätzung dienen.

Die für vier Monolagen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt gemessenen Spektren (Abb. 4.26 (c)) zeigen Zwischenzustände bei ca. 1,8 und 2,5 eV oberhalb der Fermienergie. Aus den Dispersionsdaten (Abb. 4.26 (a), (b) und (e)) ist erkennbar, dass es sich dabei um einen stark dispergierenden und einen kaum dispergierenden Zustand handelt. Diese sind in (c) mit S (orange) bzw. C (grün) bezeichnet. Die Daten für 4 ML aus der Dissertation von Mario Kiel [14] zeigen Zustände bei 1,8 und 2,3 eV Zwischenzustandsenergie. Die Abweichung für den höherenergetisch liegenden Zustand kann durch eine unterschiedliche Filmpräparation erklärt werden (vgl. Diskussion zu den IPS von 4 ML in Kapitel 4.2.1 auf Seite 41). Im Gegensatz zu den monochromatischen Daten für 3

ML aus Abb. 4.24 existiert kein Zustand bei ca. 2,7 eV Zwischenzustandsenergie. Das bedeutet, dass dieser oben mit I bezeichnete Zustand charakteristisch für 2 und 3 ML NiO/Ag(001) ist. Die Existenz von Zustand C hingegen, die sich für 3 ML nur aus den winkelaufgelösten Daten ableiten ließ (s.o.), bestätigt sich für vier ML auch für den $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

Vergleicht man die Spektren für 3,63 bzw. 4,03 eV Photonenenergie aus Abb. 4.26 (b) mit den anderen, so erkennt man jeweils unterschiedliche Intensitätsanteile I für die abgefragten Zustände: Das Signalverhältnis von $I_{\text{Zustand S}}:I_{\text{Zustand C}}$ dreht sich für diese beiden Spektren um. Dies lässt darauf schließen, dass es bei diesen Photonenenergien zu resonanten Anregungen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen kommt (vgl. Abb. 2.2 (a)). Die Energien der beteiligten Anfangszustände lassen sich berechnen, indem man von der Zwischenzustandsenergie die verwendete Photonenenergie subtrahiert. So kommt man auf Werte von $2,5 \text{ eV} - 3,63 \text{ eV} = -1,13 \text{ eV}$ bzw. $1,8 \text{ eV} - 4,03 \text{ eV} = -2,23 \text{ eV}$ für die Anfangszustandsenergien. Besetzte Zustände bei diesen Energien konnten auch mithilfe UPS nachgewiesen (vgl. Abb. 4.37 (a)) und zeigen sich direkt in den 2PPE-Spektren für 6, 10 und 20 ML (s.u.).

Mit dem Verschwinden von Zustand I und dem Auftreten von Anfangszuständen, die auch für dickere Schichten NiO/Ag(001) am 2PPE-Prozess beteiligt sind, etabliert sich ab 4 ML eine elektronische Struktur, die der einer NiO-Einkristalloberfläche entspricht. Dies wird im Zusammenhang unter Einbeziehung der Ergebnisse für 1–20 ML NiO/Ag(001) in Kapitel 4.3.3 umfassend diskutiert.

Die Lebensdauern der gefundenen Zustände für 4,5 ML wurden erneut mithilfe bichromatischer UV-UV-Messungen bestimmt. In Abb. 4.27 (a) sind energieaufgelöste Rohdaten zu verschiedenen Pump-Abfrage-Zeiten Δt dargestellt. Im Vergleich zu 3 ML sind für detektierte Energien $\geq 7 \text{ eV}$ keine langlebigen Komponenten erkennbar, die Beiträge für ein Signal bei +100 fs Zeitversatz liefern. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen zu den Bildpotenzialzuständen von 4 und 5 ML überein (Kapitel 4.2.2). Zwischen 4 und 5 ML kommt es zu einem Abfall der Lebensdauern des ($n=1$)-IPS von ca. 30 auf etwa 10 fs. Für die Zustände S und C sind die untergrundkorrigierten Daten mit den angepassten Profilen in Abb. 4.26 (b) gezeigt. Wie bei 3 ML auch, gibt es ein Voigt-Profil (braun, S+C), das sowohl Beiträge des durch $h\nu_1$ abgefragten Zustands S (grüne Zwischenzustandsenergie-Skala) und des durch $h\nu_2$ abgefragten Zustands C (orange Zwischenzustandsenergie-Skala) enthält. Ebenso wie bei 3 ML wurden zur vollständigen Beschreibung der Spektren alle IPS-Beiträge in einem Voigt-Profil zusammengefasst (blau gestrichelt). Für den mit 3,39 eV abgefragten, orange markierten Zustand S, dessen Lage aus den monochromatischen Spektren aus Abb. 4.26 (c) bekannt ist, ergab sich ein ähnlich schwaches Signal wie bei 3 ML. Die in den Messungen verwendeten Photonenenergien sind jeweils die gleichen. Die ähnliche Signalstärke ist vermutlich auf ähnliche geringe Wirkungsquerschnitte bei der Photoemission zurückzuführen. Die zeitabhängigen Intensitätsverläufe der einzelnen Zustände sind in Abb. 4.27 (c) dargestellt. Daraus ergeben sich die Lebensdauern für Zustand S zu 2–10 fs und für Zustand C zu maximal 5 fs.

In Abb. 4.28 sind für die Messung aus Abb. 4.27 energieaufgelöste Spektren zu verschiedenen Zeitversätzen zwischen Pump- und Abfragestrahl gezeigt. Von den Spektren sind die Einzelfarben-Beiträge subtrahiert. Anhand dieser Daten wird offensichtlich, dass der Sekundärelektronen-Untergrund zeitversatzabhängig ist. Dies kann man verstehen, wenn man bedenkt, dass die Anzahl von photoemittierten Elektronen für einen zeitlichen Überlapp von $\Delta t=0$ zwischen den Laserstrahlen sehr viel größer ist als bei einem Zeitversatz $\Delta t \neq 0$. Daher wird auch der Beitrag von gestreuten Elektronen zum Messsignal größer sein.

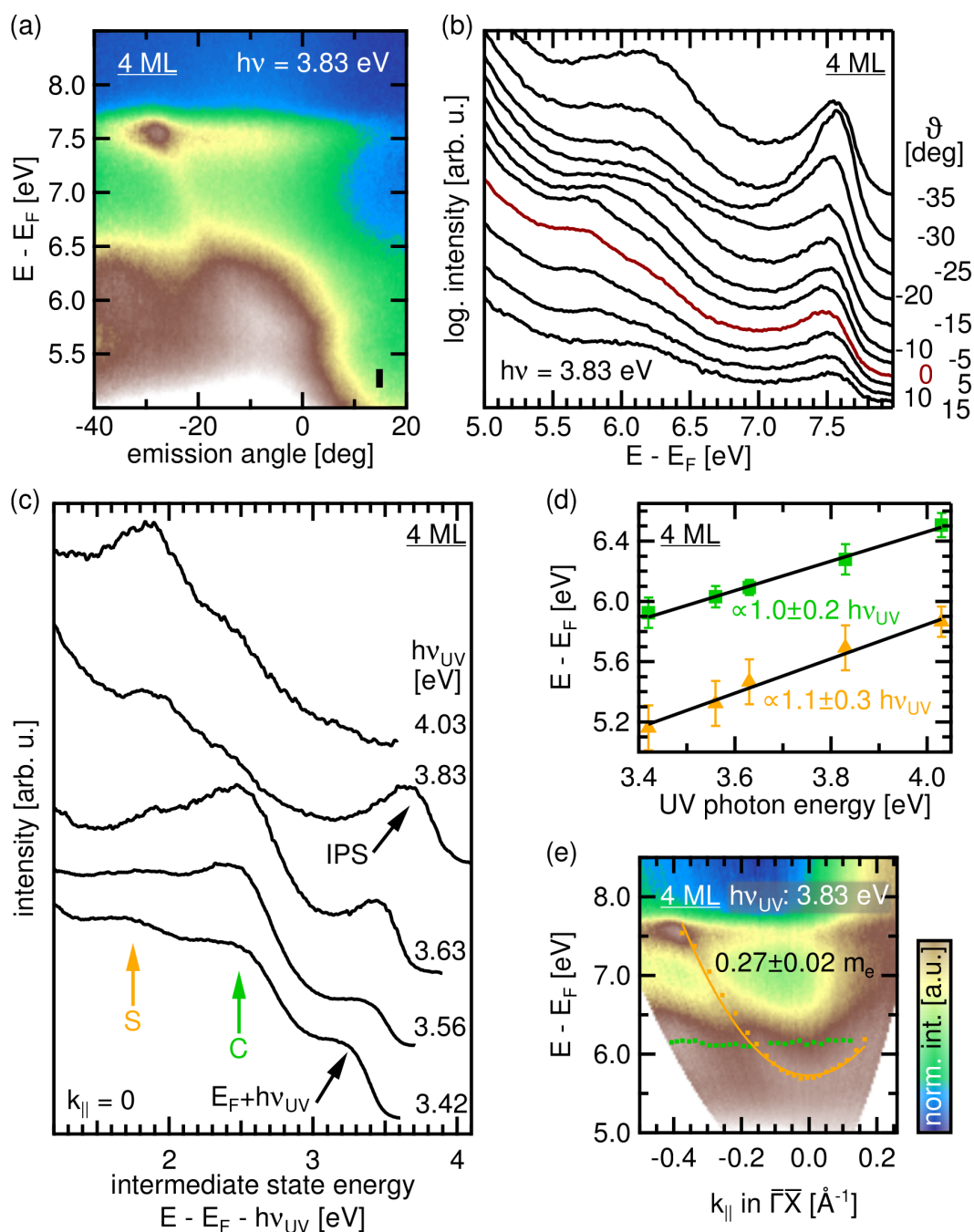


Abb. 4.26: Monochromatische 2PPE-Daten für 4 ML NiO/Ag(001). (a) Winkelabhängige Rohdaten aus aneinandergesetzten Detektoraufnahmen (Farbskala aus (e), nicht-normalisiert). (b) Intensitätsprofile aus (a) mit 2° Breite. ϑ gibt den zentralen Emissionswinkel an. (c) Spektren für verschiedene Photonenenergien am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. (d) Abhängigkeit der gemessenen Zustandsenergien aus (c) von der verwendeten Photonenenergie. (e) Auf das Maximum im Bereich mit schwarzem Balken in (a) normalisierte, in den k -Raum konvertierte Daten mit effektiver Masse.

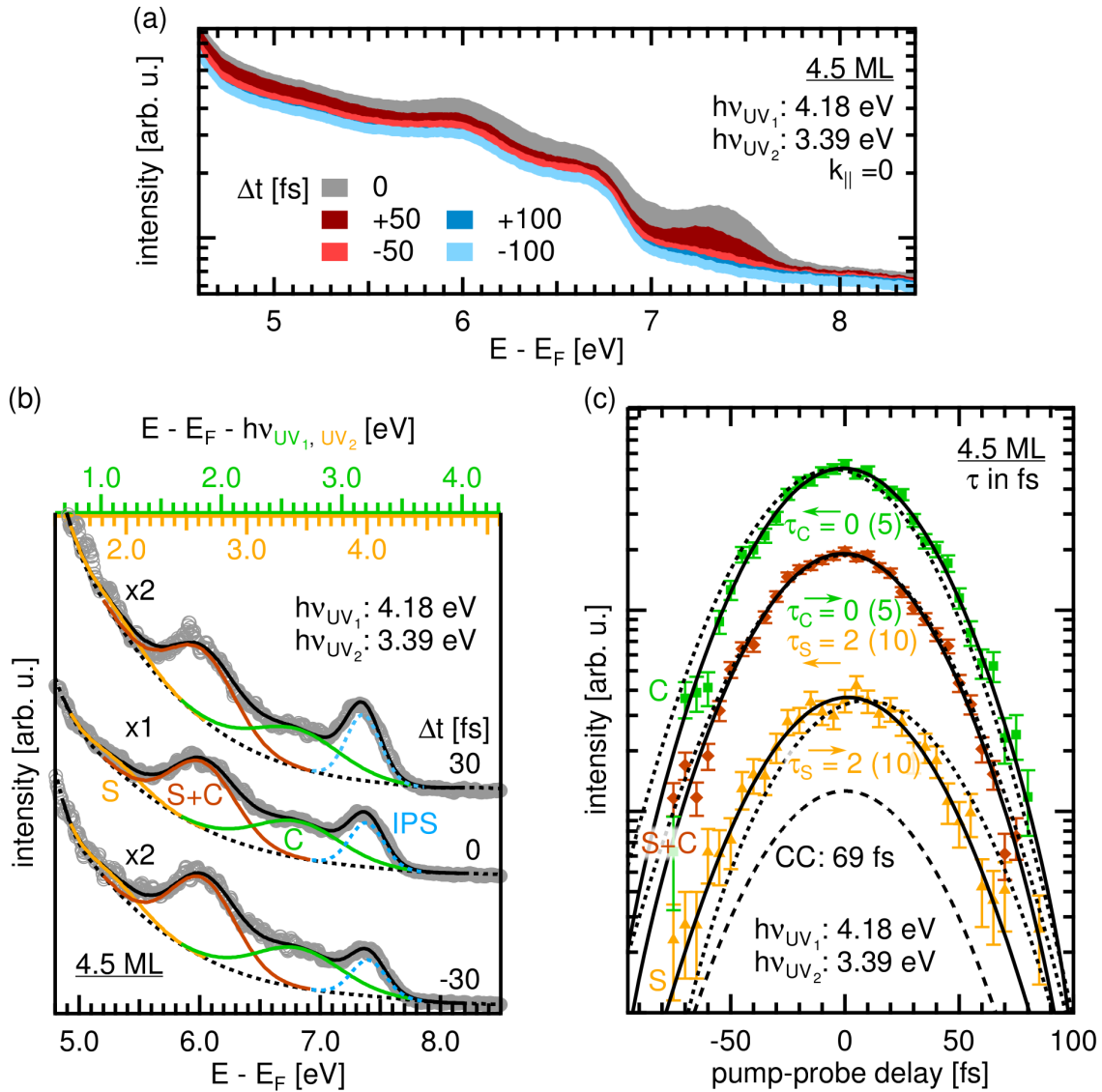


Abb. 4.27: Zeitaufgelöste 2PPE-Daten für 4,5 ML NiO/Ag(001). (a) Energieaufgelöste Rohdaten für unterschiedliche Pump-Abfrage-Zeiten Δt . (b) An die Daten (graue Kreise) für $\Delta t = -30, 0$ und 30 fs angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linien). Von den Daten wurde der Einzelfarben-Untergrund subtrahiert. (c) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände in Abhängigkeit von Δt (orange Dreiecke (S), braune Rauten (S+C) und grüne Quadrate (C)) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Positiver Zeitversatz: Abfrage durch $h\nu_{UV_2}$, Pfeile nach rechts. Negativer Zeitversatz: Abfrage durch $h\nu_{UV_1}$, Pfeile nach links. Gepunktet: aus den Fehlerbalken ermittelte Fitkurven für die maximale Lebensdauer der Zustände, die jeweils in Klammern angegeben sind. Gestrichelt: Kreuzkorrelation zwischen den UV-Pulsen.

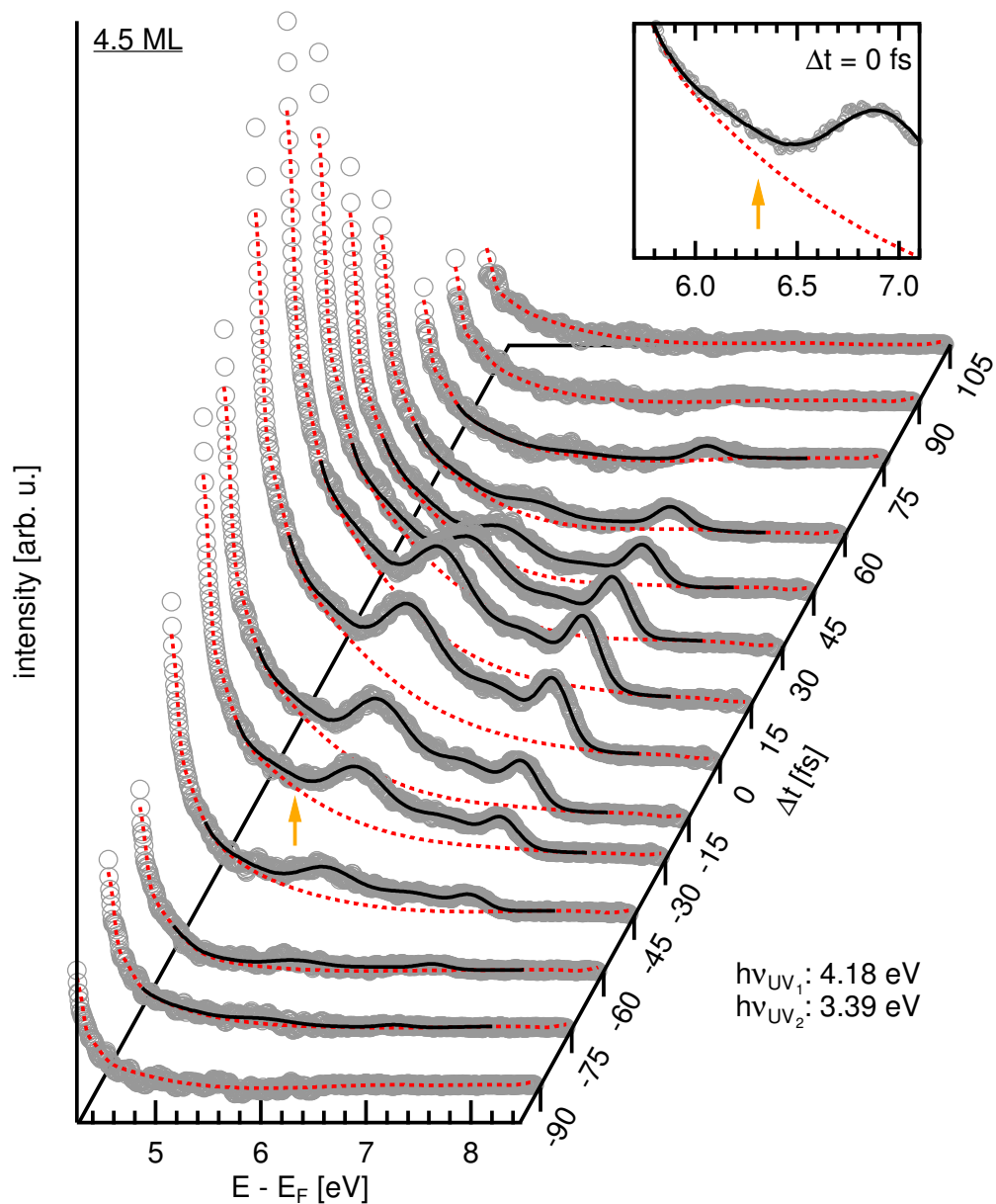


Abb. 4.28: Ausgewählte Spektren (graue Kreise) zu verschiedenen Pump-Abfrage-Zeiten Δt für die in Abb. 4.27 gezeigte Lebensdaueremessung für 4,5 ML NiO/Ag(001). Von den Daten wurde der Einzelfarben-Beitrag bereits subtrahiert. Rot gestrichelt: von Hand bestimmter Sekundärelektronen-Untergrund. Schwarz durchgezogen: Einhüllende des Fits. Der orange Pfeil markiert für $\Delta t=15$ fs sowie im Inset das schwache Signal des Zustands S.

Sechs Monolagen

Um die Entwicklung der unbesetzten elektronischen Zustände in Abhängigkeit von der Filmdicke weiter zu verfolgen, wurden 2PPE-Messungen an 6 ML NiO/Ag(001) durchgeführt (Abbildungen 4.29 und 4.30). Aus den winkelaufgelösten Rohdaten in Abb. 4.29 erkennt man, dass es, wie bei 4 ML auch, sowohl einen wenig dispergierenden als auch einen stärker dispergierenden Zustand gibt (seine Dispersion ist besser in dem normalisierten Bild in Abb. 4.30 (d) zu erkennen).

Die Anhängigkeit der Zustände von der Energie des eingestrahlten Lichtes wurde in monochromatischen Messungen für einen weiten Photonenenergiebereich von mehr als 1 eV untersucht (Abb. 4.30 (a)–(c)). Neben den bereits von 3 und 4 ML bekannten unbesetzten Zwischenzuständen S bei ca. 1,9 eV und C bei ca. 2,5 eV findet man auch einen dritten Zustand (rot markiert), dessen detektierte Energie von der *doppelten* Änderung der Photonenenergie abhängt (vgl. Abb. 4.30 (c)). Damit handelt es sich bei diesem mit V bezeichneten Zustand um einen besetzten Anfangszustand bei -1,4 eV. Er wird als Valenzbandmaximum am $\bar{\Gamma}$ -Punkt interpretiert. Aus diesem Zustand können Elektronen resonant in die unbesetzten Zwischenzustände S und C angeregt werden. Dies ist durch die gestrichelt verlängerten Fitgeraden in Abb. 4.30 (c) verdeutlicht: für resonantes Pumpen in Zustand S wäre eine Photonenenergie von ca. 3,3 eV nötig (Kreuzungspunkt der Fitgeraden von Zustand V und S). Für Zustand C sollte eine Intensitätsüberhöhung bei ca. 3,9 eV Photonenenergie sichtbar sein (Kreuzungspunkt der Fitgeraden von Zustand V und C). Dies wäre in weiteren Messungen zu überprüfen. Während für Photonenenergien $\leq 3,5$ eV das Signal für Zustand S durch seine energetische Breite wahrscheinlich mit dem von Zustand V zusammenfällt, erkennt man, dass es keinen Beitrag durch Zustand C gibt. Das bedeutet, dass Zustand C für 6 ML NiO/Ag(001) erst ab einer gewissen Schwellenenergie des eingestrahlten Lichtes angeregt werden kann. Das war bei 4 ML NiO/Ag(001) noch nicht der Fall (vgl. Abb. 4.26 (c)). Hier erfolgte die Besetzung des Zustands C durch Elektronen, die aus dem Substrat angeregt werden konnten. Aufgrund der höheren Dicke des Oxidfilms ist dies für 6 ML nicht mehr möglich. Dies ist der erste *direkte* Hinweis aus 2PPE zur Größe der NiO-Bandlücke in der hier vorliegenden Arbeit. Die Lebensdauern der gefundenen Zustände

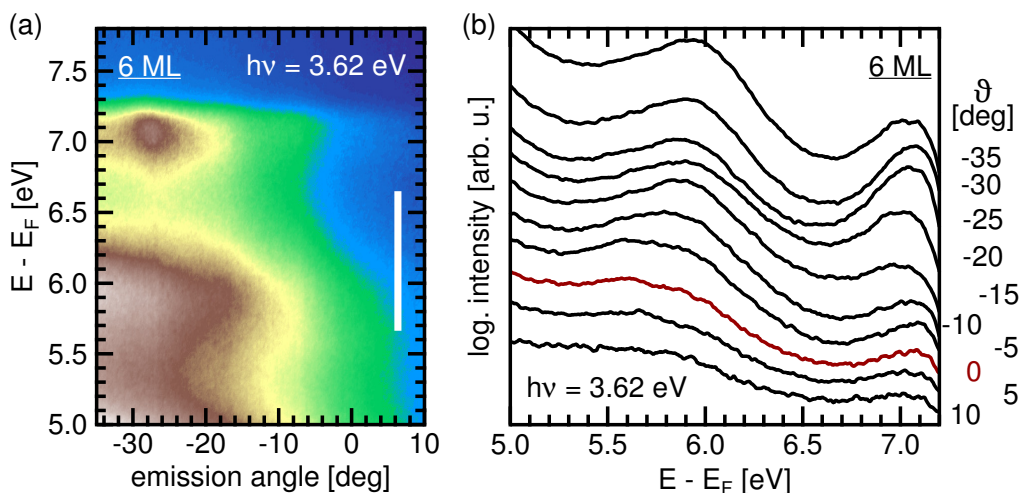


Abb. 4.29: Monochromatische 2PPE-Daten für 6 ML NiO/Ag(001). (a) Winkelabhängige Rohdaten aus aneinandergestellten Detektoraufnahmen (Farbskala aus Abb. 4.30 (c), nicht-normalisiert). (b) Intensitätsprofile aus (a) mit 2° Breite. ϑ gibt den zentralen Emissionswinkel an.

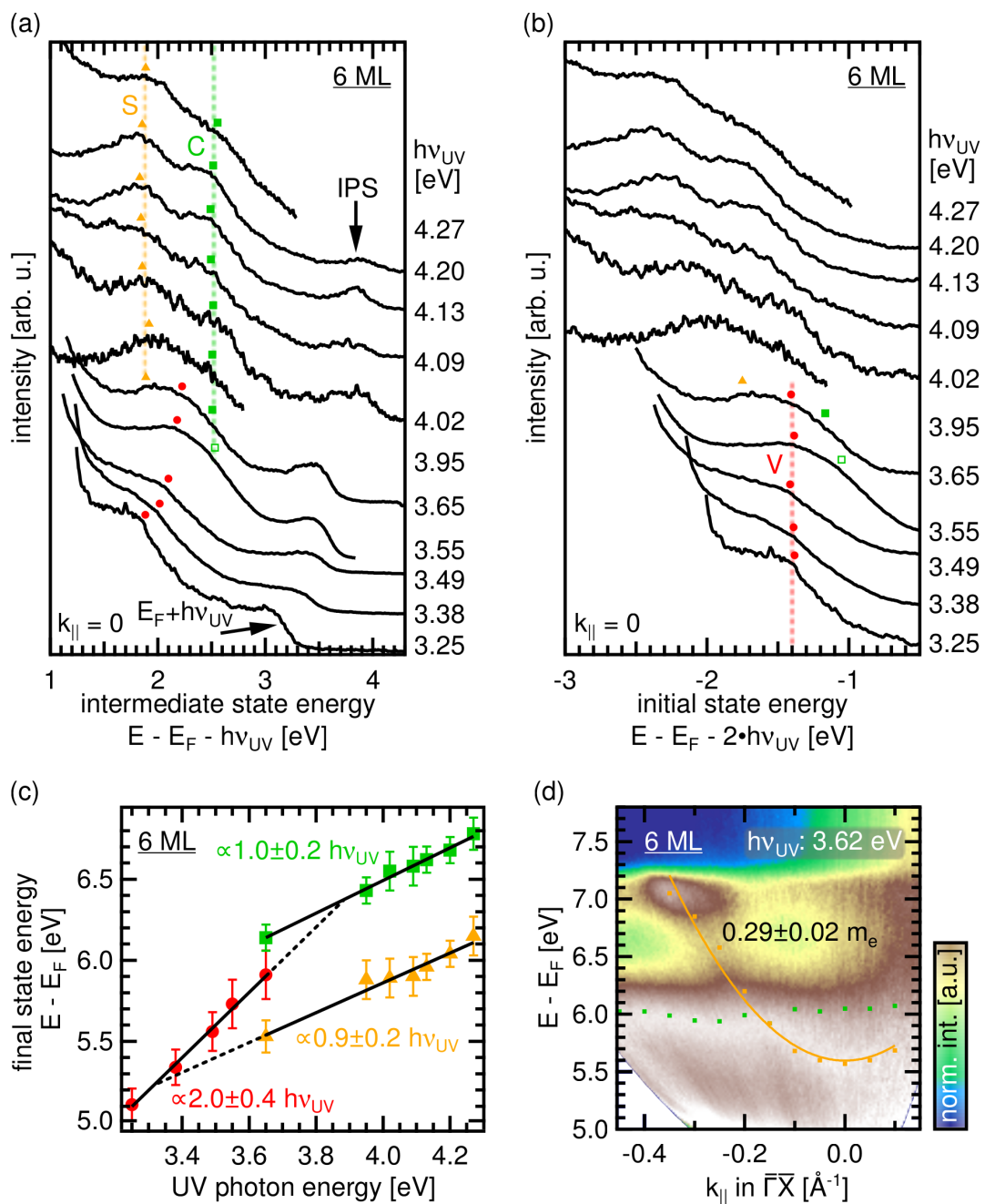


Abb. 4.30: Monochromatische 2PPE-Daten für 6 ML NiO/Ag(001). Spektren für verschiedene Photonenenergien am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bezüglich (a) der Zwischenzustandsenergie und (b) der Anfangszustandsenergie. (c) Abhängigkeit der gemessenen Zustandsenergien aus (a) und (b) von der verwendeten Photonenenergie. (d) Auf das Maximum im Bereich mit weißem Balken in Abb. 4.29 (a) normalisierte, in den k -Raum konvertierte Daten mit effektiver Masse.

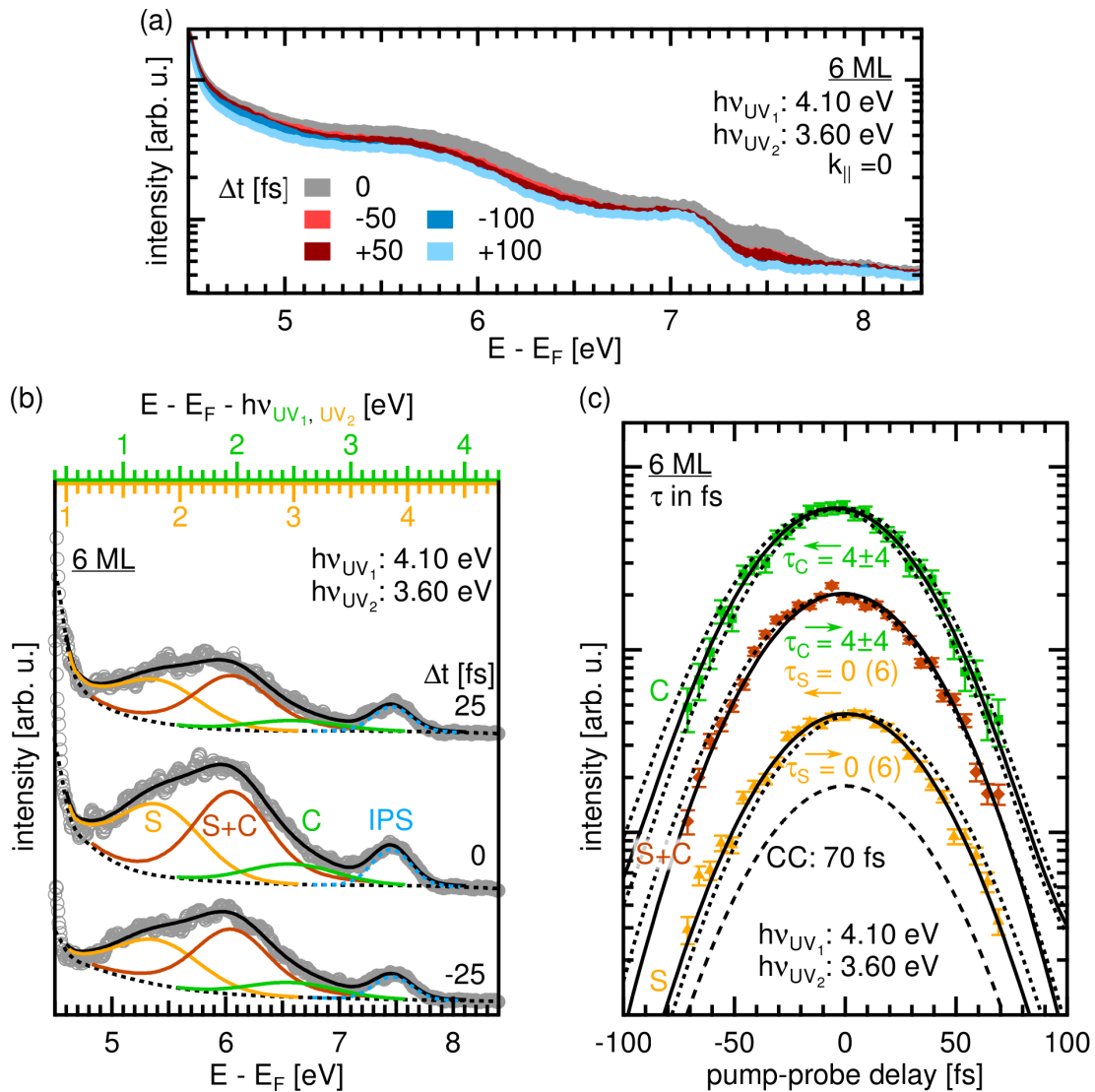


Abb. 4.31: Zeitaufgelöste 2PPE-Daten für 6 ML NiO/Ag(001). (a) Energieaufgelöste Rohdaten für unterschiedliche Pump-Abfrage-Zeiten Δt . (b) An die Daten (graue Kreise) für $\Delta t = -25, 0$ und 25 fs angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linien). Von den Daten wurde der Einzelfarben-Untergrund subtrahiert. (c) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände in Abhängigkeit von Δt (orange Dreiecke (S), braune Rauten (S+C) und grüne Quadrate (C)) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Positiver Zeitversatz: Abfrage durch $h\nu_{UV_2}$, Pfeile nach rechts. Negativer Zeitversatz: Abfrage durch $h\nu_{UV_1}$, Pfeile nach links. Gepunktet: aus den Fehlerbalken ermittelte Fitkurven für die maximale bzw. minimale Lebensdauer der Zustände. Gestrichelt: Kreuzkorrelation zwischen den UV-Pulsen.

wurden mithilfe bichromatischer UV-UV-Messungen ermittelt (Abb. 4.31). Wie bei 3 und 4 ML auch wurde das Signal der Bildpotenzialzustände mit einem Voigt-Profil beschrieben (blau gestrichelt). Aus dem Spektrum bei $\Delta t = 0$ erkennt man zwei klare Maxima bei ca. 5,4 und ca. 6,1 eV detektierter Energie. Das erste Maximum wird durch den mit 3,6 eV abgefragten Zustand S verursacht (orange Zwischenzustandsenergie-Skala). Offensichtlich ist der Wirkungsquerschnitt im 2PPE-Prozess für diesen Zustand unter Verwendung der Photonenenergien 4,1 und 3,6 eV sehr viel größer als bei 3 und 4 ML. Das in Abb. 4.31 (b) orange markierte Signal für Zustand S besitzt ein vielfach höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als in den Spektren für die

dünnen Schichten, die mit Photonenenergien von 4,18 und 3,39 eV aufgenommen wurden. Aufgrund der hohen energetischen Breite der beteiligten Zustände könnte der hohe Wirkungsquerschnitt aus einer teilweise resonanten Anregung aus dem besetzten Zustand V bei ca. -1.4 eV resultieren. Das zweite Maximum wird durch ein Voigt-Profil beschrieben, das Beiträge sowohl von Zustand S als auch von Zustand C enthält (braun). Aus Abb. 4.30 (a) ist bekannt, dass Zustand C ca. 2,5 eV über der Fermienergie liegt. Daher wurde ein drittes Voigt-Profil für den mit 4,1 eV abgefragten Zustand C (grün) an die Spektren aus Abb. 4.31 (b) angepasst. Es hat sein Maximum bei ca. 6,6 eV Endzustandsenergie.

Für die Zustände der sechsten Monolage NiO/Ag(001) ergeben sich ähnlich kurze Lebensdauern wie für 4 ML: ≤ 8 fs für Zustand C und ≤ 6 fs für Zustand S. Für 6 ML können diese kurzen Lebensdauern nicht mehr durch die Wechselwirkung mit dem Ag-Substrat erklärt werden. Diese sollte um so mehr nachlassen, je dicker die Oxidfilme werden. Vielmehr spielt hier die starke Korrelation der Elektronen im NiO eine Rolle, die ein schnelles Relaxieren der angeregten Elektronen verursacht. Dies wird in Kapitel 4.3.3 eingehend diskutiert.

Zehn und zwanzig Monolagen

Die aus monochromatischen 2PPE-Experimenten gewonnenen Daten für 10 ML NiO/Ag(001) sind in den Abbildungen 4.32 und 4.33 abgebildet. Aus den winkelaufgelösten Rohdaten in Abb. 4.32 erkennt man einen stark ausgeprägten, kaum dispergierenden Zustand bei 6,1-6,3 eV detektierter Energie. Dies ist der in Abb. 4.33 grün markierte Zustand C, der den Beginn des Leitungsbandes von NiO markiert. Untersucht man die Abhängigkeit der Endzustandsenergien von der eingestrahelten Photonenenergie (Abb. 4.33 (c)), so kann man zusätzlich zu Zustand C einen weiteren unbesetzten Zwischenzustand S (orange Dreiecke) bestimmen.

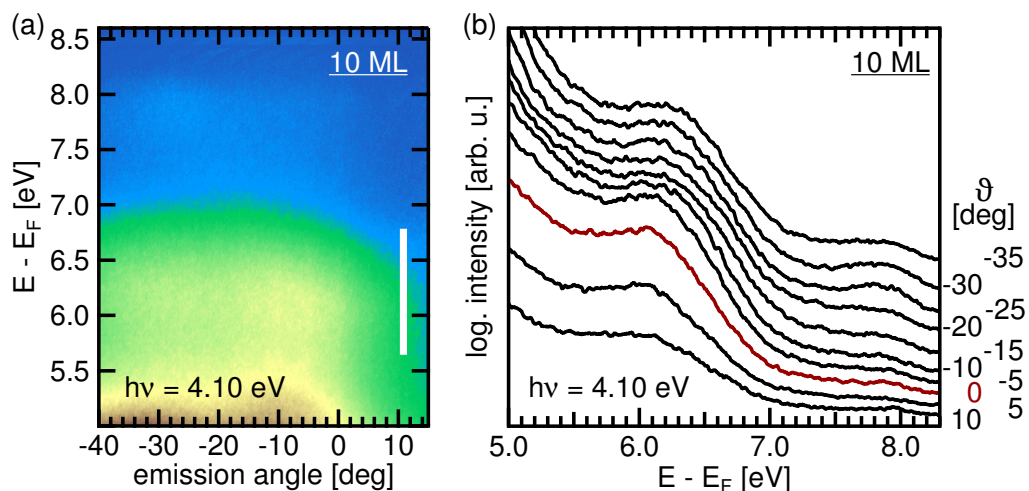


Abb. 4.32: Monochromatische 2PPE-Daten für 10 ML NiO/Ag(001). (a) Winkelabhängige Rohdaten aus aneinandergestellten Detektoraufnahmen (Farbskala aus Abb. 4.33 (c), nicht-normalisiert). (b) Intensitätsprofile aus (a) mit 2° Breite. ϑ gibt den zentralen Emissionswinkel an.

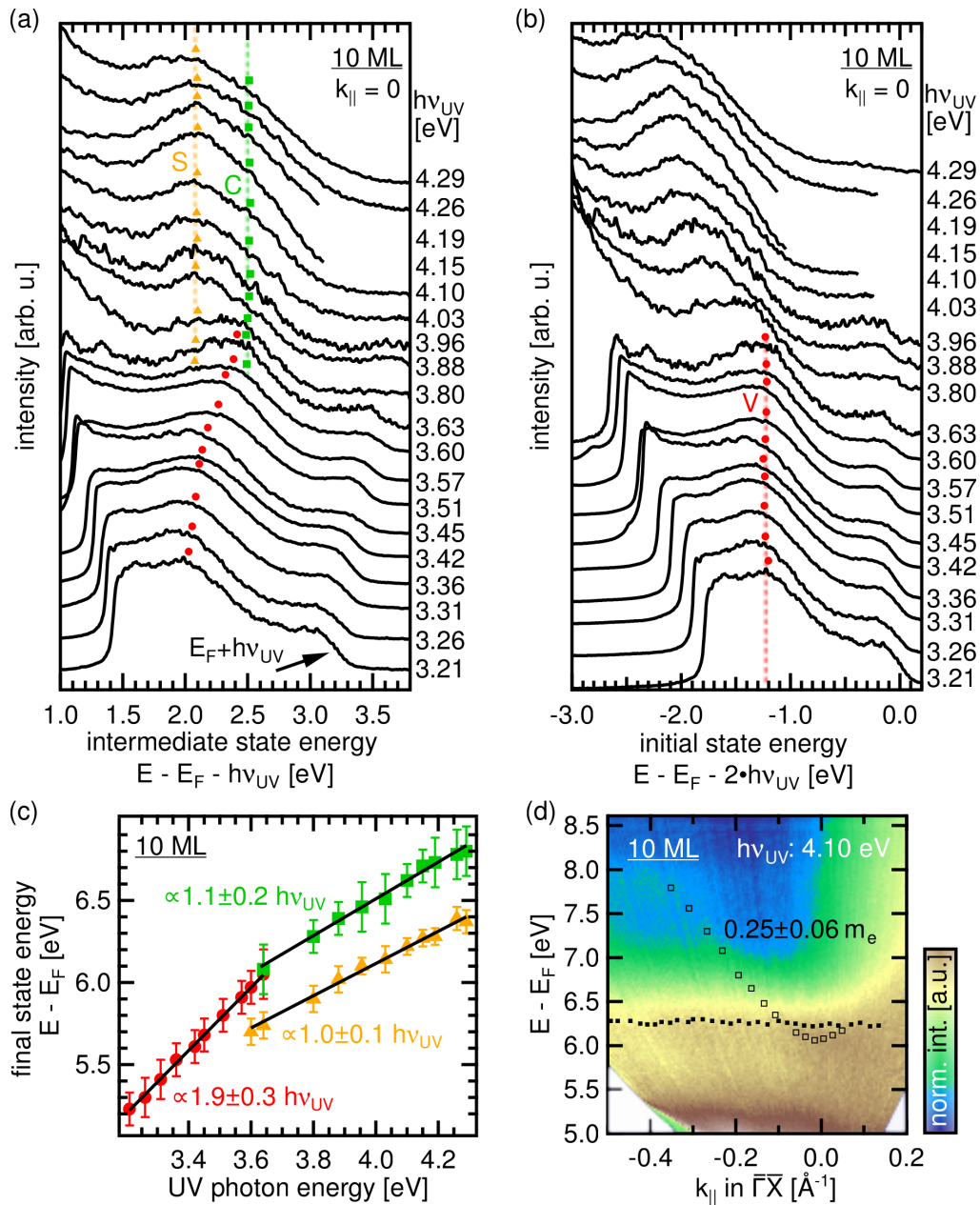


Abb. 4.33: Monochromatische 2PPE-Daten für 10 ML NiO/Ag(001). Spektren für verschiedene Photonenenergien am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bezüglich (a) der Zwischenzustandsenergie und (b) der Anfangszustandsenergie. (c) Abhängigkeit der gemessenen Zustandsenergien aus (a) und (b) von der verwendeten Photonenenergie. (d) Auf das Maximum im Bereich mit weißem Balken in Abb. 4.32 (a) normalisierte, in den k -Raum konvertierte Daten mit effektiver Masse.

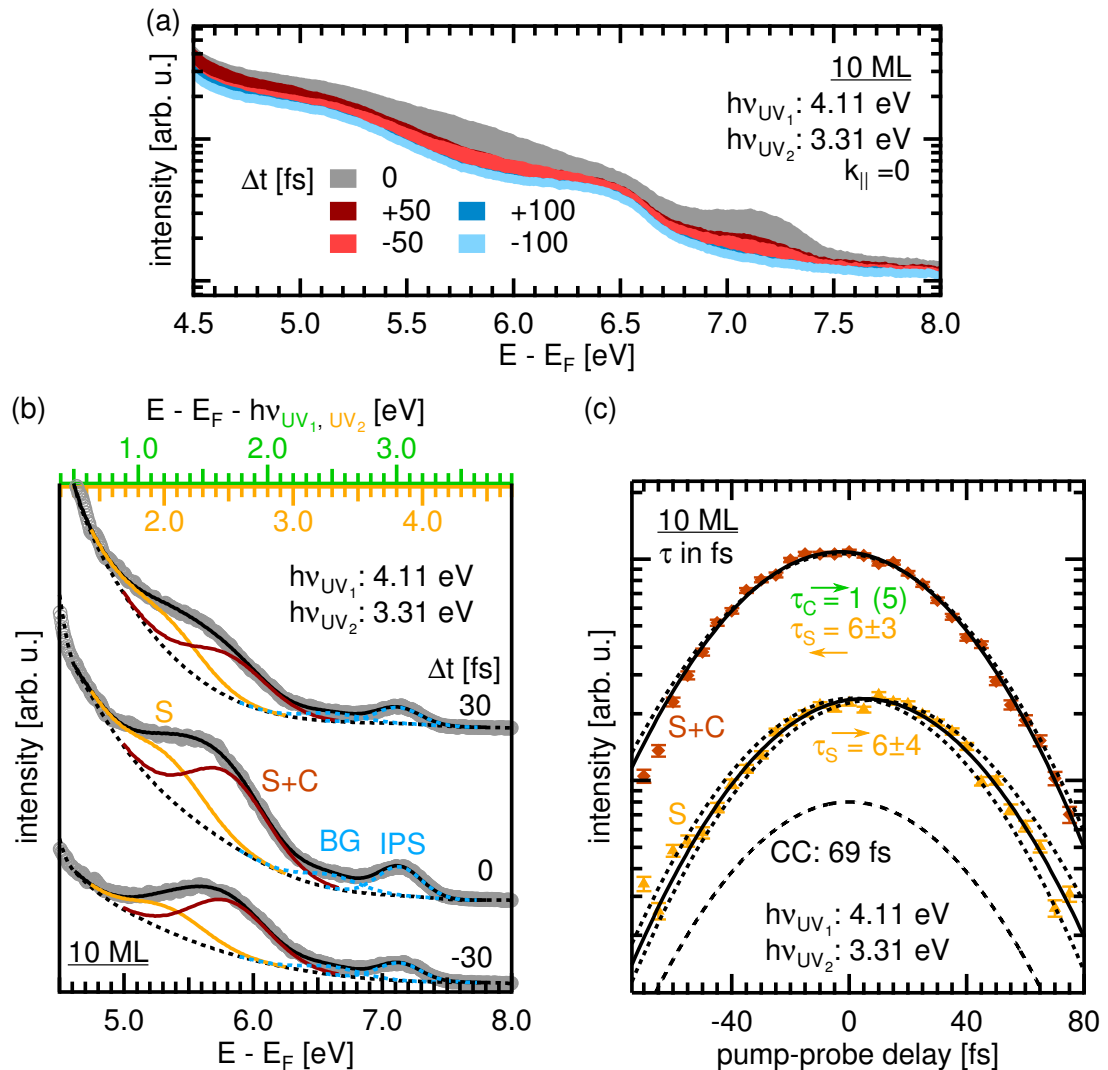


Abb. 4.34: Zeitaufgelöste 2PPE-Daten für 10 ML NiO/Ag(001). (a) Energieaufgelöste Rohdaten für unterschiedliche Pump-Abfrage-Zeiten Δt . (b) An die Daten (graue Kreise) für $\Delta t = -30, 0$ und 30 fs angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linien). Von den Daten wurde der Einzelfarben-Untergrund subtrahiert. (c) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände in Abhängigkeit von Δt (orange Dreiecke (S) und braune Rauten (S+C)) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Positiver Zeitversatz: Abfrage durch $h\nu_{UV_2}$, Pfeile nach rechts. Negativer Zeitversatz: Abfrage durch $h\nu_{UV_1}$, Pfeile nach links. Gepunktet: aus den Fehlerbalken ermittelte Fitkurven für die minimale bzw. maximale Lebensdauer der Zustände. Gestrichelt: Kreuzkorrelation zwischen den UV-Pulsen.

Dieser befindet sich ca. 2,1 eV oberhalb der Fermienergie (Abb. 4.33 (a)), und seine detektierte Energie hängt einfach linear von der Photonenenergie ab. Wie für 6 ML auch, findet sich ein dritter Zustand (rot markiert), der als besetzter Anfangszustand V bei einer Energie von ca. -1,2 eV bezüglich E_F interpretiert wird (Abb. 4.33 (b)). Seine detektierte Energie variiert mit der doppelten Änderung der Photonenenergie.

Aus den winkelaufgelösten Daten in Abb. 4.32 (a) und Abb. 4.33 (d) ist ein sehr schwaches Signal bei $(\theta, E) \sim (-27^\circ, 7,8 \text{ eV})$ bzw. $(k_{||}, E) \sim (-0,4 \text{ \AA}^{-1}, 7,8 \text{ eV})$ zu erkennen. Es kann aufgrund einer resonanten Anregung beobachtet werden. Dies wird in Abschnitt 4.3.3 im Zusammenhang diskutiert. Mit dem Wissen um die Dispersion des Zustands S für die Bedeckungen

von 3-6 ML (s.o.) könnte man auch für 10 ML ein schwaches dispergierendes Signal annehmen (ungefüllte schwarze Quadrate in Abb. 4.33 (d)). Die starke Abnahme der Signalintensität im Vergleich zu 6 ML lässt darauf schließen, dass es sich um einen Beitrag vom Silbersubstrats handelt. Offenbar kommt es erst bei einer Filmdicke von 10 ML NiO zu einer nahezu vollständigen Bedeckung des Ag(001)¹⁴. In den winkelabhängigen Spektren in Abb. 4.32 (b) ist ein Maximum zwischen 6,1 und 6,3 eV zu erkennen. Es ändert seine Position in Abhängigkeit vom Emissionswinkel kaum. Sein Ursprung kann allein aus den Daten, die mit 4,1 eV Photonenenergie gemessen wurden, nicht genau erklärt werden. Es könnte sich um den mit zwei Photonen abgefragten *d*-artigen Anfangszustand bei ca. -2 eV handeln (vgl. Abb. 4.37 (a)). Andererseits wäre es auch möglich, dass das Signal durch Zustand S verursacht wird. Zur Klärung dieser Frage wären weitere winkelabhängige Messungen mit anderen Photonenenergien nötig.

Mithilfe bichromatischer UV-UV-Experimenten wurden die Lebensdauern der gefundenen Zustände bestimmt (Abb. 4.34). Dabei wurden die verwendeten Photonenenergien so gewählt, dass nur eine Besetzung des Zustands S durch den zweiten UV-Puls (3,31 eV) möglich war¹⁵. Die Beschreibung der energieaufgelösten Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten erfolgte über vier Voigt-Profile: die in Abb. 4.34 (b) blau gestrichelt eingezeichneten Profile geben ein Untergrundsignal (BG) und das Signal durch die Bildpotenzialzustände (IPS) wieder. Das Profil des durch $h\nu_{UV_2}$ abgefragten Zustands S ist wieder orange markiert. Zusätzlich ergibt sich ein Profil, das zwei Komponenten erhält (braun). Sie rühren von dem mit 3,31 eV abgefragten Zustand C und dem mit 4,11 eV abgefragten Zustand S her. Die Lebensdauern der Zustände ergeben sich zu 6 ± 4 fs (Zustand S) und zu maximal 5 fs (Zustand C).

Für 20 ML NiO/Ag(001) sind energieaufgelöste Spektren am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, gewonnen mit verschiedenen Photonenenergien, in Abb. 4.35 dargestellt. Die Spektren ähneln denen für 10 ML sehr stark, und es lassen sich die gleichen Zwischenzustände S und C sowie der Anfangszustand V identifizieren. Während die Zwischenzustandsenergien für S (2,1 eV) und C (2,4-2,5 eV) dieselben wie bei 10 ML sind, ist die Anfangszustandsenergie von Zustand V um ca. 100 meV zu etwa -1,3 eV verschoben. Das Spektrum, das mit 3,63 eV Photonenenergie gemessen wurde, zeigt im Vergleich zu den anderen Spektren eine Intensitätsüberhöhung bei etwa 2,4 eV Zwischenzustandsenergie (Abb. 4.35 (a)). Diese Überhöhung lässt sich durch ein resonantes Pumpen aus dem Anfangszustand V in den Zwischenzustand C erklären. Für eine genauere Bestimmung der Resonanzenergie wären Messungen mit Photonenenergien im Bereich zwischen 3,6 und 3,9 eV wünschenswert.

Die Lebensdauern der Zwischenzustände wurden erneut in bichromatischen UV-UV-Messungen ermittelt (Abb. 4.36). Analog zu 10 ML wurden die Photonenenergien so gewählt, dass es zu keiner Besetzung des Zustands C durch den Puls mit $h\nu_{UV_2}=3,49$ eV kommen konnte. Die energieaufgelösten Spektren wurden durch zwei Profile beschrieben (Abb. 4.36 (b)): Ein braun markiertes Profil gibt die Intensität für die mit 3,49 eV abgefragten Zustände S und C an (grüne Zwischenzustandsenergie-Skala), während das orange eingezeichnete Profil für den mit 4,2 eV abgefragten Zustand S steht (orange Zwischenzustandsenergie-Skala). Die Lebensdauern der Zustände ergaben sich zu 9 ± 4 fs für Zustand S und zu ≤ 8 fs für Zustand C. Die Simulationskurve für den in Abb. 4.36 (c) braun markierten Intensitätsverlauf besteht dabei entsprechend Gleichung (2.18) aus zwei Komponenten. Während die Lebensdauer für Zustand C im Rahmen

¹⁴UPS-Spektren (Abb. 4.37 (a)) zeigen erst ab 20 ML keine elektronischen Beiträge mehr vom Silbersubstrat.

¹⁵Eine Besetzung von Zustand C, der bei ca. 2,5 eV Zwischenzustandsenergie liegt, ist aus einem Anfangszustand bei -1,2 eV mit Photonen der Energie 3,31 eV nicht möglich.

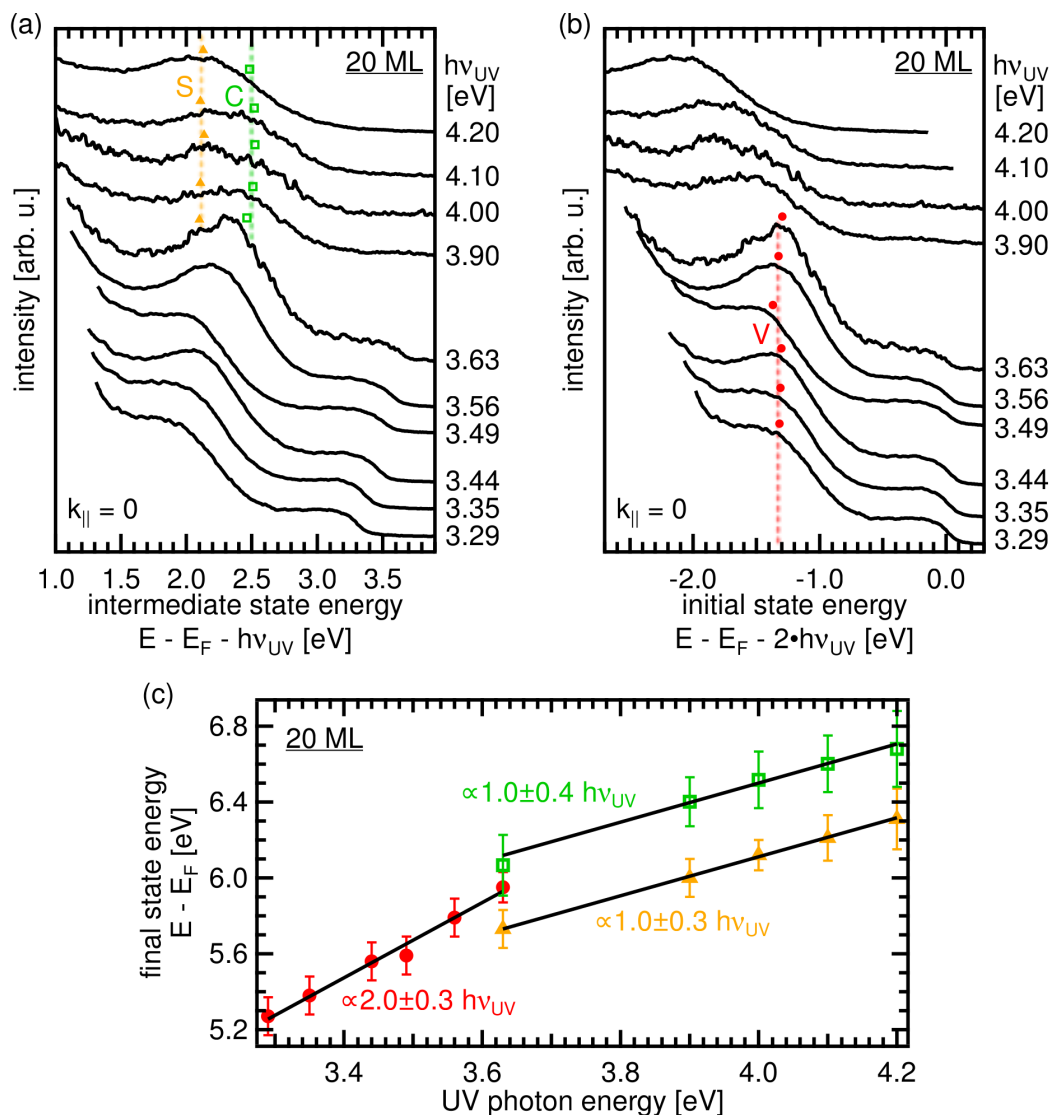


Abb. 4.35: Monochromatische 2PPE-Daten für 20 ML NiO/Ag(001). Spektren für verschiedene Photonenenergien am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bezüglich (a) der Zwischenzustandsenergie und (b) der Anfangszustandsenergie. (c) Abhängigkeit der gemessenen Zustandsenergien aus (a) und (b) von der verwendeten Photonenenergie.

des Messfehlers im Bereich der Werte liegt, die auch für 4-10 ML gefunden wurden, so ist die Lebensdauer von 9 ± 3 fs für Zustand S leicht höher als für die niedrigen Bedeckungen. Bei einer Interpretation von Zustand S als Oberflächenzustand könnte man diesen (wenn auch leichten) Anstieg erklären durch die zunehmende Entfernung vom Ag-Substrat, die zu einer erhöhten Entkopplung des Zustands vom Silber führt.

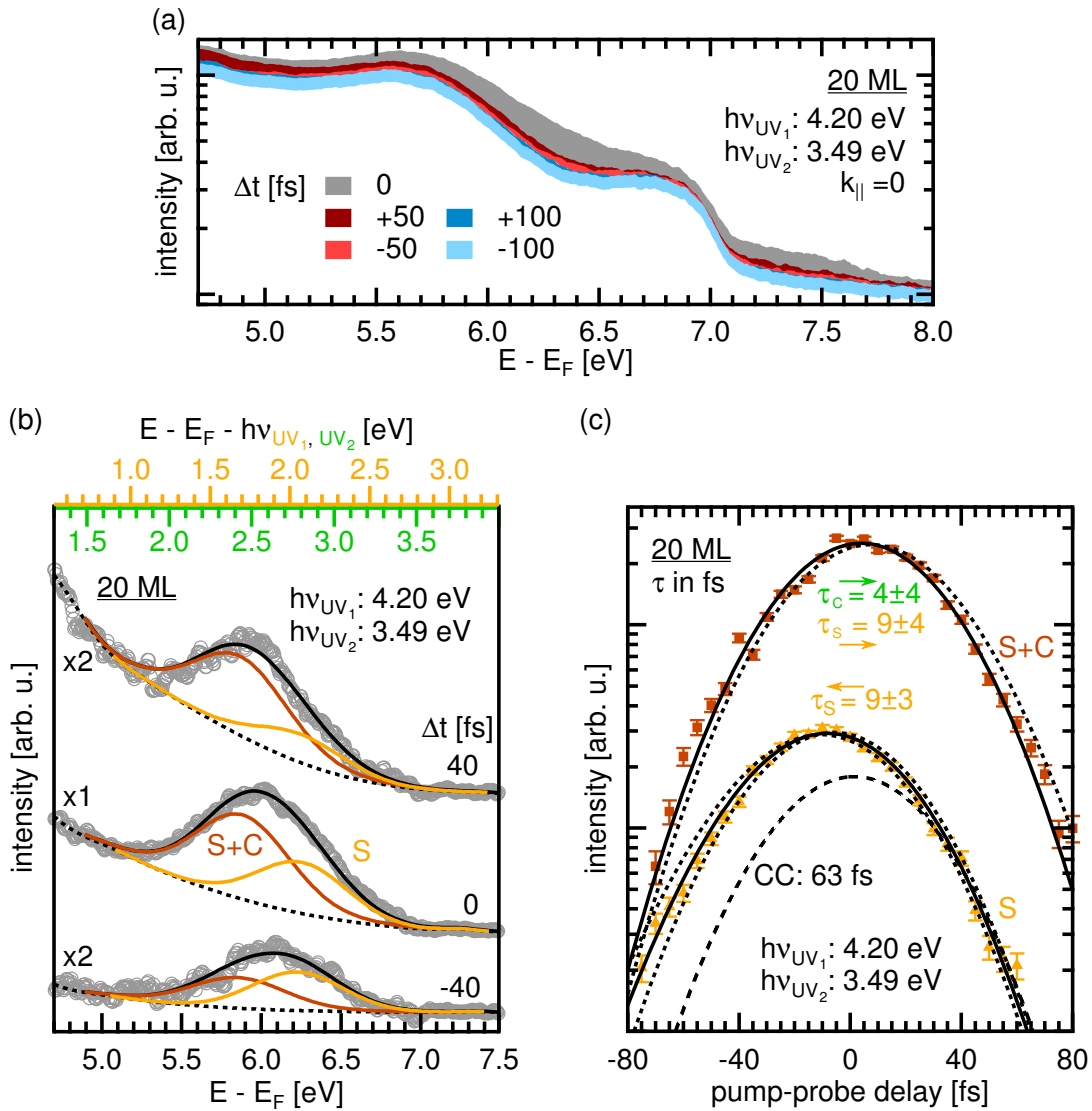


Abb. 4.36: Zeitaufgelöste 2PPE-Daten für 20 ML NiO/Ag(001). (a) Energieaufgelöste Rohdaten für unterschiedliche Pump-Abfrage-Zeiten Δt . (b) An die Daten (graue Kreise) für $\Delta t = -40, 0$ und 40 fs angepasste Profile (farbig) und deren Einhüllende (schwarze durchgezogene Linien). Von den Daten wurde der Einzelfarben-Untergrund subtrahiert. (c) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände in Abhängigkeit von Δt (orange Dreiecke (S) und braune Quadrate (S+C)) sowie Fitfunktionen (schwarz durchgezogen). Positiver Zeitversatz: Abfrage durch $h\nu_{UV_2}$, Pfeile nach rechts. Negativer Zeitversatz: Abfrage durch $h\nu_{UV_1}$, Pfeile nach links. Gepunktet: aus den Fehlerbalken ermittelte Fitkurven für die minimale bzw. maximale Lebensdauer der Zustände. Gestrichelt: Kreuzkorrelation zwischen den UV-Pulsen.

4.3.3 Besetzte und unbesetzte Zustände

Charakterisierung der Zustände

Für 1 ML NiO/Ag(001) wurde der stark dispergierende Zustand M mit einer effektiven Masse von ca. $0,5 m_e$ gefunden (vgl. Abb. 4.20 (e)). Wegen der elektronischen Struktur von NiO würde man allerdings nur *schwach* dispergierende Ni3d-Zustände erwarten. Aufgrund seiner starken Dispersion wird Zustand M als ein unbesetzter Zustand interpretiert, der sich an der Grenzfläche zwischen Substrat und Oxidfilm ausbildet. Auch für 2 und 3 ML existiert ein unbesetzter, dispergierender Zustand I, hier mit einer effektiven Masse von ca. $0,7 m_e$ (Abb. 4.22 (e)). Nach der obigen Argumentation sollte es sich bei diesem Zustand ebenfalls um einen Grenzflächenzustand handeln.

Für 1–2 ML PTCDA¹⁶ auf Ag(001) fanden Galbraith et al. mit 2PPE einen Grenzflächenzustand mit einer effektiven Masse von ca. $0,6 m_e$ und einer Lebensdauer um 10 fs [138]. Er befindet sich bei einer Energie von $2,25 \pm 0,10$ eV oberhalb der Fermienergie. Galbraith et al. konnten mithilfe von DFT-Rechnungen zeigen, dass es sich bei diesem Zustand um einen Shockley-artigen Grenzflächenzustand handelt, der in der projizierten Bandlücke des Silbersubstrats liegt. Er resultiert aus einer Verschiebung der Shockley-Resonanz von Ag(001) zu höheren Energien. Diese Energieverschiebung induziert eine Abnahme der Kopplung zwischen dem unbesetzten Ag-*sp*-Band und der Shockley-Resonanz und bewirkt einen Anstieg der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für Elektronen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film. Durch die Verschiebung der Shockley-Resonanz in die Bandlücke des Silbers kommt es zu einer erhöhten Lebensdauer, da die Wellenfunktion der Elektronen weniger effizient an die Wellenfunktionen von Zuständen des Substrates ankoppeln kann. Damit geht eine drastische Verringerung der Linienbreite einher. Eine Ausbildung von derartigen Grenzflächenzuständen durch Wechselwirkung von dünnen Filmen mit Metallsubstraten wurde beispielsweise auch für Xe/Ag(111) [139] sowie Pentacen auf Au(111) und verschiedenen Cu-Oberflächen beobachtet [140, 141].

Es existiert eine große Ähnlichkeit zwischen dem hier gefundenen Zustand I und dem Zustand für 1–2 ML PTCDA/Ag(001). Zustand I besitzt eine vergleichbare effektive Masse, seine Lebensdauer beträgt ebenfalls etwa 10 fs, und er ist nur für Schichtdicken von 2 und 3 ML NiO/Ag(001) zu sehen. Daher ist es plausibel, dass Zustand I ebenfalls durch eine Verschiebung der Shockley-Resonanz des Ag-Substrats verursacht wird. Die um 400 meV höhere Zwischenzustandsenergie des Zustands I kann durch eine geänderte Wechselwirkung der Shockley-Resonanz mit den NiO-Zuständen erklärt werden. Dieses Ergebnis liefert einen weiteren Hinweis dafür, dass es sich bei der Formation dieses Grenzflächenzustands um ein generelles Phänomen handelt, wie von Galbraith et al. vermutet. Der Grenzflächenzustand der NiO-Monolage weist eine geringere effektive Masse sowie eine niedrigere Energieposition im Vergleich zu Zustand I der Bilage auf. Diese Differenz ist wegen der großen strukturellen und elektronischen Unterschiede zwischen diesen Schichtdicken zu erwarten.

Wie im Lauf dieses Kapitels gezeigt werden wird, liegen für NiO-Filme bis 10 ML kleinere Bereiche freien Silbers auf der Probenoberfläche vor (vgl. Abschnitt 4.3.3). Eine Abschätzung aus Kapitel 4.2.2 zeigt, dass bereits ein Anteil von weniger als 1 % freien Substrats auf der mit NiO bedeckten Oberfläche zu einem signifikanten 2PPE-Signal führen kann. Daher ist

¹⁶3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid, engl. *perylene-tetracarboxylic acid dianhydride*.

anzunehmen, dass das Ag-Substrat auch hier zum gemessenen Signal beiträgt. Die Zustände M und I könnten folglich nur scheinbar dispersiv sein, falls man für höhere Emissionswinkel Anteile des unbesetzten Ag-*sp*-Bands detektiert.

Ab 3 ML NiO/Ag(001) tritt Zustand S bei ca. 1,8 eV Zwischenzustandsenergie in den Spektren auf. Dieser Zustand ist ebenfalls für 4–20 ML zu sehen, wobei seine energetische Position mit wachsender Schichtdicke leicht ansteigt (für 20 ML um 300 meV zu 2,1 eV). Zustand S wird einem auch mit STS gefundenen Ni3*d*_{z₂}-Oberflächenzustand zugeordnet [13], der sich ab drei Monolagen entwickelt. Interessanterweise zeigt Zustand S jedoch eine Dispersion mit einer effektiven Masse von ca. 0,3 *m_e*. Ein 3*d*-abgeleiteter Oberflächenzustand¹⁷ sollte jedoch kaum dispergieren und eine hohe effektive Masse $\geq 4 m_e$ besitzen. Der sichtbare dispergierende Anteil von Zustand S in den winkelaufgelösten 2PPE-Daten lässt sich analog zur obigen Diskussion für die Mono- und die Bilage durch ein 2PPE-Signal vom Ag-*sp*-Band erklären (vgl. auch Abschnitt 4.3.3). Dieses auf die Oberfläche projizierte Band befindet sich am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei einer Zwischenzustandsenergie von ca. 1,8 eV und besitzt in der Nähe des Bandbodens eine effektive Masse von ca. 0,3 *m_e* (vgl. Abb. 4.18). Die Annahme, dass es sich bei Zustand S um einen 3*d*-artigen Oberflächenzustand handelt, ist daher plausibel. Außerdem konnte Zustand S auch für eine Bedeckung von 20 ML, bei der kein Substrat mehr freiliegt, gefunden werden.

Für Schichtdicken von 4–20 ML wird Zustand C etwa 2,5 eV oberhalb der Fermienergie beobachtet. Da er kaum dispergiert, handelt es sich um einen unbesetzten Ni3*d*-Zustand. Dieser Zustand markiert den Anfang des NiO-Leitungsbandes. In den Spektren für 6–20 ML NiO/Ag(001) kann die Existenz eines besetzten Zustands V nachgewiesen werden. Zustand V wird als Maximum des NiO-Valenzbandes interpretiert.

Vergleichende und zusammenfassende Darstellung: 2PPE, UPS und STS

In diesem Abschnitt werden die oben vorgestellten Ergebnisse aus 2PPE für Bedeckungen von 1–20 ML NiO/Ag(001) systematisiert und im Zusammenhang diskutiert. Dabei werden UPS-Daten zu besetzten NiO-Zuständen sowie STS-Daten aus der Dissertation von Stephan Großer [13] mit einbezogen. Im Besonderen wird auf die lagen aufgelöste Entwicklung der elektronischen Struktur der Oxidfilme eingegangen.

In Abb. 4.37 sind UPS-Spektren (besetzte Zustände) sowie 2PPE-Spektren (unbesetzte Zustände) lagen aufgelöst für normale Emission dargestellt. Aus Abb. 4.37 (a) ist die Entwicklung der besetzten Zustände mit zunehmender Schichtdicke ersichtlich. Zusätzlich zu den Ag-Zuständen zwischen -4 und -6 eV sind für die Monolage in Übereinstimmung mit der Literatur Zustände bei -0,8 eV und -3,4 eV erkennbar [9, 14, 142, 143]. Die Monolage spielt eine besondere Rolle. Sie rekonstruiert nicht nur in einer quasihexagonalen (2x1)-Struktur (vgl. Kapitel 4.1.1), sie besitzt außerdem metallischen Charakter [142]. Für die Bilage ist der Zustand bei -0,8 eV nicht mehr zu sehen. Es entwickelt sich ein energetisch breiter Zustand bei etwa -1,7 eV. Das Maximum der Monolage bei -3,4 eV verschiebt leicht zu -3,0 eV. Cheng et al. beobachteten mit ARPES (51 eV Anregungsenergie) für die Bilage einen dispergierenden Zustand nahe der Fermikante [9], dessen Existenz in den hier durchgeführten Experimenten mit 21,22 eV Anre-

¹⁷Ein Ni3*d*_{z₂}-Oberflächenzustand würde das scharfe Maximum, das mit STS bei ca. 1,8 V gefunden wurde [13], aufgrund des normal zur Oberfläche zeigenden *d*_{z₂}-Orbitals sehr gut erklären.

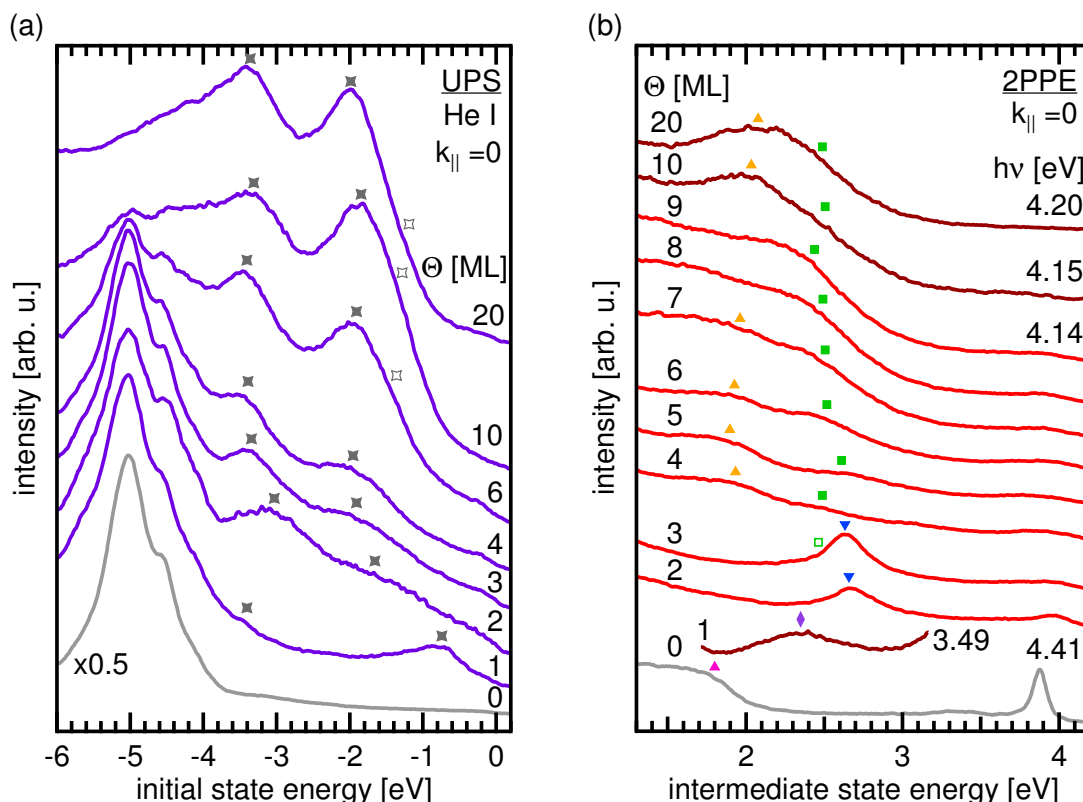


Abb. 4.37: (a) Mit UPS und (b) monochromatischer 2PPE gemessene Spektren für verschiedene Bedeckungen NiO/Ag(001). Sichtbare besetzte (a) und unbesetzte Zustände (b) sind mit den entsprechenden Symbolen markiert. In (b) sind Spektren aus einer Keilpräparation hellrot markiert.

gungsenergie nicht bestätigt werden konnte. Für höhere Schichtdicken etablieren sich besetzte Zustände bei ca. -2 eV und -3,4 eV. Zusätzlich dazu kann ab 6 ML in der rechten Flanke des Maximums bei -2 eV ein weiterer besetzter Zustand bei ca. -1,3 eV vermutet werden. Der Zustand bei -2 eV wird entsprechend den Ergebnissen für Volumen-NiO aus der Literatur [7, 10] dem elektronischen Übergang $3d^8 \rightarrow 3d^8L^{-1}$ zugeordnet. Das Signal bei ca. -5 eV, das vom Substrat stammt (vgl. graue Kurve), ist bis zu einer Bedeckung von 10 ML zu sehen. Daraus folgt, dass bis zu dieser Schichtdicke noch kleinere Bereiche mit freiliegendem Silber auf der Probenoberfläche existieren.

In Abb. 4.37 (b) findet sich eine Zusammenstellung der im vorigen Abschnitt diskutierten 2PPE-Spektren für Bedeckungen bis 20 ML NiO/Ag(001) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Sie wurden durch Daten für 5 und 7–9 ML aus einer Keilpräparation ergänzt (vgl. Anhang A.3). Für Bedeckungen von 1 bis 3 ML erkennt man die Oberflächenzustände M (lila Raute) und I (blaue Dreiecke) bei 2,3 bzw. 2,7 eV. Für höhere Schichtdicken entwickeln sich die Zustände S (orange Dreiecke) sowie C (grüne Quadrate). Der orange markierte Zustand S verschiebt mit wachsender Bedeckung leicht von 1,8 zu 2,1 eV, während der grün markierte Zustand C relativ konstant bei 2,5 eV bleibt. In den Spektren für 8 und 9 ML ist der orange gekennzeichnete Zustand S nicht zu erkennen. Dies wird auf eine unzureichende Ordnung der Filme zurückgeführt. Um die dünneren Schichtanteile nicht zu zerstören, wurde die Probe mit dem Keil nicht höher als 510 K geheizt. Im Vergleich dazu wurden die einzeln präparierten NiO-Filme von 10 und 20 ML Dicke auf Temperaturen über 650 K getempert.

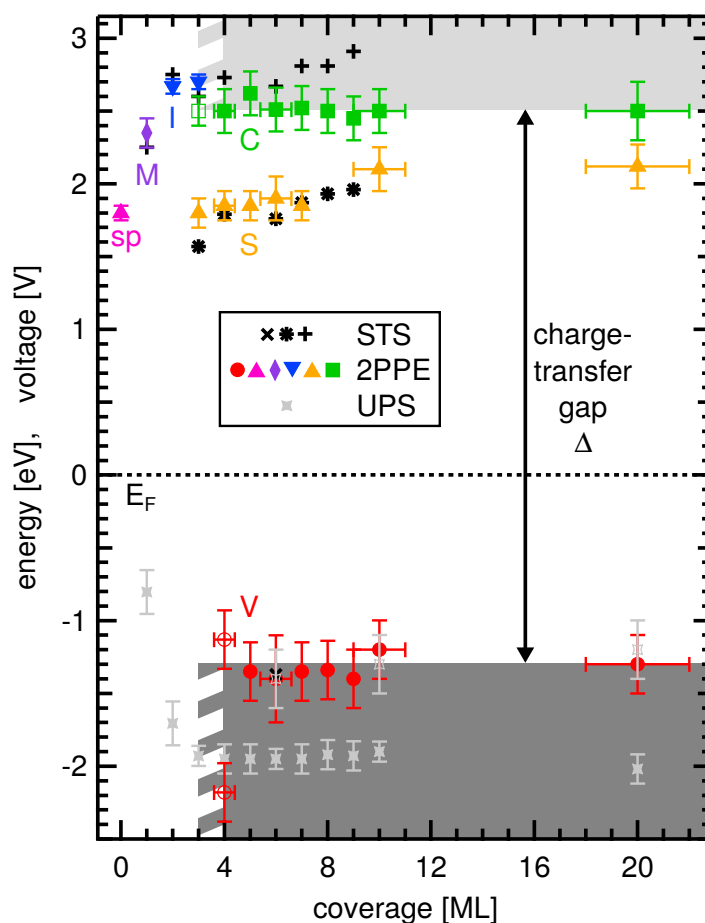


Abb. 4.38: Zusammenfassung aller mit STS (schwarz, aus [13]), 2PPE (farbig) und UPS (hellgrau) gefundenen Zustandsenergien für verschiedene Bedeckungen NiO/Ag(001). Dunkel- bzw. hellgrau unterlegte Bereiche markieren das NiO-Valenz- bzw. das NiO-Leitungsband. Details im Text.

In Abb. 4.38 sind die mit 2PPE, UPS (diese Arbeit) sowie STS [13] gefundenen Energien für besetzte und unbesetzte Zustände für 1–20 ML NiO/Ag(001) in einem Diagramm zusammengefasst. Diese Darstellung der Ergebnisse aus komplementären Analyse-Methoden der Oberflächenphysik erlaubt eine geschlossene Interpretation der Daten. Ungefüllte Symbole kennzeichnen schlecht oder nur indirekt gesicherte Energiepositionen. Als Maß für die Größe der Bandlücke gilt die Energiedifferenz zwischen dem Valenzbandmaximum und dem Leitungsbandminimum¹⁸. Für Bedeckungen bis 3 ML NiO/Ag(001) findet man die Grenzflächenzustände M und I. Ab drei bzw. vier Monolagen kommt es mit den Zuständen V, S und C sowie dem mit UPS gefundenen Zustand bei -2 eV zur Ausbildung einer volumenartigen, oberflächennahen elektronischen Struktur. Die Größe der Ladungstransfer-Bandlücke Δ kann dabei zu ca. $3,8 \pm 0,4$ eV bestimmt werden. Sie ist bereits für 4 ML NiO/Ag(001) ausgeprägt.

Im Rahmen der Messfehler stimmen die Ergebnisse aus 2PPE, UPS und STS sehr gut überein. Die energetische Lage des Oberflächenzustands S (orange Dreiecke bzw. schwarze Sterne in Abb. 4.38) steigt mit wachsender Schichtdicke leicht an. Dies geht aus den 2PPE- und den STS-Daten gleichermaßen hervor. Für Zustand C weichen ab etwa 6 ML NiO/Ag(001) die STS-Ergebnisse leicht von den 2PPE-Ergebnissen ab. Die Lage des Zustands aus STS bei mehr als

¹⁸Dies gilt im Einteilchenbild in Übereinstimmung mit optischen Experimenten und Leitfähigkeitsmessungen. Bei Vielteilchenanregungen spielen zusätzlich Zustände innerhalb der NiO-Bandlücke eine Rolle (Kapitel 4.4.3)

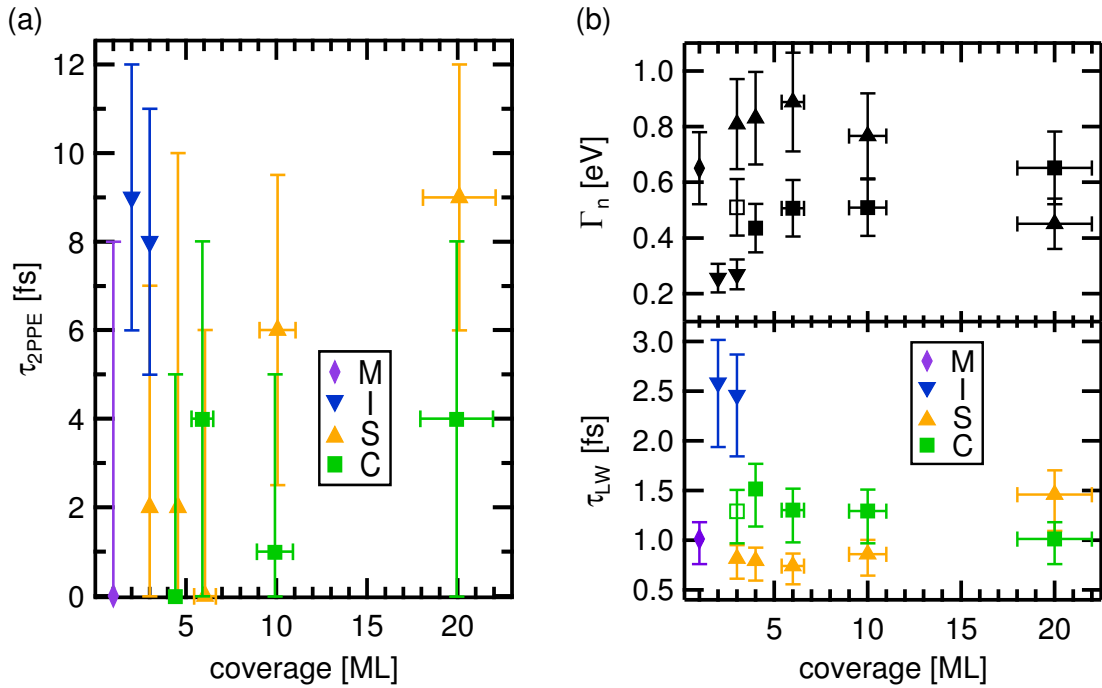


Abb. 4.39: Lebensdauern τ von unbesetzten Zuständen für verschiedene Bedeckungen NiO/Ag(001), die (a) mithilfe von zeitaufgelöster 2PPE und (b) nach Bestimmung der intrinsischen Linienbreite Γ_n des jeweiligen Zustands ermittelt wurden. Details im Text.

2,5 V verschiebt mit wachsender Bedeckung zu höheren Tunnelspannungen, was durch einen methoden-intrinsischen Spannungsabfall im Oxid während des Tunnelprozesses erklärt werden kann [14].

Die aus 2PPE ermittelten Lebensdauern der unbesetzten Zustände sind in Abb. 4.39 (a) zusammengefasst. Die Zweiphotonen-Photoemission liefert für die hier gefundenen Lebensdauern von weniger als 12 fs zumeist nur ein *oberes* Maß (vgl. grüne Quadrate für Zustand C). Alternativ kann man die Lebensdauer auch aus der intrinsischen Linienbreite Γ_n eines Zustands bestimmen (vgl. Kapitel 2.3.2 sowie [82, 85, 130]). Aus einer derartigen Auswertung lässt sich unter Vernachlässigung weiterer möglicher Energie- und/oder Phasenrelaxationsprozesse die *untere* Grenze für die effektive Lebensdauer $\tau_{lW} = \hbar/\Gamma_n$ bestimmen ($\hbar = 658$ meV fs). Dafür wurde das jeweilige Zustandsmaximum mithilfe eines Lorentz-Profiles, das mit einem Gauß-Profil gefaltet wurde, angefitet. Die intrinsische Linienbreite Γ_n folgte aus der Halbwertsbreite des Lorentzprofils nach Festlegung der Gauß-Halbwertsbreite auf 80 meV. Die so ermittelten minimalen Lebensdauern τ_{lW} sind in Abb. 4.39 (b) dargestellt. Für die Monolage ergibt sich eine minimale Lebensdauer des Zustands M von etwa 1 fs. Eine derart genaue Angabe kann für einen kurzlebigen Zustand mit $\tau \leq 5$ fs in den 2PPE-Messungen nicht erreicht werden, da hier die endliche Pulsbreite von Pump- und Abfragestrahl (ca. 40-50 fs für die UV-Pulse) über die Kreuzkorrelation direkt in die Messung eingeht. Für Zustand I der zweiten und dritten Monolage NiO/Ag(001) ergibt sich eine minimale Lebensdauer von $\tau_{lW} = 2-3$ fs. Aufgrund des hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (vgl. Abb. 4.23) kann für diesen Zustand auch aus zeitaufgelöster 2PPE eine untere Grenze für die Lebensdauer $\tau_{2PPE} = 5-6$ fs angegeben werden. Der Unterschied dieser Werte kann durch den bisher vernachlässigten Phasenrelaxationsanteil erklärt werden. Mit den Lebensdauern aus der Linienbreiten- und Zerfallskurven-Analyse kann

mithilfe von Gleichung (2.11) ein ungefähres Maß für die Dephasierungszeit von Zustand I von 16 ± 6 fs angegeben werden. Für die Lebensdauer von Zustand S ist zwischen 6 und 20 ML sowohl für $\tau_{2\text{PPE}}$ als auch für τ_{LW} ein Anstieg zu beobachten. Diese qualitative Übereinstimmung kann als weiterer Hinweis darauf gewertet werden, dass Zustand S ein Oberflächenzustand ist, der mit wachsender Oxid-Schichtdicke zunehmend vom Substrat entkoppelt wird und demnach länger lebt.

Die inelastischen Lebensdauern $\tau_{2\text{PPE}}$ aller gefundenen Zustände sind kleiner als 12 fs. Dagegen betragen die Lebensdauern für angeregte Elektronen in Halbleitern mitunter mehrere hundert Picosekunden [144, und Referenzen darin] und sind damit mehr als vier Größenordnungen höher als die hier gefundenen. Die sehr schnelle Relaxation von Elektronen in optisch angeregten NiO-Filmen bei gleichzeitig ausgeprägter Bandlücke kann im klassischen Einteilchenbild nicht mehr erklärt werden. Wie in Kapitel 4.4 gezeigt wird, erfolgt der Zerfall der Elektronen aus den unbesetzten Ni3d-Zuständen über Zustände, die sich in der Ladungstransfer-Bandlücke des NiO befinden. Dieser Zerfall geht mit *d-d*- und Mehrteilchenanregungen einher.

Resonante Anregungen und die Dispersion des Zustands S

In den winkelaufgelösten 2PPE-Daten aus Kapitel 4.3.2 wurde für Bedeckungen bis 10 ML NiO/Ag(001) bei Emissionswinkel von $20\text{--}30^\circ$ ein punktförmiges Intensitätsmaximum nahe des Anregungslimits gefunden (z.B. Abb. 4.29 (a)). Im Folgenden soll der Ursprung dieses Maximums diskutiert werden. Wie sich zeigen wird, gibt es Hinweise dafür, dass das Intensitätsmaximum durch ein Signal vom Ag-Substrat verursacht wird. Für eine eindeutige Erklärung der Beobachtung sind allerdings weitere Messungen notwendig.

Für Bedeckungen von 2–6 ML NiO/Ag(001) ist das Intensitätsmaximum bei höheren Emissionswinkeln in den 2PPE-Daten deutlich sichtbar. Für 10 ML ist das jedoch nicht mehr der Fall (Abb. 4.32 (a)). Das Signal ist hier nur noch sehr schwach erkennbar. Es ist daher plausibel, dass es sich bei dem gefundenen Intensitätsmaximum um einen Beitrag des Ag-Substrats handelt. Wie mit UPS gezeigt, gibt es auch für eine Bedeckung von 10 ML NiO noch kleinere Bereiche freien Silbers auf der Probe. Die Fläche dieser Bereiche ist allerdings im Vergleich zu 6 ML sehr viel kleiner, was die beobachtete Intensitätsabnahme erklärt.

Trägt man die Endzustandsenergie des Intensitätsmaximums in Abhängigkeit von der eingestrahnten Photonenenergie für alle untersuchten Bedeckungen NiO/Ag(001) auf¹⁹, so kann man eine Gerade durch alle Punkte legen, die einen Anstieg von $S \sim 2$ besitzt (Abb. 4.40 (a)). Daraus kann abgeleitet werden, dass an der Anregung ein besetzter Anfangszustand beteiligt sein muss (vgl. dritte Formel aus Gleichung (2.9)). Dieser Zustand liegt bei $-0,12 \pm 0,05$ eV, also unterhalb der Fermienergie. Der Isolator NiO besitzt im Einelektronenbild aufgrund seiner Bandlücke Δ zwischen $-1,3$ und $2,5$ eV keine besetzten Anfangszustände. Daher kann man schlussfolgern, dass die beobachtete Anregung aus einem besetzten Zustand des Ag-Substrats erfolgen muss. Interessanterweise wurde für *jeden Emissionswinkel*, bei dem das Intensitätsmaximum auftrat, immer der gleiche energetische Wert von $\sim -0,1$ eV für den besetzten Anfangszustand gefunden. Daher kann man davon ausgehen, dass dieser Anfangszustand keine Dispersion zeigt. Das gefundene Intensitätsmaximum könnte durch eine resonante Besetzung eines unbesetzten Zwischenzustands aus diesem besetzten, wenig dispergierenden Zustand bei $-0,12$ eV erklärt wer-

¹⁹Man beachte, dass hier die Energiewerte bei *unterschiedlichen Emissionswinkeln* aufgetragen sind.

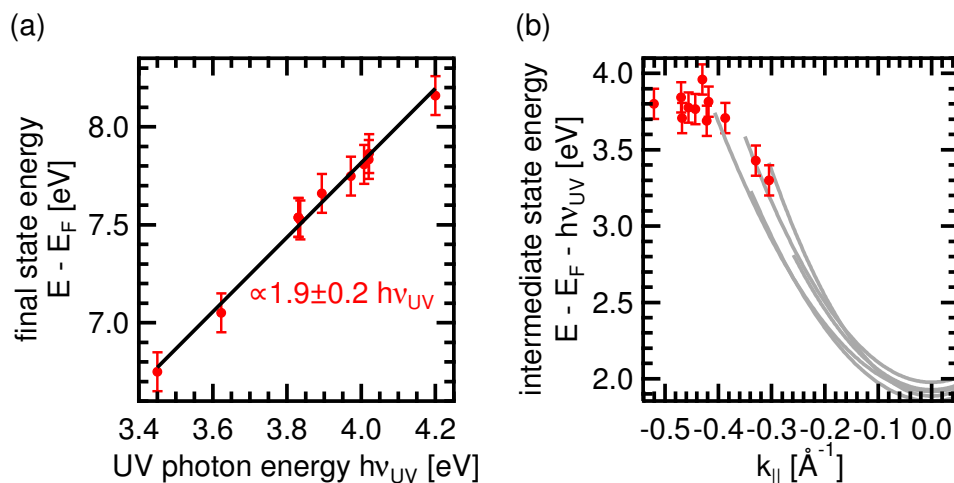


Abb. 4.40: Intensitätsmaximum bei Emissionswinkeln $> 20^\circ$ für verschiedene Bedeckungen NiO/Ag(001). (a) Abhängigkeit der energetischen Position des Intensitätsmaximums von der Photonenenergie für unterschiedliche Emissionswinkel. (b) Energetische Position (Zwischenszustandsenergie) des Intensitätsmaximums in Abhängigkeit von $k_{||}$, gemessen bei verschiedenen Photonenenergien.

den. Allerdings kann in Bandstrukturrechnungen nach Eckardt et al. [127] für den interessanten Winkelbereich kein flacher Ag-Zustand knapp unterhalb des Fermi-niveaus gefunden werden, der für eine derartige resonante Anregung infrage kommen würde. Dies passt offensichtlich nicht mit den obigen Annahmen zusammen. Diese Diskrepanz kann mit den hier gemessenen Daten nicht abschließend erklärt werden.

Sollte es sich bei den gefundenen Intensitätsmaxima um resonante Anregungen in einen dispergierenden unbesetzten Zustand handeln, so würde man erwarten, dass sich nach Anregung mit verschiedenen Photonenenergien die Parabel dieses dispergierenden Zustands abbilden lässt. Um dies zu prüfen, ist die Zwischenzustandsenergie, bei der die Intensitätsmaxima für Bedeckungen von 2–10 ML NiO gefunden wurden, in Abb. 4.40 (b) in Abhängigkeit von $k_{||}$ aufgetragen (rote Punkte)²⁰. Zusätzlich dazu sind grau die Fitkurven aus Kapitel 4.3.3, die zu einem möglicherweise dispergierenden Zustands S gehören, für Bedeckungen von 2–10 ML NiO/Ag(001) gezeigt. Für $k_{||} > -0,4 \text{ \AA}^{-1}$ liegen die Punkte für die Intensitätsmaxima gut im Bereich der Fitkurven. Aus den gemessenen Daten gibt es demnach Hinweise, dass hier tatsächlich die Dispersionsparabel eines unbesetzten Zustands abgebildet werden kann. Wünschenswert sind hier aber weitere Messungen mit niedrigeren Photonenenergien, sodass eventuelle resonante Übergänge auch bei niedrigeren Emissionswinkeln stattfinden können. Für $k_{||} \leq 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ bleibt die Zwischenzustandsenergie für die Intensitätsmaxima nahezu konstant. Dies ist auch für das unbesetzte *sp*-Band des reinen Silber der Fall: aus Abb. 4.18 (b) ist bei $-0,7 < k_{||} < -0,4 \text{ \AA}^{-1}$ und etwa $8 \pm 0,2 \text{ eV}$ Endzustandsenergie (d.h. einer Zwischenzustandsenergie von $3,4\text{--}3,8 \text{ eV}$) ein nahezu konstanter leicht erhöhter Intensitätsverlauf erkennbar. Dies spricht dafür, dass es sich bei dem resonant besetzten, dispergierenden Zwischenzustand um das Ag-*sp*-Band handelt.

Viele der oben zusammengetragenen Ergebnisse für die gefundenen punktförmigen Intensitätsmaxima weisen darauf hin, dass diese durch das Substrat verursacht werden. Allerdings gibt es im interessanten Anfangszustandsenergiebereich keine Hinweise auf einen besetzten Silber-Zustand, aus dem eine resonante Anregung stattfinden könnte. Für ein besseres Verständnis der

²⁰Man beachte, dass hier die Energiewerte für *unterschiedliche Photonenenergien* aufgetragen sind.

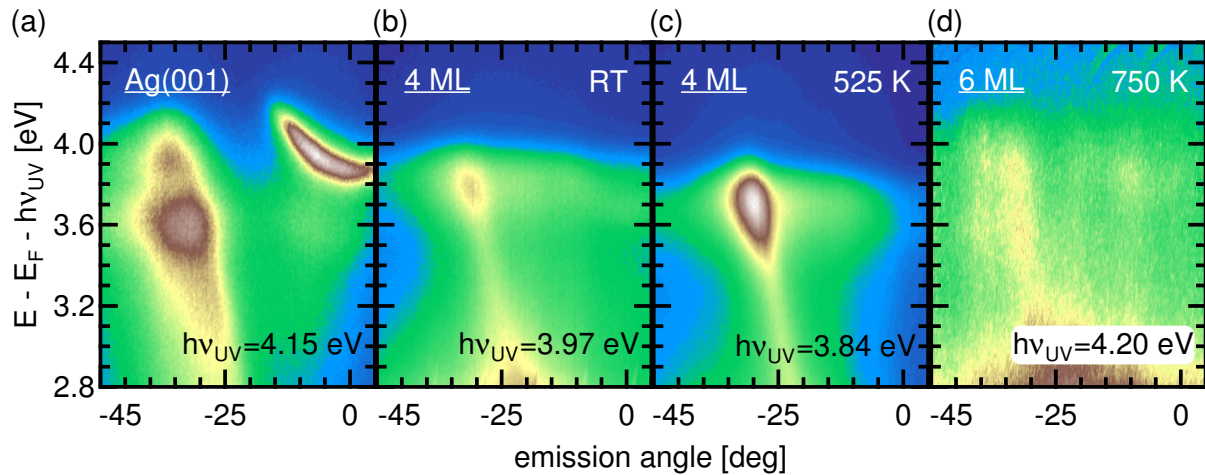


Abb. 4.41: Rohdaten für Ag(001) sowie 4 und 6 ML NiO/Ag(001) bei unterschiedlichen Anregungsenergien $h\nu_{UV}$: beobachtete Resonanzpunkte bei höheren Emissionswinkeln für (a) reines Silber, (b) frisch präparierte und (c) auf 525 K geheizte 4 ML und (d) auf 750 K geheizte 6 ML.

Daten sind daher weitere Messungen notwendig. So sollten verschiedene Schichtdicken nach Heizen zu immer höheren Temperaturen winkelaufgelöst mit Photonenenergien von 2 bis 4,5 eV untersucht werden.

In Abb. 4.41 sind winkelaufgelöste Rohdaten für Ag(001) sowie für 4 und 6 ML NiO/Ag(001) dargestellt. Aus der Gegenüberstellung finden sich – trotz verschiedener Anregungsenergien – große Übereinstimmungen. Für das Substrat erkennt man für die Anregungsenergie von 4,15 eV neben dem ($n=1$)-IPS das dispergierende sp -Band und ebenfalls ein Intensitätsmaximum bei $(\theta, E) \sim (-30^\circ, 3,6 \text{ eV})$. Dieses Maximum konnte in Abb. 4.18 (b) vermutlich aufgrund der höheren Anregungsenergie von ca. 4,4 eV und daher anderer optischer Übergänge beim Anregungsprozess nur abgeschwächt beobachtet werden. In Abb. 4.41 (b) sind für eine frisch präparierte 4 ML-Schicht ebenfalls ein dispergierender Zustand und ein punktförmiges Intensitätsmaximum zu sehen. Nach Heizen dieser 4 ML-Schicht auf 525 K erkennt man einen deutlichen Signalanstieg in Abb. 4.18 (c). Offensichtlich liegen nach dem Heizen mehr freie Ag-Bereiche auf der Probenoberfläche vor, die zu diesem Signal beitragen²¹. In Abb. 4.41 (d) sind Daten für einen auf 750 K geheizten, 6 ML dicken NiO-Film auf Ag(001) gezeigt. Aufgrund der hohen Heiztemperatur kann davon ausgegangen werden, dass auch hier der Film leicht entnetzt ist. Die Anregungsenergie für die 6 ML-Messung unterscheidet sich nur um 50 meV von der für Silber aus (a). Es gibt Ähnlichkeiten mit der Messung am reinen Substrat hinsichtlich der winkelabhängigen Intensitätsverteilung. Bei ca. 30° gibt es auch für die 6 ML-Schicht einen leichten Intensitätsanstieg bei etwa 3,6 und 3,9 eV.

Die Bandkante des unbesetzten, projizierten Ag- sp -Bandes und Zustand S liegen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei nahezu der gleichen energetischen Position. Zustand S besitzt scheinbar eine Dispersion, die einer effektiven Masse von ca. $0,3 m_e$ entspricht. Eine ähnliche effektive Masse findet sich auch für das Ag- sp -Band. Aus der obigen Diskussion ergibt sich, dass die dispergierenden Anteile des Zustands S durch das Ag-Substrat verursacht werden. Daher ist die Annahme plausibel, dass es sich bei Zustand S um einen wenig dispergierenden Ni $3d_{2,2}$ -Oberflächenzustand handelt,

²¹Diese Schicht wurde ohne den sonst üblichen Zwischenschritt des Heizens nach Aufbringen von 2 ML NiO (vgl. Kapitel 3.3) präpariert.

der in der Bandlücke des Oxids lokalisiert ist. Offensichtlich ist wegen der zugrunde liegenden elektronischen Struktur die detektierte Intensität von Zustand S am $\bar{\Gamma}$ -Punkt am größten. Anregungen in Zustand S bei höheren Winkeln können daher nur schlecht beobachtet werden.

4.3.4 Kapitelüberblick

In bichromatischen UV-UV-2PPE-Messungen wurden besetzte und unbesetzte NiO-Zustände in der Nähe der Ladungstransfer-Bandlücke untersucht. Während sich für Bedeckungen von 1–3 ML noch Grenzflächeneffekte zeigten, etablierte sich ab etwa 4 ML eine elektronische Struktur, die auch für 20 ML gefunden wurde. Es konnte gezeigt werden, dass bis zu einer Filmdicke von 10 ML NiO/Ag(001) Bereiche mit freiliegendem Ag-Substrat auf der Probenoberfläche vorlagen. Weiterhin wurde die Größe der NiO-Ladungstransfer-Bandlücke zu ca. 3,8 eV bestimmt. Die gefundenen Lebensdauern von weniger als 15 fs für die unbesetzten Zustände in der Nähe der Bandlücke weisen auf zusätzliche Zerfallskanäle, z.B. Zustände in der Bandlücke, hin.

In weiterführenden Experimenten wäre es wünschenswert, geschlossene NiO-Filme zu präparieren, um mögliche Substrateinflüsse ausschließen zu können (vgl. Kapitel 4.2.3). Interessant wäre ebenfalls, dickere NiO-Schichten ≥ 20 ML auf Ag(001) zu untersuchen. Für den hier gefundenen Oberflächenzustand S würde man mit wachsender Schichtdicke einen weiteren Anstieg der Lebensdauer erwarten. Um Aufladungseffekte an derart dicken Schichten zu vermeiden, könnte man die NiO-Filme leicht dotieren.

4.4 Vielteilchenanregungen im stark korrelierten Elektronensystem

NiO und NiO/Ag(001) wurden vielfältig mit PES [7, 11, 143, 145–147], IPES [10, 12, 122, 148] und STS [13, 51] untersucht. Diese verschiedenen experimentellen Methoden zur Spektroskopie von besetzten und unbesetzten Zuständen führen jedoch zu unterschiedlichen Endzuständen des beobachteten Systems. Bei PES wird ein Elektron aus dem System entfernt. Daher kommt es zu einem (N-1)-Endzustand, wenn N die Gesamtanzahl der Elektronen ist. Bei IPES dagegen absorbiert das System ein Elektron unter Aussendung eines Photons. Der elektronische Endzustand ist somit ein (N+1)-Zustand²². Bei STS ist der Charakter des Endzustands abhängig davon, ob besetzte oder unbesetzte Zustände spektroskopiert werden: bei negativer Spannung tunneln Elektronen aus den besetzten Zuständen des Systems in die Spitze, es kommt zu einem (N-1)-Endzustand. Umgekehrt gelangen bei positiver Tunnelspannung Elektronen aus der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe – der Endzustand hat (N+1)-Charakter.

Andererseits sind auch elektronische Zustände experimentell zugänglich, die neutral, d.h. ohne Änderung der Gesamtelektronenanzahl N, angeregt werden (N*-Zustand). Dies geschieht zum Beispiel bei der Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie (EELS). Bei dieser Methode werden Elektronen definierter Energie von einigen eV auf die Probe gelenkt. Durch Austausch-Streuung können elektronische Anregungen stattfinden, deren Übergänge in optischen Experimenten aufgrund der Auswahlregeln verboten sind [149, 150]. Die Systeme NiO [149–155] und NiO/Ag(001) [43, 56] wurden mit EELS untersucht. So konnte nachgewiesen werden, dass Zustände innerhalb der NiO-Bandlücke existieren. Diese Zustände entsprechen Ladungstransfer-Anregungen bzw. *d*-Elektronen-Anregungen *innerhalb* der besetzten Orbitale. Die Entartung dieser sogenannten *d-d*-Anregungen wird durch das Kristallfeld der Sauerstoffionen, die ein Ni²⁺-Ion umgeben, aufgehoben.

Einen weiteren Zugang zur elektronischen (Fein-)Struktur bietet die Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG) [156]. Eine theoretische Beschreibung derartiger Messungen erfolgte z.B. durch [5, 157, 158].

Anregungen in der Bandlücke lassen sich auch mit resonanter inelastischer Röntgenbeugung (RIXS²³) untersuchen [160]. Dabei wird ein Elektron aus einem kernnahen Niveau durch Röntgenstrahlung in unbesetzte Zustände angeregt. Das entstandene Loch wird auf einer Zeitskala von wenigen Femtosekunden durch ein (anderes) Elektron unter Aussendung eines Photons wieder aufgefüllt. Bei diesem Prozess kommt es zu niederenergetischen, neutralen Anregungen. Daher ist die Energie des emittierten Röntgenphotons geringer als die des eingestrahlt. Dieser Energieunterschied wird gemessen. Untersuchungen an NiO zeigen unbesetzte Zustände in der Bandlücke, die Kristallfeld-Anregungen der *d*-Zustände zugeordnet werden [159, 161–165].

Eine Zusammenfassung der oben diskutierten *d-d*-Anregungen für NiO, die mit EELS, optischer Absorptions-Spektroskopie (OAS) sowie RIXS gemessen wurden, findet sich in Tab. 4.3.

Bei der Zwei-Photonen-Photoemission bleibt das System, genau wie bei PES, in einem (N-1)-Zustand zurück. Im Gegensatz zur PES jedoch wird das System in 2PPE-Experimenten durch

²²Der Grundzustand von NiO ist wegen der Elektronenkonfiguration der Ni²⁺-Ionen von [Ar]3d⁸4s⁰ ein sogenannter Zwei-Loch-Zustand 3d⁸, 3d⁹L⁻¹ oder 3d¹⁰L⁻². Zum PE-Spektrum tragen daher Drei-Loch-Zustände 3d⁷, 3d⁸L⁻¹, 3d⁹L⁻² usw. bei, zu einem IPE-Spektrum dagegen Ein-Loch-Zustände 3d⁹, 3d¹⁰L⁻¹.

²³RIXS –resonant inelastic X-ray scattering

Tab. 4.3: Experimentell ermittelte und theoretisch berechnete Werte für $d-d$ -Anregungen in der Bandlücke von NiO. Werte für Oberflächenanregung sind mit OF, Werte für Volumenanregungen mit V gekennzeichnet.

Übergang	Anregungsenergie [eV]			
	EELS [150]	OAS [6]	RIXS [159]	Theorie [157]
${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ (OF)	0,6			0,53
${}^3B_1 \rightarrow {}^3B_2$ (OF)	1,1	1,13	1,1	1,17
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3E_g$ (V)		1,75	1,8	1,84
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (V)		1,95		2,1
${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ (OF)	2,1	2,15		
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (V)	2,7	2,75		

Absorption eines Pump-Photons zunächst nur neutral angeregt, da kein Elektron die Probe verlässt. Dieser (hier optisch erlaubte) N^* -Zustand ist vergleichbar mit einem neutral angeregten Zustand in EELS-Experimenten (s.o.). Im folgenden Kapitel wird erstmals mit 2PPE gezeigt, dass es nach Auger-artiger Relaxation von Elektronen aus dem neutralen N^* -Zustand zu zusätzlichen kohärenten Mehrteilchen-Anregungen in der NiO-Bandlücke kommt. Diese können mithilfe des abfragenden Pulses im Experiment sichtbar gemacht werden.

4.4.1 Intensitätsmodulationen im Sekundärelektronenuntergrund

Zeitaufgelöste bichromatische UV-UV-Experimente an dickeren NiO-Schichten auf Ag(001) zeigen periodische Intensitätsmodulationen im Energiebereich knapp oberhalb des Vakuumniveaus E_{vac} der Probe (für 9 ML NiO/Ag(001) in Abb. 4.42 (a) und (b)). Ein über die Vakuumkante gemitteltes, 0,6 eV breites Linienprofil (Abb. 4.42 (d)) verdeutlicht diese Beobachtung. Nachdem das System über den Pump-Laserpuls angeregt wurde, oszilliert die Intensität der Elektronen, die durch den Abfragepuls gerade über die Vakuumenergie angehoben werden, und klingt innerhalb von ~ 1000 fs ab. Das Oszillieren tritt für Verzögerungszeiten größer als 2000 fs nicht wieder auf. Damit lässt sich ausschließen, dass das Abklingen durch eine Schwebung aus zwei oder mehr angeregten Schwingungen unterschiedlicher Frequenz verursacht wurde. Sind die NiO-Filme dünner als 6 ML, so zeigen sich keine Intensitätsmodulationen am Vakuumniveau. Dies wird deutlich, wenn man die relative Modulationsamplitude $I_{\text{max}}/I_{\text{min}} - 1$ dickenabhängig aufträgt (Abb. 4.42 (c)). Dabei ergibt sich das Intensitätsverhältnis aus

$$(I_{\text{max}}/I_{\text{min}}) - 1 = \frac{I_H}{(I_{L_1} + I_{L_2})/2} - 1 = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{I_{\text{min}}}. \quad (4.6)$$

I_H sowie I_L wurden zu den in Abb. 4.42 (b) mit H bzw. L markierten Zeitversätzen ermittelt. Um die genaue Bedeckung zu bestimmen, ab der die Intensitätsmodulationen auftreten, wurde ein keilförmig dicker werdender NiO-Film präpariert (vgl. Kapitel 3.3 und Anhang A.3) und lateral vermessen. Ab 6 ML kommt es zu einem deutlichen Signalanstieg, und auch für Einzelpräparationen von 10 und 20 ML NiO waren die Intensitätsmodulationen nachweisbar.

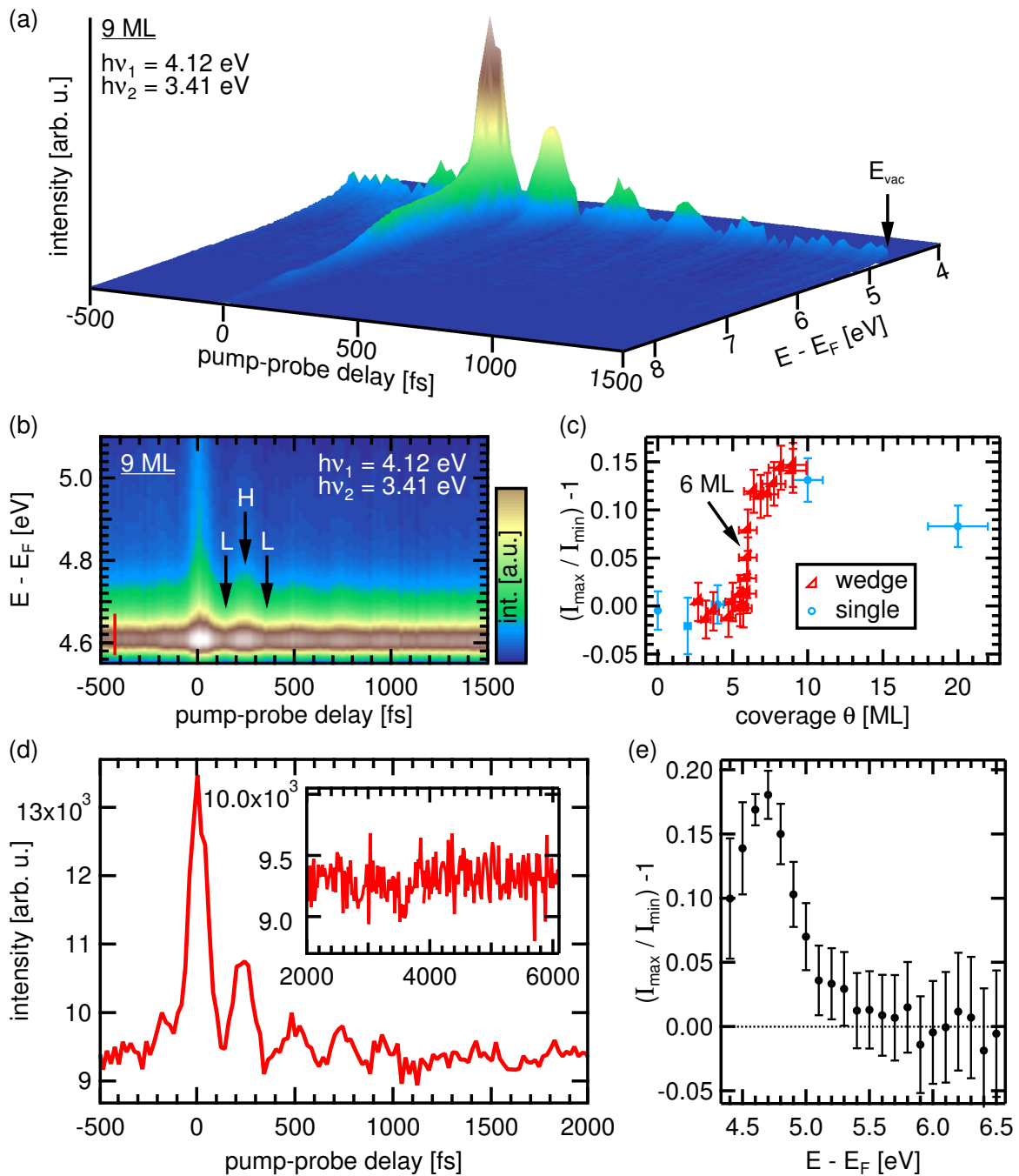


Abb. 4.42: 2PPE-Intensitätsmodulationen an der Vakuumkante E_{vac} bei dickeren NiO-Filmen auf Ag(001), gemessen bei RT. (a) und (b) Bichromatische UV-UV-Lebensdauermessung an 9 ML mit $h\nu_1 = 4,12$ eV und $h\nu_2 = 3,41$ eV. Positive zeitliche Verschiebung (*delay*) bedeutet Abfrage mit $h\nu_2$. (a) Untergundkorrigierte Messung, (b) Rohdaten. (c) Abhängigkeit der Intensitätsmodulation von der Bedeckung Θ . Blaue Kreise: Messungen an Einzelpräparationen, rote Dreiecke: Messungen an einem keilförmig präparierten NiO-Film. (d) Intensitätsprofil über den mit einem roten Pfeil in (b) markierten Zeitbereich von -500 bis 6000 fs. (e) Abhängigkeit der Intensitätsmodulation von der Endzustandsenergie $E - E_F$ der photoemittierten Elektronen.

Interessanterweise treten die zeitlichen Intensitätsmodulationen nur in der Nähe des Vakuumniveaus auf, wie in Abb. 4.42 (e) illustriert. Hier ist das in Gleichung (4.6) angegebene Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der detektierten Elektronen dargestellt. Das Signal nimmt mit zunehmender kinetischer Energie ab, bis es sich ab etwa 0,8 eV über E_{vac} nicht mehr vom Untergrund unterscheiden lässt.

Um herauszufinden, mit welchen Anteilen Pump- und Abfragepuls am Anregungsprozess beteiligt sind, wurde die Intensitätsabhängigkeit der 2PPE-Oszillationen von der Laserstrahlintensität untersucht. Dazu wurde jeweils die Intensität des einen Laserpulses konstant gehalten und die des anderen variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.43 (a) dargestellt. Die untergrundkorrigierte Intensität der Oszillationen steigt sowohl mit zunehmender Pump- als auch mit zunehmender Abfragepuls-Intensität *linear* an. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass beide Strahlen gleichermaßen zum 2PPE-Signal beitragen. Die langsamen Elektronen, die die Intensitätsmodulationen über die Zeit zeigen, sind vom Pump- *einfach* angeregt und vom Abfragepuls ebenfalls *einfach* abgefragt.

Wie eingangs des Kapitels erwähnt, treten die Intensitätsmodulationen nur in bichromatischen UV-UV-Experimenten auf. In zeitaufgelösten Messungen mit den Kombinationen „infrarotes Licht + UV-Licht“, „infrarotes Licht + sichtbares Licht“ sowie „sichtbares Licht + UV-Licht“ waren keine Intensitätsmodulationen nachweisbar. Abb. 4.43 (b) zeigt die Abhängigkeit der relativen Modulationsamplitude $(I_{\text{max}}/I_{\text{min}}) - 1$ (vgl. Gleichung (4.6)) von der Photonenenergie des Pumpstrahls. Erkennbar ist, dass es zu einem deutlichen Signalanstieg ab 3,8 eV kommt. Demnach müssen die Elektronen, die zum Signal beitragen, mindestens mit 3,8 eV angeregt werden. Diese Anregungsschwelle ergibt sich möglicherweise aus der Bandlücke der NiO-Filme²⁴, über die die Elektronen mit dem Pump- *einfach* angeregt werden müssen. Dies ist schematisch in Abb. 4.43 (c) dargestellt, wobei der senkrechte Pfeil die Mindestenergie von etwa 3,8 eV des anregenden Laserstrahls markiert. Besetzte Zustände unterhalb der Fermienergie E_{F} sind dunkelgrau, unbesetzte grau und ungebundene Zustände oberhalb des Vakuumniveaus E_{vac} hellgrau markiert.

Die Intensitätsmodulationen sind nur in einem kleinen Energiebereich sichtbar (vgl. Abb. 4.42 (e)). Die relative Modulationsamplitude zeigt eine höherenergetische, abfallende Flanke oberhalb der Vakuumkante E_{vac} . Variiert man die Photonenenergien, so ergibt sich eine direkte Abhängigkeit der Flankenposition von der Abfrage-Energie (rötliche Spektren in Abb. 4.43 (a)). Dagegen spielt die Energie des Pump-Strahls oberhalb eines Schwellenwertes keine Rolle (blaues Spektrum). Die Abhängigkeit der Position der höherenergetischen Flanke von der Abfrageenergie am Punkt P ist in Abb. 4.43 (e) für verschiedene Abfrageenergien $h\nu_{\text{probe}}$ dargestellt (rote Punkte). Alle Punkte liegen auf einer Geraden mit Steigung $S = 1$. Damit ergibt sich das in Abb. 4.43 (f) gezeigte Abfrageschema. Dieses Schema verdeutlicht, dass Zustände, die zur Intensitätsmodulation beitragen, in der Bandlücke des Oxids liegen müssen (hellblau markiert). Der Wert der Zwischenzustandsenergie lässt sich mithilfe der Extrapolations-Gerade in Abb. 4.43 (e) abschätzen. Für einen Abfragepuls von etwa 2,9 eV Photonenenergie besitzen die emittierten Elektronen verschwindende kinetische Energie. Dies ergibt für eine Probe mit der Austrittsarbeit von 4,3 eV eine Zwischenzustandsenergie von 1,4 eV. Berücksichtigt man die energetische Breite des abfragenden Laserstrahls von ca. 100 meV, so können jedoch auch

²⁴Für NiO-Volumenkristalle beträgt die Bandlücke ca. 4 eV. Für die hier untersuchten dünnen Filme kann dieser Wert aber durchaus kleiner sein. Zudem beträgt die energetische Breite FWHM der Laserstrahlen etwa 100 meV, wodurch eine Anregung über die Bandlücke auch schon für kleinere Photonenenergien als 4 eV möglich wird.

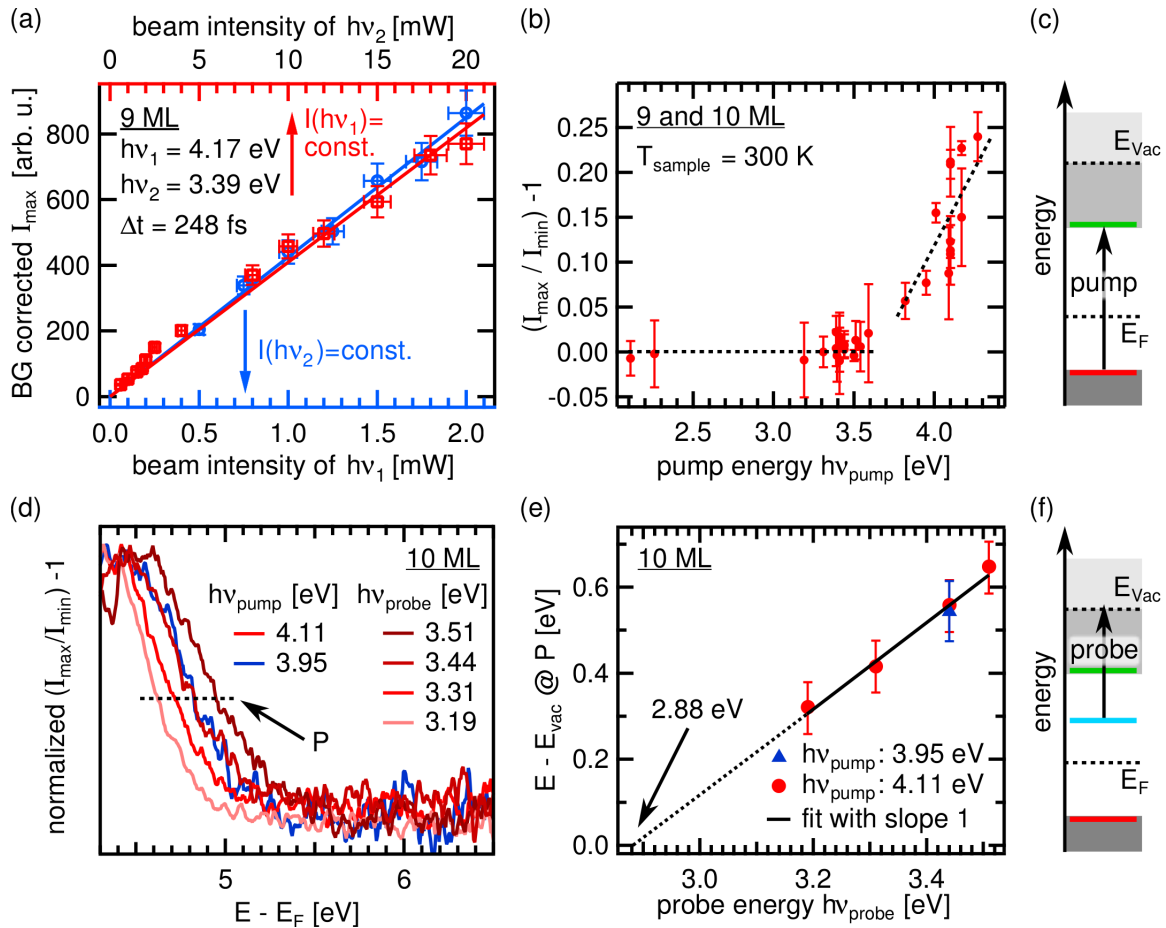


Abb. 4.43: Abhängigkeit der Intensitätsmodulationen von der Laserstrahlintensität sowie der Energien des Pump- und des Abfrage-Pulses. (a) Untergrundkorrigierte 2PPE-Intensität an der mit H in Abb. 4.42 (b) markierten Stelle in Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahlichten Lichts für bichromatische UV-UV-Experimente. Durchgezogene Linien: lineare Fits. (b) Relative Modulationsamplitude (Gl. (4.6)) für verschiedene Energien des anregenden Pump-Pulses. (c) Schematische Darstellung einer Anregung mit einer Mindest-Pump-Energie über die Ladungstransfer-Bandlücke. (d) Normierte Spektren der relativen Modulationsamplitude nach Gleichung (4.6) für verschiedenen Pump- und Abfrage-Energien. Die gestrichelte Linie P markiert die halbe Höhe. (e) Kinetische Energie $E - E_{\text{vac}}$ der Elektronen an der Stelle P aus (d) in Abhängigkeit von der Energie des Abfragestrahls $h\nu_{\text{probe}}$. Schwarz durchgezogen: linearer Fit mit Steigung 1. Schwarz gestrichelt: Extrapolation auf $E_{\text{kin}}=0$. (f) Schematisches Abfrageschema, abgeleitet aus (d) und (e).

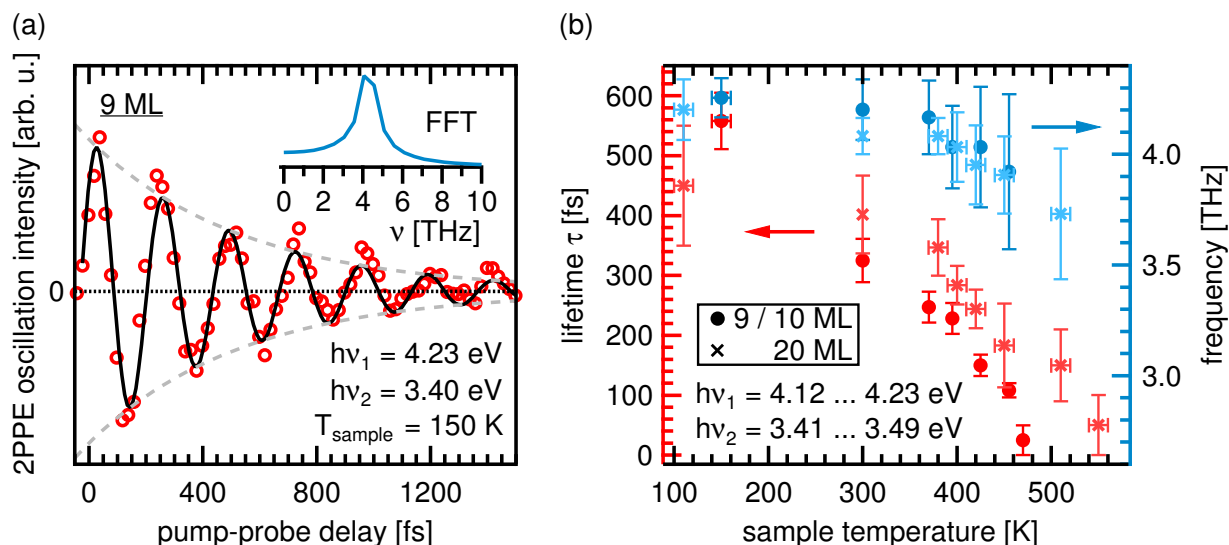


Abb. 4.44: (a) Intensitätsmodulation nahe der Vakuumkante für 9 ML NiO/Ag(001) bei 150 K. Das Intensitätssprofil (rote Kreise) kann mithilfe einer exponentiell abklingenden Kosinusfunktion beschrieben werden (schwarze Linie). Die Fourier-Transformation (FFT) der Daten gibt die Frequenz der Oszillationen an. (b) Anhängigkeit der Lebensdauer (rot markiert) sowie der Frequenz der Intensitätsmodulationen (blau markiert) von der Proben­temperatur. Die gefüllten Kreise beschreiben Daten für 9 und 10 ML NiO, die Kreuze 20 ML.

Zwischenzustände etwas niedrigerer Energie zur Intensitätsmodulation beitragen. Ein direkter Nachweis eines solchen Zwischenzustands ist offensichtlich nicht möglich, da sein Signal nicht vom Sekundärelektronenuntergrund zu unterscheiden ist. Aus Tabelle 4.3 ist jedoch ersichtlich, dass innerhalb der Bandlücke Zustände existieren, die im Bereich von 1,4 eV liegen.

Ein vollständiges Schema mit allen enthaltenen Anregungsmechanismen und einer ausführlichen Diskussion der Resultate findet sich im folgenden Kapitel 4.4.3. Zunächst soll jedoch der Charakter der Intensitätsmodulationen näher beleuchtet werden. In Abb. 4.44 (a) ist erneut ein Spektrum nahe der Vakuumkante für eine zeitaufgelöste Messung an 9 ML NiO/Ag(001) dargestellt. Die Proben­temperatur betrug dabei 150 K. Von diesem Spektrum wurde ein Unter­grundsignal abgezogen, sodass nur das reine Modulationssignal zu sehen ist. Die Datenpunkte lassen sich mit einer exponentiell abfallenden Kosinusfunktion der Form

$$I_{osci}(t) = A \cdot e^{-t/\tau} \cdot \cos(2\pi\nu \cdot t + \phi) \quad (4.7)$$

beschreiben. Dabei ist t die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls, A die Amplitude, τ die Lebensdauer, ν die Frequenz der Schwingung und ϕ die Phase. Zusätzlich zum Oszillationssignal in Abb. 4.44 (a) ist die Fourier-Transformierte FFT der untergrundkorrigierten Daten gezeigt, die ein Maximum bei einer Frequenz ν von 4,2 THz aufweist.

Im Vergleich zu dem in Abb. 4.42 (d) gezeigten, bei RT gemessenen Intensitätsprofil sind die Intensitätsmodulationen bei 150 K Proben­temperatur wesentlich ausgeprägter. Zudem sind sie auch für Verzögerungszeiten über 1500 fs noch sichtbar, was auf eine vergleichsweise lange Lebensdauer hinweist. Systematische Untersuchungen der Intensitätsmodulationen hinsichtlich ihrer Lebensdauer τ sowie ihrer Frequenz ν bei verschiedenen Proben­temperaturen sind in Abb. 4.44 (b) für neun, zehn und 20 ML NiO auf Ag(001) zusammengefasst. Für 9 und 10 ML NiO nimmt die Lebensdauer mit wachsender Temperatur schneller ab als für 20 ML. Ab etwa 470

K (9 und 10 ML) bzw. oberhalb von 560 K (20 ML) konnten keine Oszillationen mehr nachgewiesen werden. Die Frequenz der Oszillationen dagegen verhält sich für die verschiedenen Bedeckungen ähnlich und sinkt mit steigender Proben temperatur von etwa $4,2 \pm 0,15$ THz bei 110 K auf ca. $3,7 \pm 0,25$ THz bei 550 K.

4.4.2 Spin- und Gitterdynamik in NiO

Die periodischen Intensitätsmodulationen zeigen temperaturabhängiges Verhalten: oberhalb einer kritischen Temperatur sind sie mit 2PPE nicht mehr nachweisbar (Abb.4.44 (b)). Die gefundenen (dickenabhängigen) kritischen Temperaturen liegen in der Nähe der Werte, die in Kapitel 4.1.2 für das Verschwinden der magnetischen Ordnung ermittelt wurden. Außerdem liegt die Frequenz der beobachteten Schwingungen im THz-Bereich und damit in der Größenordnung derjenigen von Phononen und Magnonen. Daher sollen im Folgenden zunächst magnetische Anregungen sowie Gitterschwingungen von NiO diskutiert werden.

NiO ist unterhalb der Néel-Temperatur antiferromagnetisch (vgl. Abb. 4.3). Eine damit verbundene sogenannte antiferromagnetische Resonanz, d.h. ein Oszillieren der Magnetisierungen benachbarter Ebenen senkrecht zur $\langle 111 \rangle$ -Richtung, wurde für NiO-Einkristalle bereits 1960 von Kondoh in optischen Absorptionsexperimenten (OAS) beobachtet [166] und von Sievers und Tinkham bestätigt [167]. Die Frequenz dieser Resonanz ist temperaturabhängig und beträgt bei RT ca. 1 THz. Magnonen-Anregungen konnten für verschiedene Orientierungen an NiO-Einkristallen ebenfalls mit Raman- [168–172] sowie mit Laser- und THz-Spektroskopie [173–178] beobachtet werden.

Kollektive Anregungen des Gitters wurden mit HREELS, inelastischer Neutronenstreuung

Tab. 4.4: Experimentell ermittelte Werte für niederenergetische Anregungen in NiO-Volumenkristallen am Γ - bzw. $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei RT.

Anregung	Frequenz [THz]	Energie [meV]	Lebensdauer [fs]	Methode	Referenz
1-Magnon $\parallel \langle 111 \rangle$	0,14	0,58	$10 \cdot 10^3$	Pump-Probe	[174, 178]
1-Magnon $\perp \langle 111 \rangle$	1,07	4,43		OAS	[166, 167]
	1,01	4,18		Raman	[170]
	1,07	4,43	$15 \cdot 10^3$	Pump-Probe	[174, 178]
	~ 1	4,14	$10 \cdot 10^3$	THz	[175, 177]
2-Magnonen	44,6	184,6		Raman	[169, 170]
OF-Resonanz	5,2	21,7		HREELS	[56]
min. opt. OF-Phonon	8	33		HAS	[179]
Phononen (LO)	17,3	71,6		INS	[180, 181]
Phononen (TO)	10,9-12,1	45-50		INS	[180, 182]
Phononen (2LO)	33,8	139,9		Raman	[169]
2-Magnonen + Phonon	60	248,4		Raman	[168]
	4,1	17	380	2PPE	diese Arbeit

(INS) sowie Helium-Atom-Streuung (HAS) für NiO-Einkristalle [179–184] und für NiO-Filme auf Ag(001) [56] untersucht. Dabei wurden sowohl Oberflächen- als auch Volumen-Gitterschwingungen mit Anregungsenergien im Bereich von 22 bis etwa 72 meV nachgewiesen. Eine Auswahl der experimentell ermittelten Frequenzen und Energien für Gitter- und Spin-Anregungen sowie deren physikalische Zuordnungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Wie die fett markierten Einträge zeigen, gibt es im Bereich von 4 THz nur Phononenanregungen an der Oberfläche. Allerdings ist die Anregungsenergie mit knapp 22 meV etwa 5 meV oberhalb des Wertes, der den mit 2PPE gemessenen Oszillationen (17 meV) entspricht. Dies ist ein Unterschied von ca. 30%, weshalb ein reiner Phononenbeitrag zum Oszillationssignal ausgeschlossen werden kann.

Interessanterweise liegt die Frequenz der periodischen Intensitätsmodulationen nahe am vierfachen Wert für die Frequenz von Volumen-Magnonen am Γ -Punkt in NiO-Einkristallen. Eventuell wäre eine Magnonenanregung denkbar, die zu der hier mit 2PPE beobachteten vierfachen Oszillationsfrequenz führt. Sie könnte sich aus einer Kopplung zwischen einem gebundenen Elektron-Loch-Paar (Exziton) und Elektronenspins ergeben: Wird ein Elektron über die NiO-Bandlücke in einen Zustand $|n\rangle$ angeregt, so wäre denkbar, dass das entstandene Loch im Valenzband mit den Spins benachbarter Ionen wechselwirkt [119]. Diese Wechselwirkung könnte zu einer periodischen Änderung der Photoemissions-Wahrscheinlichkeit führen, die das beobachtete oszillatorische Verhalten der 2PPE-Intensität nahe der Vakuumkante erklären würde. Bei einer Kopplung zwischen Exziton und Magnon wäre die mit 2PPE beobachtete Lebensdauer der Intensitätsmodulation von ca. 400 fs bestimmt durch die Lebensdauer des Exzitons, da die Ein-Magnonenanregung mit etwa 10-15 ps sehr viel langlebiger ist [174, 178]. Die Anregung eines derartigen Exzitons ließ sich in den 2PPE-Experimenten aber nicht eindeutig nachweisen. Es gibt allerdings aus zeitaufgelösten Photolumineszenz-Messungen Hinweise auf Ladungstransfer-Exzitonen mit einer Lebensdauer im Bereich von Nanosekunden [185].

Neben den bisher diskutierten gekoppelten Anregungen von Exziton und Magnon wäre prinzipiell auch eine reine Magnonenanregung möglich. Letztere lässt sich jedoch nahezu ausschließen. Von Takahara et al. wurde die Frequenz der Ein-Magnon-Anregung temperaturabhängig in Pump-Abfrage-Experimenten untersucht [178]. Sie konnten zeigen, dass die Frequenz mit der Temperatur sinkt. Eine Abnahme der Oszillationsfrequenz wurde auch in den hier durchgeführten Experimenten beobachtet (Abb. 4.44 (b)). Allerdings betrug die Frequenzabnahme bei Terakura et al. bis zur Néel-Temperatur etwa 50 %, während hier ein Abfall um lediglich 10 % beobachtet wurde. Dies ist ein gewichtiges Indiz dafür, dass es sich bei den hier gefundenen Intensitätsmodulationen nicht um eine reine Magnonenanregung handeln kann.

Zusammenfassend muss aber hervorgehoben werden, dass ein magnetischer Ursprung der Intensitätsmodulationen bislang nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden konnte. Für eine genaue Klärung dieser Frage sind weiterführende Experimente nötig. Dabei ist ebenfalls zu überprüfen, ob die gefundenen Oszillationen nicht auch mithilfe nicht-magnetischer Mechanismen erklärbar sind. Im Folgenden wird ein entsprechendes Alternativmodell entwickelt.

4.4.3 Elektronenrelaxation im Mehrteilchensystem

Anregungsmechanismus

In diesem Kapitel werden die gefundenen Intensitätsmodulationen im Rahmen eines neu entwickelten Modells, das in Zusammenarbeit mit Yaroslav Pavlyukh und Jamal Berakdar (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) entstanden ist, interpretiert. Dabei wird davon ausgegangen, dass mit dem Pumpimpuls zunächst eine Anregung *über* die Ladungstransfer-Bandlücke erfolgt (vgl. Abb. 4.43). Durch den Abfragepuls werden jedoch auch Elektronen aus Zuständen *in* der NiO-Bandlücke photoemittiert (vgl. Abb. 4.43 (d)-(f)). Da diese *intra-gap*-Zustände aufgrund optischer Auswahlregeln nicht direkt besetzt werden können, kommt nur eine indirekte Population aus einem energetisch höherliegenden Zustand infrage. Desweiteren weisen die beobachteten periodischen Intensitätsmodulationen in der Nähe der Vakuumkante auf eine kohärente Population *mehrerer* Zustände hin²⁵. In Abb. 4.45 ist für die hier vorgestellten Untersuchungen an Schichtdicken ≥ 6 ML NiO/Ag(001) ein mögliches Anregungs-Schema gezeigt. Das Schema veranschaulicht den Anregungsvorgang in einem Drei-Schritt-Modell:

- Zunächst werden durch Licht der Energie $h\nu_{\text{pump}}$ Elektronen aus dem Grundzustand $|v\rangle$ in den Zwischenzustand $|c\rangle$ angeregt. Damit diese Anregung stattfinden kann, muss der Übergang optisch erlaubt sein. Hier mögliche Zwischenzustände sind entweder der in Kapitel 4.3 mit C bezeichnete Zustand, der an der Untergrenze des NiO-Leitungsbandes liegt, oder der mögliche Oberflächenzustand S. Die Anregung in Zustand C (oder S) muss aus dem besetzten Valenzband erfolgen²⁶. Der in Abb. 4.45 (b) links gezeigte mögliche Übergang $d^8 \rightarrow d^9$ ist mit einem Ladungstransfer vom benachbarten Sauerstoffion (L^{-1}) verbunden. Die Gesamtanzahl N der Elektronen, die sich im System befinden, ändert sich durch die Anregung $|v\rangle \rightarrow |c\rangle$ ($N \rightarrow N^*$) nicht.
- Aus dem Zustand $|c\rangle$ relaxieren die Elektronen durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf einer Zeitskala von $\tau_c \leq 12$ fs in den spinaufgespaltenen Zustand $|g\rangle$. Dieser Zustand liegt in der Ladungstransfer-Bandlücke Δ des Oxids. Durch die Energie, die bei der Relaxation frei wird, kann dabei *mindestens* ein anderes d -Elektron in einen anderen Zustand in der Bandlücke angehoben werden (Abb. 4.45 (b) Mitte). Es kommt demnach zu einer Auger-artigen, kohärenten Mehrteilchenanregung.
- Ein Elektronen aus Zustand $|g\rangle$ relaxiert entweder innerhalb der Zeit τ_g in den Grundzustand $|v\rangle$ oder kann durch den Abfragepuls mit $h\nu_{\text{probe}}$ in ungebundene Zustände angehoben und detektiert werden (Abb. 4.45 (b) rechts). Aufgrund der energetischen Breite des Abfragepulses kommt es zur gleichzeitigen Abfrage der zwei energetisch benachbarten Zustände $|g_1\rangle$ und $|g_2\rangle$, die spin-bahn-gekoppelt sind. Aus der Frequenz $\omega_o = 2\pi\nu_o$ der Oszillationen lässt sich die Energieaufspaltung ΔE zwischen $|g_1\rangle$ und $|g_2\rangle$ berechnen:

²⁵Ein ähnliches oszillatorisches Verhalten wurde mit 2PPE bereits bei Bildpotenzialzuständen höherer Ordnung auf Cu(001) von Höfer et al. [186], auf Ag(111) von Marks et al. [89] und auf Ag(001) von Duncker et al. [34] beobachtet.

²⁶Eine mögliche Anregung aus dem Silbersubstrat kann ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 4.3).

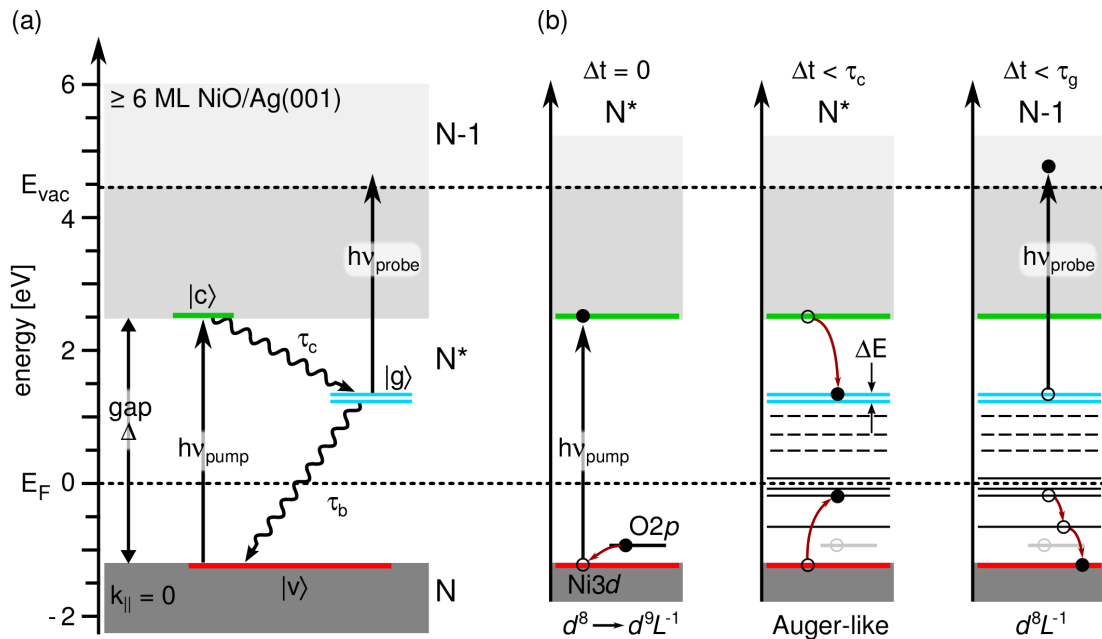


Abb. 4.45: Anregungs-Schema zur Erklärung der periodischen Intensitätsmodulationen bei NiO-Filmen dicker als 5 ML auf Ag(001). (a) Komplettes Pump-Abfrage-Schema. (b) Elektronenübergänge zu verschiedenen Zeiten $t \geq 0$. Zusätzliche d -Zustände in der Bandlücke sind dünn schwarz durchgezogen und gestrichelt eingezeichnet (aus [158]). Weitere Einzelheiten im Text.

$\Delta E = |E_{g_1} - E_{g_2}| = \hbar\omega_o \approx 17 \text{ meV}$ (für 9 ML mit 4,1 THz bei RT). Gleichzeitig relaxieren Elektronen aus den niederenergetischen d -Zuständen in der Bandlücke dissipativ in den Grundzustand. Die Gesamtanzahl der Elektronen des Systems beträgt $N - 1$, es bleibt in einem $d^8 L^{-1}$ -Zustand zurück.

Mithilfe des Anregungsmodells aus Abb. 4.45 lassen sich die in Abb. 4.43 vorgestellten Daten sogar quantitativ erklären: Weil der Übergang zwischen Grundzustand und Zuständen in der Bandlücke optisch verboten ist, kann der spin-bahn-aufgespaltene Zustand $|g\rangle$ nicht direkt aus dem Grundzustand $|v\rangle$ besetzt werden. Eine Population von $|g\rangle$ erfolgt erst über den Zerfall des Zustands $|c\rangle$ ²⁷. Damit dieser besetzt werden kann, müssen zunächst Elektronen über die NiO-Bandlücke Δ angeregt werden. Die dafür nötige Photonenenergie beträgt mindestens 3,8 eV²⁸. Damit lässt sich der Anstieg des Intensitätsverhältnisses aus Abb. 4.43 (b) verstehen: unterhalb der Schwellenenergie von ca. 3,8 eV können keine Oszillationen beobachtet werden, da Zustand $|c\rangle$ nicht besetzt werden kann und somit auch keine Elektronen in Zustand $|g\rangle$ gelangen können.

Eine *Abfrage* des Zustands $|g\rangle$ sollte laut dem vorgestellten Modell mit Photonenenergien unterhalb einer (austritts-arbeits-abhängigen) Schwelle nicht mehr möglich sein²⁹. Dies ist in weiterführenden Experimenten für verschiedene Schichtdicken und auch am NiO-Einkristall zu prüfen. In den hier durchgeführten Experimenten konnte allerdings nachgewiesen werden, dass

²⁷Hier wird nur Zustand C berücksichtigt, der die Unterkante des NiO-Leitungsbandes markiert. Eine Population von $|g\rangle$ über den (Oberflächen-)Zustand S ist ebenfalls möglich. Die Intensität der Oszillationen über dem Untergrund ist allerdings vergleichsweise gering.

²⁸Dies gilt zumindest für die hier untersuchten Bedeckungen NiO/Ag(001). Für einen NiO-Volumenkristall kann dieser Wert abweichen.

²⁹Das setzt jedoch voraus, dass sich Zustand $|g\rangle$ bei einer festen Zwischenzustandsenergie befindet.

die Sekundärelektronenflanke mit der Variation der Abfrage-Energie verschiebt (Abb. 4.43 (d) und (e)).

Die Lebensdauer τ_c des Zustands $|c\rangle$ beträgt weniger als 12 fs (vgl. Ergebnisse für Zustand C aus Kapitel 4.3). Er zerfällt aufgrund von Elektron-Elektron-Wechselwirkung effizient in den spin-aufgespaltenen Zustand $|g\rangle$ (oder auch in andere Zustände niedrigerer Energie). Die Lebensdauer τ_g kann durch die Einhüllende der Oszillationen bestimmt werden und ist in Abb. 4.44 (b) (Seite 101) für verschiedene Proben Temperaturen dargestellt. Der vergleichsweise hohe Wert für τ_g von mehr als 300 fs bei Raumtemperatur wäre damit erklärbar, dass der Übergang aus $|g\rangle$ in den Grundzustand $|v\rangle$ optisch verboten ist.

Für das plötzliche Auftreten der periodischen Intensitätsmodulationen für Schichtdicken ≥ 6 ML NiO/Ag(001) gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten. Es ist zum einen denkbar, dass es erst ab einer gewissen Zustandsdichte von Zustand $|g\rangle$ zu detektierbaren Oszillationen im 2PPE-Signal kommt. Zum anderen könnte die räumliche Nähe zum Silbersubstrat eine Rolle spielen. Möglicherweise wechselwirken bei niedrigen Bedeckungen von 3–5 ML die kollektiv angeregten d -Elektronen in der Bandlücke stark mit dem Ag-Substrat und zerfallen daher so schnell, dass es zu keiner langlebigen Vielteilchenanregung und damit zu keiner beobachtbaren Oszillation des 2PPE-Signals kommen kann. Mit wachsender Schichtdicke lässt die Kopplung zum Substrat nach. In der Folge könnte die Lebensdauer von Zustand $|g\rangle$ zunehmen, was dann zu den beobachteten langlebigen Intensitätsmodulationen im 2PPE-Signal führen könnte.

Eine dritte mögliche Erklärung ergibt sich, wenn man die Kristallstruktur von NiO in die Überlegungen mit einbezieht. Die volumenartige NiO-Kristallstruktur bildet sich mit beginnender Relaxation der Filme zwischen fünf und sechs Monolagen aus (vgl. Kapitel 4.1). Unterhalb einer kritischen Temperatur $T_{\text{Néel}}$ weist Volumen-NiO eine leichte Gitterverzerrung entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achse auf [59]. Durch die relaxationsbedingte Änderung der Kristallsymmetrie bei NiO-Filmen ≥ 6 ML könnte es aufgrund dieser sich ausbildenden Gitterverzerrung zu einer Aufhebung der Entartung zwischen unbesetzten Zuständen in der NiO-Bandlücke kommen. Dies induziert womöglich die Ausbildung des spin-bahn-aufgespaltenen Zustands $|g\rangle$ ab 6 ML NiO/Ag(001).

Weitere Indizien dafür, dass die NiO-Kristallstruktur eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung von Zuständen in der NiO-Bandlücke spielt, ergeben sich aus der Abhängigkeit der Lebensdauer τ_g sowie der Frequenz der Intensitätsmodulationen von der Proben Temperatur (Abb. 4.44 (b)). Heizt man die Probe, so nähert man sich dem Phasenübergang von in $\langle 111 \rangle$ -Richtung verzerrten zu steinsalzartigen Filmen. Nach Überschreiten der kritischen Temperatur kommt es aufgrund der geänderten, jetzt inversionssymmetrischen Kristallsymmetrie womöglich zu einer Entartung der Zustände, weshalb die Aufspaltung des Zustands $|g\rangle$ verschwindet. Dies würde erklären, warum oberhalb einer kritischen Temperatur keine Intensitätsmodulationen mehr nachweisbar sind.

Theoretische Beschreibung der periodischen Intensitätsmodulationen

Auf der Grundlage der gemessenen Daten und des oben vorgestellten Modells wurden von Yaroslav Pavlyukh und Jamal Berakdar (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) Simulationen im Rahmen des Dichte-Matrix-Formalismus durchgeführt (Kapitel 2.3.2). Dabei wurde, analog zur Beschreibung der *quantum-beat spectroscopy* von Bildpotenzialzuständen [89, 186],

die Liouville-von Neumann-Gleichung um sogenannte Lindblad-Terme L_i erweitert:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + \sum_i \left(L_i \rho L_i^\dagger - \frac{1}{2} \left(\rho L_i^\dagger L_i + L_i L_i^\dagger \rho \right) \right). \quad (4.8)$$

In den Lindblad-Operatoren sind die Lebensdauern der beteiligten Zustände und ihre Energiedifferenzen enthalten:

$$\begin{aligned} L_1 &= \frac{1}{\sqrt{\tau_g}} E_{12}, & L_2 &= \frac{1}{\sqrt{\tau_g}} E_{13}, \\ L_4 &= \frac{1}{\sqrt{\tau_c}} E_{24}, & L_5 &= \frac{1}{\sqrt{\tau_c}} E_{34}, \\ L_3 &= \frac{1}{\sqrt{\tau_{det}}} E_{65}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Bei der Beschreibung des Systems wurde davon ausgegangen, dass Elektronen aus einem Endzustand $|f\rangle$ nach einer Zeit τ_{det} im Detektor ankommen. Die Energien der beteiligten Zustände wurden nach ihrer absoluten Energie durchnummeriert: E_1 für den Grundzustand, E_2 und E_3 für den spinaufgespaltenen Zustand $|g\rangle$ usw.

Der Hamilton-Operator H enthält den Hamiltonian H_0 des ungestörten Systems

$$H_0 = \text{diag}(E_v, E_{g_1}, E_{g_2}, E_c, E_f, E_{det}), \quad (4.10)$$

wobei E_v die Energie des Grundzustands $|v\rangle$, E_{g_1} und E_{g_2} die Energien des spinaufgespaltenen Zustands $|g\rangle$, E_c die Energie des Zwischenzustands $|c\rangle$, E_f die Energie des Endzustands und E_{det} die Energie im Detektor beschreiben. Die Licht-Materie-Wechselwirkung $V(t)$ wurde ebenfalls im Hamilton-Operator zu

$$V(t) = d_1(E_{14} + E_{41}) + d_2(E_{25} + E_{52} + E_{35} + E_{53}) \cdot F(t). \quad (4.11)$$

berücksichtigt. Mögliche Dipolübergänge zwischen Grundzustand und Zwischenzustand sowie spinaufgespaltenem Zustand und Endzustand sind in den Parametern d_1 und d_2 enthalten.

Das elektrische Laserfeld $F(t)$ wurde durch sech-artige Profile beschrieben:

$$F(t) = F_{pump} \text{sech} \left(\frac{t - T_{pump}}{\tau_{pump}} \right) \cos(\omega_1 t) + F_{probe} \text{sech} \left(\frac{t - T_{probe}}{\tau_{probe}} \right) \cos(\omega_2 t). \quad (4.12)$$

Der Zeitversatz zwischen Pump- und Abfragepuls beträgt $\Delta t = T_{pump} - T_{probe}$, und die zeitliche Breite der einzelnen Laserstrahlen wird über τ_{pump} bzw. τ_{probe} beschrieben.

Somit gehen in die Simulation die folgenden Parameter ein: die Dipoloperatoren $d_{1,2}$, die Lebensdauern der Zustände $\tau_{s,n}$, die Zeit τ_{det} , nach der ein Elektron aus dem Endzustand im Detektor ankommt, sowie als instrumentelle Parameter die Intensitäten der Laserstrahlen, ihre zeitlichen Breiten τ_{pump} , τ_{probe} und der Zeitversatz Δt zwischen den Strahlen.

Wegen der Vielzahl der Parameter, die experimentell nicht direkt zugänglich sind (z.B. die Dipoloperatoren $d_{1,2}$ oder die Pulslängen $\tau_{pump,probe}$ ³⁰), müssen für diese Größen plausible Annahmen gemacht werden, um die Daten simulieren zu können.

³⁰Im Experiment kann in bichromatischen UV-UV-Experimenten lediglich die Kreuzkorrelation aus Pump- und Abfragepuls gemessen werden. Eine Abschätzung der zeitlichen Pulsbreite liefert die Autokorrelation der unverdoppelten Strahlen. Sie kann direkt gemessen werden (vgl. auch Anhang A.4.1)

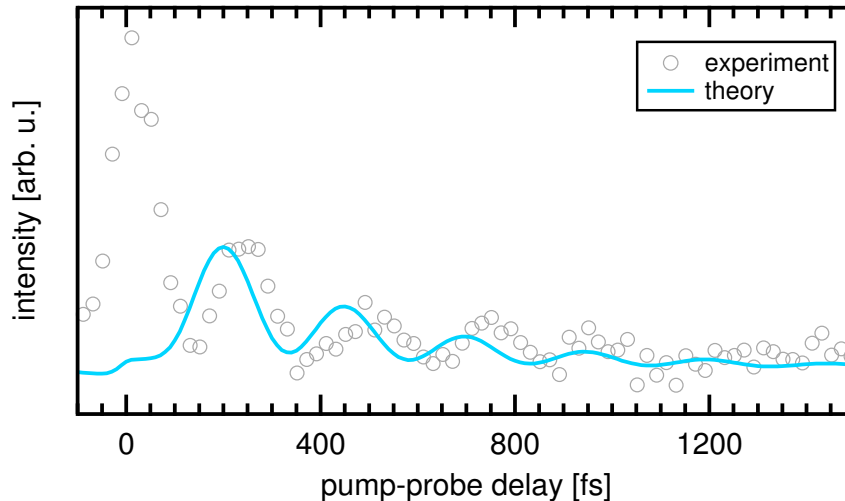


Abb. 4.46: Mithilfe des Dichtematrix-Formalismus simuliertes 2PPE-Signal der periodischen Intensitätsmodulationen (Fitparameter im Text). Experimentelle Daten wie in Abb. 4.42 (d).

In Abb. 4.46 ist eine entsprechend dem oben vorgestellten Modell errechnete Kurve (blau) für die 2PPE-Daten gezeigt. Die Fitparameter waren dabei die folgenden: $h\nu_{pump} = 4,12$ eV, $h\nu_{probe} = 3,41$ eV, $\tau_{pump} = 18$ fs, $\tau_{probe} = 22$ fs, $d_1 F_{pump} = 0,2$, $d_2 F_{probe} = 0,5$, $\tau_c = 5$ fs, $\tau_{det} = 2$ fs sowie $H_0 = \text{diag}(-0,85 \text{ eV}, 1,182 \text{ eV}, 1,198 \text{ eV}, 2,5 \text{ eV}, 4,6 \text{ eV}, 4,6 \text{ eV})$. Der Verlauf der experimentellen Messdaten (grau) kann qualitativ bis auf eine Verschiebung auf der Zeitachse gut wiedergegeben werden. Allerdings ist ersichtlich, dass das erste Maximum der Oszillationen nicht bei $\Delta t=0$ auftritt, sondern erst bei etwa 200 fs. Ein experimentelles Signal bei $\Delta t=0$, das nicht zu den beobachteten periodischen Intensitätsmodulationen gehört, kann zwar allein durch kurzlebige Pump-Abfrage-Prozesse erklärt werden. Allerdings zeigen die Simulationen eine Positionsabhängigkeit des ersten Maximums von der Laserpulslänge, der Laserintensität sowie der Stärke der Dipolübergänge d . Aufgrund der Vielzahl der Parameter, die im 2PPE-Prozess eine Rollen spielen können, war es auf Basis des obigen Modells bislang nicht möglich, eine perfekte Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu erreichen. Es ist nicht auszuschließen, dass die relativ einfachen Annahmen (vgl. Abb. 4.45) nicht ausreichen, um die gemessenen Daten theoretisch zu beschreiben.

4.4.4 Kapitelüberblick

Mithilfe bichromatischer 2PPE-Experimente mit Photonen-Energien im UV-Bereich konnten periodische Intensitätsmodulationen an NiO-Schichten ≥ 6 ML auf Ag(001) in der Nähe der Vakuumkante nachgewiesen werden. Die Lebensdauer (320-400 fs bei RT) sowie die Frequenz der Intensitätsmodulationen (um 4,1 THz bei RT) sind temperaturabhängig. Es konnte gezeigt werden, dass eine (indirekte) Anregung von Zuständen innerhalb der Ladungstransfer-Bandlücke der NiO-Filme stattfindet. Im Rahmen eines neu entwickelten Modells wurde die kohärente Anregung eines Mehrteilchensystems diskutiert, das aufgrund der Abfrage eines spin-bahn-aufgespaltenen Zustands zu den periodischen Intensitätsmodulationen führt. Eine (möglicherweise gleichzeitige) Anregung von Magnonen ist ebenfalls denkbar.

Für ein volles Verständnis der Effekte, die zu den beobachteten Oszillationen führen, sind weitere systematische Experimente nötig. So sollten dickere Schichten NiO/Ag(001) bis hin zum

NiO-Einkristall untersucht werden³¹. Für derartige Experimente würde man erwarten, dass die Intensitätsmodulationen im 2PPE-Signale im Vergleich zu den dünnen Schichten weitaus intensiver sind. Zudem sollten verschiedene Polarisierungen der Laserstrahlen (linear *und* zirkular) genutzt werden, um den genauen Charakter der involvierten Zustände zu untersuchen. Um den Einfluss von Kristallverzerrungen (\rightarrow aufgehobene Entartung von Zuständen) zu ermitteln, wäre ein Wachstum von NiO auf anderen Substraten denkbar. So könnte man stärker komprimierte NiO-Filme auf Pt(001) (Gitterfehlpassung -6,6%) oder gedehnte NiO-Filme auf rekonstruiertem W(001) (durch $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°-Überstruktur Gitterfehlpassung von +7,0%) untersuchen. Um zu klären, ob es sich nicht doch um ein magnetisches Phänomen handelt, sollten zum Vergleich auch Schichten anderer 3d-Übergangsmetalloxide wie MnO, FeO oder CoO untersucht werden. Sie sind unterhalb der Néel-Temperatur ebenfalls antiferromagnetisch.

³¹Hier durchgeführte experimentelle Untersuchungen an einem NiO-Einkristall sind bisher aufgrund von starken Aufladungseffekten nicht gelungen.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die elektronischen Eigenschaften des stark korrelierten Elektronensystems NiO wurden während der letzten Jahrzehnte intensiv experimentell und theoretisch erforscht. Wissenschaftliche Schwerpunkte lagen dabei in der Analyse der Bandstruktur der besetzten Zustände [7, 8] sowie der Bestimmung der Ladungstransfer-Bandlücke für NiO-Einkristalle [6, 10, 11, 116]. Zusätzlich dazu fanden Untersuchungen an dünnen NiO-Filmen auf Ag(001) hinsichtlich besetzter [9, 143] und unbesetzter Zustände [12, 13] statt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für NiO-Filme von einer bis zwanzig Monolagen schichtdickenaufgelöst die unbesetzten Zustände zwischen Fermi- und Vakuumenergie mithilfe von winkel- und zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission spektroskopiert. Damit schließt die Arbeit unmittelbar an die Dissertation von Mario Kiel an [14]. Es konnten durch eine weite und unabhängige Variation der Photonenenergien von Pump- und Abfragepuls unbesetzte Ni3d-Leitungsband-, Grenz- und Oberflächen- sowie Bildpotenzialzustände klar identifiziert werden. Erstmals wurde die Dynamik unbesetzter Zustände im Leitungsband sowie innerhalb der Ladungstransfer-Bandlücke mit zeitaufgelöster, bichromatischer UV-IR-, UV-VIS- bzw. UV-UV-2PPE untersucht. Dies erlaubte die Bestimmung der inelastischen Lebensdauern dieser Zustände. Für ein physikalisches Verständnis und eine Erklärung der beobachteten Effekte war es mitunter nötig, vom klassischen Einelektronen- zu einem Mehrteilchenbild überzugehen.

Für drei bis neun Monolagen NiO/Ag(001) wurden die energetische Lage sowie die Lebensdauern unbesetzter Zustände in der Nähe des Vakuumniveaus bestimmt. Für drei und vier Monolagen weisen die Zustände den Charakter von Bildpotenzialzuständen auf. Sie besitzen eine effektive Masse, die etwa der eines freien Elektrons entspricht, sowie eine Lebensdauer von 25–40 fs. Ab etwa fünf Monolagen treten kurzlebige, kaum dispergierende Oxid-Zustände auf, die mit den Bildpotenzialzuständen hybridisieren. Dies führt zu einer plötzlichen Abnahme der Lebensdauern der (n=1)-IPS auf Werte < 10 fs sowie zu hohen effektiven Massen von 2 bis mehr als $5 m_e$. Zusätzlich zu den Bildpotenzialzuständen konnte für fünf bis sieben Monolagen ein dispergierender Zustand mit $m_{\text{eff}} \approx 0,5 m_e$ beobachtet werden, der einem unbesetzten $O2p$ -Zustand zugeordnet wurde. Die elektronische Struktur in der Nähe des Vakuumniveaus variiert stark innerhalb von drei bis sechs Monolagen NiO/Ag(001) und etabliert sich ab etwa sieben Monolagen.

Elektronische Zustände im Energiebereich der Ladungstransfer-Bandlücke wurden für eine bis zwanzig Monolagen NiO/Ag(001) spektroskopiert. Für die Monolage konnte ein dispergierender Grenzflächenzustand mit $m_{\text{eff}} \approx 0,5 m_e$ und einer Lebensdauer ≤ 7 fs gefunden werden. Auch für die Bilage existiert ein charakteristischer, Shockley-artiger Grenzflächenzustand mit einer effektiven Masse von 0,6–0,8 m_e . Er tritt aufgrund der Wechselwirkung zwischen Substrat und NiO-Film auf. Diese bewirkt eine Verschiebung der Shockley-Resonanz aus dem Silbersubstrat zu höheren Zwischenzustandsenergien. Die Existenz eines derartigen Grenzflächenzustands für NiO/Ag(001) ist ein Hinweis auf ein generelles Phänomen für dünne Schichten ver-

schiedener Materialien auf Metalloberflächen. Ab vier Monolagen kommt es zur Etablierung der elektronischen Struktur von Zuständen um die Ladungstransfer-Bandlücke des Oxids. Es können für vier bis zwanzig Monolagen NiO/Ag(001) besetzte und unbesetzte Zustände gefunden werden, die die Größe der Ladungstransfer-Bandlücke zu etwa 3,8 eV bestimmen. Ein in der Bandlücke lokalisierter elektronischer Zustand etwa 0,5 eV unterhalb des Leitungsbandminimums wird einem Ni $3d_{z^2}$ -Oberflächenzustand zugeordnet. Der Übergang von grenzflächenartigen zu volumenartigen elektronischen Zuständen findet bei einer Bedeckung von drei Monolagen NiO statt. Filme dieser Schichtdicke weisen sowohl die Merkmale von zwei als auch die von vier Monolagen auf.

Die Lebensdauern der unbesetzten Zustände für 1–20 ML nahe der Bandlücke sind ultrakurz, sie betragen weniger als 12 fs. Dies kann für Bedeckungen bis drei Monolagen noch durch die Wechselwirkung mit dem Substrat erklärt werden. Für vier bis zwanzig Monolagen, für die die Ladungstransfer-Bandlücke ausgebildet ist, sind diese ultrakurzen Lebensdauern jedoch ein Hinweis auf eine schnelle Relaxation über zusätzliche Vielteilchenzustände in der NiO-Bandlücke.

In zeitaufgelösten bichromatischen UV-UV-Experimenten konnten mit Anregungsenergien von mehr als 3,8 eV für NiO-Schichten ab sechs Monolagen periodische Intensitätsmodulationen im Sekundärelektronenuntergrund oberhalb der Vakuumkante beobachtet werden. Diese Intensitätsmodulationen mit einer Frequenz von etwa 4 THz weisen bei Raumtemperatur hohe Lebensdauern von mehreren hundert Femtosekunden auf. Durch Variation der Photonenenergien konnte gezeigt werden, dass es sich hier um eine Abfrage von Zuständen in der Ladungstransfer-Bandlücke des Oxids handelt. Eine direkte Anregung dieser Zustände ist aufgrund optischer Auswahlregeln nicht möglich, sondern erfolgt indirekt über den Zerfall angeregter höherenergetischer Zustände. Derartige Mehrelektronen-Anregungen in der Bandlücke konnten hier erstmalig mithilfe von 2PPE nachgewiesen werden. Die gefundenen Intensitätsmodulationen werden kohärenten Anregungen eines langlebigen, spinaufgespaltenen Bandlücken-Zustands zugeordnet. Dieser spinaufgespaltene Zustand kann erst nach Auger-artiger Relaxation von Elektronen im Mehrteilchensystem NiO besetzt werden. Es ist jedoch möglich, dass auch magnetische Anregungen zu den Intensitätsmodulationen beitragen.

Die in den Experimenten angewandte Methode der Zweiphotonen-Photoemission liefert zwar intrinsisch eine oberflächennahe Detektion von elektronischen Zuständen. Einige der hier beobachteten Effekte, z.B. die Ausbildung der Ladungstransfer-Bandlücke, lassen jedoch auch Rückschlüsse auf die Eigenschaften von NiO-Volumenkristallen zu. Dies zeigte sich ebenfalls in den hier erfolgten Untersuchungen mit LEED, aus denen sich die Entwicklung der volumenartigen antiferromagnetischen Ordnung ab vier Monolagen NiO/Ag(001) nachweisen ließ.

Mit dieser Arbeit konnte ein wesentlicher Beitrag zur Untersuchung der Bandstruktur unbesetzter Zustände sowie der Dynamik nach optischer Anregung für das System NiO/Ag(001) geleistet werden.

ANHANG

A.1 Optischer Aufbau

A.1.1 SHG-Erzeugung

Direkt nach dem NOPA stehen für die Experimente zwei Laserstrahlen ultrakurzer Pulse und unterschiedlicher Photonen-Energien $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ zur Verfügung (vgl. Kapitel 3.2). Mithilfe eines speziellen Aufbaus, in Abb. A.f1 (a) gezeigt, ist es möglich, die Frequenz des Laserlichts und somit auch die Strahlenergie zu verdoppeln. Diese sogenannte Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG) geschieht in einem nichtlinearen doppelbrechenden Kristall, in unserem Fall einem Beta-Barium-Borat-Kristall (β -BaB₂O₄), kurz BBO-Kristall, in den der Laserstrahl fokussiert wird. Nach der SHG-Erzeugung muss der betroffene Laserpuls zeitlich komprimiert werden, da durch den nichtlinearen Prozess der Frequenzverdopplung ein Auseinanderlaufen der spektralen Anteile des Pulses verursacht wurde. Es kommt zu einer Phasenverschiebung zwischen den Frequenzen, die ein ultrakurzer Laserpuls enthält, d.h., die Frequenzen besitzen nach der Verdopplung unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten (GVD). Dadurch verbreitert sich der Laserpuls spektral. Um diese Verbreiterung zu kompensieren, wird der Laserstrahl durch eine Anordnung aus zwei Prismen geleitet, den sogenannten Prismenkompressor

A.1.2 Überlappsuche

Im Experiment ist es für bichromatische 2PPE-Messungen notwendig, räumlichen und zeitlichen Überlapp zwischen den Laserstrahlen der Energien $\hbar\omega_1$ (Strahl A) und $\hbar\omega_2$ (Strahl B) herzustellen. Dies kann mithilfe des Aufbaus aus Abb. A.f2 (a) (*overlap search*) für die Strahlkombination „unverdoppelte + verdoppelte Frequenz“ direkt im BBO-Kristall realisiert werden. Möchte man jedoch mit *zwei* frequenzverdoppelten Strahlen experimentieren (UV₁ + UV₂), ist das direkte Finden des Überlapps nicht mehr möglich, da die konvertierte Wellenlänge im BBO-Kristall absorbiert wird.

A.2 Rohdaten-Korrektur und Auswertesoftware

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie die Rohdaten, d.h. die zweidimensionalen (2D) Aufnahmen der CCD-Kamera SensiCam QE von der Mikrokanal-Platte (MCP), korrigiert wurden, bevor sie für die weitere Auswertung verwendet werden konnten. Konkret handelt es sich dabei um drei Maßnahmen, die zum Einsatz kamen. Durch das erste Verfahren wurden fehlerhafte Bereiche des MCPs korrigiert, mithilfe des zweiten wurden die Rohdaten hinsichtlich der chromatischen Aberration durch die Linsen im Analysator berichtigt, und die dritte Methode kam bei winkelaufgelösten Messungen zum Einsatz, wenn mehrere CCD-Aufnahmen zu einem Bild zusammengefügt wurden.

In einem letzten Punkt wird beschrieben, wie die Umrechnung des Emissionswinkels in die physikalische Größe k_{\parallel} nicht nur für einzelne Spektren, sondern direkt für 2D-CCD-Daten realisiert wurde.

Die hier vorgestellten Korrekturmethode wurden alle für monochromatische 2PPE-Messungen der unbesetzten Bandstruktur von Ag(001) mit der Laserstrahlenergie $h\nu = 4,41$ eV durchgeführt.

A.2.1 Korrektur der Leuchtschirm-Intensität

Durch viele Messungen mit teilweise hohen Intensitäten kam es während der Experimente dazu, dass der Leuchtschirm nach der Mikrokanal-Platte an manchen Stellen schneller alterte als an anderen. Das bedeutet, dass auf diesen schneller gealterten (oder eben fehlerhaften) Bereichen die Stärke der Fluoreszenz durch ein auftreffendes Elektron gegenüber der auf einwandfreien Bereichen geringer ist. Dies resultiert in einer niedrigeren Intensität der Kamera-Aufnahme innerhalb der fehlerhaften Bereiche. Um diese Fehler auszugleichen, wurden die CCD-Aufnahmen nachträglich intensitätskorrigiert.

Eine vollständig intakte Mikrokanal-Platte mit Leuchtschirm sollte bei homogener Bestrahlung mit Elektronen ebenfalls homogen leuchten. In Abb. A.1 (a) sieht man ein Bild des verwendeten Leuchtschirms unter homogenem Elektronenbeschuss. Es sind mehrere fehlerhafte Bereiche vor allem auf der unteren Hälfte des Schirmes erkennbar; sie erscheinen allesamt dunkler als z.B. der obere oder der ganz untere Rand des Schirms. Für die Intensitätskorrektur wurde nun folgendermaßen vorgegangen: Es wurde ein Bild des Leuchtschirms bei homogener Ausleuchtung aufgenommen. Innerhalb dieses Bildes wurden Bereiche definiert, deren Intensität der eines unbeschädigten Schirmes entspricht (grün gepunktet markiert in Abb. A.1 (a) und (c)). In einem nächsten Schritt wurden pixelspaltenweise (senkrechte, ein Pixel breite) Linienprofile ab einer Spalte p_s bis zu einer Spalte p_f über die Daten gelegt. Zwischen den „grünen Bereichen“ wurde die vermeintliche Original-Intensität des unbeschädigten Leuchtschirms pro Pixelspalte über einen polynomiellen Fit dritter Ordnung simuliert (gestrichelte Kurve in Abb. A.1 (c)). Die berechneten Linienprofile, die sich aus der Division des jeweiligen gemessenen und des simulierten Intensitätsprofils einer Pixelspalte ergaben, wurden in ein Referenzbild geschrieben, das in Abb. A.1 (b) gezeigt ist. Zuletzt wurde noch eine interessierende Region (ROI) innerhalb des Bildes definiert (orange gestrichelt in Abb. A.1 (b)), außerhalb derer die Intensität gleich 1 gesetzt wurde. Wie aus dem blauen Linienprofil aus Abb. A.1 (c) zu entnehmen ist, nehmen die Intensitäten innerhalb der ROI Werte zwischen 1 und, je nach Grad des Schirmfehlers, ca. 1,4

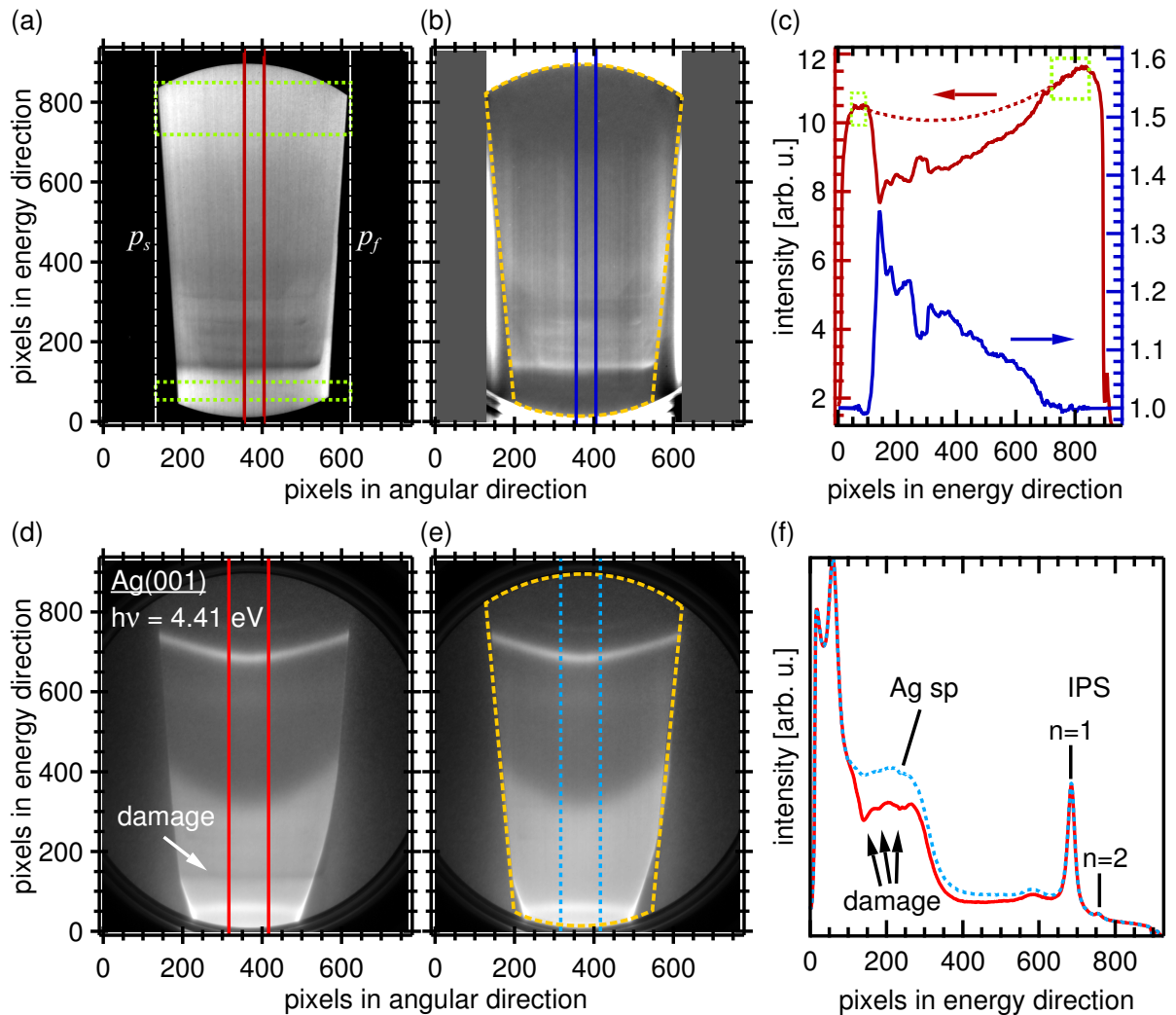


Abb. A.1: Korrektur der Rohdaten hinsichtlich ihrer Intensität auf dem Leuchtschirm. (a) Homogen ausgeleuchteter Schirm. Markiert sind weiß gestrichelt die Anfangs- bzw. Endpixelspalte für die Korrektur, grün gepunktet die Bereiche mit einwandfreier Intensität, rot der Bereich für das in (c) gezeigte Intensitätsprofil. (b) Berechnetes Referenzbild für die Schirmkorrektur. Orange gestrichelt: ROI, innerhalb derer die Schirmkorrektur angewandt wird. Blau: Bereich für das in (c) gezeigte Linienprofil. (c) Vergleich der Linienprofile aus (a) und (b) (rot bzw. blau). Gestrichelt eingezeichnet ist ein polynomieller Fit des Intensitätsprofils aus (a), wobei die Intensität innerhalb der grün markierten Bereiche festgehalten wurde. Weitere Details im Text.
 (d)-(f) Beispielhafte Korrektur der Schirmintensität für eine Messung: (d) Rohdaten. (e) korrigierte Daten mit orange markierter ROI. (f) Intensitätsprofil-Vergleich mit Linienprofilen aus den in (d) und (e) rot bzw. blau gekennzeichneten Bereichen.

an.

Eine Intensitätskorrektur wurde schließlich durch Multiplikation des Referenzbildes A.1 (b) (inklusive ROI) mit den Rohdatenbildern erreicht. Beispielfür hierfür stehen die Abbildungen A.1 (d) bis (e). Da fehlerhafte Bereiche des Schirms immer mit ein Referenz-Faktor > 1 multipliziert werden, wird die niedrigere (fehlerbehaftete) Intensität der Rohdaten immer sicher größer. An den Schirmrändern und außerhalb der ROI wird die Intensität der Rohdaten dagegen nicht geändert (vgl. Intensitätsprofile in Abb. A.1 (f)).

A.2.2 Analysator-Dispersion

Das Linsensystem im Elektronenanalysator bewirkt eine chromatische Aberration. Um sie zu korrigieren, wurden die Daten nach der Schirmkorrektur (vgl. Kapitel A.2.1) zusätzlich entzerrt. Dies geschah mithilfe eines software-internen Entzerr-Algorithmus', der von Douglas Smythe eingeführt wurde [187]. Um diese Transformation von Bildpunkten durchführen zu können, war es nötig, ein Quell-Gitter sowie ein Ziel-Gitter zu definieren. Dabei wurde auf die durch die Mess-Software CCDAcquire (SPECS, Berlin) generierten Gitter zurückgegriffen. Diese sogenannten Entzerrgitter werden für jede Kombination aus Linsenmodus, Pass-Energie und kinetischer Energie des Detektors errechnet (vgl. Handbuch zur Mess-Software [39]).

In Abb. A.2 sind die Quell- und Zielgitter für eine Messung abgebildet, wobei die Anzahl der Punkte für beide Gitter gleich ist. Die Entzerrung der Daten erfolgte mithilfe der Software IGOR Pro (Wavemetrics, Portland, USA).

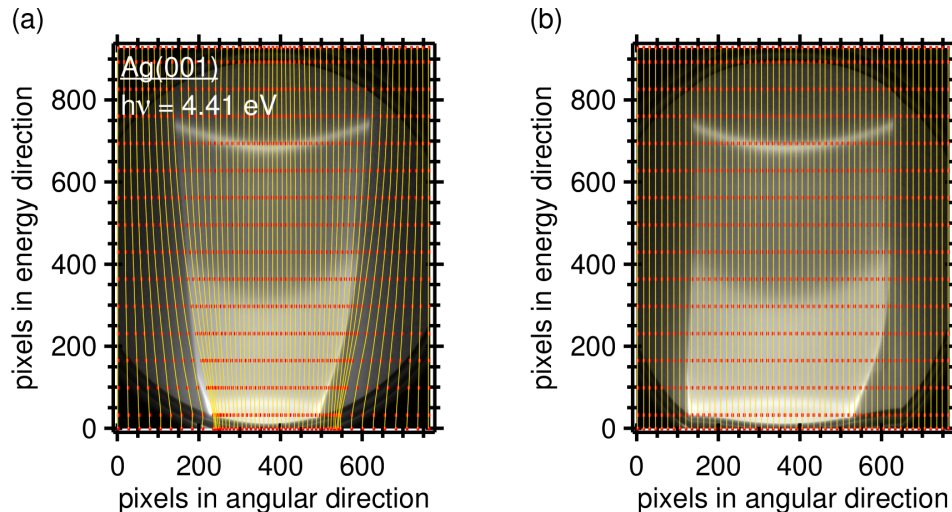


Abb. A.2: Korrektur der Analysator-Dispersion (a) Rohdaten . (b) Korrigierte Daten. Details im Text.

A.2.3 Winkelaufgelöste Messungen

Um winkelaufgelöste Messungen für einen großen Bereich darzustellen, wurden die bei verschiedenen Probenwinkeln aufgenommenen CCD-Bilder (genaugenommen: Ausschnitte aus diesen Bildern) zusammengefügt. Dies ist in Abbildung A.3 (a) schematisch für zwei Messungen bei Probenwinkeln $\vartheta = -5^\circ$ (image 1) und $\vartheta = 0^\circ$ (image 2) gezeigt: Die CCD-Bilder werden übereinandergelegt und zunächst in dem Winkelbereich, in dem sie sich überlappen, addiert. In einem nächsten Schritt mittelt man die Intensität in diesem Überlappungsbereich P und erhält ein zusammengesetztes Bild wie in Abb. A.3 (b). Aufgrund von emissionswinkelabhängigen Abbildungsfehlern durch die Linsen im Analysator kommt es an den Überlappungsrändern mitunter zu einem sprunghaften Übergang der Intensitäten (edges). Dies lässt sich anhand der Intensitätsprofile in Abb. A.3 (c) gut erkennen. Die roten bzw. die schwarzen Rechtecke zeigen die Intensitätsprofile über die gestrichelt markierten Bereiche der Rohdaten image 1 und image 2. Orange dargestellt ist das Profil über das zusammengefügte Bild aus Abb. A.3 (b), die orangen Pfeile verweisen auf die Intensitätssprünge an den Überlappungsrändern (edges). Um diese Sprünge zu vermeiden, wurde die Intensität beim Zusammenfügen der Daten pixelspaltenweise folgendermaßen korrigiert:

Innerhalb des Bereiches P , in dem sich die CCD-Bilder überlappen (markiert in Abb. A.3 (b)), berechnet sich die korrigierte Intensität I_{corr} einer Pixelzeile q über die Intensitäten I_s und I_f nach folgender Formel:

$$I_{corr}[p][q] = I_s[s][q] - \frac{k \cdot (I_s[s][q] - I_f[f][q])}{P} = \begin{cases} I_s[s][q], & k = 0 \\ I_f[f][q], & k = f - s \\ I_{corr}[p][q], & 0 \leq k \leq f - s. \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist I_s die (konstante) Intensität des *ersten* Bildes in der Pixelspalte s (image 1 in Abb. A.3 (a)) bzw. I_f die (konstante) Intensität des *zweiten* Bildes in der Pixelspalte f (image 2 in Abb. A.3 (a)). P entspricht der Anzahl der Pixelspalten p des Überlapp-Bereichs, k läuft von Null bis $f - s$. Die Intensität I_{corr} wird so über den Laufparameter k Spalte für Spalte errechnet und entspricht der korrigierten Intensität des aus verschiedenen Messungen zusammengesetzten Bildes in den Überlapp-Bereichen.

Das Ergebnis dieser Korrektur sieht man in Abb. A.3 (d) - die Ränder des Überlappungsbereichs sind nicht mehr zu erkennen. Das Intensitätsprofil (blau in Abb. A.3 (c)) lässt den kontinuierlichen Übergang zwischen den Profilen über die Rohdaten erkennen.

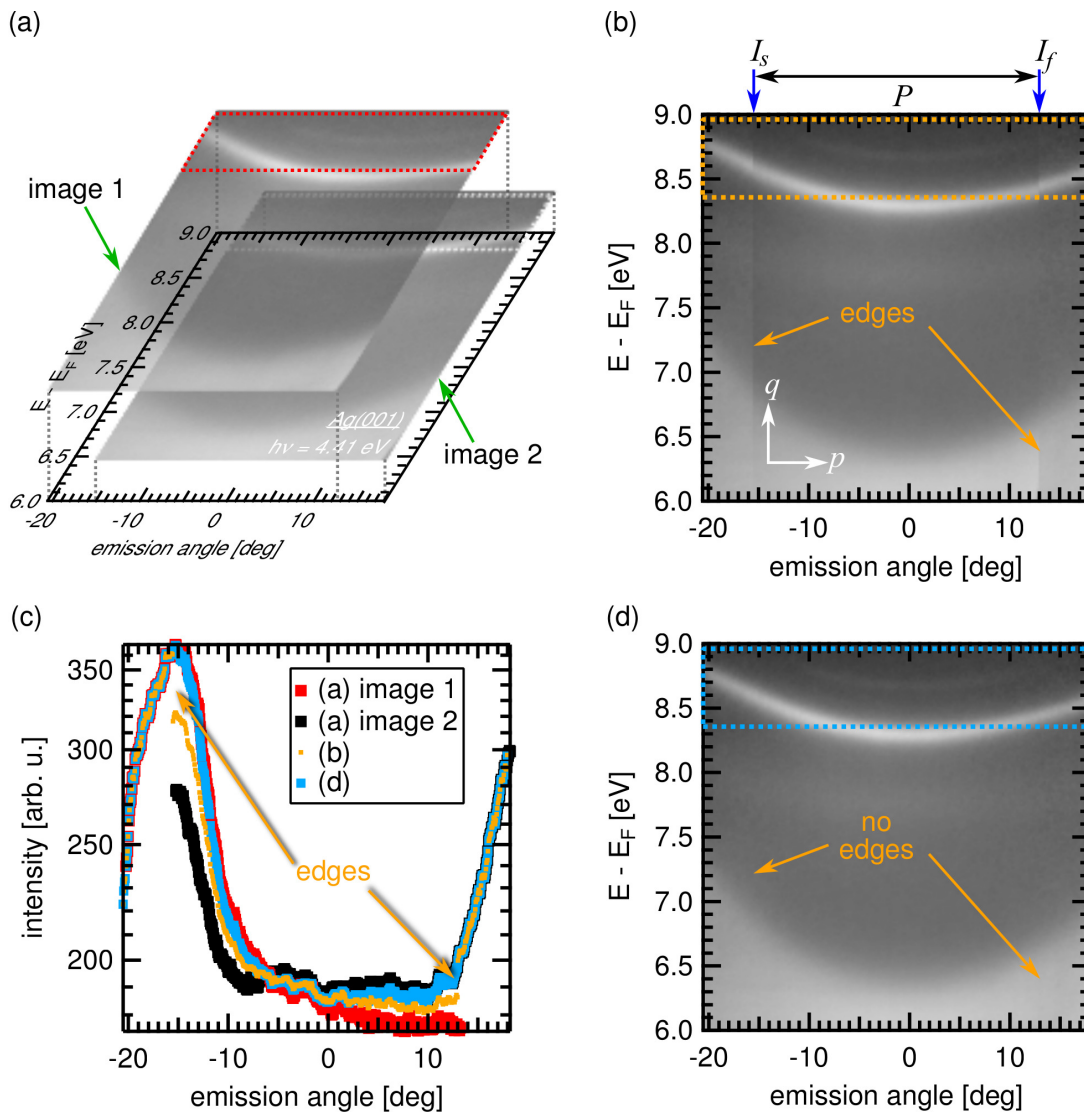


Abb. A.3: Aneinanderfügen der CCD-Bildausschnitte für winkelaufgelöste Messungen (a) Schematische Darstellung für die Addition zweier CCD-Bilder „image 1“ und „image 2“, die bei zwei verschiedenen Probenwinkeln aufgenommen wurden. (b) Resultierende 2D-Daten nach Übereinanderlegen der beiden Bilder aus (a). Die Intensität im Überlappungsbereich P wurde dabei durch zwei, also durch die Anzahl der überlappten Bilder, dividiert. (c) Intensitätsprofile über die in (a), (b) und (d) gestrichelt markierten Bereiche. (d) 2D-Daten nach Ausführung der Intensitätskorrektur im Überlappungsbereich P . Weitere Details im Text.

A.2.4 Konvertierung der winkelabhängigen Daten in den k-Raum

In Abbildung A.4 (a) ist ein typisches Energiediagramm für ein Elektron zwischen Probe und Analysator gezeigt. Wird durch ein Photon der Energie $h\nu$ ein Elektron aus der Probe ausgelöst, so besitzt es vor der Probe eine kinetische Energie

$$E_{kin}^s = h\nu - E_B - \Phi_s, \quad (\text{A.2})$$

wobei E_B die Bindungsenergie des Elektrons ist und Φ_s die Austrittsarbeit der Probe. Vor dem Analysator, der als Elektronendetektor ein MCP mit der Austrittsarbeit Φ_a beherbergt, besitzen die Elektronen bei ausgeglichenen Fermi-niveaus die kinetische Energie

$$E_{kin}^a = h\nu - E_B - \Phi_s + (\Phi_s - \Phi_a) = h\nu - E_B - \Phi_a \quad (\text{A.3})$$

Existiert zwischen Probe und Analysator kein elektrisches Feld sind die Trajektorien der Elektronen auf dem Weg in den Analysator linear (orange Pfeile in Abb. A.4 (b) und (c)). Gibt es jedoch eine Differenz eV_{bias} zwischen den Fermi-niveaus, so gilt für die Elektronen vor dem Analysator:

$$E_{kin}^a = h\nu - E_B - \Phi_a - eV_{bias} \quad (\text{A.4})$$

Dies resultiert in einem elektrischen Feld zwischen Probe und Analysator, das theoretisch dazu führt, dass sich die Trajektorien der aus der Probe ausgelösten Elektronen ändern (blaue Pfeile in Abb. A.4 (b) und (c)). Dies führt zu einer Vergößerung des detektierten Winkelbereichs. Will man die besetzte oder unbesetzte Bandstruktur der Probe vermessen, so ist es nötig, den Emissionswinkel ϑ_m der Elektronen in den Wellenvektor k umzurechnen. Für die parallele Komponente des Wellenvektors der detektierten Elektronen gilt:

$$k_{||} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}^a} \sin \vartheta_m. \quad (\text{A.5})$$

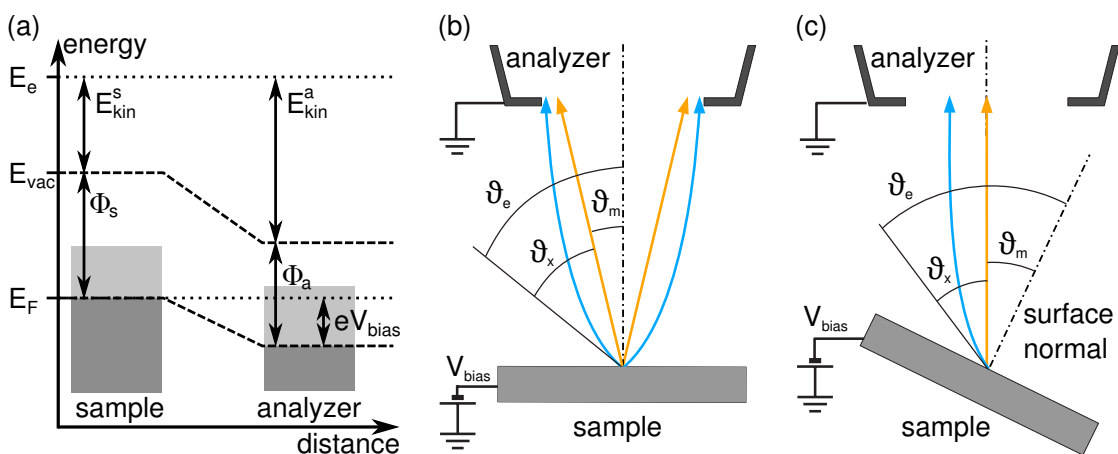


Abb. A.4: (a) Energiediagramm für ein freies Elektron vor der Probe und dem Analysator mit angelegter (negativer) Vorspannung V_{bias} . (b) und (c) Feldabhängige Trajektorien der ausgelösten Elektronen zwischen Probe und Analysator für den Fall einer nicht-rotierten Probe (b) und einer um den polaren Winkel ϑ_m gedrehten Probe (c) (nach [188]). Für feldfreie Messungen sind die Trajektorien orange, für Messungen mit Vorspannung V_{bias} blau eingezeichnet. Weitere Details im Text.

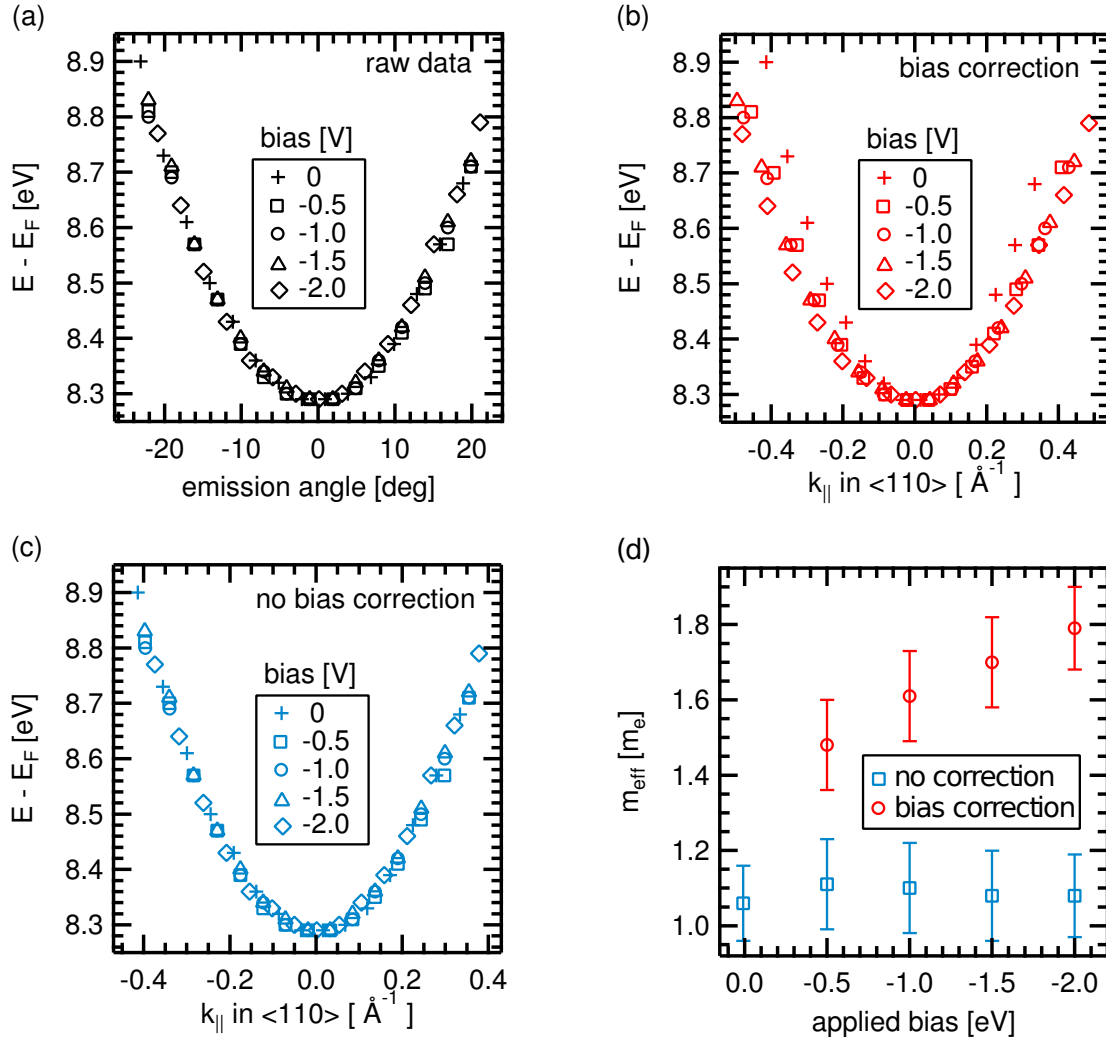


Abb. A.5: 2PPE-Messungen der Dispersion des ersten Bildpotenzialzustands von Ag(001) mit $h\nu = 4,41$ eV für verschiedene Vorspannungen „bias“. Dabei sind die Ferminiveaus von Probe und Detektor für null Volt Vorspannung ausgeglichen. (a) Rohdaten, (b) nach [188] winkeltkorrigierte und in k_{\parallel} umgerechnete Daten, (c) ohne Winkelkorrektur nach (A.5) in k_{\parallel} umgerechnete Daten. (d) Vergleich der gefitteten effektiven Massen m_{eff} für winkeltkorrigierte (rote Kreise) und unkorrigierte Daten (blaue Quadrate).

Folgt man der Argumentation zu Beginn dieses Kapitels, so lässt sich die Beziehung (A.5) strenggenommen nur anwenden, wenn feldfrei gemessen wird. Dies war jedoch während der Experimente typischerweise *nicht* der Fall. Hengsberger et al. [188] leiteten eine Formel her, die benutzt werden kann, um die Änderung des Emissionswinkels nach Anlegen einer Probenvorspannung V_{bias} zu berechnen. Dabei gilt für die Differenz $\vartheta_x = \vartheta_e - \vartheta_m$ zwischen tatsächlichem Emissionswinkel und Manipulatorwinkel (vgl. Abb. A.4 (b) und (c)):

$$\sin \vartheta_x = \left(\frac{eV_{\text{bias}}}{E_{\text{kin}}^a} \left[1 - \frac{\sqrt{1 - \vartheta_m^2}}{2} - \frac{\arcsin \vartheta_m}{2\vartheta_m} \right] \right)^{1/2} \quad (\text{A.6})$$

Nun kann man die Parallelkomponente des Wellenvektors k_{\parallel} nach (A.5) berechnen, indem man $(\vartheta_m + \vartheta_x)$ statt ϑ_m einsetzt.

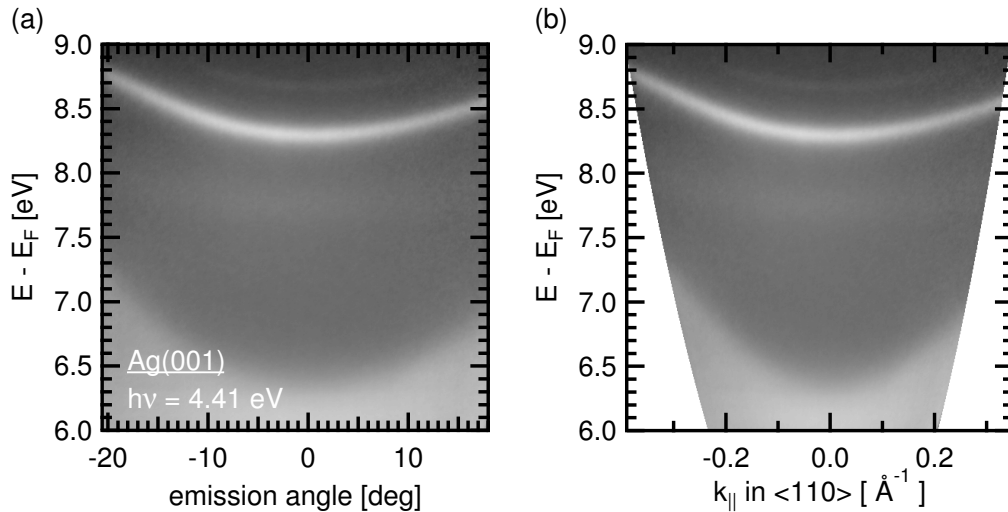


Abb. A.6: Umwandlung der bereits in Abb. A.1 (d) gezeigten, aneinandergesetzten Daten vom Real- in den k -Raum. Details siehe Text.

In Abb. A.5 sind 2PPE-Messungen des ersten Bildpotenzialzustands von Ag(001) für verschiedene Vorspannungen dargestellt (feldfreie Messungen erfolgten für null Volt Vorspannung). Zum einen erfolgte die Umrechnung in $k_{||}$ mithilfe der Winkelkorrektur aus (A.6) (Abb. A.5 (b)), zum anderen wurde ohne Winkelkorrektur umgerechnet (Abb. A.5 (c)). Es fällt auf, dass sich die Winkelkorrektur nach Hengsberger et al. *negativ* bemerkbar macht. Die Datenpunkte in Abb. A.5 (b) weichen von einer einheitlichen Parabel ab. Dies ist auch in Abb. A.5 (c) beim Vergleich der gefitteten effektiven Massen sichtbar: während mit Zunahme der angelegten Vorspannung für die korrigierten Daten die effektive Masse des ersten Bildpotenzialzustands ansteigt, bleibt sie für die unkorrigierten Daten nahezu konstant bei $(1,09 \pm 0,11) m_e$ und innerhalb der Fehlergrenzen im Bereich des nach der Literatur erwarteten Wertes von ca. einer Elektronenmasse m_e [130]. Grund für diese starke Abweichung von den nach (A.6) korrigierten Werten könnten die hier verwendeten niedrigen Vorspannungen $-2 \leq V_{bias} \leq 0$ sein. Hengsberger et al. zeigten in ihrer Veröffentlichung [188], dass ihre analytische Formel für Probenvorspannungen ≤ -3 V gilt. Die in Abb. A.5 gezeigten Ergebnisse rechtfertigen somit eine Umrechnung des Emissionswinkels ϑ_m in den Wellenvektor $k_{||}$ ohne die von Hengsberger et al. vorgeschlagene Korrektur.

Mithilfe der in Kapitel A.2.2 vorgestellten Möglichkeit, Bilder über ein Quell- und ein Zielgitter zu entzerren, wurden eine Prozedur entwickelt, um die aufgenommenen 2D-Daten des Leuchtschirms direkt in den k -Raum zu konvertieren. Dazu wurden aus dem emissionswinkel- und energiekalibrierten Bild Abb. A.6 (a) systematisch Paare {Winkel, Energie} ausgewählt und in ein Quellgitter eingetragen. Die Wertepaare aus dem Quellgitter wurden nach (A.5) und unter Berücksichtigung der Probenaustrittsarbeit in Wertepaare {Wellenvektor, kinetische Energie} für ein Zielgitter umgerechnet. Schließlich wurden diese Gitter für die Konvertierung verwendet. Ein Beispiel für die Umwandlung sieht man in Abb. A.6 (b).

A.3 Kalibrierung der Filmdicke eines NiO-Keils auf Ag(001)

Viele der hier vorgestellten Messungen wurden an einem keilförmig auf das Silbersubstrat aufgewachsenen NiO-Film durchgeführt. Dieser wurde folgendermaßen präpariert: Zunächst wurde ein homogener Film von zwei ML Schichtdicke aufgedampft und leicht auf 500 K geheizt. Damit erhielt man eine wohlgeordnete homogene 2 ML-Schicht. Auf diese wurde, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, mithilfe eines Schattenblechs vor der Probe ein keilförmiges Filmprofil aufgewachsen. Zur Ermittlung des Filmdickenverlaufs des so präparierten NiO-Keils wurde eine Kombination aus LEED, UPS und 2PPE verwendet. Die Daten, die mithilfe der einzelnen Methoden gewonnen wurden, enthielten schichtdickenabhängig charakteristische Merkmale, anhand derer der Verlauf der Filmdicke ermittelt werden konnte.

Der Ni-Verdampfer wurde so betrieben, dass mit einer Rate von 0,5 ML NiO pro Minute aufgedampft wurde (vgl. Kapitel 3.3). Daher war die maximal mögliche Materialmenge auf dem Ag-Substrat bekannt.

LEED-Bilder zeigen bei Elektronenenergien von etwa 30 eV ab vier ML NiO/Ag(001) typische (2×1) -Beugungsreflexe, die durch eine magnetische Überstruktur der Schicht hervorgerufen werden (Abb. A.7 (a) sowie Kapitel 4.1.2). Abb. A.7 (b) zeigt die Intensität dieser Reflexe in Abhängigkeit von der Probenposition, auf der gemessen wurde (Schrittweite: 0,5 mm). Die Null der x-Achse markiert dabei den Beginn der Probe, und mit dem Anstieg der x-Koordinate wächst ebenfalls die Schichtdicke an. Der Intensitätsanstieg (linker Pfeil) markiert den Beginn der vierten ML NiO bei einer Probenposition von ca. 4 mm. Zusätzlich dazu konnte das Auftreten von Satelliten-Reflexen (Abb. A.7 (c)) ab etwa sechs ML NiO/Ag(001) beobachtet werden (Kapitel 4.1.1). Derartige Zusatzreflexe traten bei der Keilpräparation ab einer Probenposition zwischen 5,5 und 6,5 mm auf (rechter Pfeil). Damit ergibt sich aus den LEED-Untersuchungen eine Schichtdickenzunahme von $1\pm 0,25$ ML/mm für den NiO-Keil.

Aus UPS erhält man Informationen über die besetzten Zustände sowie über die Austrittsarbeit der Probe. In Abb. A.8 sind in (a) UPS-Spektren aus Einzelpräparationen von null bis zehn ML NiO gezeigt und in (b) die Spektren, die aus Messung am NiO-Keil gewonnen wurden (blau und schwarz).

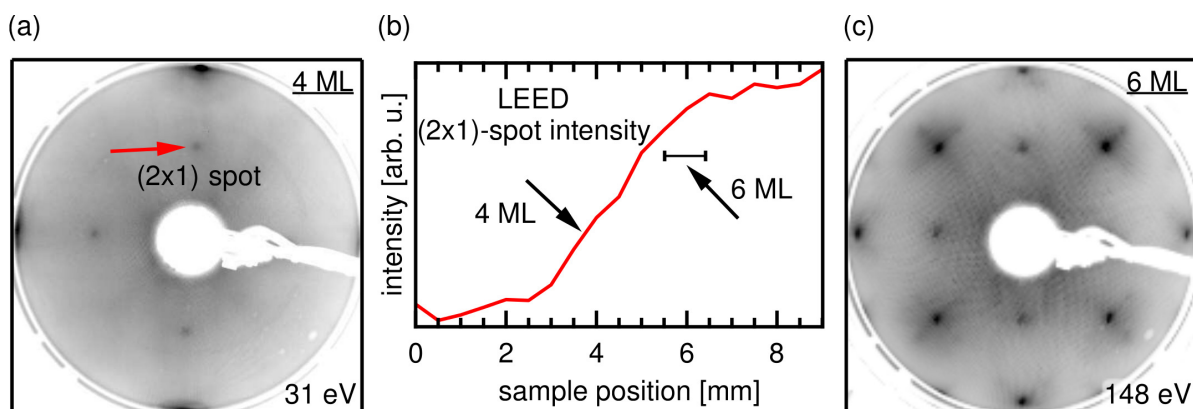


Abb. A.7: (a) Mit LEED gemessene (2×1) -Reflexe für die magnetische Überstruktur, die ab vier ML NiO/Ag(001) bei Elektronenenergien von 31 eV auftreten. (b) Intensität der (2×1) -Reflexe in Abhängigkeit von der Probenposition, gemessen an einem keilförmig auf das Ag-Substrat aufgewachsenen NiO-Film. (c) Satellitenstrukturen um die (1×1) -Reflexe für sechs ML NiO/Ag(001).

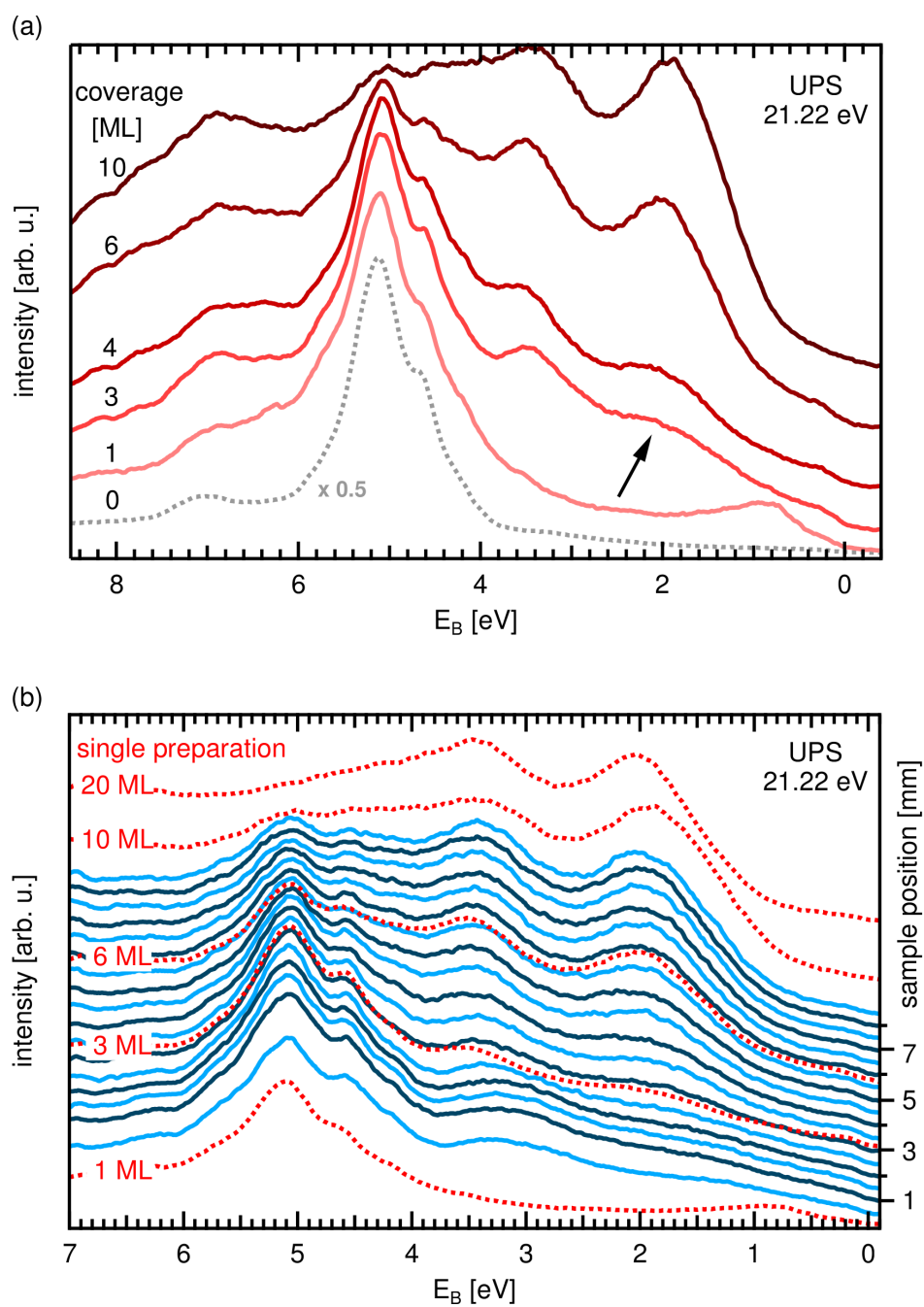


Abb. A.8: (a) UPS-Spektren aus Einzelpräparationen für Schichtdicken von null bis zehn ML NiO/Ag(001). (b) UPS-Spektren, die probenpositionsabhängig an einem NiO-Keil auf Ag(001) gemessen wurden (blau). Zum Vergleich sind die aus Spektren aus (a) rot gestrichelt eingetragen.

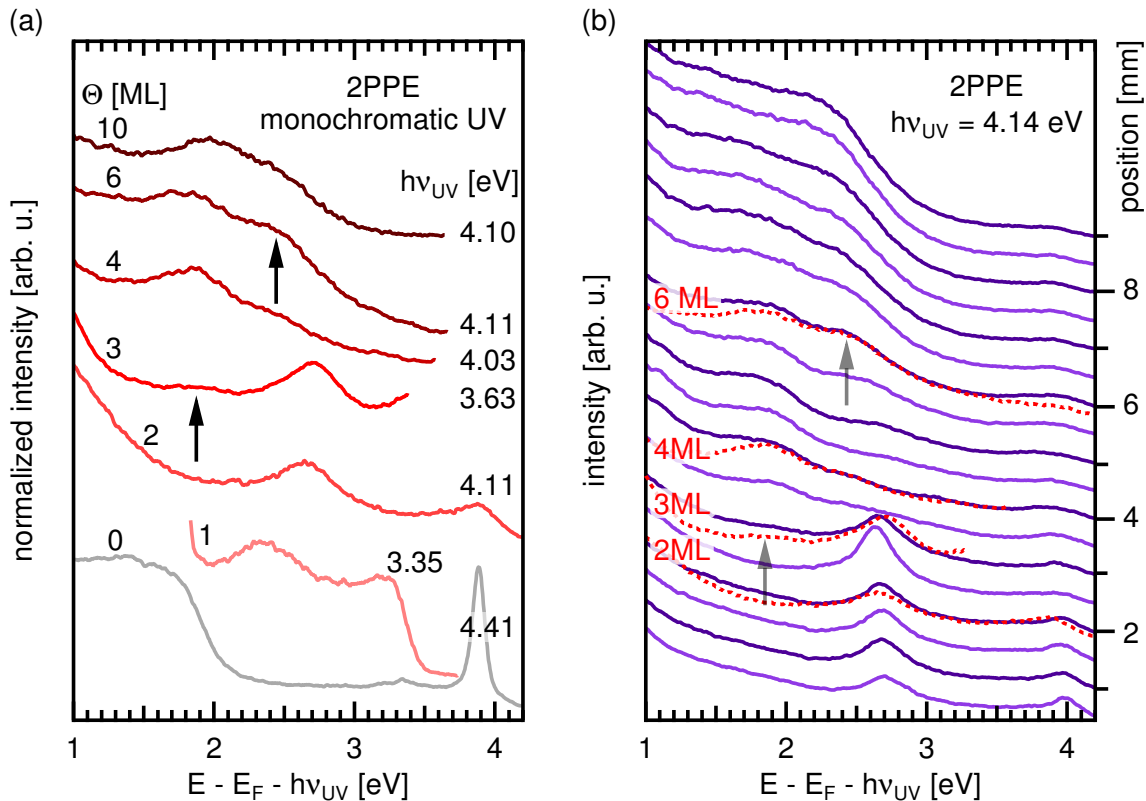


Abb. A.9: (a) 2PPE-Spektren, gemessen an einzeln präparierten NiO-Filmen auf Ag(001) mit Dicken von null bis 10 ML. (b) Positionsabhängige 2PPE-Spektren, gemessen an einem NiO-Keil auf Ag(001) (lila). Zum Vergleich sind Spektren aus (a) gezeigt (rot gestrichelt). Charakteristische Merkmale, die für die Kalibrierung genutzt wurden, sind mit Pfeilen hervorgehoben.

In Abb. A.8 (a) ist für drei ML NiO auf Ag(001) ein zusätzlicher Zustand bei etwa zwei eV Bindungsenergie sichtbar (schwarzer Pfeil). Die Intensität dieses Zustands nimmt zwischen zwei und drei ML stark zu [14]. Ein Anstieg der Intensität bei 2 eV ist in Abb. A.8 (b) bei einer Probenposition von etwa 2,5 bis 3 mm erkennbar, was den Beginn der dritten Monolage markiert. Ein direkter Vergleich der UPS-Spektren des NiO-Keils mit dem Spektrum für sechs ML aus den Einzelpräparationen (rot gestrichelt) zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen 5,5 bis 6 mm. Damit ergibt sich aus den UPS-Messungen eine Zunahme der Schichtdicke um $1 \pm 0,17$ ML/mm. Eine Analyse der verschiedenen Austrittsarbeiten bringt keinen Informationsgewinn, da diese ab etwa zwei ML NiO/Ag(001) konstant bleibt [14].

In Abb. A.9 (a) sind 2PPE-Spektren aus Einzelpräparationen von einer bis zehn ML NiO auf Ag(001) im niedrigen Zwischenzustandsenergiebereich gezeigt (vgl. Kapitel 4.3). Deutlich erkennbar ist ein präsepter Zustand bei ca. 2,7 eV für zwei ML, der für höhere Bedeckungen nicht mehr sichtbar ist bzw. dessen Form sich für höhere Bedeckungen ändert. Dieser Zustand kann als charakteristisches Merkmal der zweiten ML (und auch der dritten ML) angesehen werden. Man erkennt an den Spektren aus Abb. A.9 (b), dass dieser Zustand für Probenpositionen zwischen 0,5 und 3 mm sichtbar ist. Ab einer Probenposition von 3,5 mm ist er nicht mehr zu sehen. Hier findet der Übergang zwischen drei und vier ML statt. Ein weiteres Merkmal ist ein Zwischenzustand bei ca. 1,9 eV oberhalb E_F , der ab drei ML auftritt (Ni $3d_{z^2}$ -Oberflächenzustand, linke Pfeile in Abb. A.9). Er ist am NiO-Keil ab einer Probenposition von 3 mm nachweisbar und markiert den Beginn der dritten ML. Wie aus dem Vergleich der in Abb.

A.9 gestrichelt eingezeichneten Spektren für die Einzelpräparationen folgt, beginnt die vierte ML bei einer Probenposition von etwa 4 mm und die sechste ML bei ca. 6 mm. So ergibt sich aus den 2PPE-Messungen erneut eine Dickenänderung des Keils von $0,88 \pm 0,25$ ML/mm.

Die mit verschiedenen Methoden ermittelten Parameter für die Kalibrierung stimmen sehr gut überein. Die gleichen Schichtdicken treten bei ähnlichen Probenpositionen auf. Mittelt man alle erhaltenen Ergebnisse, ergibt sich ein Anstieg der NiO-Keil-Schichtdicke von etwa $0,96 \pm 0,22$ ML/mm. Zusätzlich dazu lässt sich aus den 2PPE-Spektren ableiten, dass sich die NiO-Schichtdicke von 2 ML für Probenpositionen bis etwa 2,5 mm nicht ändert.

A.4 Aufbereitung der Daten

A.4.1 Auswertung der Lebensdauermessungen

Zeitaufgelöste 2PPE-Experimente liefern einen vierdimensionalen Datensatz: neben den Parametern **Energie**, **Austrittswinkel** der Elektronen zu jedem **Zeitversatz** zwischen Pump- und Abfragestrahl misst man auch die **Intensität**, d.h., die Anzahl der Elektronen, die auf den Detektor auftreffen. Die Analyse der hier vorgestellten Lebensdauermessungen erfolgte immer für Elektronen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, d.h., für $k_{\parallel} = 0$. Um die zeitabhängigen Intensitäten innerhalb des vermessenen Energiebereichs zu ermitteln, wurden bei $k_{\parallel} = 0$ Linienprofile aus den CCD-Bildern vom Detektor extrahiert und analysiert. Dies erfolgte für jeden Zeitversatz zwischen den Laserstrahlen. Ein aus Rohdaten zusammengesetztes Bild ist in Abb. A.10 (a) links gezeigt. In (a) rechts sieht man ein Rohdaten-Spektrum für $\Delta t = 0$ fs (hellgrau eingefärbt).

Für hinreichend große Versatzzeiten trägt nur die Summe aus den Einzelbeiträgen von Pump- und Abfragepuls, der sogenannten Einzelfarbenuntergrund, zu einem 2PPE-Spektrum bei. Dieser Einzelfarbenuntergrund (dunkelgrau in Abb. A.10 (a) rechts) wurde in einem ersten Schritt von allen Spektren, d.h., für jeden Zeitversatz, abgezogen (rote Kurve in Abb. A.10 (a) rechts). Die so von den Einzelfarben-Beiträgen bereinigten Daten (Abb. A.10 (b)) durchliefen dann in einem zweiten Schritt (wieder für jeden eingestellten Zeitversatz) eine neuerliche Untergrundkorrektur (Abb. A.10 (b)). Dabei wurden Sekundärelektronenprozesse berücksichtigt, die zu einem Anstieg des Untergrundsignals hin zu kleinen kinetischen Energien führten. Diese Beiträge wurden per Augenmaß bestimmt (gestrichelte Linie in Abb. A.10 (b) rechts) und von den bereits einmal korrigierten Spektren (rot in (b) rechts) abgezogen. Die so bearbeiteten Spektren, zusammengefasst im Falschfarbenbild in Abb. A.10 (c) links, dienten als Grundlage für die mathematische Analyse: In einem dritten Schritt wurden an die doppelt-modifizierten Spektren Profile angepasst (Abb. A.10 (c) rechts). Diese Prozedur wird auch als *Multipeak-Fitting* bezeichnet. In eine derartige mathematische Beschreibung der energieaufgelösten Spektren flossen folgende Grundannahmen ein:

- Die im Spektrum enthaltenen Zustände lassen sich mithilfe von Voigt-Profilen fitten. Diese beschreiben über ihren Lorentz-Anteil die Verbreiterung der Zustände durch ihre Lebensdauer. Der Gauß-Anteil der Voigt-Profile spiegelt dagegen die Verbreiterung durch den experimentellen Messprozess wider.
- Die Breite der Voigt-Profile wurde beim Auswerten einer Lebensdauermessung (d.h., von Spektrum zu Spektrum für *jeden* Zeitversatz zwischen Pump- und Abfragepuls) konstant gehalten. Damit wird impliziert, dass die (womöglich kurze) Lebensdauer des Anfangszustands nicht zur Linienbreite beiträgt [85]. Gerechtfertigt wird dieses Vorgehen damit, dass sich *alle* ausgewerteten Spektren sehr gut auf diese Weise beschreiben lassen.
- Eine energetische Verschiebung ΔE eines Zustand zu unterschiedlichen Pump-Abfragezeiten muss auch für jeden anderen Zustand gelten. Die hier auftretenden Verschiebungen zu höheren Energien beliefen sich auf wenige hundertstel Elektronenvolt um den zeitlichen Nullpunkt. Sie können durch die erhöhte Anzahl von Elektronen zum Zeitpunkt $t=0$ vor der Probenoberfläche (Raumladung) begründet werden und betreffen demnach alle Zustände gleichermaßen.

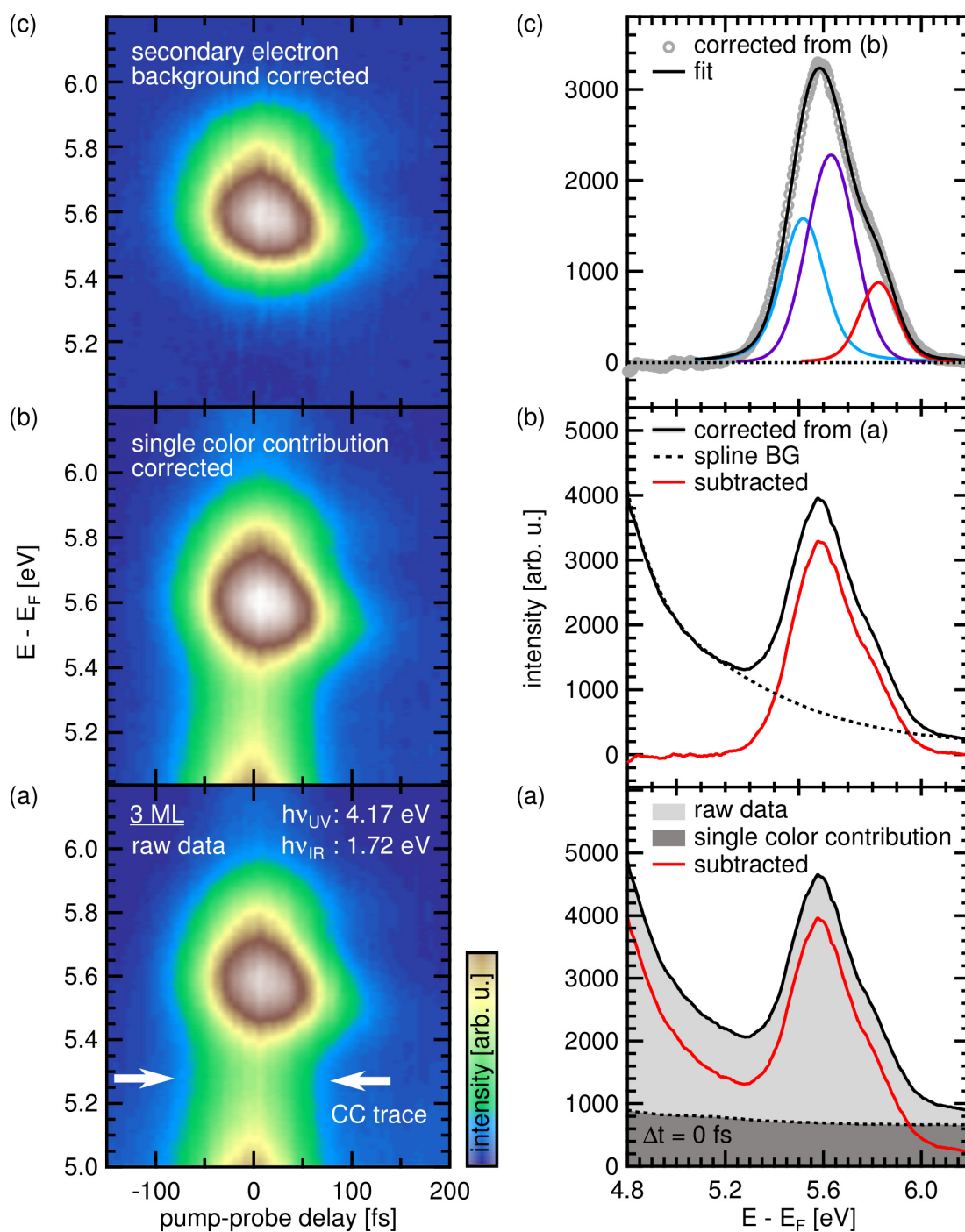


Abb. A.10: Stufenweise Korrektur des Mess-Untergrundes für die Auswertung zeitaufgelöster Messungen, hier beispielhaft gezeigt für 3 ML NiO/Ag(001). (a) Abzug der Einzelbeiträge von Pump- und Abfragestrahl. (b) Abzug des Sekundärelektronen-Untergrundes. (c) Beschreibung der Daten mit Voigt-Profilen. Details im Text.

In einem letzten vierten Schritt wurde eine exponentielle Zerfallskurve an die zeitabhängigen Intensitäten der Voigt-Profilen entsprechend Kapitel 2.3.2 angepasst.

Zur Bestimmung des zeitlichen Nullpunktes sowie der Kreuzkorrelation der Pulse (CC trace) wurden die über virtuelle Zwischenzustände nicht-resonant angeregten Anteile der zeitabhängigen 2PPE-Rohdaten-Spektren verwandt (Pfeile in Abb. A.10 (a) links). An den Intensitätsverlauf wurde ein Gauß-Profil angepasst, das über seine Breite *FMWH* die Kreuzkorrelation sowie den zeitlichen Nullpunkt lieferte. Eine ähnliche Prozedur wandten Hertel et al. zur Analyse der Lebensdauer des ($n=1$)-Bildpotenzialzustands von Cu(111) unter Zuhilfenahme des nicht-resonant angeregten ($n=0$)-Oberflächenzustands (*Shockley surface state SS*) an [25].

Eine typische Lebensdauerermessung lieferte im Mittel 80 Spektren für die Analyse. Für jedes einzelne Spektrum wurde von Hand der Sekundärelektronen-Untergrund bestimmt und ein mathematischer Fit mit Voigt-Profilen durchgeführt. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wurden die Daten dieser Multipeak-Fit-Routine mindestens zweimal unterzogen. Dies ergibt für eine einzige Lebensdauerermessung eine Analyse von insgesamt mindestens 240 Spektren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden wenigstens 50 solcher Datensätze ausgewertet, was einer Gesamtanzahl von mehr als 10^5 Spektren entspricht. Wir haben Glück, dass nicht jedes einzelne dieser Spektren hier gezeigt werden muss.

A.4.2 Alternativer Fit der zeitaufgelösten Spektren für drei Monolagen

Im folgenden Kapitel soll ein alternativer Ansatz zur mathematischen Beschreibung der zeitabhängigen Intensität der Bildpotenzialzustände für 3 ML NiO auf Ag(001) vorgestellt werden. Anstatt, wie in Kapitel 4.2.1 vorgeführt, *drei* angeregte Zustände durch Voigt-Profilen zu beschreiben, werden im Folgenden lediglich *zwei* Profile an die Daten angepasst. Dieser Ansatz wird damit gerechtfertigt, zunächst mit dem kleinsten Aufwand an eine Datenanalyse heranzugehen, ohne dass die Qualität des Ergebnisses leidet.

Betrachtet werden die in Abb. A.11 dargestellten Spektren. Im Unterschied zum mathematischen Fit, der in Kapitel 4.2.1 angewandt wurde, gelten hier allerdings anderen Voraussetzungen. Aufgrund der sichtbaren zeitlichen energetischen Verschiebung des Maximums des ersten angeregten Zustands (blau markiert in Abb. A.11) wurde davon ausgegangen, dass auch elastische Zerfallsprozesse beim Pump-Abfrage-Prozess eine Rolle spielen. Daher wurde beim Fitten nicht nur eine Energieverschiebung der Zustände zugelassen, sondern auch eine Änderung der Breite sowie des Anteils von Lorentz- und Gauß-Verbreiterung am Voigt-Profil.

Es ist offensichtlich, dass sich zwar die energetische Position des ersten angeregten Zustands in den Spektren aus Abb. A.11 (a) mit der Zeit ändert, die des zweiten Zustands aber kaum. Die gefitteten Positionen der beteiligten Zustände sind zur Verdeutlichung für alle abgefragten Zeiten grau in den Abb. A.11 (b) und (c) dargestellt. Während der niedrigliegende Zustand eine Verschiebung von mehr als 100 meV in der Energie zeigt, ändert sich an der Energieposition des zweiten Zustands nur etwas im Bereich von etwa zehn meV. Eine physikalische Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten der Bildpotenzialzustände konnte bislang nicht gefunden werden. Man würde erwarten, dass auch der in Abb. A.11 (a) rot markierte Zustand mit der Zeit ähnlich stark wie der blau gekennzeichnete entweder zu niedrigeren Energien verschoben würde (z.B. aufgrund von abklingender Raumladung) – oder zu höheren Energien (z.B. aufgrund von zusätzlichen energetisch festen Zuständen zwischen den Bildpotenzialzuständen).

Lässt man sich von der oben beschriebenen Diskrepanz jedoch nicht beeindrucken (so wie wir),

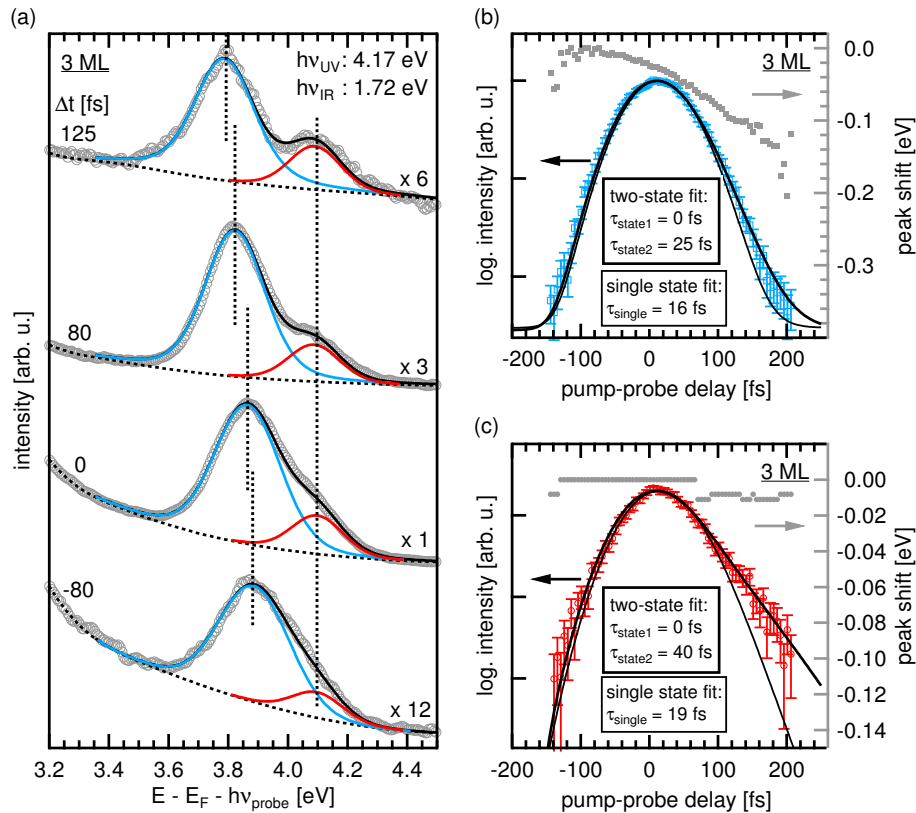


Abb. A.11: 2PPE-Daten für 3 ML NiO auf Ag(001), gepumpt mit der UV-Energie 4,17 eV und abgefragt mit der IR-Energie 1,72 eV. (a) Energieaufgelöste 2PPE-Spektren bei $\Delta t = -80$ fs, 0 fs, 80 fs und 125 fs Zeitversatz zwischen UV- und IR-Puls. (b) und (c) Intensitätsverläufe für die ermittelten Zustände aus (a) in Abhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz (blaue Quadrate und rote Kreise) sowie Fitfunktionen (dünn schwarz durchgezogen für einen einkomponentigen Fit, dick schwarz durchgezogen für einen zweikomponentigen Fit). Graue Quadrate in (b) und (c): Gefittete Positionen der Zustände aus (a) in Abhängigkeit von Zeitversatz. Details im Text.

so trägt man die ermittelten Intensitäten in Abhängigkeit vom Zeitversatz zwischen Pump- und Abfragepuls versuchsweise auf und beschreibt sie mithilfe exponentiell abfallender Funktionen. Die Ergebnisse sind in Abb. A.11 (b) und (c) dargestellt. Als dünne Linien sind Fitkurven aus einem Fit mit nur *einem* zeitlich verbreiterten Gauß-Profil entsprechend den Gleichungen (2.17) und (2.24) gezeigt. Dies impliziert, dass die gemessene Intensität von nur einem Zustand herührt. Es ist erkennbar, dass sich die Intensitätsvariation auf diese Weise nicht hinreichend gut beschreiben lässt - und zwar für beide Zustände. Verwendet man aber eine zweikomponentige Fitfunktion wie die aus Gleichung (2.18) (und nimmt an, dass an der Intensitätsvariation zwei Zustände beteiligt sind), so kann man die Daten wesentlich besser beschreiben, innerhalb der Fehlerbalken gar mit exzellenter Übereinstimmung (dicke Linien). Die Ergebnisse zur Lebensdauer der beteiligten Zustände entsprechen nahezu denen, die in Kapitel 4.2.1 für 3 ML NiO ermittelt wurden: Für den Intensitätsverlauf aus Abb. A.11 (b) ergeben sich zwei beteiligte Zustände mit Null bzw. 25 fs Lebensdauer (zum Vergleich: aus Abb. 4.5 (b) folgten für diesen Energiebereich Zustände mit einer bzw. 27 fs Lebensdauer). Für den zweiten Zustand betragen die ermittelten Lebensdauern Null bzw. 40 fs, in Kapitel 4.2.1 wurden Null und 44 fs gefunden. Da die Lebensdauern im Rahmen der Fehler identisch sind, wurde aufgrund der besseren physikalischen Begründbarkeit dem Fit-Verfahren aus Kapitel 4.2.1 der Vorzug gewährt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] MOORE G. *Cramming More Components Onto Integrated Circuits*. Proc. IEEE 86(1):82, **1998**.
<http://www.cs.utexas.edu/~fussell/courses/cs352h/papers/moore.pdf>
- [2] EDITORIAL. *The interface is still the device*. Nat. Mater. 11:91, **2012**.
<http://dx.doi.org/10.1038/nmat3244>
- [3] THIEL S, HAMMERL G, SCHMEHL A, SCHNEIDER CW, MANNHART J. *Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures*. Science 313(5795):1942, **2006**.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.1131091>
- [4] BJAALIE L, HIMMETOGLU B, WESTON L, JANOTTI A, DE WALLE CGV. *Oxide interfaces for novel electronic applications*. NJP 16(2):025005, **2014**.
<http://stacks.iop.org/1367-2630/16/i=2/a=025005>
- [5] DOMINGO A, RODRÍGUEZ-FORTEA A, SWART M, DE GRAAF C, BROER R. *Ab Initio absorption spectrum of NiO combining molecular dynamics with the embedded cluster approach in a discrete reaction field*. Phys. Rev. B 85(15):155143, **2012**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.155143>
- [6] NEWMAN R, CHRENKO RM. *Optical properties of nickel oxide*. Phys. Rev. 114(6):1507, **1959**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.114.1507>
- [7] SHEN ZX, LIST RS, DESSAU DS, WELLS BO, JEPSEN O, ARKO AJ, BARTTLET R, SHIH CK, PARMIGIANI F, HUANG JC, LINDBERG PAP. *Electronic structure of NiO: Correlation and band effects*. Phys. Rev. B 44(8):3604, **1991**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.3604>
- [8] KUNEŠ J, ANISIMOV VI, SKORNYAKOV SL, LUKOYANOV AV, VOLLHARDT D. *NiO: Correlated band structure of a charge-transfer insulator*. Phys. Rev. Lett. 99(15):156404, **2007**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.156404>
- [9] CHENG CM, WANG CC, JENG HT, HSUE C, HSU B, HUANG DJ, TSUEI KD. *The angle-resolved photoemission study for ultrathin NiO and CoO thin films on Ag(100) surfaces*. Physica B 403:1539, **2008**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145260701215X>

- [10] SAWATZKY GA, ALLEN JW. *Magnitude and origin of the band gap in NiO*. Phys. Rev. Lett. 53(24):2339, **1984**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.53.2339>
- [11] HÜFNER S. *Electronic structure of NiO and related 3d-transition-metal compounds*. Adv. Phys. 43(2):183, **2006**.
<http://dx.doi.org/10.1080/00018739400101495>
- [12] PORTALUPI M, DUÒ L, ISELLA G, BERTACCO R, MARCON M, CICCACCI F. *Electronic structure of epitaxial thin NiO(100) films grown on Ag(100): Towards a firm experimental basis*. Phys. Rev. B 64(16):165402, **2001**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.165402>
- [13] GROSSER S. *Wachstum und lokale elektronische Struktur von ultradiinnen NiO- und CoO-Schichten auf einer Silberoberfläche*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2008**.
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:3-000014144>
- [14] KIEL M. *Time-resolved two-photon photoemission of NiO ultra-thin films on Ag(001)*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2011**.
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:3:4-7926>
- [15] HENZLER M, GÖPEL W. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, **1994**.
- [16] HERTZ H. *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Ann. Phys. 267(8):983, **1887**.
<http://dx.doi.org/10.1002/andp.18872670827>
- [17] HALLWACHS W. *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*. Ann. Phys. 269(2):301, **1888**.
<http://dx.doi.org/10.1002/andp.18882690206>
- [18] EINSTEIN A. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann. Phys. 322(6):132, **1905**.
<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19053220607>
- [19] HÜFNER S. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, 3 edition, **2003**.
- [20] SCHWABL F. *Quantenmechanik*. Springer, 6 edition, **2002**.
- [21] EBERHARDT W, HIMPSEL FJ. *Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices*. Phys. Rev. B 21(12):5572, **1980**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.5572>
- [22] REUSS C, SHUMAY IL, THOMANN U, KUTSCHERA M, WEINELT M, FAUSTER T, HÖFER U. *Control of the dephasing of image-potential states by CO adsorption on Cu(100)*. Phys. Rev. Lett. 82(1):153, **1999**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.153>
- [23] BOYD RW. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2 edition, **2003**.

- [24] BOGER K. *Streuung heißer Elektronen an Adatomen auf Metalloberflächen*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2004**.
<http://dx.doi.org/ISBN3-8322-3261-3>
- [25] HERTEL T, KNOESEL E, WOLF M, ERTL G. *Ultrafast electron dynamics at Cu(111): Response of an electron gas to optical excitation*. Phys. Rev. Lett. 76(3):535, **1996**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.535>
- [26] UEBA H, GUMHALTER B. *Theory of two-photon photoemission spectroscopy of surfaces*. Prog. Surf. Sci. 82(4-6):193, **2007**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJF-4NMKVCC-2/2/902dbca0956b216df6a3ea8be3befc49>
- [27] WEINELT M. *Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces*. J. Phys.: Condens. Matter 14(43):R1099, **2002**.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/43/202>
- [28] WIDDRA WF, WEINELT M, GÜDDE J. *private Diskussionen*.
- [29] KIRCHMANN PS, LOUKAKOS PA, BOVENSIEPEN U, WOLF M. *Ultrafast electron dynamics studied with time-resolved two-photon photoemission: intra- and interband scattering in C₆F₆/Cu(111)*. NJP 7(1):113, **2005**.
<http://stacks.iop.org/1367-2630/7/i=1/a=113>
- [30] SPECS. *PHOIBOS 100/150 Hemispherical Energy Analyzer*. SPECS GmbH Berlin, 4.0 edition, **2012**.
- [31] DUNCKER K. *Homo- und heterochirale kommensurate Molekülstrukturen in der Sexithiophen-Monolage auf einer Ag(001)-Oberfläche*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2008**.
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:3:4-7926>
- [32] BLÄTTERMANN A. *Femtosekunden-Elektronendynamik unbesetzter Zustände von Sexithiophen auf einer Ag(001)-Oberfläche*. Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2010**.
- [33] HÖFER A, DUNCKER K, KIEL M, FÖRSTER S, WIDDRA W. *Laser-excited PEEM using a fully tunable fs-laser system*. IBM J. Res. Dev. 55(4):4, **2011**.
<http://dx.doi.org/10.1147/JRD.2011.2156210>
- [34] DUNCKER K, KIEL M, WIDDRA W. *Momentum-resolved lifetimes of image-potential states on Ag(001)*. Surf. Sci. 606(21-22):L87, **2012**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602812002610>
- [35] HÖFER A. *Laser-angeregte Photoemissions-Elektronenmikroskopie an oxidischen Oberflächen*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2012**.
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:3:4-8539>
- [36] HOMANN C, SCHRIEVER C, BAUM P, RIEDLE E. *Octave wide tunable UV-pumped NOPA: pulses down to 20 fs at 0.5 MHz repetition rate*. Opt. Express 16(8):5746, **2008**.
<http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-16-8-5746>

- [37] FORK RL, MARTINEZ OE, GORDON JP. *Negative dispersion using pairs of prisms*. Opt. Lett. 9(5):150, **1984**.
<http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-9-5-150>
- [38] KAFKA JD, BAER T. *Prism-pair dispersive delay lines in optical pulse compression*. Opt. Lett. 12(6):401, **1987**.
<http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-12-6-401>
- [39] SPECS. *SpecsLab, Juggler and CCDAcquire – Software for 2D and 3D detectors*. SPECS GmbH Berlin, 1.3 edition, **2008**.
- [40] MARRE K, NEDDERMEYER H. *Growth of ordered thin films of NiO on Ag(100) and Au(111)*. Surf. Sci. 287(0):995, **1993**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602893911156>
- [41] BERTRAMS T, NEDDERMEYER H. *Growth of NiO(100) layers on Ag(100): Characterization by scanning tunneling microscopy*. AVS 14(2):1141, **1996**.
<http://link.aip.org/link/?JV B/14/1141/1>
- [42] SEBASTIAN I, BERTRAMS T, MEINEL K, NEDDERMEYER H. *Scanning tunnelling microscopy on the growth and structure of NiO(100) and CoO(100) thin films*. Faraday Discuss. 114:129, **1999**.
<http://dx.doi.org/10.1039/a903416a>
- [43] MÜLLER F, DE MASI R, STEINER P, REINICKE D, STADTFELD M, HÜFNER S. *EELS investigation of thin epitaxial NiO/Ag(001) films: surface states in the multilayer, monolayer and submonolayer range*. Surf. Sci. 459:161, **2000**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602800004647>
- [44] WOLLSCHLÄGER J, ERDÖS D, GOLDBACH H, HÖPKEN R, SCHRÖDER K. *Growth of NiO and MgO films on Ag(100)*. Thin Solid Films 400:1, **2001**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609001014821>
- [45] LUCHES P, ALTIERI S, GIOVANARDI C, MOIA T, VALERI S, BRUNO F, FLOREANO L, MORGANTE A, SANTANIELLO A, VERDINI A, GOTTER R, HIBMA T. *Growth, structure and epitaxy of ultrathin NiO films on Ag(001)*. Thin Solid Films 400:139, **2001**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609001014961>
- [46] GIOVANARDI C, DI BONA A, ALTIERI S, LUCHES P, LIBERATI M, ROSSI F, VALERI S. *Structure and morphology of ultrathin NiO layers on Ag(001)*. Thin Solid Films 428:195, **2003**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002012026>
- [47] CAFFIO M, CORTIGIANI B, ROVIDA G, ATREI A, GIOVANARDI C, DI BONA A, VALERI S. *Ultrathin nickel oxide films grown on Ag(001): a study by XPS, LEIS and LEED intensity analysis*. Surf. Sci. 531(3):368, **2003**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602803005442>

- [48] LAMBERTI C, GROppo E, PRESTIPINO C, CASASSA S, FERRARI AM, PISANI C, GIOVANARDI C, LUCHES P, VALERI S, BOSCHERINI F. *Oxide/metal interface distance and epitaxial strain in the NiO/Ag(001) system*. Phys. Rev. Lett. 91(4):046101, **2003**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.046101>
- [49] CAFFIO M, CORTIGIANI B, ROVIDA G, ATREI A, GIOVANARDI C. *Early stages of NiO growth on Ag(001): A study by LEIS, XPS, and LEED*. J. Phys. Chem. B 108(28):9919, **2004**.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp037805o>
- [50] CAFFIO M, ATREI A, CORTIGIANI B, ROVIDA G. *STM study of the nanostructures prepared by deposition of NiO on Ag(001)*. J. Phys.: Condens. Matter 18(8):2379, **2006**.
<http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=8/a=003>
- [51] GROSSER S, HAGENDORF C, NEDDERMEYER H, WIDDRA W. *The growth of thin NiO films on Ag(001) studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy*. Surf. Interface Anal. 40(13):1741, **2008**.
<http://dx.doi.org/10.1002/sia.2956>
- [52] ROTA A, ALTIERI S, VALERI S. *Growth of oxide-metal interfaces by atomic oxygen: Monolayer of NiO(001) on Ag(001)*. Phys. Rev. B 79(16):161401, **2009**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.161401>
- [53] STEURER W, ALLEGRETTI F, SURNEV S, BARCARO G, SEMENTA L, NEGREIROS F, FORTUNELLI A, NETZER FP. *Metamorphosis of ultrathin Ni oxide nanostructures on Ag(100)*. Phys. Rev. B 84(11):115446, **2011**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.115446>
- [54] DHAKA A, SANDER D, MEYERHEIM H, MOHSENI K, SOYKA E, KIRSCHNER J, ADEAGBO WA, FISCHER G, ERNST A, HERGERT W. *Stress and structure at the NiO/Ag(001) interface*. Phys. Rev. B 84(19):195441, **2011**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.195441>
- [55] STEURER W, SURNEV S, FORTUNELLI A, NETZER FP. *Scanning tunneling microscopy imaging of NiO(100)(1×1) islands embedded in Ag(100)*. Surf. Sci. 606(9–10):803, **2012**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602812000283>
- [56] KOSTOV KL, POLZIN S, SAHA SK, BROVKO O, STEPANYUK V, WIDDRA W. *Surface-phonon dispersion of a NiO(100) thin film*. Phys. Rev. B 87(23):235416, **2013**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.235416>
- [57] SHULL CG, STRAUSER WA, WOLLAN EO. *Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances*. Phys. Rev. 83(2):333, **1951**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.83.333>
- [58] ROTH WL. *Magnetic structures of MnO, FeO, CoO, and NiO*. Phys. Rev. 110(6):1333, **1958**.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.110.1333>

- [59] ROTH WL. *Neutron and optical studies of domains in NiO*. J. Appl. Phys. 31(11):2000, **1960**.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1735486>
- [60] PALMBERG PW, DEWAMES RE, VREDEVOE LA. *Direct observation of coherent exchange scattering by low-energy electron diffraction from antiferromagnetic NiO*. Phys. Rev. Lett. 21(10):682, **1968**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.21.682>
- [61] PALMBERG PW, WAMES RED, VREDEVOE LA, WOLFRAM T. *Coherent exchange scattering of low-energy electrons by antiferromagnetic crystals*. J. Appl. Phys. 40(3):1158, **1969**.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1657575>
- [62] WOLFRAM T, DEWAMES R, HALL W, PALMBERG P. *Surface magnetization near the critical temperature and the temperature dependence of magnetic-electron scattering from NiO*. Surf. Sci. 28(1):45, **1971**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602871900835>
- [63] SUZUKI T, HIROTA N, TANAKA H, WATANABE H. *Exchange scattering of low-energy electrons from antiferromagnetic NiO*. J. Phys. Soc. Jpn. 30(3):888, **1971**.
<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.30.888>
- [64] HAYAKAWA K, NAMIKAWA K, MIYAKE S. *Exchange reflexions in low energy electron diffraction from antiferromagnetic nickel oxide crystal*. J. Phys. Soc. Jpn. 31(5):1408, **1971**.
<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.31.1408>
- [65] KOILLER B, FALICOV LM. *Theory of inelastic electron scattering from antiferromagnetic NiO: Surface and bulk effects*. Phys. Rev. B 27(1):346, **1983**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.346>
- [66] ABARRA EN, TAKANO K, HELLMAN F, BERKOWITZ AE. *Thermodynamic measurements of magnetic ordering in antiferromagnetic superlattices*. Phys. Rev. Lett. 77(16):3451, **1996**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3451>
- [67] ALDERS D, TJENG LH, VOOGT FC, HIBMA T, SAWATZKY GA, CHEN CT, VOGEL J, SACCHI M, IACOBUCCI S. *Temperature and thickness dependence of magnetic moments in NiO epitaxial films*. Phys. Rev. B 57(18):11623, **1998**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.11623>
- [68] KRISHNAKUMAR S, LIBERATI M, GRAZIOLI C, VERONESE M, TURCHINI S, LUCHES P, VALERI S, CARBONE C. *Magnetic linear dichroism studies of in situ grown NiO thin films*. J. Magn. Magn. Mater. 310(1):8, **2007**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885306009516>
- [69] ALTIERI S, FINAZZI M, HSIEH HH, HAVERKORT MW, LIN HJ, CHEN CT, FRABONI S, GAZZADI GC, ROTA A, VALERI S, TJENG LH. *Image charge screening: A*

- new approach to enhance magnetic ordering temperatures in ultrathin correlated oxide films.* Phys. Rev. B 79(17):174431, **2009**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.174431>
- [70] GOTTER R, SBROSCIA M, CAMINALE M, VAIDYA SR, PERFETTO E, MORONI R, BISSIO F, IACOBUCCI S, DI FILIPPO G, OFFI F, RUOCCO A, STEFANI G, MATTERA L, CINI M. *Monitoring antiferromagnetism via angle-resolved Auger photoelectron coincidence spectroscopy: The case of NiO/Ag(001).* Phys. Rev. B 88(9):094403, **2013**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.094403>
- [71] MARYNOWSKI M, FRANZEN W, EL-BATANOUNY M, STAEMMLER V. *Observation of an extraordinary antiferromagnetic transition on the NiO(100) surface by metastable helium atom diffraction.* Phys. Rev. B 60(8):6053, **1999**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.6053>
- [72] LANG XY, ZHENG WT, JIANG Q. *Size and interface effects on ferromagnetic and antiferromagnetic transition temperatures.* Phys. Rev. B 73(22):224444, **2006**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.224444>
- [73] RAMOS CA, LEDERMAN D, KING AR, JACCARINO V. *New antiferromagnetic insulator superlattices: Structural and magnetic characterization of $(\text{FeF}_2)_m(\text{CoF}_2)_n$.* Phys. Rev. Lett. 65(23):2913, **1990**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.2913>
- [74] CARRIÇO AS, CAMLEY RE. *Phase transitions in antiferromagnetic superlattices.* Phys. Rev. B 45(22):13117, **1992**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13117>
- [75] HUTH M. *Untersuchungen zur atomaren Struktur ultradiinner Schichten von Mn-Oxiden auf Ag(001) und BaTiO₃ auf Pt(001).* Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2010**.
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:3:4-3235>
- [76] WANG RW, MILLS DL. *Onset of long-range order in superlattices: Mean-field theory.* Phys. Rev. B 46(18):11681, **1992**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.11681>
- [77] GÜDDE J, HÖFER U. *Femtosecond time-resolved studies of image-potential states at surfaces and interfaces of rare-gas adlayers.* Prog. Surf. Sci. 80(3–4):49, **2005**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079681605000560>
- [78] ECHENIQUE PM, PENDRY JB. *Existence and detection of rydberg states at surfaces.* J. Phys. C 11(10):2065, **1978**.
<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/11/10/017>
- [79] DOSE V, ALTMANN W, GOLDMANN A, KOLAC U, ROGOZIK J. *Image-potential states observed by inverse photoemission.* Phys. Rev. Lett. 52(21):1919, **1984**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.52.1919>

- [80] STRAUB D, HIMPSEL FJ. *Identification of image-potential surface states on metals*. Phys. Rev. Lett. 52(21):1922, **1984**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.52.1922>
- [81] GIESEN K, HAGE F, HIMPSEL FJ, RIESS HJ, STEINMANN W. *Two-photon photoemission via image-potential states*. Phys. Rev. Lett. 55(3):300, **1985**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.300>
- [82] SCHUPPLER S, FISCHER N, FAUSTER T, STEINMANN W. *Bichromatic two-photon photoemission spectroscopy of image potential states on Ag(100)*. Appl. Phys. A 51(4):322, **1990**.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00324312>
- [83] SCHOENLEIN R, FUJIMOTO J, EESLEY G, CAPEHART W. *Femtosecond photoemission studies of image potential and electron dynamics in metals*. In E Garmire, A Maradudin, K Rebane, editors, *Laser Optics of Condensed Matter*, pages 71–82. Springer US, **1991**.
http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-3726-7_11
- [84] FAUSTER T, STEINMANN W. *Two-photon photoemission spectroscopy of image states*. In P Halevi, editor, *Electromagnetic Waves: Recent developments in research*. Elsevier, **1995**.
http://www.fkp.nat.uni-erlangen.de/literatur/abstracts_tf/PDF/halevi.pdf
- [85] SHUMAY IL, HÖFER U, REUSS C, THOMANN U, WALLAUER W, FAUSTER T. *Lifetimes of image-potential states on Cu(100) and Ag(100) measured by femtosecond time-resolved two-photon photoemission*. Phys. Rev. B 58(20):13974, **1998**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.13974>
- [86] SCHÄFER A, SHUMAY IL, WIETS M, WEINELT M, FAUSTER T, CHULKOV EV, SILKIN VM, ECHENIQUE PM. *Lifetimes of unoccupied surface states on Pd(111)*. Phys. Rev. B 61(19):13159, **2000**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.13159>
- [87] LINK S, DÜRR H, EBERHARDT W. *Lifetimes of image-potential states on the Pt(111) surface probed by time-resolved two-photon photoemission spectroscopy*. Appl. Phys. A 71(5):525, **2000**.
<http://dx.doi.org/10.1007/s003390000709>
- [88] BERTHOLD W, REBENTROST F, FEULNER P, HÖFER U. *Influence of Ar, Kr, and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100)*. Appl. Phys. A 78(2):131, **2004**.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00339-003-2310-6>
- [89] MARKS M, SCHWALB CH, SCHUBERT K, GÜDDE J, HÖFER U. *Quantum-beat spectroscopy of image-potential resonances*. Phys. Rev. B 84(24):245402, **2011**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.245402>

- [90] PADOWITZ DF, MERRY WR, JORDAN RE, HARRIS CB. *Two-photon photoemission as a probe of electron interactions with atomically thin dielectric films on metal surfaces*. Phys. Rev. Lett. 69(24):3583, **1992**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.3583>
- [91] WOLF M, KNOESEL E, HERTEL T. *Ultrafast dynamics of electrons in image-potential states on clean and Xe-covered Cu(111)*. Phys. Rev. B 54(8):R5295, **1996**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.R5295>
- [92] HOTZEL A. *Electron dynamics of image potential states in weakly bound adsorbate layers: A short review*. Prog. Surf. Sci. 82(4–6):336, **2007**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079681607000196>
- [93] DAMM A, SCHUBERT K, GÜDDE J, HÖFER U. *Observation of the transition from image-potential states to resonances on argon-covered Cu(111) and Ag(111) by time-resolved two-photon photoemission*. Phys. Rev. B 80(20):205425, **2009**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.205425>
- [94] GE NH, WONG CM, HARRIS CB. *Femtosecond studies of electron dynamics at interfaces*. Acc. Chem. Res. 33(2):111, **1999**.
<http://dx.doi.org/10.1021/ar980138a>
- [95] GAFFNEY KJ, MILLER AD, LIU SH, HARRIS CB. *Femtosecond dynamics of electrons photoinjected into organic semiconductors at aromatic-metal interfaces*. J. Phys. Chem. B 105(38):9031, **2001**.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp010931c>
- [96] ZHU XY. *Electronic structure and electron dynamics at molecule-metal interfaces: implications for molecule-based electronics*. Surf. Sci. Rep. 56:1, **2004**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572904000779>
- [97] VARENE E, MARTIN I, TEGEDER P. *Optically induced inter- and intrafacial electron transfer probed by two-photon photoemission: electronic states of sexithiophene on Au(111)*. J. Phys. Chem. Lett. 2(3):252, **2011**.
<http://dx.doi.org/10.1021/jz1016203>
- [98] ECHENIQUE P, BERNDT R, CHULKOV E, FAUSTER T, GOLDMANN A, HÖFER U. *Decay of electronic excitations at metal surfaces*. Surf. Sci. Rep. 52:219, **2004**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572904000123>
- [99] TSIRKIN SS, BORISOV AG, CHULKOV EV. *Green's function approach to the lifetimes of image potential resonances at metal surfaces*. Phys. Rev. B 88(3):035449, **2013**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.035449>
- [100] MARINICA DC, RAMSEYER C, BORISOV AG, TEILLET-BILLY D, GAUYACQ JP, BERTHOLD W, FEULNER P, HÖFER U. *Effect of an atomically thin dielectric film on the surface electron dynamics: Image-potential states in the Ar/Cu(100) system*. Phys. Rev. Lett. 89(4):046802, **2002**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.046802>

- [101] ONDA K, LI B, PETEK H. *Two-photon photoemission spectroscopy of TiO₂(110) surfaces modified by defects and O₂ or H₂O adsorbates*. Phys. Rev. B 70(4):045415, **2004**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.045415>
- [102] TISDALE WA, MUNTWILER M, NORRIS DJ, AYDIL ES, ZHU XY. *Electron dynamics at the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface*. J. Phys. Chem. C 112(37):14682, **2008**.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp802455p>
- [103] TAKAHASHI K, ISHIBASHI K, KURAHASHI Y, IMAMURA M, AZUMA J, KAMADA M. *Time-resolved two-photon photoemission study of silicon surface at initial stage of oxidation*. Appl. Surf. Sci. 267:154, **2013**.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.117>
- [104] WEINELT M, REUSS C, KUTSCHERA M, THOMANN U, SHUMAY I, FAUSTER T, HÖFER U, THEILMANN F, GOLDMANN A. *Decay and dephasing of image-potential states due to surface defects and disorder*. Appl. Phys. B 68(3):377, **1999**.
<http://dx.doi.org/10.1007/s003400050635>
- [105] ROTH M, PICKEL M, JINXIONG W, WEINELT M, FAUSTER T. *Electron scattering at steps: Image-potential states on Cu(119)*. Phys. Rev. Lett. 88(9):096802, **2002**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.096802>
- [106] GÜDDE J, BERTHOLD W, HÖFER U. *Dynamics of electronic transfer processes at metal/insulator interfaces*. Chem. Rev. 106(10):4261, **2006**.
<http://dx.doi.org/10.1021/cr050171s>
- [107] HUTCHINGS MT, SAMUELSEN EJ. *Measurement of spin-wave dispersion in NiO by inelastic neutron scattering and its relation to magnetic properties*. Phys. Rev. B 6(9):3447, **1972**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.3447>
- [108] TERAOKA K, OGUCHI T, WILLIAMS AR, KÜBLER J. *Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations*. Phys. Rev. B 30(8):4734, **1984**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.30.4734>
- [109] MASSIDDA S, CONTINENZA A, POSTERNAK M, BALDERESCHI A. *Quasiparticle energy bands of transition-metal oxides within a model GW scheme*. Phys. Rev. B 55(20):13494, **1997**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.13494>
- [110] DÄNE M, LÜDERS M, ERNST A, KÖDDERITZSCH D, TEMMERMAN WM, SZOTEK Z, HERGERT W. *Self-interaction correction in multiple scattering theory: application to transition metal oxides*. J. Phys.: Condens. Matter 21(4):045604, **2009**.
<http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=4/a=045604>
- [111] RÖDL C, BECHSTEDT F. *Optical and energy-loss spectra of the antiferromagnetic transition metal oxides MnO, FeO, CoO, and NiO including quasiparticle and excitonic effects*. Phys. Rev. B 86(23):235122, **2012**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.235122>

- [112] HAVERKORT MW, ZWIERZYCKI M, ANDERSEN OK. *Multiplet ligand-field theory using Wannier orbitals*. Phys. Rev. B 85(16):165113, **2012**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.165113>
- [113] DÄNE M. *Beschreibung der elektronischen Struktur korrelierter Systeme mittels lokaler Selbstwechselwirkungskorrekturen im Rahmen der Vielfachstreutheorie*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2008**.
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:3-000012980>
- [114] SVANE A, GUNNARSSON O. *Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism*. Phys. Rev. Lett. 65(9):1148, **1990**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.1148>
- [115] TERAOKA K, WILLIAMS AR, OGUCHI T, KÜBLER J. *Transition-metal monoxides: Band or mott insulators*. Phys. Rev. Lett. 52(20):1830, **1984**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.52.1830>
- [116] ZAAANEN J, SAWATZKY GA, ALLEN JW. *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*. Phys. Rev. Lett. 55(4):418, **1985**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.418>
- [117] BAŁA J, OLEŚ AM, ZAAANEN J. *Zhang-Rice localization, quasiparticle dispersions, and the photoemission of NiO*. Phys. Rev. Lett. 72(16):2600, **1994**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.2600>
- [118] ANISIMOV VI, KUIPER P, NORDGREN J. *First-principles calculation of NiO valence spectra in the impurity-Anderson-model approximation*. Phys. Rev. B 50(12):8257, **1994**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.8257>
- [119] BAŁA J, OLEŚ AM, ZAAANEN J. *Origin of band and localized electron states in photoemission of NiO*. Phys. Rev. B 61(20):13573, **2000**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.13573>
- [120] DUDAREV SL, LIECHTENSTEIN AI, CASTELL MR, BRIGGS GAD, SUTTON AP. *Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images*. Phys. Rev. B 56(8):4900, **1997**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.4900>
- [121] KÖDDERITZSCH D, HERGERT W, SZOTEK Z, TEMMERMAN W. *Ab initio study of the electronic and magnetic structure of NiO(001)*. J. Magn. Magn. Mater. 240(1):439, **2002**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885301008903>
- [122] HÜFNER S, OSTERWALDER J, RIESTERER T, HULLIGER F. *Photoemission and inverse photoemission spectroscopy of NiO*. Solid State Commun. 52(9):793, **1984**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109884900073>
- [123] FUJIMORI A, MINAMI F, SUGANO S. *Multielectron satellites and spin polarization in photoemission from Ni compounds*. Phys. Rev. B 29(9):5225, **1984**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.5225>

- [124] CHRISTENSEN NE. *The band structure of silver and optical interband transitions*. Phys. Stat. Sol. B 54(2):551, **1972**.
<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2220540219>
- [125] ROLOFF H, NEDDERMEYER H. *High-resolution photoemission from Ag(100), Ag(110), and Ag(111)*. Solid State Commun. 21(6):561, **1977**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109877900321>
- [126] COURTHS R, BACHELIER V, HÜFNER S. *Angle resolved photoemission and experimental band structure of Ag*. Solid State Commun. 38(10):887, **1981**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109881907699>
- [127] ECKARDT H, FRITSCH L, NOFFKE J. *Self-consistent relativistic band structure of the noble metals*. J. Phys. F 14(1):97, **1984**.
<http://stacks.iop.org/0305-4608/14/i=1/a=013>
- [128] ALTMANN DV W, GOLDMANN A. *Momentum-resolved bremsstrahlung isochromat spectroscopy of silver surfaces*. Z. Phys. B 65(2):171, **1986**.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01303842>
- [129] MARKS M. *Über die Dynamik von Elektronen auf Silber-Einkristalloberflächen, an metall-organischen Grenzschichten und in PTCDA-Monolagen*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
<http://archiv.ub.uni-marburg.de/diss/z2013/0535/pdf/dmm.pdf>
- [130] FERRINI G, GIANNETTI C, FAUSTI D, GALIMBERTI G, PELOI M, BANFI G, PARMIGIANI F. *Effective mass and momentum-resolved intrinsic linewidth of image-potential states on Ag(100)*. Phys. Rev. B 67(23):235407, **2003**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.235407>
- [131] SMITH JR, ARLINGHAUS FJ, GAY JG. *Electronic structure of silver (100)*. Phys. Rev. B 22(10):4757, **1980**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.22.4757>
- [132] KEVAN SD, STOFFEL NG, SMITH NV. *Spin-orbit effects on the bulk penetration and energy shift of Tamm states on Cu(001) and Ag(001)*. Phys. Rev. B 32(8):4956, **1985**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.32.4956>
- [133] HIMPSEL FJ, ORTEGA JE. *Electronic structure of Cu(100), Ag(100), Au(100), and Cu₃Au(100) from inverse photoemission*. Phys. Rev. B 46(15):9719, **1992**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.9719>
- [134] CHULKOV E, SILKIN V, ECHENIQUE P. *Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions*. Surface Science 437(3):330, **1999**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602899006688>
- [135] HANSEN ED, MILLER T, CHIANG TC. *Surface photoemission in Ag(100)*. Phys. Rev. B 55(3):1871, **1997**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.1871>

- [136] PONTIUS N, SAMETOGLU V, PETEK H. *Simulation of two-photon photoemission from the bulk sp-bands of Ag(111)*. Phys. Rev. B 72(11):115105, **2005**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.115105>
- [137] GOLDMANN A, DOSE V, BORSTEL G. *Empty electronic states at the (100), (110), and (111) surfaces of nickel, copper, and silver*. Phys. Rev. B 32(4):1971, **1985**.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.32.1971>
- [138] GALBRAITH MCE, MARKS M, TONNER R, HÖFER U. *Formation of an Organic/Metal Interface State from a Shockley Resonance*. J. Phys. Chem. Lett. 5(1):50, **2013**.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz402249b>
- [139] HÖVEL H, GRIMM B, REIHL B. *Modification of the Shockley-type surface state on Ag(111) by an adsorbed xenon layer*. Surf. Sci. 477(1):43, **2001**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960280100704X>
- [140] SCHEYBAL A, MÜLLER K, BERTSCHINGER R, WAHL M, BENDOUNAN A, AEBI P, JUNG TA. *Modification of the Cu(110) Shockley surface state by an adsorbed pentacene monolayer*. Phys. Rev. B 79(11):115406, **2009**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.115406>
- [141] YAMANE H, KANAI K, OUCHI Y, UENO N, SEKI K. *Impact of interface geometric structure on organic–metal interface energetics and subsequent films electronic structure*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 174:28, **2009**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204809000656>
- [142] CHENG CM, C WANG C, YUH JY, HUANG DJ, TSUEI KD. *The electronic structure of ultrathin NiO films on Ag(100) surfaces studied by high resolution angle-resolved photoemission spectroscopy*. J. Magn. Magn. Mater. 310(2, Part 3):e764, **2007**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885306020622>
- [143] YANG S, SEONG S, KIM JS. *Electronic structure of ultrathin NiO films on Ag(001)*. J. Korean Phys. Soc. 57(5):1312, **2010**.
http://www.kps.or.kr/jkps/abstract_view.asp?articleid=F0B78367-9D71-4B5F-8BC2-7EE4CDFD6292&globalmenu=3&localmenu=10
- [144] HAIGHT R. *Electron dynamics at surfaces*. Surf. Sci. Rep. 21(8):275, **1995**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016757299500002X>
- [145] HÜFNER S, HULLIGER F, OSTERWALDER J, RIESTERER T. *On the interpretation of valence band photoemission spectra of NiO*. Solid State Commun. 50(1):83, **1984**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109884900668>
- [146] SHEN ZX, SHIH CK, JEPSEN O, SPICER WE, LINDAU I, ALLEN JW. *Aspects of the correlation effects, antiferromagnetic order, and translational symmetry of the electronic structure of NiO and CoO*. Phys. Rev. Lett. 64(20):2442, **1990**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.64.2442>

- [147] TAGUCHI M, MATSUNAMI M, ISHIDA Y, EGUCHI R, CHAINANI A, TAKATA Y, YABASHI M, TAMASAKU K, NISHINO Y, ISHIKAWA T, SENBA Y, OHASHI H, SHIN S. *Revisiting the valence-band and core-level photoemission spectra of NiO*. Phys. Rev. Lett. 100(20):206401, **2008**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.206401>
- [148] REINERT F, STEINERT P, HÜFNER S, SCHMITT H, FINK J, KNUPFER M, SANDL P, BERTEL E. *Electron and hole doping in NiO*. Z. Phys. B 97(1):83, **1995**.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01317591>
- [149] FROMME B, SCHMITT M, KISKER E, GORSCHLÜTER A, MERZ H. *Spin-flip low-energy electron-exchange scattering in NiO(100)*. Phys. Rev. B 50(3):1874, **1994**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.1874>
- [150] MÜLLER F, HÜFNER S. *Angle-resolved electron energy-loss spectroscopy investigation of crystal-field transitions on MnO and NiO surfaces: Exchange scattering versus direct scattering*. Phys. Rev. B 78(8):085438, **2008**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.085438>
- [151] FREITAG A, STAEMMLER V, CAPPUS D, VENTRICE CA, SHAMERY KA, KUHLENBECK H, FREUND HJ. *Electronic surface-states of NiO(001)*. Chem. Phys. Lett. 210(1-3):10, **1993**.
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)89091-U](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(93)89091-U)
- [152] GORSCHLÜTER A, MERZ H. *Localized d-d excitations in NiO(100) and CoO(100)*. Phys. Rev. B 49(24):17293, **1994**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.17293>
- [153] FROMME B, KOCH C, DEUSSEN R, KISKER E. *Resonant exchange scattering in dipole-forbidden d-d excitations in NiO(100)*. Phys. Rev. Lett. 75(4):693, **1995**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.693>
- [154] FROMME B, MÖLLER M, ANSCHÜTZ T, BETHKE C, KISKER E. *Electron-exchange processes in the excitations of NiO(100) surface d States*. Phys. Rev. Lett. 77(8):1548, **1996**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.1548>
- [155] FROMME B, MÖLLER M, BETHKE C, BRUNOKOWSKI U, KISKER E. *Resonant electron-exchange excitations in transition-metal oxides*. Phys. Rev. B 57(19):12069, **1998**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.12069>
- [156] FIEBIG M, FRÖHLICH D, LOTTERMOSER T, PAVLOV VV, PISAREV RV, WEBER HJ. *Second harmonic generation in the centrosymmetric antiferromagnet NiO*. Phys. Rev. Lett. 87(13):137202, **2001**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.137202>
- [157] SATITKOVITCHAI K, PAVLYUKH Y, HÜBNER W. *Ab Initio embedded cluster study of optical second-harmonic generation below the gap of a NiO(001) surface*. Phys. Rev. B

- 67(16):165413, **2003**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.165413>
- [158] LEFKIDIS G, HÜBNER W. *Ab Initio treatment of optical second harmonic generation in NiO*. Phys. Rev. Lett. 95(7):077401, **2005**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.077401>
- [159] GHIRINGHELLI G, MATSUBARA M, DALLERA C, FRACASSI F, GUSMEROLI R, PIAZZALUNGA A, TAGLIAFERRI A, BROOKES NB, KOTANI A, BRAICOVICH L. *NiO as a test case for high resolution resonant inelastic soft X-ray scattering*. J. Phys.: Condens. Matter 17(35):5397, **2005**.
<http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=35/a=007>
- [160] AMENT LJP, VAN VEENENDAAL M, DEVEREAUX TP, HILL JP, VAN DEN BRINK J. *Resonant inelastic X-ray scattering studies of elementary excitations*. Rev. Mod. Phys. 83(2):705, **2011**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.705>
- [161] MAGNUSON M, BUTORIN SM, AGUI A, NORDGREN J. *Resonant soft X-ray Raman scattering of NiO*. J. Phys.: Condens. Matter 14(13):3669, **2002**.
<http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=13/a=324>
- [162] DUDA LC, SCHMITT T, MAGNUSON M, FORSBERG J, OLSSON A, NORDGREN J, OKADA K, KOTANI A. *Resonant inelastic X-ray scattering at the oxygen K resonance of NiO: Nonlocal charge transfer and double-singlet excitations*. Phys. Rev. Lett. 96(6):067402, **2006**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.067402>
- [163] LARSON BC, KU W, TISCHLER JZ, LEE CC, RESTREPO OD, EGUILUZ AG, ZSCHACK P, FINKELSTEIN KD. *Nonresonant inelastic X-ray scattering and energy-resolved Wannier function investigation of d-d excitations in NiO and CoO*. Phys. Rev. Lett. 99(2):026401, **2007**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.026401>
- [164] HIRAOKA N, OKAMURA H, ISHII H, JARRIGE I, TSUEI KD, CAI YQ. *Charge transfer and dd excitations in transition metal oxides* 70(2):157, **2009**.
<http://dx.doi.org/10.1140/epjbe2009-00199-x>
- [165] HIRAOKA N, SUZUKI M, TSUEI KD, ISHII H, CAI YQ, HAVERKORT MW, LEE CC, KU W. *dd excitations in three-dimensional q-space: A nonresonant inelastic X-ray scattering study on NiO*. EPL 96(3):37007, **2011**.
<http://stacks.iop.org/0295-5075/96/i=3/a=37007>
- [166] KONDOH H. *Antiferromagnetic Resonance in NiO in Far-infrared Region*. J. Phys. Soc. Jpn. 15(11):1970, **1960**.
<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.15.1970>
- [167] SIEVERS AJ, TINKHAM M. *Far infrared antiferromagnetic resonance in MnO and NiO*. Phys. Rev. 129(4):1566, **1963**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.129.1566>

- [168] DIETZ RE, PARISOT GI, MEIXNER AE. *Infrared absorption and Raman scattering by two-magnon processes in NiO*. Phys. Rev. B 4(7):2302, **1971**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.4.2302>
- [169] MASSEY MJ, CHEN NH, ALLEN JW, MERLIN R. *Pressure dependence of two-magnon Raman scattering in NiO*. Phys. Rev. B 42(13):8776, **1990**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.8776>
- [170] LOCKWOOD D, COTTAM M, BASKEY J. *One- and two-magnon excitations in NiO*. J. Magn. Magn. Mater. 104–107, Part 2(0):1053, **1992**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885392904868>
- [171] MITA Y, ISHIDA Y, KOBAYASHI M, ENDO S. *Pressure effects on first-order magnetic Raman scattering in NiO*. J. Phys.: Condens. Matter 14(44):11173, **2002**.
<http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=44/a=447>
- [172] KANDA N, HIGUCHI T, SHIMIZU H, KONISHI K, YOSHIOKA K, KUWATA-GONOKAMI M. *The vectorial control of magnetization by light*. Nat. Commun. 2:362, **2011**.
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1366>
- [173] NISHITANI J, KOZUKI K, NAGASHIMA T, HANGYO M. *Terahertz radiation from coherent antiferromagnetic magnons excited by femtosecond laser pulses*. Appl. Phys. Lett. 96(22):, **2010**.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.3436635>
- [174] SATOH T, CHO SJ, IIDA R, SHIMURA T, KURODA K, UEDA H, UEDA Y, IVANOV BA, NORI F, FIEBIG M. *Spin oscillations in antiferromagnetic NiO triggered by circularly polarized light*. Phys. Rev. Lett. 105(7):077402, **2010**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.077402>
- [175] KAMPFRATH T, SELL A, KLATT G, PASHKIN A, MAHRLEIN S, DEKORSY T, WOLF M, FIEBIG M, LEITENSTORFER A, HUBER R. *Coherent terahertz control of antiferromagnetic spin waves*. Nat. Photon. 5(1):31, **2011**.
<http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.259>
- [176] HIGUCHI T, KANDA N, TAMARU H, KUWATA-GONOKAMI M. *Selection rules for light-induced magnetization of a crystal with threefold symmetry: The case of antiferromagnetic NiO*. Phys. Rev. Lett. 106(4):047401, **2011**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.047401>
- [177] NISHITANI J, NAGASHIMA T, HANGYO M. *Coherent control of terahertz radiation from antiferromagnetic magnons in NiO excited by optical laser pulses*. Phys. Rev. B 85(17):174439, **2012**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.174439>
- [178] TAKAHARA M, JINN H, WAKABAYASHI S, MORIYASU T, KOHMOTO T. *Observation of coherent acoustic phonons and magnons in an antiferromagnet NiO*. Phys. Rev. B 86(9):094301, **2012**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.094301>

- [179] WITTE G, SENET P, TOENNIES JP. *Helium-atom-scattering study of the structure and phonons of the NiO(100) and CoO(100) surfaces*. Phys. Rev. B 58(19):13264, **1998**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.13264>
- [180] REICHARDT W, WAGNER V, KRESS W. *Lattice dynamics of NiO*. J. Phys. C. Solid State 8(23):3955, **1975**.
<http://stacks.iop.org/0022-3719/8/i=23/a=009>
- [181] COY R, TOMPSON C, GÜRMEEN E. *Phonon dispersion in NiO*. Solid State Commun. 18(7):845, **1976**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109876902209>
- [182] CHUNG EML, PAUL DM, BALAKRISHNAN G, LEES MR, IVANOV A, YETHIRAJ M. *Role of electronic correlations on the phonon modes of MnO and NiO*. Phys. Rev. B 68(14):140406, **2003**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.140406>
- [183] OSHIMA C. *Surface phonones of the (100) surface of some compounds with a rock-salt crystal structure*. Mod. Phys. Lett. B 05(05):381, **1991**.
<http://dx.doi.org/10.1142/S0217984991000459>
- [184] TOENNIES J, WITTE G, SHIKIN A, RIEDER K. *High resolution He-atom scattering on NiO(100)*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 64-65(0):677, **1993**.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036820489380136A>
- [185] SOKOLOV VI, PUSTOVAROV VA, CHURMANOV VN, IVANOV VY, GRUZDEV NB, SOKOLOV PS, BARANOV AN, MOSKVIN AS. *Unusual X-ray excited luminescence spectra of NiO suggest self-trapping of the d-d charge-transfer exciton*. Phys. Rev. B 86(11):115128, **2012**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.115128>
- [186] HÖFER U, SHUMAY IL, REUSS C, THOMANN U, WALLAUER W, FAUSTER T. *Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces*. Science 277(5331):1480, **1997**.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.277.5331.1480>
- [187] SMYTHE DB. *A two-pass warping algorithm for object transformation and image interpolation*. ILM Technical Memo, Computer Graphics Department, Lucasfilm Ltd. 1030, **1990**.
- [188] HENGESBERGER M, BAUMBERGER F, NEFF HJ, GREBER T, OSTERWALDER J. *Photoemission momentum mapping and wave function analysis of surface and bulk states on flat Cu(111) and stepped Cu(443) surfaces: A two-photon photoemission study*. Phys. Rev. B 77(8):085425, **2008**.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.085425>

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation

**ZEITAUFGELÖSTE ZWEIPHOTONEN-PHOTOEMISSION
AN ULTRADÜNNEN NICKELOXIDSCHICHTEN AUF SILBER(001)**

gemäß § 5, Abs. 4 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultäten I - III und des Zentrums für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13. 06. 2012 selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Diese Arbeit wurde weder in gleicher oder ähnlicher Form im Rahmen eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt noch veröffentlicht.

Halle (Saale), 24. Juli 2014

Konrad Gillmeister

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHES

Name:	Konrad Gillmeister
Geburtsdatum:	25.03.1983
Geburtsort:	Jena
Familienstand:	ledig

AUSBILDUNG

10/2009 – 07/2014	wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand in der Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik von Prof. Dr. Wolf Widdra an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10/2009 – 05/2010	Graduiertenstipendiat der Max-Planck-Gesellschaft zum Thema <i>Femtosecond Electron Dynamics</i> am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle
09/2009	Diplom in experimenteller Physik, Thema: „Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an ultradünnen Mangan- und Manganoxidschichten auf Silber(001)“
10/2008 – 03/2009	Elternzeit
04/2007 – 03/2008	
10/2005 – 09/2009	Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10/2002 – 09/2005	Studium der Physik an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
09/2001 – 06/2002	Zivildienst am Klinikum der Friedrich-Schiller-Universität Jena
1993 – 2001	Gymnasium Adolf-Reichwein in Jena, 2001 Abschluss mit Abitur
1989-1993	Grundschule in Jena

*Danke für die Irrwege.
Ohne sie wäre ich
vielleicht
an mir vorbeigelaufen.*

IRINA RAUTHMANN

DANKSAGUNG

Ohne die Hilfe, das Engagement und den Zuspruch vieler Menschen wäre der erfolgreiche Abschluss dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolf Widdra. Er ermöglichte mir einen Neuanfang und gab mir damit die Gelegenheit, dieses spannende Thema zu bearbeiten. Der mir zur Verfügung stehende Freiraum bei der Umgestaltung des experimentellen Aufbaus sowie bei der Ausführung der Experimente trug wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit bei. Mit seinem enormen Hintergrundwissen und seiner effektiven und fokussierten Diskussionsweise half mir Herr Widdra ein ums andere Mal, wesentliche Gesichtspunkte meiner Forschung herauszuarbeiten. Beispielhaft sei hierfür der Satz „Der Laser, das ist nur die Lichtquelle für unsere Experimente.“ genannt.

Ich danke Dr. Mario Kiel für all seine Ideen und die außergewöhnliche Zusammenarbeit am Lasertisch, an der SPECS – und mit IGOR. Mit seinem unglaublichen Arbeitspensum schaffte Mario die Grundlage für das Funktionieren des Lasers und das Gelingen der Experimente. Seiner unermüdlichen Diskussionsbereitschaft verdanke ich sehr viel. Durch ihn weiß ich die Bedeutung der Worte „Überlapp“ und „New Orleans“ besonders zu schätzen.

Mein terahertzlichster Dank geht an Dr. Yaroslav Pavlyukh. Die Herausforderung, mit einem Theoretiker eine gemeinsame Sprache zu finden, half sehr beim Verständnis des Experiments und vor allen Dingen der *periodischen Intensitätsmodulationen*. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Jamal Berakdar danken.

Ein spezieller Dank sei an unseren Forschungsingenieur Ralf Kulla gerichtet. Durch die von ihm initiierten Kafferunden half er mir nicht nur bei der Strukturierung eines Messtages. Ohne Ralf und seine technischen Meisterleistungen hätte ich vermutlich nicht so schnell einen Ersatzmanipulator einbauen können. Und später einen zweiten... An dieser Stelle bedanke ich mich ebenfalls bei den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten für die Bereitschaft, doch das eine oder andere Werkstück noch schneller zu bearbeiten.

Ich danke außerdem der gesamten Oberflächen- und Grenzflächen-Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die ständige große Hilfsbereitschaft. Dr. Stefan Förster danke ich für manch kleinen und großen Meinungsaustausch über die Bildschirme hinweg. Martin Trautmann und René Hammer danke ich fürs gemeinsame Promovieren, Mitleiden und Mitfreuen. Und Dr. Klaus Meinel möchte ich herzlich für philosophischen Tiefgang und das konstruktive und motivierende Lektorat dieser Arbeit danken.

Für eine tiefgehende Verwurzelung im Hier und Jetzt danke ich meinen drei Kindern Antonia, Frida und Mathilda. Der Wechsel zwischen der Physik im Labor und dem alltäglichen Leben ließ mich Wesentliches erkennen und half mir enorm, falls es mal wieder anders lief als geplant.

Für bedingungslosen Rückhalt danke ich meinen Eltern und meinen Freunden.
Mein tief empfundener Dank gilt meiner Liebsten Margret. Durch sie erhielt ich die nötige innere Stabilität und geistige Kraft, diese Arbeit zu einem guten Ende zu führen. Danke für Dein Lachen.